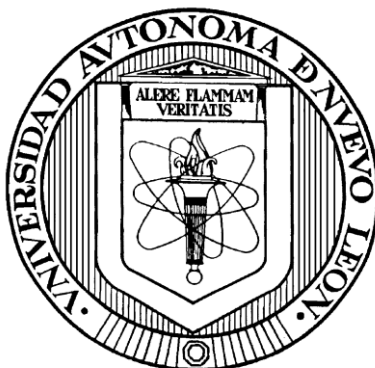


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS**

**Y ELÉCTRICAS DEL COMPUESTO  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) SINTETIZADO**

**POR EL METODO SOL – GEL CITRATO**

**Por**

**ADRIANA MAGDALENA HUÍZAR FÉLIX**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en  
Química de los Materiales**

**J u l i o , 2 0 1 0**

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y  
ELÉCTRICAS DEL COMPUESTO  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq X \leq 0.5$ ),  
SINTETIZADO POR EL MÉTODO SOL – GEL CITRATO**

Aprobación de la Tesis:

---

Dr. Tomás Constantino Hernández García

---

Dr. Eduardo Sánchez Cervantes

---

Dra. María Idalia Gómez de la Fuente

---

Dra. Yolanda Peña Mendez

---

Dra. María Teresa Garza González  
Subdirectora de Estudios de Posgrado

## RESUMEN

Adriana Magdalena Huízar Félix

Fecha de Graduación: Junio 2010

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS DEL COMPUESTO  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), SINTETIZADO POR EL MÉTODO SOL-GEL CITRATO**

Número de Páginas: 97

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales

Área de Estudio: Química de los Materiales

**Propósito y Método del Estudio:** El objetivo de este estudio fue la obtención de óxidos policristalinos de fórmula general  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  para el intervalo de composiciones  $0.1 \leq x \leq 0.5$ . La síntesis se llevó a cabo mediante el método Sol-Gel Citrato. La caracterización química y estructural se realizó mediante Espectroscopía de Infrarrojo, Análisis Térmicos, Difracción de Rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Rayos-X por energía Dispersiva. La caracterización magnética se hizo mediante Magnetometría de Muestra Vibrante, Espectroscopía Mössbauer y medidas de Magnetorresistencia.

**Contribuciones y Conclusiones:** Se logró obtener fases puras de óxidos policristalinos de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) mediante el método sol-gel citrato, los difractogramas obtenidos revelaron que la fase obtenida corresponde a una estructura tipo perovskita en base a una celda unitaria ortorrómbica, mediante DTA se determinó la temperatura de cristalización, se analizó la morfología y el tamaño de partícula, se determinaron las temperaturas de Curie, por espectroscopía Mössbauer fue posible encontrar que no existe cambio de valencia del  $\text{Fe}^{+3}$ , se comprobó que el sistema carece de propiedades Magnetorresistentes.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por darme salud e inspiración para lograr mis metas, por la experiencia y la sabiduría adquirida en esta etapa de mi vida.

A mi director de Tesis el Dr. Tomás C. Hernández García, Profesor Investigador de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Un profundo agradecimiento a las siguientes personas por su colaboración en la realización de este proyecto:

Dr. José Manuel Barandiarán García (FCT, UPV/EHU)

Dr. Luis Carlos Torres González (FCQ, UANL)

Dr. Eduardo Sánchez Cervantes (FCQ, UANL)

Dra. María Idalia Gómez de la Fuente (FCQ, UANL)

Dra. Yolanda Peña Mendez (FCQ, UANL)

Dr. Jon Gutiérrez Etxebarria (FCT, UPV/EHU)

Dr. Iñaki Orue (FCT, UPV/EHU)

Dr. Fernando Plazaola Muguruza (FCT, UPV/EHU)

Dra. Anabel Alvarez Méndez (FCQ, UANL)

Dra. Patricia Lazpita Arizmendiarieta (FCT, UPV/EHU)

M. C. Raul Lucio Porto (FCQ, UANL)

M. C. David Mérida Sanz (FCT, UPV/EHU)

M. C. Estibaliz Apiñaniz Fernández de Larrinoa (FCT, UPV/EHU)

M. C. Javier Alonso Masa (FCT, UPV/EHU)

Agradezco al Grupo de Magnetismo del Departamento de Electricidad y Electrónica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco, por permitirme el uso de su equipo y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios.

Agradecimiento a las instituciones:

- Universidad Autónoma de Nuevo León
- Universidad del País Vasco

Agradezco a todos mis profesores por sus enseñanzas y sabios consejos.

A mi familia por el apoyo moral, paciencia y amor que me brindaron durante esta etapa de mis estudios.

## DEDICATORIA

La presente investigación está dedicada a Dios, a mi esposo Rene, a mis papás Emilio y Magdalena y a mis hermanos Gabriela, Fernando y Pilar.

A Dios por darme salud e inspiración para lograr mis metas, por la experiencia y la sabiduría adquirida en esta etapa de mi vida.

A mi esposo Rene le dedico este trabajo de investigación por todo su apoyo, el amor que me brindó cada día, la paciencia, la comprensión, el impulso que me daba para seguir adelante, la motivación e inspiración que despertaba en mí para lograr mis sueños y por estar a mi lado en los buenos y en los malos momentos durante esta etapa de mi vida.

A mi papá Emilio le dedico esta investigación por inspirar en mí el gusto por la Ingeniería Química y por la Ciencia, por las bases que me brindó durante toda mi vida para poder lograr mis metas y objetivos tanto en el ámbito profesional como en la vida, así como todo su apoyo y consejos.

A mi mamá Magdalena le dedico la presente investigación por ser mi amiga, por sus cuidados, sus consejos, su amor, la admiración que siento por ella, por

ser una parte importante en los cimientos de mi educación y enseñarme a ser perseverante para lograr todas mis metas.

Para mis hermanos por confiar en mí y demostrarme su cariño y admiración

.

A mis abuelitos, que son los ángeles que siempre están conmigo.

A todos los que me brindaron su amistad y apoyo en los momentos difíciles.

Finalmente, esta investigación va dedicada a todos aquellos que sienten la ciencia como un gusto, como una aventura, y que se entregan a ella con pasión, compromiso y perseverancia.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN . . . . .	1
1.1. Magnetorresistencia . . . . .	3
1.2. Método Sol-Gel Citrato . . . . .	6
1.3. Antecedentes . . . . .	8
1.4. Hipótesis . . . . .	12
1.5. Objetivos y Metas . . . . .	12
1.5.1. Objetivo General. . . . .	12
1.5.2. Objetivos Específicos . . . . .	12
2. MATERIALES Y MÉTODOS . . . . .	14
2.1. Síntesis del compuesto $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) por el Método Sol-Gel Citrato . . . . .	14
2.2. Procesos Químicos y Físicos involucrados en la Obtención de la Resina . . . . .	17
2.3. Caracterización de los compuestos $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ )	18
2.3.1. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) . . . . .	18
2.3.1.1. Metodología. . . . .	19
2.3.2. Difracción de Rayos-X (DRX) . . . . .	19
2.3.2.1. Metodología. . . . .	20
2.3.3. Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico (DTA/TGA) . . . . .	21
2.3.3.1. Metodología. . . . .	21
2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	22
2.3.4.1. Metodología. . . . .	22
2.3.5. Medidas Magnéticas. . . . .	23
2.3.5.1. Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM). . . . .	23
2.3.5.2. Metodología. . . . .	25
2.3.6. Espectroscopia Mössbauer . . . . .	25
2.3.6.1. Metodología. . . . .	29
2.3.7. Medidas de Magnetorresistencia . . . . .	30
2.3.7.1. Metodología. . . . .	31
3. RESULTADOS . . . . .	33



3.1. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) . . . . .	33
3.2. Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico (DTA/TGA) . . . . .	36
3.3. Difracción de Rayos-X (DRX) . . . . .	39
3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). . . . .	44
3.4.1. Espectroscopía de Rayos-X por Energía Dispersiva (EDX). . . . .	50
3.5. Medidas Magnéticas . . . . .	54
3.6. Medidas de Magnetorresistencia. . . . .	60
3.7. Espectroscopia Mössbauer. . . . .	61
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS . . . . .	63
4.1. Método de Síntesis Sol-Gel Citrato . . . . .	63
4.2. Difracción de Rayos-X . . . . .	65
4.3. Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	68
4.4. Propiedades Magnéticas y Eléctricas . . . . .	69
4.5. Espectroscopia Mössbauer . . . . .	72
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES. . . . .	75
REFERENCIAS . . . . .	79
LISTA DE TABLAS . . . . .	viii
LISTA DE FIGURAS. . . . .	ix
NOMENCLATURA . . . . .	xi
JUSTIFICACIÓN . . . . .	xiii

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Condiciones de Síntesis para $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) . . . . .	15
2. Tratamientos Térmicos para la Obtención de la Fase $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$	15
3. Porcentaje en Peso Perdido a la Temperatura de $1000^\circ\text{C}$ . . . . .	38
4. Constantes Cristalográficas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), Según J. Li y colaboradores . . . . .	44
5. Resultados del Análisis Semicuantitativo para el Sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) . . . . .	53
6. Temperaturas de Curie del Sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) .	58
7. Comparación de los Métodos de Síntesis de Estado Sólido y Sol-Gel Citrato para el sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ). . . . .	65
8. Factor de Tolerancia de Goldschmidt para el Sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ). . . . .	67
9. Combinación de Átomos Correspondientes a los Entornos Magnéticos del Hierro . . . . .	72
10. Datos de los Subespectros Mössbauer de $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ . . . . .	73

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura Cristalina Tipo Perovskita . . . . .	2
2. Etapas del método de síntesis Sol-Gel . . . . .	7
3. Esquema de las etapas del síntesis de los compuestos Sm <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.5) por el método sol-gel citrato . . . . .	16
4. Principales componentes de un Magnetómetro de Fuerza Vibrante . . . . .	24
5. Diagrama de componentes de un Espectrómetro Mössbauer de Transmisión . . . . .	28
6. Montaje de la muestra para realizar las medidas de Magnetorresistencia . . . . .	32
7. Espectro de Infrarrojo de la resina sintetizada por el método Sol-Gel Citrato, después de 5 días de envejecimiento a 95°C y 120°C . . . . .	35
8. Espectro de Infrarrojo del producto obtenido después de la calcinación a 400°C por 24 horas . . . . .	35
9. Análisis Térmico Diferencial para el sistema Sm <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> (0.1 < x < 0.5) . . . . .	37
10. Análisis Termogravimétrico para el sistema Sm <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> (0.1 < x < 0.5) . . . . .	38
11. Comparación del difractograma obtenido para el compuesto Sm <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub> y el patrón de difracción . . . . .	40
12. Comparación del difractograma obtenido para el compuesto Sm <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub> y el patrón de difracción . . . . .	40
13. Comparación del difractograma obtenido para el compuesto Sm <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> FeO <sub>3</sub> y el patrón de difracción . . . . .	41
14. Difractograma obtenido para el compuesto Sm <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> FeO <sub>3</sub> , en este caso no existe un patrón de difracción indexado . . . . .	41
15. Comparación del difractograma obtenido para el compuesto Sm <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> FeO <sub>3</sub> y el patrón de difracción . . . . .	42
16. Comparación de los difractogramas del sistema Sm <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.5) . . . . .	43
17. SEM del compuesto Sm <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub> para un aumento de a) 1,000X, b) 2,500X, c)10,000X y d) 50,000X . . . . .	46
18. SEM del compuesto Sm <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub> para un aumento de a) 1,000X, b) 2,500X, c)10,000X y d) 50,000X . . . . .	47

19. SEM del compuesto $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$ para un aumento de a) 1,000X, b) 2,500X, c)10,000X y d) 50,000X . . . . .	48
20. SEM del compuesto $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ para un aumento de a) 1,000X, b) 2,500X, c)10,000X y d) 50,000X . . . . .	49
21. SEM del compuesto $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ para un aumento de a) 1,000X, b) 2,500X, c)10,000X y d) 50,000X . . . . .	50
22. EDX del compuesto $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ . . . . .	51
23. EDX del compuesto $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$ . . . . .	51
24. EDX del compuesto $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$ . . . . .	52
25. EDX del compuesto $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ . . . . .	52
26. EDX del compuesto $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ . . . . .	53
27. Curvas de Imanación para cada composición del sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) y su derivada . . . . .	55
28. Curvas de Imanación Field Cooling (FC) frente a la temperatura para el sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), para un campo aplicado de 1 kOe . . . . .	58
29. Gráfica comparativa de las temperaturas de Curie en función del contenido de calcio en el sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ . . . . .	59
30. Suceptibilidad magnética frente a la temperatura para el sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), para un campo aplicado de 1 kOe. . . . .	59
31. Espectro Mössbauer y ajuste del compuesto $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ . . . . .	62

## NOMENCLATURA

Å	Amstrong
AC	Ácido Cítrico
B <sub>hf</sub>	Campo Magnético del Entorno Mössbauer
DRX	Difracción de Rayos-X
DTA	Análisis Térmico Diferencial
EDX	Espectroscopia de Rayos-X por Energía Dispersiva
EG	Etilenglicol
FC	Enfriamiento con Campo Magnético
FEM	Fuerza Electromotriz
FTIR	Infrarrojo de Transformada de Fourier
H	Campo Magnético
h	Constante de Planck
ISO	Desplazamiento Isomérico
keV	Kilo electrón volt
kOe	Kilo oersted
kV	Kilovoltio
kΩ	Kilo ohm
M	Imanación
mA	Miliamperes
MR	Magnetorresistencia
MRC	Magnetorresistencia Colosal
MRG	Magnetorresistencia Gigante

$R(0)$	Resistencia en Campo Cero
$R(H)$	Resistencia con Campo
$R_c$	Resistencia de Contacto
$R_M$	Resistencia Divergente
$R_{sp}$	Resistencia del Material entre los Contactos
$r_A$	Radio Iónico de A
$r_B$	Radio Iónico de B
$r_0$	Radio Iónico del Oxígeno
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
T	Tesla
t	Factor de Tolerancia de Goldschmidt
$t_b$	Temperatura de Bloqueo
$T_c$	Temperatura de Curie
TGA	Análisis Termogravimétrico
VSM	Magnetómetro de Muestra Vibrante
$\lambda$	Longitud de Onda
$\gamma$	Radiación Gamma
$\theta$	Ángulo de Incidencia
$\chi$	Susceptibilidad Magnética
$\omega$	Frecuencia

## JUSTIFICACIÓN

La realización de esta tesis se fundamenta en el interés por conocer las propiedades magnéticas y eléctricas del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ). En la última década no se han retomado los estudios de éste sistema en particular, además se propone la síntesis de los compuestos mediante el método sol-gel citrato, el cual no ha sido usado para la obtención de dichos óxidos.

Por lo anterior, el objetivo principal es el aporte científico en las áreas de Química de los Materiales y Magnetismo de compuestos tipo perovskita, que sirva de base para el desarrollo tecnológico en un futuro.

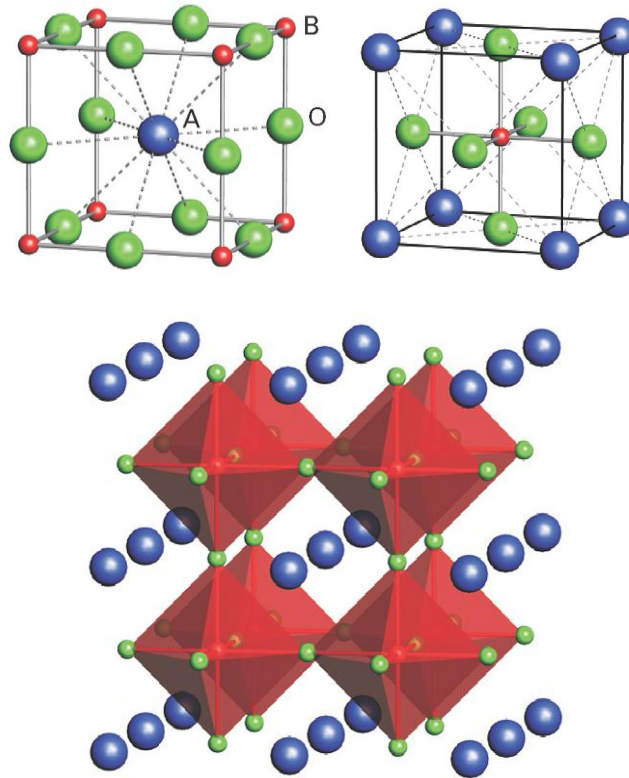
## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la ciencia de los materiales ha sido posible gracias al entendimiento y conocimiento de la química y la física, así como a los avances en los métodos de síntesis. Tal es el caso de los óxidos ternarios de valencia mixta con estructura perovskita, ya que poseen una gran variedad de propiedades que dependen de su estructura cristalina. Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita pueden presentar una estequiometría de la forma  $ABO_3$ , donde generalmente A es una tierra rara y B es un catión divalente. Como se ilustra en la figura 1, A está coordinado con 12 oxígenos en forma de octaedro, mientras que B está octaédricamente coordinado con 6 oxígenos<sup>1</sup>. Las posibilidades de combinación atómica, permiten una multitud de composiciones para los óxidos tipo perovskita, y dependiendo de las valencias de los cationes son posibles las combinaciones  $A^{+1}B^{+5}O_3$ ,  $A^{+2}B^{+4}O_3$  y  $A^{+3}B^{+3}O_3$ . La sustitución parcial de alguno o ambos cationes A y B por A' o B' conlleva también a la formación de especies como  $(A_xA'_{1-x})(B_xB'_{1-x})O_3$  o incluso a composiciones más complejas<sup>1</sup>. En los compuestos de valencia mixta B y B' son el mismo elemento pero con diferente valencia, ya que el catión divalente



presentará la valencia correspondiente a la proporción estequiométrica del catión A, para que la molécula sea neutra.



**Figura 1.** *Estructura Cristalina Tipo Perovskita.*

Por lo anterior, una de las características distintivas de las estructuras tipo perovskita es la gran variedad de sustituciones atómicas que puede aceptar su estructura cristalográfica. Las sustituciones atómicas en las perovskitas implican modificaciones en el número de electrones  $3d$  y en las distancias interatómicas y ángulos. De este modo, las modificaciones estructurales causan distorsiones que influyen no solo sobre la estructura cristalográfica sino también en las propiedades físicas, mientras que los electrones  $3d$  generan cambios en las

propiedades eléctricas y magnéticas. Por lo tanto, los óxidos metálicos con estructura tipo perovskita, pueden presentar propiedades magnéticas y eléctricas interesantes, ya que proporcionan una serie de compuestos isoestructurales con electrones  $d$ , que pasan de estar localizados y espontáneamente magnetizados, a estar deslocalizados y espontáneamente magnetizados o presentar paramagnetismo de Pauli<sup>2</sup>. Esto permite el desarrollo de una metodología en el estudio de las propiedades de los electrones  $d$  pasando de un carácter localizado a itinerante, como ocurre en el fenómeno conocido como magnetorresistencia (MR).

### 1.1. Magnetorresistencia

La MR es el cambio de la resistencia eléctrica de un material en respuesta a un campo magnético<sup>3</sup>, su expresión matemática es:

$$MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \quad (1.1)$$

donde  $R(H)$  y  $R(0)$  son las resistencias del material en presencia de un campo magnético aplicado y de un campo cero, respectivamente. Un campo magnético externo puede hacer cambiar las orientaciones de los espines, lo cual produce una reducción drástica de la resistencia eléctrica, mayor a la que se puede observar en metales simples y para campos magnéticos relativamente pequeños. De esta manera, el cambio de la resistencia eléctrica en presencia

de un campo magnético es de algunos órdenes de magnitud mayor. Los óxidos de manganeso con estructura perovskita, llamados manganitas, mostraron valores de MR tan importantes que se calificó de colosal, material que por debajo de la temperatura de Curie, mostraba un comportamiento ferromagnético junto con un importante incremento de la conductividad eléctrica<sup>4</sup>.

Diversas teorías tratan de explicar el fenómeno de la MR, involucrando principalmente la interacción de doble intercambio<sup>5</sup>, el efecto Jahn Teller<sup>6</sup> y la formación de clusters magnéticos. La interacción de doble intercambio, explica cualitativamente el comportamiento eléctrico y magnético de los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita, tal es el caso de los óxidos de manganeso. Según esta teoría los electrones móviles de los orbitales  $e_g$  del  $Mn^{+3}$ , pueden “saltar” a los estados libres en el  $Mn^{+4}$ , pero conservando su espín debido al fuerte acoplamiento de Hund con los electrones  $t_{2g}$ , de esta manera el salto electrónico se ve favorecido cuando los espines de iones vecinos están alineados de forma paralela.

De esta forma, para ciertos grados de dopaje, la conducción eléctrica se encuentra asociada al ferromagnetismo. Este hecho provoca la simultaneidad de la transición ferromagnética-paramagnética con la metal-aislante. Sin embargo, la teoría del doble intercambio no es suficiente para predecir los elevados valores de MR que se obtienen experimentalmente<sup>7</sup>. Por este motivo, se han desarrollado propuestas más complejas que toman como base el doble

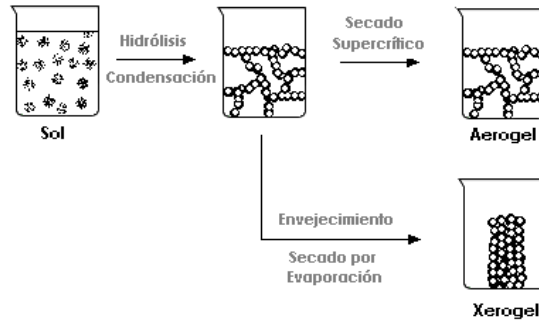
intercambio, pero que incluyen elementos que proporcionan una mayor confianza a los datos experimentales, como lo es una fuerte interacción electrón-red. Esta interacción puede estar asociada a la distorsión Jahn Teller que sufre el octaedro  $Mn^{+3}O_6$  y que se propaga a lo largo de toda la red debido a los electrones itinerantes. La distorsión, modifica la probabilidad de salto electrónico y por lo tanto la interacción de doble intercambio.

Así entonces, al igual que las manganitas, los óxidos de hierro con estructura perovskita (ferritas), son buenos candidatos para presentar el fenómeno de Magnetorresistencia Colosal (MRC). La MRC puede ser considerada como una de las principales aplicaciones hacia la nanotecnología. Hoy en día, la constante miniaturización de dispositivos electrónicos es algo cotidiano en el mundo de las tecnologías de la información, así como la continua aparición en el mercado de computadoras cada vez más potentes y ligeras. Las aplicaciones del fenómeno de Magnetorresistencia Gigante (MRG), han revolucionado las técnicas para leer datos de los discos duros y desarrollado una nueva generación de sensores magnéticos.

En la presente investigación, la preparación del material policristalino  $Sm_{1-x}Ca_xFeO_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), se llevó a cabo mediante el método de síntesis Sol-Gel Citrato, ya que permite un mejor control de la cinética de las reacciones para obtener la estructura cristalina deseada, con la menor cantidad de defectos e impurezas, y de esta manera aumentar las probabilidades del material para presentar propiedades magnetorresistentes interesantes.

## 1.2. Método Sol-Gel Citrato

En la síntesis por sol-gel los materiales son obtenidos de la solución vía gelación. Este método puede ser utilizado como una manera, a menudo más controlable, de hacer vidrios o cerámicos que pueden ser preparados por otras técnicas. Hay que recordar que los métodos tradicionales de síntesis no permiten un control a tan fina escala de la estructura y de las impurezas<sup>8</sup>. De esta forma, la síntesis de materiales por el método sol-gel está fundamentada en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares y es usada para preparar una amplia variedad de materiales inorgánicos<sup>9</sup>. Esta técnica genera un sol, el cual es un coloide de partículas suspendidas en un líquido, que progresan hasta un proceso de gelación, para finalmente formar dos redes interpenetradas (la fase sólida y la fase del solvente). La evaporación del agua residual y del solvente causa la compactación del gel en una etapa conocida como envejecimiento. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un secado y finalmente se densifica con un tratamiento térmico según la porosidad requerida<sup>8</sup>. Si después de obtener el gel se le da un secado supercrítico, esto es, mediante un gas a alta presión, se obtendrá un aerogel cuya porosidad es mayor. Si el secado es únicamente por evaporación se obtiene un xerogel, el cual es más compacto (figura 2).



**Figura 2.** *Etapas del método de síntesis Sol-Gel.*

En resumen, la técnica sol-gel consiste en los siguientes pasos:

1. Crecimiento y formación de unidades poliméricas para formar un gel.
2. Secado del gel bajo condiciones ambientales o supercríticas, para formar un gel poroso, aerogeles o xerogeles.
3. Tratamiento térmico del gel a temperatura suficientemente alta para convertirlo en un material denso.

El proceso puede iniciar a partir de sales inorgánicas, soluciones coloidales o precursores metalorgánicos en agua o solventes orgánicos. En la presente investigación, es de interés el uso de precursores de sales inorgánicas. Dentro del método sol-gel vía sales inorgánicas, existe una variante que se conoce como sol-gel citrato o método de Pechini, cuya característica principal es el uso de precursores de ácido cítrico como agente quelante y etilenglicol para facilitar la polimerización. Así mismo, el método de síntesis sol-gel tiene lugar a nivel

molecular de 5 a 100 nm y a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, lo que presenta ciertas ventajas<sup>8</sup>:

- Manejar temperaturas bajas permite un mejor control de la cinética de las reacciones.
- El uso de precursores líquidos o de soluciones hace posible disminuir el número de impurezas.
- Obtención de homogeneidad a nivel nanométrico, lo que permite evitar la formación de defectos y hacer posible la síntesis de mezclas moleculares multicomponentes.

### **1.3. Antecedentes**

El diseño racional de materiales avanzados supone una comprensión de la interrelación entre estructura cristalina básica y propiedades estructurales<sup>10</sup>. Implícita en tal relación es una comprensión de la conexión entre composición química y estructura cristalina en materiales del estado sólido.

Es ampliamente reconocido que los primeros reportes de resultados de manganitas surgieron en 1950 por Jonker y Van Santen<sup>11</sup>. En la primera publicación presentaron resultados de muestras policristalinas de  $(\text{LaCa})\text{MnO}_3$ ,  $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$  y  $(\text{LaBa})\text{MnO}_3$ , en donde el ion La era reemplazado por los iones Ca, Sr o Ba. El resultado principal fue la aparición de ferromagnetismo en estos compuestos. Además, encontraron que las manganitas que estudiaban,

cristalizaban en una estructura cristalina tipo perovskita. En una publicación subsecuente de Jonker y Van Santen<sup>12</sup>, reportaron resultados de conductividad de las manganitas, encontrando anomalías en la conductividad a las correspondientes temperaturas de Curie. Posteriormente, realizaron un estudio de los parámetros de red en función de los huecos generados por el dopante<sup>13</sup>, observando que para una composición cerca del 100% de La, el cristal se distorsionaba, ocurriendo lo contrario para una mayor densidad de Sr o Ca. Estas distorsiones son asociadas con el efecto Jahn Teller<sup>6</sup>.

Algunos años después del primer trabajo de Jonker y Van Santen, se reportaron datos de magnetorresistencia en manganitas por Volger<sup>4</sup>, indicando que en estado ferromagnético, las manganitas mostraban un notable decremento de resistividad en campos magnéticos. A pesar de las primeras investigaciones, Wollan y Koehler<sup>14</sup> usaron técnicas de difracción de neutrones para caracterizar las estructuras magnéticas del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , siendo los primeros en emplear esta técnica para el estudio de magnetismo en materiales. De esta forma, encontraron que aparte de la fase ferromagnética reportada por Jonker y Van Santen, se presentaban otras interesantes fases antiferromagnéticas en las manganitas. Por lo anterior, la propiedad magnetorresistente fue observada en los primeros estudios, pero su verdadera magnitud no fue apreciada, así como tampoco su potencial uso tecnológico. Los primeros estudios relevantes en este contexto, incluyen el trabajo sobre  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  por Kusters y col.<sup>15</sup>, en el que ya se mostraba un gran efecto MR en estos compuestos. Así como los estudios de Chahara y col.<sup>16</sup>, que



demonstraron una gran MR en películas delgadas de compuestos de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

Un momento definitivo para el campo de las manganitas, fue la publicación de Jin y col.<sup>17</sup>, quienes reportaron reales valores de MRC. Estos investigadores, estudiaron películas de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  obteniendo valores de MR de hasta 100,000% a 77K y 6T. Posteriormente, Xiong y col. encontraron que el compuesto  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  mostraba valores de MR de 1,000,000% a 60 K y 8T. De esta manera, se encontró que los valores de MR de las manganitas son de mayor orden de magnitud que los observados en la MRG, la cual es creada artificialmente mediante arreglos de materiales magnéticos con valores grandes de magnetorresistencia<sup>19,20</sup>. A mediados de los 80's, Albert Fert y Peter Grünberg observaron de forma independiente que cuando se aplicaba un campo magnético a una estructura consistente de capas delgadas de hierro y cromo, se obtenía un significativo decremento de la resistencia eléctrica. En el caso de Fert<sup>19</sup>, para una estructura formada por 60 bicapas observó una caída de resistencia eléctrica de alrededor de 50% a 4.2K. Mientras que Grünberg<sup>20</sup>, reportó una caída de resistencia eléctrica de 1.5% para una estructura de tres capas de Fe-Cr-Fe a temperatura ambiente, así como una caída de 10% a 5K. Por estas investigaciones, en el 2007 Fert y Grünberg recibieron el Premio Nobel de Física por el descubrimiento de la Magnetorresistencia Gigante.

Conjuntamente con las investigaciones de las manganitas, surgió el interés en los compuestos de óxidos de hierro con estructura tipo perovskita y su

relación con la magnetorresistencia. Las ferritas, muestran propiedades magnéticas interesantes y por sus características se ven involucradas en aplicaciones tecnológicas de gran importancia. Debido a esto, el compuesto  $\text{SmFeO}_3$ , fue sintetizado por primera vez en 1956 por Remeika<sup>21</sup> y posteriormente estudiado por Bozort<sup>22</sup>, quien realizó estudios de las propiedades magnéticas del mismo. En años posteriores se han desarrollado diversos estudios de tipo magnético y otras propiedades físicas a este tipo de compuestos<sup>23-25</sup>. Por consiguiente, en 1994, Li<sup>23</sup> publicó el análisis de rayos-X y los parámetros de red de la perovskita  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.7$ ), la cual fue obtenida por reacción en estado sólido. Posteriormente, Deb y col.<sup>24</sup> estudiaron los compuestos de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  y de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ , obtenidos por el método de síntesis de combustión, realizando mediciones de la dependencia de los cambios de estado de oxidación con la temperatura, con espectroscopia de absorción de rayos-X, y demostraron la presencia de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+4}$ , dominando el  $\text{Fe}^{+3}$  en ambos materiales. Recientemente, en el 2008 se publicó un artículo en el que J. Blasco y col.<sup>25</sup> realizaron estudios del compuesto de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), y de acuerdo a la caracterización por difracción de rayos-X y espectroscopia (XANES), observaron un cambio continuo de la valencia del Fe cuando el La es substituido con Sr. Por todo lo anterior, se puede hacer notar que desde los estudios de J. Li<sup>23</sup> sobre el compuesto de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ , no hay publicaciones o informes de síntesis de dicho óxido. Por este motivo, se pretende continuar en la búsqueda de nuevos materiales con propiedades interesantes y aplicaciones tecnológicas que impliquen la innovación y desarrollo. Por lo tanto, en este trabajo se realizó el estudio de materiales

policristalinos de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) con estructura perovskita, obtenidos por el método de síntesis sol-gel citrato.

#### **1.4. Hipótesis**

Los óxidos mixtos de samario y hierro presentarán estructura perovskita que acompañados de las correspondientes distorsiones de los octaedros  $\text{FeO}_6$  originadas por la sustitución gradual de los iones calcio será responsable de la presencia de valencia mixta  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+4}$ , y de sus propiedades magnéticas y eléctricas.

#### **1.5. Objetivos y Metas**

##### **1.5.1. Objetivo General**

Preparar, caracterizar y estudiar las propiedades magnéticas y eléctricas de la familia de perovskitas  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) de valencia mixta en forma policristalina.

##### **1.5.2. Objetivos Específicos**

- Obtener mediante el método sol-gel óxidos mixtos policristalinos con estructura perovskita de fórmula general  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) y optimizar sus condiciones de síntesis.

- Caracterizar estructural y microestructuralmente las perovskitas policristalinas.
- Determinar el estado de oxidación, número de coordinación, geometría, estado de espín magnético mediante la espectroscopia Mössbauer al compuesto sintetizado.
- Estudiar las propiedades magnéticas y de transporte (resistencia eléctrica como función de la temperatura y campo magnético) del material sintetizado.

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos utilizados para llevar a cabo la síntesis de los compuestos  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) son los siguientes: sales inorgánicas de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Jalmek, 99% pureza),  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99.99% pureza) y  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  (Sigma Aldrich, 99.995% pureza), ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) (Jalmek, 99% pureza) y etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ).

#### 2.1. Síntesis del compuesto $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) por el

##### Método Sol-Gel Citrato

Primeramente, se disolvieron en 30 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) diluido las sales inorgánicas en las correspondientes relaciones estequiométricas para cada composición, es decir cuando  $0.1 \leq x \leq 0.5$ . Posteriormente el nitrato de calcio se adicionó sobre el nitrato de samario y acetato de hierro. Enseguida se agregó el ácido cítrico, en una relación de concentración ácido cítrico/hierro 3:1 (Tabla 1), una vez disueltos todos los reactivos se añadió etilenglicol en relación 1:1. Después, la solución final fue sometida a un tiempo de envejecimiento a temperatura constante durante cinco días (dos días a  $95^\circ\text{C}$  y tres días a  $120^\circ\text{C}$ , en un baño de arena). De esta forma se obtuvo una resina, la cual fue calcinada

a 400°C (24 h) para obtener una mezcla de óxidos, posteriormente dicha mezcla fue tratada térmicamente a las temperaturas de 750°C (24 h) y 1000°C (48 h) hasta la obtención de la fase  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ . En las tablas 1 y 2 se indican las condiciones experimentales de síntesis.

**TABLA 1.**

**CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ )**

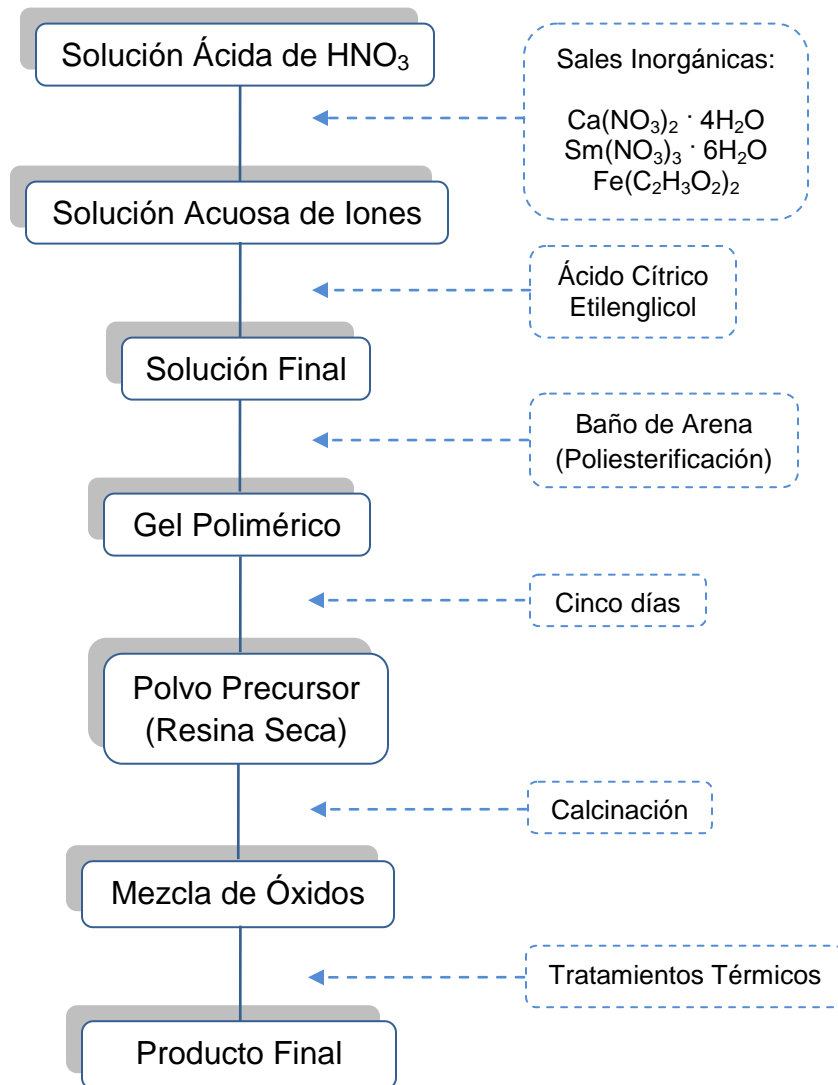
Muestra	pH	Relación Ac. Cítrico/ Hierro	Relación Ac. Cítrico/Etilenglicol	Temperatura y Tiempo de Envejecimiento
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$	3.739	3:1	1:1	95°C (2 días) 120°C (3 días)
$\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$	3.739	3:1	1:1	95°C (2 días) 120°C (3 días)
$\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$	3.739	3:1	1:1	95°C (2 días) 120°C (3 días)
$\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$	3.739	3:1	1:1	95°C (2 días) 120°C (3 días)
$\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$	3.739	3:1	1:1	95°C (2 días) 120°C (3 días)

**TABLA 2.**

**TRATAMIENTOS TÉRMICOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA FASE  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$**

Muestra	Temperatura de Calcinación (°C), 24 h	Primer tratamiento Térmico (°C), 24 h	Segundo Tratamiento Térmico (°C), 48 h
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$	400	750	1000
$\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$	400	750	1000
$\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$	400	750	1000
$\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$	400	750	1000
$\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$	400	750	1000

En la figura 3 se muestra un esquema representativo de las etapas de síntesis de los compuestos  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ):



**Figura 3.** Esquema de las etapas de síntesis de los compuestos  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) por el método sol-gel citrato.

## 2.2. Procesos Químicos y Físicos Involucrados en la Obtención de la Resina

El método de síntesis sol-gel citrato o método Pechini<sup>26</sup> es un método que permite obtener un polímero homogéneo organometálico (resina), en el cual el metal se ubica en la cadena principal del polímero. El proceso utiliza la capacidad de ciertos ácidos débiles de formar quelatos ácidos polibásicos con cationes metálicos. Los quelatos que se forman pueden presentar poliesterificación al calentarlos en presencia de un alcohol polihidroxílico, generando una resina en la que los cationes se distribuyen uniformemente. La resina retiene la homogeneidad, a escala atómica de los iones del sistema debido a su alta viscosidad y al calcinarla a una temperatura relativamente baja (400°C), se obtienen óxidos con partículas finas y una composición química que ha sido controlada de manera precisa durante el proceso<sup>27</sup>. Por consiguiente, en el método de síntesis sol-gel citrato, el ácido cítrico actúa como agente quelante y el etilenglicol permite la poliesterificación del citrato metálico, estos procesos ocurren por acción de la temperatura y durante la etapa de envejecimiento. En la práctica no se ha determinado si la reacción formación del citrato metálico y la polimerización ocurren simultáneamente o en secuencia<sup>27</sup>.

Cabe mencionar, que la presencia del grupo hidróxido  $\alpha$ , del ácido carboxílico en el ácido cítrico permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa<sup>28</sup>. Si la reacción no ocurriera de manera completa, ocasionaría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, generando la



segregación del metal en el sistema. Por otro lado, se conoce que la formación del citrato metálico y la esterificación, dependen del valor del pH al que los procesos fisicoquímicos ocurren en la solución precursora.

### **2.3. Caracterización de los Compuestos $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ )**

Los óxidos mixtos fueron caracterizados mediante las técnicas de Espectrometría de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia Mössbauer, Medidas Magnéticas y Magnetorresistencia.

#### **2.3.1. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)**

La región del infrarrojo en el espectro electromagnético abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12,800 y  $10 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a longitudes de onda de 0.78 y 1,000  $\mu\text{m}$ . La espectrometría de absorción y reflexión en el infrarrojo medio ( $4,000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) es la principal herramienta para la determinación de especies orgánicas. El principio de este método analítico, es el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. La absorción de radiación infrarroja origina movimientos de vibración o rotación en las moléculas. No obstante, no todas las vibraciones moleculares producen absorción en el infrarrojo, sino solamente aquellas que van acompañadas de variaciones del momento dipolar. Si la frecuencia de la

radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación. De manera análoga, la rotación de las moléculas asimétricas, alrededor de sus centros de masa, produce una variación periódica en el dipolo que puede interactuar con la radiación<sup>29</sup>. Por consiguiente, se utilizó FTIR para comprobar la presencia de compuestos orgánicos en la resina polimérica y la eliminación de estos compuestos después de la calcinación (400°C, 24h), de esta forma fue posible verificar la obtención de la mezcla de óxidos.

#### **2.3.1.1. Metodología**

Para llevar a cabo las medidas de FTIR, se preparó una pastilla mezclando un miligramo de la muestra finamente pulverizada, con 100 mg de KBr desecado. Las mediciones se realizaron en un equipo *Perkin Elmer, Paragon 1000 PC*.

#### **2.3.2. Difracción de Rayos-X (DRX)**

Los rayos-X son radiación electromagnética de longitud de onda corta<sup>29</sup>, el intervalo de longitudes de onda comprende desde aproximadamente  $10^{-5}$  Å hasta 100 Å. La interacción entre el vector eléctrico de los rayos-X y los electrones de la materia que atraviesa, da lugar a una dispersión. Cuando los rayos-X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar

interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. De este modo resulta la difracción, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y cumple con las condiciones dadas por la ley de Bragg<sup>29</sup>, representada por la expresión matemática 2.1, la cual relaciona la longitud de onda ( $\lambda$ ) de los rayos-X y la distancia interatómica ( $d$ ) con el ángulo de incidencia ( $\theta$ ) del haz difractado.

$$2d_{(hkl)} \text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Por lo anterior, se llevaron a cabo los análisis de DRX para identificar la fase cristalina, conocer las dimensiones de la celda unidad y determinar las coordenadas atómicas de los óxidos sintetizados.

### **2.3.2.1. Metodología**

Se realizaron medidas de DRX de polvos, por un tiempo de 8 h, con un tiempo de contacto de 11 s, una velocidad de barrido de  $0.025^\circ 2\theta$ , con una rendija de divergencia fija de  $1^\circ$  y una rendija de divergencia fija *anti scattering* de  $1^\circ$ , un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Las medidas se realizaron en un equipo *Bruker D8 Advance Vário* de alta resolución, el cual opera con geometría Theta - 2Theta. Dispone de un monocromador primario Vário

(CuK $\alpha$ 1) y un detector de estado sólido SolX con una ventana de discriminación de energías optimizada para dicha radiación.

### **2.3.3. Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico (DTA/TGA)**

El análisis térmico se basa en la medida de las propiedades químicas o físicas de un material en función de la temperatura. Por medio de la Termogravimetría (TGA), se registra la evolución del peso de la muestra en función de la temperatura o el tiempo. El Análisis Térmico Diferencial (DTA) mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia, también en función de la temperatura<sup>30</sup>. Por lo tanto, las medidas de TGA se realizaron para tener información de la pérdida de peso relacionada con el comportamiento térmico de la muestra. Además, los resultados de DTA complementan la investigación, ya que indican los eventos térmicos ocurridos al incrementar la temperatura.

#### **2.3.3.1. Metodología**

Se usaron 6 mg de cada muestra para efectuar las medidas, la muestra se colocó en celdas de platino con alúmina. La velocidad de calentamiento fue de 5°C/min, en una atmósfera de aire extraseco de 100 ml/min y un intervalo de temperatura de 25°C a 1200°C. Asimismo, se utilizó un equipo de Análisis Térmico Simultáneo DTA-TGA, *TA-Instrument, modelo SDT 2960*.

### **2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

La Microscopía Electrónica de Barrido es una prueba fina de electrones con energías típicas de hasta 40 keV que son enfocadas sobre una muestra, y escaneadas a lo largo de un patrón de líneas paralelas. Se generan varias señales como resultado del impacto de los electrones incidentes, las cuales son colectadas para formar una imagen o analizar la superficie de la muestra. Estos son principalmente electrones secundarios con energías de poco menos de 10 eV, los electrones de alta energía son desviados del haz primario y de los rayos-X característicos<sup>31</sup>. Al mismo tiempo, se realizó un análisis EDX semicuantitativo para la identificación de los elementos presentes en la muestra.

#### **2.3.4.1. Metodología**

Para llevar a cabo las medidas de SEM, las muestras fueron colocadas sobre una cinta de carbón en un portamuestras de latón, al mismo tiempo, se colocó una cinta de cobre sobre el portamuestras para efectuar el análisis semicuantitativo. El sistema de medida es sometido a vacío y en este caso no fue necesario realizar un recubrimiento metálico a las muestras, ya que son lo suficientemente conductoras para realizar este tipo de medidas. Así, el barrido se realizó a 1,000X, 2,500X, 10,000X y 50,000X, para cada composición del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ). El equipo utilizado fue un *JEOL JSM-6400* con filamento de W y una resolución de 3.5nm.

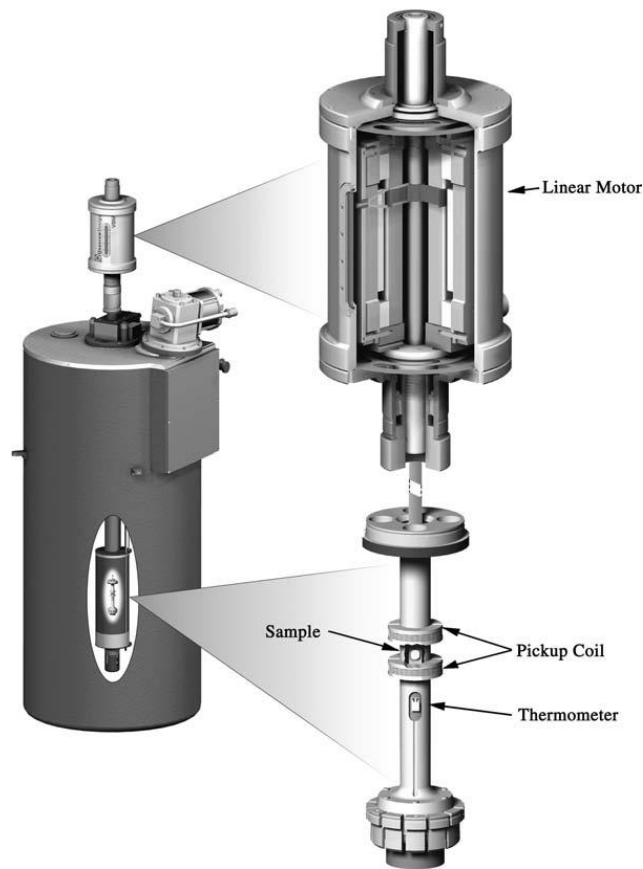
### **2.3.5. Medidas Magnéticas**

Cada uno de los compuestos obtenidos fueron sometidos a medidas magnéticas con el fin de conocer el comportamiento magnético de las muestras, mediante estos análisis fue posible identificar el tipo de contribución magnética y conocer las propiedades magnéticas del compuesto, tales como susceptibilidad magnética, permeabilidad magnética y temperatura de orden magnético.

#### **2.3.5.1. Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)**

El Magnetómetro de Fuerza Vibrante (VSM) fue desarrollado en 1950 por S. Foner, ésta técnica se basa en el cambio de flujo en una bobina cuando una muestra imanada está vibrando cerca de ella. La muestra es sujeta en el extremo de una barra no imanada, mientras el otro extremo está fijo a un vibrador mecánico. El campo magnético oscilante de la muestra en movimiento induce una FEM alterna en la bobina de detección cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra. La pequeña FEM alterna es controlada por un amplificador sensible únicamente a las señales de frecuencia de vibración. El amplificador debe estar provisto con una señal de referencia a la frecuencia de vibración la cual puede obtenerse de un sensor óptico, magnético o capacitivo acoplado al sistema<sup>32</sup>. En la figura 4, se puede observar un esquema representativo de un VSM, el equipo trabaja con un solenoide superconductor y el movimiento oscilante de la muestra es provisto por un

motor lineal. El VSM es muy versátil y sensitivo, puede ser usado para sustancias magnéticas blandas y duras. El equipo puede ser adaptado para medidas a altas y bajas temperaturas. Generalmente, están diseñados para cantidades de muestra menores de 1 g.



**Figura 4.** Principales componentes de un Magnetómetro de Fuerza Vibrante<sup>32</sup>

### **2.3.5.2. Metodología**

El VSM utilizado posee un criostato de flujo continuo de nitrógeno líquido (permite realizar medidas a las temperaturas de 75 K hasta 350 K), un par de bobinas que permiten aplicar campos magnéticos de hasta 10 kOe y un sistema comercial Cryogenics Ltd. con el que se pueden aplicar campos magnéticos de hasta 140 kOe. De este modo, se realizaron medidas de imanación frente a la temperatura para un campo aplicado de 1 kOe y para un intervalo de temperaturas de 25 - 500°C, obteniéndose las curvas de calentamiento y enfriamiento, ambas con campo aplicado. Por otro lado, la muestra en polvo se coloca en un portamuestras que posteriormente es colocado en el VSM, la cantidad de muestra necesaria para llevar a cabo las medidas es alrededor de 100 mg.

### **2.3.6. Espectroscopia Mössbauer**

El fenómeno de la absorción resonante de la radiación es un fenómeno bien conocido. Si un núcleo se desexcita desde un estado  $E_e$  al estado fundamental con energía cero. Esta energía la empleará, siguiendo la conservación del momento, en expulsar un fotón con energía  $E_\gamma$  y en retroceder con un momento  $p_R$  y con una energía  $E_R$ , por lo que la energía que debe aportar el fotón para excitar al núcleo debería superar a la de excitación en  $E_R$ . Por lo tanto, es necesario evitar un desfase de  $2E_R$  para que se dé la resonancia<sup>33</sup>. En un sólido, los núcleos están sujetos a la red por una serie de fuerzas enlazantes,



de tal manera que el núcleo, en su retroceso comunica su momento a la red. Debido a la naturaleza cuántica de las vibraciones de la red, ésta solo va a admitir una serie discreta de energías. En el modelo de sólido de Einstein<sup>33</sup>, estas energías solo van a poder ser múltiplos de  $h\omega_E$ . Por lo tanto, cuando  $E_R$  es menor que  $h\omega_E$ , la red no vibrará. Las energías de retroceso y las energías de los fonones, son del mismo orden de magnitud, por lo que estadísticamente, es posible encontrar núcleos emisores sin retroceso.

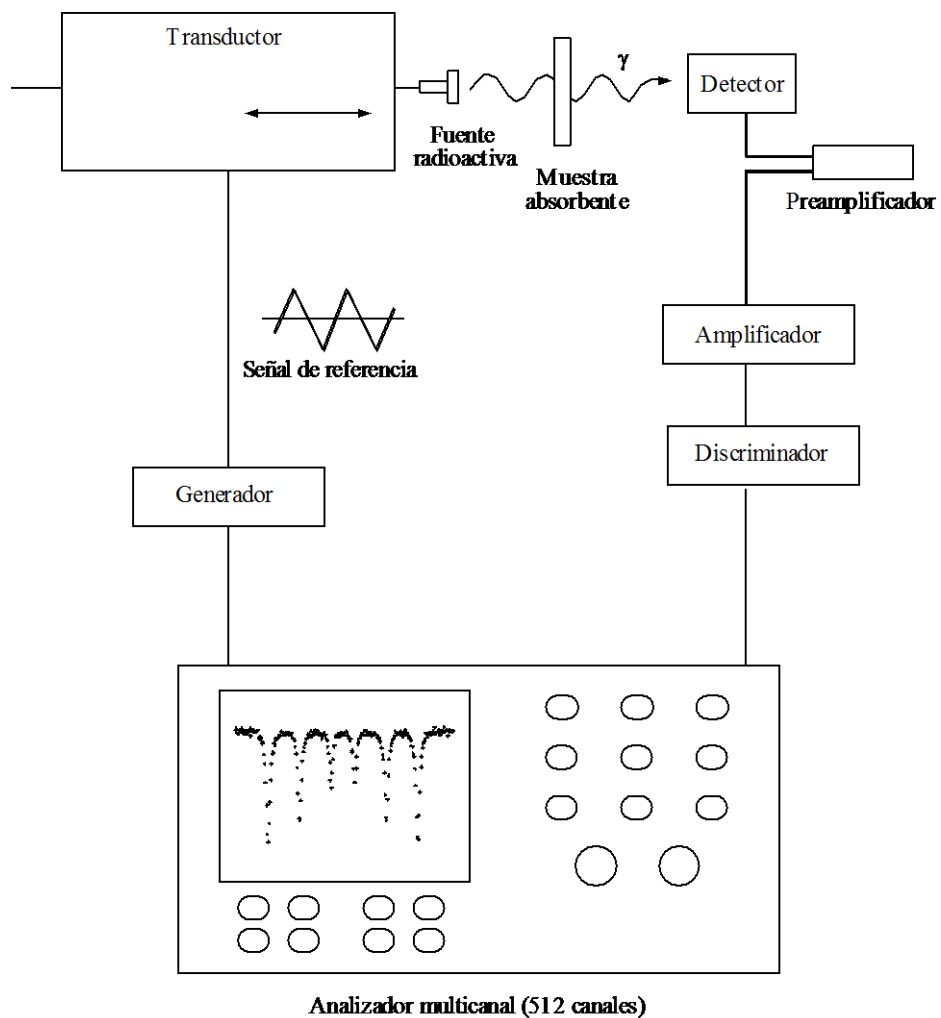
Los núcleos Mössbauer se ven profundamente afectados por el entorno que los rodea. Este entorno incluye las cargas eléctricas y el momento magnético que interactúan con las de los núcleos. De estas interacciones dependerá la forma de la estructura de los niveles nucleares. Por lo tanto, núcleo y entorno están integrados en un único sólido, cualquier cambio químico o físico que se produzca sobre este, deberá reflejarse en forma microscópica, a partir del núcleo. Las interacciones electromagnéticas entre el núcleo y su entorno son más débiles que las responsables de la estructura nuclear,  $10^{10}$  veces menores, por lo que actuarán de forma perturbativa sobre el sistema nuclear. Esta perturbación dará lugar a pequeños corrimientos o desdoblamientos de los niveles de energía nucleares del orden de  $10^{-6}$  eV, y es a lo que se conoce como estructura hiperfina de niveles energéticos nucleares. En los núcleos de  $^{57}\text{Fe}$ , los desplazamientos energéticos a que dan lugar las interacciones hiperfinas son tres órdenes de magnitud superiores a las anchuras de las líneas. De esta forma, la menor diferencia entre los entornos del núcleo emisor

y absorbente dará lugar a que las líneas de absorción y emisión dejen de estar solapadas y la resonancia desaparezca.

El espectrómetro Mössbauer actúa como un receptor dentro del cual un circuito resonante se mueve alrededor del rango de frecuencias que interesa. La forma más común de cambiar la frecuencia de búsqueda es mediante el efecto Doppler. La aplicación de este efecto consiste en dotar a la fuente de una velocidad  $v$  respecto al absorbente fijo, y de esta forma modificar la energía de los fotones  $\gamma$  emitidos. Si se consigue que la fuente desarrolle un movimiento periódico de aceleración constante, se conseguirá un barrido en energías alrededor de la energía de desexcitación del núcleo emisor. La velocidad necesaria para volver a sintonizar los núcleos emisor y absorbente dependerá de la naturaleza de estos. Para el caso del  $^{57}\text{Fe}$  basta con aplicar una velocidad máxima del orden de unos mm/s para evitar el desfase en energías que suponen los diferentes entornos del núcleo emisor y absorbente. Debido a que generalmente el núcleo absorbente es el núcleo a estudio, es necesario tener al núcleo emisor en un entorno que ofrezca una única línea de emisión, es decir, que no presente ningún tipo de desdoblamiento de los niveles nucleares, y facilite la descripción de las interacciones hiperfinas del núcleo absorbente. Los datos deben estar siempre referidos a una sustancia patrón, que en el caso de la espectroscopia del  $^{57}\text{Fe}$ , suele ser el Fe en estructura bcc.

Es necesario encontrar una fuente de radiación que contenga núcleos Mössbauer excitados, en el caso de la espectroscopia de  $^{57}\text{Fe}$ , el elemento que

proporciona núcleos excitados de  $^{57}\text{Fe}$  es el  $^{57}\text{Co}$ . Estos están colocados en una matriz de Rodio con estructura cúbica para dotar a los núcleos del entorno más simétrico posible. De este modo, la línea de emisión es única y estrecha. Al desintegrarse el  $^{57}\text{Co}$  los núcleos residuales de  $^{57}\text{Fe}$  se encuentran en un estado excitado  $5/2$ , estos rápidamente pasan al estado  $3/2$ , y de este al de  $1/2$ . Son los fotones  $\gamma$  emitidos en este último salto, los que se aprovechan.



**Figura 5.** Diagrama de componentes de un Espectrómetro Mössbauer de Transmisión

Un espectrómetro Mössbauer, consta de los componentes básicos mostrados en la figura 5. Los generadores y el transductor, son componentes que se encargan de generar y controlar el tipo y la magnitud de la velocidad de la fuente, este traduce la señal y mueve el eje en donde se encuentra la fuente con una aceleración y amplitud constantes, barriendo en cada oscilación todo el rango de velocidades. El detector de radiación es necesario para obtener la lectura de las características y cantidad de los fotones  $\gamma$  que se transmiten a través de la muestra absorbente. El preamplificador es un adaptador de impedancias que va colocado cerca del detector, tiene como objetivo el evitar la atenuación del impulso creado en el detector tras la llegada de un fotón  $\gamma$ , este impulso llega a través de un cable coaxial al amplificador donde se aumenta su amplitud y se le da un perfil cuadrado. Muchos de los impulsos transmitidos no corresponden a los fotones  $\gamma$  emitidos en la transición Mössbauer elegida. La labor del discriminador es la de reducir en lo posible la contribución de los impulsos provenientes de otro tipo de procesos de desexcitación que se puedan producir en la fuente radioactiva. Finalmente, el analizador multicanal se encarga de seleccionar y almacenar los pulsos según sus energías.

#### **2.3.6.1. Metodología**

La espectroscopia Mössbauer se realizó a temperatura ambiente en geometría de transmisión, utilizando un espectrómetro convencional de aceleración constante con una fuente de  $^{57}\text{Co-Rh}$ . La velocidad fue calibrada usando una lámina de Fe de tipo estándar. Los espectros fueron ajustados

mediante el programa *NORMOS Fitting Program*<sup>34</sup>. Además, para llevar a cabo las medidas, la muestra debe contener de 5 a 10 mg por cm<sup>2</sup> de Fe.

### **2.3.7. Medidas de Magnetorresistencia**

El conocimiento de la resistividad de un material, es muy importante para entender sus propiedades físicas y encontrar sus posibles aplicaciones. La variación de la conductividad en un campo magnético externo, está relacionada con la concentración de los portadores de corriente (efecto Hall), así como también con la estructura de bandas de energía (magnetorresistencia). Existen varios métodos para medir la resistividad, en algunos no se aplican contactos a la muestra, y en otros los contactos son permanentes o temporales. El Método de Cuatro Puntas<sup>35</sup> es el método más utilizado para medir la resistividad, cada punta sirve como contacto de corriente eléctrica y para medir la variación de potencial eléctrico. La resistencia total entre dos puntas está dada por la siguiente expresión:

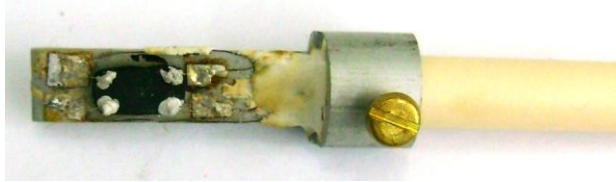
$$R_T = 2R_c + 2R_{sp} + R_M \quad (2.2)$$

en donde  $R_c$  es la resistencia de contacto,  $R_{sp}$  la resistencia divergente (debajo de cada contacto) y  $R_M$  la resistencia del material entre los contactos. En el arreglo de cuatro puntas, dos puntas llevan corriente eléctrica y otras dos son utilizadas para medir el voltaje, lo cual permite obtener la resistividad con mayor precisión. Este método fue propuesto originalmente por Wenner en el año 1916,

para medir la resistividad de la Tierra y posteriormente adaptado para diferentes materiales<sup>35</sup>. La ventaja de las cuatro puntas radica en el hecho de que las medidas de voltaje se hacen usando un potenciómetro o un voltímetro de alta impedancia, así que no pasa corriente por los contactos, o pasa una corriente muy pequeña. Las dos resistencias indeseables,  $R_c$  y  $R_{sp}$ , se pueden despreciar en cada caso, debido a que la caída de potencial en ellas es muy pequeña. Comúnmente se utiliza un método conocido como Método de van der Pauw<sup>36</sup>, para corregir errores de medida de resistividad y efecto Hall en muestras de forma arbitraria, en la presente investigación no fue necesario realizar este tipo de correcciones, ya que la muestra tenía una forma definida.

#### **2.3.7.1. Metodología**

Para llevar a cabo las medidas de MR, se hicieron pastillas rectangulares de 0.9 mm x 0.4 mm y 1 mm de espesor, dichas pastillas fueron sinterizadas a 400°C por 48 h. Posteriormente, se colocaron alambres de cobre en cada esquina de la pastilla, sujetándolos con tintura de plata marca PELCO. Enseguida, la pastilla se coloca en el portamuestras sujetándola con un barniz (*IMI Insulating Varnish 9E-7031, TECO*) y los alambres de cobre se sujetan en los contactos del portamuestras (figura 6). Finalmente, las medidas de MR se llevaron a cabo en el VSM a temperaturas cercanas a la temperatura de Curie.



**Figura 6.** *Montaje de la muestra para realizar las medidas de Magnetorresistencia*

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS

En el presente capítulo, se mostrarán los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización a las que fue sometido el sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ).

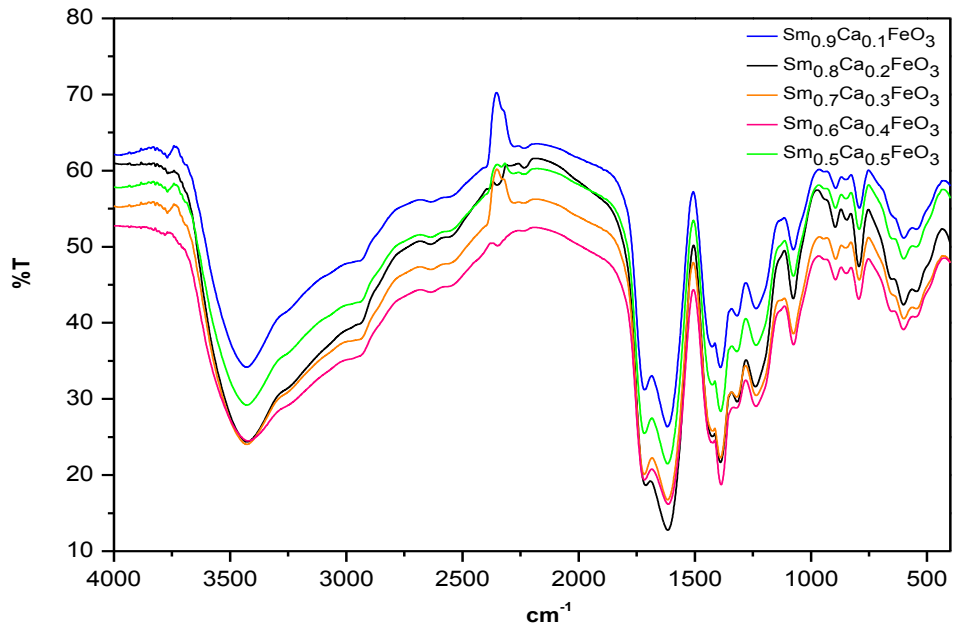
#### 3.1. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Como se mencionó en la sección 2.1, el proceso de síntesis involucra una etapa de calcinación ( $400^\circ\text{C}$ , 24h), en la que los compuestos orgánicos son eliminados para obtener una mezcla de óxidos, posteriormente, esta mezcla de óxidos es tratada térmicamente a las temperaturas de  $750^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$  para obtener el compuesto final. Por lo tanto, se realizó el análisis de la resina mediante espectroscopia FTIR para determinar los grupos funcionales presentes, el espectro de infrarrojo se muestra en la figura 7. Las bandas ubicadas a  $3426\text{ cm}^{-1}$  están asociadas al modo vibracional de tensión del O-H en dímeros de grupos hidroxilos enlazados intermolecularmente, la banda observada a  $3000\text{ cm}^{-1}$ , se debe al modo de tensión del O-H en dímeros de ácidos carboxílicos enlazados por puente de hidrógeno. La aparición de una

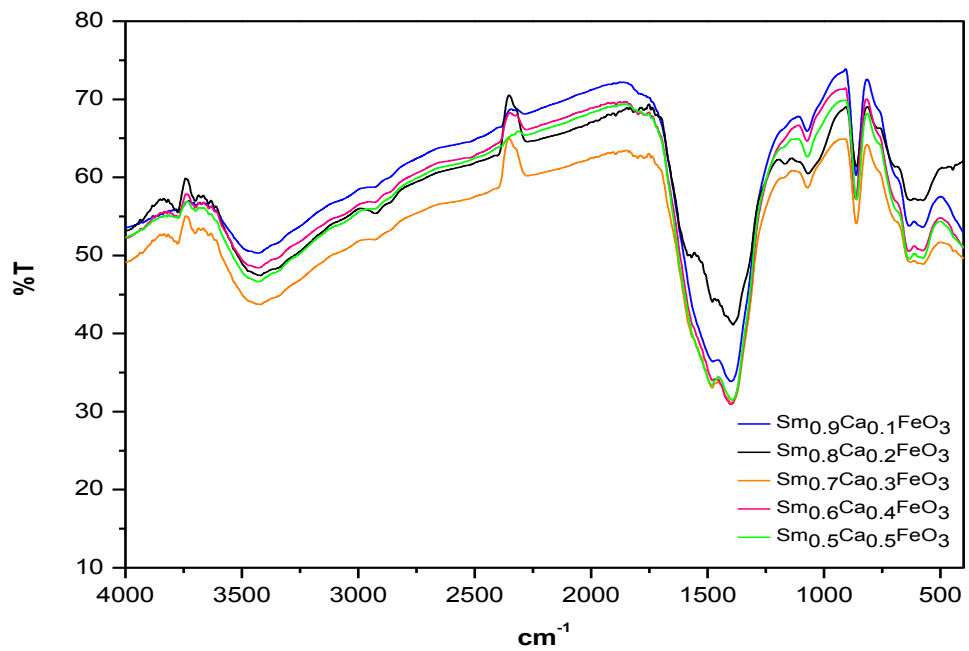


banda a  $1710\text{ cm}^{-1}$  indica el modo vibracional de tensión del C=O en dímeros de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, para  $1609\text{ cm}^{-1}$  se presenta el modo de tensión asimétrico del COO de un complejo unidentado desplazado, ya que puede ser asociado al modo vibracional en un complejo bidentado tipo puente<sup>27</sup>. Las bandas ubicadas para números de onda de  $1440\text{ cm}^{-1}$  y  $1389\text{ cm}^{-1}$ , indican el modo de vibración del COO de complejos citrato<sup>37</sup>. Las bandas a  $1310\text{ cm}^{-1}$  y  $1230\text{ cm}^{-1}$  pueden estar relacionadas al modo de tensión del CO en el ester del ácido acético<sup>27</sup>. Finalmente, las bandas ubicadas a  $662\text{ cm}^{-1}$ ,  $602\text{ cm}^{-1}$  y  $531\text{ cm}^{-1}$ , corresponden al enlace de hierro con oxígeno<sup>38</sup>.

En la figura 8, se presenta el espectro de infrarrojo de la muestra después de la calcinación a  $400^{\circ}\text{C}$ , como puede verse las señales correspondientes a los compuestos orgánicos disminuyen apreciablemente, así mismo las bandas atribuidas al enlace Fe-O parecen estar más definidas, además la banda que sobresale a  $870\text{ cm}^{-1}$  pertenece a los enlaces de calcio con oxígeno<sup>38</sup>. Por consiguiente, después de la etapa de síntesis correspondiente a la calcinación, se obtuvo una mezcla de óxidos, la cual posteriormente fue sometida a los tratamientos térmicos necesarios para la obtención de la fase cristalina.



**Figura 7.** Espectro de Infrarrojo de la resina sintetizada por el método Sol-Gel Citrato, después de 5 días de envejecimiento a 95°C y 120°C

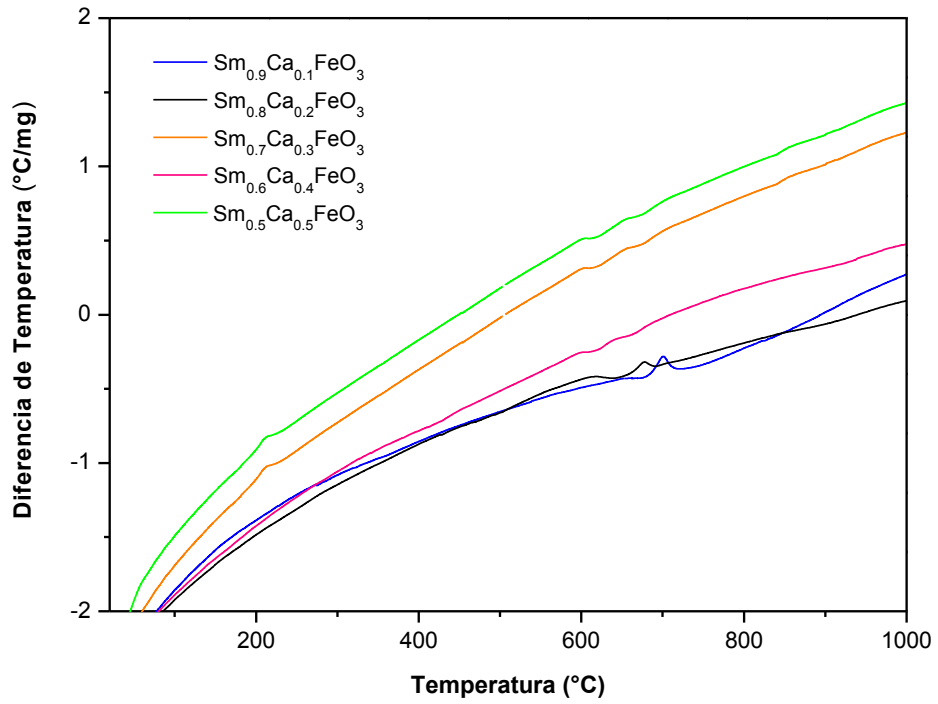


**Figura 8.** Espectro de Infrarrojo del producto obtenido después de la calcinación a 400°C por 24 horas

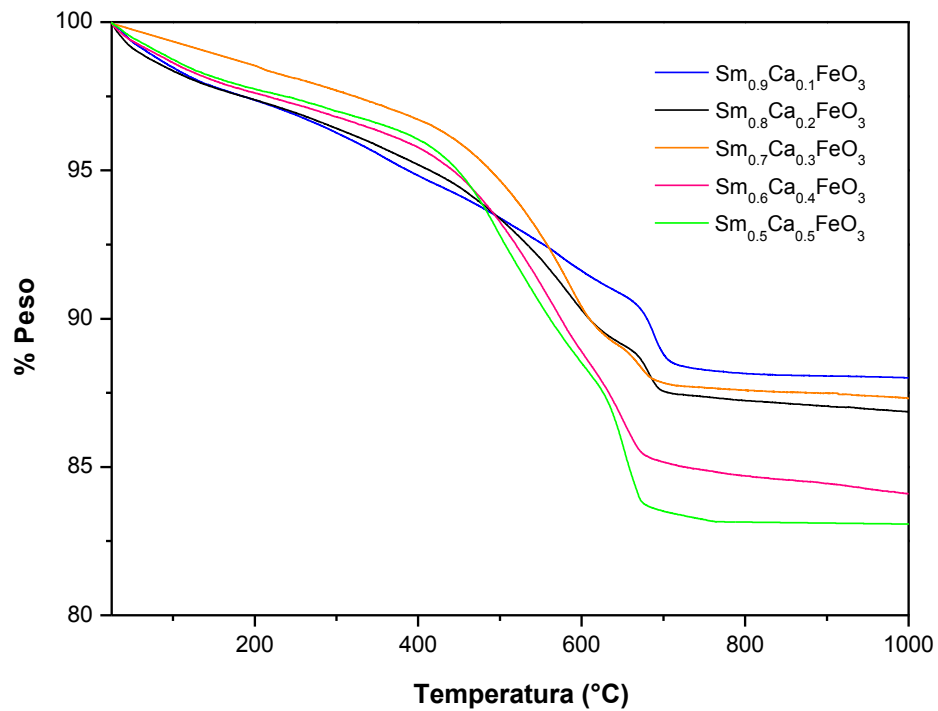
### 3.2. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (DTA/TGA)

En la figura 9, se muestra el comportamiento del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) con la temperatura. Asimismo, las curvas de DTA indican un comportamiento similar para todo el intervalo de composiciones. Los eventos exotérmicos que aparecen en las curvas indican la cristalización de los compuestos, dichos eventos ocurren a la temperatura de  $700^\circ\text{C}$  para  $x = 0.1$ , a  $680^\circ\text{C}$  para  $x = 0.2$  y a  $650^\circ\text{C}$  para  $x = 0.3, 0.4, 0.5$ . Por lo tanto, la temperatura de cristalización del sistema en estudio aumenta con la disminución del contenido de Ca. Por otro lado, para  $x = 0.3$  y  $x = 0.5$ , ocurre un evento térmico a  $225^\circ\text{C}$  relacionado con la descomposición de compuestos orgánicos residuales. Partiendo de estos resultados, la muestra fue sometida a las temperaturas de  $750^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$ , para favorecer una sola fase con alta cristalinidad. Las condiciones de medida se indican en la sección 2.3.3.1, sin embargo es necesario resaltar que el análisis DTA/TGA se realizó partiendo de la mezcla de óxidos obtenida después de la calcinación a  $400^\circ\text{C}$ .

De los análisis termogravimétricos, se obtuvo la pérdida de peso para cada composición, como puede verse en la figura 10, la mayor pérdida de peso ocurre hasta la temperatura de cristalización, este comportamiento coincide con los resultados de DTA y comprueban la formación de la fase cristalina a partir de la temperatura de  $650^\circ\text{C}$ . La pérdida de peso total para cada composición a la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , que es la máxima temperatura a la que fueron tratadas las muestras, se indica en la tabla 12.



**Figura 9.** Análisis Térmico Diferencial para el sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 < x < 0.5$ ). Rampa  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $25^\circ\text{C}$  a  $1200^\circ\text{C}$ . Aire extra seco  $100 \text{ ml}/\text{min}$



**Figura 10.** Análisis Termogravimétrico para el sistema  $Sm_{1-x}Ca_xFeO_3$  ( $0.1 < x < 0.5$ ). Rampa  $5^\circ C/min$  de  $25^\circ C$  a  $1200^\circ C$ . Aire extra seco  $100 ml/min$

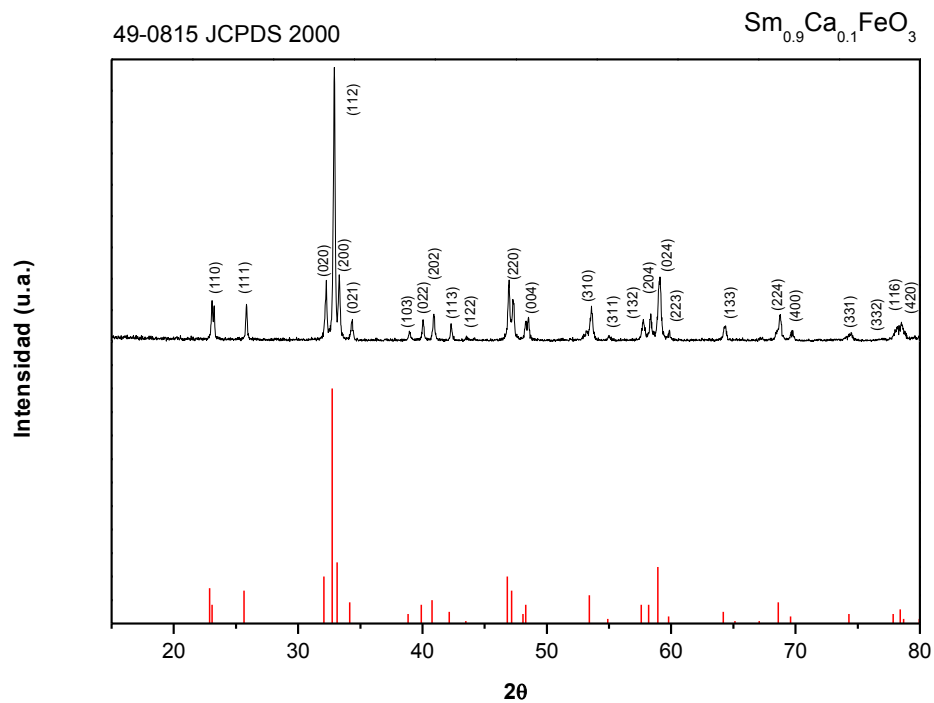
**TABLA 3.**

**PORCENTAJE EN PESO PERDIDO A LA TEMPERATURA DE  $1000^\circ C$**

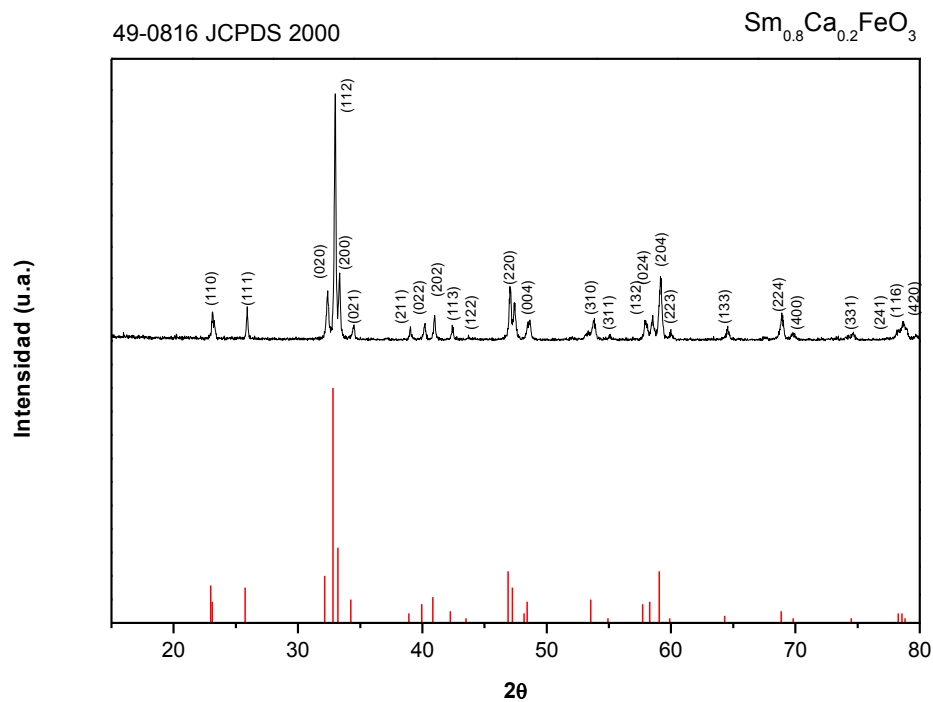
Muestra	% Peso
$Sm_{0.9}Ca_{0.1}FeO_3$	11.93
$Sm_{0.8}Ca_{0.2}FeO_3$	12.96
$Sm_{0.7}Ca_{0.3}FeO_3$	12.62
$Sm_{0.6}Ca_{0.4}FeO_3$	15.75
$Sm_{0.5}Ca_{0.5}FeO_3$	16.93

### 3.3 Difracción de Rayos-X (DRX)

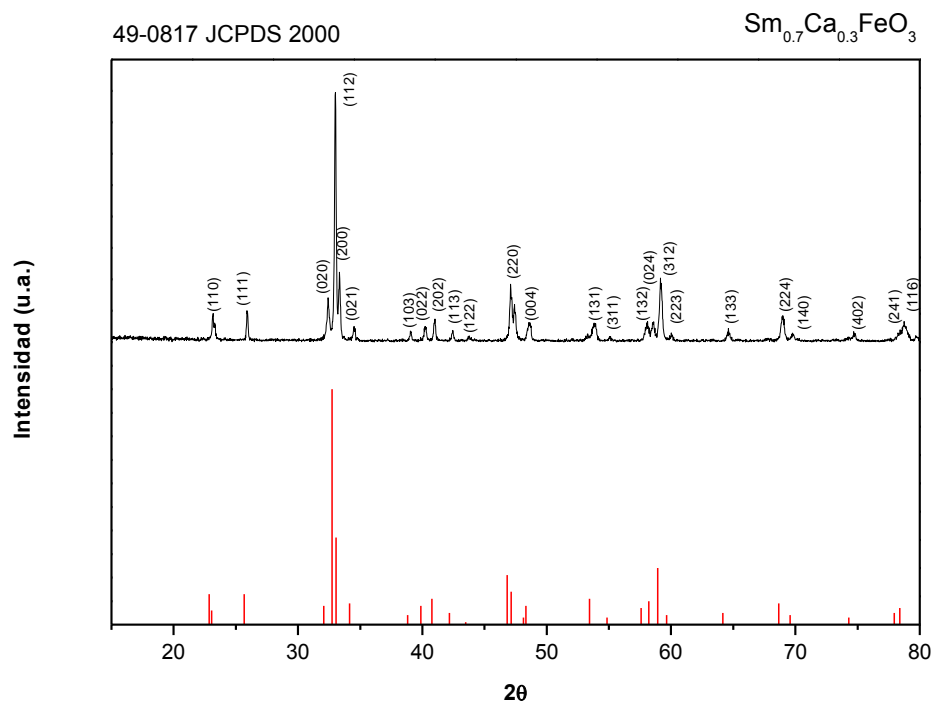
Las figuras 11–15, muestran los difractogramas del sistema en estudio. Los difractogramas obtenidos experimentalmente, revelan que el compuesto corresponde a una estructura tipo perovskita con la fase cristalina correspondiente a  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ). Los patrones fueron indexados experimentalmente sobre la base de una celda unitaria ortorrómbica<sup>23</sup>, para  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ . En el caso de  $x = 0.4$ , no existe un patrón indexado, sin embargo, la posición de los picos de difracción es similar a las otras composiciones, por lo que se puede decir que también se trata de un sistema con estructura tipo perovskita. En los difractogramas, no aparecen picos adicionales, lo cual indica que se tiene una sola fase para cada composición y una estructura tipo perovskita. Como se observa en la figura 16, la intensidad de los picos de difracción disminuye conforme aumenta el contenido de calcio, esto indica la disminución del tamaño de cristal<sup>23, 39-40</sup>. Hay una variación despreciable del ángulo  $2\theta$  conforme aumenta el contenido de Ca, por lo que no existe una distorsión considerable de la celda unitaria al introducir mayor cantidad de Ca. De acuerdo con J. Li<sup>23</sup>, en el sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  las distancias interplanares  $d$  disminuyen cuando  $x$  incrementa de 0 a 0.20. Igualmente,  $d$  aumenta cuando  $x$  aumenta de 0.2 a 0.3 y disminuye nuevamente  $d$  cuando  $x$  incrementa de 0.3 a 0.5.



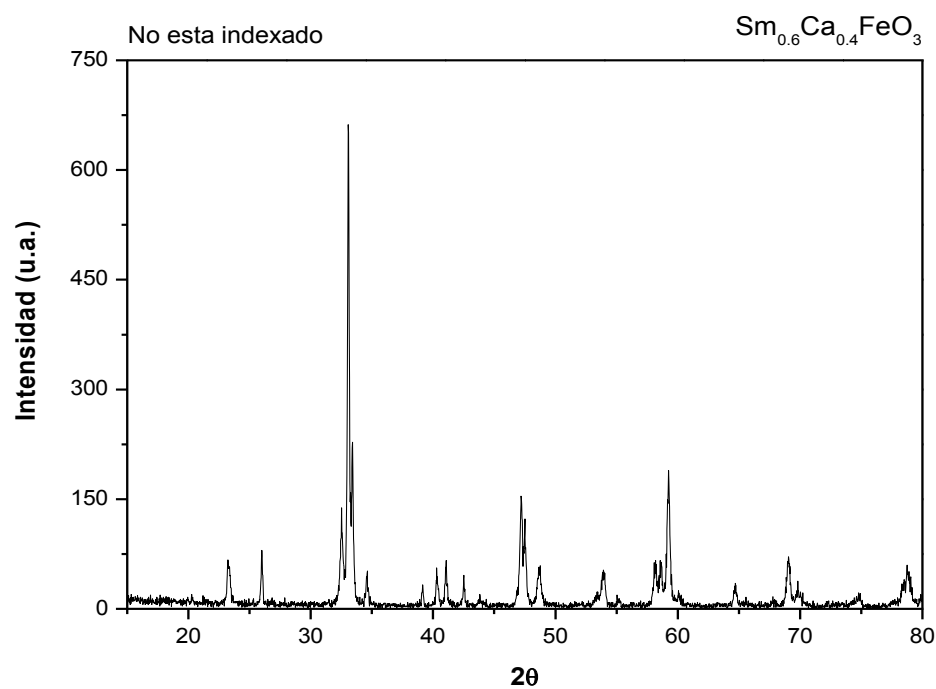
**Figura 11.** Comparación del difractograma obtenido para el compuesto  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$  y el patrón de difracción



**Figura 12.** Comparación del difractograma obtenido para el compuesto  $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$  y el patrón de difracción.

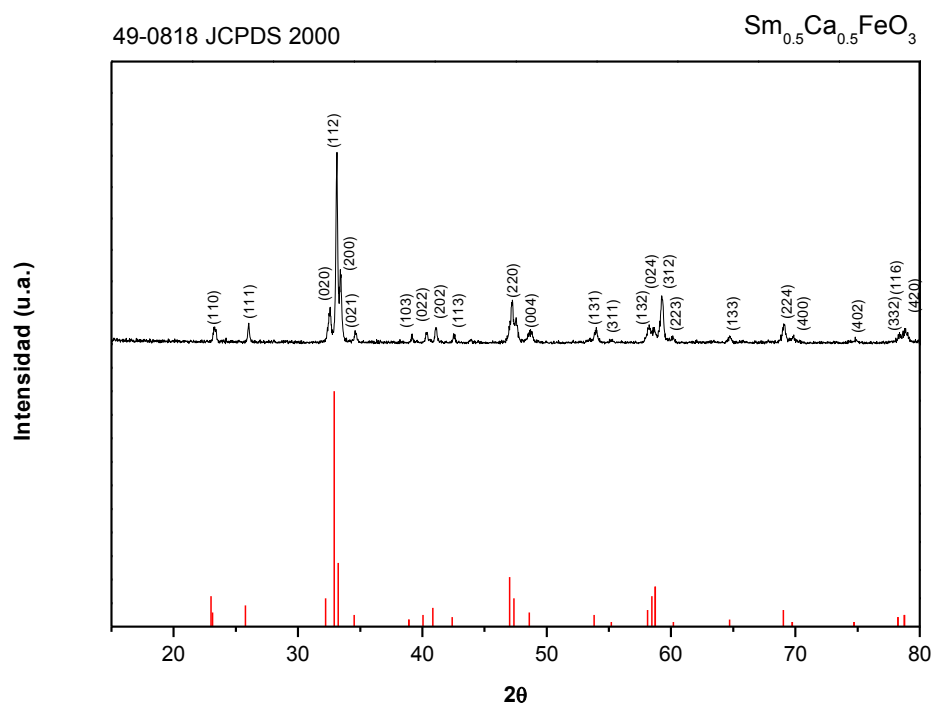


**Figura 13.** Comparación del difractograma obtenido para el compuesto  $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$  y el patrón de difracción



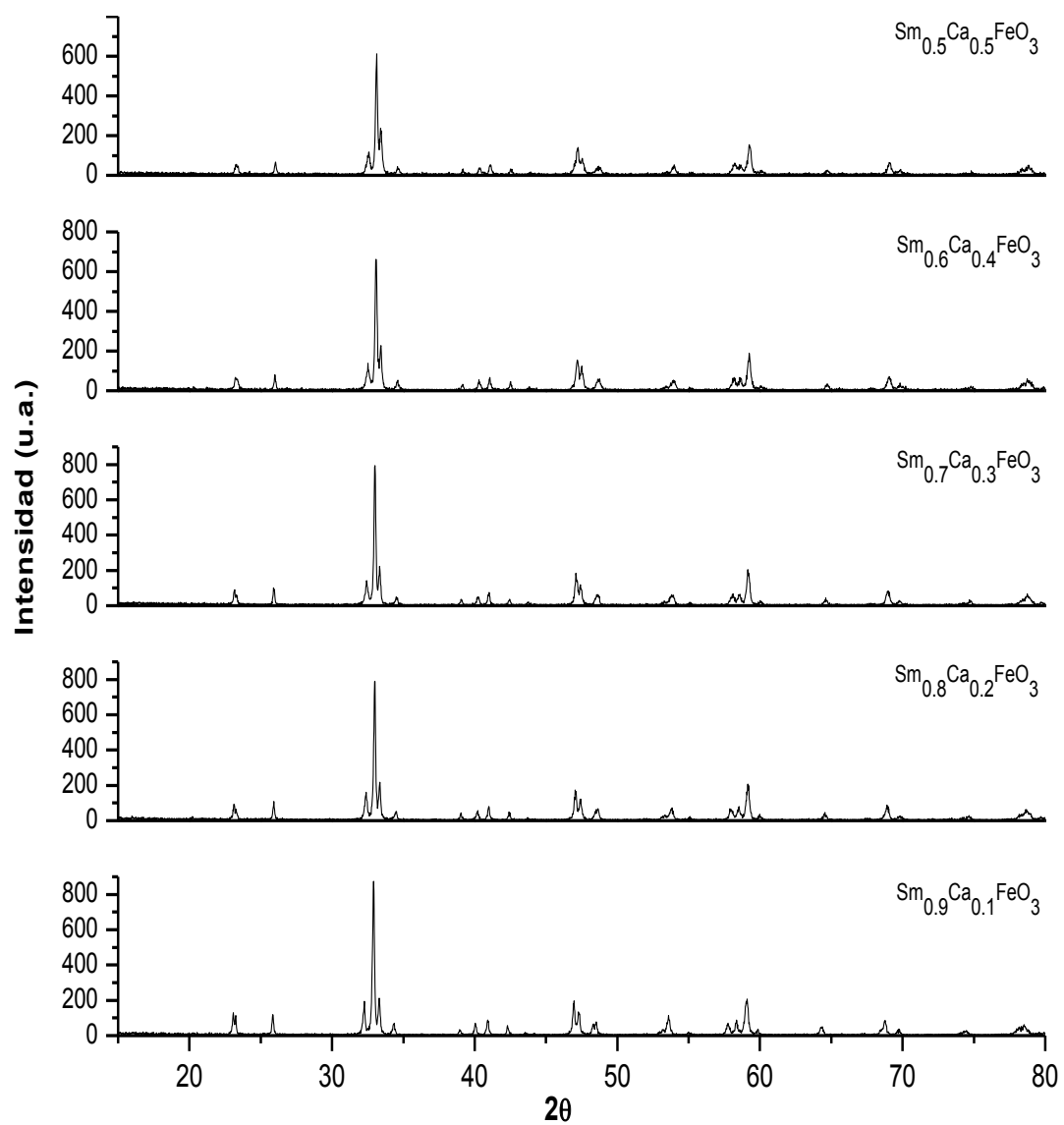
**Figura 14.** Difractograma obtenido para el compuesto  $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ , en este caso no existe un patrón de difracción indexado





**Figura 15.** Comparación del difractograma obtenido para el compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  y el patrón de difracción

Las constantes cristalográficas reportadas por Li<sup>23</sup> para  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) se muestran en la tabla 4. A partir de la comparación de los difractogramas obtenidos experimentalmente con la base de datos JCPDS 2000, los valores de estas constantes cristalográficas serán similares para los compuestos obtenidos.



**Figura 16.** Comparación de los difractogramas del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ).

**TABLA 4.**  
**CONSTANTES CRISTALOGRÁFICAS DE  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ),**  
**SEGÚN J. LI Y COLABORADORES<sup>23</sup>**

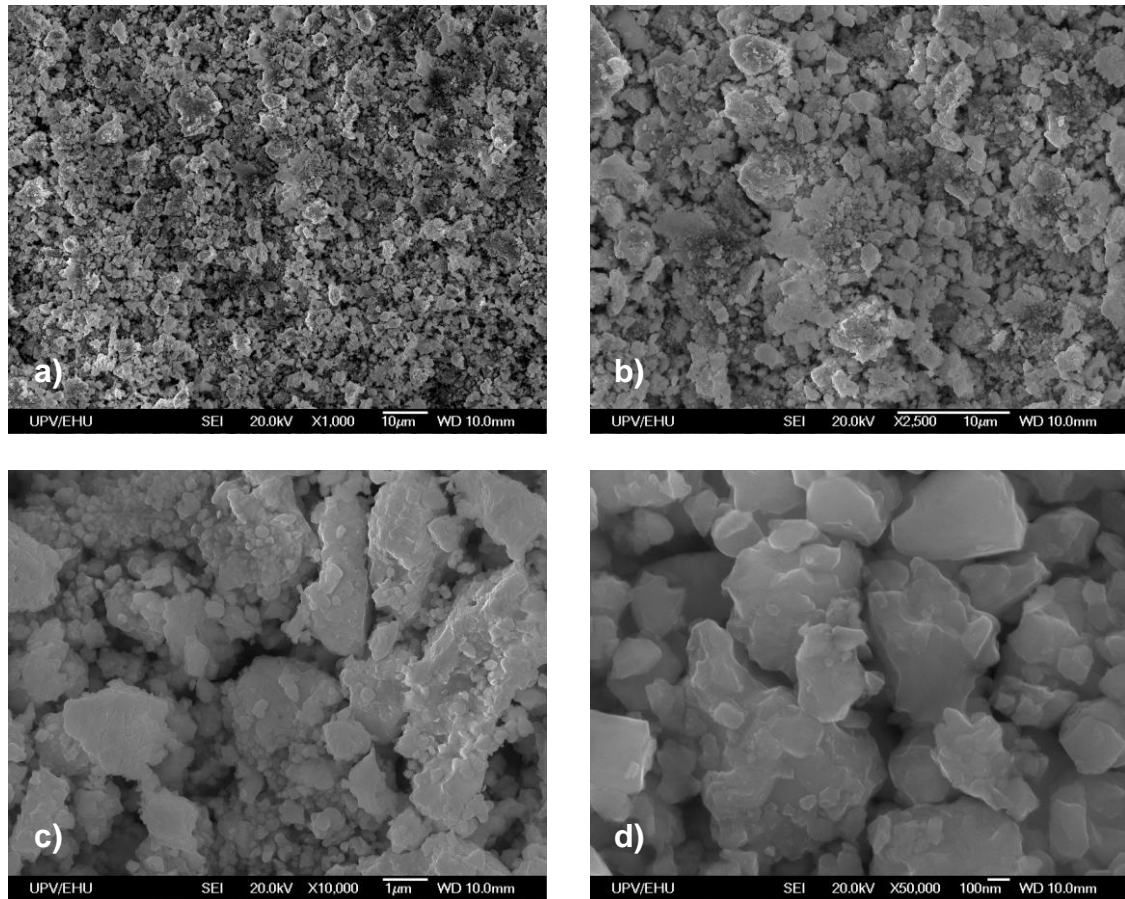
<b>x</b>	<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>Vol. Celda Unitaria (Å<sup>3</sup>)</b>
0.1	5.394	5.589	7.697	232.11
0.2	5.385	5.572	7.689	230.75
0.3	5.395	5.568	7.700	231.37
0.4	5.397	5.564	7.685	230.82
0.5	5.389	5.541	5.677	229.27

### **3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Como se mencionó en la sección 2.3.4.1, se realizaron medidas de SEM para el intervalo de composición  $0.1 \leq x \leq 0.5$  del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ , el barrido se realizó a 1,000X, 2,500X, 10,000X, y 50,000X. En las micrografías presentadas en las figuras 17–21, puede observarse que la distribución del tamaño de partícula es aleatorio, esto ocurre para todas las composiciones del sistema en estudio. Por otro lado, en los aumentos de 10,000X y 50,000X, es posible apreciar el tamaño de partícula y morfología. Para conocer el tamaño de partícula se usó el programa ImageJ<sup>41</sup>, sin embargo la morfología es irregular y las partículas están sinterizadas, por lo que los tamaños varían desde 100 nm

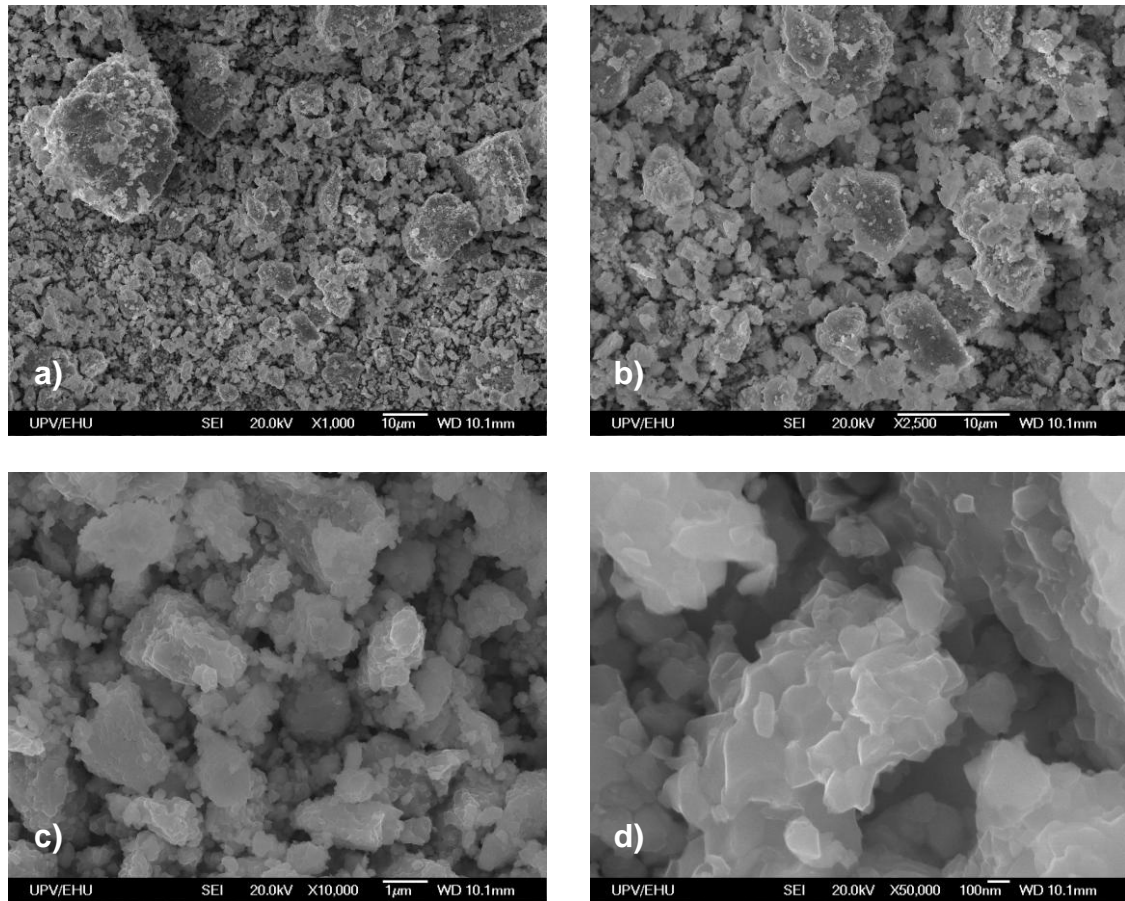
hasta el orden de micrómetros. Cuando  $x = 0.1$  (figura 17a) la distribución del tamaño de partícula parece ser homogénea. Sin embargo, conforme aumenta el contenido de Ca, es decir, cuando  $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$  (figuras 18a–21a) pueden observarse partículas de mayor tamaño, mostrando una distribución diversa. El aumento de las imágenes a 2,500X, permite observar más claramente esta distribución.

Ahora bien, si se observa el acercamiento a 10,000X para cada composición (figuras 17c–21c) parece ser que existen partículas aglomeradas, no obstante, las micrografías con un aumento de 50,000X (figuras 17d–21d) indican la sinterización de pequeñas partículas. De esta manera, debido al proceso de trituración al que fueron sometidas después del último tratamiento térmico, puede observarse la fractura de las partículas sinterizadas. Además, es evidente el contacto cohesivo entre las partículas, por lo que las micrografías indican la etapa final de sinterización de materiales policristalinos, en la que el crecimiento de granos implica el encogimiento de otros.



**Figura 17.** SEM del compuesto  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$  para un aumento de a) 1,000X, b) 2,500X, c) 10,000X y d) 50,000X.

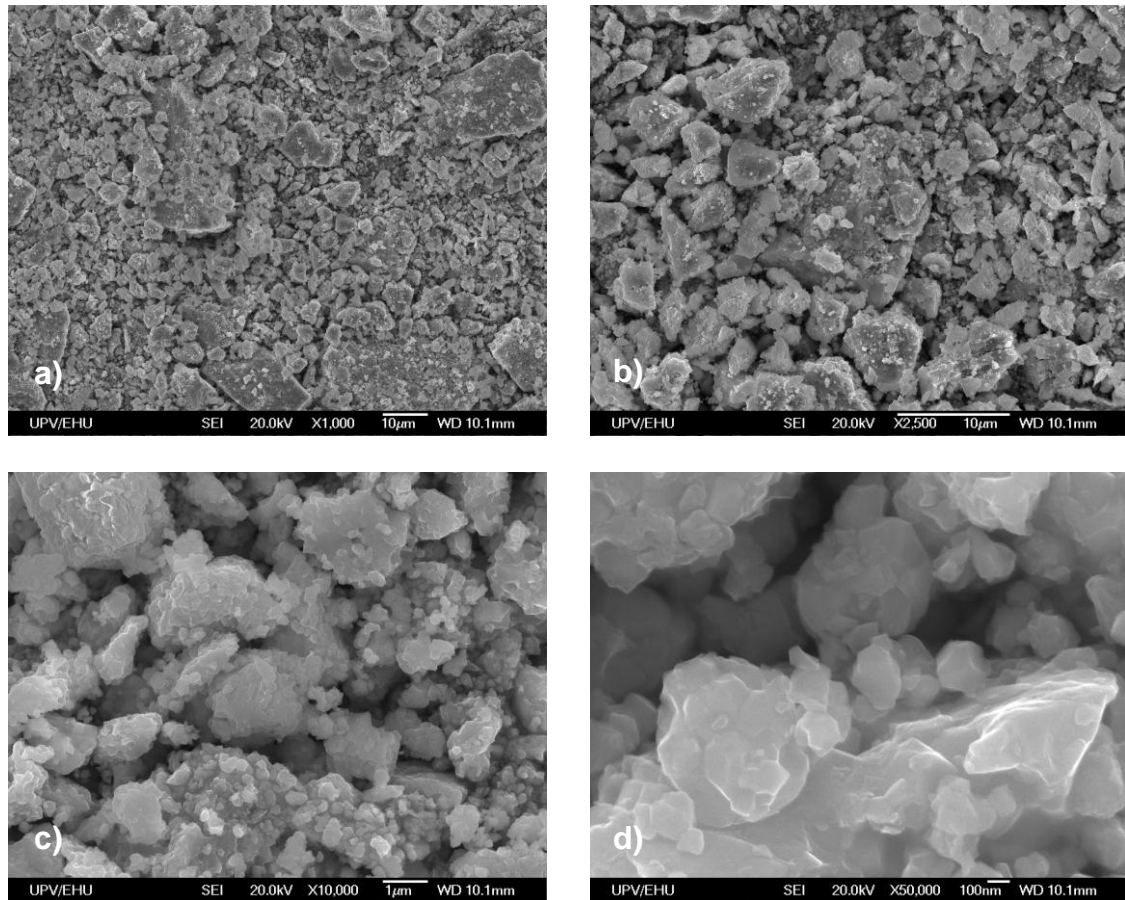
Se puede decir que existe un alto grado de densificación de las partículas debido al proceso de sinterización, esto se aprecia en las micrografías a 50,000X. En la figura 20d, se observa una matriz formada por pequeñas partículas sinterizadas, la cual se señala en la imagen.



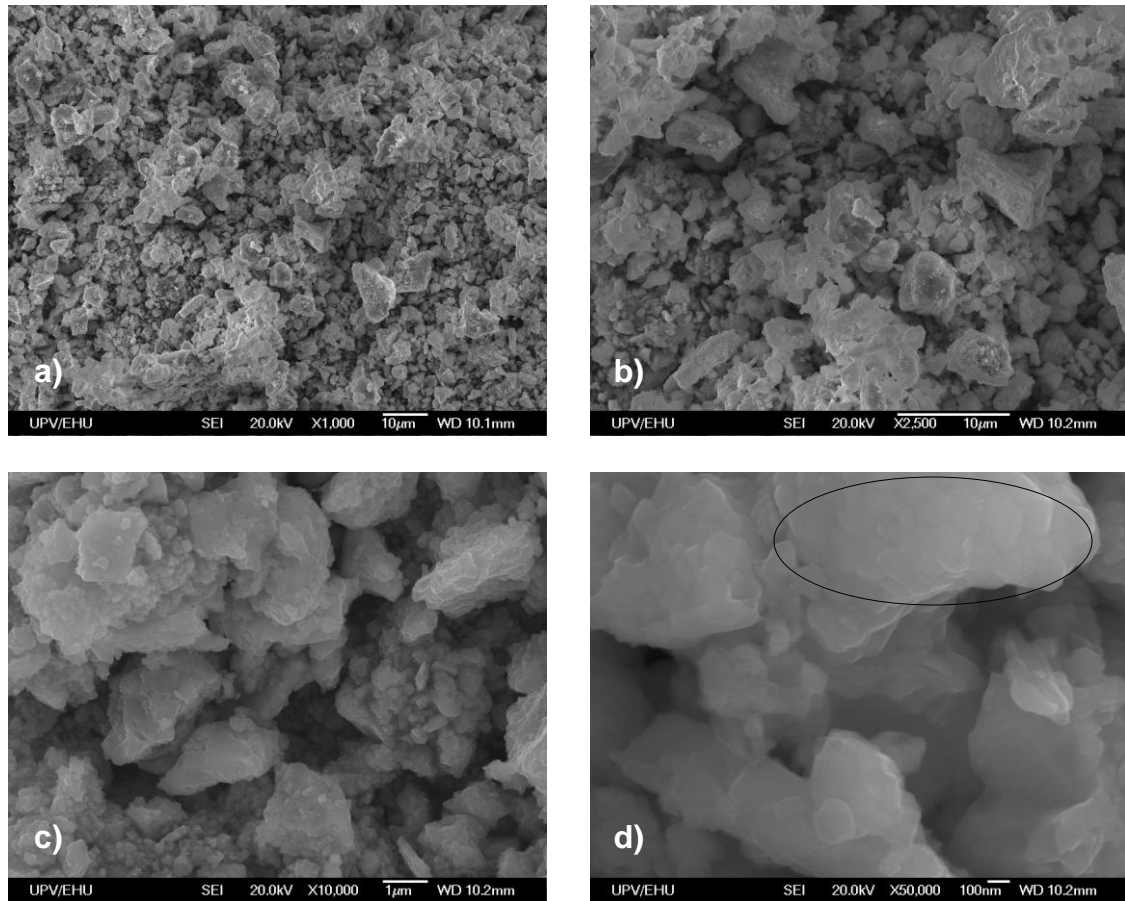
**Figura 18.** SEM del compuesto  $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$  para un aumento de a) 1,000X, b) 2,500X, c) 10,000X y d) 50,000X.

Para estimar el grado de sinterización, se calculó el “cociente del tamaño del cuello” el cual es adimensional y se representa mediante la expresión  $X/D$ , en donde  $X$  es el diámetro del cuello y  $D$  el diámetro de la partícula. Por lo tanto, el valor promedio del cociente del tamaño del cuello para todas las composiciones es de 0.85, lo cual indica que el diámetro del cuello se aproxima al diámetro de la partícula, demostrando la etapa final del proceso de sinterización. También es importante señalar que las partículas pequeñas tienen altas energías

superficiales y mayor energía por unidad de volumen, lo que provoca una sinterización más rápida. Esto explica que el proceso de sinterización haya ocurrido a las condiciones de temperatura y tiempo a las que fueron sometidas las muestras en el último tratamiento térmico (1000°C, 24 h).



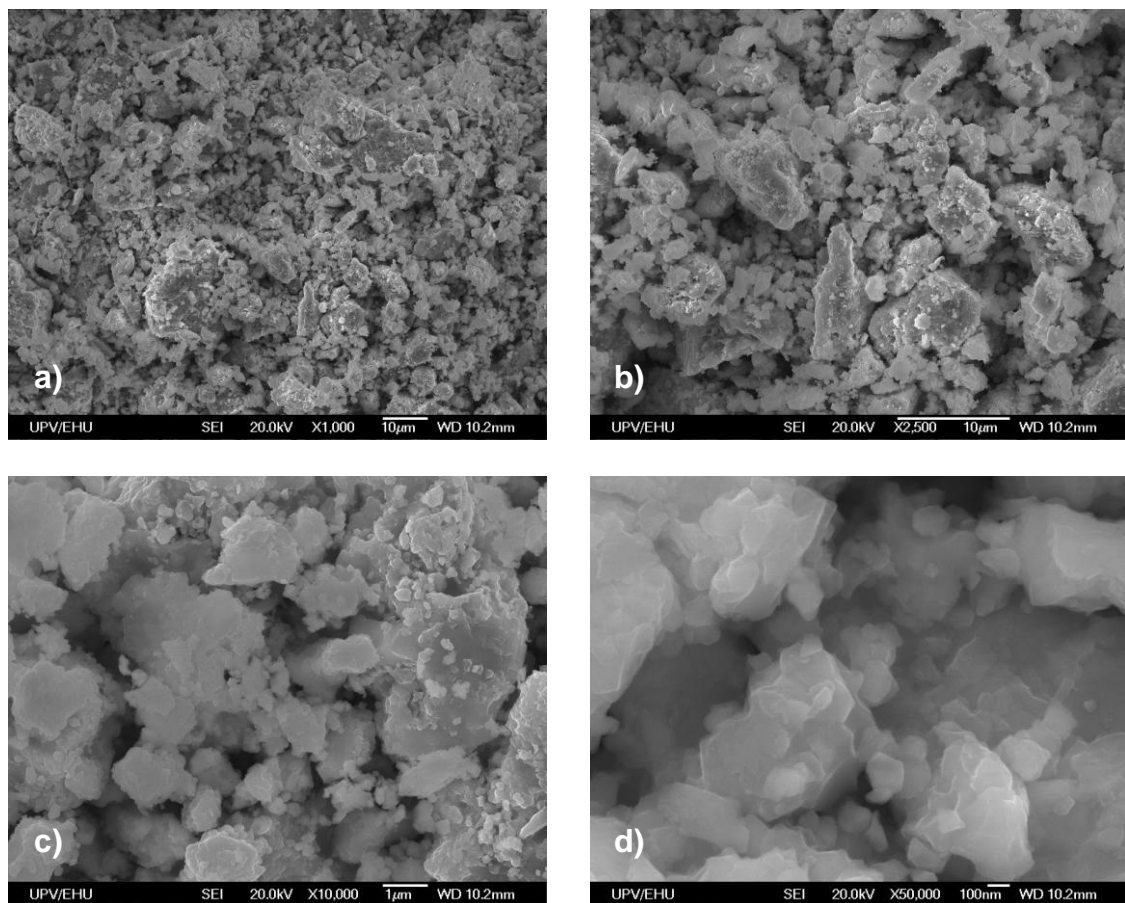
**Figura 19.** SEM del compuesto  $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$  para un aumento de a) 1,000X, b) 2,500X, c) 10,000X y d) 50,000X.



**Figura 20.** SEM del compuesto  $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$  para un aumento de a) 1,000X, b) 2,500X, c) 10,000X y d) 50,000X.

Cabe mencionar que para el caso de partículas sinterizadas existen ciertas dificultades para determinar el tamaño de grano, siendo algunas de ellas los tamaños aparentes para cualquier grano debido a los cortes al azar, la consideración de los granos esféricos y el tamaño de grano verdadero. Por lo tanto, no es posible obtener un tamaño promedio de partícula.





**Figura 21.** SEM del compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  para un aumento de a) 1,000X, b) 2,500X, c) 10,000X y d) 50,000X.

### 3.4.1. Espectroscopia de Rayos-X por Energía Dispersiva (EDX)

De acuerdo a la sección 2.3.4, se realizaron análisis de Rayos-X por Energía Dispersiva, obteniendo los resultados mostrados en las figuras 22–26. Los espectros de EDX muestran que la intensidad de la señal de Ca se incrementa conforme aumenta la cantidad de calcio en el compuesto y de la misma forma decrece la intensidad correspondiente al Sm. En la tabla 5 se muestran los

resultados obtenidos a partir del análisis semicuantitativo, indicando la cantidad de cada elemento del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) para todas las muestras.

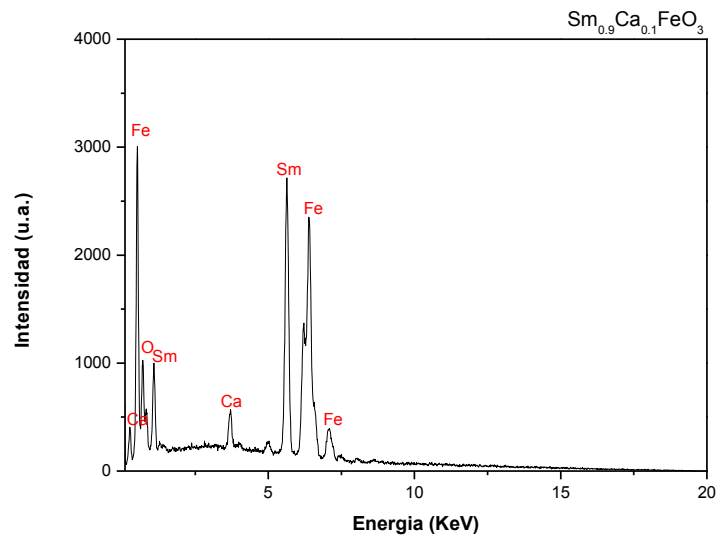


Figura 22. EDX del compuesto  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$

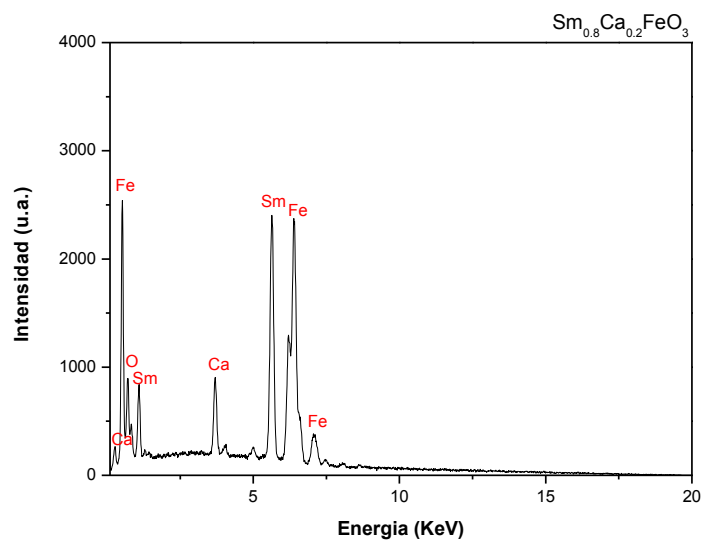


Figura 23. EDX del compuesto  $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$

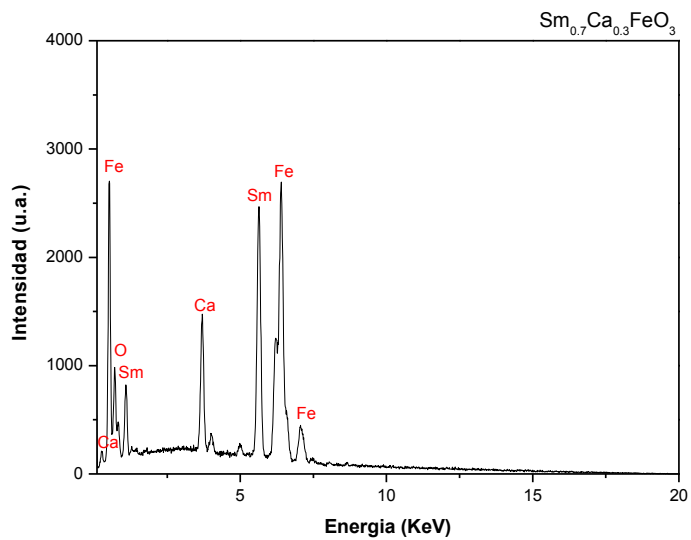


Figura 24. EDX del compuesto  $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$

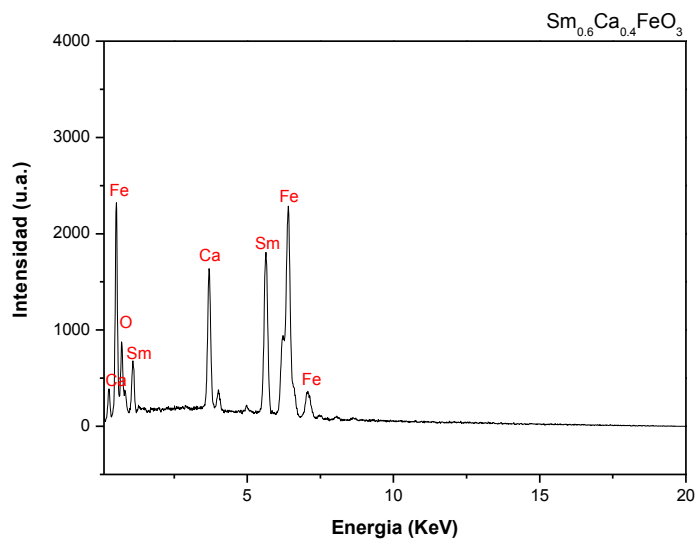
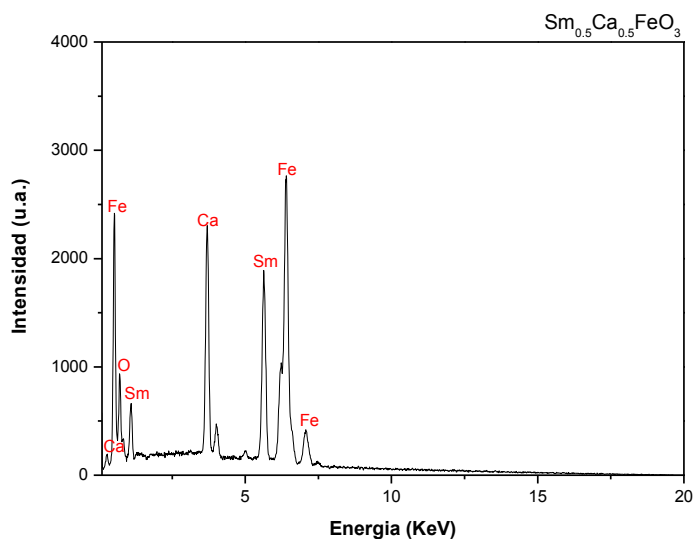


Figura 25. EDX del compuesto  $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$



**Figura 26.** EDX del compuesto  $Sm_{0.5}Ca_{0.5}FeO_3$

**TABLA 5.**

**RESULTADOS DEL ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO PARA EL SISTEMA**

**$Sm_{1-x}Ca_xFeO_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ )**

<b>Muestra</b>	<b>%Ca</b>	<b>%Fe</b>	<b>%Sm</b>	<b>Sm</b>	<b>Ca</b>
$Sm_{0.9}Ca_{0.1}FeO_3$	1.64	22.59	15.77	0.906	0.094
$Sm_{0.8}Ca_{0.2}FeO_3$	3.25	22.66	14.09	0.813	0.187
$Sm_{0.7}Ca_{0.3}FeO_3$	5.03	22.60	12.36	0.711	0.289
$Sm_{0.6}Ca_{0.4}FeO_3$	6.59	22.68	10.73	0.620	0.380
$Sm_{0.5}Ca_{0.5}FeO_3$	8.41	22.62	8.97	0.516	0.484

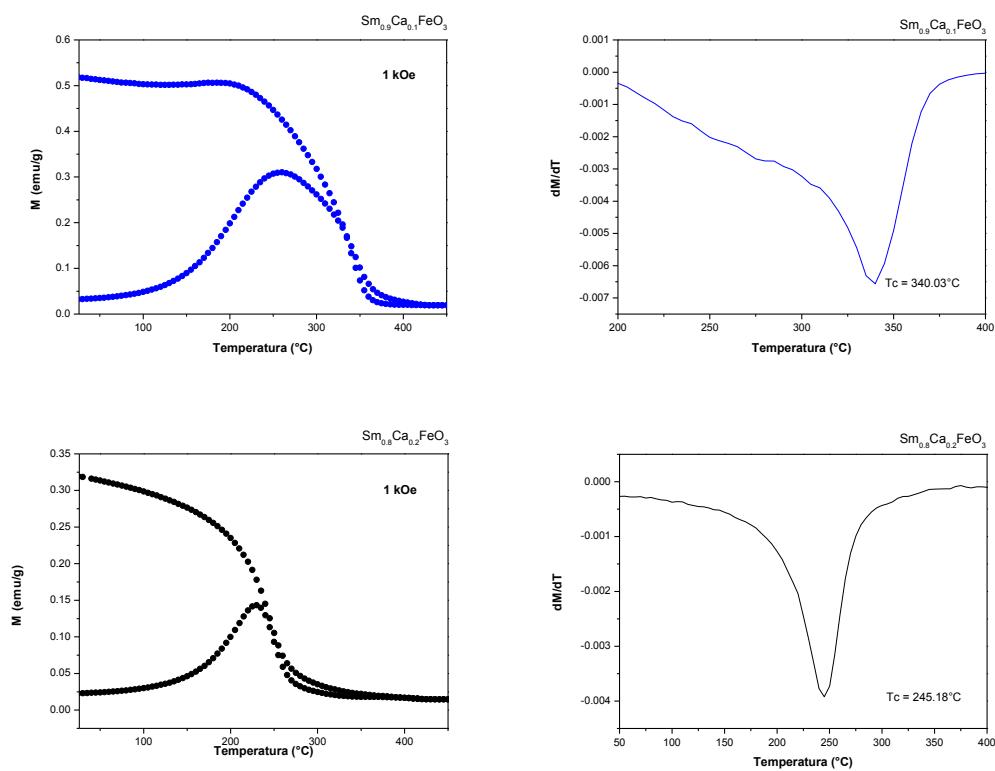
Partiendo de los datos de la tabla 5, se puede decir que los resultados se aproximan a las composiciones esperadas para cada muestra. Es importante

indicar que por EDX no es posible medir de manera fiable el contenido de oxígeno, debido al solapamiento de la línea  $k\alpha$  de este elemento con las líneas de los otros elementos, además dicha línea es poco energética y la zona del espectro es difícil de simular. Además, las medidas del análisis por EDX se realizaron para cuatro regiones diferentes de cada muestra analizada, con el fin de comprobar la reproducibilidad de los resultados en función de las distintas regiones. De esta forma, los resultados mostraron alta reproducibilidad, es decir, la composición de la muestra para cada región era la misma.

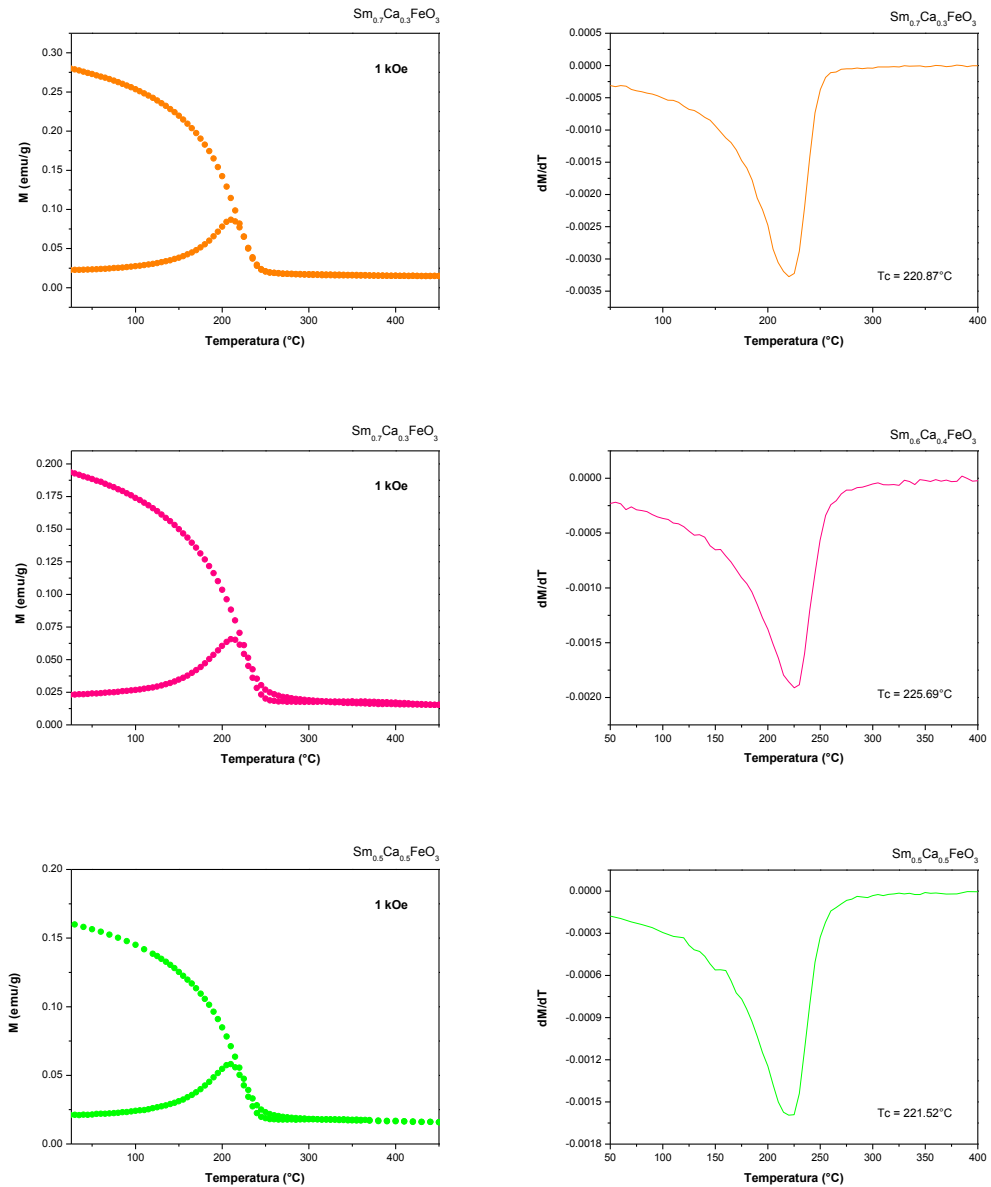
### **3.5. Medidas Magnéticas**

La caracterización magnética se basa principalmente en medidas de imanación ( $M$ ) y susceptibilidad ( $\chi$ ), las cuales indican la respuesta de un material al someterlo a un campo magnético, en función de la temperatura. En la figura 27 se muestran las curvas de imanación para cada composición del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ). Estas curvas fueron obtenidas enfriando y calentando la muestra en presencia de un campo magnético de 1 kOe. Las condiciones de medida se mencionan en la sección 2.3.5.2. El comportamiento de las curvas indica que los compuestos son Ferrimagnéticos a partir de la contribución de los átomos que los constituyen, es decir, su imanación espontánea desaparece a una temperatura crítica llamada temperatura de Curie,  $T_c$ , por encima de la cual presentan un comportamiento paramagnético.

El ferrimagnetismo es un término propuesto por Neel<sup>42</sup> para describir el magnetismo de las ferritas. En estas sustancias magnéticas, los iones ocupan dos tipos de sitios en la red, A y B, los espines de los sitios A apuntan en dirección positiva, mientras que los espines de los sitios de B apuntan en dirección negativa, debido a la fuerte interacción negativa actuando entre los dos sistemas de espines de A y B. El número de iones magnéticos y los espines de los iones individuales son diferentes en los sitios A y B, por lo que un arreglo ordenado de los espines, origina una magnetización resultante<sup>43</sup>.



**Figura 27.** Curvas de Imanación para cada composición del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) y su derivada.



**Figura 27.** Curvas de Imanación para cada composición del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) y su derivada. (continuación...)

Para cada composición se obtuvieron las derivadas de las curvas de imanación (figura 27), la temperatura de Curie es encontrada a partir del mínimo de estas curvas. Se observa que para un contenido de Ca de 0.1 a 0.3 la

temperatura de Curie disminuye, para  $x = 0.4$  esta temperatura aumenta y para  $x = 0.5$  se presenta nuevamente un decremento, el cual es mayor que para  $x = 0.3$ . El ligero cambio en la  $T_c$  cuando  $x = 0.4$ , es atribuido a la influencia de  $\text{Ca}^{+2}$  en las interacciones magnéticas<sup>44</sup>. Realizando la comparación de las curvas de imanación (figura 28), es posible observar el cambio de la temperatura de Curie para cada composición, además se puede notar que la imanación disminuye conforme aumenta el contenido de calcio en el sistema. El comportamiento de las curvas es similar para cada composición, esto quiere decir que la contribución magnética del sistema en estudio es de tipo ferrimagnética. Los valores de las temperaturas de Curie, obtenidos para el sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) se resumen en la tabla 6. Igualmente, se presenta una gráfica comparativa de las temperaturas de Curie en función del contenido de calcio (figura 29). En general, las temperaturas críticas del sistema se presentan a temperaturas muy por encima de la temperatura ambiente, lo cual es una característica interesante de los compuestos en estudio, ya que por lo general sistemas similares con estructura tipo perovskita presentan temperaturas de Curie por debajo de la temperatura ambiente<sup>24, 25, 45</sup>.

Por otro lado, en las sustancias ferrimagnéticas la susceptibilidad disminuye con el incremento de la temperatura (figura 30). Al mismo tiempo, esta propiedad es modificada por el contenido de calcio, presentándose un decremento en la susceptibilidad al aumentar la cantidad de calcio en el sistema.



TABLA 6.

TEMPERATURAS DE CURIE DEL SISTEMA  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ )

Muestra	Temperatura de Curie (°C)
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$	339.96
$\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$	245.03
$\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$	220.09
$\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$	225.16
$\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$	221.52

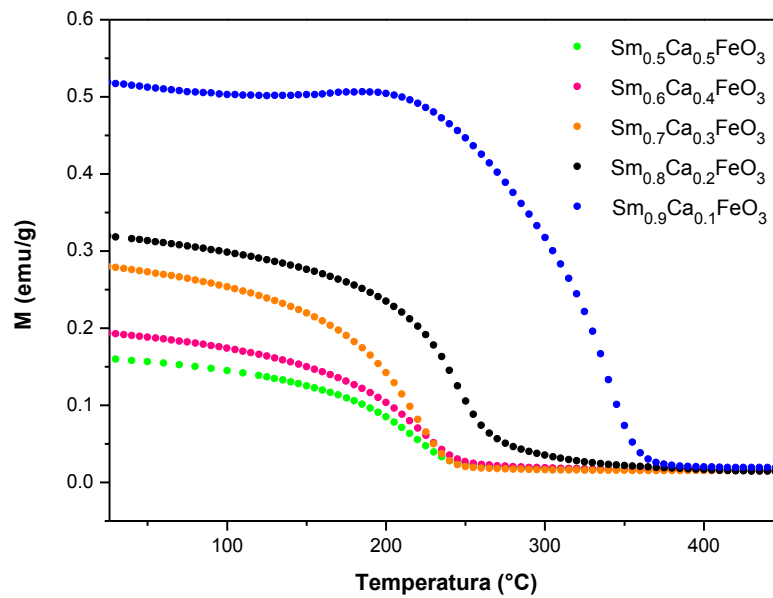
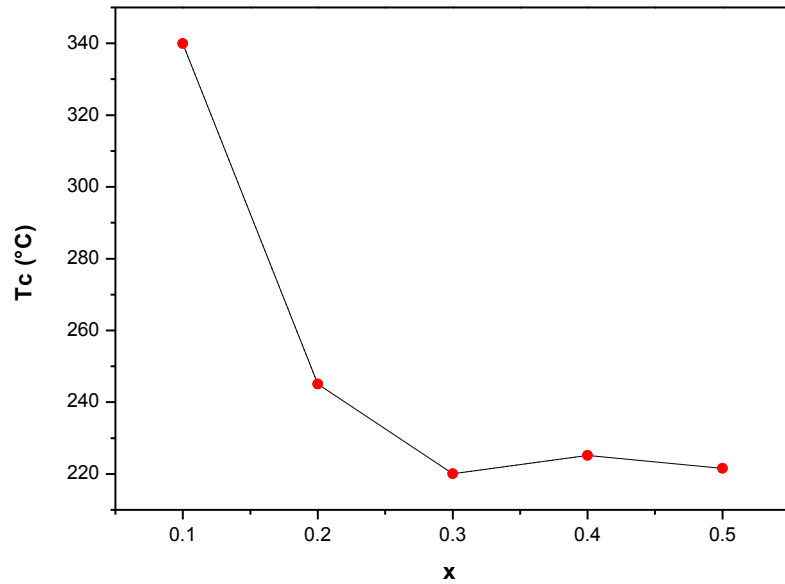
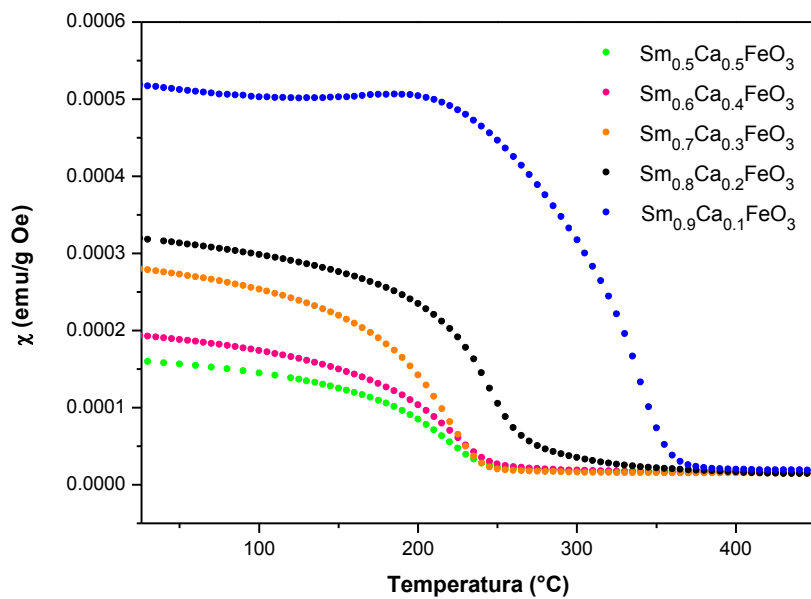


Figura 28. Curvas de Imanación Field Cooling (FC) frente a la temperatura para el sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), para un campo aplicado de 1 kOe



**Figura 29.** Gráfica comparativa de las temperaturas de Curie en función del contenido de calcio en el sistema  $Sm_{1-x}Ca_xFeO_3$



**Figura 30.** Susceptibilidad magnética frente a la temperatura para el sistema  $Sm_{1-x}Ca_xFeO_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), para un campo aplicado de 1 kOe

### 3.6. Medidas de Magnetorresistencia

Las medidas de magnetorresistencia se llevaron a cabo mediante el método de cuatro puntas mencionado en la sección 2.3.7. Estas medidas fueron realizadas para el intervalo de composiciones  $0.1 \leq x \leq 0.5$  del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ . Los resultados indicaron que este tipo de compuestos carece de propiedades magnetorresistentes, debido a la propia naturaleza electrónica de los iones, ya que en las gráficas obtenidas únicamente se observa ruido y un comportamiento irregular. Asimismo, la resistencia eléctrica obtenida a campo cero para estos compuestos es de alrededor de 2 k $\Omega$ .

La sustitución de cationes trivalentes por cationes divalentes puede producir la variación de la estructura electrónica del metal de transición o la deficiencia de oxígeno en la red. Ahora bien, los resultados de espectroscopia Mössbauer indican que solo hay un estado equivalente de  $\text{Fe}^{+3}$ , es decir, no hay cambio de valencia del hierro. Por consiguiente, los compuestos  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) no cumplen con la *teoría del doble intercambio*, la cual relaciona el cambio de valencia con el fenómeno de magnetorresistencia. Como se mencionó en la sección 1.1, el doble intercambio explica cualitativamente la MR, por lo tanto, si los compuestos presentaran propiedades magnetorresistentes, los electrones móviles de los orbitales  $e_g$  del  $\text{Fe}^{+3}$  podrían saltar a los estados libres en el  $\text{Fe}^{+4}$ , conservando su espín debido al fuerte acoplamiento de Hund con los electrones  $t_{2g}$ , de esta manera el salto electrónico se vería favorecido cuando los espines de los iones vecinos

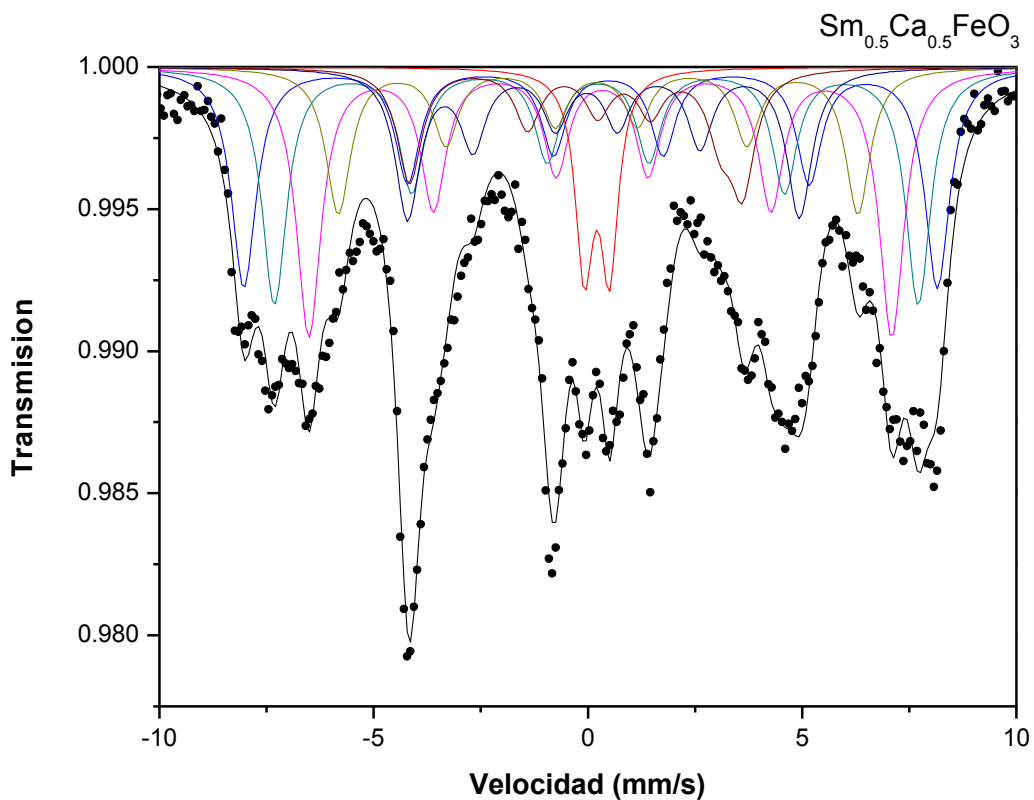
estuvieran alineados de forma paralela y se presentaría la magnetorresistencia. Lo anterior, puede ser una de las razones que justifican la ausencia de propiedades magnetorresistentes del sistema en estudio. Además, la estequiometría del sistema presentará deficiencia de oxígeno.

### 3.7. Espectroscopia Mössbauer

Las medidas de Espectroscopia Mössbauer fueron realizadas al compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ , debido a que contiene un menor porcentaje atómico de Sm, con lo que se reduce la absorción de radiación por parte de este átomo, obteniéndose el espectro y el ajuste correspondiente mostrados en la figura 31. Los resultados experimentales están representados mediante puntos negros, el ajuste total está indicado mediante una línea negra continua, este ajuste corresponde a la suma de siete subespectros. Los subespectros consisten en seis sextetes y un doblete. El doblete se relaciona con un entorno paramagnético del Fe y los sextetes con entornos magnéticos no equivalentes. La superficie relativa de los picos, indica la proporción de cada uno de los entornos. Por lo tanto, es posible obtener la proporción entre ellos, la cual dará información sobre las posiciones atómicas de los átomos de Ca.

Por otro lado, el estado de oxidación del Fe se determina mediante el desplazamiento isomérico (ISO)<sup>33</sup>, este desplazamiento es proporcional a la densidad de electrones dentro del núcleo. Un  $\text{Fe}^{+2}$  da valores de desplazamiento isoméricos de 1 mm/s, siendo mayores que los del  $\text{Fe}^{+3}$ . Por

consiguiente, es posible señalar que no existe cambio de valencia, ya que el ajuste arroja valores de desplazamiento isomérico alrededor de 0.2 mm/s, lo cual indica que todos los átomos de hierro están en un estado  $\text{Fe}^{+3}$ .



**Figura 31.** Espectro Mössbauer y ajuste del compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$

## **CAPÍTULO 4**

### **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Se llevará a cabo una discusión general de los resultados obtenidos en la presente investigación a partir de las diferentes técnicas de caracterización y la relación entre ellos. Al mismo tiempo, se incluirá un recuento de los resultados que se han obtenido en compuestos similares.

#### **4.1. Método de Síntesis Sol-Gel Citrato**

Uno de los atractivos principales de la presente investigación es el método de síntesis sol-gel citrato, el cual es una alternativa para obtener una sola fase del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) con tratamientos térmicos de menor temperatura y tiempo en comparación con el método de síntesis de estado sólido, para obtener tamaños de partícula más finos y para lograr una distribución de tamaño de partícula más homogénea. Además, es importante señalar que es la primera vez que se realiza la síntesis del sistema mediante este método.

En 1994, J. Li<sup>23</sup> llevó a cabo la síntesis del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) mediante el método de síntesis de estado sólido. El procedimiento experimental consistió en lo siguiente: Se usaron como precursores  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cuya mezcla fue tratada térmicamente en aire a  $900^\circ\text{C}$  por 40 h. Posteriormente, fabricaron pastillas, las cuales fueron sometidas a un tratamiento térmico a  $1300^\circ\text{C}$  por 72 h, enseguida se efectuó un enfriamiento lento a una velocidad de  $60^\circ\text{C h}^{-1}$  hasta  $700^\circ\text{C}$ . Finalmente, las muestras fueron mantenidas a la temperatura de  $700^\circ\text{C}$  por una semana.

Por lo anterior, es posible comparar las condiciones experimentales usadas en esta investigación, las cuales se muestran en la tabla 7. Como puede verse, las temperaturas y tiempo de los tratamientos térmicos son menores en el caso del método sol-gel citrato.

Por otro lado, el compuesto  $\text{SmFeO}_3$  (cuando  $x = 0$ ) fue sintetizado por Xinshu Niu<sup>46</sup> por el método sol-gel citrato a  $900^\circ\text{C}$ . Recientemente, Hua Xu<sup>47</sup> realizó la síntesis de nanocristales de  $\text{SmFeO}_3$  por precipitación, a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . Sin embargo, hasta la fecha no hay reportes de la síntesis del compuesto  $\text{SmFeO}_3$  dopado con Ca, a temperaturas menores a las encontradas en esta investigación. En cambio, un sistema similar al sistema en estudio es  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ , sintetizado por Taguchi y col.<sup>48</sup>, para el intervalo de composiciones  $0.1 \leq x \leq 0.2$ , este sistema fue obtenido mediante el método sol-gel citrato a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , sin embargo, en la publicación se indica que los difractogramas obtenidos muestran picos de difracción muy

anchos y no es posible confirmar la presencia de una sola fase. Por el contrario, los difractogramas obtenidos para el sistema del presente estudio indican la presencia de una sola fase para cada composición.

**TABLA 7.**

**COMPARACIÓN DE LOS METODOS DE SÍNTESIS DE ESTADO SÓLIDO Y SOL-GEL CITRATO PARA EL SISTEMA  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ )**

<b>Método de Síntesis</b>	<b>Precursores</b>	<b>1<sup>er</sup> Trat. Térmico o calcinación</b>	<b>2<sup>do</sup> Tratamiento Térmico</b>	<b>3<sup>er</sup> Tratamiento Térmico</b>
Estado Sólido J. Li <sup>23</sup> , 1994	$\text{S}_2\text{O}_3$ $\text{CaCO}_3$ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	900°C, 40 h	1300°C, 72 h	700°C, 168 h
Sol-Gel Citrato	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	400°C, 24 h	750°C, 24 h	1000, 48 h

#### 4.2. Difracción de Rayos-X

En la publicación de J. Li<sup>23</sup>, se realizó un análisis estructural a partir del cual se efectuó la indexación de los compuestos del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), con excepción de la composición  $x = 0.4$ . Comparando los difractogramas obtenidos experimentalmente con la base de datos JCPDS 2000, todas las reflexiones coinciden, lo cual indica que los compuestos presentan la misma estructura cristalina tipo perovskita con una celda unitaria



ortorrómbica y constantes cristalográficas similares (tabla 4). Por lo tanto, se demostró la obtención de una sola fase cristalina para cada composición, cuyo tamaño de cristal disminuye conforme aumenta el contenido de Ca, lo cual se presenta en la figura 16, en donde se ve claramente la disminución de intensidad de los picos de difracción al aumentar x. Además, esta disminución del tamaño de cristal se asocia con los resultados de DTA (figura 9) que muestran que se requiere menor temperatura de cristalización para un mayor contenido de calcio. Asimismo, el aumento del contenido de calcio no ocasiona una distorsión considerable de la estructura cristalina, este comportamiento puede observarse en la figura 16, ya que la comparación de los difractogramas señala que no hay una variación apreciable del ángulo  $2\theta$  al incrementar x. Partiendo de esto, los resultados pueden compararse con el *factor de tolerancia de Goldschmidt*<sup>49</sup>, el cual indica el grado de distorsión de la estructura cristalina y la formación de la estructura perovskita. Para la fórmula  $ABO_3$ , el factor de tolerancia se representa mediante la siguiente expresión:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4.1)$$

en donde  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  son los radios iónicos de A, B y oxígeno, respectivamente. De esta forma, los resultados obtenidos al calcular el factor de tolerancia de Goldschmidt para cada composición del sistema en estudio, se presentan en la tabla 8. Los radios iónicos fueron obtenidos de la base de datos de Shannon<sup>50</sup>,  $r_{Ca}^{+2} = 1.34 \text{ \AA}$ ,  $r_{Sm}^{+3} = 1.24$ ,  $r_{Fe}^{+3} = 0.645$ ,  $r_O^{-2} = 1.4$ .

**TABLA 8.**  
**FACTOR DE TOLERANCIA DE GOLDSCHMIDT PARA EL SISTEMA**  
 **$\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ )**

Compuesto	T
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$	0.9163
$\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$	0.9197
$\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$	0.9232
$\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$	0.9267
$\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$	0.9301

Los resultados mostrados en la tabla 8 indican que para todas las composiciones se cumple  $0.8 < t < 1$ , que corresponde a la formación de la estructura perovskita. También puede apreciarse que  $t$  aumenta linealmente con el contenido de calcio y el incremento de los valores es mínimo, esto indica que el grado de distorsión de la estructura cristalina al aumentar el Ca no es sustancial. Por lo tanto, los datos obtenidos a partir del factor de tolerancia de Goldschmidt, coinciden con los resultados de DRX (figura 16) que muestran la disminución del tamaño de cristal y una variación despreciable en  $2\theta$ , al aumentar la cantidad de Ca en el sistema.

### 4.3. Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de las partículas en materiales cerámicos es consecuencia del método de preparación. El método sol-gel citrato favorece la producción de material homogéneo compuesto de pequeñas partículas uniformes y de alta porosidad<sup>51</sup>, sin embargo, una etapa determinante son los tratamientos térmicos necesarios para la obtención de la fase cristalina. Así mismo, otros factores como la fabricación de pastillas, la temperatura, tiempo y velocidad de calentamiento, influyen en los ciclos de sinterización y por lo tanto en el resultado final.

Por lo anterior, las condiciones requeridas en los tratamientos térmicos para obtener el sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  mediante el método sol-gel citrato, son necesarias para obtener una sola fase, permitiendo el proceso de sinterización. De este modo, aparte del tiempo y temperatura de los tratamientos térmicos, el proceso pudo ser favorecido por el pequeño tamaño de las partículas antes de la sinterización, ya que las partículas pequeñas tienen altas energías superficiales y mayor energía por unidad de volumen, lo cual puede provocar una sinterización más rápida; además de la influencia de un mayor contacto logrado entre las partículas por la fabricación de pastillas. Por lo tanto, en la presente investigación, se han obtenido resultados de SEM que muestran la sinterización de las partículas (figuras 17-21). Estos resultados indican que al incrementar el contenido de calcio, aparecen partículas de mayor tamaño, lo cual puede relacionarse con la investigación de Yi-Cheng Liou<sup>52</sup>, quien estudió

el efecto del contenido de estroncio en  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ , observando mediante análisis de SEM que al incrementar el contenido de Sr, aumenta el tamaño de partícula. Por otro lado, como se mencionó en la sección 3.4, las micrografías muestran que existe densificación de las partículas, esto se observa en la figura 17d, tal parece que presenta mayor densificación, siendo la muestra con mayor contenido de Sm. Este comportamiento coincide con la investigación de Yi-Cheng Liou y Yow-Renn Chen<sup>53</sup>, quienes encontraron que en el proceso de sinterización de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ , un elevado contenido de La originaba mayor densidad.

#### 4.4. Propiedades Magnéticas y Eléctricas

Las propiedades magnéticas y eléctricas del sistema en estudio  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), son influidas en gran medida por la introducción de calcio. De esta forma, dependiendo principalmente de la diferencia de tamaño de los radios iónicos entre el  $\text{M}^{+2}$  y del  $\text{R}^{+3}$  y del proceso de síntesis, la sustitución de  $\text{R}^{+3}$  por  $\text{M}^{+2}$  en  $\text{RFeO}_3$  podría conducir a tres posibles consecuencias<sup>40</sup>:

1. El sistema puede consistir de dos o más fases, tal es el caso de  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ <sup>54</sup>.
2. El hierro tendrá una valencia intermedia, la cual se incrementará gradualmente con el incremento de x, de hierro trivalente a hierro tetravalente, como en el caso de  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ <sup>55</sup>.

3. El hierro permanecerá en estado trivalente como resultado de la deficiencia de oxígeno que ocurre en la red para neutralizar los compuestos, tal como ocurre en el sistema de la presente investigación  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ <sup>23,56</sup>.

Los análisis termogravimétricos (figura 10) indican que en el proceso hay pérdida de oxígeno, ya que en este caso la disminución de peso en función de la temperatura, está directamente relacionada con este efecto. Por otro lado, J. Li<sup>23</sup> en la publicación referente al sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ , encontró que la variación de las constantes de red y el volumen de la celda unitaria (tabla 4), dependen principalmente del aumento de la deficiencia de oxígeno, causada por el incremento de la sustitución del Ca, señalando que las constantes de red tienden a disminuir al incrementar x. Por consiguiente, en el sistema de la presente investigación  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) el hierro permanecerá en estado trivalente, lo que dará como resultado la deficiencia de oxígeno en la red para neutralizar los compuestos, lo cual podría explicar las propiedades aislantes de dicho sistema. T. Maeder<sup>57</sup>, realizó una investigación de la influencia de la estequiometría del oxígeno en las propiedades de transporte eléctrico y propiedades magnéticas de perovskitas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ , encontrando que los compuestos que solo tienen hierro en estado trivalente son aislantes. Además, debido a que no existe cambio de valencia del Fe en el sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ , no se presentarán interacciones de doble intercambio, las cuales son directamente responsables del fenómeno de magnetorresistencia. Sin embargo, una característica interesante de estos

compuestos son sus propiedades magnéticas, ya que a partir de los resultados de las medidas magnéticas (figura 27), se ha encontrado que en el sistema ocurren interacciones antiferromagnéticas que dan lugar a una contribución neta ferrimagnética, a temperaturas por debajo de la temperatura de Curie. Igualmente, es importante señalar que las temperaturas de Curie están muy por encima de la temperatura ambiente (tabla 6), lo que posibilita la aplicación magnética de estos compuestos a altas temperaturas. En contraste con sistemas como  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  con una temperatura de transición del orden de  $100\text{K}^{45}$  y  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  cuya temperatura de transición se encuentra cerca de los  $200\text{K}^{25}$ . Es importante señalar, que la temperatura de Curie tiende a disminuir con el incremento del contenido de Ca. La desviación en la tendencia observada cuando  $x = 0.4$  (figura 29), podría deberse a un proceso de formación de *clusters* paramagnéticos, el cual tiene su origen en la distribución al azar del Ca dopante y las vacancias de oxígeno<sup>58</sup>.

Ahora bien, en la figura 27 es posible observar que el grado de irreversibilidad es alto y está indicado por la separación entre las curvas de calentamiento y enfriamiento, ambas con un campo magnético aplicado de 1 KOe. La bifurcación de ambas curvas ocurre a la temperatura de bloqueo ( $T_b$ ) de las partículas más grandes, esta temperatura de bloqueo se define como la temperatura cerca de la cual el proceso de magnetización es fuertemente reversible<sup>59</sup>. Además, el descenso de la imanación de la curva de enfriamiento al disminuir la temperatura de Curie, para todo el intervalo de composiciones del

sistema en estudio, puede ser interpretado como un comportamiento característico de *cluster glass*<sup>59</sup>.

#### 4.5. Espectroscopia Mössbauer

Se realizaron medidas Mössbauer a temperatura ambiente del compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ , con la finalidad de conocer el estado de oxidación del núcleo de hierro y la cantidad de entornos magnéticos. Los resultados de Mössbauer se muestran en la figura 31, como se mencionó en la sección 3.7, el espectro indica la aparición de siete subespectros, es decir, seis sextetes y un doblete. La emisión del núcleo, está relacionada con el entorno atómico del que forma parte, de este modo, los sextetes indican entornos magnéticos del Fe, en donde los vecinos más próximos son Ca y Sm, por lo que existirán distintas posiciones no equivalentes alrededor del átomo de Fe (tabla 10). Además, el entorno paramagnético corresponderá a ocho átomos de calcio vecinos.

**TABLA 9.**  
**COMBINACIÓN DE ÁTOMOS CORRESPONDIENTES A**  
**LOS ENTORNOS MAGNÉTICOS DEL HIERRO**

Átomo	Numero de átomos						
	1	2	3	4	5	6	7
Sm	1	2	3	4	5	6	7
Ca	7	6	5	4	3	2	1

Por lo anterior, cada subespectro indica alguna de las combinaciones atómicas que dan lugar a los entornos del hierro. En la tabla 11, se muestran los datos de las áreas de cada subespectro y la magnitud del campo magnético ( $B_{hf}$ ) de cada entorno, obtenidos a partir de las medidas Mössbauer. De esta forma es posible conocer el porcentaje de contribución correspondiente a cada subespectro. Por consiguiente, estos datos permiten identificar a que entorno corresponde cada subespectro, tomando en cuenta la magnitud del campo magnético y los átomos vecinos del hierro.

**TABLA 10.**  
**DATOS DE LOS SUBESPECTROS MÖSSBAUER DE  $Sm_{0.5}Ca_{0.5}FeO_3$**

Subespectro	No. de Líneas	Área	%	$B_{hf}$ (T)
1	6	0.03236	18.20	50
2	6	0.03476	19.55	45.07
3	6	0.03947	22.20	42.15
4	6	0.02147	12.08	37.86
5	6	0.02200	12.38	27.73
6	6	0.01699	9.56	24.80
7	2	0.01071	6.03	-

Por otro lado, el desplazamiento isomérico observado en el espectro Mössbauer (figura 31) corresponde a un valor aproximado de 0.2 mm/s, este desplazamiento se debe a la densidad electrónica de hierro trivalente. De este



modo, únicamente existirá hierro trivalente, ya que no hay otro desplazamiento isomérico que revele la presencia de hierro con otro estado de oxidación. Esta afirmación coincide con la publicación de J. Li y col.<sup>56</sup>, en la cual indican que el sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.7$ ), presenta dos patrones de interacción hiperfina asignados a  $\text{Fe}^{+3}$  en sitios octaédricos y  $\text{Fe}^{+3}$  en sitios tetraédricos. Generalmente, en sistemas similares, los estudios por Espectroscopia Mössbauer indican que el Fe presenta cambio de valencia al sustituir iones trivalentes por iones divalentes, tal es el caso del sistema  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ , en el que de acuerdo a la publicación de Ya-quiong Liang y col.<sup>58</sup> existe cambio de valencia del Fe en el sistema, presentando para  $T < T_c$  tres sextetes correspondientes a entornos magnéticos, un sextete con  $\text{ISO} = 0.01$  mm/s y  $B_{\text{hf}} = 267$  kOe para  $\text{Fe}^{+3}$  y los otros dos sextetes con  $\text{ISO} = 0.40$  mm/s son  $\text{Fe}^{+3}$  (I) con  $B_{\text{hf}} = 520$  kOe y con  $\text{ISO} = 0.40$  mm/s son  $\text{Fe}^{+3}$  (II) con  $B_{\text{hf}} = 490$  kOe. Sin embargo, como se mencionó en la sección 4.4, en el sistema de la presente investigación  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), el hierro permanece en estado trivalente como resultado de la deficiencia de oxígeno que ocurre en la red para neutralizar los compuestos, lo que le confiere propiedades eléctricas aislantes y propiedades magnéticas, que a partir de las interacciones atiferromagnéticas de los átomos y los diferentes entornos del Fe, presentarán una contribución neta ferrimagnética.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las conclusiones obtenidas en la presente investigación para el sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) son las siguientes:

- Es posible obtener mediante el método sol-gel citrato óxidos mixtos de fórmula general  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), según las condiciones de síntesis usadas en esta investigación.
- El DTA indica que alrededor de  $650^\circ\text{C}$  ocurre un evento exotérmico, el cual es atribuido a la cristalización de las fases.
- Los difractogramas obtenidos experimentalmente, revelan que se tiene una sola fase de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), correspondiente a una estructura tipo perovskita en base a una celda unitaria ortorrómbica.
- Los resultados de Difracción de Rayos-X, muestran que la estructura cristalina no presenta una distorsión considerable, ya que no hay una variación apreciable de  $2\theta$  con el aumento del contenido de calcio, cumpliendo con el Factor de Tolerancia de Goldschmidt<sup>49</sup>.

- La intensidad de los picos de difracción disminuye con el incremento de la concentración de calcio, lo que puede indicar una disminución del tamaño de cristal en los compuestos  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ).
- El análisis de SEM muestra que las partículas de los compuestos están sinterizadas, por lo que la distribución del tamaño de partícula es aleatorio y la morfología es irregular, por lo que los tamaños varían desde 100 nm hasta el orden de micrómetros.
- A partir del análisis semicuantitativo por EDX para el sistema en estudio, se puede decir que los resultados confirman las composiciones esperadas para cada muestra.
- Las medidas magnéticas revelaron que la contribución magnética del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) es de tipo ferrimagnética.
- La imanación y la susceptibilidad, disminuyen conforme aumenta el contenido de calcio en el sistema, lo cual es una característica de las sustancias ferrimagnéticas.
- La temperatura de Curie tiende a disminuir conforme aumenta el contenido de Ca en los compuestos.
- El ajuste del espectro Mössbauer para el compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  presenta siete subespectros, los cuales indican la existencia de un entorno paramagnético y seis entornos magnéticos del Fe.
- La sustitución de cationes trivalentes por cationes divalentes en el sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), origina la deficiencia de oxígeno en la red, por lo que dicho sistema presentará una estequiometría con deficiencia de oxígeno y un solo estado trivalente del hierro.

- El sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) carece de propiedades magnetorresistentes debido a que no existe cambio de valencia del  $\text{Fe}^{+3}$ , confirmando la *teoría del doble intercambio*, la cual relaciona el cambio de valencia con el fenómeno de magnetorresistencia
- A partir de los estudios realizados en esta investigación, el sistema puede ser considerado como un buen candidato para aplicaciones que requieran materiales con temperaturas de Curie mayores a la temperatura ambiente. Por ejemplo, sensores magnéticos a alta temperatura<sup>60</sup>.

Las recomendaciones propuestas son las siguientes:

- Preparar pastillas para llevar a cabo los tratamientos térmicos, con el fin de aumentar el contacto entre granos y favorecer la difusión, lo que permitirá la obtención de una sola fase cristalina a las condiciones indicadas en los tratamientos térmicos del presente estudio.
- Para la optimización de la síntesis es necesario considerar los parámetros de pH, relación AC/EG, relación metal/AC, el tiempo y temperatura de envejecimiento.
- Estudiar la síntesis usando otros precursores
- Estudiar la síntesis usando otro agente acomplejante
- Sintetizar los compuestos por el método de síntesis de estado sólido y analizar el tamaño de partícula y morfología, con la finalidad de comparar

los resultados con el método sol-gel citrato y conocer las ventajas de ambos métodos.

- Obtener las curvas de histéresis del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) a temperaturas cercanas a la temperatura crítica.
- Realizar Espectroscopia Mössbauer a todo el intervalo de composiciones ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ).
- Identificar las posiciones del Ca en la estructura cristalina a partir de la superficie relativa de los subespectros obtenidos con las medidas Mössbauer.
- Llevar a cabo un refinamiento de los parámetros de celda y el perfil de los picos de los difractogramas obtenidos para cada composición, se sugiere el uso del programa FULLPOF<sup>61</sup> basado en el método Rietveld<sup>62</sup>.

## REFERENCIAS

1. Pohl, A. *Sol-Gel Synthesis of CMR Manganites*. Uppsala University. Eklundshofs Grafiska AB. Sweden. (2004). ISBN-9155458556.
2. Millis, A. J. *Nature*. Lattice Effects in Magnetoresistive Manganese Perovskites. 392: 147-150. (1998).
3. McCormack M., Jin S., Tiefel T. H., Fleming R. M., and Phillips J. M. Very Large Magnetoresistance in Perovskite-Like La-Ca-Mn-O Thin Films. *Appl. Phys.* 64: 22-24. (1994).
4. Volger, J. Further Experimental Investigations on some Ferromagnetic Oxidic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physica*. 20: 49-66. (1954).
5. Zener C. Interaction Between the *d* Shells in the Transitions Metals. *Phys. Rev.* 81: 440-444. (1951).
6. Millis A. J., Shraiman B., Mueller R. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  *Phys. Rev.* 77: 175-78. (1996).
7. Hueso L. E., Fondado A., Rivas J. Efectos Intergranulares en Perovskitas de Manganeso Nanocristalinas. *Cerámica y vidrio*. 39: 259-262. (2000).
8. Gómez R. J. *Aplicación de la técnica Sol-Gel*. Universidad de Colima. UCOL. (2000). ISBN 9706921303. 2000
9. Dunn B., Zink J. I. Molecules in Glass: Probes, Ordered Assemblies and Functional Materials. *Acc. Chem. Res.* 40: 747-755. (2007).
10. Giaquinta D. M., Loye H. C. Structural Predictions in the  $\text{ABO}_3$  Phase Diagram. *Chem. Mater.* 6: 365-372. 1994
11. Jonker G. H. and van Santen J. H. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physica*. 16: 337-349. (1950).
12. Jonker G. H. and van Santen J. H. Electrical Conductivity of Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physica*. 16: 599-600. (1950).
13. Jonker G. H. and van Santen J. H. Magnetic Compounds with Perovskite Structure IV Conducting and non-Conducting Compounds. *Physica*. 22: 707-722. (1956).

14. Wollan E. O. y Koehler W. C. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite Type Compounds  $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev.* 100: 545-563. (1955).
15. Kusters R. M. et al. Magnetoresistance Measurements on the Magnetic Semiconductor  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ . *Physica B.* 155: 362-365. (1989).
16. Chahara K. et al. Magnetoresistance in Magnetic Manganese Oxide with Intrinsic Antiferromagnetic Spin Structure. *Appl. Phys. Lett.* 63: 1990-1992. (1993).
17. Jin S., Tiefel T. H., McCormack M., Fastnacht R. A., Ramesh R. Chen L. H. Thousandfold Change in Resistivity and Magnetoresistance La-Ca-Mn-O Film. *Science.* 264: 413-415. (1994).
18. Xiong G. C., Li Q., Ju H. L., Bhagat S. M., Lofland S. E., Greene R. L., Venkatesan T. Giant Magnetoresistive Memory Effect in  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  Films. *Appl. Phys. Lett.* 67: 3031-3033. (1995).
19. Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 61: 2472-2475. (1988).
20. Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn W. Enhanced Magnetoresistance in Layered Magnetic Structures with Antiferromagnetic Interlayer Exchange. *Phys. Rev. B.* 39: 4828-4830. (1989).
21. Remeika J. P. Growth of Single Crystal Rare Earth Orthoferrites and Related Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 78: 4259-4260. (1956).
22. Bozorth R. M., Williams H. J., Walsh D. E. Magnetic Properties of Some Orthoferrites and Cyanides at Low Temperatures. *Phys. Rev.* 103: 572-578. (1956).
23. Li J. Structural Characterization of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ). *Journal of Alloys and Compounds.* 203: L1-L4. (1994).
24. Deb A., Ralph J. M., Cairns J. E., Bergmann U. Characterization of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  as a Function of Temperature by X-ray Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. B* 73: 115114.1-115114.9. (2006).
25. Blasco J., Aznar B., García J., Herrero M. J., Stankiewicz. Charge Disproportionation in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  Probed by Diffraction and

- Spectroscopic Experiments. Phys. Rev. B 77: 054107-054116. (2008).
26. Pechini, M. P. US Patent No. 3, 330, 697. (1967).
  27. Mosquera A., Rodriguez-Paez J. E. Obtención de Nano-estructuras Bi-dimensionales de SnO<sub>2</sub> Utilizando el Método Pechini: Estudio de la Conformación de la Resina. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 47: 278-286. (2008).
  28. Thompson M. S., Wiseman G. H. Synthesis and Microstructure of Gel Derived Varistor Precursor Powders. Ceram. Int. 15: 281-288. (1989).
  29. Skoog, D., Holler F., Nieman T. Principios de Análisis Instrumental. McGrawHill. España. (2001). ISBN 0-03-002078-6
  30. Michael E. Brown. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications. Kluwer Academic Publishers. Netherlands. (2001). ISBN 1-4020-0472-9
  31. Bogner A., Jouneau P. H., Thollet G., Basset D., Gauthier C. A History of Scanning Electron Microscopy Developments: Towards "wet-STEM" Imaging. Elsevier. 38: 390-401. (2007).
  32. Cullity B. D., Graham C. D. Introduction to Magnetic Materials. Wiley. United States of America. (2009). ISBN 978-0-471-47741-9
  33. Cranshaw T. E., Dale B. W., Longworth G. O., Johnson C. E. Mössbauer Spectroscopy and its Applications. Cambridge University. Great Britain. (1985). ISBN 0-521-30482-2
  34. Brand R. A., Lauer J., Herlach D. M. The Evaluation of Hyperfine Field Distributions in Overlapping and asymmetric Mössbauer Spectra: A Study of the amorphous Alloy Pd<sub>77.5-x</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>Fe<sub>x</sub>. J. Phys. F: Metal Phys. 13: 675-683. (1983).
  35. Valdes L. B. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. Proc. IRE. 42: 420-427. (1954)
  36. Van der Pauw L. J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. Philips Res. Rep. 13: 1-9. (1958).
  37. Kazuo Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B. Wiley. New Jersey. (2009). ISBN 978-0-471-74493-1



38. Namduri H., Nasrazadani S. Quantitative Analysis of Iron Oxides Using Fourier Transform Infrared Spectrophotometry. *Corrosion Science*. Elsevier. 50: 2493-2497. (2008).
39. Zhou S. M., Zhao S. Y., He L. F., Guo Y. Q., Shi L. Facile Synthesis of Ca-doped Manganite Nanoparticles by a Nonaqueous Sol-Gel Method and their Magnetic Properties. *Mat. Chem. and Phys.* 120: 75-78. (2010).
40. Li J., Duan Y., He H., Song D. Crystal Structure, Electronic Structure, and Magnetic Properties of Bismuth-Strontium Ferrites. *J. Alloys and Compounds*. 315: 259-264. (2001).
41. Ferrera T. A., Rasband W. *The ImageJ User Guide*. Version 1.43. 2010
42. Neel L. Magnetic Properties of Ferrites: Ferromagnetism and Antiferromagnetism. *Ann. Physique*. 3: 137-198. (1948).
43. Chikazumi S. *Physics of Magnetism*. Robert E. Krieger Publishing Company. New York. (1964). ISBN 0-88275-662-1
44. Tang T., Tien C., Hou B. Y. Low-Field Magnetoresistance of Ag-Substituted Perovskite-Type Manganites. *Physica B*. 403: 2111-2115. (2008).
45. Damay F., Nguyen N., Maignan A., Hervieu M., Raveau B. Colossal Magnetoresistance Properties of Samarium Based Manganese Perovskites. *Solid State Communications*. 98: 997-1001. (1996).
46. Niu X., Li H., Liu G. Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of REFeO<sub>3</sub> (RE = Sm, Eu, Gd). *J. Molec. Cat. A: Chem.* 232: 89-93. (2005).
47. Xu H., Hu X., Zhang L. Generalized Low Temperature Synthesis of Nanocrystalline Rare-Earth Orthoferrites LnFeO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). *Crystal Growth and Design*. 8: 2061-2065. (2008).
48. Taguchi H., Masunaga Y., Hirota K., Yamaguchi O. Synthesis of Perovskite-type (La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)FeO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.2) at Low Temperature. *Mat. Res.* 40: 773-780. (2005).

49. Giaquinta D. M., zur Loye Hans-Conrad. Structural Predictions in the  $ABO_3$  Phase Diagram. *Chem. Mater.* 6: 365-372. (1994).
50. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A32*: 751-767. (1976).
51. Da Conceicao L., Silva C. R. B., Ribeiro N. F. P., Souza M. M. V. M. Influence of the Synthesis Method on the Porosity, Microstructure and Electrical Properties of  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  Cathode Materials. *Mat. Charact.* 60: 1417-1423. (2009).
52. Liou Y. Effect of Strontium Content on Microstructure in  $(La_xSr_{1-x})FeO_3$  ceramics. *Ceram. Int.* 30: 667-669. (2004).
53. Liou Y., Chen Y. Synthesis and Microstructure of  $(LaSr)MnO_3$  and  $(LaSr)FeO_3$  ceramics by a reaction-sintering process. *Ceram. Int.* 34: 273-278. (2008).
54. Li J., Cai X., Wang T. M. Electronic Structures of Fe in  $La_{1-x}Ba_xFeO_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ). *Appl. Phys. A.* 55: 158-160. (1992).
55. Li J. Investigation of Orthorhombic Perovskite  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). *Phys. Scripta.* 45: 62-64. (1992).
56. Li J., Cai X., Wang T. M. X-ray diffraction and Mössbauer effect studies on  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ). *Phys. Status Solidi. B.* 179: 9-14. (1993).
57. Maeder T., Bednorz J. G. Influence of Oxygen Stoichiometry on Electrical Transport and Magnetic Properties of Doped Perovskite-type Ferrate and Manganate Single Crystals. *J. of Euro. Ceram. Soc.* 19: 1507-1510. (1999).
58. Liang Y., Di N., Cheng Z. Mössbauer Spectroscopy as a Probe of Magnetic States in  $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\delta}$  Perovskite. *J. of Magn. and Magn. Mat.* 306: 35-39. (2006).

59. Peña A., Gutiérrez J., Gil de Muro I., Campo J., Barandiarán J. M., Rojo T. Correlation Between Structure and Magnetic and Magnetotransport Properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) CMR Manganites. Eur. J. Inorg. Chem. 3227-3235. (2006).
60. Lenz J., Edelstein A. S. Magnetic Sensors and Their Applications. IEEE Sensors Journal. 6: 631-649. (2006).
61. Rodriguez - Carvajal. J. Fullprof Program Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns. ILL, Grenoble. (1990).
62. Young R. A., Wiles D. I. J. Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. Appl. Cryst. 15: 430-438. (1982).