



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



Síntesis y caracterización de la doble perovskita
 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sintetizada por el método sol-gel asistido
por microondas

Opción de titulación
Tesis individual

Que como parte de los requisitos para obtener el título de
Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Daniel Montes de Oca Reséndiz

Dirigido por:

Dra. María de los Ángeles Cuan Hernández



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería

Síntesis y caracterización de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 sintetizada por el método sol-gel asistido por microondas

Opción de titulación
Tesis individual

Que como parte de los requisitos para obtener el título de
Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Daniel Montes de Oca Reséndiz

Dirigido por:

Dra. María de los Ángeles Cuan Hernández

Dra. María de los Ángeles Cuan Hernández
Presidente

Firma

Dr. Oracio Navarro Chávez
Secretario

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Vocal

Firma

Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz
Suplente

Firma

Dr. Manuel Toledano Ayala
Director de la Facultad

Dr. Irineo Torres Pacheco
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
17 de mayo de 2021

«Ten coraje de usar tu propia razón. Ese es el lema de la iluminación».

Immanuel Kant, *Crítica de la razón pura*

Dirección General de Bibliotecas de la UJAQ

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer con todo el corazón a mi familia por el apoyo que me dieron durante toda mi formación académica, especialmente a mis padres que han creído en mí toda la vida y me dieron los medios necesarios para mi desarrollo, tanto académico como personal. Sin su interés y soporte este trabajo jamás se habría llevado a cabo.

Le agradezco a la Dra. María de los Ángeles Cuan Hernández y al Dr. Rufino Nava Mendoza por invitarme a colaborar en su grupo de trabajo y apoyarme con asesorías y material necesario para desarrollar la investigación.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro, que me permitió vivir la mejor etapa de mi vida dentro de sus aulas y laboratorios, en los cuales fui capaz de desarrollar toda la experimentación que se presentará en esta tesis.

Agradezco de manera especial al Dr. Oracio Navarro Chávez y a la Dra. Bertha Aguilar del Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México unidad Morelia, por el gran apoyo humano y técnico entregado durante la realización de mi proyecto.

Una mención especial al Dr. Eric Rivera Muñoz, la Dra. Beatriz Millán Malo y la Dra. Carmen Peza del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM por haberme acogido durante mis años de estudiante en su laboratorio de Rayos X en el cual mi pasión por la ciencia de materiales me impulsó a realizar un trabajo de tesis para la obtención de mi grado de licenciatura, además de su colaboración con el equipo de caracterización para las pruebas de XRD y SEM.

Doy mi agradecimiento al M. en C. Jesús Valdés Hernández por su apoyo y por formar parte de las bases del presente trabajo. De igual manera expreso mi gratitud al M. en C. Fernando Morelos y a la M. en C. Ileri Segura por el apoyo brindado para la obtención de los resultados de XRD, TGA y DSC. Agradezco al M. en C. Jorge Alfredo Rodríguez por el apoyo y consejo a la hora de la realización del trabajo escrito de mi tesis, sin su interés y tiempo no habría sido posible trasladar el conocimiento adquirido en la experimentación y plasmarlo en las siguientes páginas que presento.

Este proyecto fue financiado parcialmente por el Programa para el Desarrollo Profesional Docente, para el Tipo Superior con el registro UAQ-PTC-339 PRODEP y el Fondo para el Desarrollo del Conocimiento (FONDEC-AUAQ-2019) con registro FC0202002 a cargo del

Dr. Carlos Martín Cortés Romero, quien es parte del grupo de colaboración del cuerpo académico de nanotecnología.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

RESUMEN

La doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, es un material que posee una magnetoresistencia colosal y un comportamiento semimetálico a temperatura ambiente, recientemente ha generado un

gran interés para su estudio debido a sus posibles aplicaciones para la construcción de dispositivos magnéticos de almacenamiento digital. Uno de los métodos más utilizados para sintetizar la doble perovskita es el proceso sol-gel, que ayuda a una mejor difusión de los reactivos, obteniendo un gran control sobre la morfología del sistema. Por otra parte, el método hidrotermal asistido por microondas permite un calentamiento uniforme a través de toda la solución que contiene los citratos metálicos y su capacidad de llevar a cabo reacciones que no se propician bajo condiciones típicas lo hace un tratamiento muy atractivo para la síntesis de este material. Este trabajo presenta un estudio del efecto a las propiedades estructurales del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ combinando el proceso de sol-gel y el método hidrotermal asistido por microondas, mediante diferentes condiciones de temperatura y presión para la reacción en el calentamiento por microondas. La caracterización de la estructura y microestructura de los polvos preparados fue mediante la difracción de rayos X (XRD), la morfología del sistema se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).

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

SUMMARY

The $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite (SMFO) is a material that possesses a colossal magnetoresistance and a semi-metallic behavior at room temperature, recently a great interest is showed from it, due to its potential applications in the construction of magnetic devices for digital storage.

One of the most used methods for the synthesis of the double perovskite is the sol-gel process, which contributes to create a better diffusion of the reagents leading to the obtention of a precise control over the morphology of the system. On the other hand, the microwave-assisted hydrothermal method allows a uniform heating throughout the solution that contains the metallic citrates. Also, its ability to perform several reactions that wouldn't be favored under typical conditions makes it a very attractive treatment for the synthesis of this material (SMFO). In this work, it is presenting a study over the effect in the structural properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ system by combining the sol-gel process and the microwave-assisted hydrothermal method. Different temperature and pressure conditions have been used for the microwave heating reaction. X-ray diffraction (XRD) was used to characterize the structure and microstructure of the resulting powders, while the morphology of the systems was studied by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

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

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	10
2. ANTECEDENTES	11
2.1 DOBLE PEROVSKITA	11
2.1.1 Sistema Sr_2FeMoO_6	12
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS	14
2.2.1 Método Sol-gel	14
2.2.2 Proceso hidrotérmico asistido por microondas	16
2.3 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	19
2.3.1 Difracción de Rayos X	19
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido	19
2.3.3 Calorimetría diferencial de barrido	20
3. HIPÓTESIS	21
4. OBJETIVOS	22
4.1 OBJETIVO GENERAL	22
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
5. METODOLOGÍA	22
5.1 EXPERIMENTACIÓN	22
5.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	26
5.2.1 Difracción de rayos X	26
5.2.2 Microscopía electrónica de barrido	26
5.2.3 Calorimetría diferencial de barrido	27
6. RESULTADOS	28
6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	28
6.1.1 Cálculo del tamaño de cristal por strain plot	34
6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	35
7. CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN	49

8. REFERENCIAS	52
-----------------------------	-----------

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. CONDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS REALIZADOS.	25
--	-----------

TABLA 2. TAMAÑO DE CRISTALITO PROMEDIO CALCULADO.	34
---	-----------

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

1. Introducción

La espintrónica se refiere a la manipulación de las corrientes de espín, contrastando a la electrónica convencional en la que se ignora el giro del electrón. Al agregar el grado de libertad del giro se proporcionan nuevos efectos, nuevas capacidades y nuevas funcionalidades. El estudio del fenómeno de transferencia de espín es uno de los campos de investigación más prometedores actualmente en la espintrónica. En experimentos de transferencia de espín se manipula el momento magnético de un material ferromagnético sin aplicar ningún campo magnético, sólo por transferencia de momento angular de espín por medio de una corriente de espín polarizada [1].

La doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ es un material ferromagnético medio-metálico que posee una temperatura de Curie de entre 410K-450K [2]. Su elevada temperatura de Curie y su alta polarización de espín al nivel de Fermi, ha generado un gran interés para posibles aplicaciones en espintrónica, entre ellas se encuentra las juntas de tunelamiento magnético, válvulas de espín y en el almacenamiento digital [3].

Las perovskitas generalmente se preparan por el método de estado sólido. Implica calentamiento a temperaturas elevadas durante largos períodos de tiempo. El ciclo de molienda y calentamiento se repite hasta que se obtiene la fase pura deseada. A pesar de ser un método muy sencillo puede tener una duración muy extensa, por lo que el gasto energético es muy grande [4]. Este tipo de preparación de la doble perovskita promueve trastornos en la red cristalina conocidos como antisitios, los cuales están relacionados con los metales de transición de los cationes del sitio B en la estructura cristalina, que en este caso sería el Fe o Mo. Estos antisitios surgen de fallas de apilamiento y provocan un decaimiento en las propiedades magnéticas del cristal [5].

Debido a su prometedora aplicación hacia la espintrónica se buscan mejoras en sus propiedades electrónicas, mediante nuevas rutas de síntesis que consuman menos energía y generen una sustitución más homogénea, evitando la presencia de antisitios con respecto al apilamiento de los metales de transición.

2. Antecedentes

2.1 Doble perovskita

Los compuestos que cristalizan en estructura de perovskita se encuentran entre los materiales más estudiados en la química y física del estado sólido [6]. Las perovskitas exhiben varias propiedades químicas y físicas f interesantes, tendiendo estructuras electrónicas que van desde aislantes hasta metálicas, e incluso semimetálicas con conductividad eléctrica polarizada en espín.

Esta amplia gama de propiedades interesantes se debe en gran parte a la excepcional flexibilidad estructural y composición de la perovskita. El compuesto cúbico ideal, ABX_3 , tiene un catión grande en el sitio A con doce coordinados, un catión más pequeño en un sitio B con coordinación octaédrica y un anión X, que con mayor frecuencia es oxígeno. Los octaedros BX_6 forman una red de esquina compartida, cuyos vacíos restantes son ocupados por el catión A [7].

Es importante destacar que el octaedro BX_6 puede expandirse/contraerse e inclinarse para compensar las proporciones de tamaño iónico no ideales. Además, en caso de inestabilidades electrónicas, los octaedros pueden distorsionarse o los cationes pueden cambiar de sus posiciones ideales. También es posible realizar sustituciones parciales o crear vacantes en cualquiera de los tres sitios de la estructura. Como resultado de esta flexibilidad, la estructura de perovskita puede acomodar casi todos los elementos de la tabla periódica, de una forma u otra [8] [9].

En los últimos años ha habido un interés particular en el caso en el que exactamente la mitad de los cationes del sitio B se sustituyen por otro catión. En este caso, los dos cationes diferentes, B y B', pueden permanecer desordenados en el sitio B, o se pueden ordenar, formando un compuesto llamado "doble perovskita" de fórmula $A_2B'B''X_6$. Los cationes se pueden ordenar de tres formas diferentes, como se muestra en la figura 2.1 [10] [11]. En el caso más común, los cationes se alternan en las tres dimensiones, creando una disposición de tipo sal de roca (fig. 2.1a). Ocasionalmente, los cationes B 'y B'' también pueden formar un ordenamiento en capas, donde se alternan solo en una dirección (fig. 2.1b) [10]. En casos raros, puede tener lugar un orden columnar, con los dos cationes B diferentes alternando en dos direcciones, pero este tipo de ordenamiento solo se ha encontrado cuando el sitio A también está ocupado por dos elementos diferentes, y no se analiza aquí con más detalle (fig.

2.1c) [10]. La posibilidad de ordenar los cationes aumenta la complejidad y modificabilidad de los compuestos de perovskita, tener dos cationes de sitio B diferentes permite combinaciones interesantes y novedosas de diferentes elementos, que van desde metales de transición 3d, 4d o 5d a través de lantánidos y actínidos, hasta elementos del grupo principal, muchos de ellos en varios estados de oxidación diferentes. Los cationes del sitio B generalmente gobiernan las propiedades más interesantes de las perovskitas, como la conductividad eléctrica y el orden magnético [7].

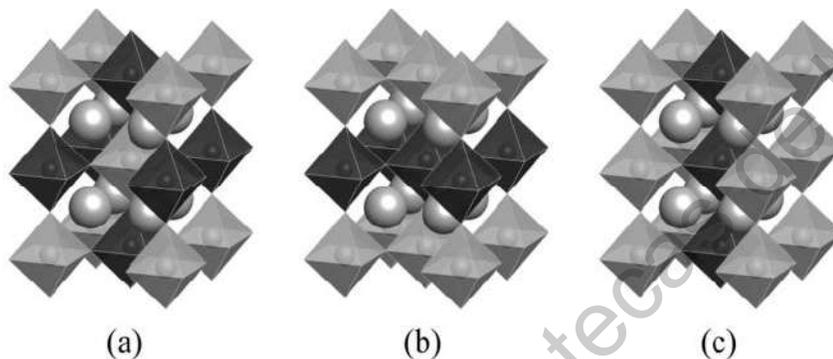


Figura 2.1. Diferentes ordenamientos de cationes del sitio B encontrados en perovskitas $A_2BB'O_6$:
(a) sal de roca, (b) en capas y (c) orden columnar [10].

La posibilidad de obtener varias combinaciones de elementos, sumado a la modificación del orden de los cationes permite una amplia gama de nuevos materiales interesantes y posiblemente útiles, entre los que se encuentran materiales que poseen estados medio-metálicos, en los cuales el espín de los electrones de conducción se encuentra completamente polarizado y además cuentan con temperaturas de transición ferromagnéticas T_c (Temperatura de Curie) relativamente altas, estos compuestos son muy raros en la naturaleza [6]. Existen solo dos familias de materiales que presentan estas dos características, las dobles perovskitas y los compuestos de Heussler. Estos dos materiales poseen un gran potencial para el desarrollo de la espintrónica, ya sea, como inyectores de espín o dispositivos de magnetorresistencia por tunelamiento [12].

2.1.1 Sistema Sr_2FeMoO_6

La doble perovskita Sr_2FeMoO_6 (figura 2.2) es un compuesto medio-metálico con una $T_c \approx 420K$ el cual posee una gran magnetorresistencia (figura 2.3) por debajo de la temperatura de Curie, este sistema ternario forma un arreglo cristalino con estructura cúbica centrada en el cuerpo que pertenece al grupo puntual $m\bar{3}m$ [13]. La interacción entre los

electrones de conducción (localizados en orbitales 3d) del átomo de Fe, y los electrones que están deslocalizados en los estados híbridos del Mo 4d-O 2p ha sido una propuesta para explicar la conductividad eléctrica, la temperatura de Curie y la polarización de espín [14].

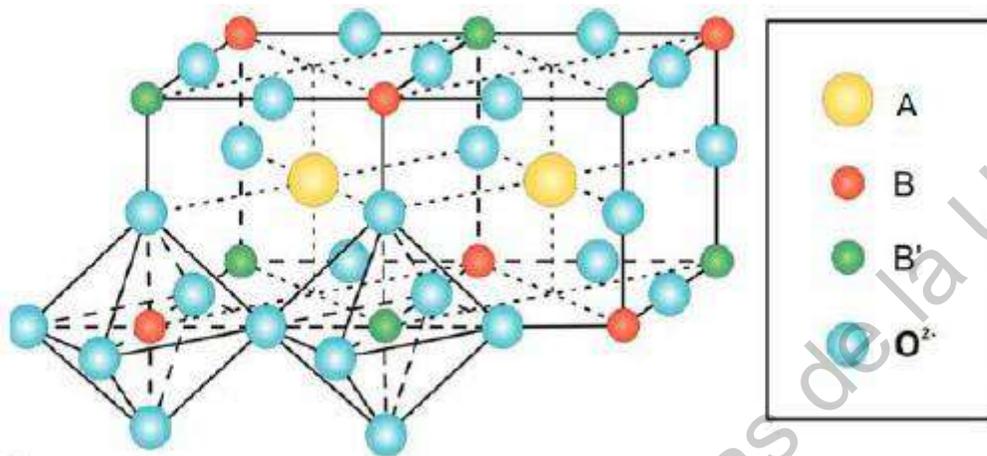


Figura 2.2. Estructura cristalina de una doble perovskita, **A** denota un ión de tierras raras o un alcalinotérreo, **B** y **B'** son metales de transición [26].

El origen del cambio en la resistencia eléctrica, al aplicar campos magnéticos bajos ($\sim 1\text{mT}$), se le otorga al fenómeno de magnetorresistencia por tunelamiento cuántico, este fenómeno se da a través de las fronteras de cristalito [15]. En este proceso, el salto del electrón (que cuenta con un espín polarizado) entre los cristalitos del sistema (cada uno con su propio dominio magnético) se ve afectado de manera significativa por el ángulo relativo de las direcciones de magnetización, y, por lo tanto, podría ser controlado por un campo magnético externo usando el proceso de rotación de dominio [2]. Se ha observado que las propiedades del sistema SFMO dependen de las concentraciones relativas con la fórmula $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($-1 \leq x \leq 1/3$), donde el exceso de hierro ($x > 0$) o exceso de molibdeno ($x < 0$), promueven el desorden de los metales de transición, generan antisitios y disminuyen las propiedades magnéticas del material. La gran magnetorresistencia por tunelamiento puede ser ajustada cambiando concentraciones y ajustando el ordenamiento entre los metales de transición [11]. De igual forma se ha reportado un control de la magnetorresistencia por medio del ajuste de tamaño de cristalito, donde la formación de fronteras de cristalito forma un papel fundamental en el incremento de esta propiedad [15]. Estas propiedades que caracterizan el sistema SFMO han logrado cautivar su estudio, tanto experimental como teórico y ha generado gran interés por sus posibles aplicaciones en sistemas espintrónicos, ya sea para dispositivos activos o almacenamiento digital.

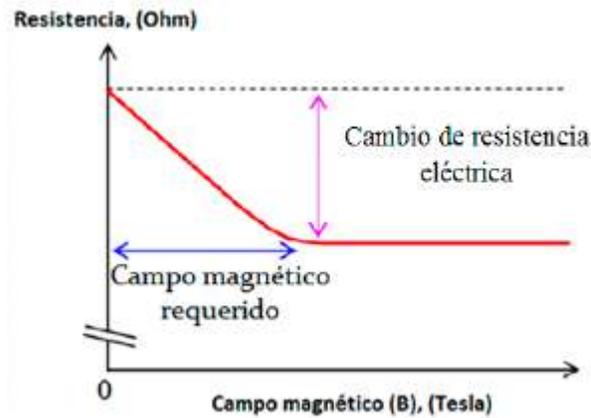


Fig. 2.3. La magnetorresistencia eléctrica se entiende como un cambio en la resistencia eléctrica del material el cual es sometido a un campo magnético.

Los métodos tradicionales le van bien a la síntesis de óxidos pues las reacciones se llevan a cabo en ambientes libres, estos se preparan por molienda y mezclas homogéneas de precursores sólidos, seguido de una elevada temperatura por un largo periodo de tiempo (típicamente temperaturas de 1000°C y tiempos que pueden tardar horas e incluso días) [16]. El ciclo de molienda y calentamiento se repite hasta que la fase deseada se obtiene. A pesar de su sencillez y universalidad en los métodos convencionales de síntesis de cerámicos existen varias desventajas, por ejemplo, las altas temperaturas para acelerar la difusión que previene la aparición de fases metaestables, la volatilidad de algunos reactantes y la necesidad de estar repitiendo la molienda, entre otras. Existe un gran estímulo para encontrar rutas alternas de síntesis, el método de *sol-gel* que se da fuera de las condiciones de equilibrio es un método que se le podría dar el atributo de “Química rápida” [16].

2.2 Métodos de síntesis

2.2.1 Método Sol-gel

Para sistemas cristalinos, las ventajas que ofrece la síntesis de materiales por *sol-gel*, comparada con los métodos convencionales de síntesis, incluye: nuevas formas (partículas nanométricas, películas delgadas y fibras), baja temperatura de fabricación y nuevas fases. El proceso de *sol-gel* proporciona una ventaja característica, la cual se centra en la producción de materiales en estado sólido a partir de precursores químicos homogéneos. Asegurando una mezcla a nivel atómico de los reactivos y consiguiendo así una disminución de la temperatura requerida para su producción, comparada con las utilizadas en métodos de estado sólido. Esto

debido a que los polvos manejados en el método de estado sólido poseen limitaciones en su homogeneidad que se traduce en una dificultad para controlar la aglomeración [17] que interviene en procesos de transferencia de masa, donde el tamaño de cristalito o grano limitan la reacción (figura 2.4). Además, el proceso sol-gel permite gran control del tamaño de partícula final, así como de su morfología [18].

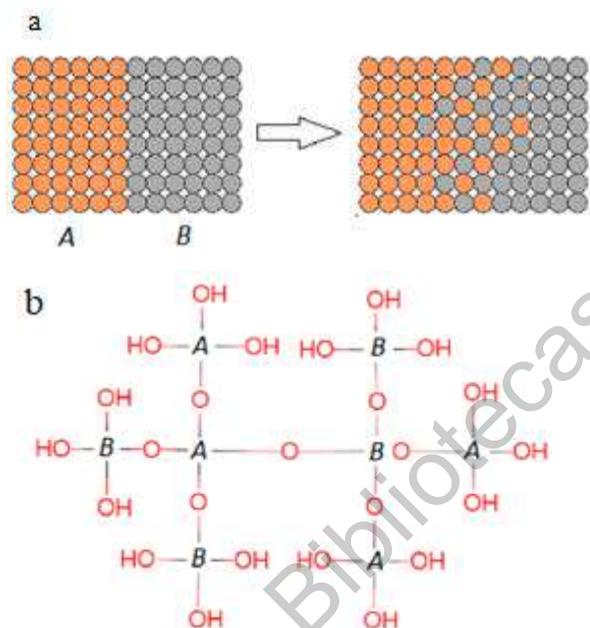


Figura 2.4. Comparación de los procesos de difusión entre a) cristalitos de diferente composición separados por la frontera de cristalito y b) red polimérica generada a partir de sol-gel por alcóxidos.

En el proceso de sol-gel se entiende sol como una dispersión coloidal de partículas suspendidas en un medio líquido. La unión internacional de química pura y aplicada (por sus siglas en inglés IUPAQ) define a los coloides como una fase dispersa en otra fase, donde, “las moléculas o partículas polimoleculares dispersas en un medio tienen por lo menos en una dirección un tamaño entre 1nm y 1 μ m”. Un gel es una red con poros en la escala de los submicrómetros, ésta es formada a partir de cadenas poliméricas, las cuales poseen una longitud promedio mayor a un micrómetro [17]. Tradicionalmente la formación del sol se logra a través del proceso de hidrólisis y condensación de alcóxidos, mientras que el proceso de policondensación transforma al sol en una red polimérica (gel). Este proceso llega a ser muy versátil a la hora de generar diferentes sistemas con morfologías controlables, tales como: películas de xerogel, películas densas, cerámicos densos, aerogel, partículas uniformes y fibras cerámicas; gracias a la gran gama de rutas que puede seguir (figura 2.5).

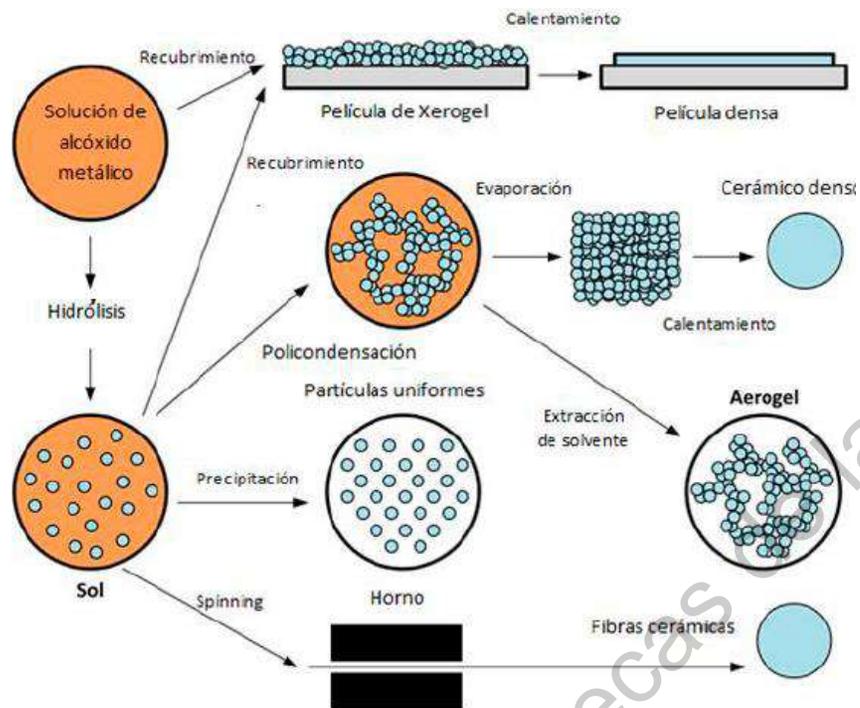


Figura 2.5. Diferentes rutas de síntesis en el proceso de sol-gel, cada ruta resulta en sistemas únicos.

2.2.2 Proceso hidrotérmal asistido por microondas

A principios de los años noventa, Sridhar Komarneni, de la universidad de Pennsylvania, publicó un trabajo pionero, el cual estudiaba las diferencias entre el método hidrotérmal por calentamiento convencional y el método hidrotérmal asistido por microondas, generando óxidos metálicos binarios, óxidos ternarios y llegando a generar materiales y estructuras más complejas como las zeolitas y otros materiales mesoporosos [19]. Estos experimentos demostraron una mejora significativa en la cinética de cristalización de varios óxidos metálicos. De igual forma su estudio mostró que el control de parámetros como el pH, el tiempo de reacción y la temperatura, afecta el tamaño de cristalito, la morfología y el nivel de aglomeración de diferentes cerámicos [19].

Los métodos de síntesis hidrotérmales usualmente se refieren a reacciones heterogéneas en medio líquido por encima de los 100° C y presiones mayores a 1 bar. Sin embargo, el concepto actual de este proceso cubre toda la región por encima de la temperatura ambiente y 1 bar [16].

Una solución que se encuentra en un contenedor cerrado y que es calentada por medio de microondas ayuda a promover un proceso acuoso generado por temperatura [19]. La

presión y la alta temperatura que se alcanza dentro del contenedor, modifica el comportamiento de las especies químicas en la solución y estimula el crecimiento de nuevas fases [16].

2.2.2.1 Microondas

Las ondas electromagnéticas convencionales consisten en dos componentes de campos magnéticos y eléctricos alternos con orientaciones perpendiculares. Ambos oscilan en fase con la misma frecuencia y la propagación en vacío o aire usualmente ocurre con una amplitud constante. Una microonda electromagnética puede ser reflejada, transmitida o absorbida por la materia condensada dependiendo de la naturaleza de dicha materia. Por lo tanto, en este contexto de materia condensada que interactúa con microondas, se pueden definir tres clases de materiales [20]:

1. Materiales reflectantes: no permiten la penetración de la onda electromagnética. Los materiales con electrones libres como ciertos metales se comportan de esta manera.
2. Materiales transparentes: permiten que la onda se propague completamente con baja atenuación, como el teflón y el vidrio de sílice. Generalmente se refiere a los aislantes o materiales con baja permitividad dieléctrica y bajas pérdidas.
3. Materiales absorbentes: transforman la energía electromagnética en calor. Este es el caso de líquidos dipolares como el agua y materiales dieléctricos o polares como los ferroeléctricos con alta permitividad dieléctrica. La absorción de la energía de microondas por el material está determinada por la permitividad dieléctrica y las pérdidas dieléctricas [16].

En la radiación de microondas, a diferencia del calentamiento convencional, la transferencia de energía no se produce por convección o conducción, sino por pérdidas dieléctricas. Por lo tanto, que la energía microondas se convierta en calor depende de las propiedades dieléctricas del disolvente o reactivo empleado. A menores valores de constante dieléctrica, la absorción será más eficiente favoreciendo un rápido calentamiento. En los últimos años, se ha apostado por la radiación microondas en síntesis de muchos materiales porosos debido a las ventajas que presenta como el drástico acortamiento de los tiempos de síntesis y de los tiempos de cristalización, la selectividad de fases, la variedad de morfologías y tamaños y la fácil evaluación de los parámetros de reacción [20].

El uso de microondas es una alternativa prometedora como fuente de calentamiento en síntesis de materiales inorgánicos como los óxidos de metálicos para formar perovskitas. Este método ofrece una gran cantidad de ahorro en tiempo y energía comparado con métodos de síntesis tradicionales de cerámicos [16].

Las características que distinguen a las microondas de los métodos convencionales como fuente de calentamiento son:

1. La energía es directamente transferida al material por medio de interacciones a niveles moleculares con el campo electromagnético a diferencia del calentamiento convencional donde la energía es transferida al material por medio de conducción o convección (figura 2.6). La profundidad que alcanza la radiación varía según el material y otros factores, como las propiedades dieléctricas y magnéticas, la frecuencia y la potencia del microondas, la temperatura, la conductividad, el tamaño y la densidad del material [16].

2. Las microondas reducen el tiempo de síntesis comparado con métodos tradicionales, pero con significantes cambios en la estructura cristalina. Algunos autores afirman que las reacciones químicas, cuando son asistidas por microondas, se aceleran entre 10 y 1000 veces en comparación con los métodos convencionales [22].

3. Las microondas pueden ser usadas para un calentamiento selectivo dependiendo de las características del material (propiedades dieléctricas, tamaño y estructura) y su capacidad de interactuar con ondas electromagnéticas de la longitud de onda de las microondas [16].

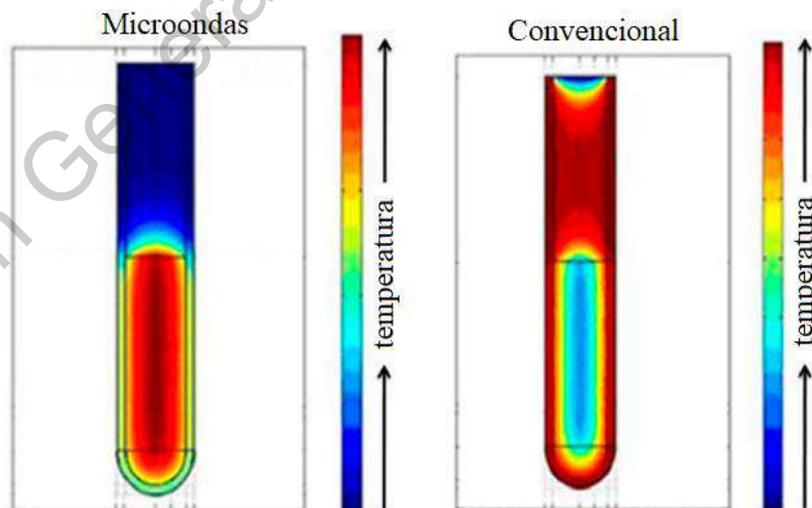


Figura 2.6. Diferencias en la distribución de temperatura en microondas y procesos convencionales [16].

2.3 Caracterización de materiales

2.3.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos “X” es una técnica no destructiva utilizada para identificar y determinar la estructura cristalina, parámetros de red, tamaño de cristalito, porcentaje de cristalinidad e incluso espesores. Todo esto se logra debido a la enorme base de datos que cubre prácticamente todas las fases conocidas de cada material (patrones de difracción) [23].

La técnica consiste en generar rayos “X” a partir de un blanco metálico y dirigirlos hacia el material de estudio (tubo de rayos “X”). Si los rayos “X” colisionan con un arreglo periódico de átomos estos serán difractados por los planos cristalinos como consecuencia de la interacción de los rayos “X” con la materia [23]. La difracción da lugar a una señal (patrón de difracción) que puede interpretarse según la ley de Bragg (figura 2.7) representada por:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta$$

Donde λ es la longitud de onda generada por los rayos “X”, θ el ángulo de incidencia y d la distancia entre dos planos cristalinos (A y B), así, una vez que se conoce la distancia interplanar es posible determinar la estructura cristalina del material.

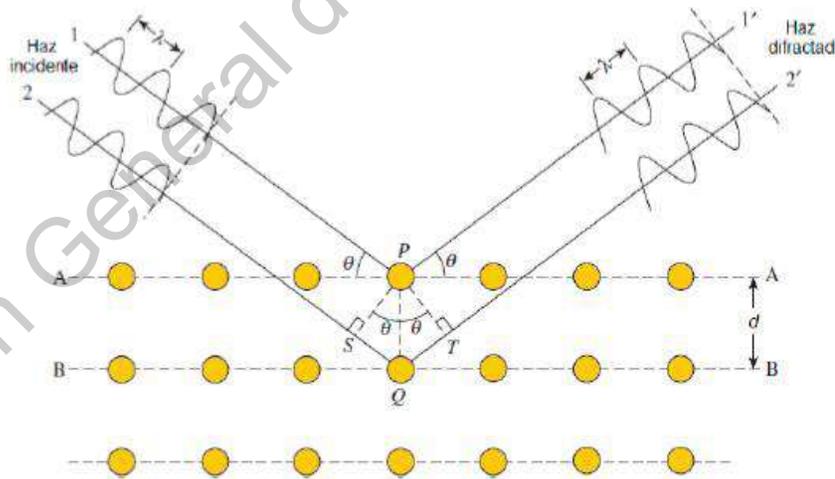


Figura 2.7. Representación esquemática de la Ley de Bragg [24].

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM), se ha convertido en una herramienta indispensable en las ciencias físicas durante los últimos años, es un instrumento

extremadamente simple en principio. Consiste esencialmente en dos tubos de rayos catódicos (TRC). En uno de estos, el objeto a examinar está sujeto a bombardeo por un haz de electrones enfocado. Los efectos de este bombardeo son detectados por un detector adecuado y una señal de voltaje proporcional se alimenta a la red del segundo, o muestra TRC. Debido a que ambos CRT se escanean en sincronía, se forma una imagen del espécimen, punto por punto, en la pantalla CRT como se indica esquemáticamente en la figura 3.9. La dirección de visualización es a lo largo de la dirección de la sonda incidente. Una gran ventaja de este método de formación de imágenes punto por punto es que se pueden instalar detectores de diferentes tipos en el SEM y operar simultáneamente para producir una multiplicidad de "imágenes", cada una de las cuales depende de la interacción muestra-haz de electrones en una manera diferente. Los detectores secundarios de electrones y rayos X transmitidos por retrodispersión producen la mayor parte de las señales de imagen SEM comúnmente empleadas. Si la muestra no es metálica y, por lo tanto, es capaz de soportar un campo eléctrico interno, los portadores de carga móviles generados por el haz de impacto dentro de la muestra [25].

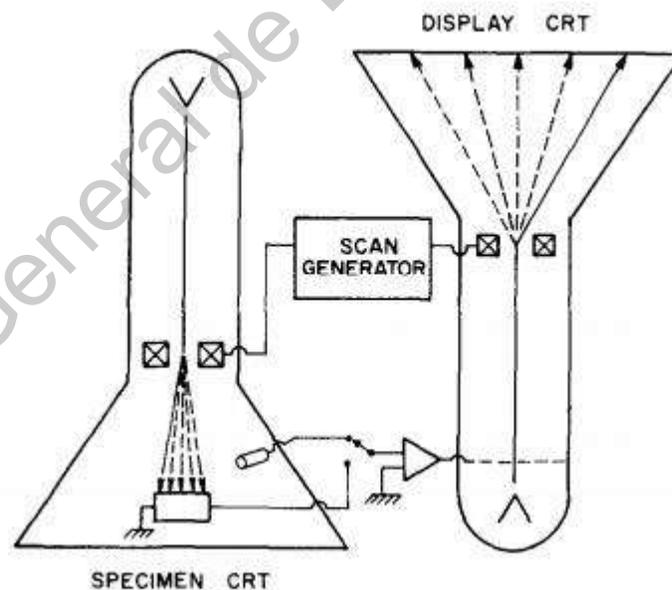


Figura 2.8. Representación esquemática del microscopio electrónico de barrido [25].

2.3.3 Calorimetría diferencial de barrido y Termogravimetría

Si se hace aumentar de manera uniforme la temperatura del ambiente que rodea un sólido se produce una transferencia energía calorífica. En ciertos puntos del ciclo de temperatura, el calor transferido puede aportar la energía necesaria para que se produzca una transformación física o una reacción química. El efecto energético que acompaña estas transformaciones hace que aparezca una diferencia entre la temperatura de la muestra y la de sus alrededores. En el análisis térmico diferencial se registra esta diferencia en temperaturas en función de la temperatura del horno de calentamiento.

Las transformaciones químicas que tienen lugar durante el ciclo de calentamiento producen variaciones de masa. En el análisis termogravimétrico se mide la masa de la muestra en función de la temperatura del ambiente que lo rodea.

En ambos casos las muestras se calienten en horno adecuado a una velocidad uniforme de calentamiento, tomándose el registro gráfico de temperatura del medio que lo rodea a la muestra. En el DTA, la temperatura de la muestra se compara con la temperatura de un objeto inerte y se registra de un modo continúa la diferencia de temperaturas durante todo el ciclo de calentamiento. En el TGA se determina el peso de la muestra de modo continuo durante el ciclo de calentamiento.

Los efectos térmicos observados en el DTA pueden ser debido a fenómenos físicos tales como la fusión, cambio de la estructura cristalina destrucción del retículo cristalino, vaporización, ebullición y sublimación. Otros defectos son originados por reacciones químicas tales como la disociación o descomposición, deshidratación, oxidación y reducción, combinación directa y desplazamiento. La curva del TGA proporciona información sobre la necesarios para obtener una composición química particular [27].

3. Hipótesis

La síntesis de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SMFO) por el método sol-gel hidrotermal asistido por microondas mejorará las propiedades cristalinas del sistema, tomando como referencia el método de síntesis sol-gel hidrotermal sin asistir con microondas.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Sintetizar la doble perovskita SMFO mediante el método sol-gel hidrotérmal asistiendo con microondas para mejorar sus condiciones cristalinas y encontrar las condiciones (temperatura y presión) a las cuales se obtiene la fase cúbica pura.

4.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar la SFMO por el método sol-gel en ausencia de las microondas, como material de referencia.
2. Evaluar las condiciones de presión y temperatura en el uso de microondas en un rango de temperatura de 70-150° C, para la obtención de la doble perovskita.
3. Encontrar las condiciones óptimas de temperatura y presión de la síntesis asistida por microondas para la obtención del sistema SFMO.
4. Evaluar las propiedades cristalinas y morfológicas del material sintetizado.
5. Obtener la temperatura de Curie de la doble perovskita.

5. Metodología

5.1 Experimentación

Para este experimento se seleccionaron seis reactivos que fueron proporcionados por Sigma-Aldrich, siendo estos Nitrato de estroncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.995%), Nitrato de hierro (III) noahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.95%), Óxido de molibdeno (IV) MoO_3 (99.99%), ácido cítrico monohidratado $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (99%) e hidróxido de amonio en solución (28.0-30.0%). Los reactivos fueron pesados de acuerdo a su relación estequiométrica, siendo utilizada la relación molar 4.3:1 del ácido cítrico con las sales (2Sr+Fe+Mo).

Para la obtención del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ se realizaron síntesis combinando el método sol-gel (figura. 5.1) con el proceso hidrotérmal asistido por microondas (figura 5.2) para la obtención de los precursores, posteriormente el producto se calcinó durante tres horas a 900° C, para finalizar con una reducción en atmósfera de $\text{Ar}\% \text{H}_2$ a 1200° C durante tres horas para obtener el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.



Figura 5.1. Etapa de evaporación del proceso sol-gel.



Figura 5.2. Reactor Synthos 3000 de la marca Anton Paar.



Figura 5.3. Equipo del reactor Synthos 3000. Vaso de cuarzo XQ80 (a), capuchón de seguridad para el vaso (b) y carrusel de los vasos (c).

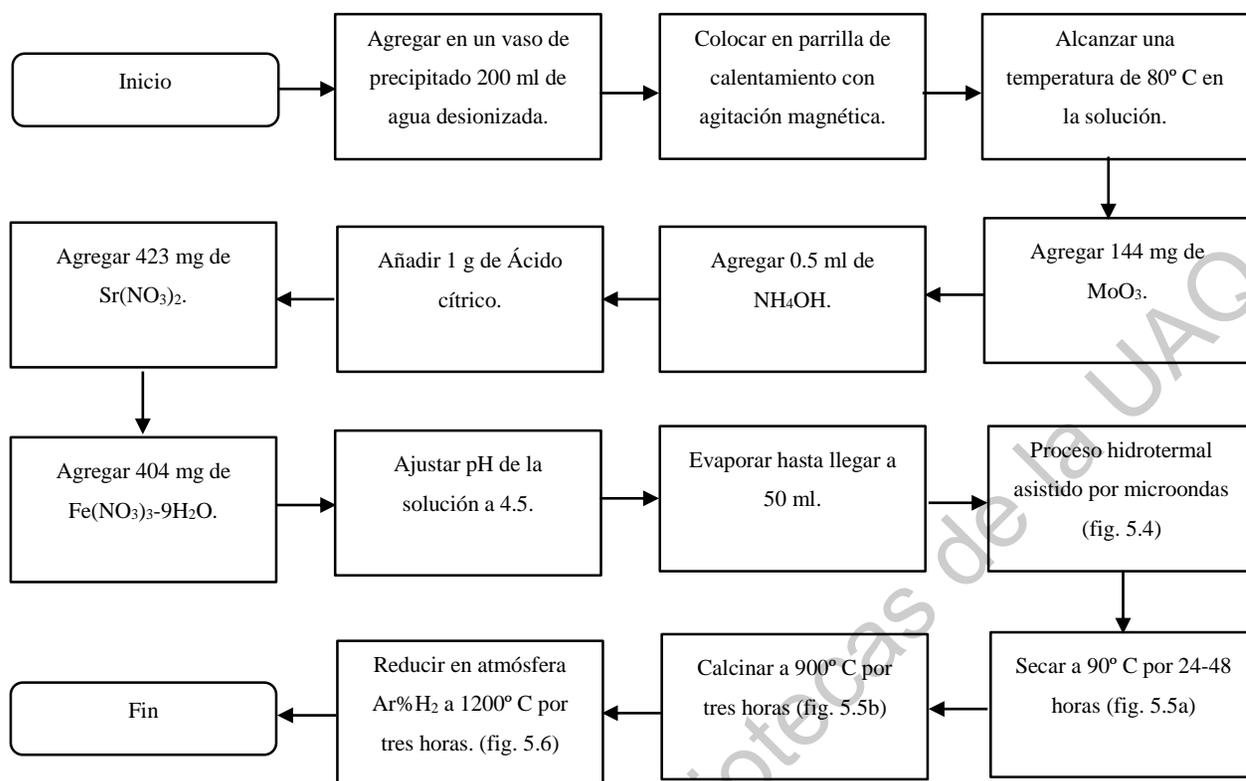


Figura 5.4. Gel dentro del tubo de cuarzo XQ80 antes 8 (a) y después del proceso hidrotérmico asistido por microondas (b). En ocasiones si el gel es sometido a altas presiones y temperaturas puede oscurecerse un poco.



Figura 5.5. Gel después de secar (a) y tras el tratamiento térmico de calcinación (b).

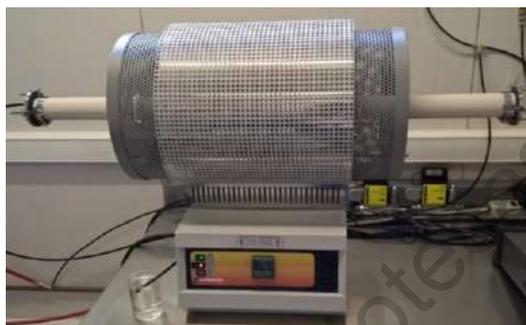


Figura 5.6. El polvo calcinado es introducido a un horno tubular con una atmósfera inerte para realizar la reducción, último paso de la síntesis.

Se realizaron cinco experimentos variando la temperatura de calentamiento en el proceso hidrotermal asistido por microondas en un intervalo de 70-150° C, elevando la temperatura 20° C en cada experimento. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de los experimentos realizados.

Nombre del experimento	Temperatura (°C)	Presión (Bar)	Tiempo de reacción (min)	Rampa de calentamiento (W/min)	Tiempo de enfriamiento (min)
MW1	70	20	45	15	15
MW2	90	33.3	45	15	15
MW3	110	35	45	20	15
MW4	130	30	45	20	15
MW5	150	42.5	45	15	15

5.2 Técnicas de caracterización

5.2.1 Difracción de rayos X

Para caracterizar las fases cristalinas a través de todo el proceso se utilizó el difractómetro de rayos XD8 ADVANCE de la marca Bruker (Figura 5.7), el cual utiliza una radiación de $\text{Cu K}\alpha 1$ (longitud de onda: 1.5406 \AA). El equipo utiliza un cristal monocromador y la geometría de Bragg Brentano. Los datos se obtuvieron a 25°C con un paso de escaneo de 0.020° y un tiempo de paso de 5s. Una vez obtenidos los difractogramas, se determinó el tamaño de cristalito por medio del método strain plot.



Figura 5.7. Difractómetro de rayos XD8 ADVANCE de la marca Bruker.

5.2.2 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización de la morfología de las diferentes muestras obtenidas se realizó mediante el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-IT800 del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial CIDESI (Figura 5.9). El equipo utiliza una fuente emisora de electrones de campo, contrario a SEM convencionales que emplean emisores termoiónicos. Por lo tanto, el análisis tiene mejor resolución, número de aumentos, brillo y debido a su reducida generación de campos magnéticos es posible trabajar con materiales magnéticos. El equipo cuenta con 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.



Figura 5.8. Microscopio electrónico de barrido JSM-IT800 de la marca JEOL.

5.2.3 Calorimetría diferencial de barrido

Para determinar la temperatura de cambio de fase de los materiales sintetizados se realizaron una medición con el equipo DSC Q2000 que nos permite realizar barridos de temperaturas e identificar la cantidad de energía absorbida o liberada en el proceso, dichos efectos nos permitirán identificar una pseudo transición del material, en donde se apreciara una caída de su masa parecida a una evaporación, en realidad lo que se busca hacer con esta medición es detectar un cambio de fase cristalina de la doble perovskita, de su forma cúbica a la forma tetragonal, en este cambio de fase se espera cambien sus propiedades magnéticas.

5.2.4 Termogravimetría

La temperatura de Curie es la temperatura a la que un material magnético sufre un cambio brusco en sus propiedades magnéticas. A medida que el material se calienta en presencia de un campo magnético fuerte, pasa de ser atraído por el campo magnético externo aplicado a no verse afectado por éste. El termograma del TGA exhibirá una aparente pérdida de peso (o ganancia, según el diseño del horno TGA) cuando se pierda la atracción hacia el imán. Este punto de compensación extrapolado se define como la temperatura de Curie. Para determinar dicha T_c se realizaron mediciones con el equipo TG Q500 acompañado de un potente magneto que afectara los sólidos mientras son calentados uniformemente desde 25°

C hasta 200° C buscando el punto donde se observe claramente una curva de aparente pérdida de peso debido a la pérdida de las propiedades magnéticas de las muestras.

6. Resultados

6.1 Difracción de rayos X

La Figura 6.1 muestra los patrones de difracción del experimento SG después de ser calcinado durante tres horas a 900° C (a) y después del proceso de reducción (b). La Figura 6.1a muestra dos fases cristalinas mezcladas: SrMoO₄ (PDF: 085-0586) y SrFeO_{2.5} (PDF: 017-0932) que corresponden a los precursores. En la Figura 6.1b se observa el patrón de difracción de la muestra después de ser sometida a un proceso de reducción en atmósfera H₂/Ar, las reflexiones indican la presencia del compuesto Sr₂FeMoO₆ (PDF: 060-0459), el compuesto reducido presenta una alta cristalinidad. El tamaño promedio de cristalito se calculó por el método size-strain plot utilizando el patrón de difracción el cual fue de 368.41 nm.

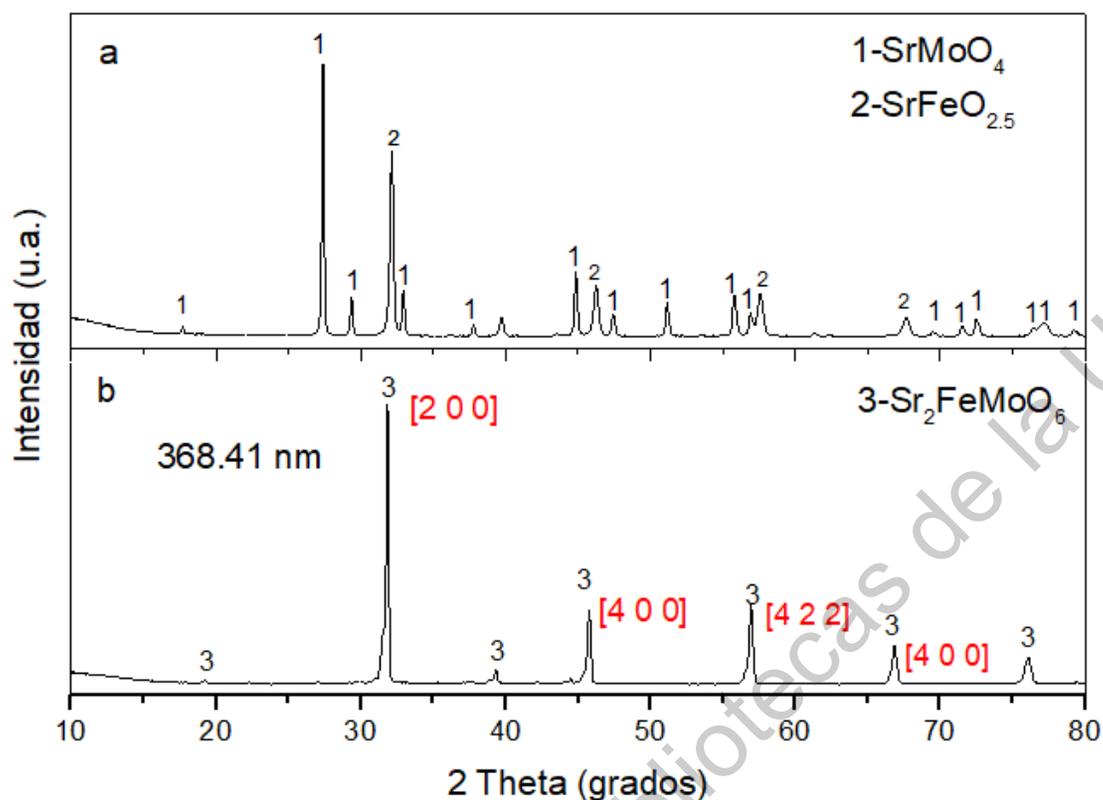


Figura 6.1. Difractograma del experimento SG (testigo) donde se observa la mezcla de los compuestos SrMoO₄ y SrFeO_{2.5} tras calcinar a 900° C (a) y el compuesto Sr₂FeMoO₆ formado después de reducir en atmósfera inerte (b), se puede observar una mínima cantidad de material sin reducir.

La Figura 6.2 muestra los patrones de difracción del experimento MW1 tras un tratamiento térmico (calcincación) durante tres horas a 900° C (a) y después del proceso de reducción (b). La Figura 6.2a muestra dos fases cristalinas mezcladas: SrMoO₄ (PDF: 085-0586) y SrFeO_{2.5} (PDF: 017-0932) que corresponden a los precursores. En la Figura 6.2b se observa el patrón de difracción de la muestra después de ser sometida a un proceso de reducción en atmósfera H₂/Ar, las reflexiones indican la presencia del compuesto Sr₂FeMoO₆ (PDF: 060-0459), el compuesto reducido presenta una alta cristalinidad. Se calculó el tamaño promedio de cristalito por el método size-strain plot utilizando el patrón de difracción el cual fue de 308.95 nm.

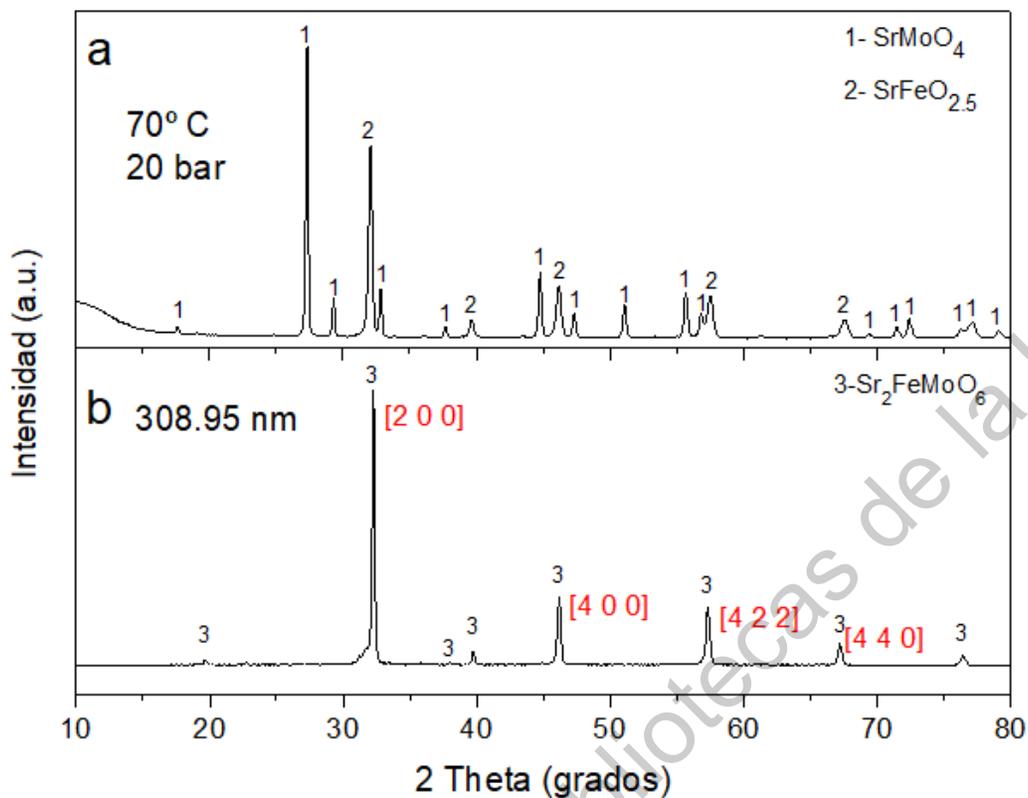


Figura 6.2. Difractograma del experimento MW1 que muestra la mezcla de los compuestos SrMoO₄ y SrFeO_{2.5} tras calcinar a 900° C (a) y el compuesto Sr₂FeMoO₆ formado después de reducir en atmósfera inerte (b), se puede observar una mínima cantidad de material sin reducir.

En la Figura 6.3 se observan los patrones de difracción del experimento MW2 tras ser calcinado (a) y al someterse a la etapa de reducción (b). La Figura 6.3a muestra las fases de SrMoO₄ (PDF: 085- 0586) y SrFeO_{2.5} (PDF: 017-0932). En la Figura 6.3b el patrón de difracción de la muestra reducida en atmosfera H₂/Ar, las reflexiones indican la presencia del compuesto Sr₂FeMoO₆ (PDF: 060-0459), con una cantidad mínima del precursor SrFeO_{2.5} (PDF: 017-0932), además se observan restos del compuesto SrMoO₄ (PDF: 085- 0586) que no se redujeron por completo. El tamaño de cristalito promedio del compuesto Sr₂FeMoO₆ se calculó en 360.91 nm.

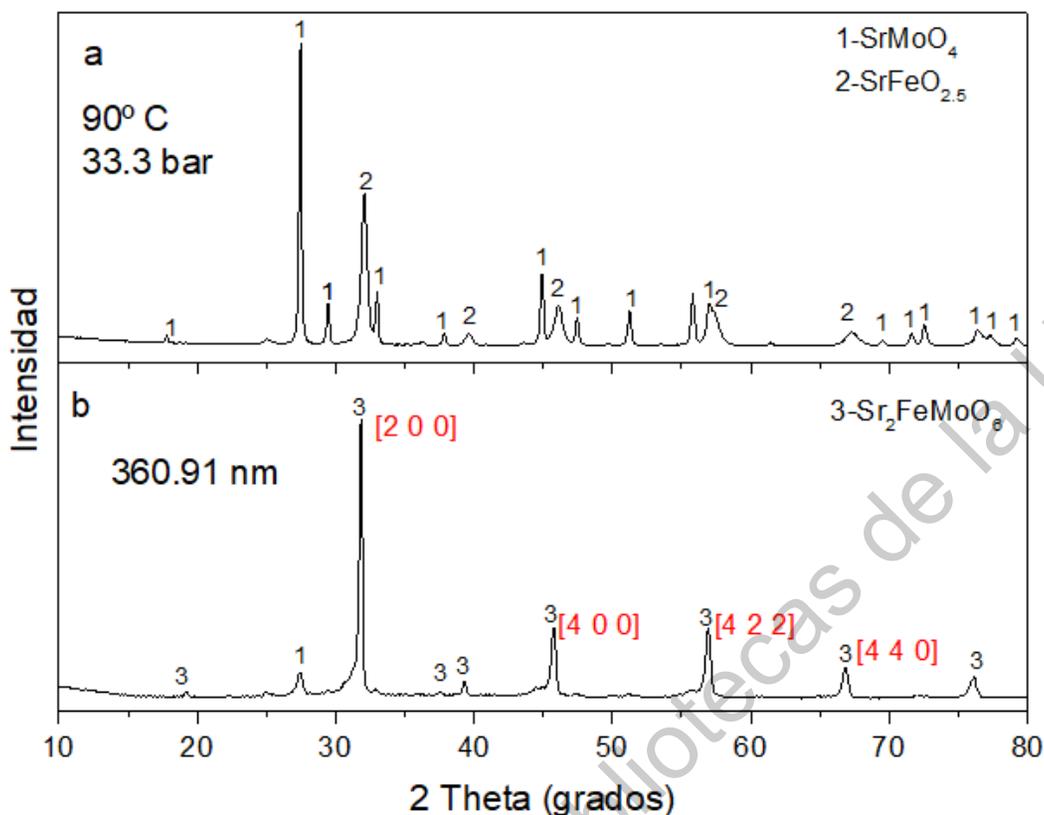


Figura 6.3. Difractograma del experimento MW2 que muestra la mezcla de los compuestos SrMoO₄ y SrFeO_{2.5} tras calcinar a 900° C (a) y el compuesto Sr₂FeMoO₆ formado después de reducir en atmósfera inerte (b), se pueden impurezas debido al material que no se pudo reducir.

En la Figura 6.4 se observan los patrones de difracción del experimento MW3 tras ser calcinado (a) y al reducirse (b). La Figura 6.3a muestra las fases de SrMoO₄ (PDF: 085-0586) y SrFeO_{2.5} (PDF: 017-0932). En la Figura 6.3b el patrón de difracción de la muestra reducida en atmósfera H₂/Ar, se observa la presencia del compuesto Sr₂FeMoO₆ (PDF: 060-0459), con una cantidad mínima del precursor SrFeO_{2.5} (PDF: 017-0932). El tamaño promedio de cristalito del compuesto Sr₂FeMoO₆ calculado por el método strain plot resultó en 350.15 nm.

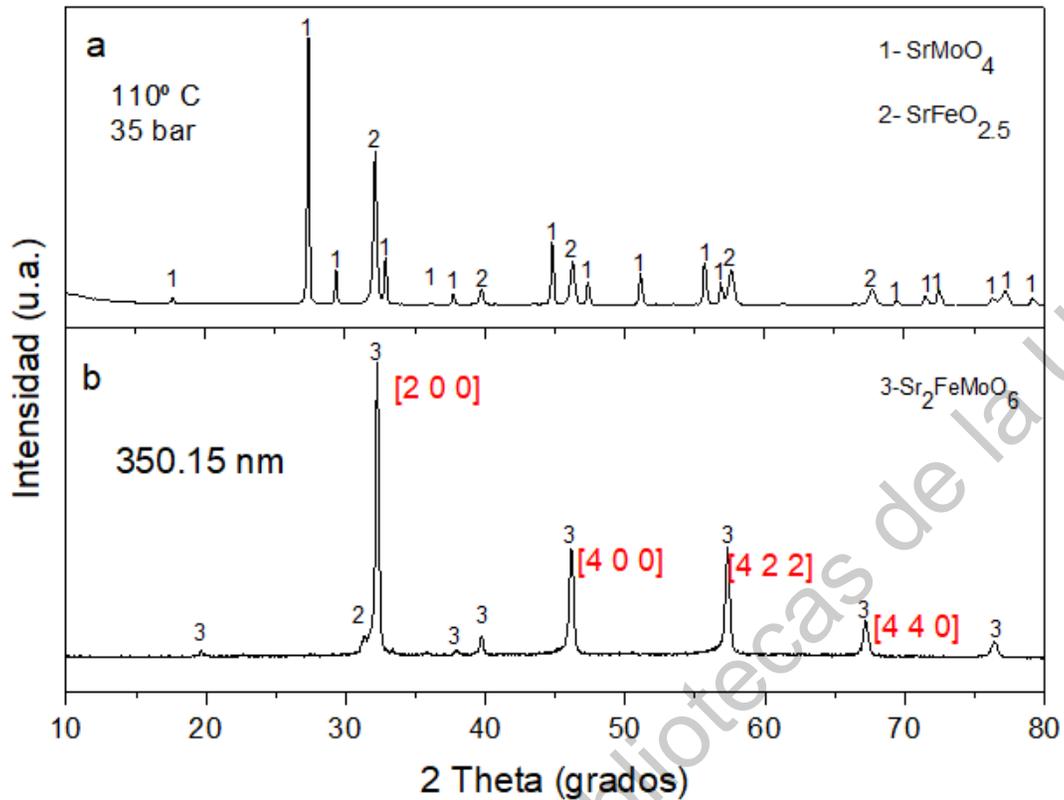


Figura 6.4. Difractograma del experimento MW3 que muestra la mezcla de los compuestos SrMoO₄ y SrFeO_{2.5} tras calcinarlos a 900° C (a) y el compuesto Sr₂FeMoO₆ formado después de reducir en atmósfera inerte (b).

En la Figura 6.5 se observan los patrones de difracción del experimento MW4 después de ser calcinado (a) y al someterse a la etapa de reducción (b). La Figura 6.4a muestra las fases de SrMoO₄ (PDF: 085-0586) y SrFeO_{2.5} (PDF: 017-0932). En la Figura 6.4b el patrón de difracción de la muestra reducida en atmosfera H₂/Ar, se observa la presencia de material amorfo y las reflexiones del compuesto Sr₂FeMoO₆ (PDF: 060-0459). El material reducido contiene una pequeña traza de hierro metálico (PDF: 901-5406). El tamaño promedio de cristalito se calculó en 339.62 nm.

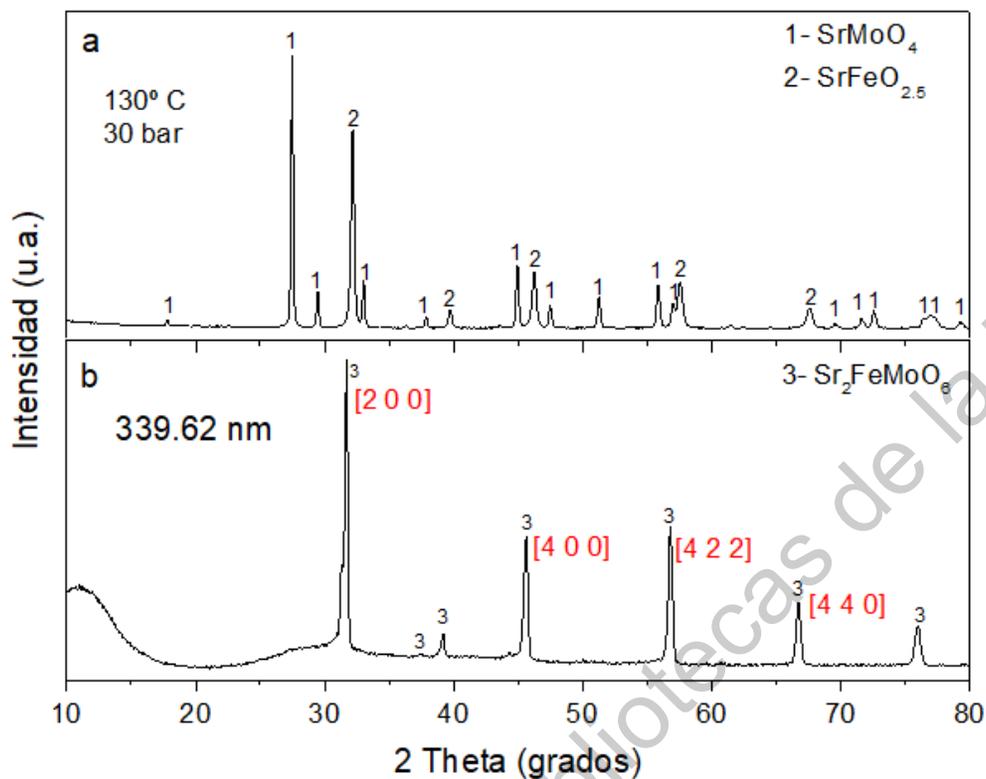
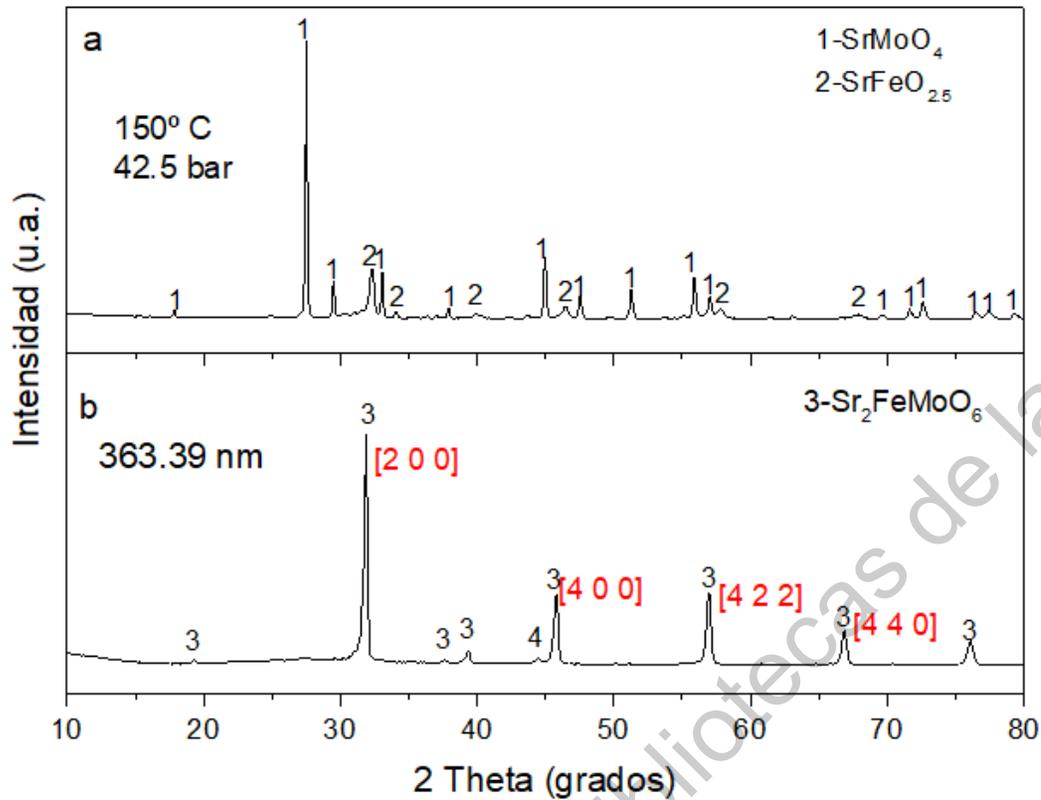


Figura 6.5. Difractograma del experimento MW4 que contiene una mezcla de los compuestos SrMoO₄ y SrFeO_{2.5} tras calcinar a 900° C (a) y el compuesto Sr₂FeMoO₆ formado después de reducir en atmósfera inerte (b), se observa la presencia de material amorfo.

En la Figura 6.6 se observa el Difractograma del experimento MW5 tras ser calcinado (a) y al someterse a la etapa de reducción (b). La Figura 6.6a muestra las fases de SrMoO₄ (PDF: 085-0586) y SrFeO_{2.5} (PDF: 017-0932). En la Figura 6.6b el patrón de difracción de la muestra reducida en atmósfera H₂/Ar, las reflexiones indican la presencia del compuesto Sr₂FeMoO₆ (PDF: 060-0459). Mejora la cristalinidad con respecto al experimento MW4, pero se sigue observando la ligera traza de hierro metálico (PDF: 901-5406). El tamaño promedio de cristalito fue de 363.59 nm.



Figura

6.6. Difractograma del experimento MW5 que contiene una mezcla de los compuestos SrMoO₄ y SrFeO_{2.5} tras calcinar a 900° C (a) y el compuesto Sr₂FeMoO₆ formado después de reducir en atmósfera inerte (b), se mejora considerablemente la cristalinidad, pero se sigue observando impureza de hierro metálico.

6.1.1 Cálculo del tamaño de cristal por Size-strain plot

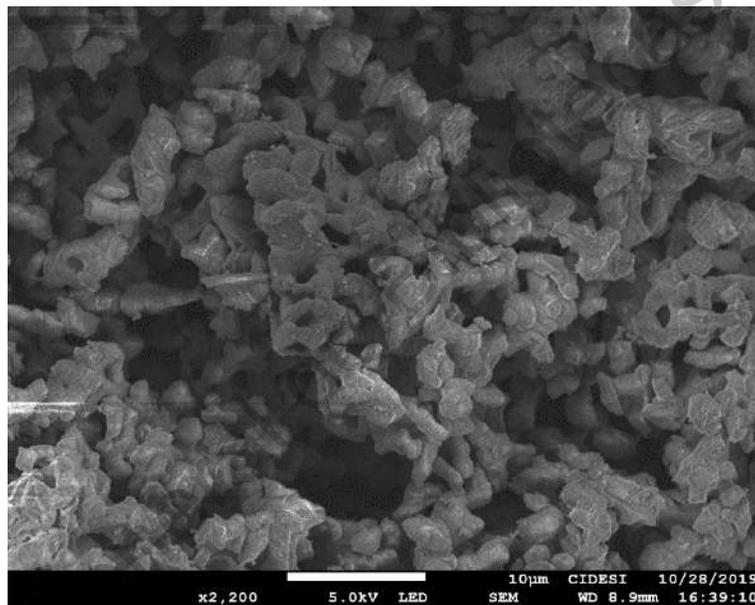
Tabla 2. Tamaño de cristalito promedio calculado.

Experimento	Tamaño (nm)	Temperatura MW (° C)
SG	368.41	-
MW1	308.95	70
MW2	360.91	90
MW3	350.15	110
MW4	339.62	130
MW5	363.59	150

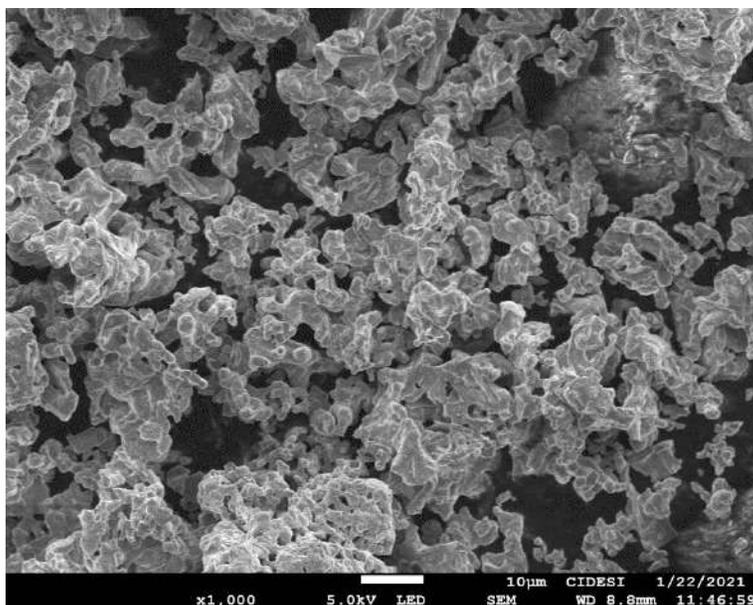
Se realizó el cálculo del tamaño promedio de cristalito para las muestras MW1-MW5 mediante el método de strain plot, utilizando el software Origin para ajustar las curvas de las reflexiones a funciones gaussianas de las que se obtuvieron los datos necesarios para realizar el cálculo. Los datos obtenidos se observan en la tabla 2.

6.2 Microscopía electrónica de barrido

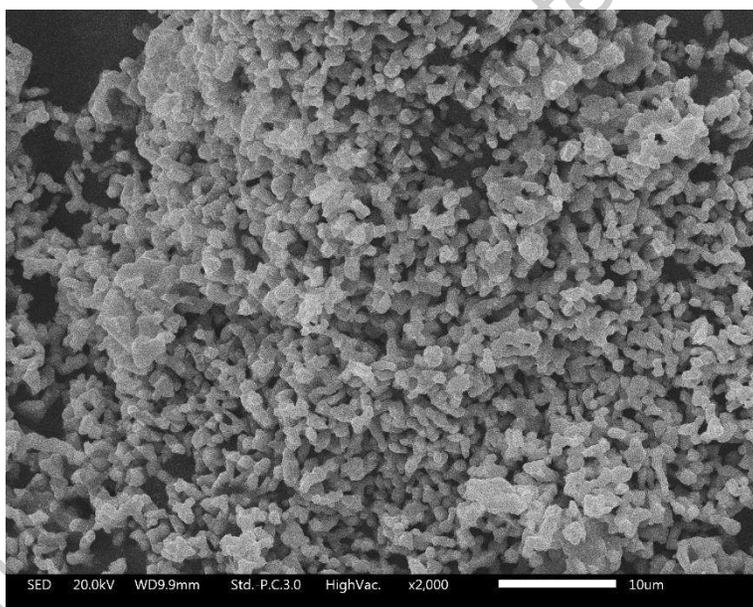
En la Figura 6.7a-d se observan imágenes de microscopía electrónica de barrido por electrones secundarios que muestran la morfología después del proceso de reducción de los experimentos MW1, MW3, MW4 y MW5.



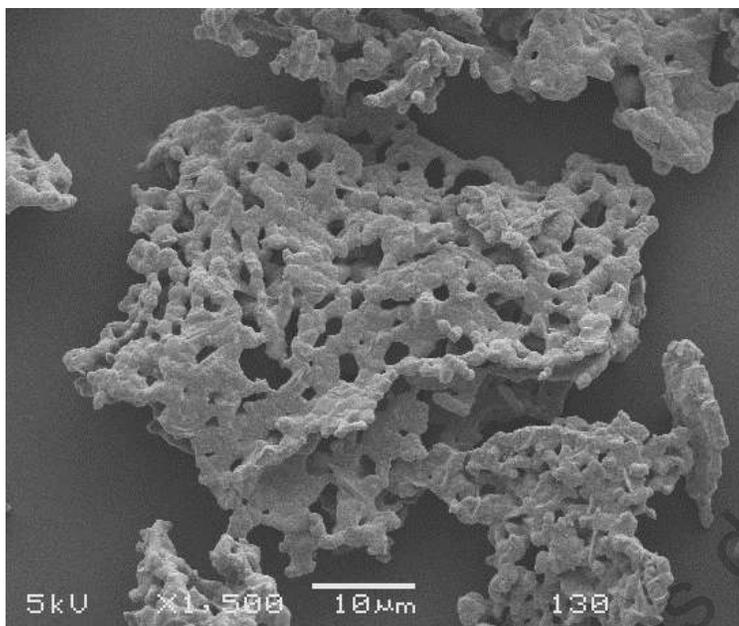
a) Experimento SG. $\times 2200$ aumentos, escala 10 μm .



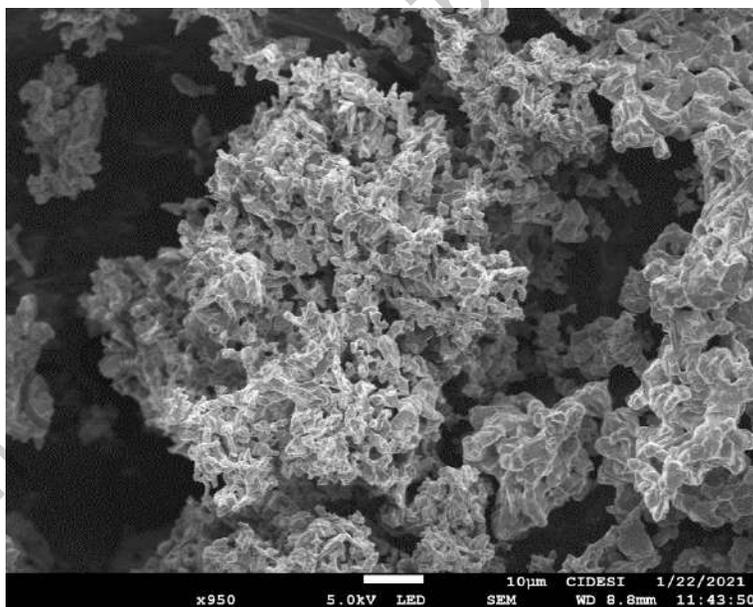
b) Experimento MW1. $\times 1000$ aumentos, escala 10 μm .



c) Experimento MW3, $\times 2000$ aumentos, escala 10 μm .



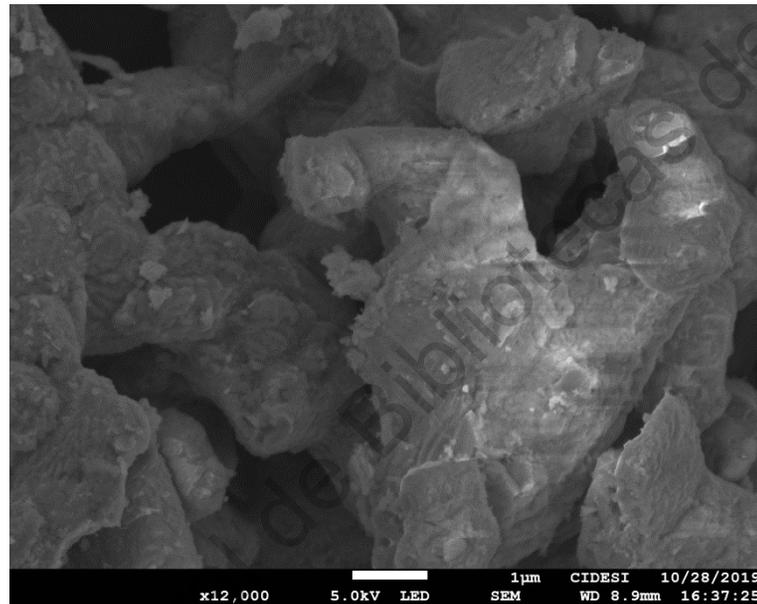
d) Experimento MW4, $\times 1500$ aumentos, escala $10\ \mu\text{m}$.



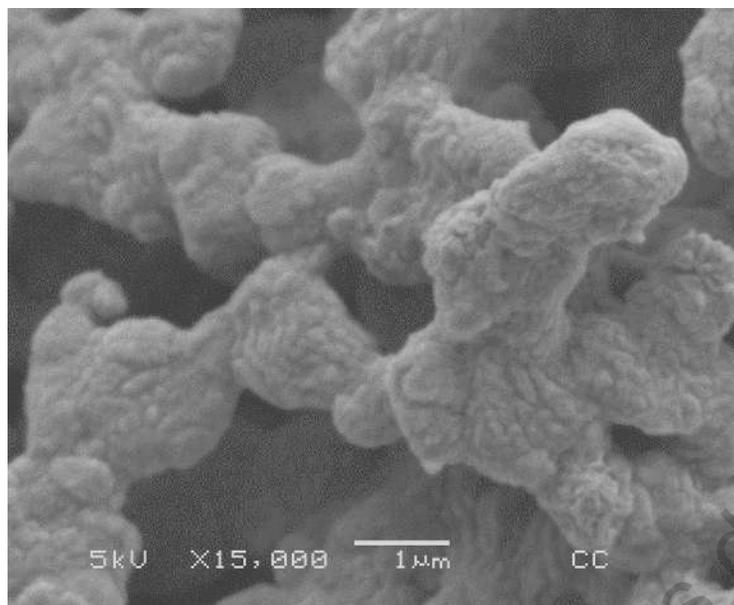
e) Experimento MW5. $\times 950$ aumentos, escala $10\ \mu\text{m}$.

Figura 6.7. Imágenes de SEM por electrones secundarios a diferentes aumentos a escala de $10\ \mu\text{m}$ de los experimentos SG (a), MW1(b), MW3(c), MW4(d) y MW5(e).

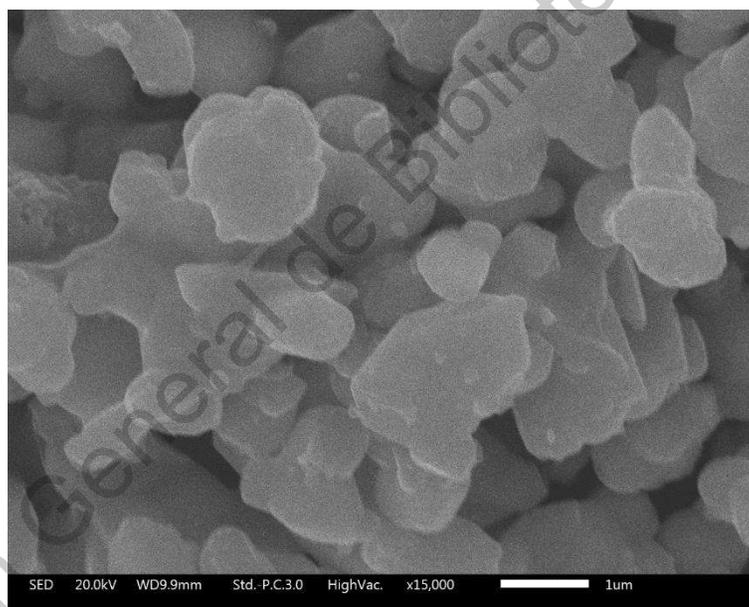
En la Figura 6.8a-e se observan imágenes de microscopía electrónica de barrido por electrones secundarios que muestran la morfología después del proceso de reducción de los experimentos SG, MW1, MW3, MW4 y MW5. Las micrografías muestran de manera general que los cristales del SFMO son policristalinos con poros interconectados en su estructura y agregados de partículas de diferentes tamaños. Las micrografías para los SMFO de las muestras MW1, MW4, MW5 presentan una mayor aglomeración de granos y con textura más rugosa, mientras que las muestras SG, presentan una mayor interconectividad de poros, en el caso de MW3 muestra una superficie más lisa.



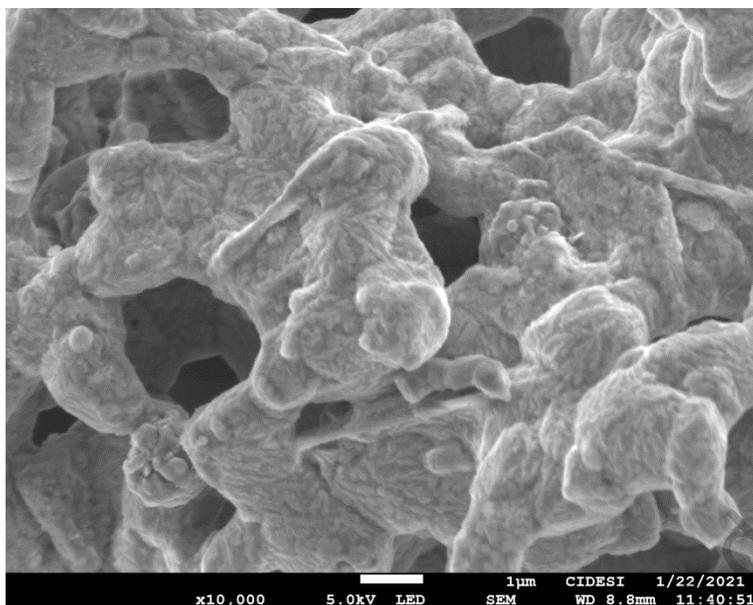
a) Experimento SG. $\times 12000$ aumentos, escala $1\mu\text{m}$.



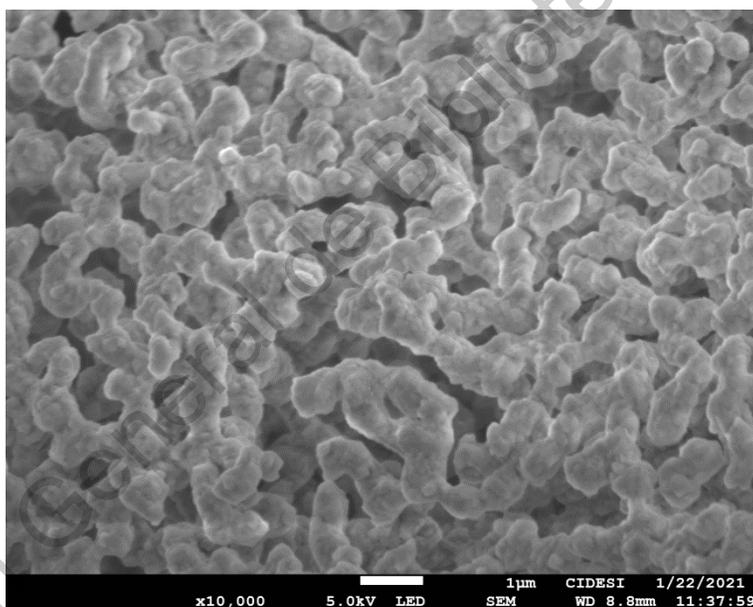
b) Experimento MW1. $\times 15000$ aumentos, escala 1 μm .



c) Experimento MW3. $\times 15000$ aumentos, escala 1 μm .



d) Experimento MW4. $\times 10000$ aumentos, escala 1 μm .



e) Experimento MW5. $\times 10000$ aumentos, escala 1 μm .

Figura 6.8. Imágenes de SEM por electrones secundarios a diferentes aumentos a escala de 1 μm de los experimentos SG (a), MW1(b), MW3(c), MW4(d) y MW5(e).

6.3 Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva

En la Figura 6.9 se muestra un análisis por EDS para conocer la distribución elemental del Fe, Sr y Mo en una micrografía del sistema SFMO para el experimento SG. En la Figura 6.9b se muestra la dispersión de todos los elementos, en la Figura 6.7c se muestran los elementos de forma individual.

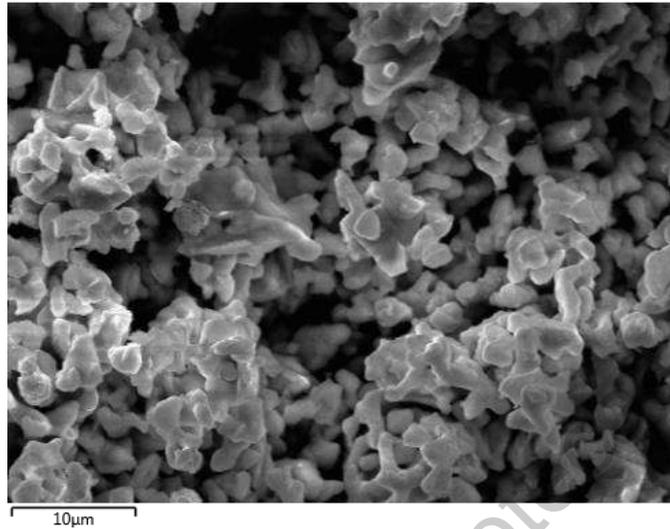
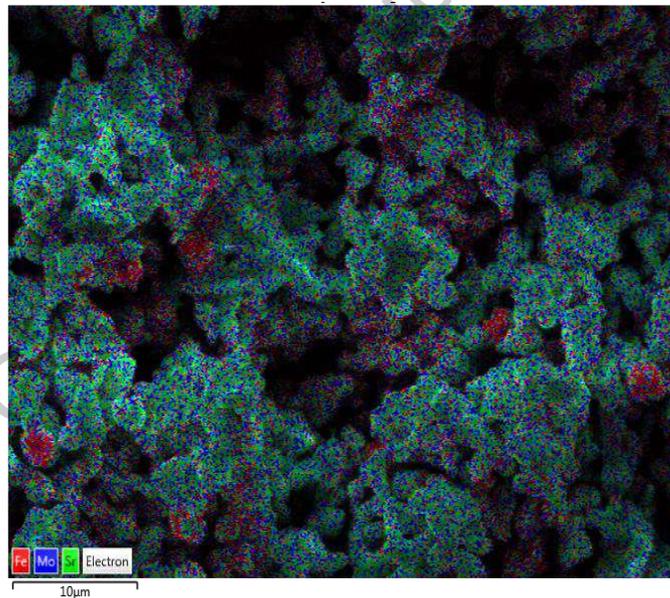
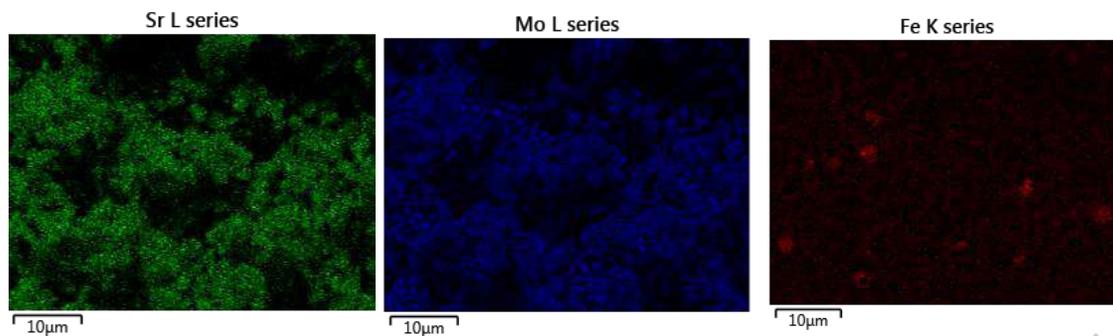


Figura 6.9. (a) Micrografía por FESEM del experimento SG.



(b) Análisis por EDS del experimento SG, se observan al Sr, Fe y Mo.



(c) Análisis individual por EDS del experimento SG de cada elemento.

En la Figura 6.10 se muestra un análisis por EDS para conocer la distribución elemental del Fe, Sr y Mo en una micrografía del sistema SFMO para el experimento MW1. En la Figura 6.10b se muestra la dispersión de todos los elementos, en la Figura 6.10c se muestran los elementos de forma individual.

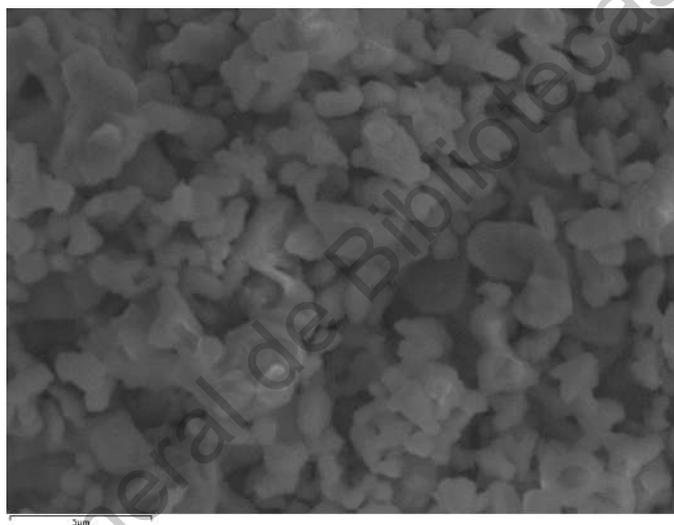
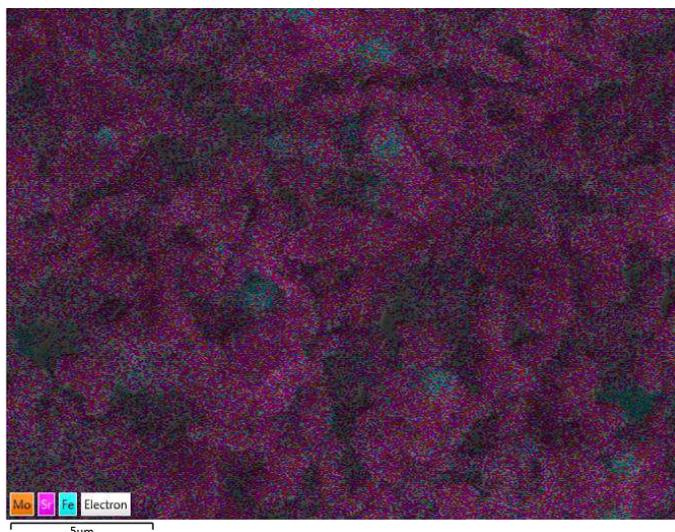
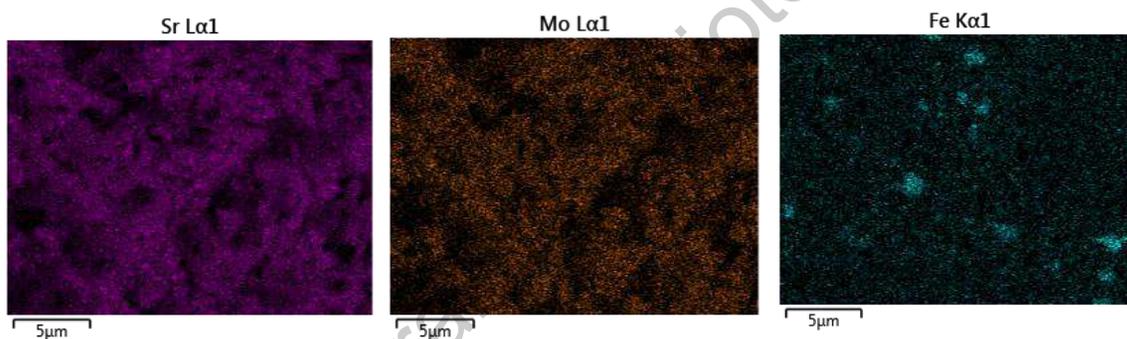


Figura 6.10. (a) Micrografía por FESEM del experimento MW1.



(b) Análisis por EDS del experimento MW1, se observan al Sr, Fe y Mo.



(c) Análisis individual por EDS del experimento MW1 de cada elemento.

En la Figura 6.10 se muestra el análisis por EDS para el experimento MW3. En la Figura 6.10b se muestra la dispersión de todos los elementos en una sola micrografía, en la Figura 6.10c se muestran imágenes de los elementos de forma individual.

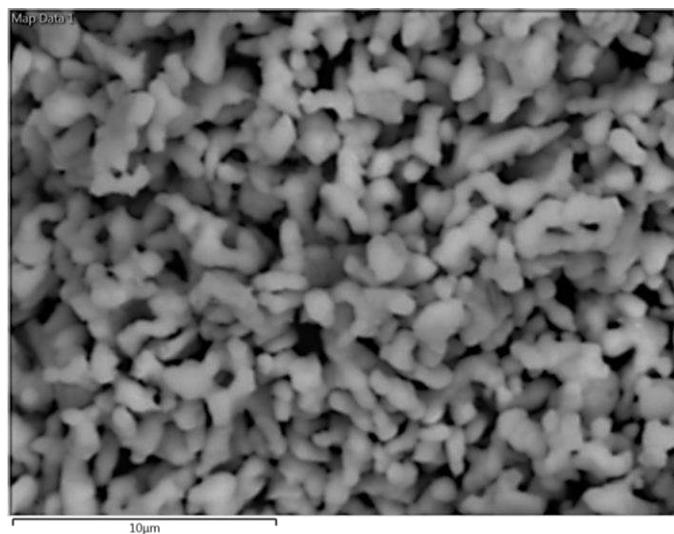
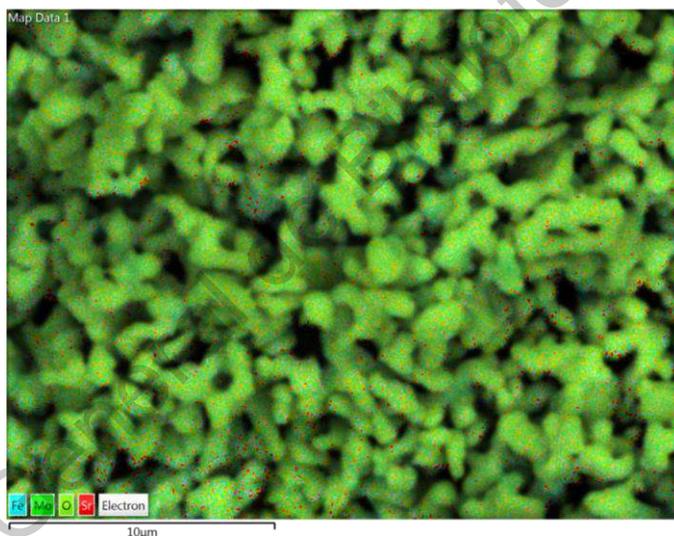
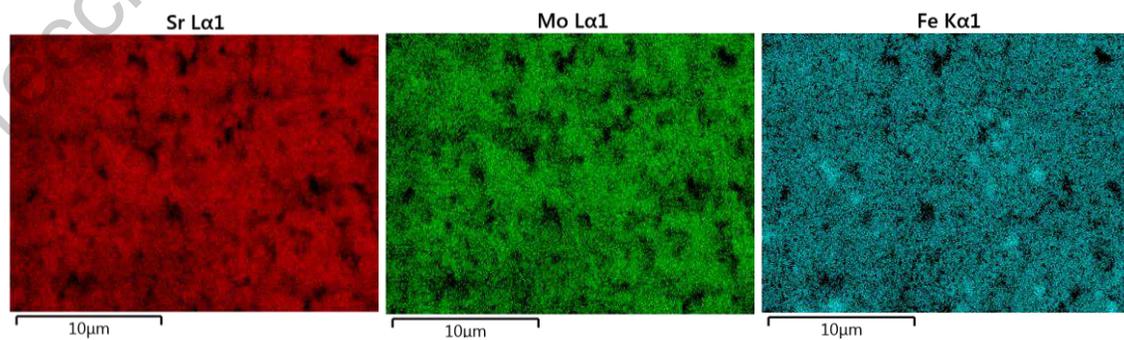


Figura 6.10. (a) Micrografía por FESEM del experimento MW3.



(b) Análisis por EDS del experimento MW3, se observan al Sr, Fe y Mo.



(c) Análisis individual por EDS del experimento MW3 de cada elemento.

En la Figura 6.11 se muestra el análisis por EDS para conocer la distribución elemental del Fe, Sr y Mo en una micrografía del sistema SFMO para el experimento MW4. En la Figura 6.11b se muestra la dispersión de todos los elementos, en la Figura 6.11c se muestran los elementos de forma individual.

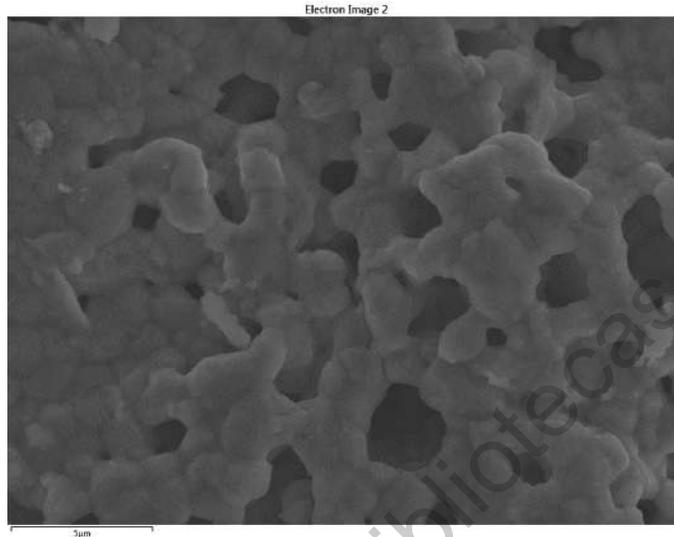
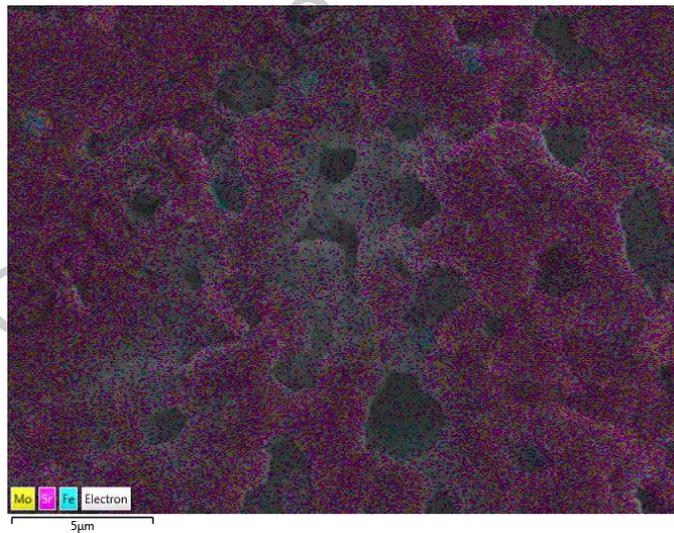
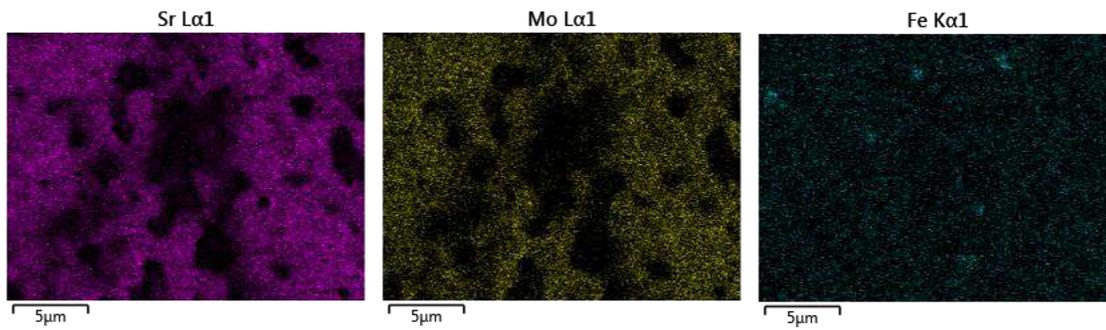


Figura 6.11. (a) Micrografía por FESEM del experimento MW4.



(b) Análisis por EDS del experimento MW4, se observan al Sr, Fe y Mo.



(c) Análisis individual por EDS del experimento MW4 de cada elemento.

En la Figura 6.12 se muestra el análisis por EDS para conocer la distribución elemental del Fe, Sr y Mo en una micrografía del sistema SFMO para el experimento MW4. En la Figura 6.12b se muestra la dispersión de todos los elementos, en la Figura 6.12c se muestran los elementos de forma individual.

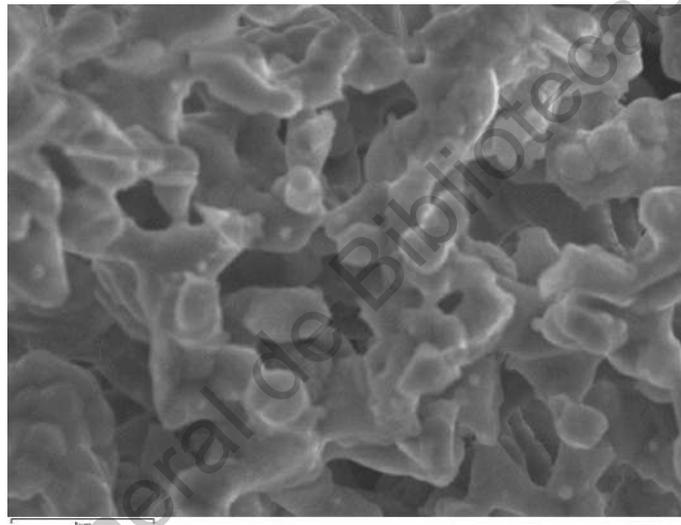
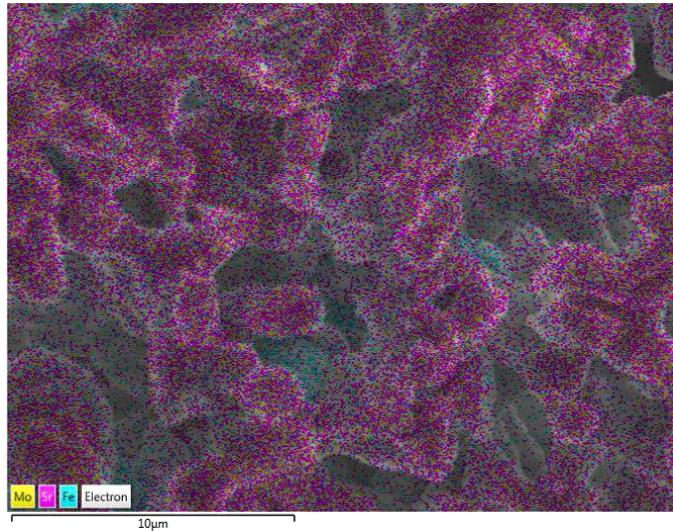
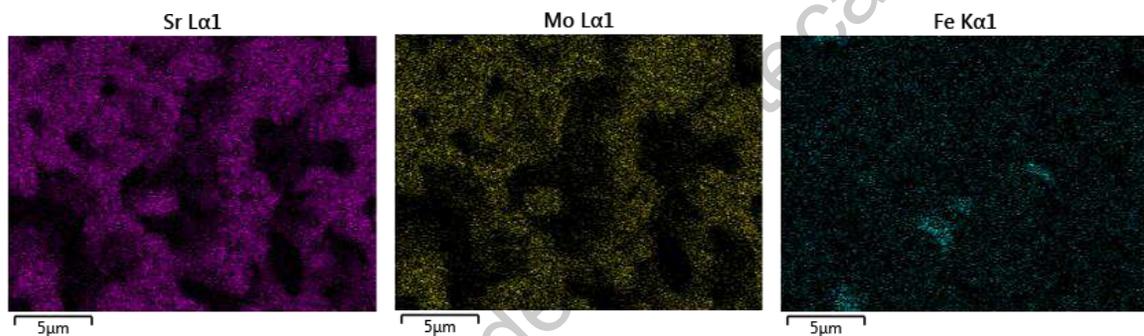


Figura 6.12. (a) Micrografía por FESEM del experimento MW5.



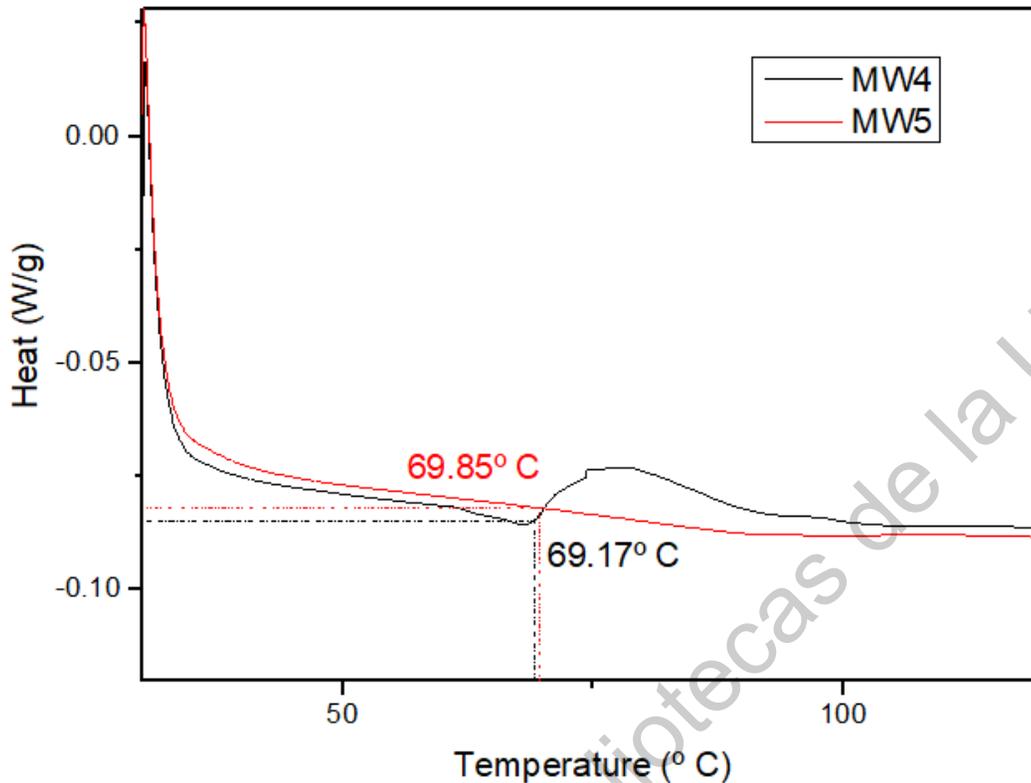
(b) Análisis por EDS del experimento MW5, se observan al Sr, Fe y Mo.



(c) Análisis individual por EDS del experimento MW5 de cada elemento.

6.4 Calorimetría diferencial de barrido

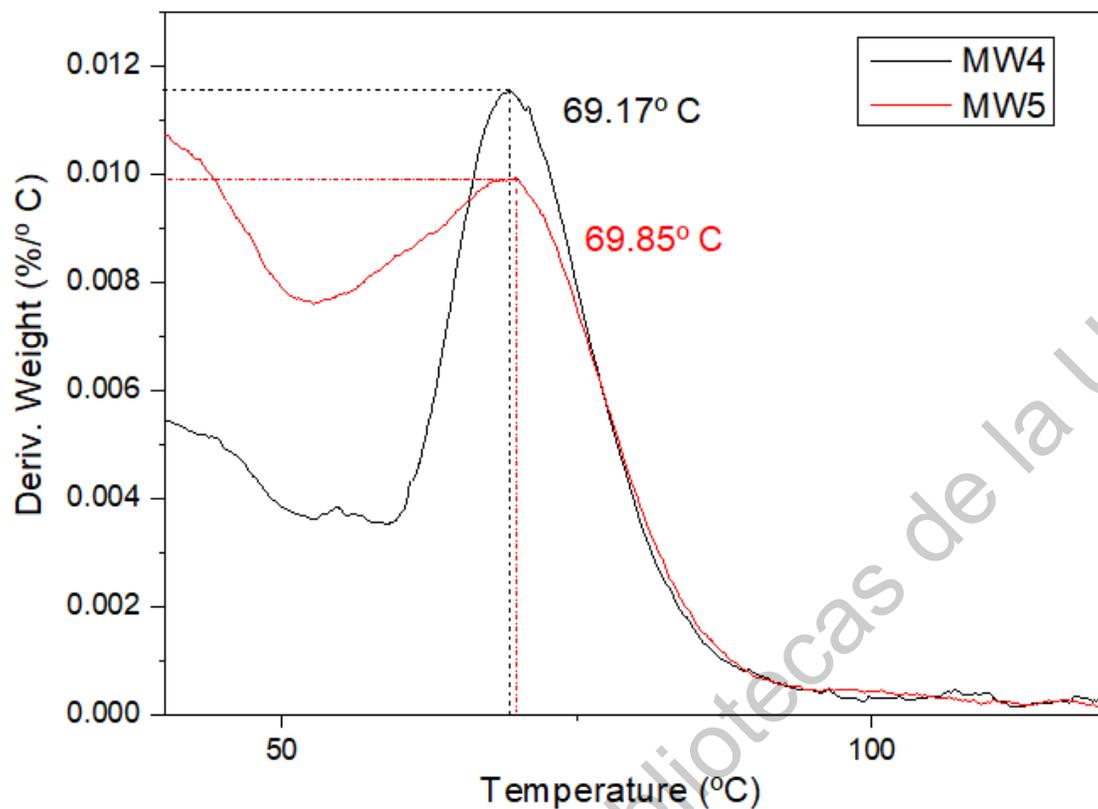
En la figura 6.13 se muestra la gráfica de la medición por DSC de los experimentos MW4 y MW5, en la cual puede observarse las transiciones de fase cristalinas del sistema SFMO. En el caso del experimento MW4 se observa claramente a partir de los 69° C. En el experimento MW5 no se observa con claridad el cambio de fase, se marcan casi 70° C con la temperatura del cambio de fase de acuerdo a la prueba de TGA realizada posteriormente. Se considera como un cambio de fase que puede ser cristalina y que modifique sus propiedades magnéticas (temperatura de curie), para comprobarlo se realizó una medición con un TGA acompañado de un campo magnético.



La figura 6.13 muestra la gráfica obtenida por DSC de los experimentos MW4 y MW5, en las que se observa una transición de fase alrededor de 69 y 70° C, que puede ser atribuida a un cambio de fase cristalina que podría modificar sus propiedades magnéticas (T_c).

6.5 Termogravimetría

La figura 6.14 muestra el análisis termogravimétrico usado para determinar la temperatura de Curie. La figura 6.14 muestra el análisis termogravimétrico diferencial para los experimentos MW4 y MW5, luego del proceso de reducción. Ambas muestras tienen la misma T_c , este valor de T_c corresponde a experimentos reportados en la literatura [23], aunque la muestra MW4 presenta una señal más intensa y la pérdida de sus propiedades ferromagnéticas comienza a mayor temperatura en comparación con la muestra MW5. Este cambio de intensidad es una indicación de que hay menos dominios de Weiss en la perovskita obtenida por el experimento MW5 que en el experimento MW4 [24].



7. Discusión

Se logró sintetizar el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con alta cristalinidad en forma de polvo mediante el proceso sol-gel y el método hidrotérmal asistido por microondas en su fase cúbica centrada en las caras con una subred ocupada preferentemente por hierro y otra subred ocupada preferentemente por molibdeno y con un tamaño de cristal de escala nanométrica.

Debido a la obtención de un material en forma de polvo los resultados de difracción de rayos X poseen una línea base recta a lo largo del eje 2θ que nos permite visualizar las intensidades de las reflexiones aproximadas a las del PDF reportadas en la literatura. Para el precursor molibdato de estroncio SrMoO_4 se obtuvo una mayor difracción en el plano [1 1 2], mientras que para la perovskita simple $\text{SrFeO}_{2.5}$ una mayor difracción en el plano [1 1 0]. En el caso del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, que es el motivo de esta tesis, la reflexión característica del material en el plano [2 0 0]. Lo anterior nos lleva a comprobar la obtención del sistema con la relación estequiométrica de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Los cálculos del tamaño promedio de cristalito nos muestran una clara tendencia en la disminución del tamaño de cristal en proporción al aumento de la temperatura y presión del calentamiento con microondas del método hidrotermal, ya que la preparación MW1 (70° C) posee un tamaño promedio de cristal 15 nm mayor que la preparación con las condiciones de temperatura más altas (150° C).

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) nos permiten identificar propiedades de alta homogeneidad en la morfología y partículas esféricas e irregulares con un tamaño de 0.5 a 1.5 μm de diámetro. En las cuatro imágenes de la figura 5.7 se presentan las partículas aglomeradas y, por tanto, con una mayor densidad en el material. En la figura 5.6 se tienen imágenes con aumentos de x1000 a x2000 y en los cuatro casos se observa una alta densidad de las partículas que se asocia a una alta cristalinidad en el sistema de la doble perovskita.

De acuerdo a los resultados de la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva se observa un ligero aglomeramiento del elemento hierro dentro de la red cristalina, el cual disminuye conforme las condiciones de temperatura y presión en el calentamiento por microondas va en aumento, pues para el caso de los experimentos MW1 y MW3 (70 y 110 ° C, respectivamente) se observa una mayor aglomeración de dicho elemento en comparación con los experimentos MW4 y MW5 (130 y 150° C, respectivamente). Estos resultados nos permiten concluir que, en temperaturas un poco más altas en el proceso hidrotermal asistido por microondas, la red cristalina presenta menos antisitios de Fe y Mo, pues las zonas con altas densidades de hierro disminuyen cuando se aumenta la temperatura y presión en dicho proceso.

Para el caso de las propiedades magnéticas del material se pudo observar la temperatura de Curie alrededor de 70° C a comparación del obtenido sin la utilización de MW (63° C) esto podría significar que el método hidrotermal asistido por microondas pudiera elevar la temperatura de Curie del sistema, que es una de las propiedades más llamativas de dicho material.

Con la utilización del método hidrotermal asistido por microondas, además de obtener el material que es objeto de la investigación, se hace eficiente el gasto energético durante la

síntesis; ya que comparado con métodos convencionales en este trabajo fuimos capaces de reducir el tiempos de síntesis y la temperatura necesaria para la obtención del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Podemos confirmar que al contar con condiciones controladas de temperatura y presión se propicia una mejora en las propiedades cristalinas de la doble perovskita, en la cual con un calentamiento controlado a temperaturas mayores o igual a 130°C se obtienen resultados con alta cristalinidad, disminuir el tamaño de cristalito y generar menos antisitios Fe-Mo dentro de la red cristalina, lo cual hace adecuado que dicho material tenga potencial aplicación en dispositivos de espintrónica y materiales semiconductores.

8. Conclusión

El calentamiento por el método hidrotermal asistido por microondas mejora la difusión homogénea y la nucleación durante la síntesis dando un mejor orden Fe/Mo en comparación con el sol-gel no asistido. Se obtuvo la reducción del tamaño del cristal, pero manteniendo una buena cristalinidad. La reducción del tamaño de los cristalitos en el SFMO tiene consecuencias directas sobre el T_c . Por la radiación de microondas, el valor de T_c fue mayor con respecto a la síntesis hidrotermal normal de 63°C a 70°C . Se puede aceptar que mejoraron las propiedades cristalinas del material por la utilización del calentamiento con microondas.

9. Referencias

- [1] Fert, A. (2008). The present and the future of spintronics. *Thin Solid Films* 517:2–5.
- [2] Kobayashi, K.-I., T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura (1998). Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature* 395. 677–680.
- [3] Reyes, A. M., Y. Arredondo, O. Navarro. (2016). First principles study of the effects of disorder in the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ perovskite. *Rev. Mex. Física* 62. 160–163.
- [4] Valenzuela, J. L. Soto, T. Lemus, E. J. Navarro, O. Morales, R. 2014. Reaction kinetics of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ by gas-solid reactions. *Phys. B Condens. Matter* 455:10–13.
- [5] Klencsár, Z., Németh, Z., Vértes, A., Kotsis, I., Nagy, M., Cziráki, A., Hák, J. (2004). The effect of cation disorder on the structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 281(1), 115–123.
- [6] Bhalla, A.S. Guo, R. Roy, R (2000). The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Material Research Innovations*. 3-26.
- [7] Mitchell, R.H. (2002). *Perovskites: Modern and Ancient*, Almaz Press Inc., Thunder Bay.
- [8] Woodward, P.M. (1997). Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Crystallographica section B. Structural science, crystal engineering and materials*. 32-43.
- [9] Anderson, M.T. Greenwood, K.B. Taylor, G.A. Poeppelmeier, K.R. (1993). B-cation arrangements in double perovskites. *Prog. Solid State Chem.* 22. 197-233.
- [10] King, G. Woodward, P. (2010). Cation ordering in perovskites. *Journal of Materials Chemistry*. 5785-5796.
- [11] Pilo, J., J. L. Rosas, E. Carvajal, M. Cruz-Irisson, and O. Navarro. (2015). Electronic Properties and Magnetic Moment Distribution on Perovskite Type Slabs: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, SrFeO_3 and SrMoO_3 . *Phys. Procedia* 75:1035–1040.
- [12] Meetei, O. N., O. Erten, A. Mukherjee, M. Randeria, N. Trivedi, and P. Woodward. (2012). Double Exchange Mechanism for Half-Metallic Double Perovskites. :1–8.
- [13] Awschalom, D. (2009). The spin doctors. *Chemistry World*. 40:46-49.

- [14] Kobayashi, K.-I., T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura. (1999). Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$. *Physical Review. B* 59. 11159–11162.
- [15] Li, X. H., Y. P. Sun, W. J. Lu, R. Ang, S. B. Zhang, X. B. Zhu, W. H. Song, and J. M. Dai. 2008. Size dependence of electronic and magnetic properties of double- perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. 145:98–102.
- [16] Prado-gonjal, J., R. Schmidt, and E. Morán. 2013. Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Perovskite Oxides. 4:117–140.
- [17] Hench, L. L., and J. K. West. 1990. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* 90:33–72.
- [18] Danks, A. E., S. R. Hall, and Z. Schnepf. 2016. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horizons* 3:91–112.
- [19] Komarneni, S., R. Roy, and Q. H. Li. 1992. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Mater. Res. Bull.* 27:1393–1405.
- [20] Gupta, M.; Leong, W. W. *Microwaves and Metals*, John Wiley and sons: Asia, 2007, 35-60.
- [21] Parada, C. Morán, E. Microwave-Assisted Synthesis and Magnetic Study of Nanosized Ni/NiO Materials *Chem. Mat.* 2006, 18, 2719-2725.
- [22] Klinowski, J., F. Almeida, P. Silva and J. Rocha. 2010. Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Dalton Trans.*, 40(2), 321-330.
- [23] Munce, C. G. (2008). Introduction, Chemical bath deposition of copper sulfidethin films, USA: PhD thesis, Griffith university. 6-7.
- [24] Flores, E. (2015). Estudio comparativo en películas de sulfuro de cobre (CuS), crecidas mediante depósito en baño químico (DBQ) libre de amonio. Centro de investigación en materiales avanzados, S. C. posgrado.
- [25] Leamy, H. J. (1982). Charge collection scanning electron microscopy. *Journal of Applied Physics*, 53(6), R51–R80.
- [26] Schmidt, R., Langenberg, E. Ventura J., and Varela, M. Bi containing multiferroic perovskite oxide thin films. *Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance*. 2013.
- [27] Pickering, W. 1980. *Química analítica moderna*. Reverté. 68-70