



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA

Síntesis bajo la influencia de campo magnético de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y sus efectos estructurales

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:
Luis David VELARDE DÍAZ

Dirigida por:

Director:
Dra. María de los Ángeles
CUÁN HERNÁNDEZ

Co-Director:
Dr. Oracio NAVARRO CHÁVEZ

Querétaro, Querétaro
7 de diciembre de 2020

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

«Todo el mundo es un genio. Pero si juzgas a un pez por su habilidad para trepar un árbol, vivirá toda su vida creyendo que es estúpido.»

Albert Einstein ?

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

Resumen

Facultad de Ingeniería

Ingeniería en Nanotecnología

Síntesis bajo la influencia de campo magnético de la perovskita doble Sr_2FeMoO_6 y sus efectos estructurales

por Luis David VELARDE DÍAZ

Los materiales medio metálicos están siendo altamente estudiados debido a sus posibles implicaciones en tecnologías futuras como la espintrónica. La perovskita doble Sr_2FeMoO_6 ha llamado la atención debido a sus características mediometálicas y su magnetorresistencia colosal. Las síntesis convencionales de este material difieren de control y se obtienen productos con desorden cationico considerable, estequiometria diferente y/o defectos microestructurales, lo que resulta en materiales diferentes a los que establece la teoría. En este trabajo se abordará una nueva síntesis por sol-gel asistida por campo magnético y se comparará con síntesis convencionales de sol-gel. La caracterización del material y su microestructura se llevó a cabo por difracción de rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS). La síntesis propuesta generó cambios favorables en la cristalinidad del material, en donde a mayor frecuencia de campo magnético los resultados eran mas notorios. De igual manera la distribución elemental y la morfología se vieron afectadas, mejorando la composición del compuesto SFMO.

(Palabras clave: sol-gel, campo magnético pulsante, doble perovskita, síntesis asistida por campo magnético)

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

Abstract

Engineering Faculty

Nanotechnology Engineering

Double perovskite Sr_2FeMoO_6 synthesis under a magnetic field influence and its structural effects

by Luis David VELARDE DÍAZ

Medium metallic materials are being highly studied due to their possible implications in future technologies such as spintronics. The double perovskite Sr_2FeMoO_6 has attracted attention due to its medium-metallic characteristics and its colossal magnetoresistance. Conventional syntheses of this material are not well controlled and products with considerable cationic disorder, different stoichiometry and/or microstructural defects are obtained, resulting in materials different from those calculated by theory. In this work, a new synthesis by sol-gel assisted by magnetic field will be approached and it will be compared with conventional sol-gel synthesis. The characterization of the material and its microstructure was carried out by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDS). The proposed synthesis generated favorable changes in the crystallinity of the material, where the higher the frequency of the magnetic field the results were more noticeable. Similarly, the elemental distribution and morphology were affected, improving the composition of the SFMO compound.

(Keywords: sol-gel, pulsing magnetic field, double perovskite, magnetic field-assisted synthesis)

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Dedicado a mi preciada familia

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Agradecimientos

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Índice general

Resumen	V
Abstract	VII
Agradecimientos	XI
1 Introducción	1
2 Antecedentes	3
2.1 Perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	3
2.2 Métodos reportados de Síntesis	6
2.2.1 Reacción de estado sólido	6
2.2.2 Sol-gel	6
Fenómenos detrás del proceso de Sol-gel	7
Diseño de materiales por Sol-gel	9
Síntesis por alcóxidos	10
Síntesis por citratos metálicos	11
2.3 Efectos inducidos por campo magnético	12
2.3.1 Bases de la ciencia magnética	13
Efecto cuántico	13
Efecto megneto-termodinámico	17
Fuerza magnética	18
Torque magnético y orientación	19
Fuerza de Lorentz y magnetohidrodinámica	21
2.3.2 <i>Gelación asistida por campo magnético</i>	22
Campo magnético pulsante	23
3 Hipótesis	25
4 Objetivos	27
4.1 General	27
4.1.1 Específicos	27
5 Metodología	29
5.1 Reactivos empleados	29
5.2 Equipos utilizados	29
5.3 Proceso de síntesis	30

5.4	Técnicas de caracterización	35
5.4.1	Difracción de rayos X	35
5.4.2	Microscopia electrónica de barrido (FESEM)	35
5.4.3	Determinación Temperatura de Curie por TGA	36
6	Resultados y discusión	39
6.1	Precursores SrMoO_4 y SrFeO_2	39
6.1.1	Difractogramas	39
6.2	Perovskita doble ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$)	44
6.2.1	Difractogramas	44
6.2.2	Microscopia electrónica de barrido (FESEM)	50
6.2.3	Fluorescencia de rayos por energía dispersiva (EDS)	57
7	Conclusiones	63
7.1	Síntesis de precursores SrMoO_4 y SrFeO_2	63
7.1.1	Efectos del campo magnético en los precursores	63
7.2	Perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	63
7.2.1	Efectos del campo magnético en la perovskita SFMO	64
	Cristalinos	64
	Morfológicos	64
	Distribución elemental	64
A	Diseño y fabricación del sistema generador de campo magnético pulsante	67
A.1	Sistema generador de campo magnético pulsante	67
A.1.1	Toroide tipo Rodin	67
A.1.2	Fuente de alimentación	69
A.1.3	Electrónica: Sistema de control y electrónica de potencia	69
	Bibliografía	71

Índice de figuras

2.1	Estructura cristalina de la perovskita doble Sr_2FeMoO_6	3
2.2	Densidad de estados total del sistema Sr_2FeMoO_6	5
2.3	Ruta de la reacción de estado sólido	6
2.4	Posibles rutas y productos en un proceso de Sol-gel	9
2.5	Influencia del pH en el proceso sol-gel	10
2.6	Modos de coordinación propuestos posibles para el ácido cítrico	12
2.7	Red polimérica por citratos metálicos	13
2.8	Dependencia del par-radical en la distancia r y la presencia/ausencia de campo magnético	17
2.9	Desdoblamiento de Zeeman en función de la fuerza de campo magnético aplicado	17
5.1	Equipos de procesamiento térmico	29
5.2	Equipo de generación de campo magnético empleado	30
5.3	Diagrama de proceso de síntesis asistida por campo magnético para la obtención de la perovskita doble SFMO	31
5.4	Sistema de síntesis asistida por campo magnético para la obtención de la perovskita doble SFMO en trabajo	32
5.5	Productos obtenidos antes de la reducción	33
5.6	Productos obtenidos después de la reducción	33
5.7	Representación básica de las líneas de campo externas en una bobina de Rodin (vista lateral)	34
5.8	Difractómetro de rayos X Bruker X D8 ADVANCE	36
5.9	Microscopio electrónico de barrido FESEM marca JEOL empleado	37
6.1	Digractograma de los polvos precursores del experimento A (Testigo)	40
6.2	Digractograma de los polvos precursores del experimento B (1000 Hz)	41
6.3	Digractograma de los polvos precursores del experimento C	41
6.4	Digractograma de los polvos precursores del experimento D	42
6.5	Comparación de intensidades en las reflexiones entre experimentos de los polvos precursores	43
6.6	Digractograma del producto final (Perovskita doble SFMO) A (Testigo)	45
6.7	Digractograma del producto final (Perovskita doble SFMO) B (1000 Hz)	46
6.8	Digractograma del producto final (Perovskita doble SFMO) C (120 Hz)	46
6.9	Digractograma del producto final (Perovskita doble SFMO) D (20 Hz)	47
6.10	Digractograma del producto final (Perovskita doble SFMO) D' (TESTIGO)	47
6.11	Comparación de digractogramas de la perovskita doble SFMO en la síntesis D y D'	48
6.12	Comparación de digractogramas de la perovskita doble SFMO en las distintas síntesis	49

6.13	Microscopias FESEM por electrones secundarios de la perovskita doble SFMO del experimento "A" (Testigo).	51
6.14	Microscopias FESEM por electrones secundarios de la perovskita doble SFMO del experimento "B" (Campo magnético a 1000 Hz).	52
6.15	Microscopias FESEM por electrones secundarios de la perovskita doble SFMO del experimento "C" (Campo magnético a 120 Hz)	53
6.16	Microscopias FESEM por electrones secundarios de la perovskita doble SFMO del experimento "D" (Campo magnético a 20 Hz)	54
6.17	Microscopias FESEM por electrones secundarios de la perovskita doble SFMO del experimento "D'" (Sin campo magnético)	55
6.18	Comparativa del efecto del campo magnético en la morfología de la perovskita doble SFMO. Magnificación a 2200 aumentos.	56
6.19	Comparativa del efecto del campo magnético en la morfología de la perovskita doble SFMO, en los experimentos D (inciso a) y D' (inciso b) donde ambos parten de una solución madre. Magnificación a 2200 aumentos.	56
6.20	Microscopias de análisis elemental EDS de la perovskita doble SFMO del experimento "A" (Testigo)	58
6.21	Microscopias de análisis elemental EDS de la perovskita doble SFMO del experimento "B" (Campo magnético a 1000 Hz)	59
6.22	Microscopias de análisis elemental EDS de la perovskita doble SFMO del experimento "C" (Campo magnético a 120 Hz)	60
6.23	Microscopias de análisis elemental EDS de la perovskita doble SFMO del experimento "D" (Campo magnético a 20 Hz)	61
6.24	Microscopias de análisis elemental EDS de la perovskita doble SFMO del experimento "D'" (Sin campo magnético)	62
A.1	Representación básica de las líneas de campo externas en una bobina de Rodin (vista lateral)	68
A.2	Toride de vortice o Rodin empleado en la síntesis de la perovskita SMFO	68
A.3	Circuito electrónico para Toroide tipo Rodin de corriente controlada y pulsoexterno	69
A.4	Partes del sistema generador de campo magnético pulsante	70

Índice de tablas

2.1	Efectos de la temperatura en la microestructura del material en el proceso de sol-gel	8
2.2	Tipos de microestructuras de materiales producidos por el método de Sol-gel	8
2.3	Clasificación de los efectos por campo magnético	14
2.4	Relación entre los ejes magnéticos y cristalinos	20
5.1	Condiciones de síntesis en los experimentos mas representativos	34
6.1	Tamaño de cristalito de la perovskita doble SFMO en cada uno de los experimentos calculado por el método de Size-strain plot	44
6.2	Reflexiones planares en la perovskita doble Sr_2FeMoO_6	45

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Lista de abreviaturas

IoT	Internet of Things (Internet de las cosas)
CI	Circuitos Integrados
FET	Field Effect Transistor (Transistor de Efecto de Campo)
DMSG	Dual Metal Surrounding Gate (Compuerta cubierta doble metálica)
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (Transistor de Efecto de Campo de Oxido Metálico Semiconductor)
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor (Semiconductor de Oxido Metálico Complementario)
AMR	Anisotropic Magneto Resistance (Magnetorresistencia anisotrópica)
GMR	Giant Magneto Resistance (Magnetorresistencia gigante)
MRAM	Magnetic Random Access Memory (Memoria magnética de acceso aleatorio)
RAM	Random Access Memory (Memoria de acceso aleatorio)
SRAM	Static Random Access Memory (Memoria de acceso aleatorio estática)
JMRAM	Josephson Magnetic Random Access Memory (Memoria Josephson magnética de acceso aleatorio)
MJJ	Magnetic Josephson Junction (Juntura magnética de Josephson)
MQCA	Magnetic Quantum Cellular Automata (Autómata cuántico magnético celular)
MTJ	Magnetic Tunnel Junction (Juntura ed túnel magnética)
STT-MRAM	Spin Torque Transfer Random Access Memory (Memoria de transferencia de torque de espín de acceso aleatorio)
TMR	Tunnel Magneto Resistance (Magnetorresistencia de túnel)
M_s	Magnetización de Saturación
ASD	Anti Site Disorder (Desorden de antisitios)
T_c	Temperatura de Curie
NPs	Nano Partículas
MFEs	Magnetic Field Effects (Efectos por campo magnético)
HFC	Hyperfine Coupling (Acoplamiento Isotrópico Hiperfino)

CNTs **Carbon Nano Tubes**
(Nanotubos de carbono)

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad la electrónica esta estrechamente vinculada en nuestras vidas, casi cualquier actividad involucra algún dispositivo electrónico. En 2011 el numero de dispositivos electrónicos conectados a la red rebaso al numero de personas en el mundo y se estima que para el 2020 este numero ascienda entre 26 y 50 billones de dispositivos (Tahoori et al., 2018). Las nuevas aplicaciones del IoT demandaran dispositivos mas complejos y potentes para llevar tareas de sensorización, almacenamiento, procesamiento e interpretación de enormes cantidades de información de manera mas eficiente (Gubbi et al., 2013; Tahoori et al., 2018).

La Tecnología de los Oxidos Metalicos (MOSFET y CMOS) basada en el silicio se esta viendo comprometida, la ley de Moore que describe la evolución en la densidad de transistores por unidad de área pronto alcanzara los limites físicos por transistor (Psugahara e Y Nitta, 2010) límites que comprenden algunos pocos nanometros (Joshi, 2016). Además de agregar los efectos negativos en el rendimiento al trabajar con dispositivos sumamente reducidos como las fugas de corriente cuántica, los elementos parásitos, y la alta variabilidad entre los dispositivos (Zabel, 2009; Psugahara e Y Nitta, 2010; Hoffmann y Bader, 2015; Joshi, 2016). Han hecho que se concentre demasiada importancia en tecnologías para mejorar dispositivos o transistores. Actualmente existen algunas técnicas que podrían ayudar a reducir los problemas energéticos que enfrentan los chips, en donde los MOSFET de doble compuerta, los transistores fin-FET, los MOSFET de nanohilos de silicio, los MOSFET de compuerta cubierta doble metálica y los FET de nanotubos de carbono son los mas prometedores (Joshi, 2016). Sin embargo el problema que persiste es la volatilidad lógica, en donde materiales con alta anisotropía magnética y la espintrónica serían las soluciones emergentes (Hoffmann y Bader, 2015; Joshi, 2016).

La espintrónica (SPIN TRansfer electrONICS) o electrónica magnética es un nuevo campo de investigación y desarrollo orientado a conocer las propiedades y aplicaciones del espín, grado de libertad del electrón, así como su posible integración al mundo electrónico (Hoffmann y Bader, 2015). Los orígenes de la espintrónica surgen con el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR) a finales de los años 80's por los grupos de investigación de los premios nobel Albert Fert y Peter Grünberg (Wolf, Chitchekanova y Treger, 2006). El desarrollo aplicado de este efecto fue la base del cambio revolucionario en el almacenamiento de información, creando la tecnología de lectura de los discos duros. En la actualidad diversas tecnologías espintrónicas están desplazando tecnologías actuales, como es el caso de las memorias RAM del tipo magnéticas MRAM y STT-MRAM que rápidamente están

tomando el lugar de las memorias SRAM en aplicaciones que no requieren alta densidad de memoria, se pronostica que pronto empezaran a incorporarse al mercado de los dispositivos móviles, debido a que son mucho más densas, ofrecen bajos consumos energéticos, no son volátiles y sobrepasan las métricas de memorias actuales. Diversas aplicaciones podrían ser integradas en el futuro, la lógica nanomagnética y de almacenamiento ofrecerá densidades extremadamente altas con consumos energéticos bajos, los osciladores de torque del espín son una aproximación novedosa que podrá ser utilizada en el manejo de cantidades masivas de información, de igual manera el momento angular del electrón podrá revolucionar el modo en que procesamos información en la computación cuántica y comunicación, ya que por lo contrario de los dispositivos electrónicos actuales la polarización del espín no involucra disipaciones de Joule causadas por el flujo de cargas lógicas (bits binarios 0 y 1) y la potencia disipada sería menor que la energía térmica kT causando menos errores lógicos por temperatura, existen varios modelos lógicos basados en el espín propuestos y desarrollados que además de no ser volátiles disipan menos energía (Lu et al., 2016).

Los materiales medio metálicos están siendo extensivamente estudiados en vista de sus aplicaciones espintrónicas (Soto et al., 2014), no solo por poder ser la fuente de corrientes de espín completamente polarizadas si no también como candidatos potenciales para elementos magnetoelectrónicos en virtud a su magnetorresistencia colosal (magnetorresistencia negativa) (Reyes, Arredondo y Navarro, 2016). Materiales de este tipo son los óxidos magnéticos complejos, específicamente hablando la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 (SFMO) es un material excelente para aplicaciones magnetorresistivas y espintrónicas (Harnagea, Jurca y Berthet, 2014; Saloaro et al., 2016). La perovskita SFMO es semimetal ferromagnético con una magnetorresistencia a campos magnéticos débiles y un alta temperatura de Curie de aproximadamente 400-415K (Sarma, 2001; Dinia et al., 2004; Harnagea, Jurca y Berthet, 2014; Soto et al., 2014; Reyes, Arredondo y Navarro, 2016). A pesar de que sus atributos conocidos hace más de una década, no se han alcanzado las características teóricas idóneas, su magnetización de saturación es siempre menor al valor previsto de $4 \mu_B$ dicha afectación puede estar relacionada al desorden catiónico de sus antisitios en donde átomos de Fe ocupan sitios correspondientes a átomos de Mo y vice versa (Cernea et al., 2014; Reyes, Arredondo y Navarro, 2016) o de igual manera a la presencia sistemática de fases parásitas en el compuesto final, como $SrMoO_4$ (Dinia et al., 2004). Por tal motivo es necesario encontrar el proceso óptimo para su compleja síntesis (Harnagea, Jurca y Berthet, 2014; Cernea et al., 2014). De ahí que nuestro interés en obtener la doble perovskita bajo la influencia de campo magnético durante la síntesis de sus precursores se haya propuesto, como un método nuevo para la mejora de sus propiedades fisicoquímicas.

La síntesis propuesta generó cambios favorables en la cristalinidad del material, en donde a mayor frecuencia de campo magnético los resultados eran más notorios. De igual manera la distribución elemental y la morfología se vieron afectadas, mejorando la composición del compuesto SFMO.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Perovskita doble Sr_2FeMoO_6

La perovskita doble Sr_2FeMoO_6 es un material ferromagnético medio metálico, es decir se le confiere una sola proyección de espín en la energía de Fermi, lo que lo hace un material prospecto generador de corrientes de espín polarizadas (Suárez et al., 2011; Soto et al., 2014). Una de sus principales proezas es su temperatura de transición ferromagnética T_c , la cual es superior a la ambiente, cerca de 400-415K y substancialmente una magnetorresistencia intrínseca bastante elevada presente a campos magnéticos con bajas intensidades (Sarma, 2001; Dinia et al., 2004; Harnagea, Jurca y Berthet, 2014; Soto et al., 2014; Reyes, Arredondo y Navarro, 2016; Taguchi et al., 2019).

Estructuralmente la perovskita doble SFMO consiste en iones metálicos de Fe y Mo rodeados por 6 átomos de oxígeno, formando un arreglo octaédrico de FeO_6 y MoO_6 y ordenado alternadamente en las 3 direcciones del cristal en una estructura tipo roca de sal donde el voluminoso catión de Sr ocupa los vacíos intermedios del cuerpo cristalino (Saloaro et al., 2016; Reyes, Arredondo y Navarro, 2016; Harnagea, Jurca y Berthet, 2014), como se ilustra en la Figura 2.1.

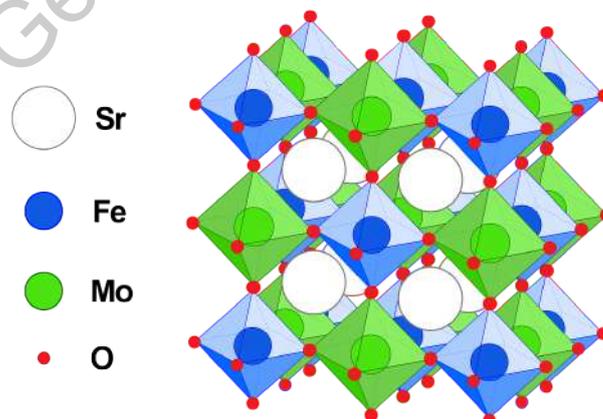


FIGURA 2.1: Estructura cristalina de la perovskita doble Sr_2FeMoO_6 . Donde el octaedro verde denota MoO_6 , el octaedro azul FeO_6 y la esfera blanca al Sr.

La ferromagnetisidad y el comportamiento medio metálico de la perovskita SFMO se puede entender gracias a su arreglo cristalino, en el cual los átomos de molibdeno Mo^{5+} con espín bajo ($4d^1, S = 1/2$) están alineados antiferromagnéticamente a los átomos de hierro Fe^{3+} con espín alto ($3d^5, S = 5/2$), lo que genera un electrón de conducción por cada átomo de molibdeno, dicho electrón deslocalizado puede saltar a los sitios energéticos del hierro satisfaciendo la ley de acople de Hund, es decir solamente si el espín local está orientado antiparalelamente. Dicho intercambio es el causante de su larga ferromagnetización magnética debajo de su T_c . (Suárez et al., 2011; Cernea et al., 2014; Soto et al., 2014). Así mismo el arreglo ferromagnético de los espines locales produce la polarización electrónica de los electrones de conducción inducidos, dichos efectos son consistentes con simulaciones *Ab Initio* (Soto et al., 2014; Reyes, Arredondo y Navarro, 2016). A bajos campos magnéticos ($\sim 100mT$) el complejo SFMO presenta cambios en su resistencia eléctrica (Magnetorresistencia, MR), dichas propiedades magnetorresistivas generalmente se deben a la dispersión de los espines en las fronteras de grano (zonas de transición cristalográfica) en donde fenómenos de tunelamiento cuántico generan la conducción (Kumar et al., 2019).

A pesar de que la teoría predice que el valor del momento magnético de la SFMO es de $4\mu_B$, el valor experimental es siempre menor rondando los $3 \sim 3,5\mu_B$. Dicha disminución en su saturación de magnetización se puede deber a dos factores la *valencia mixta* y/o el *desorden catiónico* (Taguchi et al., 2019). Por una parte una estructura perfecta de SFMO tiene una organización estricta en donde los metales de transición Fe/Mo se acomodan de manera alternada, sin embargo naturalmente existe cierto grado de *desorden catiónico* en donde los átomos de Fe/Mo ocupan sitios no correspondientes (desorden de antisitios ASD). El ASD ocurre en mayor o menor proporción dependiendo del método de síntesis (Harnagea, Jurca y Berthet, 2014) y se sabe que es el factor principal responsable en la disminución de la saturación de magnetización (M_s) de su valor ideal de $4\mu_B$ (Dinia et al., 2004; Suárez et al., 2011; Cernea et al., 2013; Harnagea, Jurca y Berthet, 2014; Cernea et al., 2014; Reyes, Arredondo y Navarro, 2016; Saloaro et al., 2016) de manera similar las vacancias de oxígeno también pueden reducir la M_s (Harnagea, Jurca y Berthet, 2014). En la figura 2.2 se puede observar la densidad de estados DOS, del sistema SFMO y las afectaciones en su carácter medio metálico debido al ASD. En el escenario de la *valencia mixta*, una reducción excesiva de Fe^{3+} produce Fe^{2+} o hierro metálico, hecho que se sabe que afecta de manera crucial la saturación de magnetización (Cernea et al., 2013; Taguchi et al., 2019). Por otra parte la temperatura de Curie resulta verse afectada considerablemente por factores como el ASD, *estequiometría diferente* y/o *defectos microestructurales* (tamaño de cristalito, fases secundarias, densidad, etc) (Harnagea, Jurca y Berthet, 2014; Kumar et al., 2019). Otro ligero problema es su lenta oxidación a condiciones ambiente (Cernea et al., 2013). Apoyándonos de los factores antes mencionados se sabe que sintetizar perovskita doble SFMO altamente cristalina es una tarea bastante difícil en la actualidad. No obstante sus capacidades para impulsar la espintrónica y revolucionar la tecnología la hacen un material de bastante interés.

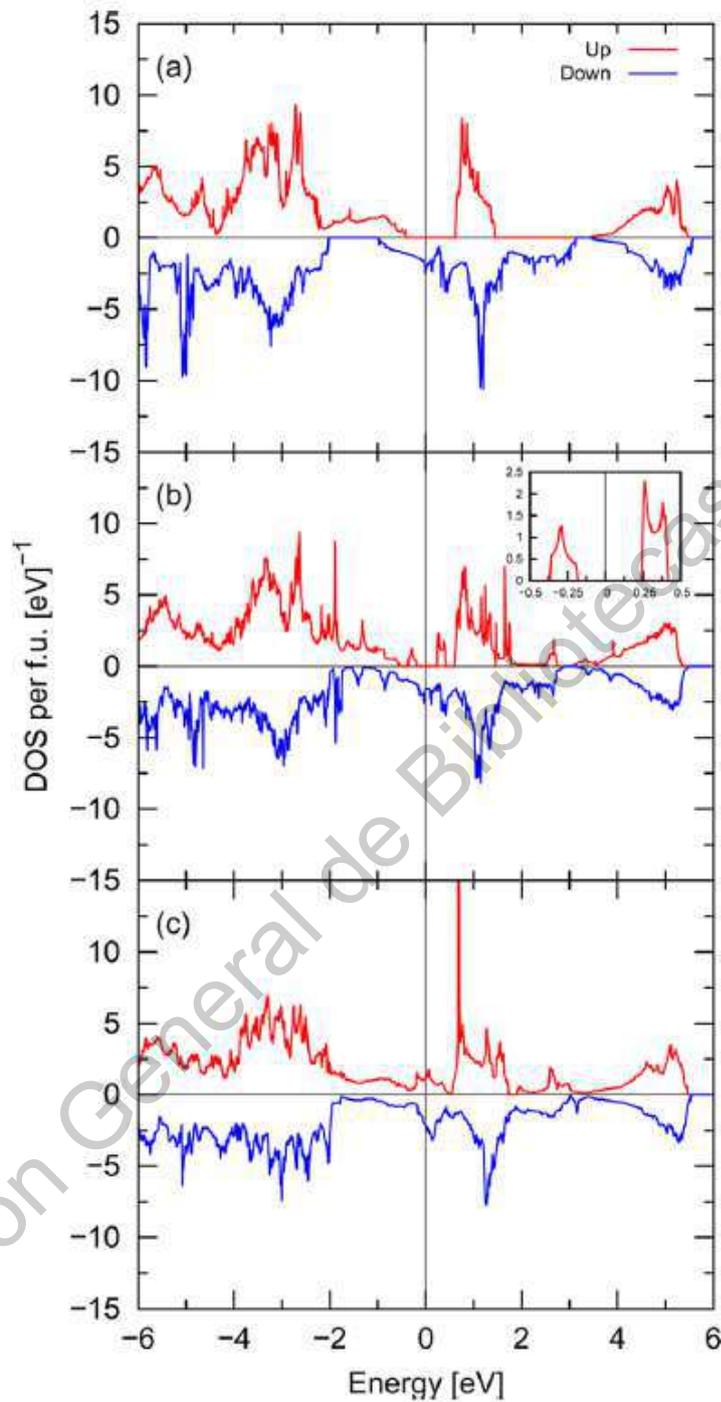


FIGURA 2.2: Densidad de estados total del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ para (a) Estructura completamente ordenada, (b) 12.5% y (c) 25% de desorden de antisitios. Se puede observar que al nivel de Fermi en estructuras ordenadas y con bajos niveles de ASD existe la conducción de espines homólogos (Down), cálculos *Ab initio* (Reyes, Arredondo y Navarro, 2016)

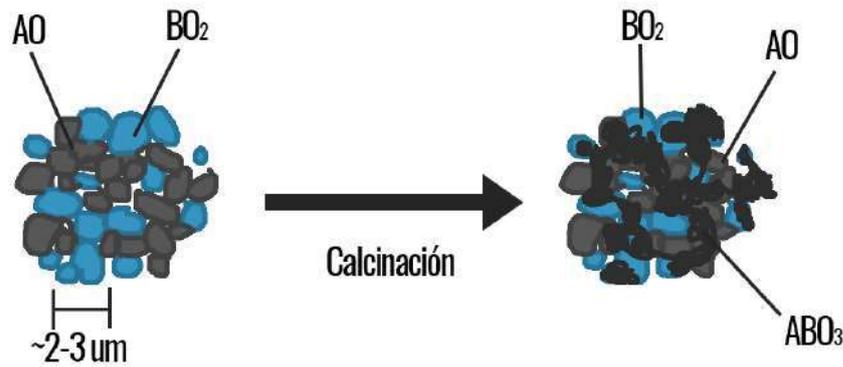


FIGURA 2.3: Representación esquemática de la reacción de estado sólido en donde los precursores AO y BO_2 tienen tamaños de partícula de 2 – 3 micras. Y siguen la reacción, $AO + BO_2 \rightarrow ABO_3$. En donde el producto ABO_3 se interdifunde entre los cationes y grandes cantidades de AO y BO_2 no reaccionan en su totalidad

2.2. Métodos reportados de Síntesis

2.2.1. Reacción de estado sólido

La mayoría de las síntesis de polvos son llevadas a cabo por métodos de reacciones sólidas. En una síntesis común de estado sólido óxidos metálicos, carbonatos o sales son mezcladas, usualmente se usan molinos de bolas para mejorar el mezclado y reducir el tamaño de las partículas, posteriormente la mezcla de polvos es llevada a altas temperaturas para permitir la interdifusión de los cationes. La interdifusión catiónica usualmente no es homogénea, es muy lenta y depende totalmente del tamaño de las partículas precursoras. De igual manera usualmente, fases no deseadas aparecen en el producto final. Debido a esto se requiere de ciclos repetidos de molienda y cocción, además de períodos de calentamiento más largos para completar la reacción. El método de reacción de estado sólido es conocido por su pobre comportamiento de sinterización, su no uniformidad en tamaño y forma de las partículas, su falta de reproducibilidad, su carácter de producción de múltiples fases, y su pérdida de estequiometría debido a la volatilización de los reactivos a altas temperaturas. (Kakihana, 1996; Prasad y Singh, 2011). Dichos obstáculos en el proceso de estado sólido han originado el desarrollo y empleo de nuevos métodos con mejores desempeños. Una representación esquemática del proceso se aprecia en la Figura 2.3

2.2.2. Sol-gel

Debido a la poca viabilidad de la síntesis de estado sólido en algunos procesos, se han desarrollado algunas técnicas alternativas, como la coprecipitación (Kakihana, 1996), el proceso hidrotermal, el método solvotermal («Síntesis y características estructurales de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 ») y la química de sol-gel (Kakihana, 1996; Dimitriev, Ivanova y Iordanova, 2008; G.Rao et al., 2017; Aguilar,

2018). El proceso de Sol-gel esta fuertemente establecido, y en lo particular el enfoque en la producción de NPs y compuestos de óxidos mixtos tiene ventajas potenciales (G.Rao et al., 2017). Los materiales elaborados mediante este método tienen numerosos aspectos positivos como una alta pureza, elevada homogeneidad, procesamiento a temperaturas reducidas, posibilidad de síntesis a temperatura ambiente, posible variación morfológica (capas solidas, polvos ultrafinos, materiales porosos con altas areas superficiales, densos minerales abrasivos y fibras cerámicas y vítreas continuas), control de concentraciones dopantes, dominio textural-superficial y un reducido costo (Hench y West, 1990; Kakihana, 1996; Phulé y Wood, 2001; Dimitriev, Ivanova y Iordanova, 2008; G.Rao et al., 2017; Aguilar, 2018). Dichas mejoras son debido a la interacción atómica de los reactivos en la solución precursora, lo que consigue una disminución considerable en la temperatura de reacción, contrario al método de estado solido donde la transferencia de masa es menos favorable, debido a la poca homogeneidad de los polvos manejados que evitan una buena interacción y aglomeración de los mismos (Hench y West, 1990).

Fenómenos detrás del proceso de Sol-gel

La química detrás del proceso de sol-gel se basa en reacciones de hidrólisis (disociación causante por agua u otro disolvente) y policondensación (G.Rao et al., 2017). El método típico para la fabricación de materiales por sol-gel empieza por la fase llamada "sol", que es una mezcla estable y bien dispersada de partículas coloidales (amorphas, cristalinas o polimericas) en un solvente. Generalmente los coloides son compuestos organometálicos, la mayoría de las partículas dispersadas en la solución son alcóxidos, acetilacetonas, nitratos o cloruros (Aguilar, 2018; Sakka, 2013). Los alcóxidos metálicos son moléculas organometálicas bastante versátiles para la obtención de óxidos, gracias a su habilidad para formar soluciones homogéneas en una amplia variedad de solventes y en la presencia de otros alcóxidos o derivados metálicos, además de su reactividad frente a agentes nucleófilicos como el agua (Baraket y Ghorbel, 1998; Sakka, 2013). El agua suele ser el agente clave para la hidrólisis, algunas veces se usan alcoholes como disolventes y ácidos o bases como agentes catalíticos (Sakka, 2013). Fuerzas de van der Waals o puentes de hidrógeno son las interacciones dominantes entre las partículas del "sol" (Aguilar, 2018).

Seguido de reacciones químicas que conectan las partículas, se empieza a solidificar y formar un "gel", dicha entidad es una red tridimensional altamente interconectada y continua, que contiene en su interior a la fase líquida. En los geles coloidales la red esta hecha de partículas coloidales aglomeradas mientras que en un gel polimerico las partículas tienen una subestructura compuesta de agregados de subpartículas coloidales. Contrario al "sol" en el proceso de gelación interacciones covalentes en los arreglos reticulados se forman de una manera irreversible (Aguilar, 2018). En un proceso normal de sol-gel el "gel" obtenido es sometido a un proceso de secado, en donde puede tomar dos caminos según el método empleado, por una parte usando métodos de secado supercríticos el producto obtenido es un *Aerogel*, el cual tiene una estructura bastante similar a la del "gel" de origen, con una relativa compresión estructural menor al 15 %, mientras que en secados por evaporación el producto obtenido es mas compacto con una compresión mayor al 90 %, dicho producto es llamado *Xerogel* (G.Rao et al., 2017). Algunos geles son sometidos a un proceso extra de *envejecimiento* en donde la red del "gel" es reforzada por una polimerización adicional, la cual puede ser controlada por variaciones en temperaturas

y tipos de solvente (Aguilar, 2018).

El calentamiento a altas temperaturas, algunos cientos de grados, de dichos geles produce el colapsamiento poroso de la microestructura produciendo un óxido cerámico denso, materiales vítreos, cerámicos y microcompositos orgánico-inorgánicos dependiendo de la composición de los materiales (Sakka, 2013). Algunas veces el proceso de secado es seguido por calcinaciones a temperaturas cercanas a los miles de grados para la obtención de materiales cristalinos. Los efectos microestructurales causantes por la temperatura son listados en la tabla 2.1. La imagen 2.4 muestra la versatilidad del proceso de Sol-gel al igual que algunas de las morfologías de sus productos finales. Existen tres tipos de estructuras posibles obtenidas en un producto por sol-gel: estructuras porosas, densas y híbridos orgánicos-inorgánicos (Sakka, 2013), dichas microestructuras y ejemplos son listados en la tabla 2.2.

TABLA 2.1: Efectos de la temperatura en la microestructura del material en el proceso de sol-gel

Temperatura	Efecto en la microestructura
100 – 200°C	Desorción del solvente y absorción física del agua en las paredes de los microporos. Secado del gel, formación de poros y cavidades.
300 – 500°C	Descomposición de los residuos orgánicos y su conversión a dióxido de carbono.
400 – 500°C	Colapsamiento de las cavidades y porosidades pequeñas.
700 – 900°C	Colapsamiento de paredes y cavidades de mayor tamaño.
100 – 700°C	Constante policondensación
1000 – 1400°C	Producción de materiales vítreos y cerámicos densos.

TABLA 2.2: Tipos de microestructuras de materiales producidos por el método de Sol-gel

Microestructura	Ejemplos
POROSA	
Porosa	Geles de sílice Columnas de sílice para cromatografía líquida
DENSA	
Vidrios	Geles de sílice para fibra óptica
Materiales policristalinos	Recubrimientos ferromagnéticos Recubrimientos de óxido de titanio
Híbridos inorgánicos-orgánicos	Vidrios de sílice con coloides metálicos y semiconductores dispersados
HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICO	
Especies orgánicas e inorgánicas distribuidas y enlazadas	Polimetilmetacrilato-sílice-titanio
Matriz híbrida o inorgánica con moléculas orgánicas y pigmentos dispersados	Capas de sílice con pigmentos orgánicos dispersados

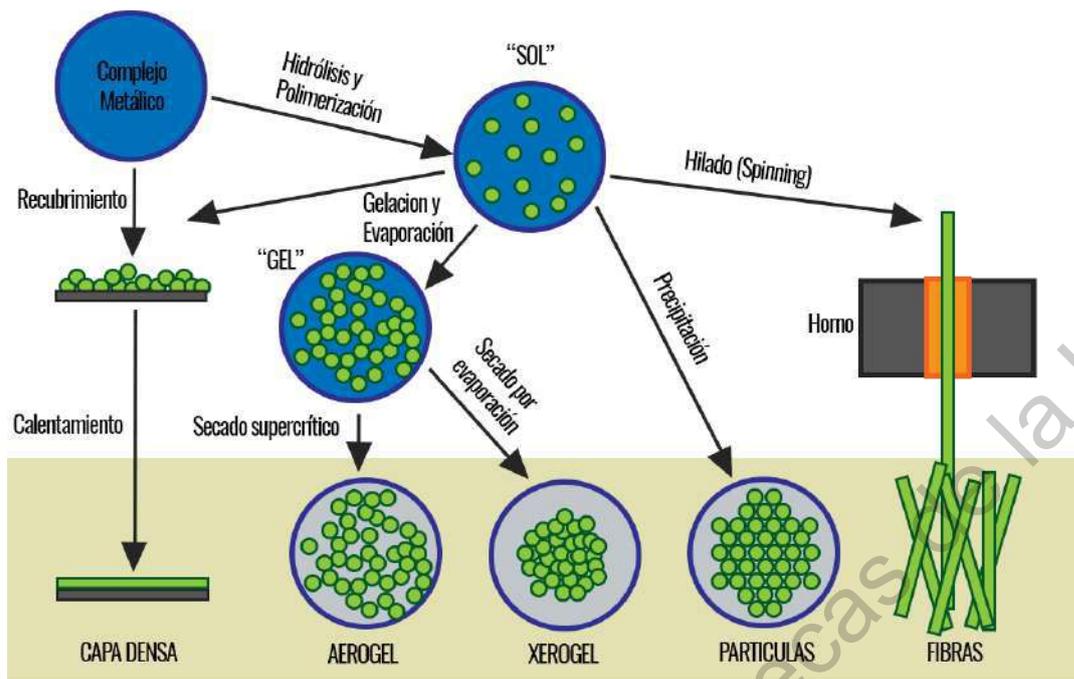


FIGURA 2.4: Posibles rutas y productos en un proceso de Sol-Gel

Diseño de materiales por Sol-gel

Anteriormente se ha visto la gran versatilidad del método de sol-gel y la infinidad de productos posibles. Dicha multifuncionalidad del proceso hace que sea aplicable en diversos sectores como la energía, biotecnología, electrónica, salud, contaminación, matrices para la ingeniería de tejidos e impresión molecular de revestimientos inteligentes. En donde los productos obtenidos pueden fungir como catalizadores, nanotransportadores, pigmentos orgánicos, drogas y/o nanopartículas magnéticas-metálicas. Al igual que materiales encapsulantes de biomoléculas como proteínas y enzimas cansion (Aguilar, 2018). La figura 2.4 describe las posibles rutas y productos en un proceso de sol-gel.

Para el diseño de materiales se puede aprovechar de los factores con mayor repercusión en el proceso de sol-gel según sea el caso. De acuerdo con Guadalupe Valverde (Aguilar, 2018) existen ciertas parámetros cruciales en el proceso de sol-gel:

- *pH*: El pH es un factor crucial en cualquier reacción que involucre agua y coloides. En el caso del sol-gel la rapidez del proceso depende de la competencia electrónica entre los grupos OH y OR. Esto quiere decir que el proceso es más lento en condiciones ácidas que en básicas. Debido a que bajo condiciones básicas, la hidrólisis se lleva de manera mas rápida generando múltiples sitios activos para el proceso de condensación del gel coloidal. Por lo contrario en procesos ácidos el proceso de condensación comienza de manera anticipada, antes del termino del proceso de hidrólisis lo que conlleva a la generación de un gel interconectado (polimérico) en los grupos terminales.

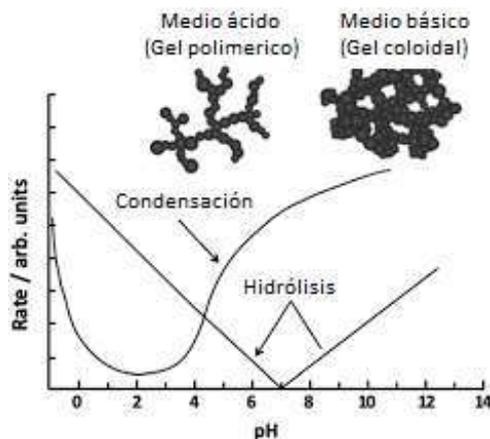


FIGURA 2.5: Influencia estructural del pH en el proceso de sol-gel

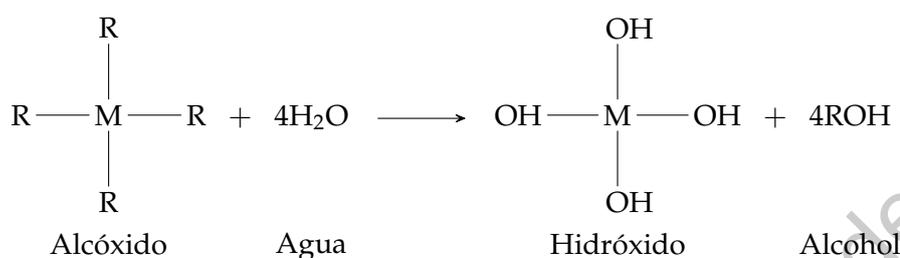
- *Solvente*: En el proceso de polimerización, las moléculas se ensamblan en nanoconglomerados, el solvente juega dos papeles muy importantes; el primero es de mantener las partículas de una forma coloidal es decir dispersadas y no precipitadas; el segundo punto importante es que debe ayudar a la interacción entre las mismas.
- *Temperatura*: La cinética química en los fenómenos de conglomeración y formación de la red microestructural del gel son aceleradas gracias a la temperatura, afectando el tiempo de gelificación. A temperaturas bajas el proceso de gelación puede llegar a tardar de semanas a meses. Sin embargo a temperaturas bastante altas las reacciones que unen a las partículas ocurren tan rápido que forman grumos que posteriormente se precipitan. La temperatura debe ser bien controlada para asegurar un tiempo de gelación óptimo.
- *Tiempo*: Dependiendo del tipo de gel a obtener, el tiempo de gelación será diferente. En general se recomienda que el tiempo del proceso sea lento para garantizar una uniformidad estructural y un gel resistente. En tiempos de reacción acelerados en lugar de la formación de una red en el gel se desarrollan precipitados de conglomerado y generan debilidad o simplemente no se forma el gel.
- *Catalizadores*: Las reacciones químicas presentes en el proceso pueden ser aceleradas con la presencia de un catalizador. En muchos casos las interacciones en el proceso son potenciadas y sensibles al pH. Es debido a que tanto los ácidos (H^+) como las bases (OH^-) son catalizadores que aceleran la reacción en diferentes mecanismos.
- *Agitación*: La agitación es un proceso que debe asegurar la buena mezcla del sol, para la posterior reacción y formación de un gel uniforme. De igual manera ayuda a la ruptura de aglomerados y reformación de las redes altamente conectadas.

Síntesis por alcóxidos

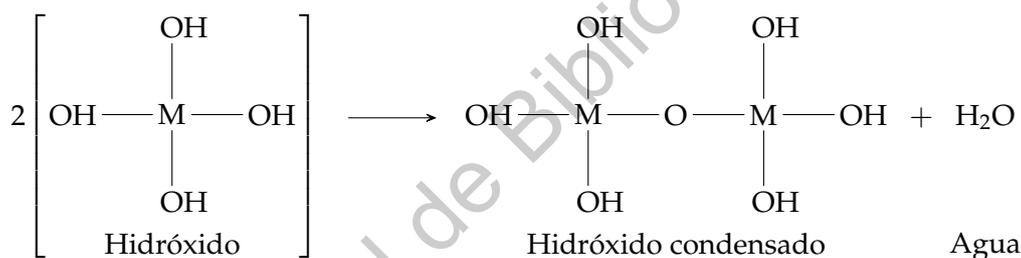
Como se ha mencionado antes la mayoría de los compuestos utilizados para la síntesis de óxidos metálicos complejos son los alcóxidos. Según J. Valdez 2018

y (Hench y West, 1990) un proceso tradicional de sol-gel por alcóxidos consta de los siguientes pasos:

1. *Condensación e hidrólisis para la producción del sol.* La hidrólisis se lleva a cabo cuando el ión hidroxilo interacciona con el átomo metálico. Dicha reacción se aprecia en la siguiente representación, donde M representa al átomo metálico y R representa algún radical.



En un sistema hidrolizado las moléculas se unen entre ellas creando un ambiente condensado, dicho proceso es ilustrado a continuación.



2. *Policondensación para la producción del gel* La reacción continua hasta formar una red cada vez mas conectada. Este proceso es llamado polimerización o policondensación (Hench y West, 1990).
3. *Envejecimiento* Cuando la reacción de polimerización es completada y el gel es alcanzado, reacciones químicas continúan llevándose acabo posteriormente, a este proceso se le llama envejecimiento.
4. *Deshidratación o estabilización química* Durante el proceso de secado ocurren fenómenos en los poros del gel, en donde los grupos M-OH son eliminados, creando un solido altamente estable y con alta cantidad de poros.
5. *Densificación* Dependiendo del material existe una temperatura de densificación en la cual el material al ser sometido a la misma, este altera su estructura propiciando a la eliminación de los poros y aumentando su densidad.

Síntesis por citratos metálicos

Por otra parte los alcóxidos metálicos suelen ser inestables, teniendo tiempos de hidrólisis y policondensación rápidos, provocando precipitaciones. De igual

manera en síntesis polimetálicas la no homogeneidad es algo inevitable y muy común (Sakka, 2013). Debido a estas fallas en el procesamiento con alcóxidos se han originado procesos alternos.

En la química del sol-gel existen agentes quelantes que modifican las condiciones de hidrólisis y policondensación. Uno de los más importantes y usados es el ácido cítrico debido a su pequeño tamaño molecular, su capacidad de disociarse, su precio reducido y disponibilidad (Danks, Hall y Schnepf, 2016). El ácido cítrico contiene 7 sitios potenciales O-donadores, es un ligante asimétrico que puede ensamblarse con iones metálicos en diversos arreglos (Figure 2.6) gracias a su comportamiento quelante y espaciador enlazante (Zabizsak et al., 2018). En contraste a la síntesis por alcóxidos en esta síntesis se emplean sales metálicas (nitratos) que al mezclarse con el ácido cítrico forman citratos metálicos, que posteriormente mediante un proceso normal de sol-gel se transforman en un gel interconectado por enlaces intermoleculares, ver Figura 2.7. El pH es un factor primordial para la estabilidad y uniformidad del gel, la adición de hidróxido de amonio o etileno altera el pH de la solución y puede mejorar las condiciones enlazantes de los citratos (Danks, Hall y Schnepf, 2016).

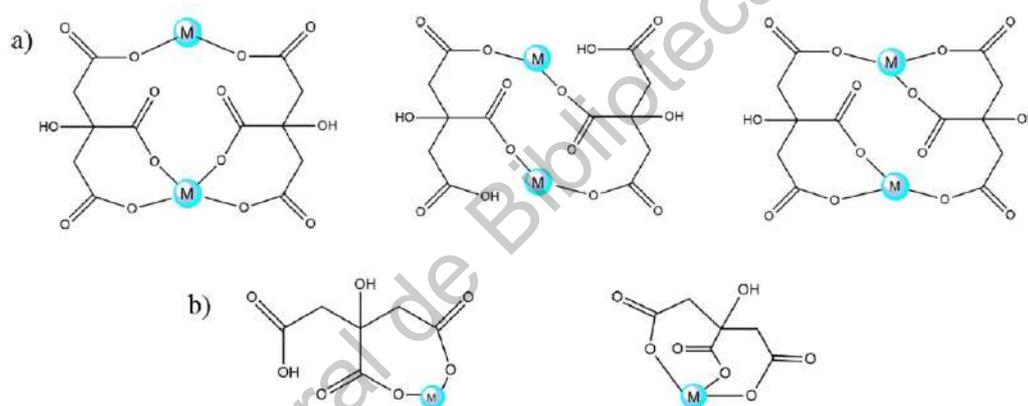


FIGURA 2.6: Modos de coordinación propuestos a) especies dimericas b) especies monomericas (Zabizsak et al., 2018) (Infinidad de posibilidades polimericas)

El método de sol-gel por citratos metálicos es mayormente aplicado en la síntesis de polvos de óxidos metálicos complejos. La ventaja principal de este método es su alta homogeneidad. La presencia de una matriz orgánica durante las primeras etapas del proceso aseguran que cuando la nucleación ocurra los sitios estarán bien dispersados, lo que permitirá tamaños de cristal pequeños. De igual manera en compuestos polimetálicos asegura una buena mezcla y dispersión de los diferentes metales a escala atómica. Además la posterior eliminación del componente orgánico (citrato-metal) es realizada a temperaturas de calentamiento 300 – 400°C (Danks, Hall y Schnepf, 2016).

2.3. Efectos inducidos por campo magnético

La energía magnética es más pequeña que la que puede ser inducida por efectos térmicos o eléctricos. De este modo la energía de un espín electrónico de 1

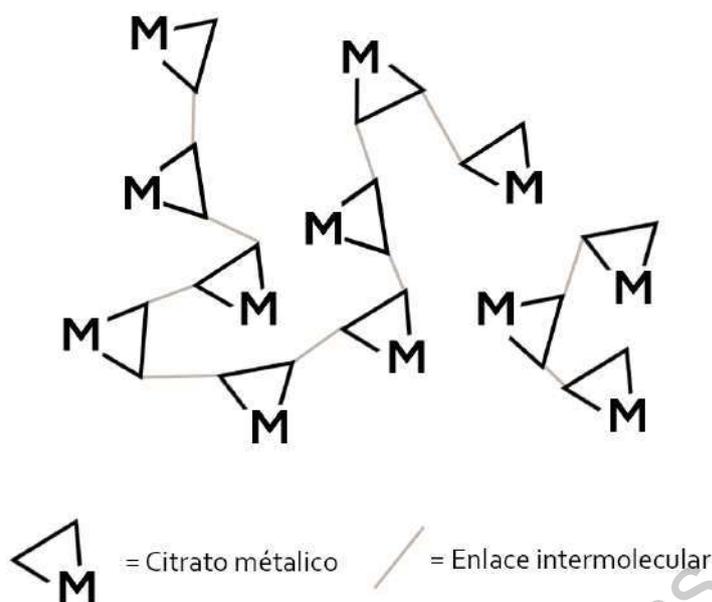


FIGURA 2.7: Representación esquemática de la red polimérica por citratos metálicos entrelazada por enlaces intermoleculares

magnetón de Bohr en un campo magnético de 1T corresponde apenas a una energía térmica de 0.67K o a una eléctrica de $58\mu\text{V}$. Por ende en procesos ordinarios o a altas temperaturas no parece que existan efectos inducidos por campos magnéticos (MFEs). Sin embargo varios efectos han sido encontrados e interpretados por medio de mecánica cuántica, electromagnetismo y las propiedades magnéticas en los materiales (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006).

2.3.1. Bases de la ciencia magnética

Los efectos magnéticos suelen ser divididos de acuerdo a sus propiedades en el tiempo y el espacio, pueden ser estables, variantes en el tiempo, homogéneos o con gradientes. Dichos efectos son listados en la Tabla 2.3. Dichas clasificaciones dependen únicamente del tipo de efecto, no de su aplicación en la práctica. Concretamente, si el efecto ocurre en un área muy pequeña comparado con la variación espacial de un campo magnético con gradiente, se consideraría un campo magnético homogéneo. De igual manera cuando un campo magnético ocurre y termina en un periodo mas corto que la duración de un pulso magnético aplicado, puede ser considerado estable. Cabe destacar que los campos magnéticos variantes en el tiempo pueden inducir efectos mas fuertes debido a las corrientes de eddy generadas y a la inyección energética (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006). A continuación se describirán los principales efectos antes mencionados.

Efecto cuántico

En la teoría cuántica, existen 2 tipos de efectos magnéticos, el primero aparece regido bajo la distribución de Boltzman de estados de espín magnéticos, en

TABLA 2.3: Clasificación de los efectos por campo magnético

Campo magnético		Efecto
Campo estable	Campo magnético homogéneo	Efecto Cuántico (Efecto Zeeman)
		Efecto magneto-termodinámico
		Torque magnético
Campo variante en el tiempo	Campo con gradientes	Fuerza magnética (Fuerza de Faraday)
	Campo alternado	Corriente de Eddy
	Campo a altas frecuencias	Inyección energética

donde procesos de relajación de espín son afectados por los campos magnéticos. Generando cambios en la velocidad de reacción y las vidas de los pares radicales. El segundo de los efectos se rige por la no distribución de Boltzman de espines magnéticos. Este tipo de MFEs son conocidos como mecanismos de triplete, en donde se inducen polarizaciones nucleares dinámicas inducidas y electrónicas, y la resonancia magnética detectada por el rendimiento de la reacción (Wakasa y Yago, 2017).

Las partículas con espín S están acompañadas por un momento magnético. Este momento magnético interactúa con el campo magnético B según el efecto Zeeman. Esta interacción es expresada por el Hamiltoniano de un electrón.

$$H = g\mu_B S_z B \quad (2.1)$$

Donde g es el factor g ($g = 2$ para el espín electrónico) y μ_B es el magnetón de Bohr. El componente z del espín es $S_z = -1/2$ y $1/2$ cuando el eje z se encuentra interactuando con un campo magnético. Consecuentemente el estado espintrónico del electrón se encuentra dividido en 2 niveles energéticos en el campo magnético.

Es común que radicales con electrones desapareados estén presentes durante reacciones químicas. Debido a esto es posible que la presencia de campos magnéticos (estáticos o oscilantes (Timmel y Henbest, 2004)) puedan influir en la cinética y producción de ciertas reacciones químicas. En una reacción fotoinducida de radicales en ausencia de campo magnético existen únicamente 2 estados de espín, el singulete $S = 0$ o el triplete $S = 1$, mientras que en la misma reacción en presencia de campo magnético el estado del triplete se desdobra en 3 niveles diferentes $S = -1, 0, 1$ y el singulete permanece inalterado. Como el rendimiento de los productos depende del estado del singulete o triplete en las fases iniciales de la reacción, la producción y el rendimiento de los productos finales puede variar con la intensidad del campo magnético. A este efecto se le conoce como *mecanismo par-radical* y fue claramente constatado en la reacción de fotodescomposición del peróxido de benzoílo (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006).

Teoría sobre el modelo par-radical

De acuerdo a su estado espintrónico se puede dividir a los pares radicales en dos

grupos principales. *No correlacionados y correlacionados*. Los primeros hacen referencia a un ordenamiento aleatorio y los segundos denotan una cierta orientación conservando el momento angular total del espín. Cuando la orientación es antiparalela $(+1/2, -1/2)$ el momento angular cuántico total S es cero, este estado es llamado *singulete*. En el caso contrario cuando los espines están alineados paralelamente $(+1/2, +1/2)$ ó $(-1/2, -1/2)$, el momento angular cuántico total de S resulta en la unidad, originando 3 estados posibles con números magnéticos cuánticos $M_s = -1, 0, 1$ (T_{-1}, T_0, T_{+1}) originando el llamado *triplete* (Timmel y Henbest, 2004).

El principio básico del par-radical consiste en el hamiltoniano de los radicales A y B dado por las siguientes ecuaciones.

$$H_{RP} = \Omega_A S_{AZ} + \Omega_B S_{BZ} + H_{ex} \quad (2.2)$$

$$H_{ex} = -J(2S_A S_B + 1/2) \quad (2.3)$$

$$\Omega_A = g_A \mu_B B_0 / (h/2\pi) + \sum a_{An} I_{An} \quad (2.4)$$

$$\Omega_B = g_B \mu_B B_0 / (h/2\pi) + \sum a_{Bm} I_{Bm} \quad (2.5)$$

Donde los subíndices A y B se refieren al radical A y al radical B respectivamente. La dirección del campo externo B_0 es tomada como el eje z . Lo coeficientes a_{An} y a_{Bm} son las constantes de acoplamiento hiperfinas del n - *simo* y m - *simo* núcleo. Los dos espines sometidos al campo magnético externo B_0 giran con las frecuencias angulares siguientes:

$$\omega_A^a = g_A \mu_B B_0 / (h/2\pi) + \sum a_{An} M_{An} \quad (2.6)$$

$$\omega_B^b = g_B \mu_B B_0 / (h/2\pi) + \sum a_{Bm} M_{Bm} \quad (2.7)$$

En donde M_{An} y M_{Bm} son los los numeros cuánticos correspondientes a l_z para el n - *simo* y m - *simo* núcleo respectivamente. Los subíndices a y b se refieren al estado del espín de los correspondientes radicales A y B . El *singulete* (S) y los estados del *triplete* del efecto par-radical ($T_n; 1, 0, -1$) pueden ser representados como se muestra:

$$|S\rangle = \{|\alpha_A \beta_B\rangle - |\alpha_B \beta_A\rangle\} / \sqrt{2} \quad (2.8)$$

$$|T_{+1}\rangle = |\alpha_A \alpha_B\rangle \quad (2.9)$$

$$|T_0\rangle = \{|\alpha_A \beta_B\rangle + |\alpha_B \beta_A\rangle\} / \sqrt{2} \quad (2.10)$$

$$|T_{-1}\rangle = |\beta_A\beta_B\rangle \quad (2.11)$$

El termino e intercambio, H_{ex} , determina la energía de separación entre el los estados cuánticos del *singulete* y *triplete* ($\Delta E = E_s - E_T = 2J$),

$$E_s = \langle S|H_{ex}|S\rangle = J \quad (2.12)$$

$$E_T = \langle T_i|H_{ex}|T_i\rangle = -J \quad (2.13)$$

La distancia entre los radicales A y B esta dada por r , la correlación entre r y J esta dada por:

$$J(r) = J_0 \exp(-\xi r) \quad (2.14)$$

donde J_0 es la magnitud de la interacción de intercambio J y ξ es un parámetro de decaimiento exponencial. En pares relativamente cercanos, la distancia entre los dos radicales r es pequeña y $2J$ es demasiado grande para la conversión de los espines $S - T$ J_0 ocurra, como se muestra en la Figura 2.8a. En cambio cuando los pares T cercanos comienzan a difundirse uno del otro formando pares T separados, si r es lo suficientemente grande $2J$ tiende a ser casi cero y la conversión $S - T$ ocurre, dicha conversión es gracias a las interacciones magnéticas como el acoplamiento isotrópico hiperfino (HFC) y el efecto Δg . J_0 es usualmente siempre negativa para pares radicales neutrales sin embargo la Figura 2.8 muestra la dependencia de r en los estados de *singulete* y *triplete* en la ausencia y presencia de campo magnético, de igual manera la Figura 2.9 muestra el desdoblamiento de Zeeman en función de la intensidad del campo magnético (Yamaguchi y Y. Tanimoto, 2006; Wakasa y Yago, 2017). De esta manera se puede resaltar que en la conversión de pares $S - T$ el campo magnetico puede jugar un papel importante como acelerador del proceso, decreciendo la probabilidad de escape de los radicales T y aumentando el rendimiento del producto (Wakasa y Yago, 2017).

Cuando la distancia r entre los radicales a y b es grande (mas de un nanómetro) la energía de separación entre el *Singulete* y los estados del *Triplete* en el par-radical es casi cero $J = 0$ como se muestra en la Región I de la Figura 2.8b. Por otra parte si J no es cero, la conversión $S - T$ no puede ocurrir a $0T$, pero en presencia de campo magnético, el estado T se desdobra por el campo magnético (desdoblamiento

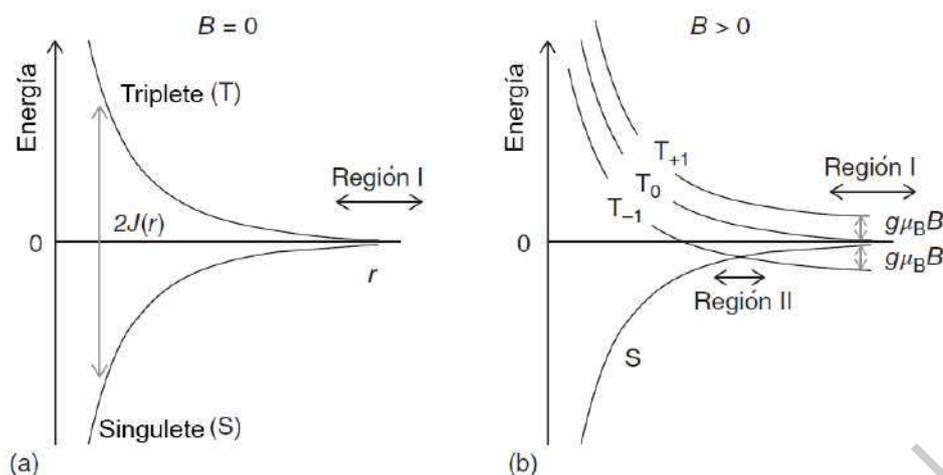


FIGURA 2.8: Dependencia del par-radical en la distancia r entre 2 componentes radicales cuando J es negativa; a) ausencia y b) presencia de campo magnético (Wakasa y Yago, 2017)

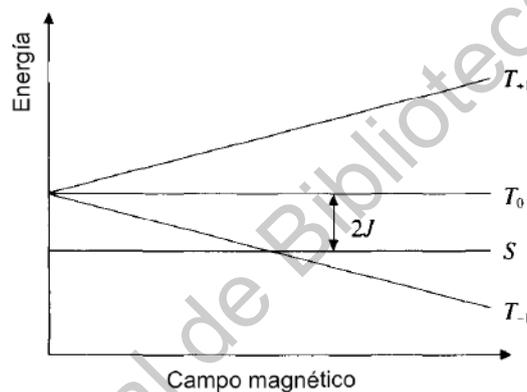


FIGURA 2.9: Desdoblamiento de Zeeman en función de la fuerza de campo magnético aplicada (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006)

de Zeeman), formando los 3 subniveles ya conocidos $(-1, 0, 1)$ y la conversión $S - T$ ocurre a través del HFC en el campo de nivel de cruce (B_{LC}) en la Región II de la figura 2.8b cuando J es negativa (Wakasa y Yago, 2017).

Efecto megneto-termodinámico

Bajo la influencia de campo magnético el equilibrio químico de los materiales también cambia, con menor intensidad pero como lo hace con la temperatura o la electricidad, ya que la energía libre magnética se ve mas o menos influenciada por campo magnéticos dependiendo del material excitado (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006; Wang, Ma y Watanabe, 2008; Wakasa y Yago, 2017). En el caso de especies paramagnéticas y diamagnéticas los cambios en la energía libre magnética son:

$$\Delta G_m = -\frac{1}{2\mu_0}\Delta\chi B^2 \quad (2.15)$$

$$B = \mu_0 H \quad (2.16)$$

Donde $\Delta\chi$ es el cambio en la susceptibilidad (χ [Numero absoluto]) por la reacción o cambio de fase, μ_0 ($4\pi \times 10^{-7} [Hm^{-1}]$) es la permitividad del vacío y $B [T = Wb^{-2}]$ la densidad de flujo magnético que esta relacionada a la fuerza del campo ($H [Am^{-1}]$), donde los corchetes [] denotan unidades del sistema internacional (Wakasa y Yago, 2017). El valor de ΔG_m esta en el orden de $1 Jmol^{-1}$ incluso cuando el campo magnético es demasiado intenso $B = 10T$. Esto es mucho mas pequeño que la energía termica de $2,5 kJmol^{-1}$ a temperatura ambiente por un factor de 10^{-3} . Por ende el efecto magneto-termodinámico no puede ser detectado incluso a campos entre los $10 - 30T$. Sin embargo si se trata de componentes ferromagnéticos están involucradas en el proceso el cambio de energía libre incrementa considerablemente decenas de veces mas que el de la energía térmica debido al gran cambio de magnetización ΔM (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006), el cambio en la energía libre magnética pueden ser escritas usando la magnetización $M [Am^{-1} = JT^{-1}m^{-3}]$ (Wakasa y Yago, 2017).

$$\Delta G_m = -\Delta MB \quad (2.17)$$

Este efecto fue ejemplificado en el equilibrio químico del hidruro metálico ferromagnético $LaCo_5H_x$ y el sistema de hidrógeno, en donde aplicando campos magnéticos se induce un equilibrio en la presión hidrógeno, que es la medida del equilibrio químico en la reacción. Por otra parte en cambios de fase se ha visto comprobado en la transformación martensítica inducida por campo magnético en aleaciones férricas (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006).

Fuerza magnética

Si un cuerpo magnético se encuentra en un gradiente magnético, el cuerpo influenciado por el campo actua con una fuerza magnética, llamada la fuerza de Faraday;

$$F_z = VM \frac{\partial B}{\partial z} = V \frac{\chi}{\mu_0} B \frac{\partial B}{\partial z} \quad (2.18)$$

Donde V es el volumen del material y M es la magnetización. La segunda igualdad se orienta en compuestos paramagnéticos o diamagnéticos con susceptibilidad χ . Esta fuerza es muy débil para sustancias diamagnéticas en campos magnéticos

comunes. Sin embargo en presencias magnéticas bastante fuertes el factor $B(\partial B/\partial z)$ se incrementa notablemente (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006).

Ciertamente, algunas propiedades del agua se ven modificadas bajo la influencia de campos magnéticos como la energía superficial del agua (Efecto Mosses) que se ve reducida (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006; Pang y Deng, 2008; Esmailnezhad et al., 2017; Wakasa y Yago, 2017), al igual que la conductividad, además su velocidad de evaporación se ve aumentada (Nakagawa et al., 1999; Holysz, Szczes y Chibowski, 2007; A.Szczes et al., 2011).

Torque magnético y orientación

La energía libre de un cuerpo magnético, incluyendo a los paramagnéticos y diamagnéticos, se expresa:

$$G_m = -VM \cdot B = -VMB \cos \theta \quad (2.19)$$

Donde θ es el ángulo entre la magnetización M y el campo B . Como consecuencia el cuerpo adquiere el torque T como:

$$T = -\frac{\partial G_m}{\partial \theta} = VMB \sin \theta \quad (2.20)$$

Aquí el torque actúa sobre el eje perpendicular tanto de M como de B . Este torque es muy débil para una molécula diamagnética singular. Pero el torque magnético es capaz de sobrepasar la perturbación térmica si existen ensamblajes moleculares formados de $N = 10^4 - 10^5$. Consecuentemente, los ensamblajes moleculares son alineados por el campo magnético y muestran anisotropías macroscópicas. Este efecto fue primeramente demostrado en fibras de fibrina y posteriormente en variedad de sustancias como polímeros cristalinos y geles orgánicos (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006). La energía magnética es dependiente de la orientación y energéticamente la molécula tiende a orientarse a la dirección más estable. Sin embargo la energía de una molécula es distinguidamente más pequeña comparada a la energía térmica a temperatura ambiente, o ende la orientación magnética de una molécula singular solamente se espera efectuar a temperaturas relativamente bajas, o lo contrario a los agregados moleculares como cristales que pueden tener energías anisotrópicas magnéticas mayores que la energía térmica.

La susceptibilidad magnética de un material está dada por los tensores simétricos de segundo orden. Cuando se hace una buena determinación de los tensores, los mismos forman una diagonal y la susceptibilidad magnética de un material es representada por 3 susceptibilidades χ_1 , χ_2 y χ_3 a lo largo de los principales ejes x_1 , x_2 y x_3 respectivamente, como se muestra en la Tabla 2.4. En el caso de un cristal

tetragonal, usualmente se correlacionan los ejes magnéticos con los ejes de simetría del cristal, obteniendo dos posibles susceptibilidades magnéticas. De tal modo que una vez conocida la orientación cristalina del material se puede determinar la orientación cristalina que este puede tener frente a un campo magnético (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006).

TABLA 2.4: Relación entre los ejes magnéticos y cristalinos

Sistema cristalino	Propiedad física	Relación entre ejes magnéticos y cristalinos
Cubico	Isotrópico	$\chi_1 = \chi_2 = \chi_3$ Ejes magnéticos coinciden con los cristalinos
Tetragonal	Uniaxial	$\chi_1 = \chi_2 \neq \chi_3$ Ejes magnéticos coinciden con los cristalinos
Hexagonal	Uniaxial	$\chi_1 = \chi_2 \neq \chi_3$ χ_3 coincide con ejes hexagonales
Trigonal	Uniaxial	$\chi_1 = \chi_2 \neq \chi_3$ χ_3 coincide con ejes trigonales
Ortorrómica	Biaxial	$\chi_1 \neq \chi_2 \neq \chi_3$ Ejes magnéticos coinciden con los cristalinos
Monoclínica	Biaxial	Eje χ_2 coincide con el eje cristalino b
Triclinico	Biaxial	No hay coincidencia con los ejes cristalinos

De esta manera la aplicación de campo magnético puede cambiar la orientación de materiales ferromagnéticos y paramagnéticos debido a su fuerte interacción entre los campos magnéticos internos y externos. De igual manera los materiales que no tienen electrones desapareados pueden interactuar con el campo magnético (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006; Wakasa y Yago, 2017). Algunos ejemplos de orientación magnética son descritos a continuación.

- *Nanotubos de carbono*: Los CNTs cuentan con estructuras bidimensionales y grandes anisotropías magnéticas. Se ha reportado según (Wakasa y Yago, 2017) ordenamiento de los nanotubos de carbono en la dirección al campo magnético en una suspensión con CCl_4 distribuida en un vidrio.
- *Membrana lipídica*: Las membranas lipídicas son compuestos orgánicos compuestos por una doble capa anfífila. Se han reportado efectos en la resistencia y potencial de la membrana negra lipídica (BLM) y la aparición de membranas artificiales lipídicas bimoleculares en campos magnéticos de menos de 0,5T. Basados en dichos experimentos, también se apunta que la influencia de campo magnético promueve efectos electroquímicos en sistemas biológicos. Otro ejemplo observado, es el cambio de forma de lipomas bajo la influencia de campo magnético en la cual de su forma esférica natural tiende a formar elipses bajo la influencia de campos magnéticos (Wakasa y Yago, 2017).
- *Proceso de formación en sílice mesoporosa*: En el proceso de formación de silicatos mesoporosos, micelas en forma de barra son usadas como molde. Generalmente dichas micelas tienen anisotropía magnética bastante elevada originada por las interacciones diamagnéticas. De esta manera es posible que la forma y morfología de dichos materiales pueda ser controlada por medio de la aplicación de campos magnéticos durante su proceso de formación (Wakasa y Yago, 2017). En silicatos mesoporosos híbridos orgánico-inorgánico se encontraron afectaciones morfológicas debido al campo magnético (tamaño de poro y

composición orgánica e inorgánica) (Ozeki y Uchiyama, 1988; Wakasa y Yago, 2017).

- *Método Czochralski influenciado por campo magnético*: El método Czochralski es la técnica más importante para la producción de infinidad de cristales para uso electrónico y óptico, al inicio del proceso el material es derretido por una resistencia o por algún calentador por radio frecuencia, posteriormente se introduce una semilla (cristal con orientación específica) del mismo material, finalmente por medio de procesos específicos de rotación y derretimiento el cristal empieza a crecer con un diámetro y forma controlados (Friedrich, 2016). Sin embargo se ha demostrado que por medio de la influencia de campos magnéticos ayuda a controlar el flujo durante el crecimiento en algunos materiales, esto debido a que la fuerza de Lorentz conduce a una amortiguación del flujo o a la simulación de un determinado patrón de flujo. Hoy en día, los campos magnéticos son bastante comunes en la producción industrial de cristales de silicio con un diámetro de 300 nm (Kajigaya, Kimura y Kadota, 1991; Kakimoto, Yi y Eguchi, 1996; M. Watanabe et al., 1999; Friedrich, 2016).

Fuerza de Lorentz y magnetohidrodinámica

Una carga q que se mueve con velocidad v en el campo magnético B es llamada fuerza de Lorentz F y es representada matemáticamente como:

$$F = qv \times B \quad (2.21)$$

Para líquidos y gases, la fuerza interactuante f entre la densidad de corriente i y el campo magnético B está dada por:

$$f = i \times B \quad (2.22)$$

Esta es la base de la magnetohidrodinámica (MHD). Cualquier reacción química conlleva la interacción de algunos iones en el proceso. Dichos iones son forzados a moverse perpendicularmente tanto a la corriente como al campo. Esto es típico en reacciones electroquímicas (Yamaguchi e Y. Tanimoto, 2006). Estos efectos magnetohidrodinámicos pueden afectar macroscópicamente la velocidad de reacciones electroquímicas como la corrosión y la electrolisis, ya que mejora las condiciones de transporte de masa (Wakasa y Yago, 2017). De igual manera se han reportado efectos de deposición influenciados por campos magnéticos y la inducción de quilaridad y morfología metálica (Yamaguchi e Y. Tanimoto, 2006).

2.3.2. Gelación asistida por campo magnético

Como se ha visto anteriormente, existen distintos efectos provocados por la influencia de campos magnéticos como el *termodinámico*, el *efecto cuántico*, la *fuerza magnética*, el *torque-alineamiento magnético*, la *fuerza de Lorentz* y los *efectos magnetohidrodinámicos* (Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006; Wakasa y Yago, 2017). Desde la perspectiva *termodinámica* el campo magnético afecta a la energía libre del sistema como lo hace la temperatura (Wang, Ma y Watanabe, 2008; Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006; Wakasa y Yago, 2017) lo que puede favorecer ciertas reacciones a temperaturas bajas, sin embargo en el caso de la gelación asistida por campo magnético no se esperan contribuciones significativas en este aspecto debido a que es un proceso térmico en donde la mayor parte de las contribuciones termodinámicas son originadas por la temperatura del proceso. En el caso de *efectos cuánticos*, según (Wakasa y Yago, 2017) se pueden originar debido a que se involucran soluciones iónicas heterogéneas, en donde las velocidades de solvatación se pueden ver afectadas, debido a que las interacciones de Coloumb son factores importantes para la solvatación de los solutos.

De igual manera, se reportan cambios en el agua provenientes de las *fuerzas magnéticas* (Esmailnezhad et al., 2017; A.Szczęś et al., 2011; Pang y Deng, 2008; Holysz, Szczes y Chibowski, 2007; Nakagawa et al., 1999; Yamaguchi e Y.Tanimoto, 2006; Wakasa y Yago, 2017) originadas por el campo magnético. Debido a que es el medio acuoso del sol-gel, la tensión superficial del medio se puede ver afectada lo que puede promover evaporaciones aceleradas y efectos en el entrelazamiento del xerogel generado. De igual manera, el uso de campos magnéticos se ha visto relacionado con cambios en la carga superficial de algunos materiales (Liu et al., 2011). Cabe destacar que dichos cambios físicos y químicos pueden alterar incluso a materiales diamagnéticos (Yamaguchi y Tanimoto, 2006).

Debido a que se trabaja con componentes ferromagnéticos (con espines electrónicos desapareados) las interacciones magnéticas externas generadas por el campo magnético y las internas del componente ferromagnético del material, pueden generar *torques magnéticos y orientaciones* en el compuesto (Wakasa y Yago, 2017), que en nuestro caso pueden optimizar el desorden catiónico común en compuestos catiónicos complejos como las perovskitas dobles. De igual manera según (Friedrich, 2016) los campos magnéticos pueden propiciar a la generación de cristales de tamaño y orientación preferencial.

Se ha encontrado que los campos magnéticos externos ayudan a controlar la síntesis y ensamblaje de algunos materiales. Algunos grupos de investigación han empleado campos magnéticos para formar nanoestructuras unidimensionales a partir de materiales magnéticos (Hu, Lin y Yu, 2008) como nanotubos de Fe_2O_3 (Wang et al., 2004; Wang, Ma y Watanabe, 2008), microhilos de $Ni - Co$ (Hu, Lin y Yu, 2008), nanocadenas coaxiales de $Fe_3O_4/C/CdS$ (Liu et al., 2011). Otros grupos de investigación han encontrado que el uso de campos magnéticos externos durante procesos de secado de materiales magnéticos provoca ensamblajes cristalinos libres de defectos con alto grado de orientación (Ahnizyaz, Sakamoto y Bergström, 2007) producido por el movimiento de sus cargas eléctricas y sus momentos magnéticos intrínsecos de partículas elementales asociadas con su espín (Bakar et al., 2007).

Campo magnético pulsante

El campo magnético pulsante no solo a sido reconocido por sus contribuciones al estudio de propiedades de los materiales si no también se a implementado como herramienta para controlar la microestructura y las propiedades de los materiales (Rahmana et al., 2009).

Entre algunas de las características en las que influye el campo magnético pulsante se encuentra la nucleación de los materiales, en donde posiblemente debido a fuerzas magnéticas se producen presiones en el material, lo que origina vibraciones y promueve el crecimiento de núcleos cristalinos, además de aportarles relajación estructural (Rahmana et al., 2009). Se ha reportado que el contenido de vacancias de oxígeno se ve incrementado al aumentar la frecuencia pulsante de un campo magnético durante el procesamiento de algunos materiales magnéticos, en el mismo reporte se menciona que los campos magnéticos pulsantes son un instrumento para modificar la ferromagnetisidad de algunos materiales (Zhong et al., 2014). Otras fuentes indican que la influencia de campos magnéticos pulsantes tiene efectos microestructurales en donde las morfologías se vuelven más refinadas, uniformes y aglomeradas (Rahmana et al., 2009; Zhu et al., 2009; Li et al., 2007; Zhong et al., 2014; Fu y Yang, 2011).

En base a lo investigado en esta sección, se aplicó un campo magnético durante la síntesis de los materiales precursores de la perovskita doble SFMO, para ver el efecto en las propiedades estructurales y electrónicas que puede proporcionar la presencia de éste en el producto final.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Capítulo 3

Hipótesis

El método de síntesis por sol-gel asistido por campo magnético pulsante mejorara aspectos estructurales, de distribución elemental y cristalinos de la perovskita doble en comparación con métodos de síntesis convencionales.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Capítulo 4

Objetivos

4.1. General

Sintetizar el sistema SFMO por el método de sol-gel asistido por campo magnético para mejorar sus propiedades estructurales y elementales.

4.1.1. Específicos

1. Sintetizar la SFMO por el método de sol-gel en ausencia de campo magnético, como material de referencia.
2. Estudiar el efecto de la intensidad y frecuencia del campo magnético en las propiedades estructurales y magnéticas de la doble perovskita.
3. Establecer comparaciones cristalinas y morfológicas reportadas en la literatura y las obtenidas por la síntesis por sol-gel asistida por campo magnético.
4. Analizar la morfología presentada por el método sol-gel y por el método sol-gel asistido con campo magnético y establecer diferencias generadas por el efecto del campo magnético.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Capítulo 5

Metodología

5.1. Reactivos empleados

Nitrato de estroncio $Sr(NO_3)_2$ de alta pureza (99,995%), Nitrato de hierro (III) nonahidratado $Fe(NO_3)_3 \cdot H_2O$ de alta pureza (99,995%), óxido de molibdeno (IV) MoO_3 de alta pureza (99,99%), ácido cítrico monohidratado $C_6H_8O_7$ pureza (99%) e hidróxido de amonio diluido (28% – 30%). Todos los reactivos fueron provistos por Sigma-Aldrich y pesados en función a su relación estequiométrica y relación molar de 4.3:1 de ácido cítrico con las sales metálicas de (2Sr+Fe+Mo) respectivamente.

5.2. Equipos utilizados

Para los distintos procesamientos térmicos se emplearon los siguientes equipos; para el proceso de secado un Horno 5.1a, para el proceso de calcinación una Mufla 5.1b y para el proceso de reducción un Horno tubular 5.1c.

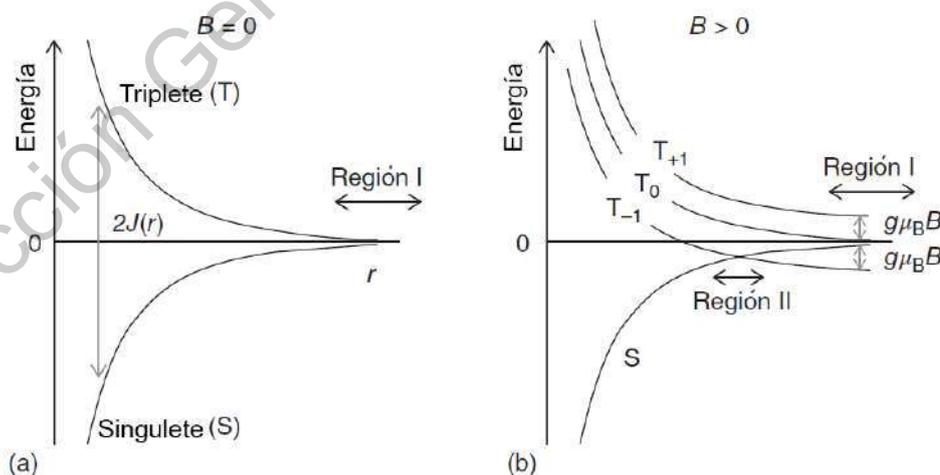


FIGURA 5.1: Equipos de procesamiento térmico: a)Horno b)Mufla y c) Horno tubular

Se emplea una plataforma de generación de campo magnético pulsante (Figura 5.2) con frecuencias de operación desde 20Hz hasta 1000Hz, con intensidades

magnéticas de XmT , dicha plataforma fue desarrollada por el Dr. Domingo Mendiola Santibañez de la facultad de ingeniería en la UAQ y su equipo de trabajo al que su servidor pertenecía, los detalles específicos y detallados se encuentran en el Apéndice A.

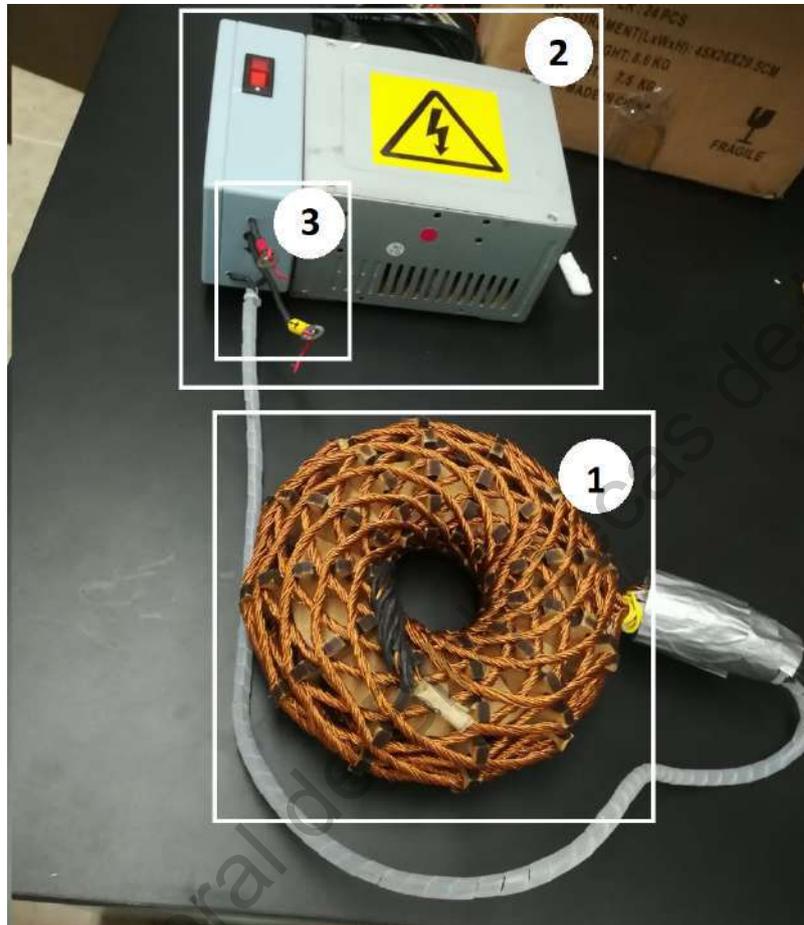


FIGURA 5.2: Equipo de generación de campo magnético empleado, sus principales partes son 1) Bobina de Roddin (bobina generadora de campo magnético), 2) Sistema electrónico de conmutación y alimentación de la bobina 3) Conexión a generador de funciones (Frecuencia de trabajo)

5.3. Proceso de síntesis

La perovskita doble Sr_2FeMoO_6 fue sintetizada por el método de sol-gel asistido por campo magnético y empleando citratos metálicos en donde se aplican los pasos comunes descritos en el Capítulo 2.2.2 para un producto del tipo *xerogel*. El procedimiento de síntesis completo se muestra en la Figura 5.3. La síntesis se lleva en dos etapas, en la primera se obtienen los precursores de la doble perovskita y en la segunda, se obtiene la doble perovskita mediante la reducción de la misma en un tratamiento térmico. La influencia magnética en la síntesis se implementó gracias a un arreglo en donde se empleaba el sistema de generación magnética antes descrito y al mismo tiempo una plancha calefactora para evaporar la solución mientras el toroide influía magnéticamente, el sistema se muestra en la Figura 5.4.

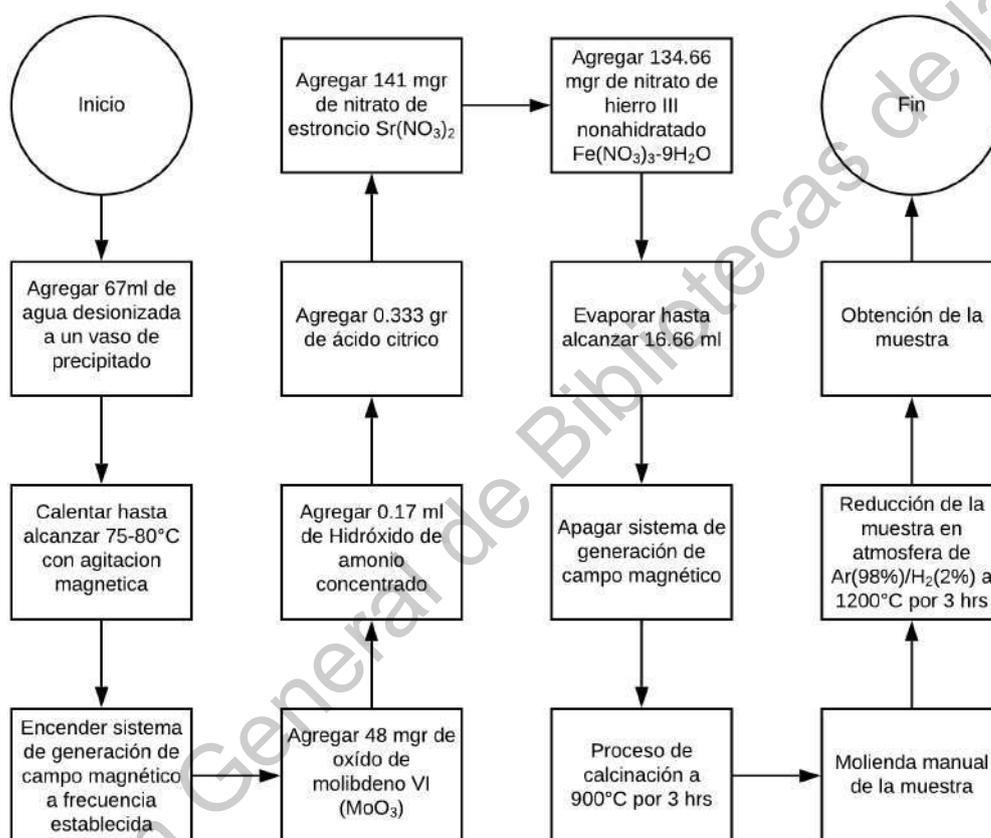


FIGURA 5.3: Diagrama de proceso de síntesis asistida por campo magnético para la obtención de la perovskita doble SFMO

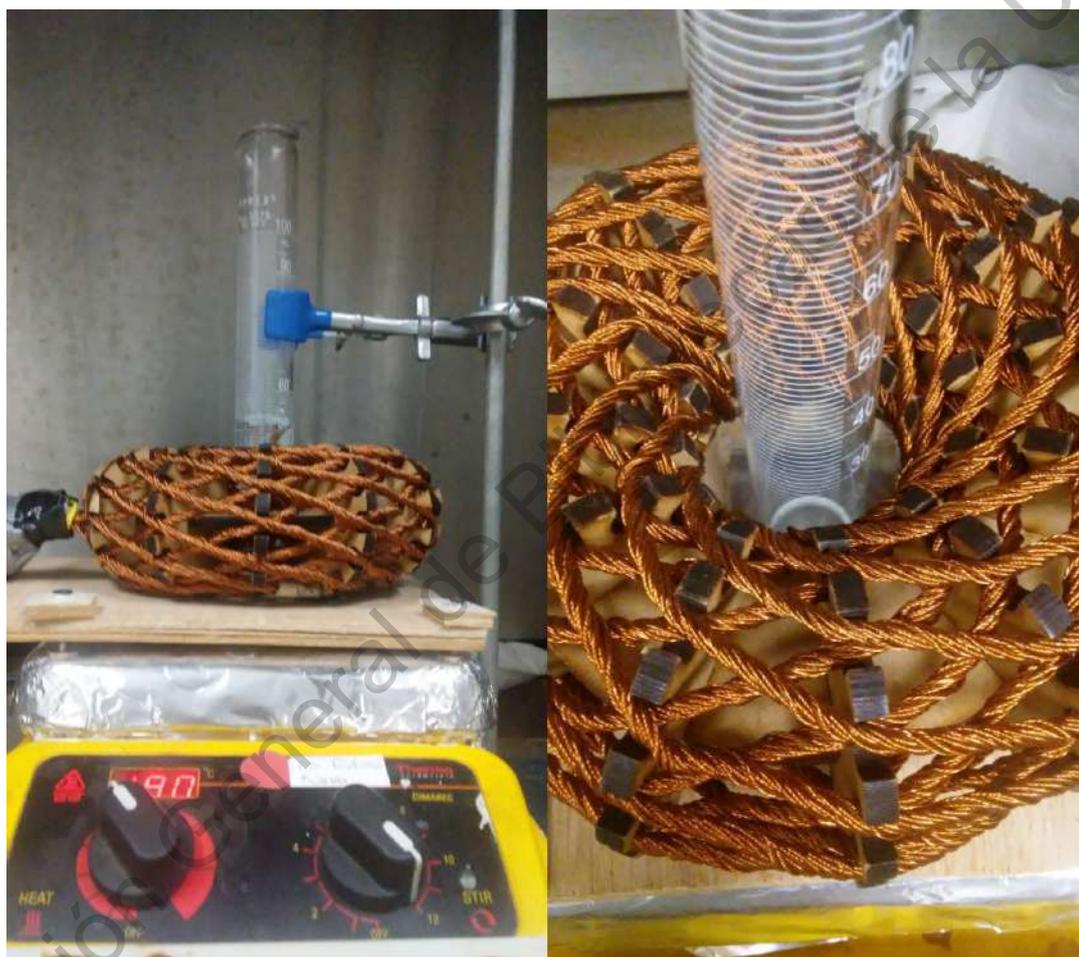


FIGURA 5.4: Sistema de síntesis asistida por campo magnético para la obtención de la perovskita doble SFMO trabajando

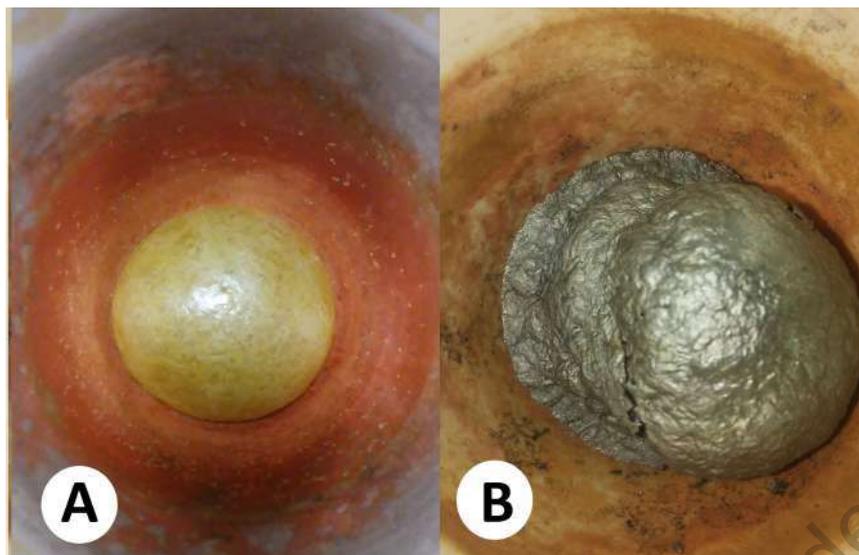


FIGURA 5.5: A) Gel deshidratado después del proceso de secado a 90°C por 3hrs y posterior B) Gel calcinado a 900°C por 3hrs



FIGURA 5.6: Producto final obtenido después de la reducción en el horno tubular. Contenedores de alúmina.

El gel deshidratado obtenido (Figura 5.5A) se calina a 900°C por 3 horas para eliminar los residuos remanentes de la síntesis, obteniendo como producto las dos fases precursoras SrMoO_4 y SrFeO_2 necesarias para la perovskita doble (Figura 5.5B). Las rampas de calentamiento en el proceso de calcinación deben ser lo más graduales posibles, ya que rampas aceleradas ocasionaban colapsos estructurales debido a las aceleradas expulsiones del líquido en el interior del gel. Finalmente, se lleva a un proceso de reducción en una atmósfera de $\text{Ar}(98\%)/\text{H}_2(2\%)$ en la cual se produce la perovskita doble SFMO (Figura 5.6). Cabe mencionar que en el caso de la síntesis asistida por campo magnético se aplicaron diferentes frecuencias, con las cuales se generó diferentes intensidades de campo magnético.

Partiendo del proceso descrito anteriormente, se tomaron en cuenta 5 experimentos representativos descritos en la Tabla 5.1 los cuales serán discutidos en el presente documento, en los cuales diferentes condiciones de influencia magnética fueron el factor diferenciador entre ellos. El campo magnético se generaba de

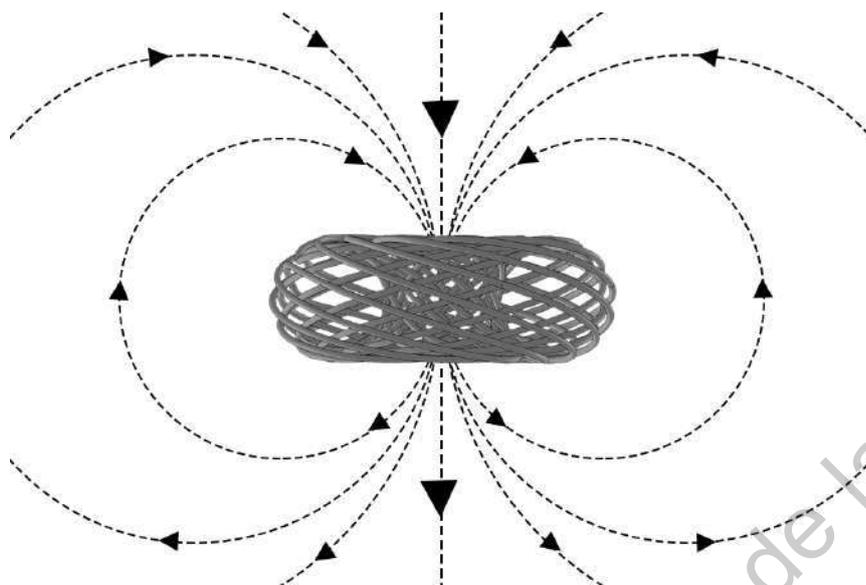


FIGURA 5.7: Representación básica de las líneas de campo externas en una bobina de Rodin

TABLA 5.1: Condiciones de síntesis en los experimentos mas representativos

Experimento	Temperatura	pH	Frecuencia
	sol-gel (°C)		magnética (Hz)
A	80	3.5	NA
B	80	3.5	1000
C	80	3.5	120
D	80	3.5	20
D'	80	3.5	NA

manera perpendicular y de forma intensa a la muestra como se muestra en la representación de la Figura 5.7 descrita en el Anexo A. El experimento D y D' se uso para verificar que las alteraciones encontradas fueran ocasionadas por cambios en el campo magnético inducido y no debido a otros factores durante la síntesis, para este experimento se partió de una solución madre que posteriormente se dividió en dos partes iguales que continuarían con el proceso una de ellas (A) en presencia de campo magnético y la otra (B) en ausencia del mismo.

Los productos eran almacenados en tubos eppendorf con rosca y posteriormente cubiertos con papel parafilm para evitar contacto ambiental y una posible oxidación.

Experimento	Temperatura calcinación (°C)	Tiempo calcinación (hrs)	Temperatura reducción (°C)	Tiempo reducción (hrs)
A	900	3	1200	3
B	900	3	1200	3
C	900	3	1200	3
D	900	3	1200	3
D'	900	3	1200	3

5.4. Técnicas de caracterización

5.4.1. Difracción de rayos X

Como método de identificación del material sintetizado se empleó la técnica de difracción de rayos X, ya que es una técnica no destructiva que nos permite conocer la naturaleza cristalina de los materiales. Se empleó el equipo XD8 ADVANCE de Bruker (Figura 5.8) para caracterizar las fases en los distintos productos durante el proceso. El equipo emplea una fuente de radiación del tipo $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), un monocromador y la geometría de Bragg Brentano. El análisis se realizó con pasos de escaneo de $0,020^\circ$ y tiempos de paso de 5s durante barridos de 2θ de 20° a 80° . Los tamaños de cristalito fueron obtenidos por el método de Scherrer descrito en la ecuación 5.1.

$$T = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

En donde λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es la reflexión de Bragg de interés y β el ancho de la reflexión a la mitad de su altura.

5.4.2. Microscopia electrónica de barrido (FESEM)

Se empleó la microscopia electrónica de barrido de emisión de campo FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, por sus siglas en inglés). Ya que gracias a las interacciones superficiales en el material provocadas por el haz de electrones incidente, es posible obtener imágenes superficiales detalladas de los materiales. Por una parte los electrones secundarios nos permiten observar las topografías de nuestro material, mientras que los electrodispersados nos ayudan a contrastar los diferentes materiales dependiendo de su densidad.

El microscopio electrónico de barrido marca JEOL empleado (Figura 5.9) utiliza una fuente emisora de electrones de campo, contrario a los SEM convencionales que emplean emisores termoiónicos. Dicha característica confiere al análisis



FIGURA 5.8: Difractometro de rayos X Bruker X D8 ADVANCE

una mayor resolución, un número de aumentos, mayor brillo y debido a su reducida generación de campos magnéticos es posible trabajar con materiales magnéticos. El equipo tiene resoluciones de 1 nm a 15 kV y de 14 nm a 1 kV y un rango de voltaje de aceleración de 0,01 a 30 kV. Además de contar con un detector de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) que nos permite visualizar analíticamente a los elementos presentes sobre la superficie de nuestro material.

5.4.3. Determinación Temperatura de Curie por TGA



FIGURA 5.9: Microscopio electrónico de barrido FESEM marca JEOL empleado

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Capítulo 6

Resultados y discusión

6.1. Precursores $SrMoO_4$ y $SrFeO_2$

Las perovskitas simples $SrMoO_4$ y $SrFeO_2$ de acuerdo a la literatura (Cernea et al., 2014; Cernea et al., 2013; Valenzuela et al., 2014; «Síntesis y características estructurales de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 ») son los compuestos base que nos permitirán producir el complejo sistema SFMO. En esta sección se exponen los resultados de la generación de estas perovskitas simples precursoras, mediante la síntesis de sol-gel utilizando citratos metálicos. Se describen los experimentos A, B, C, D y D' después de la síntesis asistida por campos magnéticos pulsantes según sea el experimento. Cada experimento denota una intensidad magnética aplicada durante la síntesis, se buscaba obtener diferentes productos en donde posteriormente se analizara el impacto estructural y electrónico que el campo magnético puede generar en los procesos de síntesis con respecto a los procesos convencionales.

Un factor determinante para la correcta formación y proporción de las fases necesarias para la síntesis fue el pH, el cual fue cuidadosamente controlado a 4 agregando 0.17 ml de Hidróxido de amonio y midiendo con monitores de pH electrónicos y tiras reactivas. Un indicador visual de el correcto nivel de pH era la pérdida de turbidez de la solución. Algunas veces era necesario agregar una o dos gotas extras para regular el pH. Las variaciones en el pH provocaban alteraciones negativas en las fases resultantes y en el caso de pH ácidos se promovían oxidaciones a las fases precursoras. Generando fases parásitas que como se ha discutido en el Capítulo 2.1 y 2.2 son uno de los grandes problemas que se enfrentan en la síntesis de la perovskita doble SFMO.

6.1.1. Difractogramas

Las Figuras 6.1 a 6.4 muestran los difractogramas obtenidos de los polvos generados después del proceso de calcinación en cada uno de los experimentos, dichos difractogramas corresponden a las definidas reflexiones combinadas de las fases $SrMoO_4$ (PDF: 085-0586) y $SrFeO_2$ (PDF: 049-1585) según la base de datos cristalográfica. Los polvos son conformados por la mezcla de las perovskitas simples debido a que fueron sintetizadas simultáneamente en el proceso de sol-gel.

En la Figura 6.5 se muestra una comparación de las reflexiones cristalográficas mas intensas en cada uno de los experimentos, se resaltan las 2 reflexiones

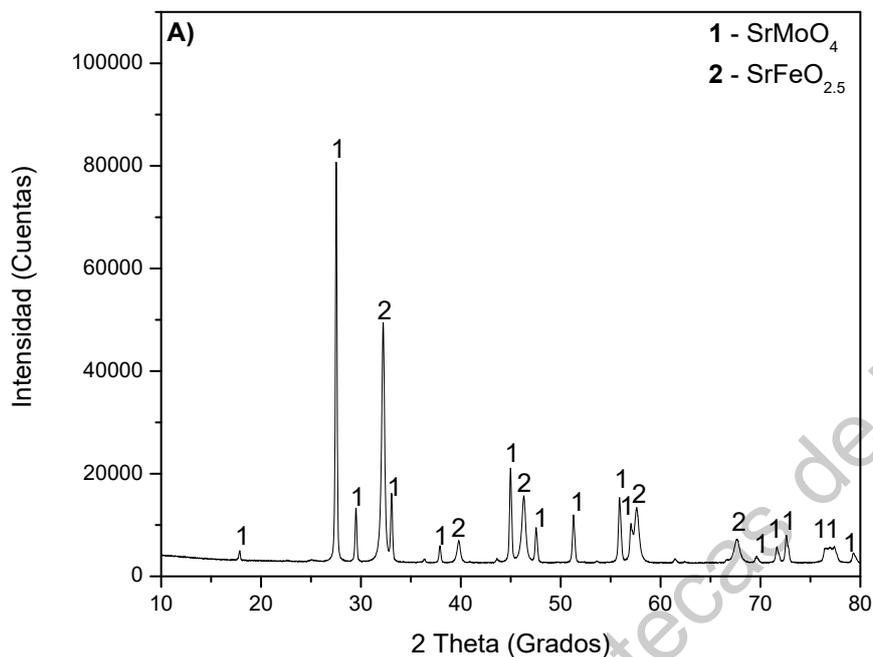


FIGURA 6.1: Digractograma de los polvos precursores del experimento "A" (Testigo)

principales del sistema, por una parte la reflexión del plano [1 1 2] proveniente de la perovskita $SrMoO_4$ y la reflexión de plano [1 0 1] de la perovskita $SrFeO_2$, en donde se percibe una diferencia notoria en el número de conteos de dichos planos entre cada uno de los experimentos. Esto denota que las síntesis en las cuales se aplicó un campo magnético pulsante durante el proceso de gelación tuvieron crecimientos favorecidos en sus fases cristalinas, conforme se incrementaba la frecuencia del campo magnético aplicado los efectos en el sistema eran más notorios, resultados parecidos han sido reportados por (Wang et al., 2009; Zhong et al., 2014). Algunas fuentes indican que el campo magnético pulsante durante procesos de síntesis o cristalización produce presiones en el material lo que promueve la nucleación del mismo al igual que la relajación en la red (Rahmana et al., 2009).

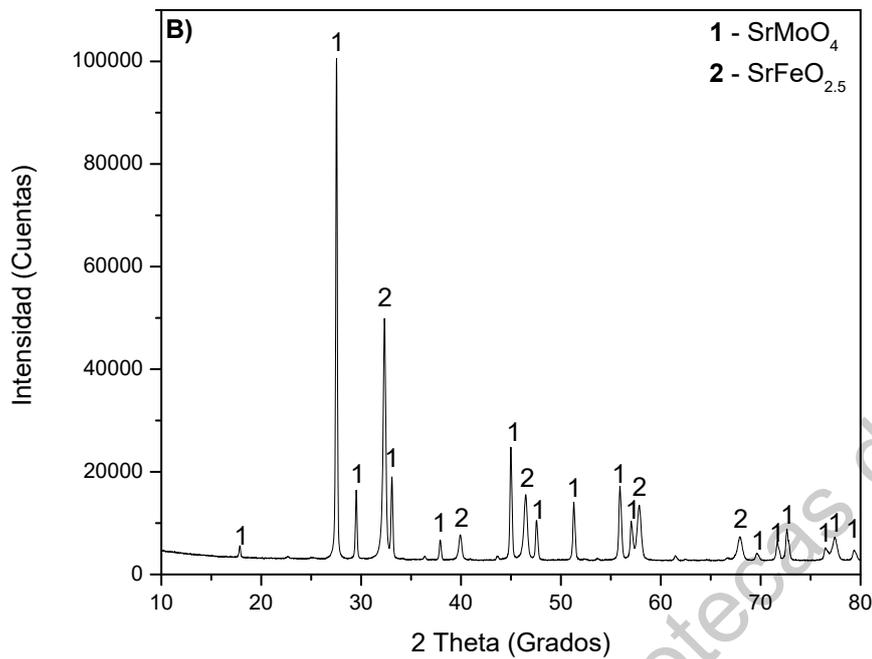


FIGURA 6.2: Digractograma de los polvos precursores del experimento "B", campo magnético a 1000 Hz

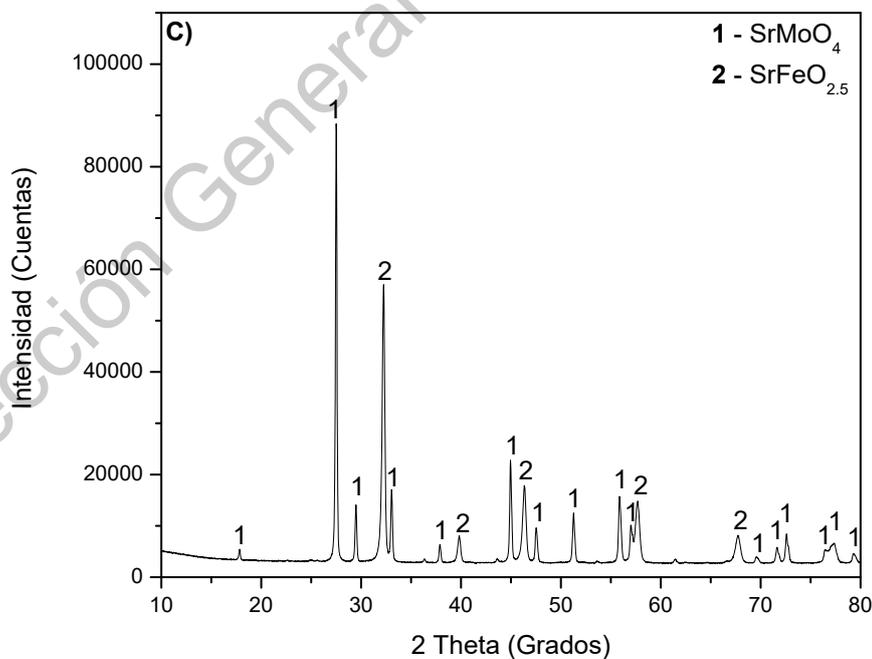


FIGURA 6.3: Digractograma de los polvos precursores del experimento "C", campo magnético a 120 Hz

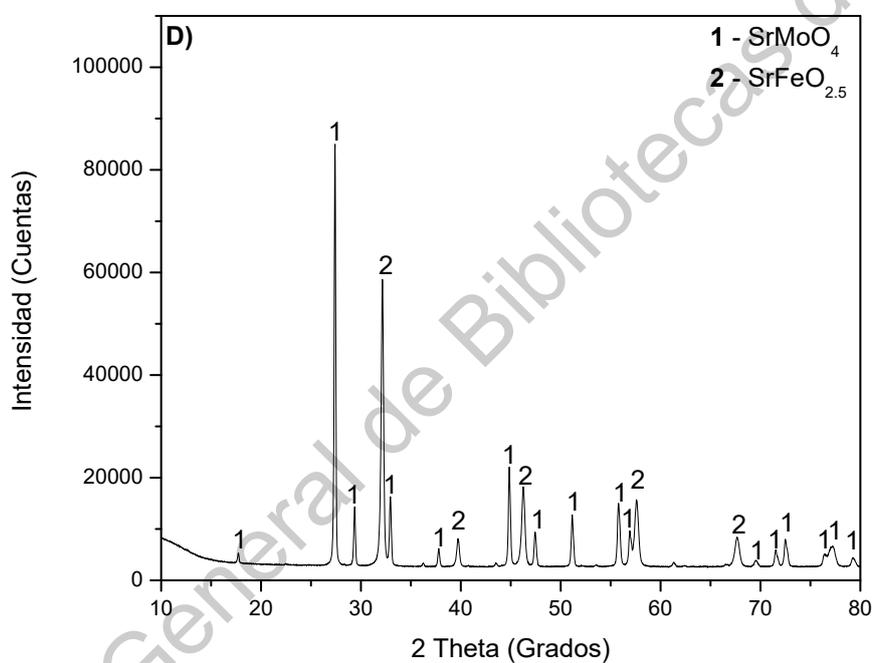


FIGURA 6.4: Digractograma de los polvos precursores del experimento "D", campo magnético a 20 Hz

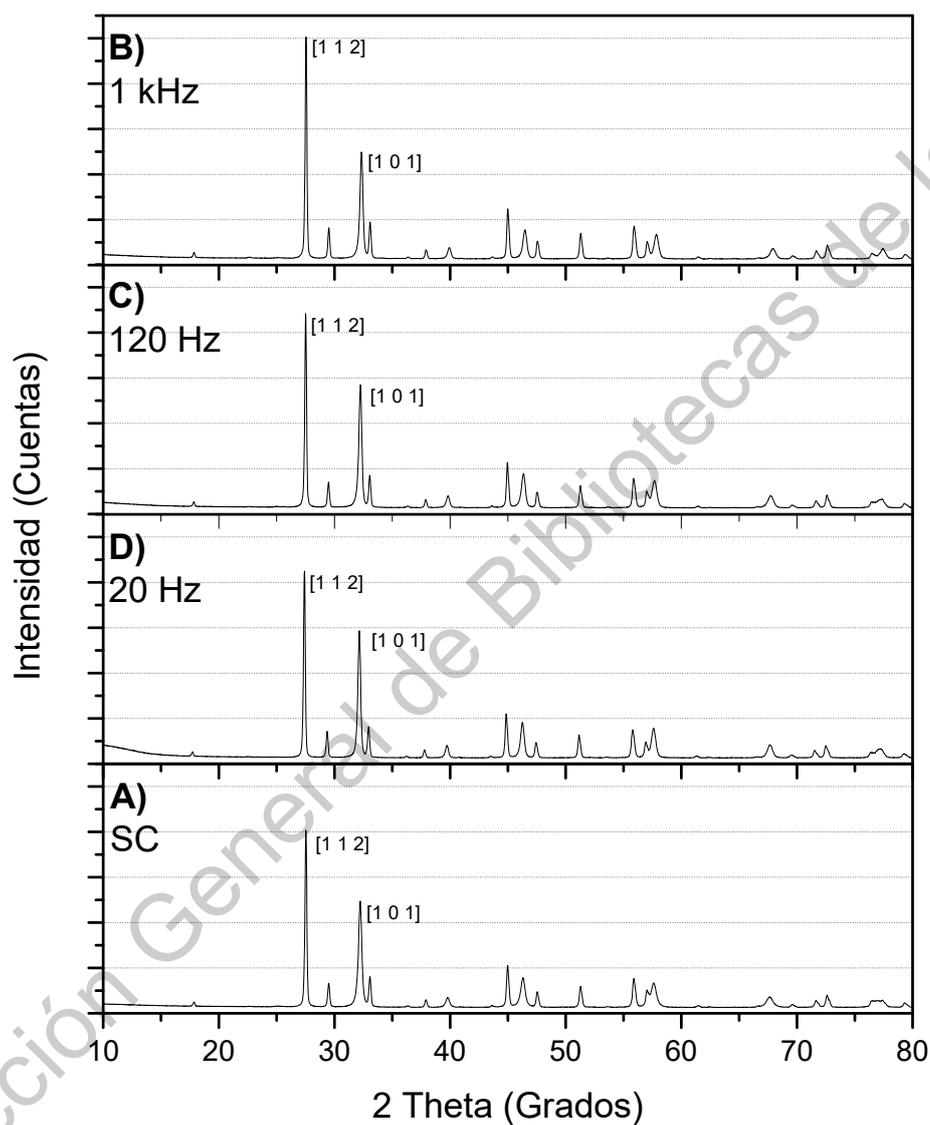


FIGURA 6.5: Comparación de intensidades en las reflexiones entre las fases precursoras de cada uno de los experimentos. Inciso A (Sin campo magnético), B (Campo magnético a 1 KHz), C (Campo magnético a 120 Hz) y D (Campo magnético a 20 Hz)

TABLA 6.1: Tamaño de cristalito de la perovskita doble SFMO en cada uno de los experimentos calculado por el método de Size-strain plot

Experimento	Tamaño cristalito (Å)	Frecuencia magnética (Hz)
A	550.6	NA
B	513.38	1000
C	427.09	120
D	396.72	20
D'	550.82	NA

6.2. Perovskita doble ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$)

La transformación de los precursores SrMoO_4 y SrFeO_2 a la esperada perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ puede ser posible gracias a un proceso de reducción en atmósferas inertes con presencia de hidrógeno y a altas temperaturas (Cernea et al., 2014; Cernea et al., 2013; Valenzuela et al., 2014). A continuación se exponen la misma serie de experimentos que en la sección anterior, es decir los experimentos A, B, C, D y D', pero esta vez como productos finales después de la etapa de reducción, en otros términos la esperada fase final de la perovskita doble SFMO.

6.2.1. Difractogramas

Las Figuras 6.6 a 6.10 representan los difractogramas provenientes de los productos finales después de la reducción de las fases precursoras. Según los registros cristalográficos se pueden observar claramente cada una de las reflexiones características del material, lo que indica la formación exitosa de la perovskita doble SFMO (PDF: 060-0459), se pueden contrastar cada una de las reflexiones con el difractograma teórico en la parte superior de cada una de las figuras. Dichas reflexiones características y sus correspondientes planos son descritos en la Tabla 6.2. Debido a complicaciones derivadas de la cantidad de muestra y disponibilidad de equipos para caracterización el análisis por XRD de las muestras C, D y D' se realizó a menor tiempo, es decir a 30 minutos, sin embargo se mantienen intensidades proporcionales en los gráficos.

Los tamaños del cristalito de cada uno de los experimentos se describen en la Tabla 6.1, fueron calculados empleando el método de Size-strain plot (Zak et al., 2010; Prabhu et al., 2014; Sivakami, Dhanuskodi y Karvembu, 2014).

En la Figura 6.12 se puede observar la comparación entre las intensidades de las reflexiones características de la esperada perovskita doble SFMO, en donde se observa distinta intensidad dependiendo de la frecuencia con que el campo magnético es aplicado, en donde se sigue la tendencia pasada donde los experimentos con influencia magnética resultaron con mayor número de conteos cristalográficos. De igual manera la Figura 6.11 muestra una única comparación entre el último experimento donde se parte de una misma solución madre antes del sol-gel y posteriormente se divide en dos síntesis diferentes una con campo magnético pulsante

TABLA 6.2: Reflexiones planares en la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

No	2O	Plano	No	2O	Plano
1	19.198	[1 0 6]	8	55.903	[2 0 24]
2	31.498	[1 1 12]	9	56.476	[3 1 12]
3	31.8	[2 0 0]	10	65.754	[2 2 24]
4	37.415	[2 1 6]	11	66.45	[4 0 0]
5	38.963	[2 0 12]	12	75.3	[3 -3 12]
6	44.703	[0 0 24]	13	75.538	[4 2 0]
7	45.574	[2 2 0]			

aplicado y una con ausencia del mismo, esto para verificar que el efecto de cambio sea atribuido a el campo magnético y no a otro factor externo (diferentes concentraciones, pH, etc). Dichas alteraciones cristalográficas originadas por el campo magnético han sido reportadas con anterioridad para otros materiales (Wang et al., 2009; Zhong et al., 2014) Los resultados demuestran que existe un cambio entre los dos experimentos a pesar de partir de una misma solución con las mismas características físico-químicas, lo que confirma que los cambios son atribuidos a el campo magnético. Esto se ha visto reportado en otros experimentos con materiales diferentes pero bajo la influencia de campo magnético pulsante durante su síntesis (Wang et al., 2009; Zhong et al., 2015), en dichos experimentos se asocia a la influencia magnética pulsante con una alta cristalización del material.

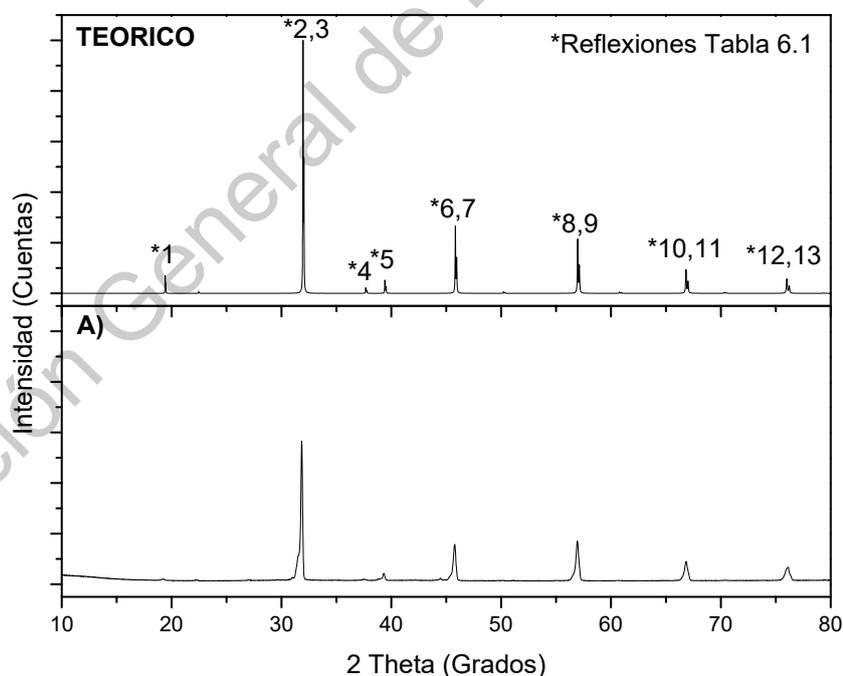


FIGURA 6.6: Digractograma del producto final (Perovskita doble SF-MO) "A" (Testigo)

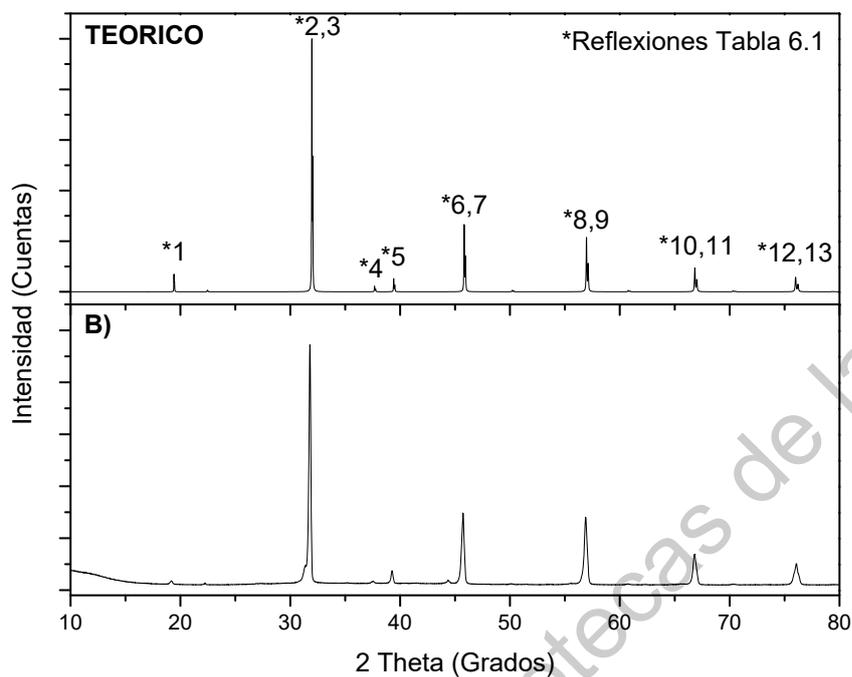


FIGURA 6.7: Digractograma del producto final (Perovskita doble SF-MO) "B", campo magnético a 1000 Hz.

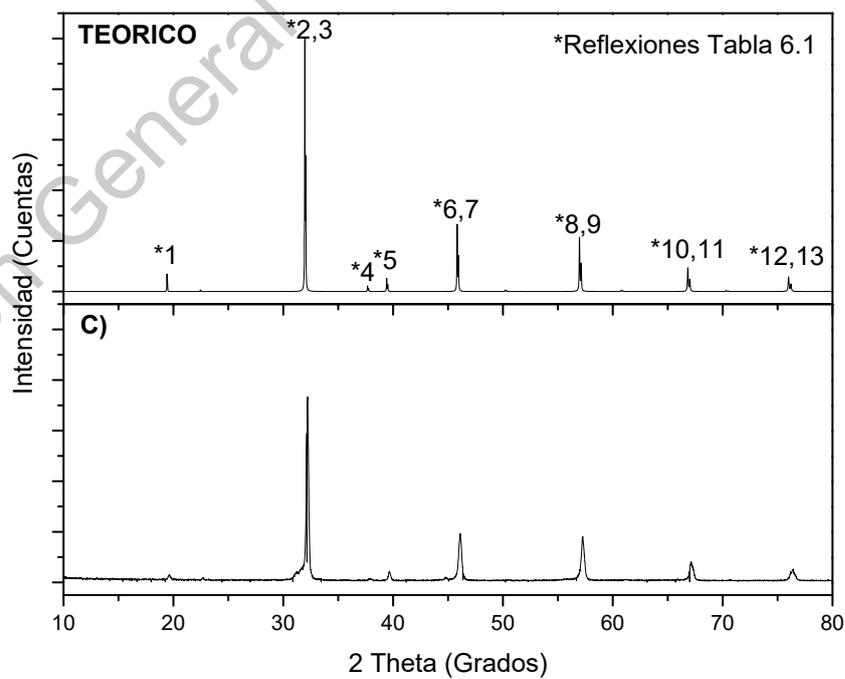


FIGURA 6.8: Digractograma del producto final (Perovskita doble SF-MO) "C", campo magnético a 120 Hz.

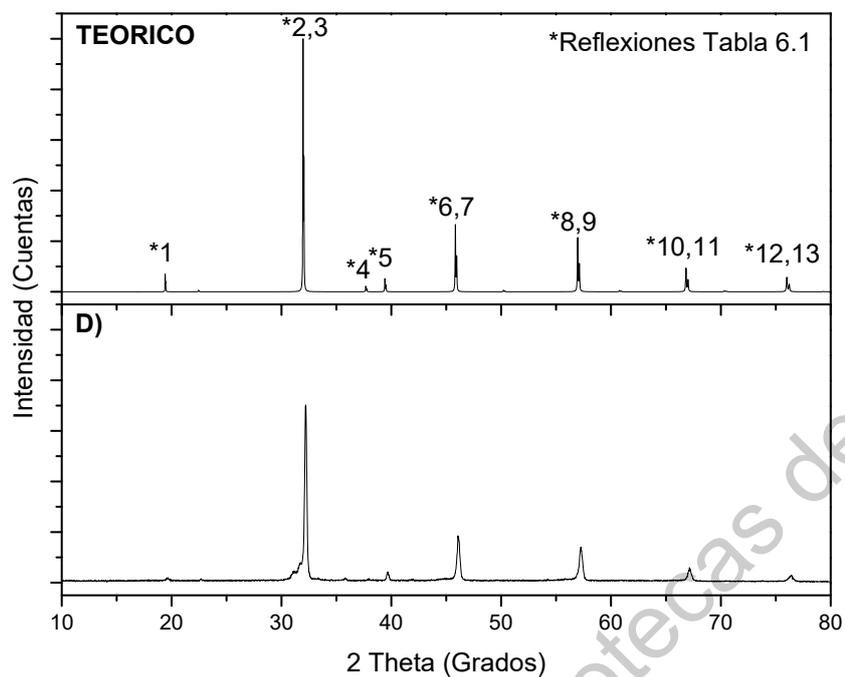


FIGURA 6.9: Digractograma del producto final (Perovskita doble SF-MO) "D", campo magnético a 20 Hz.

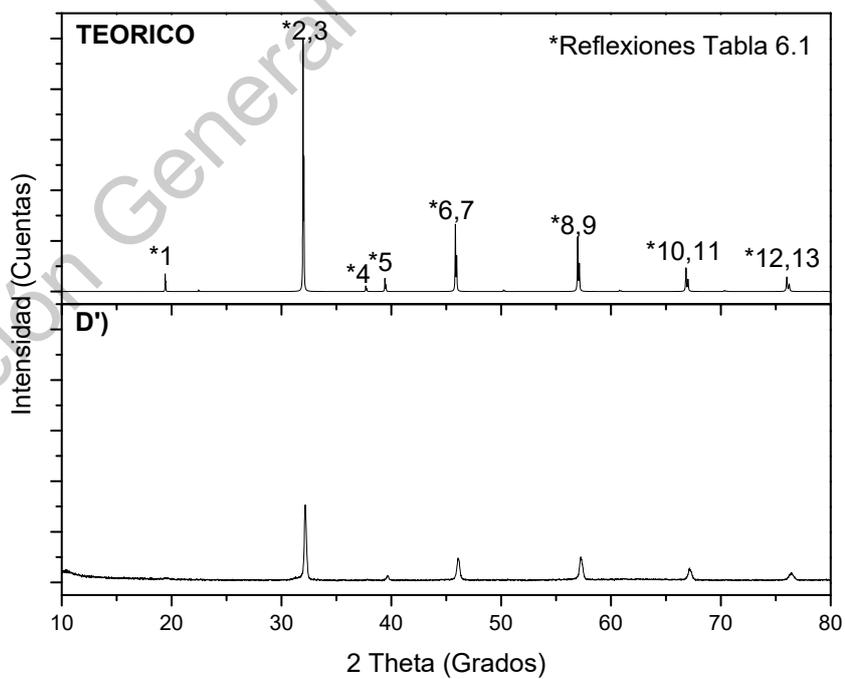


FIGURA 6.10: Digractograma del producto final (Perovskita doble SF-MO) "D'", sin campo magnético.

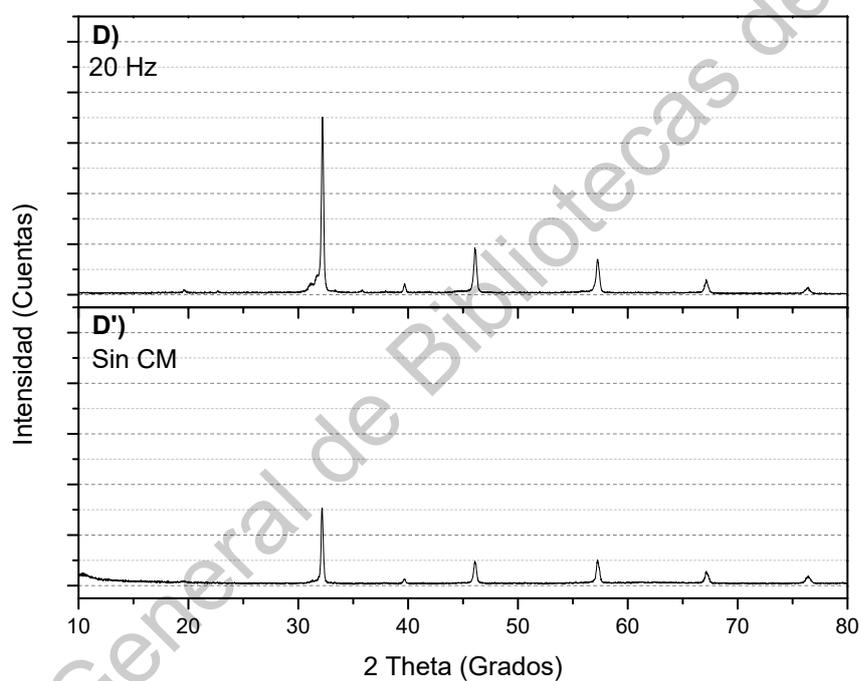


FIGURA 6.11: Comparación de difractogramas de la perovskita doble SFMO en la síntesis D (Campo magnético a 20 Hz) y D' (Sin campo magnético) ambas parten de la misma solución madre

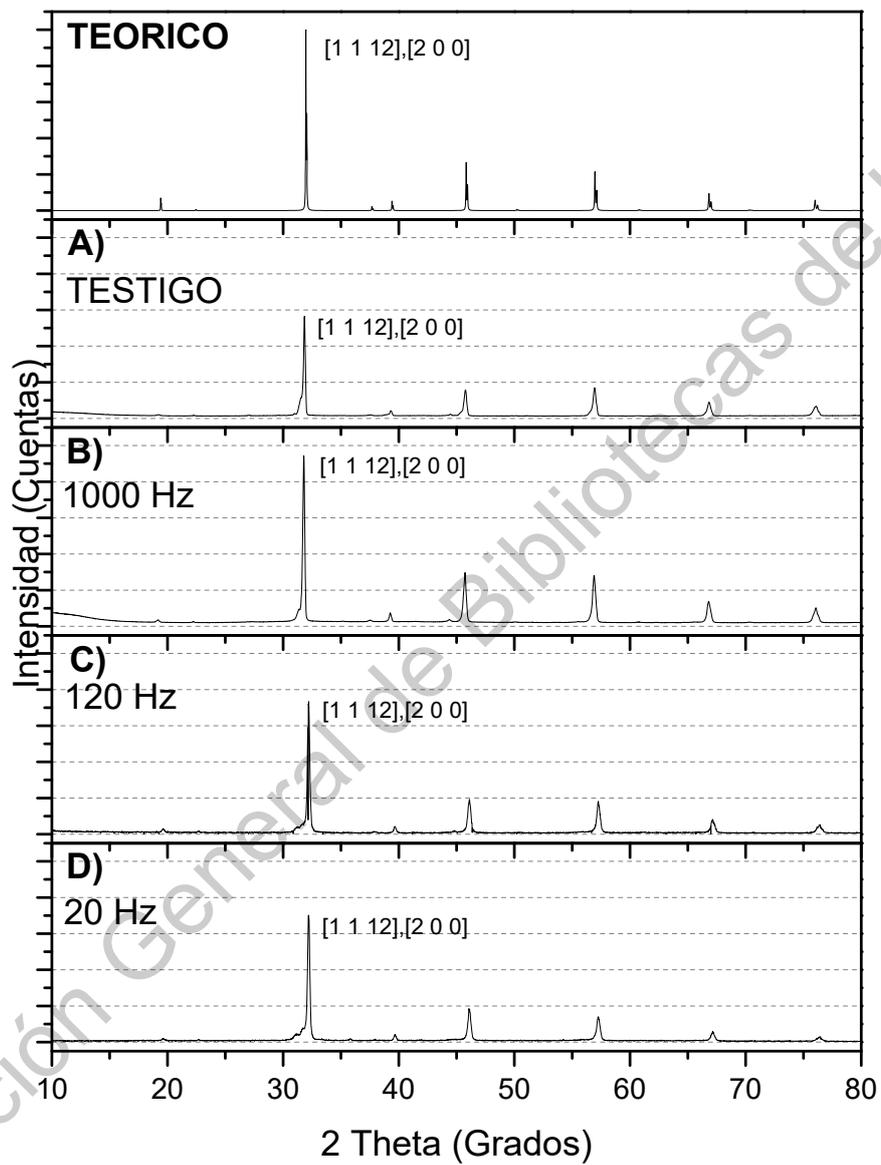


FIGURA 6.12: Comparación de difractogramas de la perovskita doble SFMO en las distintas síntesis frente al difractograma teórico. Inciso A (Sin campo magnético), B (Campo magnético a 1 KHz), C (Campo magnético a 120 Hz) y D (Campo magnético a 20 Hz)

6.2.2. Microscopia electrónica de barrido (FESEM)

En la Figura 6.13 se puede observar las microscopias FESEM por electrones secundarios del experimento "A" (Testigo sin campo magnético). Donde se puede observar aglomerados homogéneos de 3 a 4 micras de tamaño y con morfologías acorde a lo reportado en la literatura (Harnagea, Jurca y Berthet, 2014; Kumar et al., 2019; Cernea et al., 2014; Cernea et al., 2013).

Por otra parte en la Figura 6.14 se pueden observar las microscopias correspondientes a el experimento "B" (Campo magnético a 1000 Hz), se observa una estructura totalmente diferente a lo reportado en síntesis parecidas, donde se presentan morfologías altamente densas y uniformes. El tamaño de los aglomerados cristalinos ronda tamaños de 75 a 200 nm y algunas microporosidades tienen tamaños de alrededor de 20 a 100 nm.

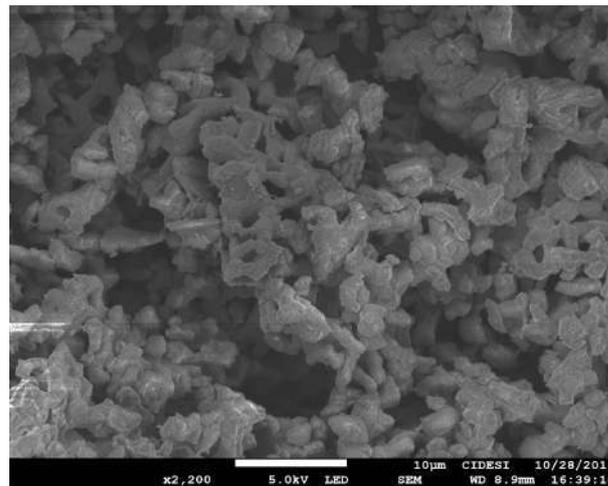
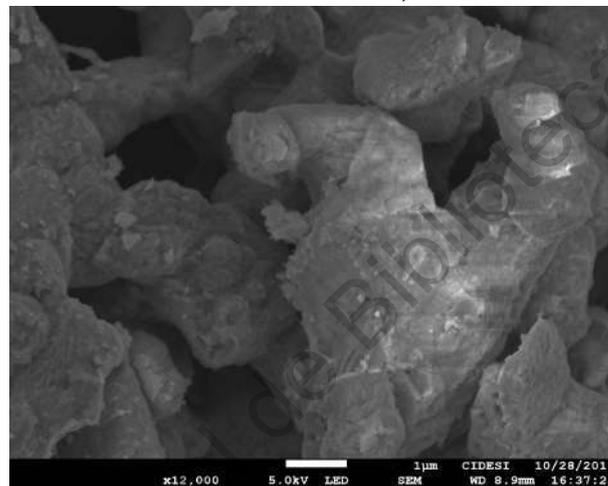
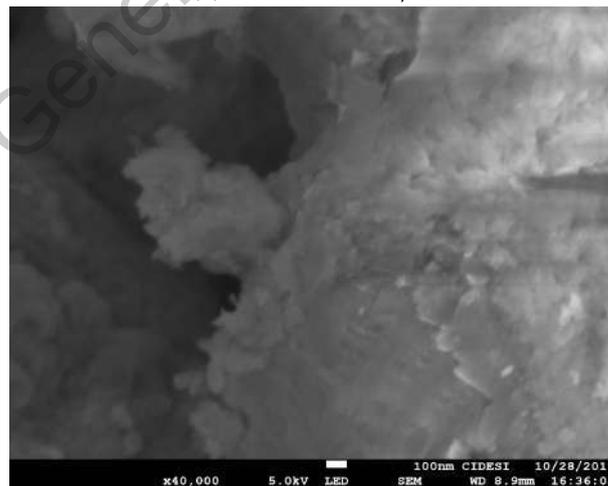
Las micrografías correspondientes al experimento "C" (Campo magnético a 120 Hz) se muestran en la Figura 6.15 donde se percibe una morfología distinta a la reportada, bastante porosa y con conglomerados cristalinos altamente densos. Los aglomerados cristalinos de este experimento tienen tamaños que rondan los 80 a 150 nm, por otra parte el sistema de este experimento cuenta con dos tipos de porosidades, por una parte nanoporosidades con tamaños de 85 a 140 nm y microporosidades de 1 a 1.5 micras de diámetro.

El experimento "D" (Campo magnético a 20 Hz) muestra morfologías bastante parecidas a las convencionales reportadas en la literatura, sin embargo contiene tamaños de partícula reducidos donde se rondan valores de 1.15 a 2 micrometros. Las micrografías de este experimento se muestran en la serie de imágenes de la Figura 6.16.

Se muestra en la Figura 6.17 el análogo al experimento "D", el experimento "D'", en donde se perciben las mismas características que la muestra TESTIGO, ambas fueron sintetizadas en ausencia de campo magnético.

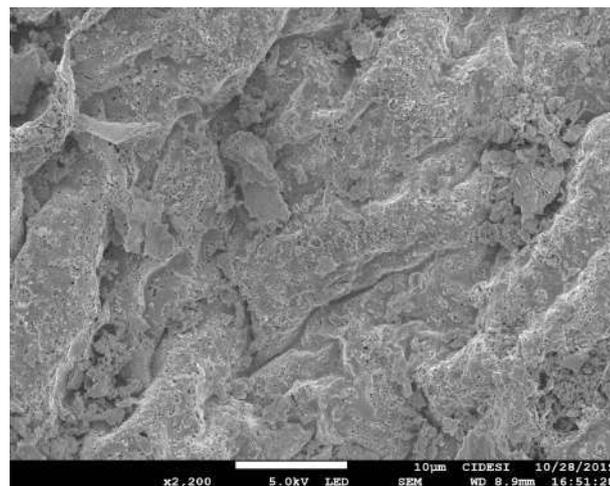
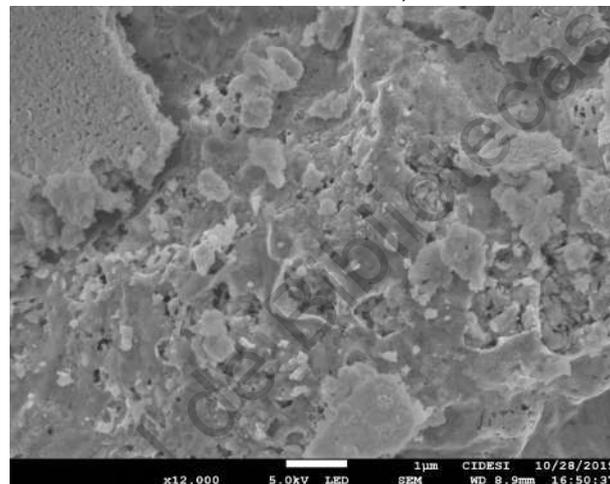
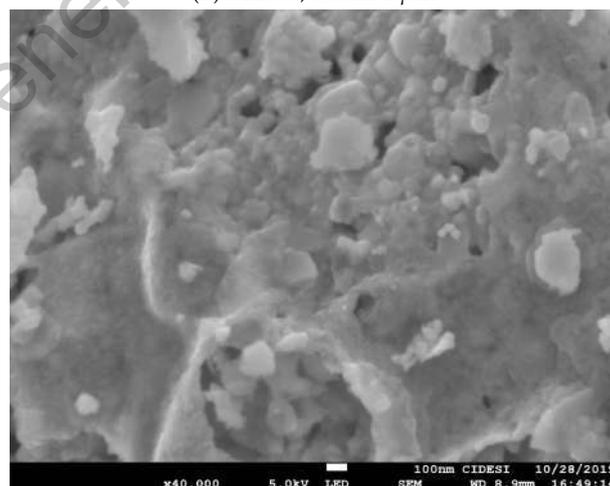
Por ultimo a manera de contraste de los efectos morfologicos causados por las distintas intensidades y frecuencia del campo magnético durante la síntesis. Se presentan la Figura 6.18 y la Figura 6.19. En donde la primera muestra la secuencia de micrografías de los experimentos TESTIGO (Sin campo magnético) y las síntesis influenciadas con campo magnético a 20, 120 y 1000 Hz. En donde se percibe de mejor manera el efecto que tiene el aumento en la frecuencia del campo magnético sobre la compactación estructural del material. Mientras la segunda figura muestra la comparativa entre un experimento convencional sin excitación magnetica durante la síntesis frente a otro con una excitación magnetica a 20 Hz durante la síntesis, en este experimento se trata de contrastar que los efectos son totalmente atribuidos al campo magnético, ya que ambos experimentos parten de la misma solución madre, por lo que se discriminan posibles efectos en la preparación de la solución precursora que pudieran ocasionar diferencias entre ellos.

Se han reportado efectos similares en la microestructura de óxidos metálicos sintetizados bajo la influencia de campos magnéticos pulsantes (Zhong et al., 2015; Rahmana et al., 2009; Zhu et al., 2009; Wang et al., 2009), de igual manera en cristalizaciones de algunas aleaciones o semiconductores magnéticos diluidos (Li et al., 2007; Zhong et al., 2014; Fu y Yang, 2011).

(A) x2200, escala 10 μm (B) x12000, escala 1 μm 

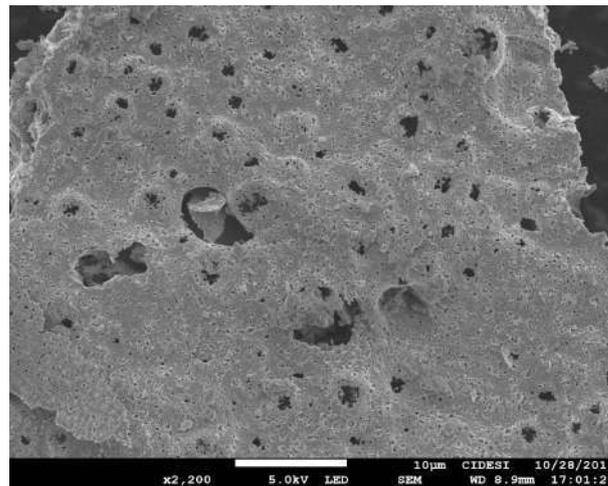
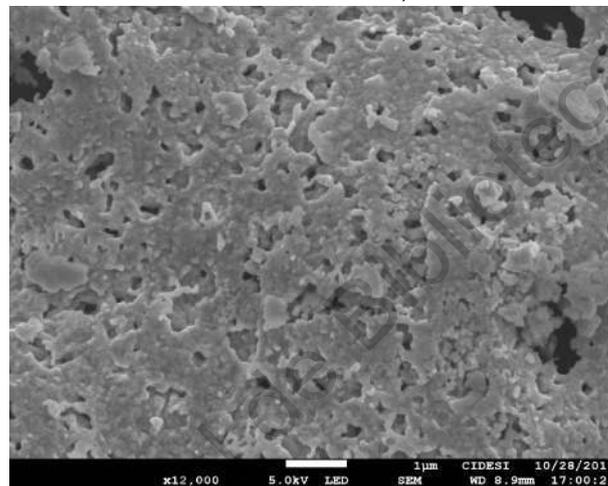
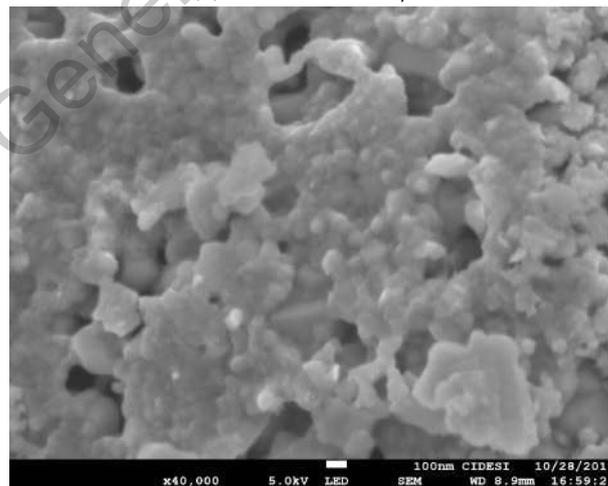
(C) x40000, escala 100 nm

FIGURA 6.13: Microscopías FESEM por electrones secundarios de la perovskita doble SFMO del experimento "A" (Testigo). A) Magnificación de 2200 aumentos, B) Magnificación de 12000 aumentos y C) Magnificación de 40000 aumentos

(A) x2200, escala 10 μm (B) x12000, escala 1 μm 

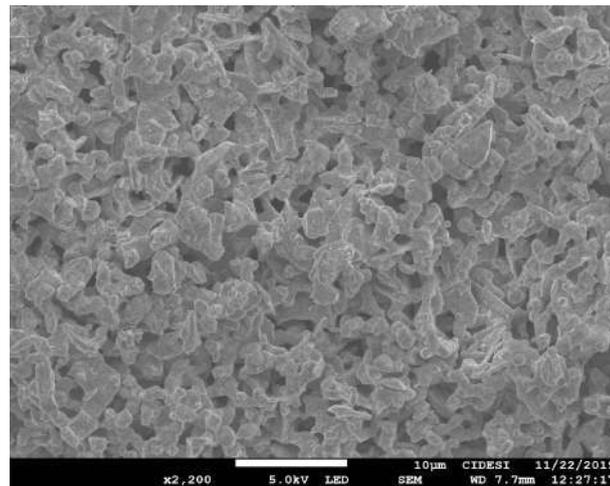
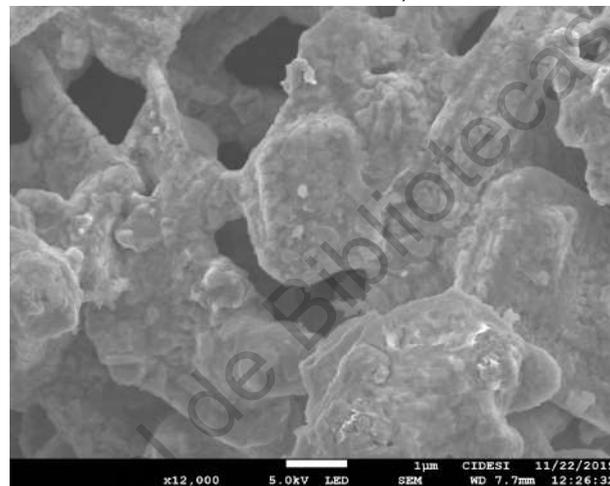
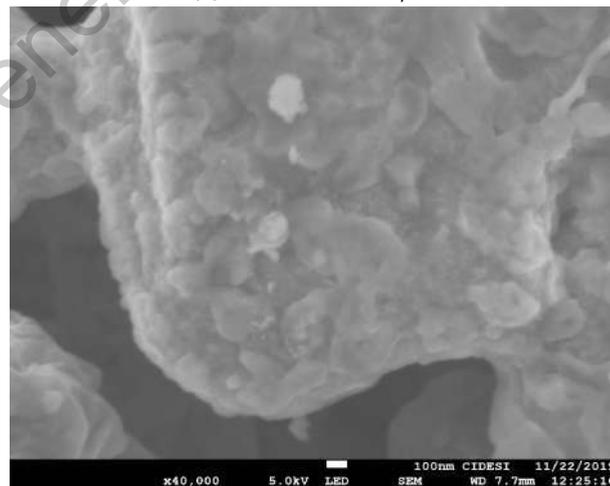
(C) x40000, escala 100 nm

FIGURA 6.14: Microscopías FESEM por electrones secundarios de la perovskita doble SFMO del experimento "B" (Campo magnético a 1000 Hz). A) Magnificación de 2200 aumentos, B) Magnificación de 12000 aumentos y C) Magnificación de 40000 aumentos

(A) x2200, escala 10 μm (B) x12000, escala 1 μm 

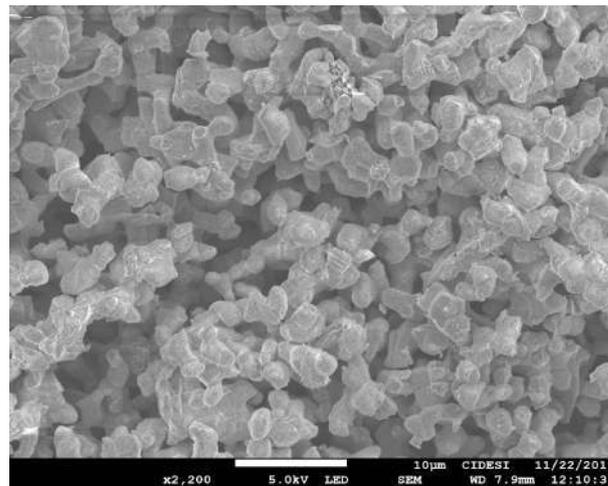
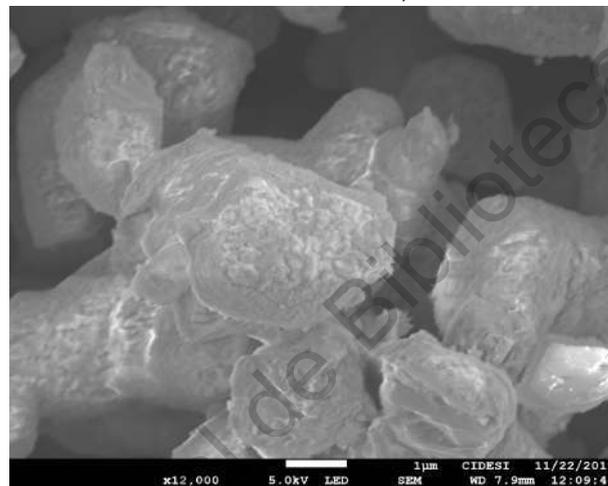
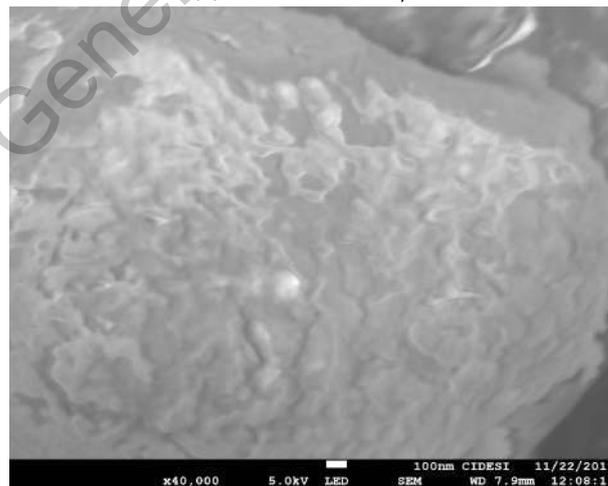
(C) x40000, escala 100 nm

FIGURA 6.15: Microscopías FESEM por electrones secundarios de la perovskita doble SFMO del experimento "C" (Campo magnético a 120 Hz). A) Magnificación de 2200 aumentos, B) Magnificación de 12000 aumentos y C) Magnificación de 40000 aumentos

(A) x2200, escala 10 μm (B) x12000, escala 1 μm 

(C) x40000, escala 100 nm

FIGURA 6.16: Microscopías FESEM por electrones secundarios de la perovskita doble SFMO del experimento "D" (Campo magnético a 20 Hz). A) Magnificación de 2200 aumentos, B) Magnificación de 12000 aumentos y C) Magnificación de 40000 aumentos

(A) x2200, escala 10 μm (B) x12000, escala 1 μm 

(C) x40000, escala 100 nm

FIGURA 6.17: Microscopías FESEM por electrones secundarios de la perovskita doble SFMO del experimento "D" (Sin campo magnético). A) Magnificación de 2200 aumentos, B) Magnificación de 12000 aumentos y C) Magnificación de 40000 aumentos

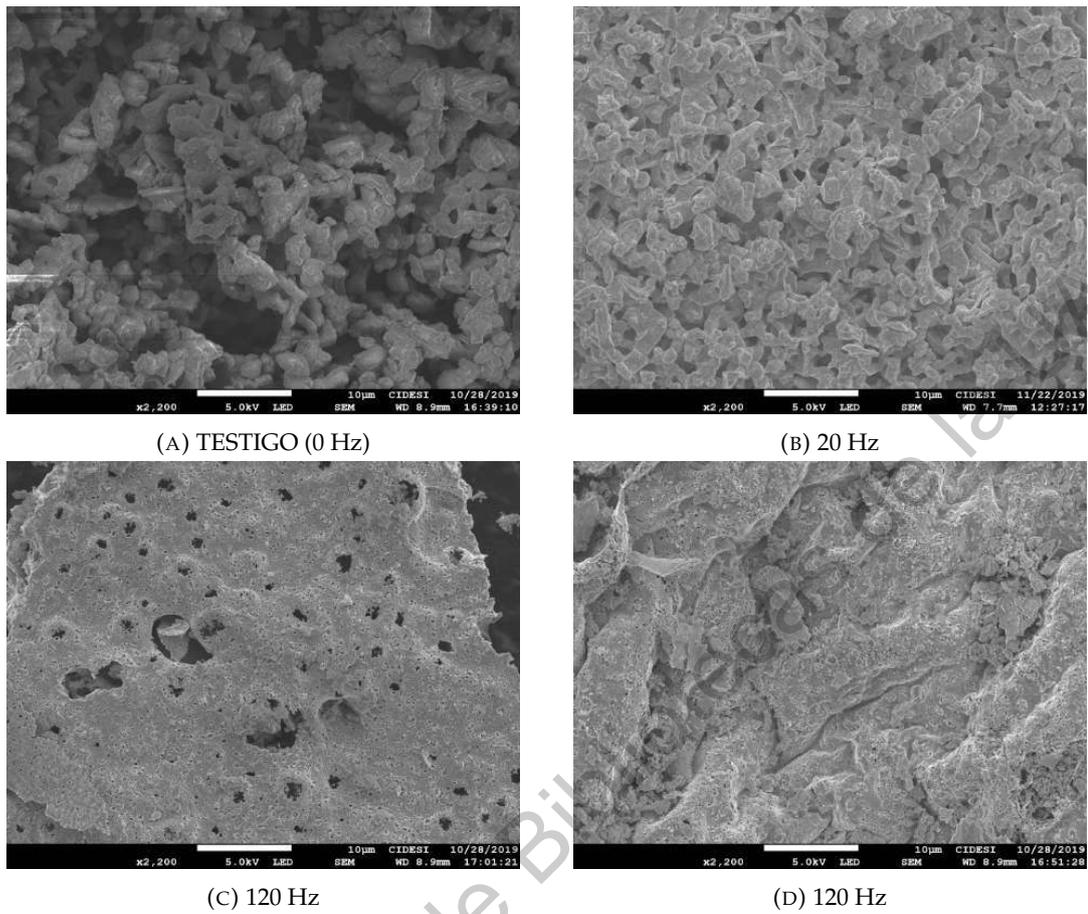


FIGURA 6.18: Comparativa del efecto del campo magnético en la morfología de la perovskita doble SFMO. Magnificación a 2200 aumentos.

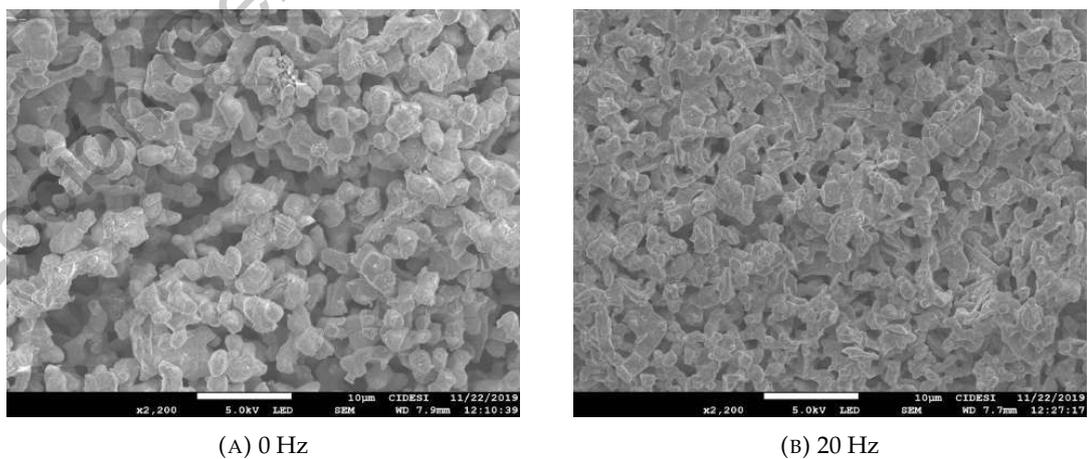


FIGURA 6.19: Comparativa del efecto del campo magnético en la morfología de la perovskita doble SFMO, en los experimentos D (inciso a) y D' (inciso b) donde ambos parten de una solución madre. Magnificación a 2200 aumentos.

6.2.3. Fluorescencia de rayos por energía dispersiva (EDS)

En la Figura 6.20 se muestran la distribución elemental de Fe, Sr y Mo en la microestructura del sistema SFMO del experimento A (Sin campo magnético). En la Figura 6.20b se muestra la dispersión mezclada de todos los elementos mientras que en la Figura 6.20c se muestran distribuciones individuales. Se perciben algunas zonas con densidades de hierro concentradas, indicadas de color rojo en la Figura 6.20c mientras que los otros elementos se muestran bien distribuidos.

Las distribuciones elementales del experimento B están representadas por la Figura 6.21, donde la Figura 6.21b muestra la dispersión mezclada de Fe, Mo y Sr, mientras que la 6.21c muestra cada uno de los elementos de manera individual. Los 3 elementos del sistema se muestran bien distribuidos a lo largo de la microestructura.

De igual manera se muestran las distintas distribuciones elementales para el experimento C, en donde la Figura 6.22b muestra la distribución mezclada de los elementos. Por otra parte la Figura 6.22c nos indica la densidad en la distribución de los elementos sobre las distintas zonas de la muestra, se perciben áreas con mayor concentración elemental posiblemente debido algún relieve sobre la superficie.

Las Figuras 6.23 y 6.24 muestran las distribuciones elementales de los experimentos paralelos antes descritos, donde comparando los incisos C de las figuras se perciben zonas con aglomerados elementales de hierro en el caso del experimento D'. Estos resultados y los descritos anteriormente ayudan a denotar que la presencia de campos magnéticos pulsantes además de generar efectos en la cristalinidad del sistema mejora la distribución elemental.

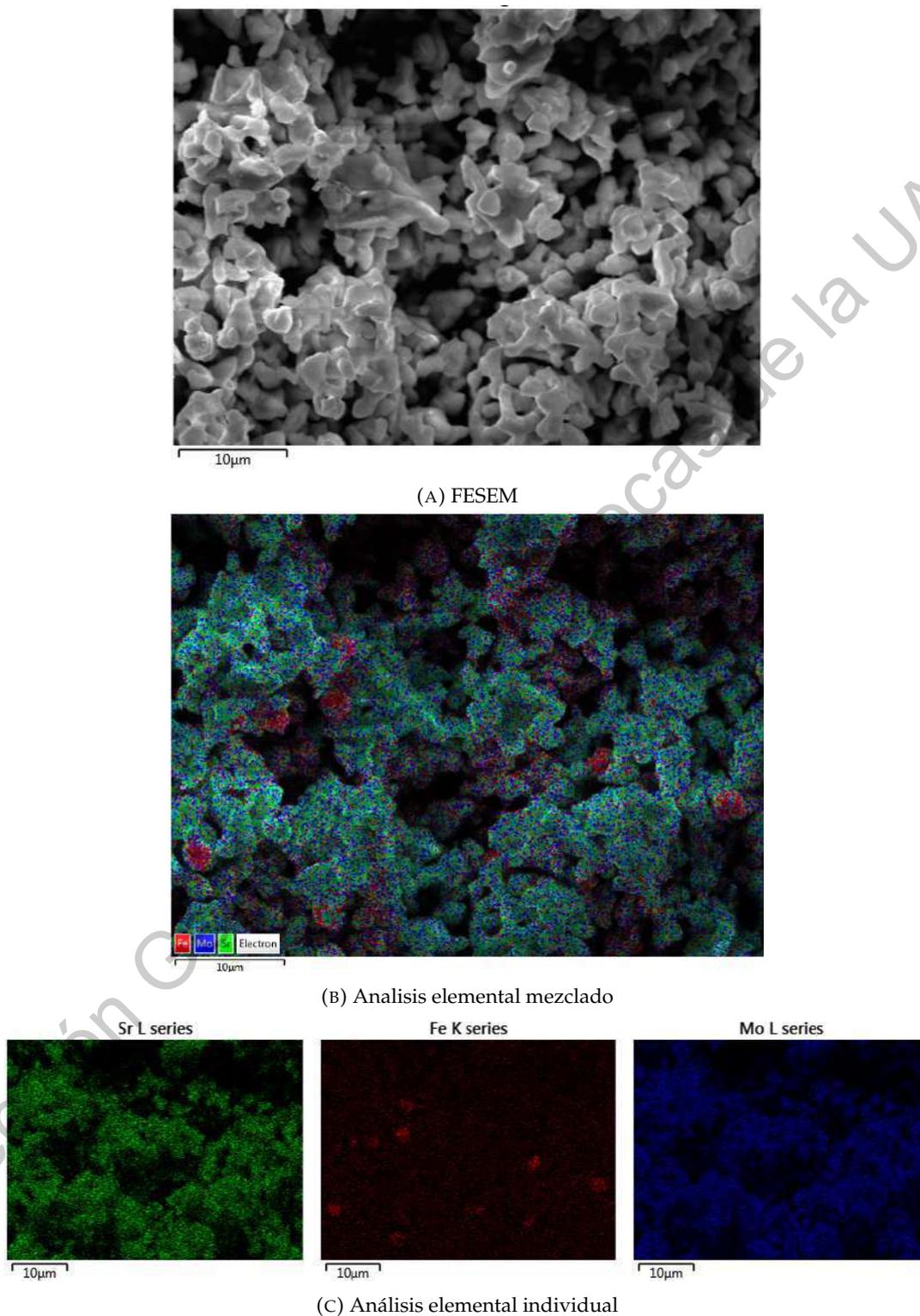
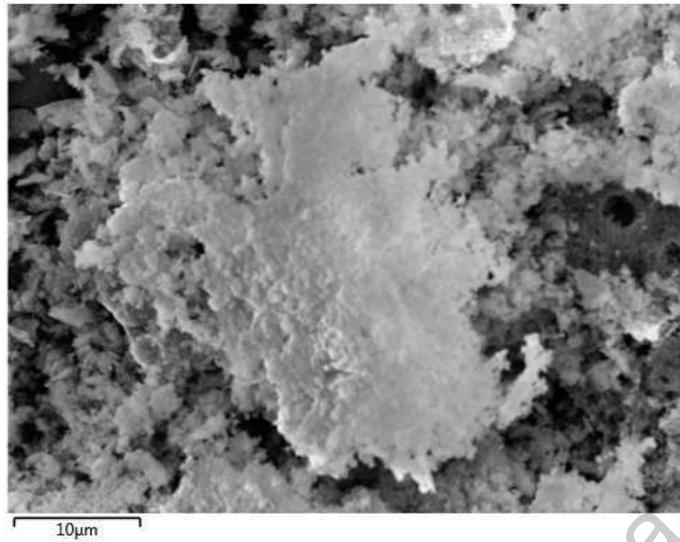
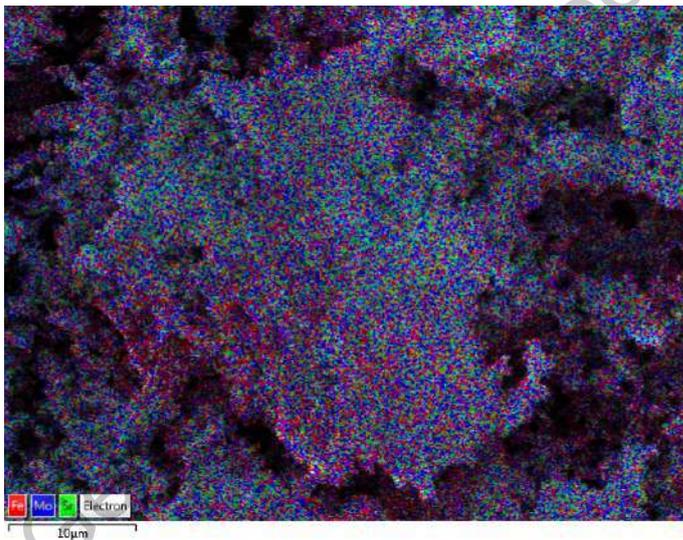


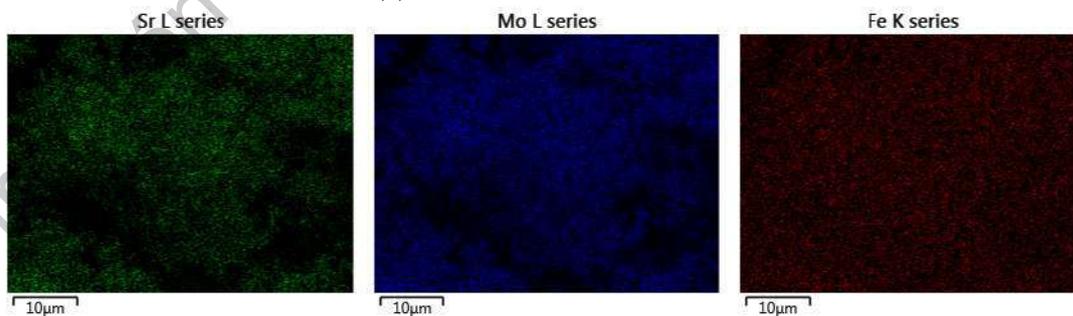
FIGURA 6.20: Microscopías de análisis elemental EDS de la perovskita doble SFMO del experimento "A" (Testigo)



(A) FESEM



(B) Analisis elemental mezclado



(C) Análisis elemental individual

FIGURA 6.21: Microscopias de análisis elemental EDS de la perovskita doble SFMO del experimento "B" (Campo magnético a 1000 Hz)

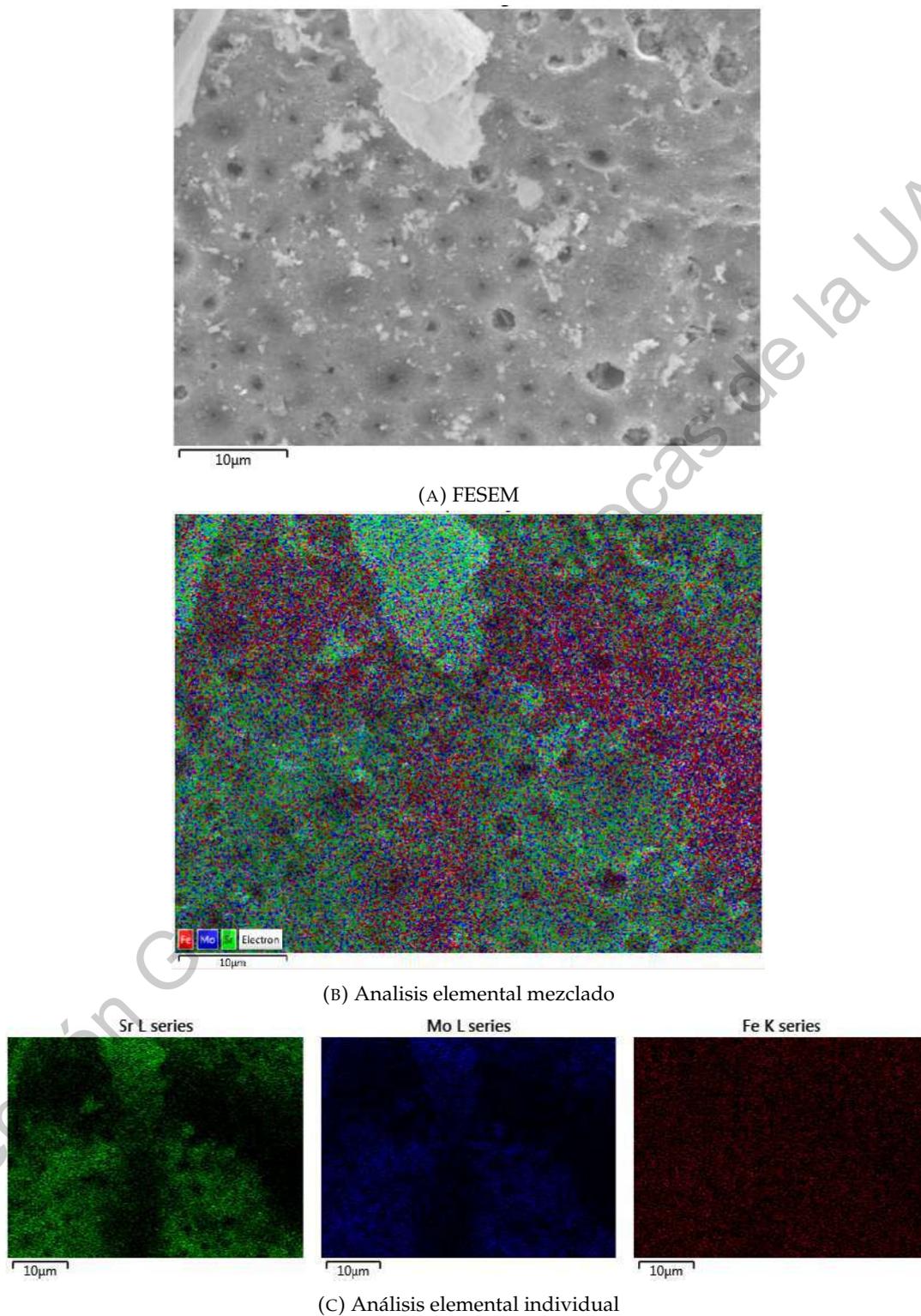
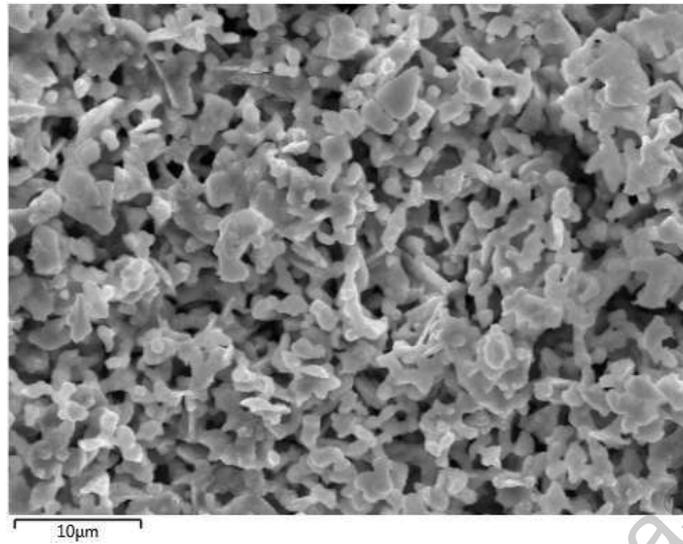
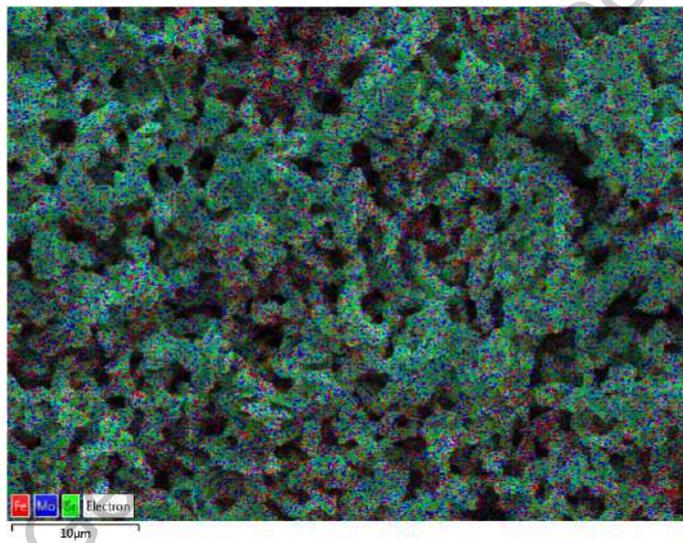


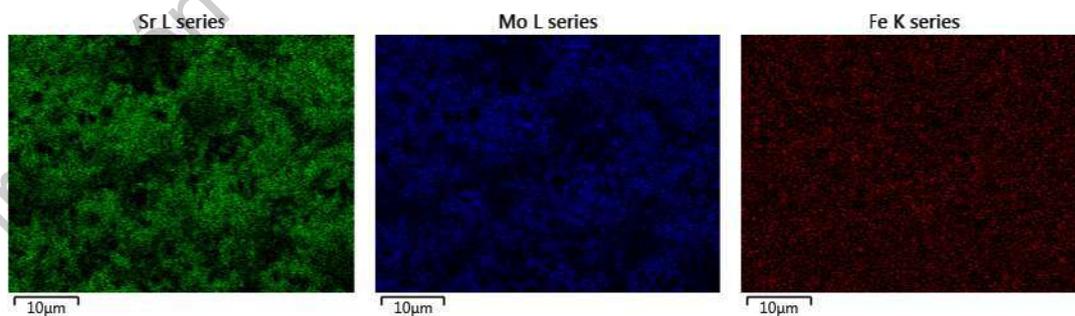
FIGURA 6.22: Microscopias de análisis elemental EDS de la perovskita doble SFMO del experimento "C" (Campo magnético a 120 Hz)



(A) FESEM



(B) Analisis elemental mezclado



(C) Análisis elemental individual

FIGURA 6.23: Microscopias de análisis elemental EDS de la perovskita doble SFMO del experimento "D" (Campo magnético a 20 Hz)

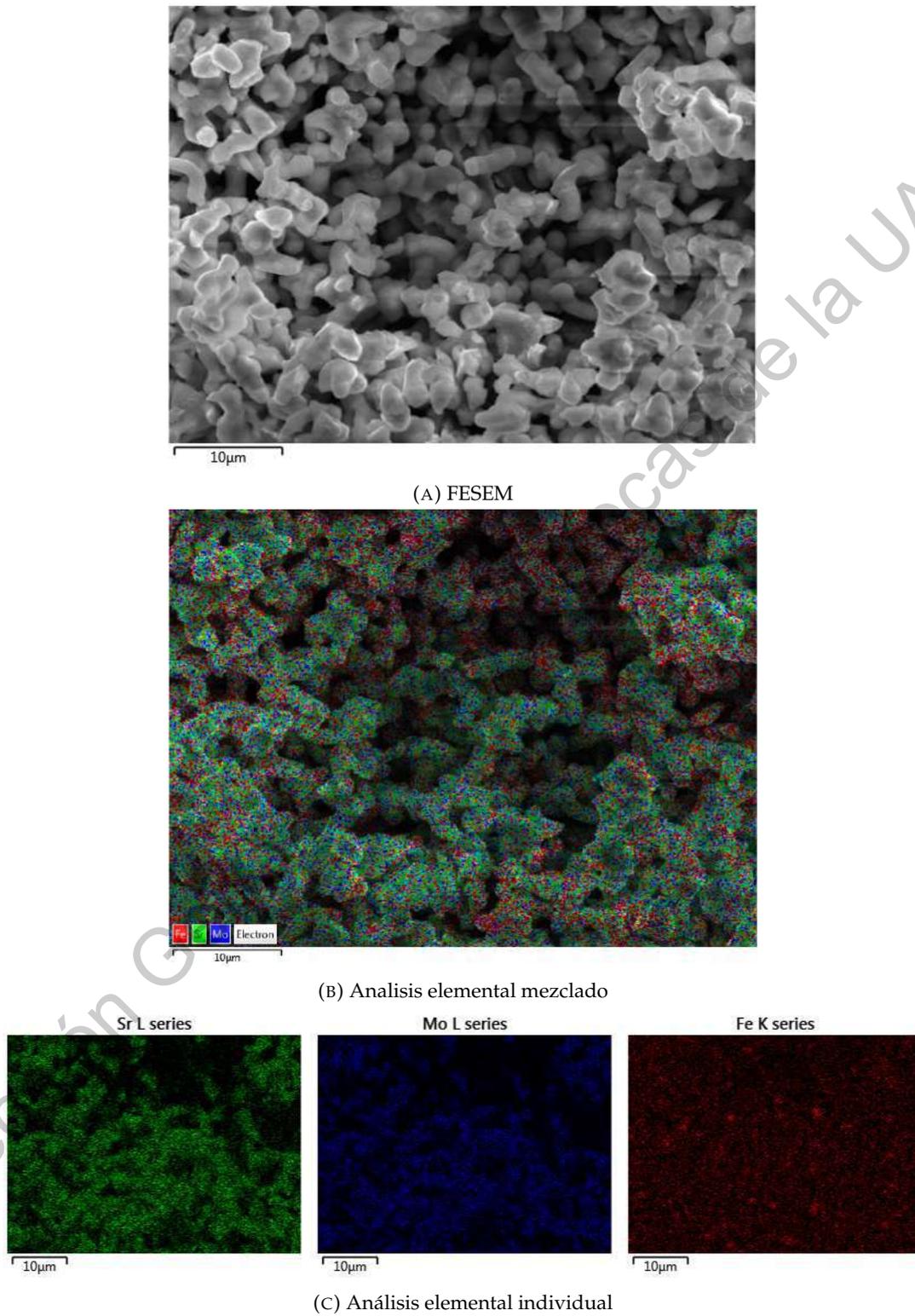


FIGURA 6.24: Microscopias de análisis elemental EDS de la perovskita doble SFMO del experimento "D'" (Sin campo magnético)

Capítulo 7

Conclusiones

7.1. Síntesis de precursores $SrMoO_4$ y $SrFeO_2$

Las perovskitas simples $SrMoO_4$ y $SrFeO_2$ de acuerdo a la literatura (Cernea et al., 2014; Cernea et al., 2013; Valenzuela et al., 2014; «Síntesis y características estructurales de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 ») son los dos compuestos base para la generación de la perovskita doble Sr_2FeMoO_6 . Analizando las figuras discutidas en la sección 6.1.1 se observa la presencia de estos compuestos después de la calcinación, además de la ausencia de otros compuestos no deseados como óxidos o fases de Sr o Mo diferentes, lo que denota que la síntesis de sol-gel empleando citratos metálicos fue exitosa y parece ser una opción viable, más controlada y menos costosa que los métodos convencionales de síntesis por estado sólido. Cabe mencionar que el control del pH a 4 durante la gelación fue un factor determinante para evitar la generación de óxidos metálicos en el producto.

7.1.1. Efectos del campo magnético en los precursores

Por otra parte, analizando las reflexiones de los planos cristalinos en los difractogramas discutidos en la sección 6.1.1 (Figura 6.5), en los experimentos sometidos a campo magnético durante la síntesis se observan incrementos en la intensidad de las principales reflexiones de las perovskitas precursoras, además de mostrarse incrementos más notorios en los experimentos sometidos a una mayor frecuencia magnética. Por tanto, el campo magnético es capaz de modificar el proceso de sol-gel, generando compuestos más cristalinos dependiendo de la intensidad y frecuencia magnética aplicada. Sin embargo, más estudios tienen que hacerse para lograr caracterizar completamente los efectos puntuales sobre la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 y su síntesis.

7.2. Perovskita doble Sr_2FeMoO_6

Tomando en cuenta los resultados positivos en la generación de la perovskita doble Sr_2FeMoO_6 discutidos en la Sección 6.2.1. La síntesis simultánea de las fases precursoras $SrMoO_4$ y $SrFeO_2$ por el método de sol-gel por citratos metálicos

ayudo a tener un gel con una red porosa, interconectada y con una distribución homogénea de los precursores. Lo que posteriormente ayudo a tener una reducción completa de los mismos y la ausencia de fases parásitas o fases sin reaccionar en el producto final. Lo que aporta más peso a la conclusión de que el método de sol-gel por citratos metálicos parece ser una opción eficaz para la generación de la perovskita doble SFMO.

7.2.1. Efectos del campo magnético en la perovskita SFMO

Cristalinos

Las repercusiones cristalinas anteriormente generadas por el campo magnético en las fases precursoras, tuvieron un efecto parecido en la cristalinidad del producto final (Perovskita doble SFMO). Ya que los experimentos que tuvieron influencia magnética durante el proceso de gelación tuvieron incrementos en sus intensidades cristalográficas, lo que denotó que la perovskita doble tiene arreglos cristalinos más uniformes. Por otra parte, al igual que en las perovskitas precursoras, entre mayor fue la frecuencia aplicada durante la síntesis mayor fue el incremento en sus reflexiones cristalinas. Los tamaños de cristalito en cada uno de los experimentos denotan reducción de tamaño en comparación con la síntesis convencional en ausencia de campo magnético, además de verse una mayor reducción en los experimentos tratados a frecuencias magnéticas bajas.

Por tanto, se puede decir que la influencia magnética durante la síntesis tiene efectos positivos sobre la calidad cristalina del sistema, al igual que la frecuencia con la que es efectuado el campo magnético, la cual juega un papel importante en la reducción del tamaño del cristalito.

Morfológicos

La morfología observada en las muestras que estuvieron bajo influencia magnética en la síntesis presenta diferencias considerables con respecto a las muestras sintetizadas por procesos convencionales. Entre los efectos que se observan, está un aumento en la densidad y uniformidad del material en las muestras influenciadas magnéticamente, al igual que una reducción en el tamaño de partícula, otro de los efectos fue la reducción del tamaño de poro pasando de porosidades macroscópicas a micro y nanoporosidades dependiendo de la frecuencia magnética a la que fue influenciada la síntesis. Por lo que el campo magnético parece ser una buena opción para reducir el tamaño tanto de partícula como de porosidades, además de aumentar la calidad cristalina del material.

Distribución elemental

Uno de los principales problemas que se tienen al fabricar materiales complejos como la perovskita doble SFMO, es el desorden catiónico y la conglomeración

de elementos como el hierro. Basándonos en las micrografías EDS de los experimentos discutidos en la sección 6.2.3, el campo magnético influyó una mayor distribución elemental y suprimió visiblemente los conglomerados de hierro a lo largo del material en comparación de la síntesis por sol-gel convencional sin influencia magnética.

Finalmente se puede concluir que la síntesis por sol-gel empleando citratos metálicos y bajo la influencia de campo magnético pulsante, controla y guía la síntesis de los precursores mejorando la distribución elemental alrededor del gel, lo que posteriormente origina una perovskita doble SFMO pura, altamente cristalina, más densa, con tamaños de partícula reducidos, tamaños de poro micrométricos o nanométricos y tamaños de cristalito reducidos dependiendo de la frecuencia con la que se influencié la síntesis. Lo que denota una mejora en el proceso de síntesis y un paso más cercano a obtener la perovskita ideal que a atraído tanto interés tecnológico. Sin embargo, más estudios tienen que hacerse para lograr caracterizar completamente los efectos puntuales que genera una síntesis asistida por campo magnético pulsante sobre la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 .

Dirección General de Bibliotecas UNAM

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Apéndice A

Diseño y fabricación del sistema generador de campo magnético pulsante

El diseño del sistemas descrito en esta sección fue desarrollado bajo el equipo de trabajo dirigido por el Dr. Domingo Mendiola Santibañez de la facultad de ingeniería en la UAQ. En dicho equipo me desempeñe en el área de implementación, diseño de circuitos impresos y fabricación de los circuitos controladores y electrónica de potencia.

A.1. Sistema generador de campo magnético pulsante

El sistema de generación de campo magnético que se empleo en este trabajo de investigación es un sistema generador de campo magnético pulsante, es decir un campo magnético que no es constante durante un periodo de tiempo, dicho sistema cuenta con la posibilidad de variar sus frecuencias de trabajo por medio de una fuente externa de la señal pulsada o en otras palabras un generador de señales. A continuación se describen las principales partes que componen al sistema en cuestión.

A.1.1. Toroide tipo Rodin

El sistema de generación de campo magnético es un toroide del tipo Rodin o también conocido como toroide de vórtice o enredado (twisted). Debido a su arreglo geométrico y su arreglo eléctrico, dicho toroide se caracteriza por generar un vórtice con sus líneas de campo magnético, al relacionar las leyes de Biot-Savart, las cuales concentran su intensidad en el centro del mismo como se muestra en las Figura A.1, dicha configuración nos permite colocar un recipiente en el centro del mismo en donde se encontrara una intensidad magnética orientada y concentrada. El toroide en cuestión fue fabricado usando cable trenzado para optimizar el flujo de corriente y el trabajo a frecuencias altas. El toroide empleado se muestra en la Figura A.2.

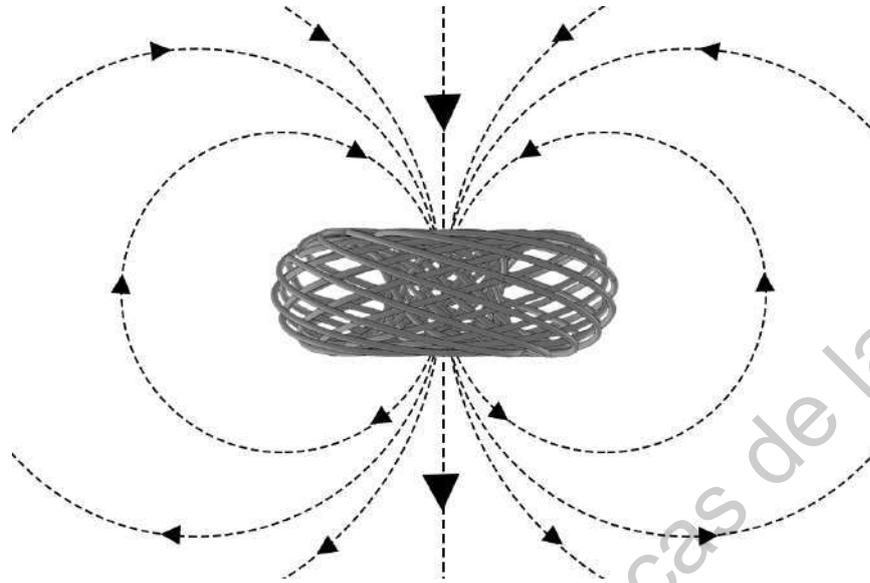


FIGURA A.1: Representación básica de las líneas de campo externas en una bobina de Rodin



FIGURA A.2: Toride de vortice o Rodín empleado en la síntesis de la perovskita SMFO

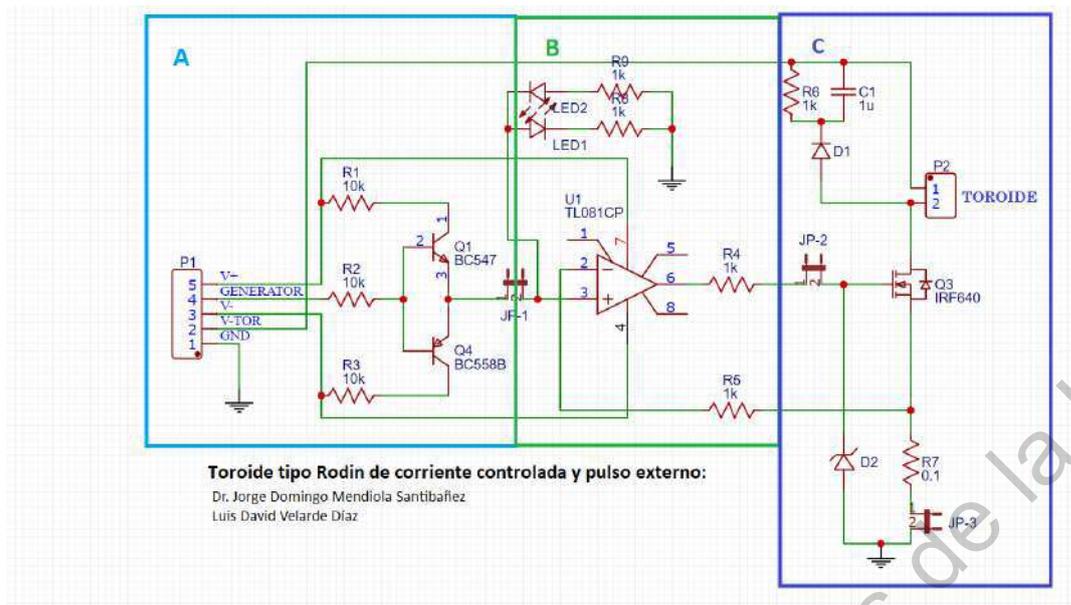


FIGURA A.3: Circuito electrónico para Toroide tipo Rodin de corriente controlada y pulso externo

A.1.2. Fuente de alimentación

La alimentación del sistema de generación de campo magnético y sus partes consta de una fuente conmutada de voltaje directo de un computador de escritorio, que suministra los voltajes tanto de la etapa de potencia del sistema como la parte de control del mismo.

A.1.3. Electrónica: Sistema de control y electrónica de potencia

La etapa de control consta de un sistema conmutación de una señal cuadrada externa proveniente de un generador de funciones o circuito afín, esto nos permite trabajar con distintas señales de frecuencia dependiendo la señal de entrada, el sistema de electrónico integra un control de corriente que limita el flujo de la misma por seguridad, al igual que amplifica la señal y por medio de circuitos de potencia alimenta y protege al sistema de generación de campo magnético.

Tomando en cuenta el circuito de la Figura A.3

- El Bloque A está diseñado para amplificar una señal externa pulsante del tipo cuadrada, como la proveniente de un microcontrolador o un generador de funciones. Dicho sistema consta de un arreglo de transistores complementarios, lo que nos permite capturar los dos tipos de flanco de la señal de entrada (positivo y negativo) esto nos ayuda en etapas posteriores a evitar posibles offsets positivos en la señal que perjudiquen el trabajo óptimo de la etapa de potencia.
- El Bloque B consta de un amplificador operacional que por medio de retroalimentaciones del consumo puede controlar la corriente que fluye por la etapa de potencia, esto con el fin de salvaguardar la integridad del sistema y sobre todo la de los usuarios que operen el equipo.



FIGURA A.4: Partes del sistema generador de campo magnético pulsante

- Finalmente el Bloque C es el bloque de potencia, en donde la señal proveniente de etapas anteriores activa con la misma frecuencia al mosfet encargado de suministrar la energía adecuada para generar la inducción magnética en el toroide. Dicho bloque además se encarga de descargar al sistema cuando esta fuera de funcionamiento gracias a un circuito de descarga RLC de alta frecuencia, el sistema también integra arreglos de diodos rectificadores y zener para protegerlo de sobrecargas y corrientes de retorno.

Cada una de las etapas tiene un punto de diagnostico (jumper), indicados con las siglas JP-n en la Figura A.3, los cuales nos permiten seccionar el circuito y evaluar cada una de sus etapas, al igual que limitar el funcionamiento de alguna de ellas. El circuito consta de 5 pines de entrada, indicados con las siglas P1 en la figura 2, en donde dos de ellos alimentan la etapa de control análogo y digital del sistema a 5v simétricos (V+ y V-), uno de los pines es el encargado de adquirir la señal externa de pulsos (GENERADOR), otro de los pines es el encargado de suministrar el voltaje y corriente para alimentar al sistema de generación de campo magnético (V-TOR) y finalmente el ultimo de los pines es la tierra común del sistema (GND). De igual manera el sistema cuenta con dos pines de salida, indicados con la sigla P2 en la Figura 2, en donde se conecta al toroide generador de campo magnético. Este sistema de generación de campo magnético no cuenta con ninguna interfaz gráfica y los únicos elementos en donde los usuarios intervienen es en el botón de encendido y en colocar las puntas del sistema generador de señales en los bornes externos.

Bibliografía

- Aguilar, Guadalupe Valverde (2018). «Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research». En: DOI: [10.5772/intechopen.82487](https://doi.org/10.5772/intechopen.82487).
- Ahniyaz, Anwar, Yasuhiro Sakamoto y Lennart Bergström (2007). «Magnetic field-induced assembly of oriented superlattices from maghemite nanocubes». En: DOI: [10.1073/pnas.0704210104](https://doi.org/10.1073/pnas.0704210104).
- A.Szczęś, E.Chibowski, L.Holysz y P.Rafalski (2011). «Effects of static magnetic field on water at kinetic condition». En: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. DOI: [10.1016/j.cep.2010.12.005](https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.12.005).
- Bakar, Nur Izzati Abu, Sheela Chandren, Nursyafreena Attan, Leaw Wai Loon y Hadi Nur (2007). «Effect of magnetic field on the synthesis of well-aligned TiO_2 – 5CB by sol-gel method». En: DOI: [10.11113/mjfas.v13n4.889](https://doi.org/10.11113/mjfas.v13n4.889).
- Baraket, L. y A. Ghorbel (1998). «Control preparation of aluminium chromium mixed oxides by Sol-Gel process». En: *Studies in Surface Science and Catalysis*. DOI: [10.1016/S0167-2991\(98\)80233-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80233-4).
- Cernea, M., F.Vasiliu, C.Bartha, C.Plapcianu e I.Mercioniu (2014). «Characterization of ferromagnetic double perovskite Sr_2FeMoO_6 prepared by various methods». En: *CeramicsInternational*. DOI: [10.1016/j.ceramint.2014.03.142](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.142).
- Cernea, M., F. Vasiliu, C. Plapcianu, C. Bartha, I. Mercioniu, I. Pasuk, R. Lowndes, R. Trusca, G.V. Aldica y L. Pintilie (2013). «Preparation by sol-gel and solid state reaction methods and properties investigation of double perovskite Sr_2FeMoO_6 ». En: *Journal of the European Ceramic Society* 33. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.026](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.026).
- Danks, A. E., S. R. Hall y Z. Schnepf (2016). «The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis». En: *Materials Horizons*. DOI: [10.1039/c5mh00260e](https://doi.org/10.1039/c5mh00260e).
- Dimitriev, Y., Y. Ivanova y R. Iordanova (2008). «HISTORY OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY (REVIEW)». En: *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*.
- Dinia, A., J. Venuat, S. Colis y G. Pourroy (2004). «Elaboration and characterization of the Sr_2FeMoO_6 double perovskite». En: *Catalysis Today*. DOI: [10.1016/j.cattod.2003.12.019](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.12.019).
- Esmailnezhad, Ehsan, Hyoung Jin Choi, Mahin Schaffie, Mostafa Gholizadeh y Mohammad Ranjbar (2017). «Characteristics and applications of magnetized water as a green technology». En: *Journal of Cleaner Production*. DOI: [10.1016/j.jclepro.2017.05.166](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.166).
- Friedrich, J. (2016). «Methods for Bulk Growth of Inorganic Crystals: Crystal Growth». En: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. DOI: [10.1016/B978-0-12-803581-8.01010-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.01010-9).
- Fu, J.W. e Y.S. Yang (2011). «Microstructure and mechanical properties of Mg–Al–Zn alloy under a low-voltage pulsed magnetic field». En: DOI: [10.1016/j.matlet.2011.09.021](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.09.021).

- G.Rao, Bolla, Deboshree, Mukherjee y Benjaram M.Reddy (2017). «Novel approaches for preparation of nanoparticles». En: *Nanostructures for Novel Therapy*, págs. 1-36. DOI: [10.1016/B978-0-323-46142-9.00001-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46142-9.00001-3).
- Gubbi, J., R. Buyya, S. Marusic y M. Palaniswami (2013). «Internet of Things (IoT): A vision, architectural elements, and future directions. Future Generation Computer Systems». En: *Review of Scientific Instruments*, 1645–1660. DOI: [10.1016/j.future.2013.01.010](https://doi.org/10.1016/j.future.2013.01.010).
- Harnagea, L., B. Jurca y P. Berthet (2014). «Low-field magnetoresistance up to 400K in double perovskite Sr_2FeMoO_6 synthesized by a citrate route». En: *Journal of Solid State Chemistry*. DOI: [10.1016/j.jssc.2014.01.001](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.01.001).
- Hench, Larry L. y Jon K. West (1990). «The Sol-Gel Process». En: *Chem. Rev.* DOI: [10.1021/cr00099a003](https://doi.org/10.1021/cr00099a003).
- Hoffmann, Axel y Sam D. Bader (2015). «Opportunities at the Frontiers of Spintronics». En: *PHYSICAL REVIEW APPLIED*. DOI: [10.1103/PhysRevApplied.4.047001](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.4.047001).
- Holysz, Lucyna, Aleksandra Szczes y Emil Chibowski (2007). «Effects of a static magnetic field on water and electrolyte solutions». En: *Journal of Colloid and Interface Science*. DOI: [10.1016/j.jcis.2007.08.026](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.08.026).
- Hu, Ming Jun, Bin Lin y Shu Hong Yu (2008). «Magnetic Field-Induced Solvothermal Synthesis of One-Dimensional Assemblies of Ni Co Alloy Microstructures». En: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. DOI: [10.1007/s12274-008-8031-6](https://doi.org/10.1007/s12274-008-8031-6).
- Joshi, Vinod Kumar (2016). «Spintronics: A contemporary review of emerging electronics devices». En: *Engineering Science and Technology, an International Journal*. DOI: [/10.1016/j.jestch.2016.05.002](https://doi.org/10.1016/j.jestch.2016.05.002).
- Kajigaya, Tomio, Tadashi Kimura y Yoshinori Kadota (1991). «Effect of the magnetic flux direction on LEC GaAs growth under magnetic field». En: *Journal of Crystal Growth*. DOI: [10.1016/0022-0248\(91\)90917-T](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90917-T).
- Kakahana, Masato (1996). «Invited Review “Sol-Gel” Preparation of High Temperature Superconducting Oxides». En: *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.
- Kakimoto, Koichi, Kyung-Woo Yi y Minoru Eguchi (1996). «Oxygen transfer during single silicon crystal growth in Czochralski system with vertical magnetic fields». En: *Journal of Crystal Growth*. DOI: [10.1016/0022-0248\(95\)00976-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00976-0).
- Kumar, Nitu, Geetika Khurana, Ram S. Katiyar, Anurag Gaur y R.K. Kotnala (2019). «Double Perovskite Sr_2FeMoO_6 : A Potential Candidate for Room Temperature Magnetoresistance Device Applications». En: *INTECH 33*. DOI: [10.5772/intechopen.70193](https://doi.org/10.5772/intechopen.70193).
- Li, Qiushu, Changjiang Song, Haibin Li y Qijie Zhai (2007). «Effect of pulsed magnetic field on microstructure of 1Cr18Ni9Ti austenitic stainless steel». En: DOI: [10.1016/j.msea.2007.03.061](https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.03.061).
- Liu, Yu, Liang Zhou, Yong Hu, Changfa Gou, Haisheng Qian, Fumin Zhang y Xiong Wen (David) Lou (2011). «Magnetic-field induced formation of 1D $Fe_3O_4/C/CdS$ coaxial nanochains as highly efficient and reusable photocatalysts for water treatment». En: DOI: [10.1039/c1jm13789a](https://doi.org/10.1039/c1jm13789a).
- Lu, J. W., E. Chen, M. Kabir, M. R. Stan y S. A. Wolf (2016). «Spintronics technology: past, present and future». En: *International Materials Reviews*. DOI: [10.1080/09506608.2016.1204097](https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1204097).
- M.Watanabe, K.W.Yi, T.Hibiya y K.Kakimoto (1999). «Direct observation and numerical simulation of molten silicon flow during crystal growth under magnetic fields by x-ray radiography and large-scale computation». En: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. DOI: [10.1016/S0960-8974\(99\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8974(99)00013-3).

- Nakagawa, Jun, Noriyuki Hirota, Koichi Kitazawa y Makoto Shoda (1999). «Magnetic field enhancement of water vaporization». En: *Journal of Applied Physics*. DOI: 10.1063/1.371144.
- Ozeki, Sumio e Hiroyuki Uchiyama (1988). «Magnetoadsorption of nitric oxide on iron oxides». En: *J. Phys. Chem.* DOI: 10.1021/j100334a003.
- Pang, XiaoFeng y Bo Deng (2008). «Investigation of changes in properties of water under the action of a magnetic field». En: *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomyn.* DOI: 10.1007/s11433-008-0182-7.
- Phulé, P. P. y T. E. Wood (2001). «Ceramics and Glasses, Sol-Gel Synthesis of». En: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/00201-1.
- Prabhu, Y.T., K.V. Rao, V.S.S. Kumar y B.S. Kumari (2014). «X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation». En: DOI: 10.4236/wjnse.2014.41004.
- Prasad, Ram y Pratichi Singh (2011). «Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalysts: A Review». En: *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. DOI: 10.9767/bcrec.6.2.829.63-113.
- Psugahara, S. y J. Y Nitta (2010). «Spin-Transistor Electronics: An Overview and Outlook». En: *Proceedings Of The IEEE*. DOI: 10.1109/jproc.2010.2064272.
- Rahmana, M.M., Jia-Zhao Wanga, Xiao-Long Deng, Ying Li y Hua-Kun Liu (2009). «Hydrothermal synthesis of nanostructured Co₃O₄ materials under pulsed magnetic field and with an aging technique, and their electrochemical performance as anode for lithium-ion battery». En: DOI: 10.1016/j.electacta.2009.08.068.
- Reyes, A.M., Y. Arredondo y O. Navarro (2016). «Effect of Cationic Disorder on the Magnetic Moment of Sr₂FeMoO₆: Ab Initio Calculations». En: DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00100.
- Sakka, Sumio (2013). «Sol-Gel Process and Applications». En: DOI: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00048-4.
- Saloaro, Minnamari, Martin Hoffmann, Waheed A. Adeagbo, Sari Granroth, Hakan Deniz, Heikki Palonen, Hannu Huhtinen, Sayani Majumdar, Pekka Laukanen, Wolfram Hergert, Arthur Ernst y Petriina Paturi (2016). «Towards versatile Sr₂FeMoO₆ based spintronics by exploiting nanoscale defects». En: *Applied Materials & interfaces*. DOI: 10.1021/acsami.6b04132.
- Sarma, D.D. (2001). «A new class of magnetic materials: Sr₂FeMoO₆ and related compounds». En: *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. DOI: 10.1016/S1359-0286(01)00014-6.
- Sivakami, R., S. Dhanuskodi y R. Karvembu (2014). «Estimation of lattice strain in nanocrystalline RuO₂ by Williamson-Hall and size-strain plot methods». En: DOI: 10.4236/wjnse.2014.41004.
- Soto, T.E., J.L. Valenzuela, R. Mondragon, R. Morales, J. Lemus-Ruíz y O. Navarro (2014). «Synthesis of the off-stoichiometric oxide system Sr₂Fe_{1+x}Mo_{1-x}O₆ with $-1 \leq x \leq 0,25$ ». En: *PhysicaB*. DOI: 10.1016/j.physb.2014.07.034.
- Suárez, J.R., F. Estrada, O. Navarro y M. Avignon (2011). «Magnetic properties of the ordered and disordered double perovskite Sr₂Fe_{1+x}Mo_{1-x}O₆ ($-1 \leq x \leq 1/3$)». En: *THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL B*. DOI: 10.1140/epjb/e2011-20647-2.
- Taguchi, Munetaka, Fumihiko Matsui, Naoyuki Maejima, Hirosuke Matsui e Hiroshi Daimona (2019). «Disorder and mixed valence properties of Sr₂FeMoO₆ studied by photoelectron diffraction and x-ray absorption spectroscopy». En: *Surface Science* 33. DOI: 10.1016/j.susc.2019.02.001.

- Tahoori, M., S. M. Nair, R. Bishnoi, S. Senni, J. Mohdad, F. Mailly y G. Prenat (2018). «Using multifunctional standardized stack as universal spintronic technology for IoT.» En: *2018 Design, Automation & Test in Europe Conference & Exhibition*, 235–268. DOI: [10.23919/date.2018.8342143](https://doi.org/10.23919/date.2018.8342143).
- Timmel, Christiane R. y Kevin B. Henbest (2004). «A study of spin chemistry in weak magnetic fields». En: DOI: [10.1098/rsta.2004.1459](https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1459), .
- Valdés, J. «Síntesis y características estructurales de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 ». Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Querétaro.
- Valenzuela, J.L., T.E.Soto, J.Lemus, O.Navarro y R.Morales (2014). «Reactionkinetic-softhedoubleperovskite Sr_2FeMoO_6 bygas–solid reactions». En: DOI: [10.1016/S0022-3697\(74\)80134-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(74)80134-4).
- Wakasa, Masanobu y Tomoaki Yago (2017). *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*.
- Wang, Jun, Qiqn wang, Chuan Zeng y Binyang Hou (2004). «Magnet-Field-Induced Growth of Single-Crystalline Fe_3O_4 Nanowires». En: DOI: [10.1002/adma.200306136](https://doi.org/10.1002/adma.200306136).
- Wang, Junhong, Yanwei Ma y Kazuo Watanabe (2008). «Magnetic-Field-Induced Synthesis of Magnetic $\gamma - Fe_2O_3$ Nanotubes». En: *Chem. Mater.* DOI: [10.1021/cm702375e](https://doi.org/10.1021/cm702375e).
- Wang, Zhun, Mingyuan Zhu, Ying Li, Hongming Jin, Zhenzen Zhu y Xiaolong Deng (2009). «Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures under high pulsed magnetic field». En: DOI: [10.1142/S0217979209063134](https://doi.org/10.1142/S0217979209063134).
- Wolf, S. A., A. Y. Chtchelkanova y D. M. Treger (2006). «Spintronics—A retrospective and perspective». En: *IBM Journal of Research and Development*. DOI: [10.1147/rd.501.0101](https://doi.org/10.1147/rd.501.0101).
- Yamaguchi, M. e Y.Tanimoto (2006). *Magneto-Science Magnetic Field Effects on Materials: Fundamentals and Applications*.
- Zabel, Hartmut (2009). «Progress in spintronics». En: *Superlattices and Microstructures*. DOI: [10.1016/j.spmi.2009.07.008](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2009.07.008).
- Zabiszak, Michał, Martyna Nowak, Katarzyna Taras-Goslinska, Małgorzata T. Kaczmarek, Zbigniew Hnatejko y Renata Jastrzab (2018). «Carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions in biological systems». En: *Journal of Inorganic Biochemistry*. DOI: [10.1016/j.jinorgbio.2018.01.017](https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.01.017).
- Zak, A.K., W.H.Abd. Majid, M.E. Abrishami y Ramin Yousefi (2010). «X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods». En: DOI: [10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024).
- Zhong, Min, Ying Li, Muhammad Tariq, Yemin Hu, Wenxian Li, Mingyuan Zhu, Hongmin Jin y Yibing Li (2015). «Effect of oxygen vacancy induced by pulsed magnetic field on the room-temperature ferromagnetic Ni-doped ZnO synthesized by hydrothermal method». En: DOI: [10.1016/j.jallcom.2016.03.062](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.062).
- Zhong, Min, Shiwei Wang, Ying Li, Yemin Hu, Mingyuan Zhu, Hongmin Jin, Yibing Li, Haimin Zhang y Huijun Zhao (2014). «Room temperature ferromagnetic Cr–Ni codoped ZnO diluted magnetic semiconductors synthesized by hydrothermal method under high pulsedmagnetic field». En: DOI: [10.1016/j.ceramint.2014.08.091](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.091).
- Zhu, Zhenzen, Ying Li, Mingyuan Zhu, Hongming Jin, Xiaolong Deng y Zhun Wang (2009). «Hydrothermal synthesis of nanostructured MnO_3 under pulsed magnetic field». En: DOI: [10.1142/S0217979209063055](https://doi.org/10.1142/S0217979209063055).