



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Semiconductor magnético tipo perovskita $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$: Propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas

Mauro Ignacio Cruz Fernández

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C, Colombia
2023

Semiconductor magnético tipo perovskita Sr_{2.68}Nd_{1.32}Ti_{2.68}Mn_{0.64}Fe_{0.68}O₁₂: Propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas

Mauro Ignacio Cruz Fernández

Trabajo Final presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias - Física

Director (a):

Jairo Roa Rojas, PhD.



V.B. Director

Codirector (a):

Javier Alonso Cuervo Farfán, PhD.



V.B. Codirector

Línea de Investigación:

Nuevos Materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Física de Nuevos Materiales (GFNM)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento Física
Bogotá D.C, Colombia

2023

La próxima vez que alguien se queje de que ha cometido un error, dígame que puede ser algo bueno. Porque sin imperfección, ni tú ni yo existiríamos.

Stephen Hawking

Declaración de obra original

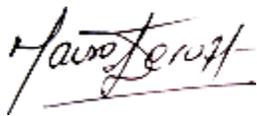
Declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



MAURO IGNACIO CRUZ FERNANDEZ

Fecha 27/01/2023

Agradecimientos

Primero y, antes que nada, dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por la sabiduría que me ha regalado para poder hacer realidad este proyecto y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y guía, durante todo el periodo de estudio, a mi familia por apoyar a diario la realización de este proyecto de vida.

De forma especial a Ximena Audrey Velásquez Moya, por apoyarme en todo momento de la realización de este trabajo, a mi director de tesis, al profesor Dr. Jairo Roa Rojas, por darme la confianza, sus enseñanzas y colaboración y apoyo durante este proceso de realización de este trabajo, a mi Co-Director de tesis, el profesor Dr. Javier Alonso Cuervo Farfán, por sus enseñanzas, paciencia, guía y confianza, para poder realizar el presente trabajo, y a los compañeros del Grupo de Física de Nuevos Materiales (GFNM), de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, por su apoyo y sugerencias que fueron pertinentes para la realización del presente trabajo.

Resumen

En el presente escrito se reporta el proceso de síntesis del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$. Este material se sintetizó mediante el método convencional de reacción de estado sólido. Mediante el uso de la técnica de Difracción de Rayos X y el Refinamiento Rietveld se realizó el análisis estructural del material, obteniendo una fase mayoritaria perteneciente a un sistema cristalino ortorrómbico de tipo perovskita (grupo espacial Pnma #62) y parámetros reticulares $a = 5.5093 \text{ \AA}$, $b = 7.7822 \text{ \AA}$, $c = 5.5284 \text{ \AA}$. Un tamaño del cristalito promedio de 29.737 nm fue calculado a través de la ecuación de Scherrer. El estudio morfológico superficial por medio de imágenes de microscopía electrónica de barrido revela la formación de granos de diferentes tamaños y forma poliédrica con un tamaño promedio de $1.412 \pm 0.060 \text{ \mu m}$. Las curvas de histéresis magnética evidenciaron un bajo campo coercitivo ($40 \text{ Oe} < H_c < 100 \text{ Oe}$) de fácil magnetización y desmagnetización, característico de ferromagnetos blandos. La susceptibilidad magnética en función de la temperatura a través de procedimientos Zero Field Cooling y Field Cooled muestran irreversibilidad magnética para campos de externos de 200 Oe , la cual desaparece en campos aplicados de 2000 Oe , lo cual evidencia efectos de desorden catiónica debidas a la variedad composicional de la perovskita compleja. La respuesta eléctrica muestra una resistividad que decae exponencialmente con la temperatura, ajustando a un comportamiento semiconductor con mecanismo de transporte de tipo hopping de rango variable de Mott. Esta respuesta es acorde con lo observado en curvas de voltaje-corriente, resultando en curvas típicas de materiales de tipo termistor. Los resultados permiten afirmar que el material se comporta como un semiconductor débilmente ferromagnético.

Palabras clave: Perovskita compleja, caracterización estructural, termistor, ferromagnético.

Perovskite type magnetic semiconductor
 $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$: Structural, Electrical and magnetic
properties

Abstract

In this manuscript, the synthesis process of the ceramic material $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$ is reported. This material was produced by the conventional solid state reaction method. By using the X-Ray Diffraction technique and Rietveld Refinement the structural analysis of the material was performed, obtaining a majority phase belonging to an orthorhombic crystalline system of perovskite type (space group Pnma #62) and lattice parameters $a = 5.5093 \text{ \AA}$, $b = 7.7822 \text{ \AA}$, $c = 5.5284 \text{ \AA}$. An average crystallite size of 29.737 nm was calculated through the Scherrer equation. Surface morphological study by scanning electron microscopy imaging reveals the formation of grains of different sizes and polyhedral shape with an average size of $1.412 \pm 0.060 \text{ \mu m}$. Magnetic hysteresis curves evidenced a low coercive field ($40 \text{ Oe} < H_c < 100 \text{ Oe}$) of easy magnetization and demagnetization, characteristic of soft ferromagnets. The magnetic susceptibility as a function of temperature through Zero Field Cooling and Field Cooled procedures show magnetic irreversibility for external fields of 200 Oe, which disappears at applied fields of 2000 Oe, evidencing cationic disorder effects due to the compositional variety of the complex perovskite. The electrical response shows a resistivity that decays exponentially with temperature, conforming to a semiconducting behavior with Mott's variable-range hopping-type transport mechanism. This response is in agreement with that observed in volt-current curves, resulting in curves typical of thermistor-type materials. The results allow us to affirm that the material behaves as a weakly ferromagnetic semiconductor.

Keywords: Complex perovskite, structural characterization, thermistor, ferromagnetic.

Contenido

	Pág.
Resumen	XI
Lista de figuras.....	XV
Lista de tablas	XVIII
Introducción.....	21
1. Propiedades Relevantes en Perovskitas	24
1.1 Generalidades de Materiales tipo Perovskita.....	24
1.2 Perovskitas Dobles.....	26
1.3 Distorsiones en Perovskitas	27
1.3.1 Distorsiones por Giros Octaédricos.....	27
1.3.2 Distorsiones por Desplazamiento Catiónico.....	30
1.3.3 Distorsión de los Octaedros BO_6	31
1.4 Ordenamiento Catiónico.....	32
1.5 Factor de Tolerancia.....	34
1.6 Generalidades Materiales Semiconductores	36
1.6.1 Semiconductores Magnéticos Diluidos (SMD)	38
1.6.2 Semiconductores Magnéticos	39
1.7 Generalidades de la Espintrónica.....	39
1.8 Propiedades Magnéticas de los Materiales	41
1.8.1 Momento Magnético	41
1.8.2 Susceptibilidad y Permeabilidad	43
2. Técnicas Experimentales.....	49
2.1 Método de Reacción de Estado Sólido.....	49
2.2 Estructura Cristalina	52
2.2.1 Difracción de Rayos X	52
2.2.2 Método de refinamiento Rietveld.....	56
2.3 Microscopía electrónica de Barrido.....	57
2.4 Estimación del Tamaño de Grano	59
2.5 Técnica de Caracterización Magnética.....	60
2.6 Técnica de Caracterización Eléctrica.....	62
3. Resultados y análisis	65
3.1 Análisis Estructural.....	65
3.2 Caracterización morfológica y microestructural	70

XIV Semiconductor magnético tipo perovskita $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$:
Propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas

3.3	Análisis Composicional	74
3.4	Respuesta Magnética	75
3.5	Mediciones Eléctricas	78
4.	Conclusiones y recomendaciones.....	83
4.1	Conclusiones	83
4.2	Recomendaciones	85
Bibliografía	87

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Publicaciones Científicas por año de las Perovskitas.	22
Figura 1-1. Estructura de una Perovskita simple. a) octaedros BO_6 unidos por los vértices. b) Celda unidad	25
Figura 1-2. Estructura tipo perovskita con un arreglo infinito de octaedros BX_6	26
Figura 1-3. Estructura de una Perovskita Doble. a) Totalmente ordenada, b) parcialmente ordenada, c) Totalmente desordenada	27
Figura 1-4. Giros de los octaedros adyacentes en perovskitas. a) sin giro, b) Antifase (-), con sistema de giro $a^0 a^0 c^-$, c) en fase (+), con sistema de giro $a^0 a^0 c^+$. Esferas azules catión A, Esferas verdes catión B y esferas rojas Anión O	29
Figura 1-5. Esquema de los 12 grupos encontrados para modificaciones de perovskitas dobles	30
Figura 1-6. Descentrado del catión B a lo largo de las direcciones a) $[1,0,0]$, b) $[1,1,0]$ c) $[1,1,1]$ Fuera del centro de simetría	31
Figura 1-7. Representación esquemática del tipo de ordenamiento en las perovskitas dobles $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$	32
Figura 1-8. Representación esquemática Estructura de perovskita doble $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ a) Ordenada tipo sal de roca. b) desorden antisitio, c) limite antifase (Region entre líneas negras)	34
Figura 1-9. Parámetros usados para el cálculo del factor de tolerancia de Goldschmidt (r) (Autor).	35
Figura 1-10. Esquema de solidos con respecto a sus propiedades de transporte. Conductor, semiconductor y aislante	37
Figura 1-11. Clasificación de los semiconductores según sus propiedades magnéticas	39
Figura 1-12. Esquema del “espín” del Electrón”	41
Figura 1-13. Ordenamiento de los dipolos magnéticos en materiales magnéticos	43

Figura 1-14. Grafica de $B \rightarrow H$, para diferentes tipos de materiales con respecto a la permeabilidad magnética	45
Figura 1-15. Esquema del Mecanismo de Conducción Eléctrica	47
Figura 1-16. Esquema de Mecanismos de Conducción por Saltos	48
Figura 2-1. Esquema general de fabricación de piezas sinterizadas	50
Figura 2-2. Proceso de Densificación y crecimiento en el tamaño de grano en la sinterización bajo la acción de una fuerza conductora	51
Figura 2-3. Esquema del funcionamiento del tubo de rayos x	53
Figura 2-4. Rayos X característicos y radiación de frenado	54
Figura 2-5. Esquema de difracción de los rayos X en los planos cristalinos	55
Figura 2-6. Esquema de un Difractograma	55
Figura 2-7. Interacción entre el haz de electrones y la muestra en estudio	58
Figura 2-8. Esquema de un espectro de EDS de la muestra objeto de este trabajo.	59
Figura 2-9. Esquema del montaje de un Magnetómetro de Muestra Vibrante	62
Figura 3-1. Variación estructural en el transcurso del tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.	66
Figura 3-2. Patrón de Difracción de Rayos X (DRX) del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, a 1250°C y refinamiento Rietveld mediante el software GSAS	67
Figura 3-3: Estructura alcanzada de los datos extraídos del refinamiento Rietveld de la muestra. En a y b, se observan los octaedros en los planos a-c y b-a. En c y d se observan los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas.	68
Figura 3-4. Micrografías (SEM) con una magnificación de 20.0 kx del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, tomadas mediante electrones secundarios	71
Figura 3-5. Micrografías (SEM) con una magnificación de 20.0 kx del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, tomadas mediante electrones secundarios	72
Figura 3-6. Tamaño de grano promedio del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.	73
Figura 3-7. Espectro de energía obtenido por la técnica EDS, para la muestra $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.	75

- Figura 3-8.** Susceptibilidad en función de la temperatura del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, debido a la aplicación de un campo magnético de $H = 200 \text{ Oe}$ y $H = 2000 \text{ Oe}$. 76
- Figura 3-9.** Magnetización en función del campo aplicado para el material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, con valores de temperatura de 50 K, 200 K y 300 K, 77
- Figura 3-10.** a) Resistividad en función de la temperatura para la muestra $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, (En el recuadro se representa la no linealización con aplicación del logaritmo de la temperatura o de su inverso), b) Energía de hopping variable en función de la temperatura y c) Logaritmo natural de la resistividad en función de $T^{-1/4}$. 78
- Figura 3-11.** Ajuste de la resistividad eléctrica al modelo de hopping de rango variable de Mott. 80
- Figura 3-12.** Diferencia de potencial en función de la corriente con ajuste del parámetro de no - linealidad (recuadro superior izquierdo), y el ajuste de la resistividad para pequeños valores de corriente (recuadro inferior derecho), de la muestra $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$. 81

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Relación del número de publicaciones por año, comprendido entre los años 2013 a 2022, consultadas en las bases de datos científicas Scopus y Science Direct	22
Tabla 1-1. Grupos espaciales según notación Glazer [9].	29
Tabla 3-1. Óxidos precursores utilizados en este trabajo.	65
Tabla 3-2: Parámetros de celda unitaria, posiciones atómicas y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$,	68
Tabla 3-3. Tamaño de Cristalito calculado del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$	74
Tabla 3-4. Transiciones electrónicas relativas a los picos composicionales mostrados en el espectro de la figura 3-7 para el material $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.	75

Introducción

Hoy en día, el hombre se ha preocupado por mejorar su calidad de vida, de tal forma que cada vez sea más cómoda y útil. Por eso desde los puntos de vista tecnológico y científico, se ha estado estudiando de forma permanente en el mejoramiento de los procesos para reunir y combinar los diferentes elementos de la tabla periódica, que son extraídos de nuestro planeta tierra [1] para la creación de nuevos materiales con propiedades que puedan ser utilizadas y aplicadas a nivel tecnológico. En nuestro caso, se está estudiando una clase de materiales conocidos como cerámicos con estructura de tipo perovskita, los cuales son de gran interés para la comunidad científica debido a su gran aplicabilidad y teniendo en cuenta sus propiedades de tipo estructural, morfológico, composicional, eléctrico, magnético y otras de gran importancia. Estos materiales pueden ser de gran utilidad a nivel nanotecnológico y en dispositivos en los que la velocidad de almacenamiento de la información sea mayor y con un menor consumo de energía, en comparación con dispositivos electrónicos tradicionales, donde la espintrónica toma un papel importante, trabajando el espín del electrón para guardar, codificar, acceder, procesar y transmitir, de alguna manera la información con la puesta en marcha de dispositivos en estado sólido [2] [3].

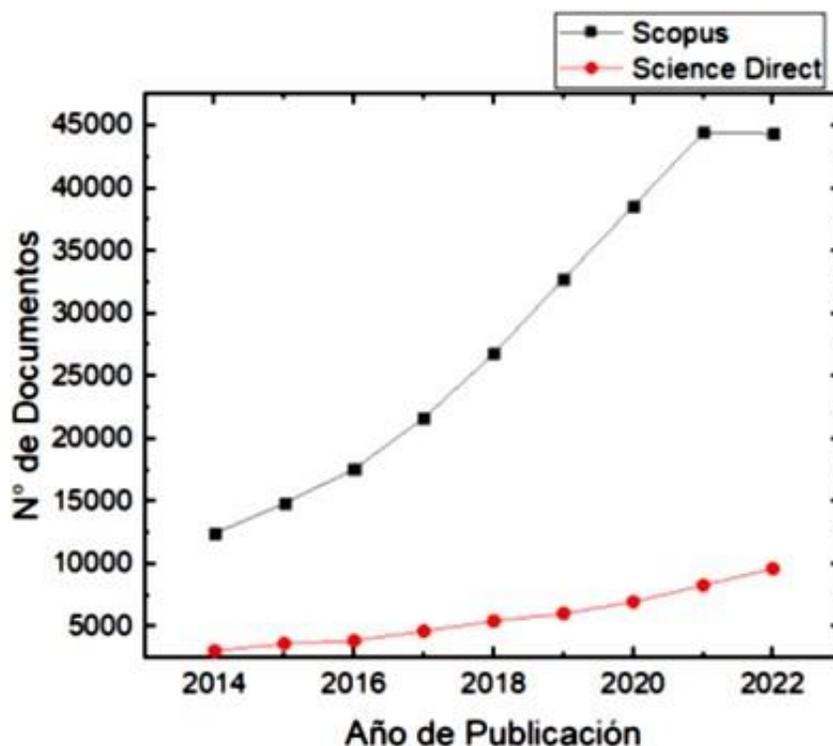
El interés por el estudio de materiales con estructura tipo perovskita, se ha intensificado con el pasar de los años. En la tabla 1 se puede observar este crecimiento en las publicaciones para este tipo de material, lo que ha impulsado la realización de diferentes trabajos de investigación, enfocados tanto en su forma de síntesis, como en la caracterización de estos materiales para la obtención de nuevas propiedades de gran interés en la aplicación de dispositivos dentro de la tecnología actual.

Tabla 1. Relación del número de publicaciones por año, comprendido entre los años 2013 a 2022, consultadas en las bases de datos científicas Scopus y Science Direct.

Publicaciones por Año	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	Total
Scopus	12441	14839	17600	21648	26793	32775	38581	44470	44379	253526
Science Direct	3058	3646	3884	4644	5460	6037	6978	8310	9633	51314

En la gráfica 1 se puede observar que la base de datos Scopus presenta un mayor número de publicaciones científicas sobre perovskitas con respecto a Science Direct, debido a que abarca un número mayor de casas editoriales.

Figura 1. Publicaciones Científicas por año acerca de las Perovskitas.



Los estudios relacionados con los óxidos de perovskitas con el Neodimio y/o Estroncio en la posición estructural correspondiente al catión A y modificando la posición correspondiente al catión B con metales de transición, han generado importantes materiales con novedosas propiedades estructurales, elásticas, electrónicas y magnéticas, como es el caso del compuesto SrTMO_3 (TM = Mn, Fe, Co, Tc, Ru, Rh, Re, Ir), donde la posición correspondiente a los metales de transición puede ser ocupada por

(Mn, Fe, Co, Tc, Rh, Ru, Re, Os), generando compuestos mecánicamente estables [4]. Éstos pueden ser buenos conductores eléctricos y presentar ordenamientos magnéticos a temperatura ambiente, como ocurre en los compuestos SrMnO_3 y SrFeO_3 . Dichos compuestos son de naturaleza semimetálica, lo que aumenta la posibilidad de ser utilizados en dispositivos espintrónicos.

En los compuestos donde se presenta variación en la concentración de los diferentes elementos pertenecientes, al realizar medidas de magnetización ZFC – FC, la muestra puede presentar una transición, entre estados ferromagnético (FM) y paramagnético (PM), con el aumento o variación en la temperatura [5]. Estudios realizados en el compuesto MnTiO_3 , evidencian una gran variedad de propiedades estructurales, electrónicas, ópticas y magnéticas, útiles en aplicaciones donde se presenten almacenamiento de datos de alta densidad, celdas solares, sensores de homogeneidad y de campo magnético [5].

En nuestro caso específico, el óxido de perovskita con estequiometría $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$ no ha sido reportado, por lo cual resulta de particular interés el estudio de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de este material, con el fin de aportar a la búsqueda de materiales semiconductores magnéticos con aplicabilidad en la industria de la espintrónica y otras aplicaciones tecnológicas. Conforme se mencionó anteriormente, tanto el SrMnO_3 como el SrFeO_3 evidencian propiedades magnéticas mientras su respuesta eléctrica es de tipo conductor. Se espera que la introducción de Nd en el lugar del Sr compacte la celda unitaria debido a la diferencia de radios iónicos (1.27 Å para el Nd y 1.44 Å para el Sr en su coordinación cuboctaédrica dentro de la celda perovskita). Otra expectativa interesante tiene que ver con la inclusión de Ti en las coordinaciones octaédricas, dando origen a un carácter no centrosimétrico en la estructura del material y atribuyéndole propiedades dieléctricas que disminuyan su carácter conductor, sin la pérdida del ordenamiento magnético, con lo cual es posible el diseño de un compuesto con naturaleza magnética y semiconductor, simultáneamente.

1. Propiedades Relevantes en Perovskitas

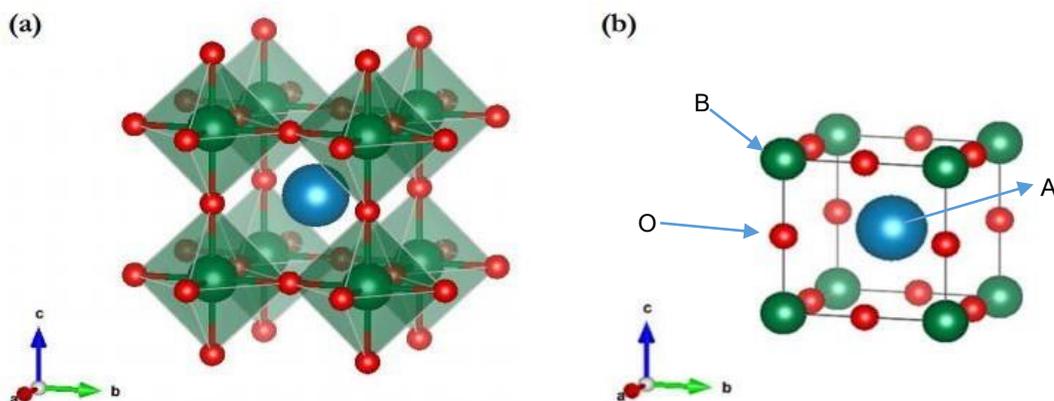
1.1 Generalidades de Materiales tipo Perovskita

Las perovskitas son materiales cerámicos que combinan elementos metálicos con no metálicos. Estos materiales se pueden caracterizar por ser materiales inorgánicos con temperatura de fusión alta, duros y con baja ductilidad (capacidad de los materiales de deformarse plásticamente sin romperse). En el año de 1839, el mineral Titanato de Calcio (CaTiO_3), fue descubierto por el geólogo Alemán Gustav Rose, en los montes Urales en Rusia, asignándole el nombre de Perovskita en honor al mineralogista y oficial militar ruso Lev Alekseevich Von Perovskii. Las perovskitas forman diversas estructuras que van desde las cúbicas hasta tetragonales, ortorrómbicas, monoclinicas y romboédricas, evidenciando comportamientos igualmente variados, tales como aislantes, semiconductores, conductores y superconductores, desde el punto de vista eléctrico, y magnetorresistivos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferroeléctricos, desde el ordenamiento de espines magnéticos y de momentos dipolares eléctricos [6][7]. La variación en su estructura ideal propicia la posibilidad de encontrar nuevas propiedades eléctricas y magnéticas.

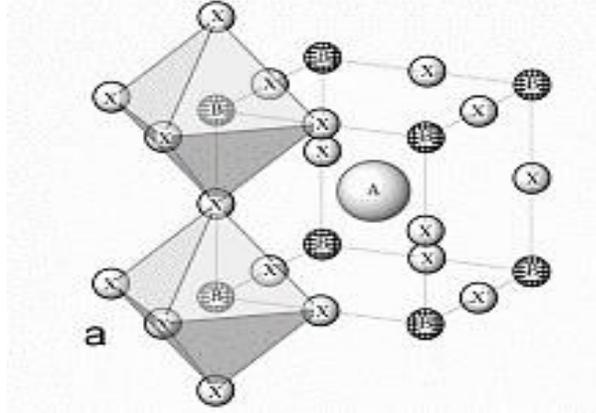
En su forma ideal, la estructura de las perovskitas se expresa mediante la fórmula ABX_3 , que se compone de cubos compuestos por tres elementos químicos diferentes A, B y X en una proporción de 1:1:3; donde A y B son cationes (iones con carga positiva) y X son aniones (iones con carga negativa). El sitio del catión A es el de mayor tamaño, ubicado en el centro de la celda cúbica, y generalmente ocupado por metales alcalino térreos y tierras raras. En el lugar del catión B, octaédricamente coordinados con los oxígenos, suelen ubicarse metales de transición y algunos lantánidos, siempre que sus radios iónicos sean inferiores que el del catión A. El anión X se localiza en medio de las aristas de la

celda [7] [8] [9] y puede ser ocupado por halógenos y oxígeno. En el presente trabajo se consideran óxidos de tipo perovskita, por lo cual X representa el oxígeno en el compuesto, con lo cual la estructura adopta la forma presentada en figura 1.1. Para modificar las perovskitas, se debe realizar la combinación de los elementos químicos consignados en la tabla periódica, de acuerdo a las posiciones de los cationes A, B y del anión X [10][11].

Figura 1-1. Estructura de una Perovskita simple. a) octaedros BO_6 unidos por los vértices. b) Celda unidad [11].



Las perovskitas se pueden definir, con base en su forma y composición ideal, en donde las diferencias de radios iónicos entre los cationes A y B pueden provocar desplazamientos de las posiciones de equilibrio de los aniones X y del catión B, el cual se puede presentar a partir de un cúmulo de poliedros asociados a la celda unidad ideal. Así, el catión A queda rodeado por los ocho octaedros con vértices compartidos, cada uno de los cuales contiene un catión B en el centro, con cada catión B definiendo el vértice de los cubos vecinos y ligándose fuertemente a los seis aniones que lo rodean pertenecientes a las seis aristas del cubo, como se observa en la figura 1.2. De esta manera, la estructura de la perovskita contiene una red infinita de octaedros BX_6 [10][11].

Figura 1-2. Estructura tipo perovskita con un arreglo infinito de octaedros BX_6 . [12].

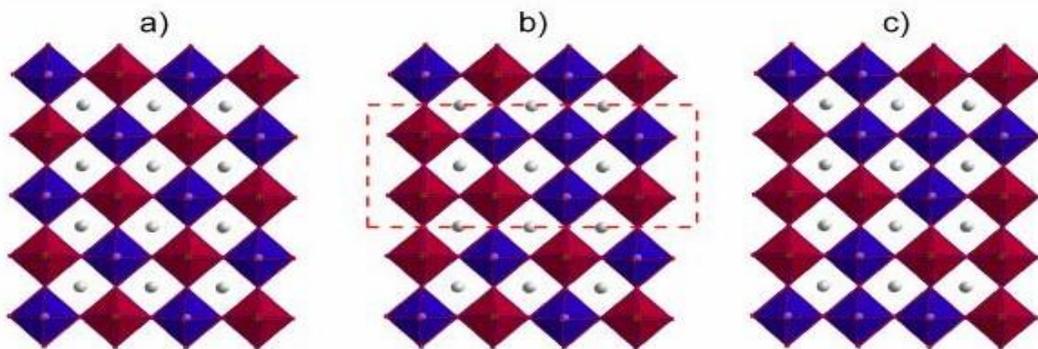
Las perovskitas con estructura ideal simple suelen cristalizar con simetría cúbica, perteneciente al grupo espacial Pm-3m (#221) y parámetro de red $a_0 \approx 4 \text{ \AA}$. Además, sus posiciones en la celda unitaria son dadas por las llamadas posiciones de Wyckoff 1b ($1/2;1/2;1/2$), 1a ($0,0,0$) y 3d ($1/2;0;0$), que constituyen sitios ideales para los átomos A, B y X respectivamente [13].

1.2 Perovskitas Dobles

Cuando se desea incrementar el número de compuestos con estructura tipo perovskita ABO_3 , se hacen sustituciones catiónicas en los sitios A y B, generando compuestos con fórmulas complejas $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$; $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$; $\text{A}_3\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$; $\text{A}_2\text{A}'\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$. Los cationes B y B' se distribuyen en los sitios octaédricos desde tres puntos de vista según un el tipo de ordenamiento catiónico [6] [14].

Desde el punto de vista cristalográfico, las perovskitas dobles, con fórmula química, $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, poseen una estructura similar a las perovskitas simples, donde las posiciones B y B' se ubican en el sitio catiónico B, y son ocupadas por los elementos de transición [14] [11], en una proporción de 1:1. Estos cationes se ordenan en las tres direcciones del espacio, conforme se representa en la perovskita con diferentes ordenamientos de la figura 1.3. Allí se muestran los esquemas que ilustran la presencia de este efecto en diferentes estructuras de perovskita dobles, totalmente ordenada (figura 1.3a), parcialmente ordenada (figura 1.3b) y totalmente desordenada (figura 1.3c). Este grado de ordenamiento entre los cationes B y B' depende de las diferencias de radio iónico, estados de oxidación y potenciales de ionización de ambos [11].

Figura 1-3. Estructura de una Perovskita Doble. a) Totalmente ordenada, b) parcialmente ordenada, c) Totalmente desordenada [13].



1.3 Distorsiones en Perovskitas

Las distorsiones en las perovskitas, se pueden identificar con base en el parámetro de red, que es el único que varía en la estructura ideal. Estas distorsiones se presentan en tres tipos: debido a los giros de los octaedros, la distorsión por los desplazamientos catiónicos principalmente y distorsiones de los octaedros BO_6 .

1.3.1 Distorsiones por Giros Octaédricos

La inclinación o *tilting* de la red octaédrica es una de las más comunes en las perovskitas y tiene lugar cuando el tamaño de los cationes A es muy pequeño para ocupar el centro de un cubo octaédrico que se ubica dentro de la red del octaedro BX_6 . Por esta razón, los cationes B y los aniones X se desplazan de su posición y en los octaedros con ejes alineados para el caso de una perovskita ideal, se presenta una inclinación con giro de la estructura alrededor del catión A, ocasionando una alteración en la simetría y variaciones en sus propiedades [7]. Para acomodarse al tamaño de los cationes, los octaedros se inclinan entorno a los ejes de las celdillas pseudocúbica, para mejorar el empaquetamiento y disminuir la energía del cristal [14].

Estas distorsiones no sólo tienen consecuencias sobre la estructura cristalina, sino que influyen en las propiedades físicas de la misma, de tal forma que pueden verse afectadas las interacciones magnéticas, la conductividad eléctrica y otras propiedades eléctricas presentes en la perovskita [8] [14][11]. En los últimos años, la notación para describir el *tilting* de los octaedros, ha sido propuesta por diferentes autores, entre ellos Glazer (1972-1975), Megaw (1973) y Aleksandrov (1976), entre otros. La notación más utilizada es la de

Glazer, que consiste en describir los sistemas de inclinación con base en las rotaciones de los octaedros sobre los tres ejes cartesianos, los cuales coinciden con los ejes de la celda unidad cúbica [15].

Dichas rotaciones se describen utilizando los parámetros que citamos a continuación:

1. Una letra que especifica la magnitud relativa de la rotación con respecto a la magnitud de la rotación de los otros ejes; por ejemplo, el sistema *tilting*, $a^+ a^+ a^+$, presenta la misma inclinación en los tres ejes, se usa en celdas cúbicas y el signo positivo en el súper índice indica que los octaedros se inclinan en fase y el ángulo de giro en los tres ejes también es el mismo, mientras que en el sistema $a^+ a^+ c^+$, el ángulo de rotación en torno al eje z es diferente al de los ejes a y b.
2. El superíndice nos indica el sentido relativo de la rotación de unos octaedros con respecto a otros; por ejemplo, si es negativo (-), indica rotaciones opuestas entre octaedros vecinos a lo largo de los ejes de rotación [10]. En caso que el superíndice sea positivo (+), la rotación tiene lugar en el mismo sentido (octaedros en fase) y si es negativo, ocurre en sentidos opuestos (octaedros en antifase).
3. Si el superíndice es cero, los octaedros no tienen inclinaciones alrededor del eje correspondiente.

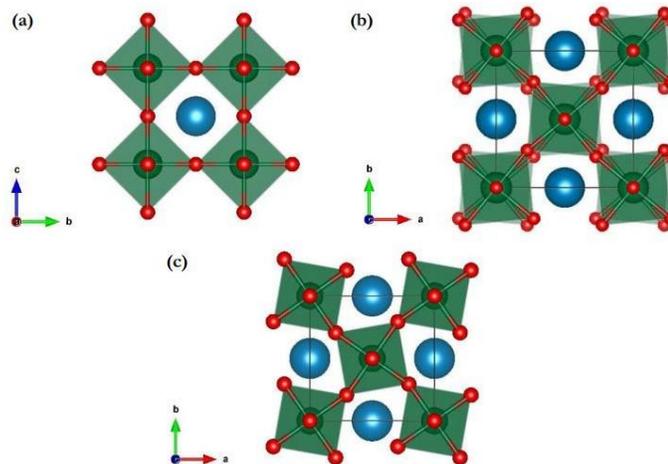
Glazer, encontró 23 tipos de inclinaciones de los octaedros mediante inspecciones de la estructura y le asignó un grupo espacial a cada uno, encontrando subgrupos espaciales diferentes, como se puede observar en la tabla 1.1 [9]

Tabla 1-1. Grupos espaciales según notación de Glazer [9].

N°	Sistema Glazer	Grupos espaciales	N°	Sistema Glazer	Grupos espaciales
3 - inclinaciones					
1	$a^+b^+c^+$	Immm(71)	8	$a^+b^-c^-$	$P2_1/m$ (11)
2	$a^+b^+b^+$	Immm(71)	9	$a^+a^-c^-$	$P2_1/m$ (11)
3	$a^+a^+a^+$	Im-3 (204)	10	$a^+b^-b^-$	Pnma (62)
4	$a^+b^-c^-$	Pmnm (59)	11	$a^+a^-a^-$	Pnma (62)
5	$a^+a^-c^-$	$P4_2/nmc$ (137)	12	$a^-b^-c^-$	F-1 (2)
6	$a^+b^+b^-$	Pmnm (59)	13	$a^-b^-b^-$	I_2/a (15)
7	$a^+a^+a^-$	$P4_2/nmc$ (137)	14	$a^-a^-a^-$	R-3c (167)
2 - inclinaciones					
15	$a^0b^+c^+$	Immm (70)	18	$a^0b^+b^-$	Cmcm (63)
16	$a^0b^+b^+$	$I4/mmm$ (139)	19	$a^0b^-c^-$	$I2/m$ (12)
17	$a^0b^+b^-$	Cmcm (63)	20	$a^0b^-b^-$	Imma (74)
1 - inclinación					
21	$a^0a^0c^+$	$P4/mbm$ (127)	22	$a^0a^0c^-$	$I4/mcm$ (140)
0 - inclinaciones					
23	$a^0a^0a^0$	Pm-3m (221)			

En la figura 1-4 se muestra una estructura perovskita cuando no presenta giros (figura 1.4a), con giros en antifase (figura 1.4b) y en fase (figura 1.4c). De aquí se puede ver que cuando los octaedros giran, lo hacen manteniendo una conectividad, a pesar que éstos pueden sufrir ciertas distorsiones internas que son muy pequeñas al presentarse [6].

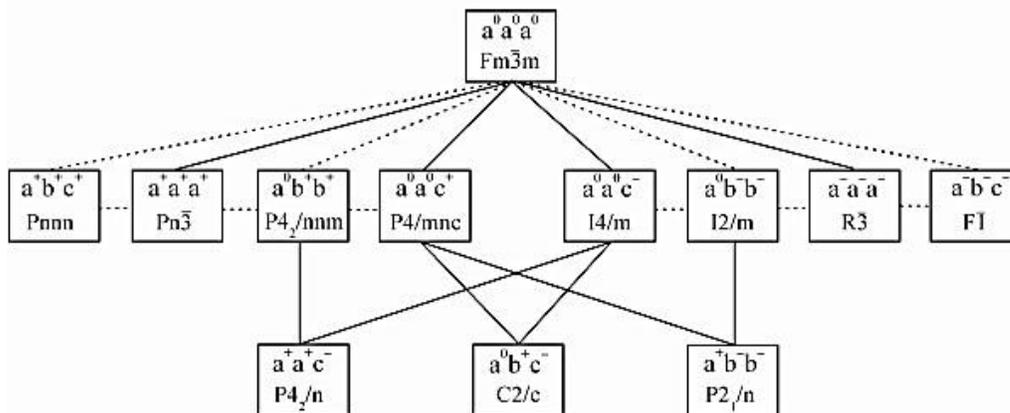
Figura 1-4. Giros de los octaedros adyacentes en perovskitas. a) Sin giro; b) Antifase (-), con sistema de giro $a^0 a^0 c^-$; c) En fase (+), con sistema de giro $a^0 a^0 c^+$. Esferas azules catión A, esferas verdes catión B y esferas rojas anión O [6].



Tomando como base la teoría de grupos, Howard y Stokes encontraron que el número de inclinaciones observado en cristales reales se puede reducir a 15, pues la simetría de un grupo espacial particular no requiere ángulos de rotación exactamente iguales [14].

Wordward crea un esquema para el caso de las perovskitas dobles $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, a partir de los 23 tipos de inclinaciones de los octaedros según la clasificación de Glazer, él encontró 12 grupos espaciales las cuales describen las distorsiones para las perovskitas dobles [8] [16], como se puede observar en la figura 1.5, las líneas discontinuas conectan los grupos espaciales en los que solo es posible una transición de fase de primer orden, las líneas continuas indican algunas de las relaciones para que las transiciones de segundo orden estén permitidas [6].

Figura 1-5. Esquema de los 12 grupos encontrados para modificaciones de perovskitas dobles [6]

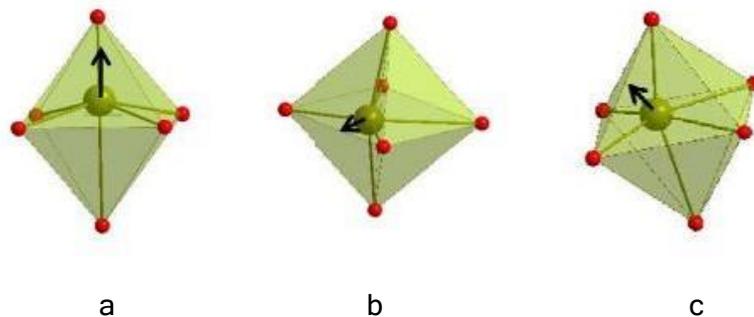


1.3.2 Distorsiones por Desplazamiento Catiónico

Estas distorsiones son debidas a enlaces covalentes débiles presentes, o a pares de electrones sin compartir, los cambios estructurales generado por este tipo de distorsión se dan debido al resultado de las interacciones entre estados no degenerados del estado fundamental, y estados de baja energía de estados excitados, lo que indica que el gap entre el estado ocupado de mayor energía y el de menor energía es pequeño permitiendo la distorsión por simetría lo que da lugar a una combinación de estados [8] [9]. Los cationes A y B pueden desplazarse de sus posiciones ideales generando, por ejemplo, la polarización espontánea que es la que causa las propiedades ferroeléctricas[6].

Cuando en las perovskitas presentan una distorsión del catión B, en una dirección dejando su posición central en el octaedro, da lugar a un descentrado que puede generar cristales con polaridad eléctrica en donde cada extremo del cristal queda polarizado ya sea positiva o negativamente, la dirección del descentrado puede cambiarse constantemente cuando sometemos la muestra a un campo eléctrico, a los materiales que además de polarizarse cambian su polaridad bajo la presencia de un campo eléctrico son conocidos como materiales ferroeléctricos, que tiene gran variedad de aplicaciones para dispositivos electrónicos como por ejemplo el titanato de bario (BaTiO_3) [7]. En estos materiales, los cationes descentrados almacenan y liberan energía eléctrica, si el campo eléctrico es intenso, los cationes adquieren más energía eléctrica y sus desplazamiento es mayor y el cristal se polariza con mayor fuerza, al retirar el campo eléctrico, los cationes B descentrados vuelven a su posición inicial y liberan la energía almacenada [7]. En la figura 1.6, se presenta los posibles desplazamientos del catión B, fuera del centro de simetría.

Figura 1-6. Descentrado del catión B a lo largo de las direcciones a) $[1,0,0]$, b) $[1,1,0]$ c) $[1,1,1]$ Fuera del centro de simetría [14].



1.3.3 Distorsión de los Octaedros BO_6

Este tipo de distorsiones, se presenta debido a factores electrónicos. Disminuyendo la simetría de los octaedros, se suprime la degeneración electrónica. La distorsión en las longitudes del enlace B-O produce una estabilización energética. Las distorsiones de Jahn Teller, se presentan sin una desviación mayor de los ángulos de enlace O-B-O desde los valores ideales 90° y 180° [13] [17].

Cuando los cationes A son de gran tamaño, estos estiran los enlaces del octaedro generando un aumento en su volumen y disminuye el enlace B-O. sí en catión A es muy

pequeño en comparación a los cationes B, los octaedros con ejes alineados en una perovskita ideal, se inclinan y giran, por lo cual, la estructura colapsa alrededor de los cationes A, presentando una reducción en la simetría y alterando las propiedades elásticas, magnéticas, eléctricas. [13] [17].

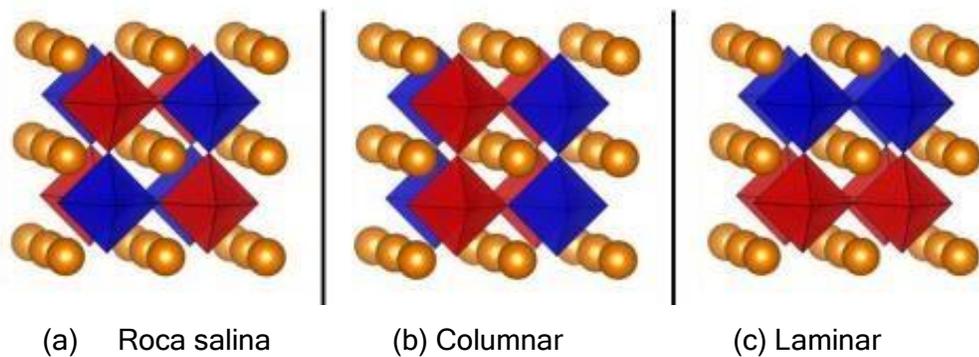
1.4 Ordenamiento Catiónico

El orden y desorden catiónico en las posiciones A y/o B, en la estructura de una perovskita ideal, modifica la simetría, las transiciones de fase y las propiedades de dicha estructura, estos grados de orden y desorden pueden generar cambios en las respuestas magnéticas, eléctricas, ferroeléctricas y en la conductividad eléctrica y iónica. Mientras que el orden en los cationes A es poco frecuente, las estructuras con un ordenamiento catiónico en las posiciones B son muy comunes [14]. En los óxidos tipo perovskita, el ordenamiento en la estructura, no solo está sujeta al tamaño, carga, capacidad de polarización del catión B, sino que existen otros factores importantes que pueden influir en el ordenamiento como es el método y condiciones de síntesis, en donde en los métodos cerámicos se pueden obtener estructuras más ordenadas a medida que se aumenta la temperatura de síntesis y también la naturaleza de los reactivos que componen el material [14].

Las perovskitas con estequiometría $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, y $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$ presentan un ordenamiento catiónico, mientras que las perovskitas con estequiometría $\text{A}_3\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$ y $\text{A}_2\text{A}'\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$, presentan cierto grado de desorden debido a que contienen cantidades diferentes de iones B y B' [6].

En una estructura de tipo perovskita, cuando los cationes B y B' se alternan en las tres direcciones generando un ordenamiento de tipo de sal de roca como se puede observar en la figura 1.7a, cuando los cationes B y B' se ordenan formando capas que se alternan en una dirección (Ver figura 1.7b), o de tipo columnar en donde los cationes B y B' de los sitios octaédricos se alternan en dos direcciones formando una columna a través de una tercera dirección (Ver figura 1.7c) [6].

Figura 1-7. Representación esquemática del tipo de ordenamiento en las perovskita dobles $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ [18].

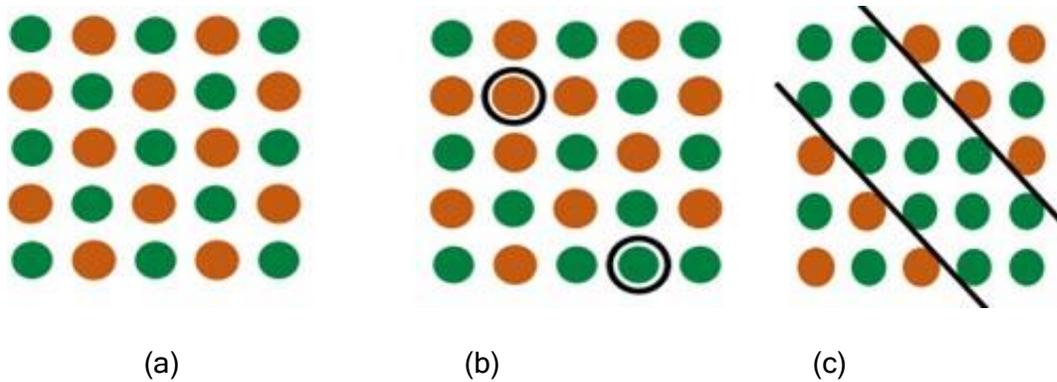


El ordenamiento catiónico que se observa a menudo es la estructura de tipo perovskita de sal de roca, que, desde el punto de vista electrostático, los cationes B y B' presentan carga con magnitud diferente. La ubicación de los cationes B y B' en diferentes sitios octaédricos y junto con el ordenamiento catiónico permite desarrollar diversas propiedades como tenemos la conductividad eléctrica y ordenamiento magnético [6].

En el ordenamiento catiónico de tipo sal de roca se puede presentar los defectos estructurales para perovskitas dobles de la siguiente manera:

- ✓ Desorden antisitio (Del inglés Antisite disorder AS o ASD), en donde un catión del sitio B(B') ocupe un sitio B'(B), cuando este antisitio es grande la estructura de la perovskita es ideal [6], como se puede observar en la figura 1.8a, las esferas de color naranja representa los cationes B y las esferas verdes los cationes B', la estructura de tipo perovskita doble esta idealmente ordenada de tipo sal de roca y en la figura 1.8b se observa que los cationes B' que se encuentran encerrados en un círculo de color negro, interrumpe el tipo de ordenamiento anterior presentando un desorden antisitio.

Figura 1-8. Representación esquemática Estructura de perovskita doble $A_2BB'O_6$ a) Ordenada tipo sal de roca. b) desorden antisitio, c) limite antifase (Region entre líneas negras) [6].



- ✓ Los defectos de límites de fase se identifican en la existencia de un desajuste en las regiones BO_6 y $\text{B}'\text{O}_6$ (ver figura 1.8c).

1.5 Factor de Tolerancia

Este factor, introducido por Goldschmidt en 1926, determina la estabilidad de una fase de tipo perovskita, indicando si un conjunto dado de iones puede acomodarse de tal modo que conforme una perovskita con estructura cúbica ideal. Para adoptar una estructura que sea estable, es necesaria una relación entre los tamaños de los cationes A y B. Como la relación entre los radios iónicos de los cationes A y B no siempre es ideal, se pueden generar distorsiones en virtud de las cuales la estructura se desvía de la cúbica ideal [6][9][19]. Al considerar que la perovskita es un compuesto iónico y los iones son esferas que están en contacto entre sí, la relación entre los radios está dada por la ecuación 1.

$$r_A + r_0 = \sqrt{2} (r_B + r_0) \quad (1)$$

donde r_A y r_B son los radios de los iones de los cationes A y B y r_0 es el radio del anión óxido.

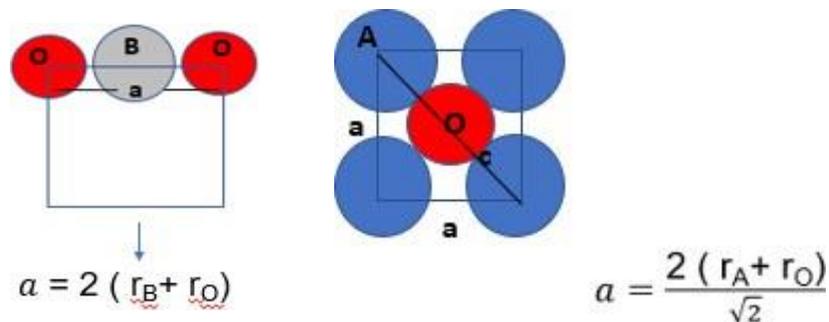
Para perovskitas simples, la estructura se considera distorsionada cuando la longitud del enlace A-O difiere en $\sqrt{2}$ de la longitud del enlace B-O, luego de forma cuantitativa se obtiene el factor de tolerancia expuesto por Goldschmidt que se define como

$$r = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2} (r_B + r_0)} \quad (2)$$

En la figura 1.9, se muestran los parámetros usados para el cálculo del factor de tolerancia de Goldschmidt (r), para una perovskita ideal. Se consideran aproximaciones geométricas

con respecto a los iones y cationes y se relacionan de acuerdo a los parámetros reticulares en donde la constante de red es determinada por la adición de los diámetros iónicos del anión y del catión B de la forma $a = 2(r_B + r_O)$. De igual manera, la suma de los diámetros del ion con el catión A, queda determinada por la diagonal secundaria ($r_A + r_O$), que es próxima al valor $\sqrt{2} (r_B + r_O)$. Al realizar el cociente entre estos términos obtendremos la expresión del factor de tolerancia descrita por la ecuación 2.

Figura 1-9. Parámetros usados para el cálculo del factor de tolerancia de Goldschmidt (Autor).



Además, dependiendo del radio iónico de los cationes A y A' se pueden producir cambios en el ángulo de enlace B-O-B'. Así, el factor de tolerancia de los perovskitas dobles con estequiometría $AA'BB'O_6$, está dado por

$$r = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_{A'} + r_O}{r_B + r_{B'} + r_O} \quad (3)$$

donde, r_A , $r_{A'}$, r_B , $r_{B'}$ son los radios de los cationes A, A', B, B', respectivamente y r_O es el radio del anión O. De este modo se tiene que:

- ✓ $r = 1$; se obtendrá una estructura de la perovskita ideal con un parámetro de red a_0
- ✓ $r > 1$; los cationes A son de mayor tamaño con respecto a los cationes B y tienen un espacio mayor para moverse, se puede observar estructuras hexagonales y Tetragonales
- ✓ $r < 1$; o en intervalo $0.71 < r \leq 0.92$, la simetría en la estructura es baja con estructuras distorsionadas ortorrómbicas y tetragonales que generalmente pertenecen al grupo espacial Pnma (N°62)

- ✓ Es importante que en la etapa de diseño la estabilidad en la estructura puede tomarse dentro del intervalo $0.8 < r < 1.07$, como una estructura de tipo perovskita es estable con estructura cúbica [6].
- ✓ Entre $0.92 < r < 0.96$ estructura Romboédrica
- ✓ Si $r < 0.71$ estructura Ilmenita

1.6 Generalidades Materiales Semiconductores

Los semiconductores y sus propiedades fundamentales nos permiten entender el estudio de dispositivos electrónicos elaborados con este tipo de materiales [20]. Los materiales semiconductores se encuentran en una posición intermedia en la escala de conductividad eléctrica entre los conductores y los aislantes. La resistividad de los buenos conductores, como por ejemplo el cobre, es del orden de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, y la de los buenos aislantes es mayor que $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [21], mientras que la de los semiconductores se encuentran entre estos valores anteriores. Los primeros estudios sobre los semiconductores fueron realizados por Thomas Seebeck en 1821, y las primeras aplicaciones se deben a Werner von Siemens (1875, fotómetro de selenio) y a Alexander Graham Bell (1878, sistema de comunicación telefónica). Estos materiales obtuvieron importancia en el mundo de la electrónica con el descubrimiento del transistor bipolar en el año de 1947, desde entonces la electrónica y los semiconductores han trabajado conjuntamente. El semiconductor más utilizado actualmente en electrónica es el silicio (Si), en un gran porcentaje, y los semiconductores compuestos juegan un papel muy importante en dispositivos de alta velocidad y en optoelectrónica [20].

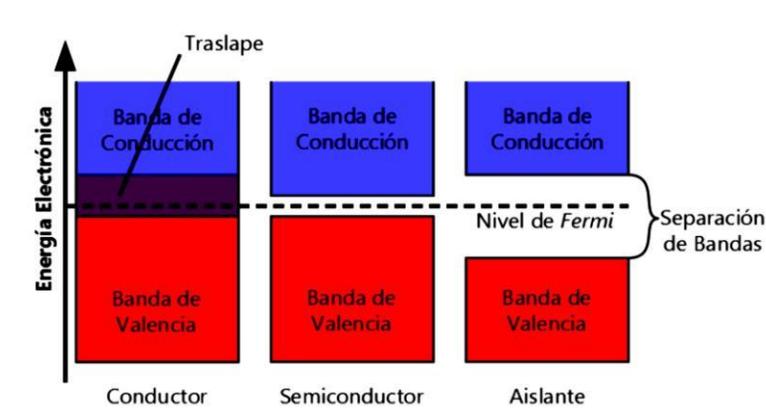
Desde el punto de vista de la teoría de bandas de energía, los distintos tipos de materiales se pueden definir con respecto a sus propiedades de transporte de corriente eléctrica.

- ✓ Conductor: Material en el cual la última banda ocupada no está completamente llena.
- ✓ Aislador: Material donde la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra separado por una brecha finita de la energía del último estado electrónico ocupado
- ✓ Semiconductores: Material aislador en que el ancho de la banda prohibida es menor que 2 eV.

Complementando la definición de semiconductor, a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$), la energía térmica transferida a un electrón de la red es del orden de 0.025 eV aproximadamente. Esta energía es suficiente para que una pequeña fracción de los

electrones en la banda de valencia pueda saltar a la banda desocupada. Sin embargo, a temperatura nula ($T = 0 \text{ K}$), ningún electrón podrá ocupar la banda superior, luego los semiconductores a temperatura cero presentan un comportamiento aislante. Esto nos permite definir los semiconductores como aisladores de banda prohibida angosta. En la figura 1.10, se muestra un esquema de las diferencias entre los tres tipos de sólidos con respecto a sus propiedades de transporte de carga [22].

Figura 1-10. Esquema de sólidos respecto a sus propiedades de transporte. Conductor, semiconductor y aislante [64].



Cuando un semiconductor se encuentra en estado puro o perfecto, o sea que no contiene ninguna impureza, ni átomos de otro tipo dentro de su estructura, y las concentraciones de electrones y huecos son iguales, la promoción de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción crea un hueco en la banda de valencia, conforme lo establece la expresión

$$n = p = n_i \quad (4)$$

siendo n , el número de electrones por unidad de volumen, p el número de huecos por unidad de volumen y n_i el número de electrones igual al número de huecos por unidad de volumen. Este tipo de semiconductor se denomina intrínseco o semiconductor de tipo i [21] [22]. Un hueco es definido como la falta de electrones en una posición de enlace en la red atómica. La igualdad $n=p$ se puede obtener incluso después de un dopaje al semiconductor, cuando éste sólo es dopado con donantes y aceptores por igual.

Para aumentar el número de portadores en un semiconductor y mejorar sus propiedades, es necesario añadir o introducir de forma controlada impurezas a dicho material. El control de estas impurezas es de gran importancia en cuanto al proceso de fabricación de

materiales semiconductores, a este proceso de introducción de impurezas se le conoce como “dopaje” [22], y tiene como objetivo aumentar la conductividad del material. Este tipo de semiconductor se conoce como semiconductor extrínseco y se divide en:

- **Semiconductor tipo P:** se emplean elementos trivalentes (3 electrones de valencia) como el Boro (B), Indio (In) o Galio (Ga) como dopantes. Se originan *huecos* que aceptan el paso de electrones que no pertenecen a la red cristalina. Así, al material tipo P también se le denomina donador de huecos (o aceptador de electrones) [23] [24].
- **Semiconductor tipo N:** Se emplean como impurezas elementos pentavalentes (con 5 electrones de valencia) como el Fósforo (P), el Arsénico (As) o el Antimonio (Sb). El donante aporta electrones en exceso, los cuales, al no encontrarse enlazados, se moverán fácilmente por la red cristalina aumentando su conductividad. De ese modo, el material tipo N se denomina también donador de electrones [20] [23] [24].

1.6.1 Semiconductores Magnéticos Diluidos (SMD)

Los materiales ferromagnéticos con respuesta semiconductoras suelen implementarse en modernos dispositivos espintrónicos debido a sus mecanismos de conducción, tanto de carga como de espín. Entre los más utilizados se encuentran los semiconductores magnéticos diluidos (SMD), basados en semiconductores dopados (impurezas que modifican las propiedades de los semiconductores) con metales magnéticos [25].

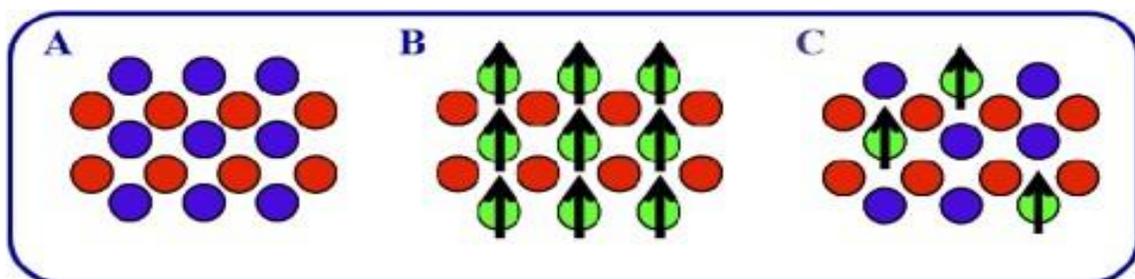
Cuando se tiene un material con propiedades magnéticas y semiconductoras de forma simultánea, se evita la transferencia continua de información y se obtienen dispositivos más rápidos, eficaces y con menor consumo de energía. En un semiconductor que presenta ferromagnetismo, los espines de sus electrones de conducción se orientan en la misma dirección al campo magnético aplicado. En los semiconductores magnéticos diluidos (SMD), la inclusión de impurezas magnéticas tiene lugar en concentraciones pequeñas, menores que un 10%, con lo cual es posible observar el comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente [26]. Este método fue propuesto por Ohno (1998), quien indujo magnetismo de forma permanente a temperatura ambiente en un material semiconductor, dopando una pequeña cantidad de átomos magnéticos para introducir magnetismo en el semiconductor, sin que se altere la estructura de bandas y el material siga siendo semiconductor [1].

1.6.2 Semiconductores Magnéticos

En estos materiales es posible tener dos grados de libertad de control: sobre el transporte de portadores de carga (tipo n o tipo p) y sobre el espín del portador (hacia arriba o hacia abajo). Así, se pueden obtener corrientes de espín polarizadas en una cantidad no total. Por ejemplo, el hierro (Fe) y algunos otros metales, proporcionan el 50% de polarización. Esta propiedad es de vital importancia para aplicaciones en espintrónica, ya que facilitan el diseño de nuevos semiconductores que sean capaces de integrar el magnetismo a los dispositivos electrónicos convencionales de forma permanente, convirtiéndose en una prioridad de la nanotecnología actual [27]. Esto se debe a que el magnetismo es esencial en el almacenamiento de la información, desde la construcción de las primeras computadoras, aumentando hoy en día la capacidad de almacenamiento mediante este tipo de nuevos materiales. Por lo anterior, los materiales magnéticos y semiconductores dopados con átomos magnéticos están siendo extensamente estudiados durante los últimos años [27].

A continuación, en la figura 1.11, se muestra la clasificación de los semiconductores de acuerdo con sus propiedades magnéticas.

Figura 1-11. Clasificación de los semiconductores según sus propiedades magnéticas. A) Semiconductores convencionales, B) Semiconductor magnético, C) Semiconductor Magnético Diluido. (las flechas indica los átomos magnéticos) [28].



1.7 Generalidades de la Espintrónica

El electrón posee carga eléctrica y espín. La espintrónica, es un tipo de electrónica que utiliza la carga del electrón y la influencia de su espín en su movilidad en materiales magnéticos [29]. La espintrónica se basa en la generación, manipulación y detención de

los espines de un dispositivo electrónico. Los electrones poseen espín S (hacia arriba o hacia abajo) que es detectado mediante el momento magnético del electrón

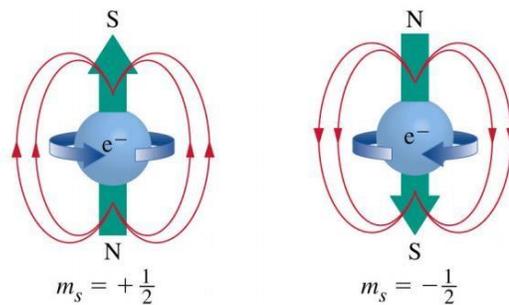
$$m = -g \mu_B S \quad (5)$$

donde μ_B = Magneto de Bohr y g = factor de Landé (considerado constante), con valor $g_0 = 2.0023$ para un electrón libre [30].

Ejemplos de espintrónica en la cotidianidad de la humanidad tienen su origen en la aplicación de la “Magnetorresistencia Gigante”, usada para leer discos duros de computadoras o escuchar música desde el iPod y en el teléfono móvil [29]. El fenómeno de magnetorresistencia, observada por Lord Kelvin en 1857 y gigante utilizada desde 1996, significa que un campo magnético que actúa sobre un conductor altera el movimiento de las cargas sobre éste, afectando su resistencia [25]. Un fenómeno más intenso es el que conocemos como Magnetorresistencia Gigante (con siglas en inglés GMR “Giant Magneto Resistance”), fue descubierto por los grupos de investigación de Albert Fert y Peter Grönberg en el año de 1986, por lo cual se les otorgó el premio nobel de física en el año de 2007 [25]. La GMR se utiliza en sensores de campo magnético, pero su principal aplicación se encuentra en el campo de almacenamiento de información, particularmente en los discos duros para aumentar la capacidad de almacenamiento de información, pasando de 1 GB a 1 TB [25] [29].

La espintrónica tiene sus orígenes en las investigaciones de la influencia del espín en la conducción eléctrica en metales ferromagnéticos. Es posible pensar que los electrones giran en un sentido u otro en torno a su eje, mientras se mueven dentro de un orbital, tomando dos valores, un espín arriba (*up*) o un espín abajo (*down*), con valores de $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ respectivamente. [29][30]. En la figura 1.12, se muestra el espín del electrón.

Figura 1-12. Esquema del “espín” del Electrón” [65].



1.8 Propiedades Magnéticas de los Materiales

Bajo la aplicación de un campo magnético externo, los materiales magnéticos se pueden clasificar en diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos, anti ferromagnéticos, etc. Esta clasificación varía de acuerdo al comportamiento de los electrones en el átomo, que presentan un momento magnético asociado a su movimiento, sin olvidar que el momento magnético del núcleo es muy pequeño en comparación con el de los electrones, lo que indica que no afecta las propiedades macroscópicas el material [13].

1.8.1 Momento Magnético

Los átomos, tienen momentos magnéticos debido al movimiento de los electrones, que se pueden tratar como pequeños dipolos, con momentos magnéticos asociados a su momento angular y de espín. El electrón se mueve en una órbita alrededor de un núcleo que presenta momento magnético (m_L), proporcional a su momento angular (L), escrito por medio de la relación (6) [9]

$$m_L = - \frac{e}{2m_e} L \quad (6)$$

donde: e = carga del electrón con un valor de $1,6 \times 10^{-19}$ C, m_e = masa del electrón con un valor de 9.1×10^{-31} Kg. Esta ecuación nos dice que el momento magnético orbital es directamente proporcional al momento angular y que éste sólo depende de la carga y de la masa del electrón [13].

Además de la contribución orbital, tenemos la contribución debida al momento angular intrínseco o de espín \mathbf{s} , donde el momento magnético es proporcional al momento magnético angular de espín, por lo cual, la constante de proporcionalidad equivale aproximadamente al doble de la constante de proporcionalidad orbital. Así, la relación del momento magnético y del momento angular de espín está dado por [31]

$$m_S = - \frac{e}{m_e} S \quad (7)$$

De esta manera, el momento magnético de un átomo o de una molécula se obtiene por medio de la suma vectorial de las contribuciones de los electrones. Muchas moléculas poseen momentos magnéticos nulos, a menos que se aplique un campo magnético

externo. En estos casos las contribuciones eléctricas se anulan debido a las orientaciones opuestas de los vectores momento angular de sus electrones. Con respecto a los momentos angulares de espín, la mayor parte de los electrones de un átomo posee espín apareado con otro de sentido opuesto, de modo que cada par de contribuciones anula el momento magnético de espín. Cuando en los átomos el apareamiento no está completo y presentan un momento magnético debido un solo electrón desapareado, se produce un momento magnético permanente [31].

Cuando aplicamos un campo magnético \mathbf{H} , a un material, la respuesta del mismo se denomina inducción magnética \mathbf{B} , cuya relación existente entre \mathbf{H} y \mathbf{B} es característica del material. Entonces, la expresión que relaciona estas dos magnitudes en los sistemas cgs y SI de unidades es

$$\begin{aligned} B &= H + 4\pi M && \text{(cgs)} \\ B &= \mu_0 (H + M) && \text{(mks)} \end{aligned} \quad (8)$$

donde M , es conocida como la magnetización del medio que se define como el momento magnético neto por unidad de volumen

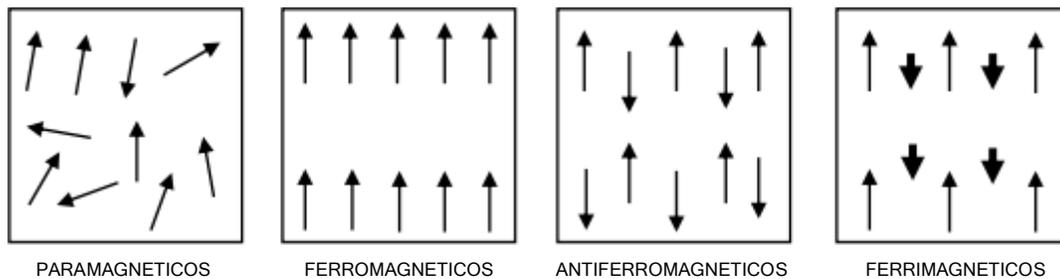
$$M = \frac{\mu_{ion}}{V} \quad \left(\frac{emu}{cm^3}\right) \quad \text{(cgs)} \quad (9)$$

La magnetización es una propiedad del material que depende en parte de los momentos magnéticos individuales de los iones, átomos o moléculas que conforman el material y de la interacción de los momentos magnéticos y μ_0 se conoce como la permeabilidad magnética del vacío con un valor de $4\pi \times 10^{-7}$ H/m.

La inducción magnética \mathbf{B} , es equivalente a la densidad de flujo (ϕ) en el medio, luego la densidad de flujo magnético en el interior de un material es diferente a la densidad de flujo magnético en el exterior del mismo material [9] [14], lo que da lugar a la clasificación de los materiales en diferentes categorías. Si el flujo magnético interior (ϕ_i) del material es menor que el flujo magnético exterior (ϕ_E), el material se presenta como un material Diamagnético, que repele el campo magnético aplicado (H) [9] debido a que los momentos magnéticos de los electrones tienen orientaciones opuestas, de tal forma que se anulan unos con otros, y el átomo no presenta momento magnético neto [13]. Si ϕ_i del material es levemente mayor

que el ϕ_E , el material es paramagnético o antiferromagnético. Los átomos que constituyen un material paramagnético presentan momentos dipolares magnéticos orientados al azar y no interactúan entre sí, mientras que en los materiales antiferromagnéticos, los momentos dipolares magnéticos sí lo hacen, orientándose de forma antiparalela, por lo cual su momento magnético tiende a cero a medida que la temperatura decrece [9]. Si el flujo magnético interior (ϕ_i), del material es mucho mayor que el flujo magnético exterior (ϕ_E), el material puede ser ferromagnético o ferrimagnético. En el primero, los momentos dipolares magnéticos tienden a alinearse de forma paralela, mientras que en un material ferrimagnético, los momentos dipolares magnéticos se alinean de forma antiparalela pero a diferencia de los materiales antiferromagnéticos, éstos materiales poseen momentos magnéticos netos diferentes de cero porque hay un número mayor alineado en dirección de aplicación del campo externo que en la dirección contraria. Ilustraciones de las diferentes categorías son presentadas en la figura 1.13.

Figura 1-13. Ordenamiento de los dipolos magnéticos en materiales magnéticos [6].



1.8.2 Susceptibilidad y Permeabilidad

Todo material, al interactuar con un campo magnético externo, experimenta una magnetización. La susceptibilidad magnética (χ), es una propiedad inherente del material que permite explicar la forma y proporción de la magnetización de cualquier material o sustancia al interactuar con un campo magnético externo [32]. Si la sustancia o material adquiere una magnetización en el mismo sentido o en sentido contrario al campo magnético externo, podemos clasificar el material como paramagnético o diamagnético. La susceptibilidad magnética se define como la relación entre la magnetización (M) y el campo magnético externo (H) de acuerdo a la expresión

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \left(\frac{emu}{cm^3 Oe} \right) \quad (10)$$

Con base en la susceptibilidad magnética, la clasificación de los tipos de respuesta magnética en los materiales es la siguiente:

- $\chi < 0$ materiales Diamagnéticos, M esta opuesto a H
- $\chi > 0$ materiales Paramagnéticos, M está en el mismo sentido a H [13].
- $\chi \rightarrow \infty$ materiales Ferromagnéticos

Otra propiedad importante que presentan los materiales, que nos indica que tan permeables pueden ser a la aplicación del campo magnético externo se conoce como Permeabilidad, que es la relación entre la inducción magnética (B) y el campo magnético aplicado (H)

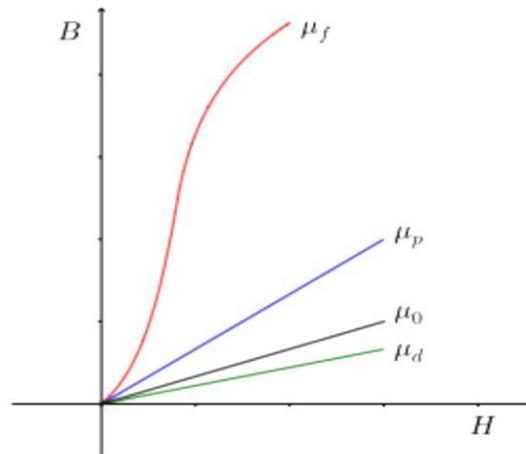
$$\mu = \frac{B}{H} \quad (11)$$

A mayor presencia de líneas de flujo magnético en el material, mayor va a ser su permeabilidad a los campos magnéticos.

Las ferritas son materiales que no aparecen dentro de la clasificación anterior, por esto se le asigna una clasificación especial conocida como materiales ferrimagnéticos.

Comparados con la permeabilidad magnética en el vacío μ_0 , la clasificación se obtiene así: en materiales diamagnéticos la permeabilidad magnética es menor que la permeabilidad magnética en el vacío, ($\mu_d < \mu_0$) ó $\mu_r < 1$, donde μ_r representa la permeabilidad relativa del material. Cuando se le aplica un campo magnético externo H, estos materiales responden con una inducción B que se opone a H. Los materiales paramagnéticos refuerzan el campo magnético externo H con una permeabilidad magnética mayor que la permeabilidad magnética del vacío ($\mu_p > \mu_0$) ó $\mu_r > 1$. En materiales ferromagnéticos, al igual que en el paramagnetismo, se refuerza el campo magnético externo H con una inducción mucho mayor, luego la permeabilidad magnética de estos materiales se define como ($\mu_f \gg \mu_0$) ó $\mu_r \gg 1$. En la figura 1.14 se muestra la permeabilidad magnética de los diferentes tipos de materiales, en donde para el vacío, en diamagnéticos y paramagnéticos el comportamiento es lineal, mientras que para los materiales ferromagnéticos su permeabilidad magnética es no lineal [33].

Figura 1-14. Grafica de $B \rightarrow H$, para diferentes tipos de materiales con respecto a la permeabilidad magnética [33].



1.8.3 Mecanismos de Conducción Eléctrica

La interacción de un material con el tipo de conductividad eléctrica, origina propiedades o características importantes que permiten clasificar los materiales como conductores, superconductores, semiconductores y aisladores [39]. De acuerdo a la teoría de bandas, en la red cristalina de un material semiconductor, el campo eléctrico producido por los electrones de los átomos próximos cambia los niveles de energía de los electrones que componen los alrededores [39]. Así, el cristal se transforma en un sistema eléctrico que obedece al principio de exclusión de Pauli (particularmente, dos electrones no pueden coincidir en el mismo estado energético), lo que produce niveles discretos de energía con magnitudes semejantes, dando origen a las bandas de energía. De acuerdo a las distancias interatómicas y al número de electrones de enlace se generan distintos grupos de bandas. Éstas pueden estar llenas o vacías y separadas por zonas prohibidas, conocidas como bandas de valencia, de conducción y banda prohibida [39]. La corriente eléctrica no se puede tener su origen en las bandas vacías o en las bandas totalmente llenas, por lo cual la conductividad de un material se debe al movimiento de los electrones libres dentro de las bandas energéticas que están parcialmente llenas. Este mecanismo diferencia a los materiales aisladores, semiconductores y conductores [40]. Los materiales semiconductores, presentan una conductividad eléctrica menor que la de un metal debido a la agrupación limitada de electrones libres y de huecos, que depende de forma directa

de la temperatura, puesto que si se ésta es aumentada, la excitación térmica también presenta un incremento [40]. De igual forma, la conductividad eléctrica en los semiconductores depende de la banda prohibida, ya que los semiconductores pueden tener comportamientos como aisladores, cuando su temperatura se acerca al cero absoluto, en cuyo caso la excitación térmica se hace tan pequeña (tiende a cero) que puede desaparecer [40].

A continuación, se describirán los diferentes tipos de mecanismos de conducción eléctrica que pueden presentar los distintos materiales.

✓ **Mecanismo de conducción - Schottky**

Conocido como efecto termo- electrónico, considera que la barrera de potencial tiene una magnitud de tal forma que los electrones con energía suficiente pueden atravesarla, y la fuente que emite esta energía requerida se asocia con el incremento de la temperatura. También se considera que los electrones consiguen atravesar la barrera de potencial gracias al campo eléctrico aplicado. En la figura 1-15a se presenta un esquema donde se muestra cómo un electrón supera la barrera de potencial para ser inyectado al material [39].

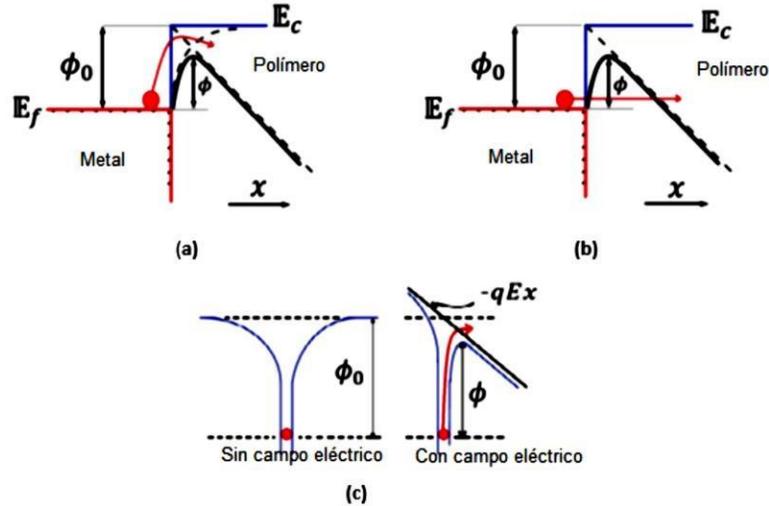
✓ **Mecanismo de conducción de Fowler - Nordheim**

El electrón consigue atravesar la barrera de potencial en razón de la dualidad onda – partícula manifestada por el electrón, con lo cual puede conseguirse la inyección del electrón en el material. Esta manifestación ondulatoria es conocida como efecto túnel y debe ser abordado desde los principios de la mecánica cuántica [39]. En la figura 1-15b se muestra el esquema de este tipo de mecanismo de conducción.

✓ **Mecanismo de conducción de Poole – Frenkel**

Se presenta de forma similar al modelo de conducción de Schottky, con la diferencia que se presenta en el volumen del material. La figura 1-15c muestra un pozo de potencial donde el efecto Poole – Frenkel se manifiesta como el decaimiento de la energía de atrapamiento en presencia del potencial Coulombiano (potencial que da origen a una fuerza electrostática de naturaleza cuántica), y el potencial eléctrico asociado al campo eléctrico aplicado [39].

Figura 1-15. Esquema del mecanismo de conducción: a) Schottky, b) Fowler - Nordheim o Efecto Tunel, c) Poole - Frenkel [39].



✓ **Mecanismo de Hopping**

Los defectos estructurales en el material se asumen como trampas o sitios energéticos que pueden ser ocupados por los electrones. Cada sitio está asociado a una función de onda, con la probabilidad de ser ocupado por un electrón. Si los sitios están muy próximos, se presenta un solapamiento de las funciones de onda de los electrones y, por lo tanto, hay probabilidad de saltar de un lado a otro (efecto tunel asistido térmicamente). Entre más cerca se encuentren los electrones del nivel de Fermi, mayor es la probabilidad de que el electrón sea atrapado y se puedan hallar lugares donantes (ocupados), o aceptores (vacíos), lo que resulta de un proceso cuántico de la movilidad de los electrones en las proximidades del nivel de Fermi. La conductividad dada por la densidad de corriente por unidad de campo eléctrico de este tipo de mecanismo es determinada de forma experimental a partir de un comportamiento de la forma $\sigma \propto \frac{1}{T^n}$ propuesta por Nevill Mott [39]

$$\sigma = A \text{Exp}o \left(\frac{-B}{T^n} \right) \tag{12}$$

donde:

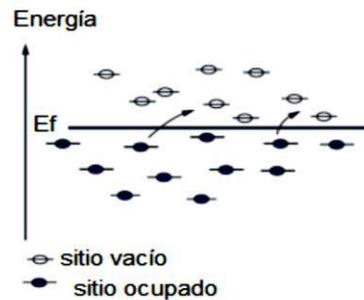
A = Constante de proporcionalidad

B = Factor que depende de la estructura electrónica del material

$N =$ toma valores de $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$

En la figura 1-16, se muestra el esquema de los sitios energéticos que son usados para describir este tipo de mecanismo de conducción “hopping”, en los materiales.

Figura 1-16. Esquema del mecanismo de conducción eléctrica por saltos [39].



✓ Mecanismo de conducción iónica

En un material, existen iones que se manifiestan en forma de corriente eléctrica. En presencia de un campo eléctrico aplicado, estos iones pueden ser originados por impurezas o mediante procesos de síntesis, así como también por defectos químicos. Por otra parte, se pueden generar por medio de procesos de ionización y absorción de contaminación como moléculas de agua que pueden formar iones [39].

2. Técnicas Experimentales

Las características microestructurales de los materiales como el tamaño de cristalito y de grano, densidad de dislocaciones, microtensiones de la red y capacidad de deformación, así como la estructura cristalina, guardan estrecha correspondencia con las diferentes respuestas eléctricas, magnéticas y ópticas, entre otras. La medición de algunos parámetros con respecto a las variaciones de temperatura, tiempo y frecuencia proporcionan datos experimentales útiles en la clasificación de los materiales para posibles aplicaciones tecnológicas [8].

Antes de sintetizar el material $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, se efectuó un diagnóstico mediante el software Spuds (Structure Prediction Diagnostic Software), con el objeto de predecir la estabilidad estructural a partir de los posibles estados de cristalización de tipo perovskita, incluyendo las distorsiones debidas a las inclinaciones octaédricas [64]. Posteriormente, se procedió a la síntesis del material, al análisis estructural por medio de la difracción de rayos X (DRX) y refinamiento Rietveld para la determinación de las fases cristalinas del material, a la caracterización morfológica superficial y composicional semicuantitativa mediante microscopía electrónica de barrido (SEM -, por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX - por sus siglas en inglés: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Finalmente, se midieron las respuestas magnética y eléctrica por medio de curvas de histéresis magnética y de magnetización DC en función de la temperatura, así como de resistividad eléctrica a través de la característica V-I (voltaje - corriente) [8].

2.1 Método de Reacción de Estado Sólido

La técnica de procesamiento de polvos compactos mediante energía térmica es conocida como la sinterización. Esta técnica de síntesis de materiales, es una de las más antiguas conocidas para la cocción de materiales cerámicos [13]. Para las diferentes aplicaciones a nivel tecnológico, los polvos se unifican en piezas o se comprimen de forma homogénea, llevándolas a tratamientos térmicos para así definir sus propiedades físicas y mecánicas que se requieren. La ventaja del material en forma sólida está en el exceso de energía libre, debido a sus enlaces atómicos fracturados en la superficie [13]. Por su facilidad de implementación en el laboratorio, esta fue la técnica mediante la cual se sintetizaron las muestras de $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.

En la figura 2.1 se muestran las etapas para la fabricación de las muestras sinterizadas mediante la técnica de reacción de estado sólido, partiendo de la selección de reactivos precursores en polvo, mezcla, sinterización y eventual pos-sinterización.

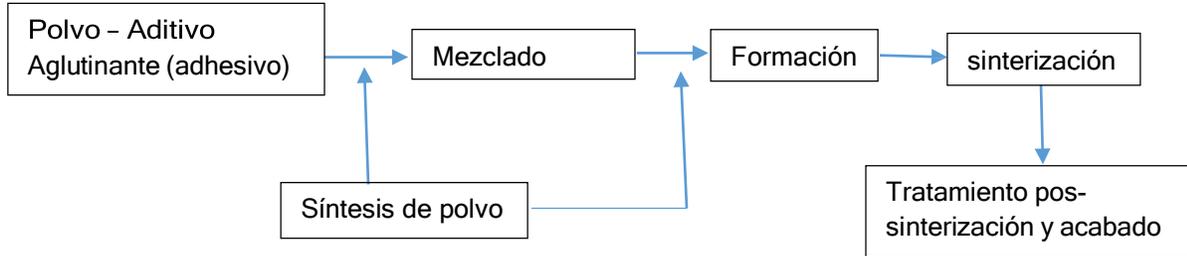


Figura 2 -1. Esquema general de fabricación de piezas sinterizadas [41].

En el proceso de sinterización se deben tener en cuenta las variables y etapas del proceso que dependen de las condiciones y necesidades del material que se quiere obtener de acuerdo a las aplicaciones de tipo tecnológico [16]. La densificación y el aumento en el tamaño de grano son variables asociadas al proceso de sinterización, generando la homogeneidad de los compuestos. Además, hay variables propias del material precursor y del proceso de sinterización, tales como tamaño, homogeneidad, distribución, impurezas, composición, estequiometría, temperatura de procesamiento, tiempo, atmósfera de tratamiento térmico, rapidez de calentamiento y enfriamiento [16], que pueden producir cambios en la microestructura del material, en las respuestas mecánica, eléctrica, magnética y óptica [8].

Una de las fuerzas que interviene en el proceso de sinterización es la fuerza conductora, que se define como la energía de interfase entre los granos micro o submicrométricos del polvo precursor [8]. Esta fuerza se expresa como

$$F = \gamma A \quad (13)$$

donde γ , representa la energía asociada a la superficie específica (interfase) y A el área superficial total de la muestra (compactada). Así, la reducción en la energía se expresa de la siguiente forma:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A \quad (14)$$

donde $\Delta(\gamma A)$, es el cambio de la energía interfacial y se debe al proceso de ($\Delta\gamma A$), que es la densificación y ($\gamma\Delta A$) representa el cambio en el área interfacial debido al crecimiento en el tamaño de grano [8]. En la figura 2.2 se muestran los procesos de densificación y crecimiento de grano en la sinterización bajo la acción de una fuerza conductora.

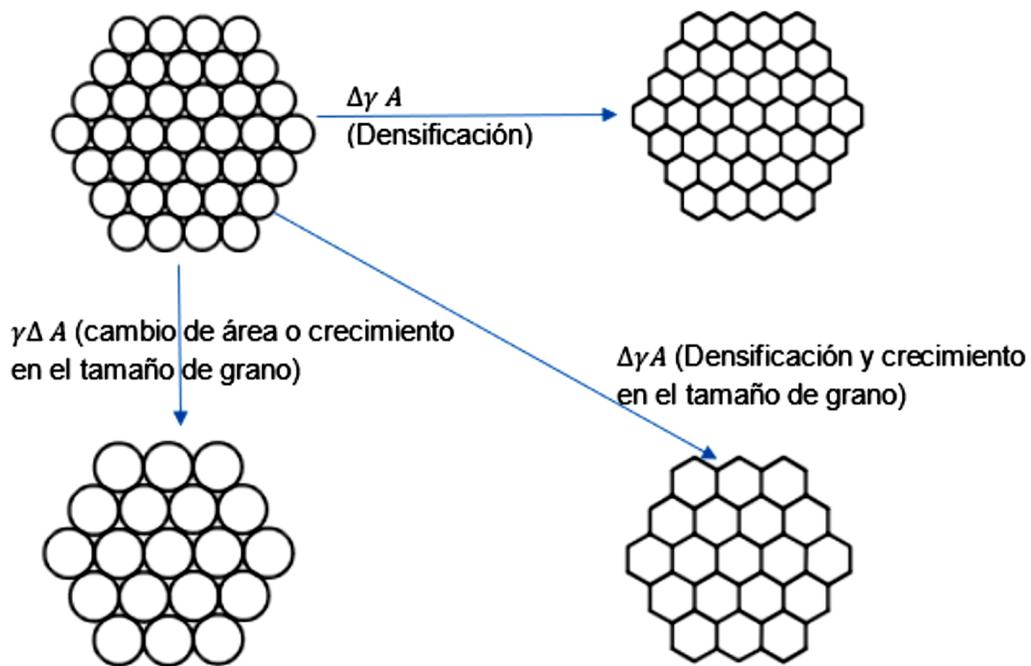


Figura 2,2. Proceso de Densificación y crecimiento en el tamaño de grano en la sinterización bajo la acción de una fuerza conductora [41].

El método de síntesis de reacción de estado sólido se inicia con los óxidos precursores en polvo, cuya proporción se calcula de forma estequiométrica de acuerdo a la expresión química del material a trabajar y a la pureza del precursor [42].

La síntesis de muestras por este método cerámico se presenta en cinco etapas a seguir:

- ✓ Secado y pesado
- ✓ Mixturado y compactación
- ✓ Calcinación
- ✓ Molturado
- ✓ Sinterización

En la etapa de secado, los óxidos precursores de alta pureza son llevados al horno a una temperatura aproximada de 200 °C, en un tiempo de 30 minutos. Se procede a realizar el pesaje en la balanza analítica, con precisión de 0.1 mg de acuerdo a los cálculos estequiométricos [13], procediendo, inmediatamente, a la maceración en un mortero de ágata, con acetona como aglutinante, lo cual contribuye a la homogeneidad de la muestra y reduce el tiempo de macerado en 30 minutos aproximadamente. Este macerado disminuye el tamaño de los granos hasta lograr obtener una textura y color bien definida [13][42]. Luego, se introduce la muestra en un molde o matriz de acero y se comprime en frío, usando una prensa hidráulica, bajo la aplicación de una fuerza que varía entre los 20

kN y los 50 kN. Para el material sinterizado en este trabajo, la muestra se dejó en la prensa un tiempo aproximado de 10 minutos y luego se retiró en forma de pastilla [13] [42].

En la etapa de calcinación se coloca la muestra en forma de pastilla en un crisol de alúmina y se introduce en un horno, elevando la temperatura hasta valores cercanos por debajo del punto de fusión de los óxidos precursores. Los óxidos reaccionan hasta obtener una estructura cristalina, se pueden formar otras fases de forma simultánea que deben ser eliminados mediante tratamientos térmicos y macerados [13] [42].

En la etapa de sinterización se logra que pequeñas partículas del material se mantengan unidas por difusión en estado sólido, ya que el tratamiento térmico en cerámicos se fundamenta principalmente en la transformación de un producto poroso y compacto en un producto denso y coherente. La sinterización permite la eliminación de las fases secundarias presentes en el material. El aumento en el tamaño de grano y la formación de cuellos mejoran las propiedades físicas de la muestra, sin embargo, es necesario realizar varios tratamientos térmicos en los que se varíen la temperatura y el tiempo de duración del proceso térmico [13] [42].

2.2 Estructura Cristalina

La forma sólida del ordenamiento y empaquetamiento de los átomos, moléculas o iones, forman la estructura cristalina de los materiales. Los empaquetamientos de forma ordenada y con patrones de repetición que se extienden en las tres direcciones espaciales determinan el ordenamiento cristalino del material, que influye dramáticamente sobre las propiedades macroscópicas del material.

2.2.1 Difracción de Rayos X

Esta técnica es una de las más utilizadas para determinar las propiedades estructurales de los materiales, permitiendo conocer el ordenamiento de los iones, periodicidades y simetrías que los caracterizan [16]. En los sistemas cristalinos, los átomos poseen distancias de separación del orden de los Angstrom, los cuales pueden interactuar con ondas incidentes, cuyas longitudes de onda pueden ser iguales o menores que la constante de red del cristal, dando origen a la propiedad de las ondas conocida como la difracción, donde los rayos X, que se producen de la interacción, contienen información sobre la posición y tipos de átomos encontrados en su trayectoria [13]. Los rayos X producen imágenes visibles cuando se usan placas fotográficas o detectores, ya que son radiaciones electromagnéticas, como la luz visible, o las radiaciones ultravioleta e infrarroja, de alta energía y baja longitud de onda. La producción de los rayos X tiene lugar en el llamado tubo de rayos X, cuando los electrones emitidos en el cátodo y acelerados

por un campo eléctrico en su interior interactúan con un ánodo de metal, que puede ser de Tungsteno, Molibdeno, Plata o Cobre. La desaceleración resultante puede depender de lo cerca que pasan de los núcleos de los átomos de estos metales, produciendo fotones de diferentes frecuencias que corresponden a los Rayos X. Dependiendo de la diferencia de potencial que se establece en el campo eléctrico entre el cátodo y el ánodo del tubo, puede ocurrir que un electrón incidente, al colisionar con el átomo, expulse un electrón ligado a la capa más interna (K), generando una vacancia que puede ser ocupada por un electrón que se encuentra en una capa superior o externa (L o M). Esto se conoce como los Rayos X característicos, que dependen del tipo de metal que se encuentran en el ánodo [43] [44]. En la figura 2.3, se muestra el esquema del funcionamiento de un tubo de rayos X.

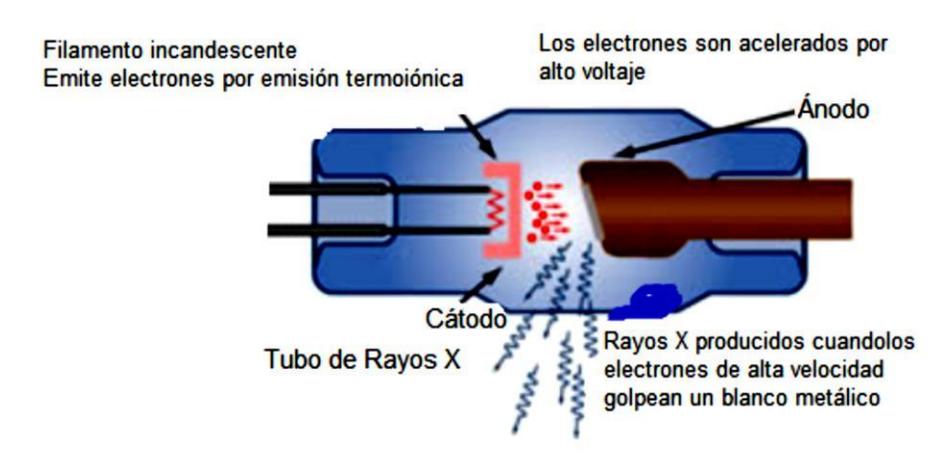


Figura2-3. Esquema del funcionamiento del tubo de rayos X [68].

Para el presente trabajo la interacción de los rayos X tiene la longitud de onda característica del cobre ($\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$), que permite la obtención de difractogramas de altas intensidades, los cuales, junto con los parámetros calculados en el refinamiento, se utilizan para definir el grupo espacial estructural de la muestra bajo estudio [8].

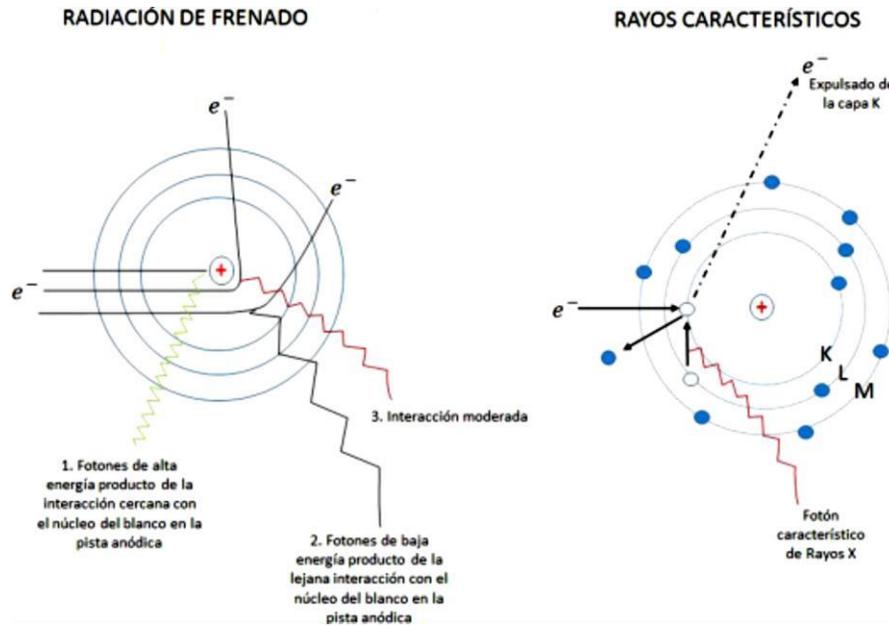


Figura 2-4. Rayos X característicos y radiación de frenado [43].

La difracción de rayos X, es una técnica que fue descubierta en la década de 1912, y ha sido muy utilizada para la caracterización de materiales, a través de la llamada Ley de Bragg [13], según la cual los cristales están formados por familias de planos atómicos paralelos separados una distancia “d”. La diferencia de camino para los rayos reflejados en dos planos sucesivos que estén separados esa distancia “d”, determina la diferencia de fase de los campos eléctricos de las ondas incidentes y por tanto la posibilidad de obtener interferencia constructiva, manifestándose en el patrón de difracción a través de un pico con una intensidad finita. El fenómeno de interferencia se puede observar en la figura 2.5.

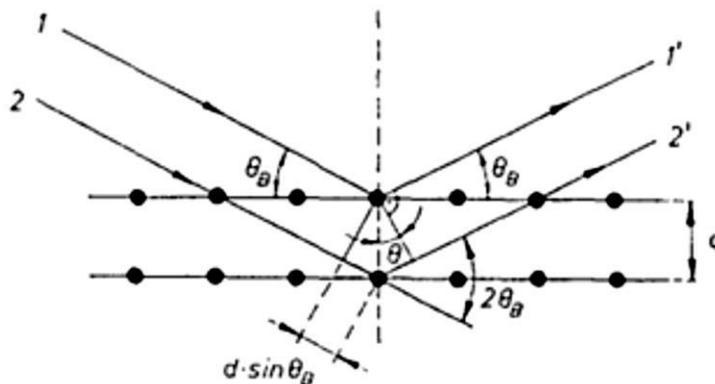


Figura 2-5. Esquema de difracción de los rayos X en los planos cristalinos [45].

Luego para obtener la difracción, la diferencia de caminos ópticos $2d\sin\theta$, donde θ , representa en ángulo de reflexión, debe ser igual a un número entero n de veces la longitud de onda λ , de acuerdo a la Ley de Bragg, como se escribe a continuación.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (15)$$

El equipo utilizado, para la difracción de rayos x, es conocido como el difractómetro de rayos x, el cual detecta la difracción de los rayos X de cada material y registra la intensidad de la difracción en función de un ángulo (2θ) [13]. El difractómetro de rayos X, presenta un arreglo entre la fuente generadora de rayos X, la muestra a analizar y el detector, lo que se conoce como la geometría Bragg – Brentano [46]. El difractómetro contiene un goniómetro de radio fijo, de modo que el haz de rayos X proveniente de la fuente incide sobre la muestra ubicada en el goniómetro. Una rejilla situada en el círculo del goniómetro focaliza el haz de rayos X difractados por la muestra y la dirige hacia el detector, registrando la intensidad de los rayos X recibida frente al doble del ángulo de Bragg (2θ). El detector mide la intensidad de dicha radiación y la posición angular de la reflexión se extiende en el controlador, a través de cuentas de pulso que conforman el patrón de difracción de la muestra analizada, como se observa en la figura 2.6 [46].

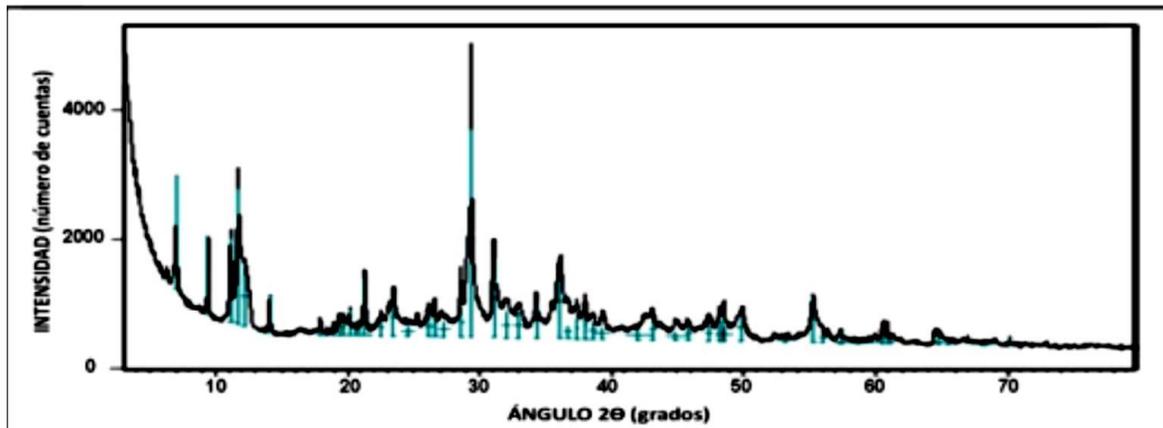


Figura 2-6. Esquema de un Difractograma [47].

En el difractograma, se registra la intensidad (cuentas/segundo) en función de 2θ y la determinación estructural depende del análisis de la posición, intensidad y forma de los picos que contienen información sobre la estructura cristalina del material [48]. La configuración de medida usada en el presente trabajo en un equipo Panalytical X'PERT Pro MPD, tiene las siguientes características:

- ✓ Diferencia de potencial de 45 kV
- ✓ Corriente de 40 mA
- ✓ Tamaño de paso de 0.02°
- ✓ Tiempo de paso de 80 s
- ✓ Modo continuo de 10° a 90° , configuración Bragg - Brentano

2.2.2 Método de refinamiento Rietveld

Este método diseñado para analizar patrones de difracción de neutrones ha sido utilizado ampliamente en la caracterización estructural de materiales cristalinos debido a que fue implementado para difracción de rayos X, ya que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño del cristal, microdeformaciones y cuantificar las fases cristalinas presentes en el material [49]. El análisis Rietveld consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X, utilizando el método de mínimos cuadrados para obtener el mejor ajuste entre ambos [49]. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales como grupo espacial, factores térmicos, datos microestructurales como concentración, tamaño del cristal, microdeformaciones, e instrumentales como anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración de haz de rayos x en la muestra. La función que se minimiza por mínimos cuadrados, se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula con la siguiente fórmula [49].

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (16)$$

donde $y_{i(obs)}$, $y_{i(calc)}$, son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, respectivamente, W_i , es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria tiene lugar sobre todos los puntos del patrón de difracción. El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible; esta función no es lineal [49].

2.3 Microscopía electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido consiste en un instrumento que utiliza haces de electrones como fuente de radiación, debido a que su longitud de onda es menor que la longitud de onda de la luz visible [50]. Los electrones, pueden ser enfocados por medio de lentes electromagnéticas, con ventajas como la obtención de micrografías de alta magnificación, alta resolución espacial y alta profundidad de campo, que proporcionan la información sobre la topografía de la muestra que se está estudiando [48].

En el microscopio electrónico de barrido, se debe acelerar los electrones en un campo eléctrico, debido a su comportamiento ondulatorio dentro de la columna del microscopio, este microscopio consta de las siguientes partes [53].

- ✓ Fuente de Electrones: Donde provienen los electrones acelerados
- ✓ Diafragma condensador: Regula el paso de los electrones hacia las lentes
- ✓ Bobinas de alineamiento: Alinea el tamaño del objetivo
- ✓ Lente condensador 1: Enfoca los electrones hacia el objetivo
- ✓ Lente condensador 2: enfoca los electrones a mayor intensidad hacia el objetivo reduciendo la imagen del filamento dando una mejor resolución
- ✓ Bobinas deflectoras: Barre un fino haz de electrones sobre la muestra punto a punto
- ✓ Detector de Electrones Secundarios: Otorga resolución a la imagen reflectando los electrones
- ✓ Porta espécimen: Se coloca la muestra a observar
- ✓ Cámara porta Especimen: Se colocan las muestras y se generan vacío para la muestra
- ✓ Sistema de vacío: Permite generar un haz de electrones de mayor intensidad

El equipo utilizado en el presente trabajo es un VEGA3 TESCAN, perteneciente al Departamento de Física. De entre los posibles resultados de la interacción del haz de electrones con la muestra, el microscopio detecta los siguientes:

- ✓ **Electrones Secundarios (SE):** La dispersión inelástica se presenta cuando el haz de electrones interactúa con el campo columbiano del núcleo del átomo de la muestra. En este tipo de dispersión, el electrón incidente pierde parte de su energía, sin sufrir una desviación significativa de su trayectoria, con una transferencia de

energía al átomo de la muestra y una expulsión de un electrón de este átomo llamado Electrón Secundario. Estos electrones tienen energía menor a 50 eV, pero si la vacancia es ocupada desde un orbital superior se producen los rayos X característicos de esta transición de energía. Los electrones secundarios proporcionan información sobre el tamaño promedio del grano mediante el uso de un software, la profundidad, porosidad, la textura de los granos y la posible existencia de fases líquidas en la muestra. Estos electrones penetran la muestra profundidades de 5 Å a 50 Å [8][48].

- ✓ **Electrones Retrodispersados (BSE):** En la dispersión de tipo elástica, se produce un cambio en la dirección del haz de electrones, sin cambios en la energía del haz de electrones, luego el haz de electrones desviado de forma elástica se dispersa fuera de la muestra, a lo que se denomina electrones retrodispersados. Estos electrones pueden tener un rango de energía de 50 eV, dependiendo de la composición del material y proporciona información sobre la distribución de la composición de la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados actúan en profundidades de penetración de la muestra entre 50 Å y 500 Å aproximadamente [8] [48]. En la figura 2.7, se observan los diferentes tipos de dispersión cuando el haz de electrones incidente penetra la muestra.

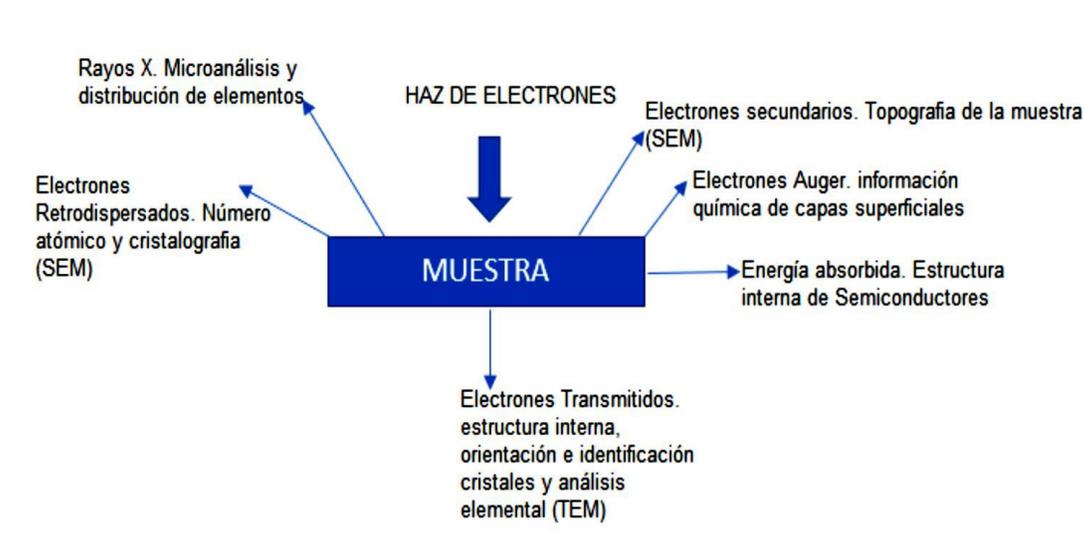


Figura 2-7. Interacción entre el haz de electrones y la muestra en estudio [52].

La técnica utilizada para el análisis semicuantitativo de los elementos presentes en el material a estudiar (espectroscopía de dispersión de energía de rayos X) utiliza el espectro

de los rayos X (característicos) emitidos por la muestra en el microscopio electrónico de barrido. La energía de radiación emitida permite la elaboración de un espectro de cuya deconvolución es posible establecer los porcentajes en peso de cada uno de sus elementos componentes [48]. El EDS utiliza un cañón desde donde se disparan los rayos X característicos y un detector de forma cilíndrica que permite la construcción del espectro de energía [48]. En la figura 2.8, se pueden observar picos, cuyas áreas internas son proporcionales a la cantidad de elemento existente en la muestra, de modo que las posiciones de los picos dan valores en energía característicos de cada elemento contenido en la muestra.

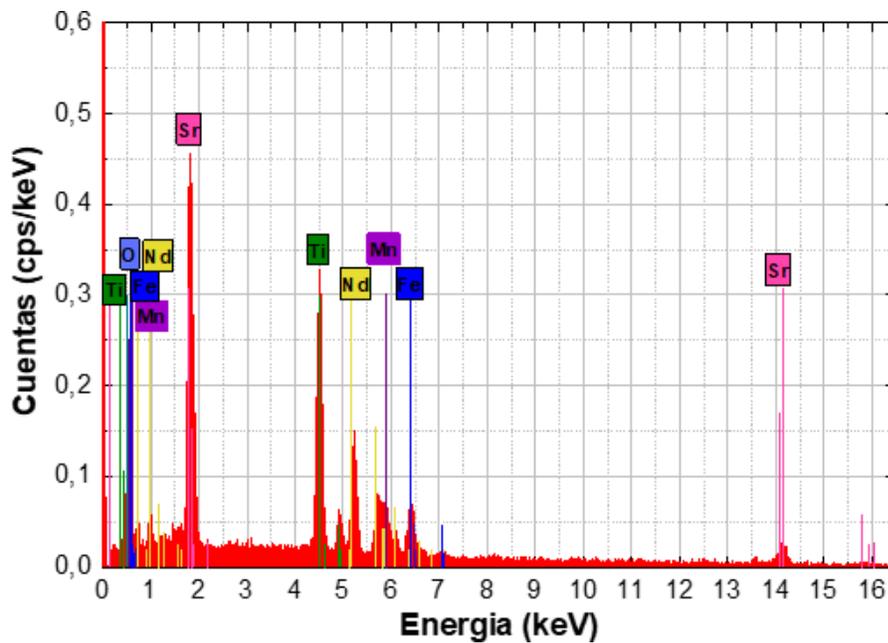


Figura 2-8. Esquema de un espectro de EDS de la muestra objeto de este trabajo.

2.4 Estimación del Tamaño de Grano

Este análisis se fundamenta en realizar varias mediciones de las dimensiones de los granos (largo y ancho), o de partículas secundarias y poros en diversos sitios de la imagen superficial y de fractura de la muestra. Así, es posible conocer la forma de distribución aproximada del tamaño medio del grano, así como la correspondiente desviación media [8]. Para este trabajo se utilizó el software Image J [69], mediante el cual se toman los datos de forma proporcional entre la escala de medida y la calidad de la imagen. Para el tratamiento de los datos extraídos, se considera la distribución de tipo log-normal [8]

$$y = y_0 + \frac{A}{w_x\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln \frac{x}{x_c})^2}{2w^2}} \quad (17)$$

donde y_0 = fondo de la función, A es la amplitud, w es la altura del pico (distorsión o desviación del tamaño de los granos), x_c es el punto máximo de la distribución con el que se puede calcular el diámetro de la partícula a través de las siguientes ecuaciones:

$$D_{m\acute{a}x} = x_c e^{-w^2} \quad (18)$$

donde $D_{m\acute{a}x}$, representa el diámetro máximo de la partícula, y

$$D_m = x_c e^{-\frac{w^2}{2}} \quad (19)$$

donde D_m , representa el diámetro medio de la, partícula, que indica el centro de la distribución [8].

2.5 Técnica de Caracterización Magnética

La magnetización macroscópica puede interpretarse como el resultado de la interacción, de un campo magnético externo (H), inducido por corrientes en solenoides y las propiedades magnéticas dadas por el momento angular y de espín de las partículas en los materiales bajo estudio [8].

Para el desarrollo del presente trabajo se efectuaron mediciones en un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM), VersaLab Quantum Design SQUID (Escuela de Física-UPTC) [8], mediante dos técnicas diferentes:

- ✓ M-T (o χ -T) = Magnetización (susceptibilidad) en función de la temperatura (50 K - 300 K), campo magnético aplicado (H), constante de 200 Oe, 500 Oe, 2000 Oe y 10000 Oe.
- ✓ M-H = Magnetización en función del campo aplicado, variación del campo aplicado (-30 kOe a 30 kOe), temperatura constante (50 K, 100 K, 200 K, 300 K).

La magnetización de una muestra se puede obtener, tomando la medida del momento magnético en función del campo magnético aplicado (H) o de la temperatura. En el último caso, puede hacer por medio de dos procedimientos:

- ✓ ZFC (Zero Field Cooling): La muestra se enfría hasta muy bajas temperaturas (50 K) en ausencia de campo magnético aplicado, y luego se aplica el campo externo

constante, midiendo el momento magnético mientras se aumenta la temperatura [48]. De esta manera, se congelan los momentos magnéticos en la muestra antes de aplicar el campo magnético externo e iniciar la medición.

- ✓ FC (Field Cooled): La muestra se encuentra en presencia de un campo magnético cuando es enfriada, tomando registros del momento magnético durante el enfriamiento [48].

El funcionamiento del VSM se fundamenta en la Ley de Faraday - Lenz, que dice que la fuerza electromagnética se genera en una bobina cuando existe una variación en el flujo a través de la misma [10]. La muestra que se va a analizar se ubica en uno de los extremos de una varilla portamuestra, situada en medio de dos bobinas de detección estacionaria; éstas generan un campo magnético perpendicular a la muestra a partir de una fuente de voltaje de corriente DC [54]. El otro extremo de la varilla se conecta a un transductor electromecánico que genera el movimiento vibratorio de la muestra, el cual usa un controlador PID (Proportional Integral Derivative) que facilita encontrar la amplitud de la vibración a un valor determinado. Cuando la muestra oscila de forma periódica desplazándose en el eje z, los momentos magnéticos inducen un voltaje en dichas bobinas. La caracterización magnética de la muestra se origina de la medida del voltaje a partir de la expresión [54]

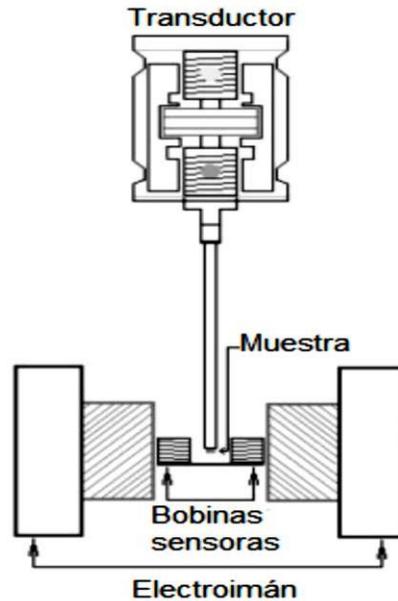
$$V = -NS \left(\frac{dB}{dt} \right) = -NS \frac{d \left(\frac{B}{\text{ext}} + g(t)\mu \right)}{dt} \quad (20)$$

donde: $g(t)$ representa la función de posición de la muestra; N , es el número de espiras; S es el área transversal de la muestra; μ representa el momento magnético; B_{ext} es el campo magnético aplicado. La expresión $-NS \frac{dg}{dt}$ es una constante asociada a la geometría de las bobinas y a la señal que genera la vibración de la muestra, que es característica del magnetómetro. Así, el voltaje inducido en las bobinas sensoriales es proporcional de forma directa al momento magnético de la muestra, el cual está relacionado con la magnetización (M), y con la masa (o el volumen) del material de la forma [55].

$$M = \frac{\mu}{m} ; V = kmM ; M = \frac{V}{Km} \quad (21)$$

Para obtener la magnetización es necesario conocer la masa (o volumen) de la muestra y la constante de calibración del VSM, que sólo depende de la geometría de las bobinas y de su vibración [55].

Figura 2-9. Esquema del montaje de un Magnetómetro de Muestra Vibrante [55].



En la figura 2.9, se muestra un esquema del montaje del VSM, en donde el electroimán, genera un campo magnético constante en el interior. El transductor hace vibrar la muestra con respecto al centro de las bobinas sensoras que perciben el cambio de flujo magnético generado por la vibración. Las bobinas producen una señal que es proporcional a la magnetización de la muestra [55].

2.6 Técnica de Caracterización Eléctrica

Las medidas de transporte eléctrico se basan en el estudio de los diferentes mecanismos tanto de polarización como de conducción, los cuales dependen de las excitaciones externas de tipo mecánicas, térmicas o mediante un campo eléctrico [8]. Los equipos usados en las diferentes mediciones dependen de las propiedades eléctricas que se van a estudiar; por ejemplo, la existencia o no de las diferentes órdenes eléctricas como conductividad, resistividad, entre otras. Las medidas se efectuaron a través de la técnica de placas paralelas, con el uso de un electrodo recubierto de oro o plata, colocados en la superficie de los lados opuestos de mayor área superficial de la muestra [8].

2.6.1. Resistividad DC (Curvas de R-T y V – I)

Las medidas de V – I a temperatura ambiente y R-T se tomaron con el electrómetro DC, Keithley – 6517 A, para respuestas resistivas con un rango de 2 kΩ a 200 TΩ, (aplica voltaje y mide corriente). Cuando se obtienen respuestas inferiores a 2 kΩ, las mediciones se efectúan con equipos de marca Keithley acoplados (nanovoltímetro modelo 2182 A, y una fuente de corriente AC – DC de modelo 6221). A estos equipos se les acopla un portamuestras con contactos de plata recubiertos de oro para evitar la oxidación de la plata, la cual tiene una resistividad mayor y puede llegar a aislar la medida y generar las contribuciones externas a la respuesta reportada. El equipo de medición se complementa con un sistema criogénico (Janis modelo VPF- 475), que en su interior posee un porta muestras y se conecta a un controlador de temperatura Lake Shore (modelo 332) [8].

Las medidas de V-I, se tomaron a temperatura ambiente y en vacío. Las medidas, de R-T, en vacío y en función de la temperatura, con una rata de 2 K/min. En el electrómetro, se aplica una diferencia de potencial V a la muestra que va entre 0 y 400 V, el cual varía según la configuración de la medición, y se obtiene una corriente i en el material, cuya constante de proporcionalidad es la resistencia R que se opone al flujo de corriente de transporte a través del material, de acuerdo a la expresión $V = RI$. La resistividad DC, se calcula a partir de la medida directa de la resistividad volumétrica, siguiendo la expresión [8]

$$\rho = \frac{A}{d} R \quad (22)$$

donde A representa el área específica de contacto entre los electrodos depositados y la muestra, R es la resistencia volumétrica y d es el espesor medio de la muestra [8].

Cuando se utiliza una fuente de corriente y el nanovoltímetro, la variable independiente es la corriente debido a que se aplica al sistema electrodo - muestra - electrodo, una corriente i que va desde 2 nA hasta 100 mA, y se mide la diferencia de potencial [8].

3. Resultados y análisis

El material $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$ objeto de estudio en este trabajo se obtuvo a una temperatura de sinterización de 1250 °C, con un rango de presión de 509.64 MPa, un diámetro de la muestra de 7.00 ± 0.05 mm, y un espesor de 1.5 ± 0.05 mm. Siguiendo el proceso de síntesis mencionado en la sección 3.1 del presente trabajo, se utilizaron los óxidos precursores con sus respectivas purezas, masa molecular y densidad, especificados en la tabla 3.1, donde, además, se observan las proporciones estequiométricas calculadas para la síntesis de la muestra.

Tabla 3-1. Óxidos precursores utilizados en este trabajo.

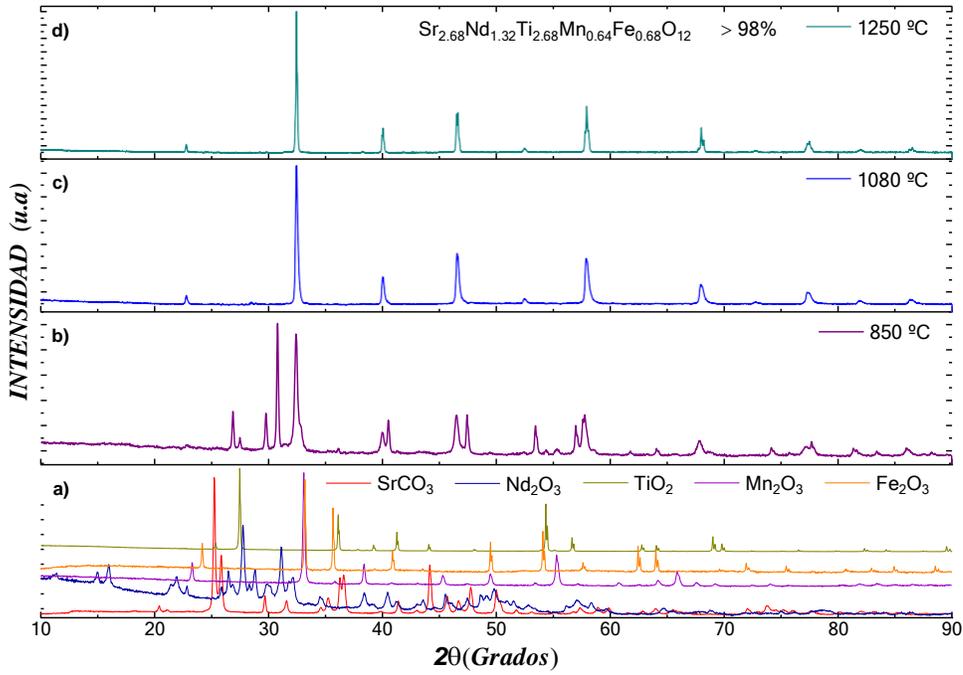
Reactivo	Masa Molecular (g/mol)	Pureza (%)	Densidad (g/cm ³)	Masa Usada (g)
SrCO ₃	147.63	99.00	3.5	0,0910
Nd ₂ O ₃	336.48	99.99	7.24	0.2055
TiO ₂	79.866	99.80	4.23	0.0488
Mn ₂ O ₃	157.8743	99.99	4.5	0.0964
Fe ₂ O ₃	159.69	99.50	5.24	0.0980

El material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, presenta una coincidencia con el cálculo realizado del factor de tolerancia de Goldschmidt, con un valor de $r = 0.84$, característico de una estructura ortorrómbica, mencionado en la sección 1.5 del Factor de Tolerancia ($0.71 < r \leq 0.92$).

3.1 Análisis Estructural

En la figura 3.1 es presentado el cambio en los patrones de difracción para el material $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, desde los óxidos precursores (3.1a) hasta lograr la fase cristalográfica mayoritaria luego de tratamientos térmicos a 850 °C, 1080 °C y 1250 °C.

Figura 3-1. Variación estructural en el transcurso del tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, a 1250°C .

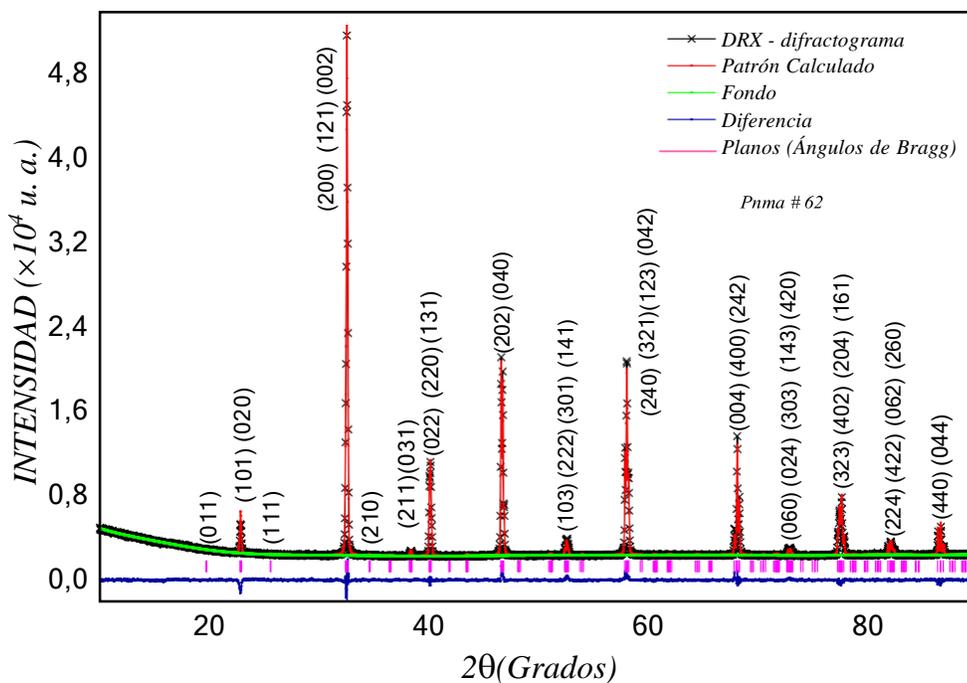


Durante el proceso se observa una evolución en la formación de una fase cristalina a partir de las cinco iniciales, pertenecientes a los óxidos precursores. Luego del primer tratamiento térmico (de calcinación) a 850°C , apareció el pico característico de las perovskitas en $2\theta = 32.3^\circ$, así como la formación de otras fases ternarias con picos inesperados en $2\theta = 29.0^\circ$ y $2\theta = 31.1^\circ$, entre otros. Después del tratamiento de sinterización a 1080°C , apareció la fase mayoritaria esperada para el material propuesto $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, la cual mejoró, con un angostamiento de los picos que denota aumento en el tamaño de los granos cuando se aplicó la post-sinterización a 1250°C .

El refinamiento de tipo Rietveld efectuado, siguiendo las directrices especificadas en la sección 2.2.2, es ejemplificado en la figura 3-2. El análisis fue efectuado a través de la comparación de los datos experimentales con un patrón teórico generado en el código GSAS [70], a partir de las predicciones realizadas mediante Spuds (ver sección 2). En la figura puede verse el buen ajuste tanto en posiciones angulares 2θ como en intensidad para todos los picos correspondientes a los planos reflectores indexados. En la figura, los

símbolos representan los datos experimentales, la línea de color rojo es el patrón teórico refinado, la línea de color negro con la terna de números (hkl) representa los índices de Miller, que identifican la posición y orientación de cada plano respecto a los ejes cristalográficos, la línea de color verde es el fondo o Background, y la diferencia entre el patrón teórico y experimental está representada por una línea de color azul y la ubicación de los planos de reflexión (ángulos de Bragg) de la fase refinada se establece mediante las líneas de color rosado.

Figura 3-2. Patrón de Difracción de Rayos X (DRX) del $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, y refinamiento Rietveld mediante el software GSAS



El resultado revela que la fase mayoritaria (>98%) corresponde a una estructura ortorrómbica de tipo perovskita compleja, perteneciente al grupo espacial Pnma (#62). La notación Pnma del grupo espacial, representa una estructura cristalina primitiva (P), un plano de deslizamiento (n) perpendicular al eje x, un plano de simetría (m) perpendicular al eje y, así como un plano de deslizamiento (a) perpendicular al eje z [8]. Los parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento, las posiciones atómicas y factores de confianza del refinamiento son presentados en la tabla 3-2.

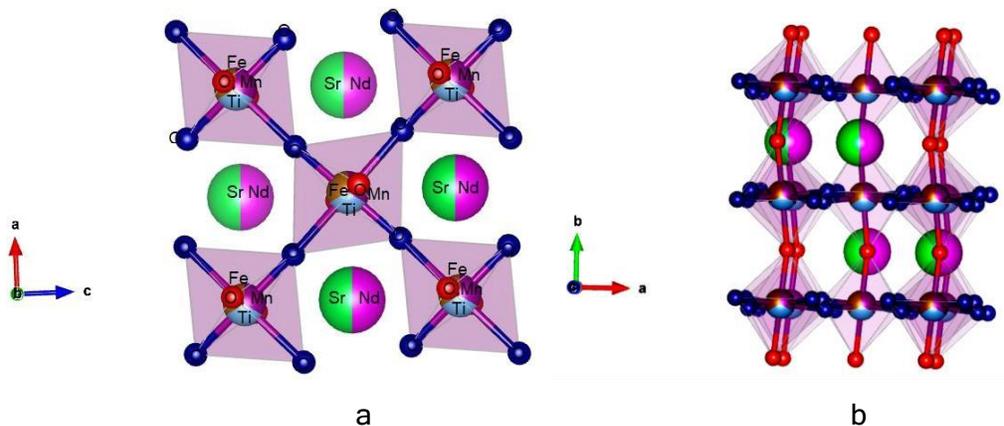
Tabla 3-2: Parámetros de celda unitaria, posiciones atómicas y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.

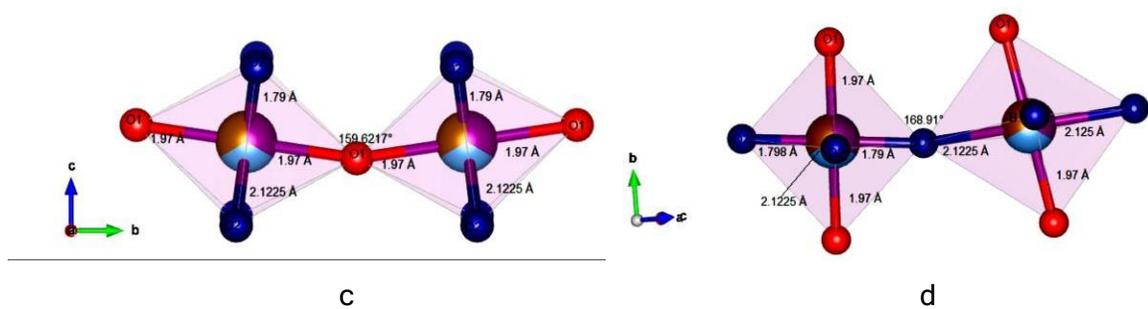
Parámetros de Red				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial
5.5093(1)	7.7822(1)	5.5284(1)	Pnma	# 62
α (°)	β (°)	γ (°)	DRX- Densidad (g/cm ³)	Sistema Cristalino
90	90	90	5.74	Ortorrómbico

Posiciones Atómicas			
Elemento	X	Y	Z
Sr, Nd	-0.0007(8)	0.2500	0.4996(8)
Mn, Ti, Fe	0.0000	0.0000	0.0000
O ₁	0.5354(34)	0.2500	0.5525(23)
O ₂	0.2224(27)	0.02321(15)	-0.7642(35)

Átomo	Sitio de Wyckoff	Sitio de simetría	Factores de confianza
Sr, Nd	4c	m (010)	$\chi^2 = 2.362$ $R(F^2) = 5.62 \%$ $R_p = 1.91 \%$ $R_{wp} = 2.82 \%$
Mn, Ti, Fe	4a	-1	
O ₁	4c	m (010)	
O ₂	8d	1	

A partir de los datos de la tabla 3-2 y usando el código VESTA [71], es posible crear una aproximación que ejemplifica la distribución atómica dentro de la estructura del material, conforme se muestra en la figura 3-3.

Figura 3-3: Estructura alcanzada de los datos extraídos del refinamiento Rietveld. En a y b, se observan los octaedros en los planos a-c y b-a. En c y d se observan los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas.



La estructura ortorrómbica del material cerámico de tipo perovskita compleja $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, se caracteriza por distorsiones de los octaedros MnO_6 , TiO_6 , FeO_6 , identificadas mediante la notación de Glazer $a^+b^-b^-$ [72], indicando que los octaedros giran en antifase a lo largo de los ejes cristalográficos b y c, mientras lo hacen en fase a lo largo del eje cristalográfico a. En las figuras 3-3a y 3-3b se pueden visualizar las inclinaciones de los octaedros en fase a lo largo del eje cristalográfico a, mientras que en 3-3c y 3-3d se observan inclinaciones octaédricas en antifase a lo largo de los ejes b y c, respectivamente. Los efectos de inclinación octaédrica están asociados a las diferencias de las distancias interatómicas a lo largo de los tres subejes octaédricos, conforme puede apreciarse en las figuras 3-3c y 3-3d.

Por otro lado, en la figura 3-3 se puede diferenciar entre los cationes que ocupan las posiciones A (Nd, Sr) y también entre los cationes que ocupan las posiciones B (Fe, Ti, Mn) de la perovskita genérica $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-x-y}\text{B}'_y\text{B}''_y\text{O}_3$ [57], que para efectos de simplicidad en los cálculos, aquí se presenta amplificada cuatro veces. Las posiciones de Wyckoff mostradas en la tabla 3-2, determinan los sitios de los aniones y los cationes en la celda, con una notación con las letras minúsculas a, c y d, las cuales establecen los puntos coordenados de la celda correspondientes a los grupos de simetría que son subgrupos del Pnma . El número que acompaña la letra de Wyckoff representa la multiplicidad de la posición de Wyckoff [15].

Esta estructura presenta ocho átomos de oxígeno situados en el plano a-c, correspondientes a la posición de Wyckoff 8d, y los otros cuatro átomos de oxígeno, a lo largo del eje b, en la posición de Wyckoff 4c. Estas divisiones de oxígeno corresponden a una transición estructural de la fase cúbica Pmm a la fase ortorrómbica (Pnma , ya que en

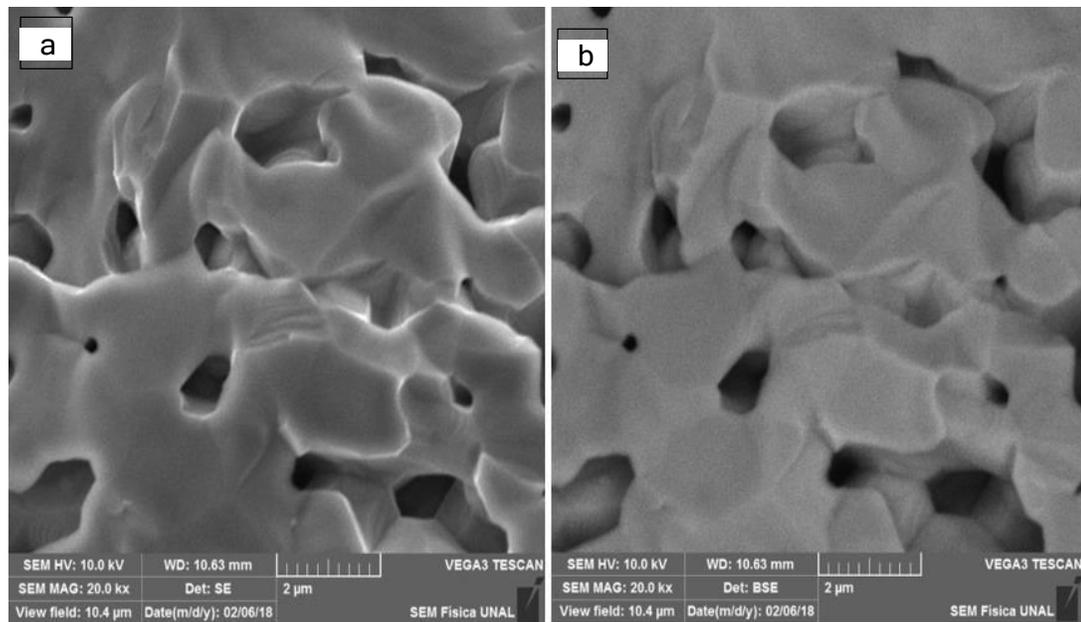
la fase cúbica solo es necesario una posición de Wyckoff para describir al oxígeno en la estructura [15].

3.2 Caracterización morfológica y microestructural

Como parte de la caracterización morfológica se obtuvieron imágenes SEM de electrones secundarios y retrodispersados, con tomas de varias muestras para las magnificaciones 5 Kx, 10 Kx y 20 Kx, bajo la aplicación de una diferencia de potencial de 10 kV. En las figuras 3-4 y 3-5 se ejemplifican estos resultados. Las imágenes para electrones retrodispersados revelan una sola escala de grises, sugiriendo una única fase composicional, asociada a una fase cristalográfica pura, o mayoritaria, del material cerámico, en concordancia con el análisis estructural del material efectuado en la sección 3.1.

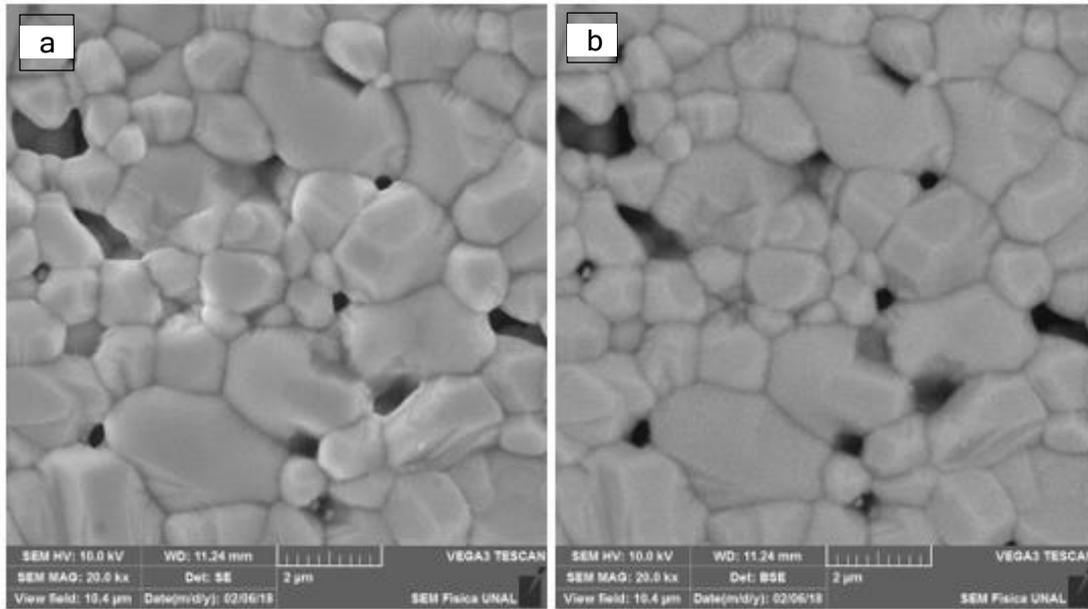
En la figura 3-4, se muestra una micrografía del interior del material para una muestra fracturada, con una magnificación de 20 Kx. Además de la homogeneidad que evidencia la síntesis de un compuesto de fase única, se observa un alto grado de difusividad intergranular no exento de porosidad (al menos en la superficie). Debido a esta alta difusión, entre los granos se observa la formación de cuellos tan anchos como la propia dimensión granular, denotando un excelente proceso de sinterización.

Figura 3-4. Micrografías (SEM) con una magnificación de 20.0 kx del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, tomadas mediante electrones secundarios (a) y electrones retro dispersados (b).



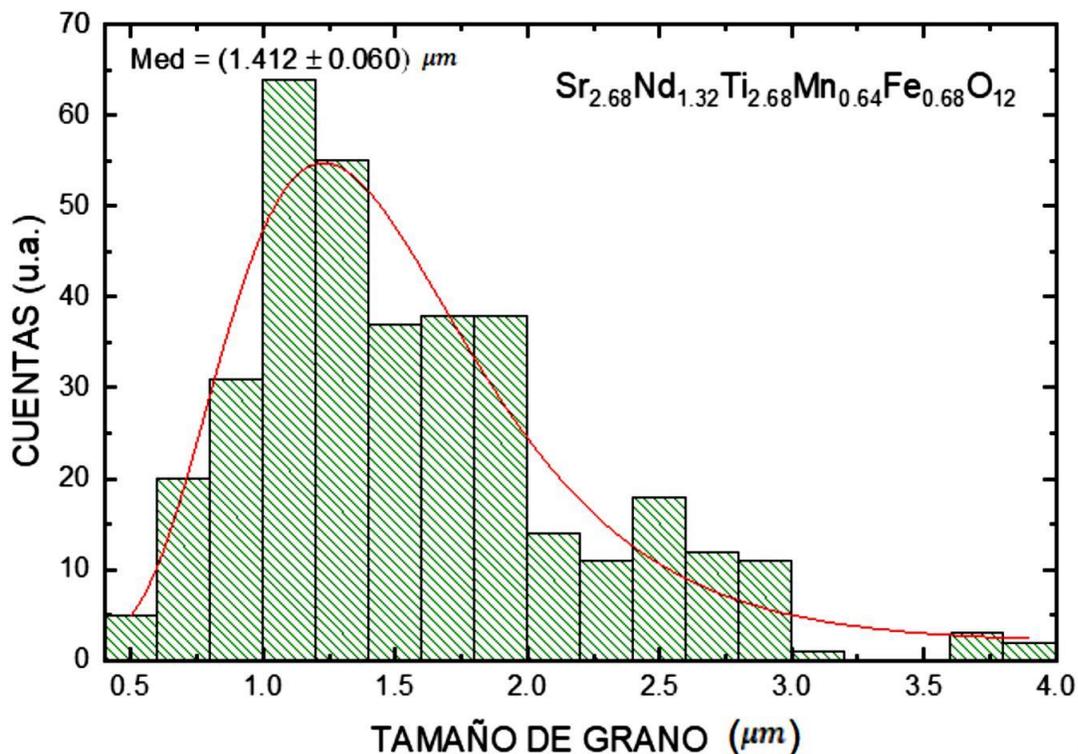
Por otro lado, en la figura 3-5 son presentadas micrografías correspondientes a la superficie de la muestra. Es posible observar, granos de diferentes tamaños y formas con bordes definidos, sin tanta interdifusividad como en el interior. Entretanto, la homogeneidad composicional permanece y se manifiesta en un único nivel de gris para toda el área de la imagen. La porosidad establecida al comparar el área de los poros en la imagen con el área de toda la micrografía es de aproximadamente 6%.

Figura 3-5. Micrografías (SEM) con una magnificación de 20.0 kx del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, tomadas mediante electrones secundarios (a) y electrones retro dispersados (b).



El análisis de tamaño de grano efectuado sobre la imagen de la figura 3-5 por medio del código ImageJ permitió la elaboración del histograma presentado en la figura 3.6. Éste revela que el material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, está formado por granos fuertemente acoplados, de tamaños variados que oscilan entre $0.5 \mu\text{m}$ y $4 \mu\text{m}$.

Figura 3-6. Tamaño de grano promedio del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.



El valor promedio extraído de la figura 3-6 es de 1.412 ± 0.060 . El valor promedio de orden micrométrico se relaciona con el buen proceso de post-sinterización, que se efectuó a una temperatura suficientemente alta. Entretanto la gran interdifusividad interior sugiere que una temperatura ligeramente mayor pudo llevar la muestra al límite cercano a la fusión, por lo cual, para esta familia de materiales se recomienda usar como máxima temperatura de síntesis $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Con base en el refinamiento que se le realizó al material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, se puede calcular el tamaño del cristalito del material, con ayuda del software GSAS y la interfaz EXPGUI [73]. Cuando se realizan los cálculos para el ajuste de perfil del patrón experimental y el teórico, se aplica el coeficiente X y la función pseudo-Voigt que considera el cono de Debye Scherrer para un ángulo de dispersión de 2θ y una rendija con altura conocida, dando una buena aproximación en los efectos de simetría de reflexión causada por la divergencia axial [9]. Así, la expresión utilizada, para calcular el tamaño del cristalito, está definida como

$$p = \frac{1.8 \times 10^4 K \lambda}{\pi X} \tag{23}$$

donde K representa la constante de Scherrer, factor adimensional con un valor aproximado de 0.9, la longitud de onda de la radiación utilizada es representada por $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$ y X es el coeficiente Lorentziano que permite calcular la contribución del tamaño de la partícula [55]. El software GSAS permite establecer el tamaño del cristalito paralelo y perpendicular [9], cuyas expresiones matemáticas están dadas de la siguiente forma

$$p_{\parallel} = \frac{1.8 \times 10^4 K}{\pi(Lx + P_{\text{tec}})} \quad (24)$$

$$p_{\perp} = \frac{1.8 \times 10^4 K \lambda}{\pi Lx} \quad (25)$$

A partir de estas expresiones se calcula el tamaño del cristalito del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, obteniendo los datos presentados en la tabla 3-3.

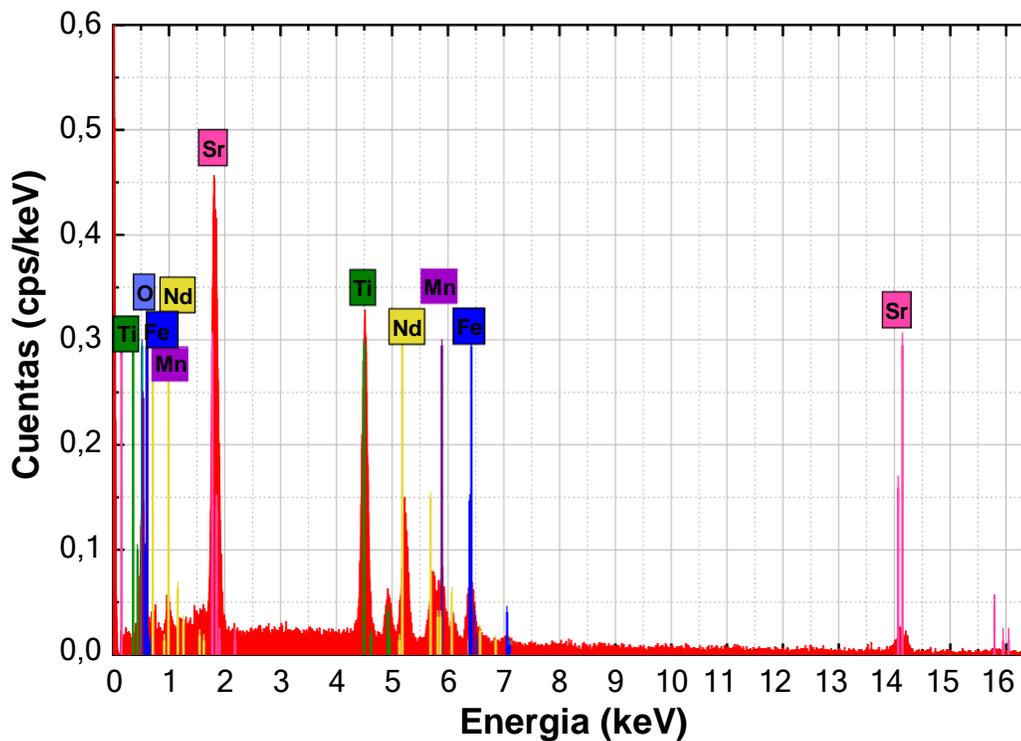
Tabla 3-3. Tamaño medio de cristalito calculado del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.

Material	p_{\parallel} [nm]	p_{\perp} [nm]	\bar{p} [nm]
$\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$	34.01±0.01	25.47±0.01	29.74±0.02

3.3 Análisis Composicional

Conforme se mencionó en la sección 2.3, el análisis composicional semicuantitativo se realizó mediante la técnica EDS. Mediante el uso de la microsonda (cañón Bruker) acoplada al SEM se procedió a hacer incidir rayos X sobre diversas áreas de la muestra de $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, obteniendo espectros como el presentado en la figura 3-7. En primera instancia, puede afirmarse que el material no evidencia átomos de elementos diferentes a aquellos esperados a partir de la estequiometría dada por su fórmula química.

Figura 3-7. Espectro de energía obtenido por la técnica EDS, para la muestra $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.



Por otro lado, en el espectro aparecen claramente dos picos para cada uno de los elementos composicionales (excepto para el oxígeno), los cuales se asocian a las transiciones mostradas en la tabla 3-4.

Tabla 3-4. Transiciones electrónicas relativas a los picos composicionales mostrados en el espectro de la figura 3-7 para el material $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.

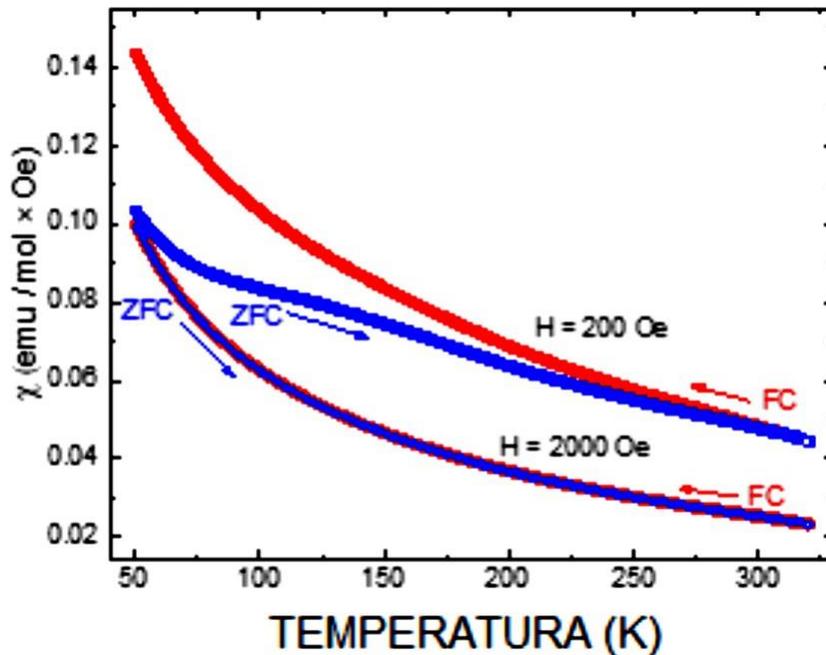
Elemento	Sr	Nd	Ti	Mn	Fe	O
L_{α} (keV)	1.806	5.229	0.452	0.637	0.705	
K_{α} (keV)	14.140		4.508	5.894	6.398	0.525
M (keV)		0.978				

3.4 Respuesta Magnética

Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales, son el resultado de la interacción entre el campo magnético aplicado y los momentos electrónicos de los átomos que lo constituyen [58]. En la figura 3-8, se muestran las medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, para los campos magnéticos aplicados 200 Oe y

2000 Oe. Para el primero, se observa un recorrido diferente de las curvas entre los procedimientos ZFC y FC, apareciendo un claro efecto de irreversibilidad magnética.

Figura 3-8. Susceptibilidad en función de la temperatura, debido a la aplicación de campo magnético aplicado de 200 Oe y 2000 Oe sobre el material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.

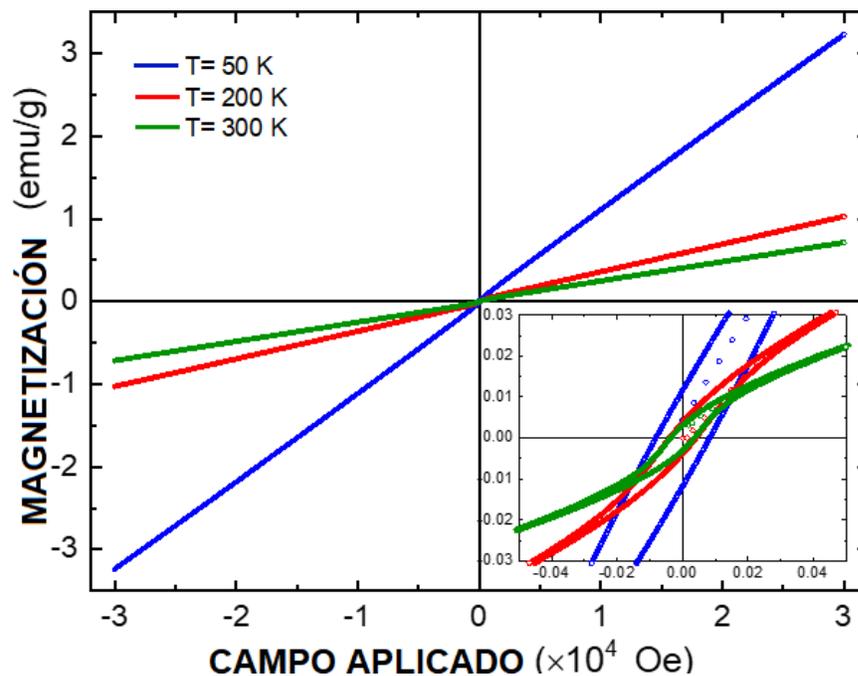


Este efecto está asociado al desorden catiónico debido a las sustituciones composicionales efectuadas, en razón de las cuales resulta difícil que los momentos magnéticos establezcan ordenamientos de largo alcance a lo largo de la red cristalina del material. Por esta razón, al enfriar en ausencia de campo, los momentos magnéticos son congelados, dificultando su respuesta a la aplicación del campo a bajas temperaturas. Al aumentar la temperatura, no todos ellos responden a la aplicación del campo externo o no alcanzan a orientarse totalmente. Por otro lado, en el procedimiento FC, el material es enfriado en presencia de campo aplicado, por lo cual todos los momentos disponibles tienden a responder, ordenándose y contribuyendo a la susceptibilidad con valores más altos que en la medición ZFC. Al aumentar el valor del campo externo, para el caso de 2000 Oe, el campo es suficientemente fuerte para hacer, que aun estando congelado el sistema de espines, éste responda a la aplicación del campo externo, por lo cual para los

dos procedimientos la curva de respuesta en la susceptibilidad magnética es prácticamente la misma.

Una característica relevante tiene que ver con el valor finito en la magnetización aún a altas temperaturas, sugiriendo que la temperatura de ordenamiento magnético tiene lugar para valores superiores a la temperatura ambiente. Con el fin de corroborar esta inferencia, fueron efectuadas las mediciones de magnetización en función de la intensidad de campo aplicado que se muestran en la figura 3-9. En ésta son presentadas curvas isotermas a 50 K, 200 K y 300 K.

Figura 3-9. Magnetización en función del campo aplicado para el material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, con valores de temperatura de 50 K, 200 K y 300 K.



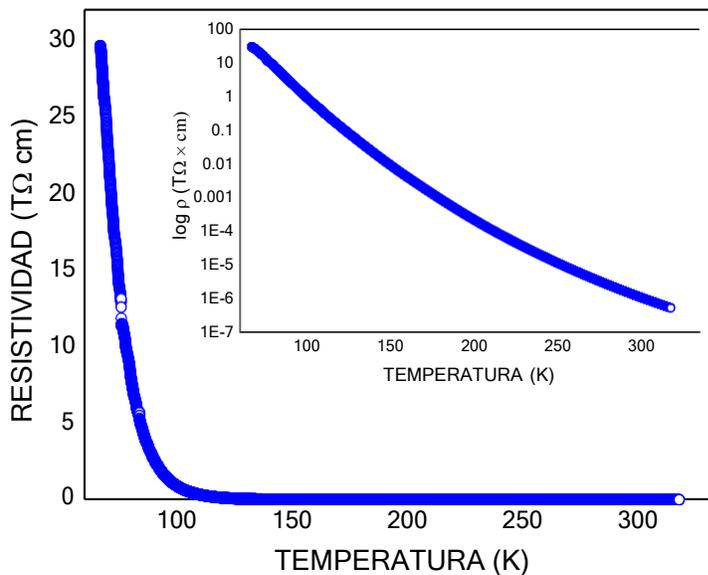
En la figura 3-9 se observan aparentes respuestas lineales de la magnetización con el campo aplicado, sugiriendo una respuesta de tipo paramagnético para las tres temperaturas a las cuales se efectuaron las mediciones. Sin embargo, la amplificación del régimen de bajos campos aplicados, mostrado en el recuadro de la figura, evidencia un comportamiento histerético característico de ordenamiento ferromagnético débil. Los valores de campo coercitivo son bajos, con valores de 101.4 ± 0.2 Oe para curvas obtenidas a $T=50$ K, 63.6 ± 0.2 Oe para $T=200$ K y 49.8 ± 0.2 Oe para $T=300$ K, por lo cual el material

puede clasificarse como un ferromagneto blando. Este tipo de ordenamiento tiene aplicabilidad en dispositivos donde se requiera modificar la orientación de momentos magnéticos con poco campo aplicado, como en lectores de medios magnéticos [74].

3.5 Mediciones Eléctricas

Las mediciones de resistividad en función de la temperatura del material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$ en el régimen entre 50 K y 320 K son ejemplificadas en la figura 3-10.

Figura 3-10. Resistividad en función de la temperatura para la muestra $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, (En el recuadro se representa la no linealización con aplicación del logaritmo de la temperatura o de su inverso),



En la figura 3-10 se observa que, a bajas temperaturas la resistividad presenta valores característicos de un material con tendencia aislante. Entretanto, en el régimen $50 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, la disminución en la resistividad es abrupta con el incremento de la temperatura, adoptando una tendencia decreciente suave en el rango $100 \text{ K} < T < 320 \text{ K}$. El cambio dramático entre estos dos regímenes de temperatura impide la posibilidad de linealización a través del logaritmo, debido a que el comportamiento no es típicamente Arrhenius. Este tipo de cambio ha sido observado en materiales de tipo termistor [65].

El análisis eléctrico del material fue efectuado teniendo en cuenta el hopping de Rango Variable [59], el cual relaciona los procesos de transporte que se presentan con un grado de desorden grande y el sistema se halla en fase crítica de cambio de estados de aislante a semiconductor. En los estudios de hopping, los estados propios localizados de los electrones y fonones de sistemas desordenados son considerados aunque en los sólidos convencionales este comportamiento no se aprecia debido a la simetría de traslación [59]. La relación entre la conductividad y la temperatura sigue la ecuación de Mott

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1-p} \exp\left[-\left(\frac{T}{T_0}\right)^p\right] \quad (26)$$

De modo que la energía media de hopping está dada por

$$\Delta = \frac{3}{4\pi N(E_F)R^3} \quad (27)$$

donde $N(E_F)$ corresponde a la variación lenta de la densidad de estados en proximidad del nivel de Fermi. Según Mott, el valor correspondiente a p es de $\frac{1}{4}$ para sistemas tres dimensionales, en la forma $p = \frac{1}{d+1}$ y T_0 es la temperatura característica de Mott. La

energía media de hopping $E_{hopp}(T)$, y la distancia media de hopping $R_{hopp}(T)$, se obtienen a partir de las expresiones [60]

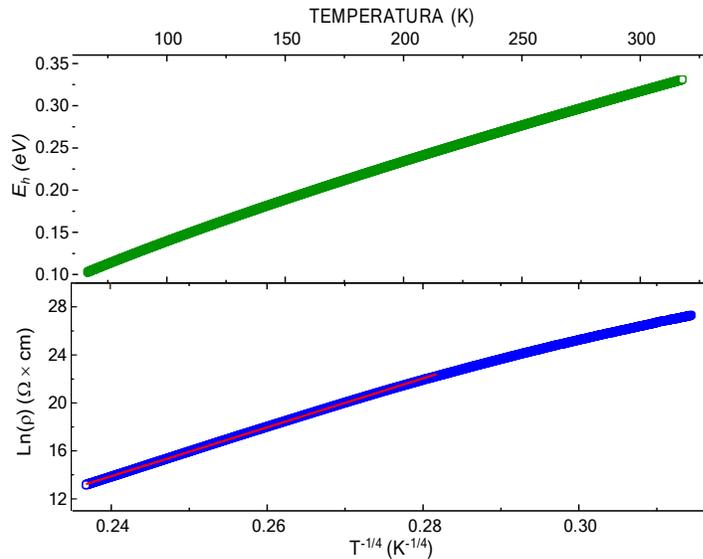
$$T = \frac{18}{K N(E_F) a^3(N)} \quad (28)$$

$$R_{hopp}(T) = \frac{3}{8} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{4}} a \quad (29)$$

$$E_{hopp}(T) = \frac{1}{4} K T^{\frac{3}{4}} (T_0)^{\frac{1}{4}} \quad (30)$$

En las ecuaciones anteriores, K representa la constante de Boltzmann y a es la longitud de localización. El modelo de hopping de rango variable de Mott describe la conducción, donde la oposición al flujo eléctrico da una idea de qué tanto se opone el material al transporte de carga eléctrica. El ajuste al modelo de rango variable es presentado en la figura 3-11.

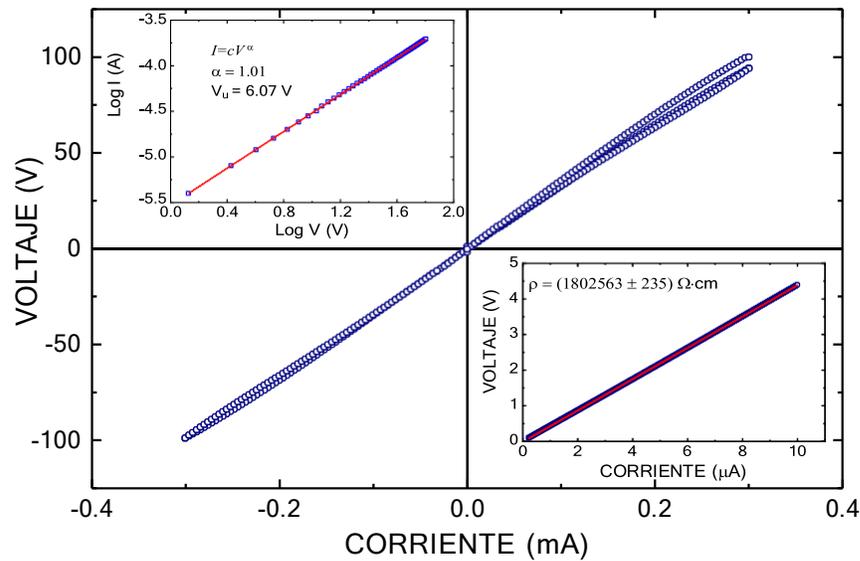
Figura 3-11. Ajuste de la resistividad eléctrica al modelo de hopping de rango variable de Mott.



El comportamiento de la resistividad puede ser una consecuencia del desorden presentado en la cantidad de elementos que están ubicados en los sitios de los cationes A y B, debido a los portadores de carga del material. Calculando el rango de hopping mediante la ecuación 29, si la temperatura decrece, el número de fonones y su energía también decrece, lo que nos indica que la probabilidad de que un electrón realice un salto energético de un estado a otro puede ser menos favorable, debido a que los portadores realizan saltos a grandes distancias para la búsqueda de sitios energéticamente más cercanos. El ajuste al modelo de hopping de rango variable proporciona los valores $\rho_0 = 5.5677 \times 10^{-16} \Omega \text{ cm}$ y $T_0 = 1.7367 \times 10^9 \text{ K}$, así como un aumento en la energía de hopping entre los valores de 0.10 eV hasta 0.35 eV, para las temperaturas en el régimen 50 K y 320 K.

Los resultados de medición de la característica de voltaje-corriente a temperatura ambiente son mostrados en la figura 3-12, donde se observa un comportamiento ligeramente no lineal, con una tendencia de la corriente $I=cV^\alpha$, con $\alpha=1.01$, con una resistencia dada por $1/c$.

Figura 3-12. Diferencia de potencial en función de la corriente con ajuste del parámetro de no - linealidad (recuadro superior izquierdo), y el ajuste de la resistividad para pequeños valores de corriente (recuadro inferior derecho), de la muestra $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.



A partir del ajuste y de las dimensiones de la muestra, se encontró una resistividad eléctrica de alrededor de $1.8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, que es del orden de los materiales semiconductores. Como se mostró anteriormente, el cambio significativo de la resistividad en función de la variación de la temperatura se sugirió como típico de materiales termistores, lo cual se ajusta a lo no linealidad observada en las curvas V-I.

Los termistores del inglés thermistor (Thermally Sensitive Thermistor), son dispositivos basados en semiconductores y no en conductores, fabricados de un semiconductor de óxido de metal, que miden las variaciones de la temperatura en función del cambio de la resistencia [61] [62]. Su fundamento, es la dependencia de la resistividad de los semiconductores con la temperatura, ya que ésta varía de acuerdo a los portadores libres, de forma directamente proporcional, reduciendo la resistencia del material. Estos dispositivos tienen aplicaciones en la medición de temperaturas por calentamiento externo, termostatos digitales. En el monitoreo de la temperatura de un motor, no son lineales, se calientan o auto calientan con una sensibilidad muy grande a bajas temperaturas, donde la resistividad cambia abruptamente, y son menos sensibles cuando la temperatura aumenta, porque en ese régimen la resistividad varía lentamente [63].

Este resultado se comparó con la dependencia de la corriente en función de la diferencia de potencial en un cerámico comercial con resistencias comerciales de $10 \text{ M}\Omega$ y $464 \text{ K}\Omega$ [8]. Se observó un comportamiento ligeramente no lineal, similar al que se obtuvo con el material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, y con un ajuste logarítmico de la curva,

se evidenció el valor del coeficiente de no linealidad $\alpha = 1.01$ y un valor de la resistividad eléctrica con un desvío de apenas 1% con respecto al encontrado para el material bajo estudio.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

- El material cerámico objeto de estudio, con fórmula estequiométrica, $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$, fue sintetizado por medio del método de reacción de estado sólido a partir de óxidos precursores comerciales, efectuando seguimiento al avance del proceso de obtención de fase estructural mayoritaria a través de difracción de rayos X.
- La caracterización estructural del material fue efectuada a través difracción de rayos X con posterior análisis de refinamiento Rietveld de los datos experimentales obtenidos, mediante el cálculo se estableció que éste cristaliza en una estructura ortorrómbica de tipo perovskita compleja, perteneciente al grupo espacial $Pnma$ (#62). Además, se determinó que la celda unidad contiene distorsiones octaédricas definidas a través de la notación a^+b^- , identificadas como inclinaciones en fase a lo largo del eje cristalográfico a y fuera de fase a lo largo de los ejes b y c de la estructura ortorrómbica.
- Las imágenes de microscopía electrónica de barrido procedentes de electrones secundarios revelaron la formación de entidades granulares fuertemente difundidas en el interior de la muestra y una estructura fuertemente granular en la superficie, con fronteras de grano bien definidas y tamaño medio de $1.412 \pm 0.060 \mu\text{m}$. Las micrografías procedentes del detector de electrones retrodispersados revela un nivel de gris uniforme para todos los granos, sugiriendo una única composición química del material. El complemento de la caracterización microestructural a través del análisis Scherrer a partir de la anchura a la altura media de los picos de difracción de rayos X reveló el crecimiento de cristalitos de tamaño medio $29.74 \pm 0.02 \text{ nm}$. Por lo anterior, se infiere la formación de granos policristalinos

conformados por hasta 47 cristalitos (en promedio), cada uno de ellos conteniendo un promedio de entre 38 y 53 celdas unitarias.

- El análisis del espectro dispersión de energía de rayos X por electrones mostró ausencia de impurezas y de fases espurias en el material, evidenciándose únicamente átomos de elementos químicos esperados a partir de la estequiometría específica $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$.
- Las curvas de susceptibilidad magnética medidas mediante los procedimientos ZFC y FC revelan un comportamiento de ordenamiento magnético entre momentos sin correlación de largo alcance, de tipo ferromagnético amorfo, con una respuesta irreversible a bajos campos (200 Oe) debido al desorden catiónico incluido como parte de las sustituciones composicionales. Entretanto, no fue posible establecer el valor de la temperatura de irreversibilidad porque ésta tiene lugar en regímenes superiores a la temperatura ambiente, así como se espera también un alto valor de la temperatura de Curie característica de la transición entre los estados ferromagnético y paramagnético. Por otro lado, las curvas de magnetización revelaron histéresis de tipo ferromagnético blando, con campos coercitivos de apenas algunas decenas de Oe.
- La resistividad eléctrica en función de la temperatura ajustó a un comportamiento de tipo hopping de rango variable de Mott, fuertemente influenciado por la distribución microestructural del material. Por otro lado, el análisis de las curvas de voltaje-corriente mostró una característica ligeramente no lineal, tipificada como de tipo termistor, que es un tipo de semiconductor útil en diversas aplicaciones tecnológicas.
- Finalmente, con base en los resultados del trabajo, puede clasificarse el material cerámico $\text{Sr}_{2.68}\text{Nd}_{1.32}\text{Ti}_{2.68}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_{12}$ como una perovskita compleja de tipo ferromagnético-semiconductor (más explícitamente como un ferromagnéticoblando de tipo termistor).

4.2 Recomendaciones

Aplicar otros métodos de síntesis como pechini o combustión, para verificar la posibilidad de mejora de las propiedades físicas del material.

Realizar medidas de caracterización óptica, como reflectancia difusa, fotoluminiscencia y termoluminiscencia, así como mediciones de respuesta magnetorresistiva y efecto Hall, para especificar el tipo de aplicabilidad tecnológica del material.

Crear el material en forma de película delgada para intentar el desarrollo de dispositivos espintrónicos, como interfaces para transistores ferromagnéticos, por ejemplo.

Bibliografía

- [1] A. Quesada, J. Luis Costa-Krämer, J. F. Fernández, y M. Martín-González, «Semiconductores magnéticos diluidos: Materiales para la espintrónica Electrical Transport properties at organic-metal interfaces View project Magnetostriction in metallic glasses View project», 2007. [En línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/260184943>.
- [2] M. Santiago, L. E. Hernández, M. A. Flores, y F. Ruiz, «Estudio de la Manganita $\text{Eu}_x \text{Ca}_{1-x} \text{MnO}_3$ », 2008.
- [3] M. A. Etxezarreta, «Introducción a la Espintrónica», *Addi.ehu.es*, 2014, [En línea]. Disponible en: [https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/15210/Introducci%F3n a la espintr%F3nica-Miguel Astrain Etxezarreta.pdf;jsessionid=372FD65FA17DA7AE99A3697B285128D2?sequence=1](https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/15210/Introducci%F3n%20a%20la%20espintr%F3nica-Miguel%20Astrain%20Etxezarreta.pdf;jsessionid=372FD65FA17DA7AE99A3697B285128D2?sequence=1).
- [4] U. Qazi, S. Mehmood, Z. Ali, I. Khan, y I. Ahmad, «Electronic structure and magnetic properties of the perovskites SrTMO_3 (TM = Mn, Fe, Co, Tc, Ru, Rh, Re, Os and Ir)», *Phys. B Condens. Matter*, vol. 624, ene. 2022, doi: 10.1016/j.physb.2021.413361.
- [5] Q. Hu *et al.*, «Electrochemical and magnetic properties of perovskite type RMnO_3 (R = La, Nd, Sm, Eu) nanofibers», *J. Alloys Compd.*, vol. 872, ago. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159727.
- [6] T. Carrera de Doctorado en Ciencias Químicas Ing Química Diana Marcela Arciniegas Jaimes Director y R. E. Carbonio, «Estudio de nuevas Perovskitas $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$: Influencia de los cationes A y B sobre sus propiedades físicas y estructuras cristalinas y magnéticas», 2018.
- [7] R. M. Hazen, «Perovskites», *Sci. Am.*, vol. 258, n.º 6, pp. 74-80, 1988, doi: 10.1038/scientificamerican0688-74.
- [8] Javier Alonso Cuervo Farfán, «Producción y propiedades físicas de nuevas perovskitas complejas del tipo RAMOX (R=La, Nd, Sm, Eu; A=Sr, Bi; M= Ti, Mn,

- Fe)», *Prod. y propiedades físicas nuevas perovskitas complejas del tipo RAMOX* ($R=\text{La, Nd, Sm, Eu}$; $A=\text{Sr, Bi}$; $M=\text{Ti, Mn, Fe}$), vol. 1, 2021.
- [9] D. García Aljure, «Análisis estructural y electrónico de la perovskita doble compleja de $\text{LaBiFe}_2\text{O}_6$ », p. 12, 2016, [En línea]. Disponible en:
<http://bdigital.unal.edu.co/54828/1/dianamilenaaljuregarcia.2016.pdf>.
- [10] Mariana Ríos Naranjo, «Fabricación y Caracterización de peróvskitas tipo $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ con sustituciones metálicas», 2017.
- [11] Abdessamad FAIK, «Estudio de las estructuras cristalinas y de transiciones de fase en nuevos materiales de Wolframio ($\text{Sr}_2\text{M}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$) y de antimonio ($\text{A}_2\text{M}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_6$) con estruct», 2009.
- [12] Netzahualpille Hernández Navarro, «Materiales Tipo Perovskita $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ (Ln: Pr, Nd ; M: Co, Mn, Sc ; $x= 0 - 0.15$) para su potencial aplicación en memorias Magnetoeléctricas», 2012.
- [13] D. Saavedra, «Estudio de las Propiedades Estructurales y Magnéticas de Perovskitas Complejas $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ », 2018.
- [14] P. Kayser, G. Directores, J. Antonio, A. Alonso, y J. Sánchez Benítez, «Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura», Madrid, 2014.
- [15] K.Y. Bustos Garnicaa R. Cardonaa D.A. Landínez Télleza C.A. Parra Vargasb J. Roa-Rojasa, «Análisis cristalografico, morfológico, eléctrico, óptico y magnético del nuevo material $\text{Dy}_2\text{BiFeO}_6$ », *Análisis Cristal. morfológico, eléctrico, óptico y magnético del nuevo Mater. Dy2BiFeO6*, 2017.
- [16] X. Audrey y V. Moya, «Síntesis y estudio de las propiedades estructurales y magnéticas del estroncio-rutenato de tierra rara $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ », 2018.
- [17] M. W. Lufaso, «Perovskite Synthesis and Analysis Using», p. 269, 2002.
- [18] X. Martínez y D. I. Labalde, «magnéticas de óxidos multi-catiónicos con estructura», 2019.
- [19] M. Patricia y R. Sarmiento, «Determinación de la variación de los parámetros críticos del compuesto superconductor $\text{CaLaBaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.06, 0.12, 0.18, 0.24$)», 2013.
- [20] L. Prat Viñas y J. Calderer Cardona, *Dispositivos electrónicos y fotónicos : fundamentos*. 2003.
- [21] J. Jesús y M. Delgadillo, «Física de Semiconductores», pp. 1-7, 1948.
- [22] G. Tarrach, «Los Semiconductores y sus Aplicaciones», 2001.

- [23] E. G. Pineda Rojas, «Caracterización del semiconductor magnético diluido (ZnO) $_{1-x}$ (Fe $_{2}$ O $_{3}$) $_x$ », p. 90, 2015, [En línea]. Disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/49372/>.
- [24] Josias David Ramos Rivero, «Efecto Sobre Las Propiedades estructurales, Ópticas y Magnéticas del Dopaje con Cobalto en Nanopartículas de Óxido de Indio», *Tesis*, vol. 1, n.º 69, pp. 5-24, 1967.
- [25] L. E. Zamora, «Study of the magnetic semiconductor of the Fe-doped ZnO system obtained by mechanical alloy», *Rev. la Acad. Colomb. Ciencias Exactas, Fis. y Nat.*, vol. 44, n.º 172, pp. 716-728, sep. 2020, doi: 10.18257/RACCEFYN.1130.
- [26] V. Bilovol, *Estudio y producción de polvos de óxidos semiconductores magnéticos diluidos y desarrollo de un magnetómetro basado en el efecto Kerr*. 2010.
- [27] V. N. Gan, «Estudio teórico del ferromagnetismo en la superred (VN) $1/(GaN) 3$ », vol. 9, n.º 1, pp. 37-40, 2012.
- [28] M. Salamanca, «Propiedades ópticas-estructurales y morfológicas de aleaciones ternarias de Ga $_{1-x}$ AsMn $_x$ crecidas por sputtering.», p. 92, 2010.
- [29] P. Cnrs, «espintrónica: electrones, espines, ordenadores y teléfonos por Albert Fert», pp. 1-17, 1988.
- [30] V. Electronica, «Espintronica: principios basicos y aplicaciones», vol. 10, n.º 1, pp. 1-7, 2016.
- [31] A. R. Castaño, «Materia VI: Propiedades», pp. 1-17.
- [32] M. Sosa *et al.*, «Medición de la susceptibilidad magnética de sustancias líquidas en el laboratorio de física», *Rev. Mex. Fis. E*, vol. 52, n.º 2, pp. 111-115, 2006.
- [33] S. Santiago *et al.*, «Determinación Del Ciclo De Histéresis De Materiales Ferromagnéticos», p. 15, 2010.
- [34] Sagrario Martínez Montemayor, «Materiales magnéticos puros, compuestos e híbridos Su síntesis mediante un proceso de Pechini modificado y su caracterización magnética, estructural y morfológica», *Cent. Investig. en Química Apl. CIQA*, 2006.
- [35] A. D. E. Blas y D. E. L. Hoyo, «Modelización de la histéresis magnética y su aplicación al cálculo numérico en máquinas eléctricas Alfredo de Blas del Hoyo Barcelona-Soria Noviembre de 2005», 2005.
- [36] M. McElfresh, «QuantumDesign-Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements, Libro.pdf». .
- [37] A. Resoluci, «Diagramas de Fases de los Sistemas CU $_{2}$ CdI-zFezGeSe $_{4}$ y

- CU2CdI-zMozGeSe4».
- [38] H. L. Mancini, «Ciencia de los Materiales Wenceslao Gonz ´ ector Luis Mancini», n.º April 2016, 2012.
- [39] Jesús Gabino Puente Córdoba, «Síntesis y caracterización del Comportamiento Eléctrico de materiales híbridos magnéticos. Universidad Autónoma de Nuevo León Facultad de ingeniería mecánica y eléctrica división de estudios de posgrado», 2018.
- [40] MCKELVEY, «FÍSICA. Del Estado y de Semiconductores».
- [41] S. L. Kang, «SINTERING. Densification, Grain Growth & Microstructure», 1386.
- [42] D. Carmen, V. Escuela, y C. Maestr, «Producción y Caracterización del Sistema CaMn», vol. 3, pp. 1-97, 2016.
- [43] J. Morales-Aramburo y J. A. Puerta, «Physical basis of ionising radiation», *Rev. Colomb. Cardiol.*, vol. 27, pp. 32-40, 2020, doi: 10.1016/j.rccar.2020.01.007.
- [44] R. Resnick y R. Eisberg, «Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas». p. 833, 1978.
- [45] Á. Mazuelas, *Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de Ga As-Si*. 2002.
- [46] IPICYT, «Instituto potosino de investigación científica y tecnológicadivisión de materiales avanzados división de materiales avanzados», pp. 1-30, 2020, [En línea]. Disponible en: <http://www.linan-ipicyt.mx/Manual XRD.pdf>.
- [47] M. Ramírez, «Estudio de la cristalquímica y cuantificación por difracción de rayos x en materiales tipo hidrotalcita procedentes de la química del cemento», *Tesis*, vol. 1, pp. 260-269, 2010.
- [48] R. Beltran, «Síntesis y estudio del acoplamiento cristalográfico y estabilidad química en compósitos $\text{Sr}_2\text{HoNbO}_6 / \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ », p. 84, 2015.
- [49] M. L. Ramón García y M. Ramón, «Introducción al Método de Rietveld», *Cent. Investig. en Energía, Univ. Nac. Autónoma México*, p. 34, 2007, [En línea]. Disponible en: http://xml.ier.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_RietveldML1.pdf.
- [50] M. Ipohorski y P. B. Bozzano, «Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales», *Cienc. Invest.*, vol. 63, n.º 3, pp. 43-53, 2013.
- [51] J. Renau-piqueras y M. Faura, «Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido», *Cent. Investig. Hosp. «La Fé»*, pp. 73-92, 1965.
- [52] R. Carlos y C. Surichaqui, «Síntesis y Caracterización de nanopartículas de ZnO_2 y

- su actividad antimicrobiana», *EsESCUELA Prof. Ing. FÍSICA*, n.º February 2013, p. 84, 2013, doi: 10.13140/2.1.2582.7201.
- [53] I. Correa, A. Guzmán, C. Barbosa, y M. Villa, «MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB) “Partes y función”», n.º 186, pp. 1-2, 2018, [En línea]. Disponible en: <http://www.feriacienciasuami.com/semana/2018microa.pdf>.
- [54] N. Yanira y B. Sapuyes, «Preparación y caracterización del semiconductor ZnO con impurezas magnéticas», 2019.
- [55] J. A. Cardona Vasquez, «Producción y caracterización de nuevos materiales multiferróicos de la familia $\text{RMn}_{1-x}\text{FexO}_3$ (R = Ho, Dy, Gd)», vol. 3, p. 127, 2014, [En línea]. Disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/46031/>.
- [56] J. N. Hernández, «Síntesis y caracterización de óxidos magnetorresistivos del tipo $\text{AxSr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$, y su aplicación a un potenciómetro sin contactos», *Inst. Ciència Mater. Barcelona, Dep. Física*, vol. Doctorado, p. 109, 2003.
- [57] C. A. P. Vargas y D. A. Landínez, «Structural Characteristics and Electric and Magnetic Features of the $\text{Nd}_{2.68}\text{Sr}_{1.32}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{1.32}\text{Fe}_{1.48}\text{O}_{12}$ Ferromagnetic Semiconductor», doi: 10.1007/s10909-020-02529-9.
- [58] P. Magn, «Propiedades magnéticas».
- [59] M. C. Navarrete, «Estudio de Hopping eléctrico en compuestos polímero nanotubos de carbono a diferentes temperaturas».
- [60] S. Morais y J. Atienza, «Efecto de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones químicas.», *Univ. Politécnica Val.*, p. 9, 2015, [En línea]. Disponible en: <http://quimica.laguia2000.com/reacciones-quimicas/efecto-de-la-temperatura-sobre-la-velocidad-de-las-reacciones-quimicas>.
- [61] D. Marquez, «temperatura Termistores», *Fundam. Medición Temp.*, p. 42, 2011, [En línea]. Disponible en: <http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/damarquezg/Temp.pdf>.
- [62] J. Estévez-fernández, C. Luis, A. Robledo, y J. E. Fernández, «Variación de la Resistencia de un conductor y un semiconductor con la temperatura», n.º December, 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.2285.3205.
- [63] C. Steffens, «Termistores NTC», *01/2006*, pp. 1-22, 2006, [En línea]. Disponible en: <http://www.if.ufrgs.br/mpef/mef004/20061/Cesar/SENSORES-Termistor.html>.
- [64] M.W. Lufaso, P.M. Woodward, *acta crystallogr. Sect. B: struct, Sci*, 2001, 57, 725 - 738

- [65] J. Roa-Rojas, C.E. Deluque Toro, A.V. Gil Rebaza, X.A. Velásquez Moya, D.A. Landínez Téllez, Spintronic properties in complex perovskites: A concordance between experiments and ab initio calculations, En: Research Topics in Bioactivity, Environment and Energy pp 183-207
- [66] www.researchgate.net/figure/Figura-14-Bandas-de-energia-materiales-conductores-semiconductores-y-aislantes
- [67] <https://es.slideshare.net/mariana-seda/numeros-cuanticos-y-orbitales-atómico>
- [68] <http://Cpreuni.com/2011/02/topicos-de-fisica-moderna-rayos-x.html>
- [69] C. A. Schneider, W. S. Rasband and K. W. Eliceiri, Nat. Methods, 2012, 9, 671
- [70] Toby, B. H., & Von Dreele, R. B. (2013). "GSAS-II: the genesis of a modern open-source all-purpose crystallography software package". Journal of Applied Crystallography, 46(2), 544-549
- [71] K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Cryst. (2011). 44, 1272-1276
- [72] C.J. Howard, H.T. Stokes, Acta Cryst. (1998). B54, 782-789
- [73] B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, J. Appl. Cryst. 34, 210 (2001)
- [74] J. Roa-Rojas, J.A. Cuervo Farfán, C.E. Deluque Toro, D.A. Landínez Téllez, C.A. Parra Vargas, Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 2022, Sep 9