



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ utilizando el método de reacción de estado sólido**

**Carlos Eduardo Alarcón Suesca**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica  
Maestría Ingeniería – Materiales y Procesos  
Bogotá, Colombia  
2011



# **Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ utilizando el método de reacción de estado sólido**

**Carlos Eduardo Alarcón Suesca**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería – Materiales y Procesos**

Director:

Dr. Jairo Roa Rojas

Línea de Investigación:

Nuevos Materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Física de Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Maestría Ingeniería – Materiales y Procesos

Bogotá, Colombia

2011



*“Sleep my friend, and you will see that dream  
is my reality.”*

*James Hetfield*



## Agradecimientos

Quiero dedicar esto a Dios y a la Santísima Virgen por bendecirme con la Vida, la salud y una familia que me ha amparado siempre. A mis padres Carlos Alfonso y María Gina, los cuales han hecho un trabajo destacable al velar de mí, aconsejarme, brindarme su amor y darme la oportunidad de conseguir mis metas gracias a su apoyo, devoción y fe. A mi hermano Edisiton, que ha velado por mi bienestar, seguridad y quien con su ejemplo me ha enseñado a valorar y dar prioridad a las cosas más importantes de la vida. A mi Familia, especialmente a mi abuelita Aura, quien con sus oraciones y cariño me ha visto crecer y ha estado siempre al tanto de mis proyectos. A mi director Jairo Roa Rojas, por haberme dado la oportunidad de ser su alumno; por su preocupación en la elaboración de este proyecto y sobre todo por sus consejos y enseñanzas: a nivel personal mi modelo a seguir y definitivamente todo un “Rock Star”. Al Profe David Landínez por impulsar este trabajo, por las discusiones envueltas en el desarrollo del mismo y por sus consejos en momentos de “fluctuación” e “histéresis”. A los integrantes del Grupo de Física de Nuevos Materiales: Carlos Parra, Laura, Javier, Oscar y Davian, por servirme de guía y auxiliarme dentro y fuera del laboratorio. A los profesores Luis Carlos Moreno y Nicolás Hernández por su desinteresado apoyo en las correcciones, elaboración del trabajo experimental e interpretación de los resultados. A Julián Munevar por su colaboración en las medidas de susceptibilidad y hospitalidad durante mi estancia en Brasil. A mis compañeros “Lalo” y “Wilsiton”, por las intensas jordanas de estudio al iniciar esta maestría y sacrificio compartido por sacar adelante cada una de las materias. A los integrantes de “Spin Sound” por constituir, complementarme a nivel personal y ser parte de una de las cosas que más me hacen feliz. Al grupo de investigación “Fachgebiet Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien“, especialmente al Profesor Tom Nilges por darme la oportunidad de realizar mi pasantía de investigación y a Oliver Osters por su tiempo y dedicación en la explicación del trabajo experimental en el Departamento de Química de la TUM. A Viona Müller, Katy Hoffman y Janierth Guzmán, los cuales fueron mi guía y soporte durante mi estancia en München. A Lina y su familia, “Tele”, Inti,

Kato y Mikel por sus conejos, preocupación y ayuda a nivel académico. A todas aquellas personas que de alguna u otra forma algún día preguntaron “¿Cómo va con la maestría?” y desearon éxitos en la realización de la misma.



## Resumen

Este trabajo de tesis de maestría muestra el estudio de la estructura cristalina, propiedades eléctricas y propiedades magnéticas de la muestra policristalina de la perovskita doble  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ . La síntesis del material se realizó utilizando el método de reacción de estado sólido. La caracterización estructural del material obtenido fue elaborada a través de medidas de difracción de rayos X, incluyendo el análisis mediante refinamiento Rietveld usando el código GSAS; mostrando que la estructura cristaliza en un sistema tetragonal, con grupo espacial I-1 (#5), los parámetros de red son  $a = b = 5.5291 \text{ \AA}$ , y  $c = 7.8162 \text{ \AA}$ . Se presenta también la implementación del método simplex en la puesta a punto del proceso de síntesis, así como una aproximación al estudio de la estructura cristalina en función de la temperatura.

La morfología del material se estudió usando la técnica de microscopía electrónica de barrido, donde se muestra la evolución de la microestructura en función de los sucesivos pasos de síntesis y el análisis químico semicuantitativo se realiza a través de la técnica de espectroscopía de dispersión de rayos X. La respuesta ferroeléctrica del material fue determinada a partir de curvas de polarización en función del campo eléctrico aplicado y los resultados muestran que la perovskita doble  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  evidencia un comportamiento de histéresis ferroeléctrica a temperatura ambiente.

La respuesta magnética se determinó realizando medidas de magnetización en función de la temperatura y curvas de magnetización en función del campo aplicado; ambas evidencian un ordenamiento antiferromagnético a una temperatura crítica  $T_N = 20.1 \text{ K}$  usando el ajuste de Curie-Weiss, el momento magnético efectivo calculado fue de  $1.3 \mu\text{B}$ .

**Palabras clave:** Perovskita doble, ferroeléctrico, antiferromagnético,

## Abstract

This Master's thesis shows the crystal structure, electric and magnetic properties of the polycrystalline sample  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  double perovskite. The synthesis of the material was made using the method of solid state reaction. Structural characterization was made using X-Ray diffraction method, including Rietveld refinement using GSAS code and showing that the structure crystallizes in a tetragonal system with special group I-1 (#5), the lattice parameters are  $a = b = 5.5291 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.816 \text{ \AA}$ . It also presents the implementation of simplex method along the tuning of the synthesis process as well an approximation to the crystal structure study as a function of the temperature.

The morphology of the material was studied by scanning electron microscopy and here it show the evolution of microstructure as a along the successive synthesis steps and the semiquantitative chemical analysis was performed using the X-ray energy dispersive spectroscopy. The ferroelectric response of the material was determinate from polarization curves as a function of the applied field and the results show a ferroelectric hysteresis behavior for the  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  perovskite at room temperature.

Magnetic response was studied by measuring the magnetization as a function of temperature and magnetization as a function of applied field curves, both shown an antiferromagnetic ordering at critical temperature of  $T_N = 20 \text{ K}$  using a Curie-Weiss fitting, the magnetic moment calculated was  $1.3 \mu\text{B}$ .

**Keywords:** Double Perovskite, ferroelectric, Antiferromagnetic.

# Contenido

<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>3</b>
<b>Objetivo General .....</b>	<b>3</b>
<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>3</b>
<b>Hipótesis De Investigación.....</b>	<b>5</b>
<b>1. Capítulo 1: Antecedentes .....</b>	<b>9</b>
1.1 Locales .....	9
1.2 Internacionales .....	10
<b>2. Capítulo 2: Fundamentos Teóricos.....</b>	<b>13</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>13</b>
2.1 Perovskitas .....	14
2.1.1 Generalidades y Propiedades Cristalinas .....	14
2.1.2 Perovskitas Complejas .....	16
2.1.3 Factor De Tolerancia .....	17
2.1.4 Distorsiones Cristalinas En Perovskitas.....	18
2.2 Propiedades Eléctricas .....	19
2.2.1 Materiales Dieléctricos .....	19
2.2.2 Vectores De Campo Y Polarización.....	20
2.2.3 Tipos De Polarización.....	22
2.2.4 Capacitancia .....	24
2.2.5 Ferroelectricidad .....	25
2.3 Propiedades Magnéticas .....	29
2.3.1 Dipolos Magnéticos Y Vectores De Campo Magnético .....	29
2.3.2 Origen Del Momento Magnético.....	31
2.3.3 Diamagnetismo.....	32
2.3.4 Paramagnetismo.....	33
2.3.5 Ferromagnetismo.....	35
2.3.6 Antiferromagnetismo.....	37

2.3.7 Ferrimagnetismo.....	38
2.3.8 Influencia De La Temperatura Sobre El Comportamiento Magnético.....	40
<b>3. Capítulo 3: Desarrollo Experimental .....</b>	<b>47</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>47</b>
3.1 SPuDS: Predicción de la estructura cristalina.....	48
3.1.1 SPuDS: Procedimiento de cálculo .....	49
3.1.2 SPuDS: Factor de Tolerancia.....	50
3.2 Diseño de Experimentos .....	51
3.2.1 Conceptos Preliminares .....	51
3.3 PCW: Powder Cell For Windows .....	55
3.4 Método de reacción de estado sólido ó método cerámico tradicional .....	55
3.4.1 Fuerza conductora de la reacción y fenómenos básicos .....	56
3.4.2 Variables de sinterización.....	56
3.4.3 Las 3 etapas de la sinterización .....	58
3.4.4 Prensado de polvos .....	58
3.4.5 Metodología implementada: Ruta de síntesis del material .....	59
3.5 Caracterización Estructural: Difracción de Rayos X (DRX) .....	66
3.5.1 Fuentes y Generación de Rayos X .....	67
3.5.2 Rayos X: Difracción e intensidad de líneas .....	69
3.5.3 Técnicas e identificación de fases.....	70
3.5.4 Especificaciones técnicas del equipo usado.....	72
3.6 Refinamiento Rietveld.....	74
3.6.1 Cálculo de la intensidad de los picos de difracción .....	74
3.6.2 Cálculo del factor de estructura.....	75
3.6.3 Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción .....	75
3.6.4 Criterios de Ajuste para el Refinamiento.....	76
3.7 Caracterización Microestructural: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) ...	78
3.7.1 Especificaciones técnicas del equipo utilizado .....	81
3.8 Espectroscopía de energía de Dispersión de Rayos X (EDS).....	82
3.9 Caracterización Eléctrica: Medidas de Polarización Eléctrica .....	83
3.9.1 Sistema de Tierra Virtual .....	83
3.9.2 Medidas de Polarización Eléctrica .....	84
3.9.3 Medidas realizadas.....	85
3.9.4 Especificaciones técnicas del Equipo .....	85
3.10 Caracterización Magnética: Medidas de Magnetización en función de la Temperatura.....	86
3.10.1 Magnetómetro: Descripción.....	86
3.10.2 Medidas de Magnetización.....	88
3.10.3 Medidas Realizadas .....	89
<b>4. Capítulo 4: Resultados y discusión .....</b>	<b>91</b>
4.1 Cálculo del factor de Tolerancia .....	91
4.2 Simulación del Patrón de Difracción de Rayos X.....	93
4.3 Aproximación Al Estudio De La Estructura Cristalina En Función De La Temperatura.....	94
4.4 Diseño experimental: Evaluación del método simplex aplicado al proceso de síntesis .....	104
4.4.1 Evaluación Vertex 1.....	105
4.4.2 Evaluación Vertex 2.....	107

---

4.4.3	Evaluación Vertex 3.....	107
4.4.4	Evaluación Vertex 4.....	108
4.4.5	Evaluación Vertex 5.....	109
4.4.6	Evaluación Vertex 6.....	110
4.4.7	Evaluación Vertex 7.....	111
4.4.8	Evaluación Vertex 8.....	113
4.4.9	Evaluación Vertex 9.....	113
4.4.10	Evaluación Vertex 10.....	114
4.4.11	Evaluación Vertex 11.....	115
4.4.12	Evaluación Vertex 12.....	116
4.4.13	Evaluación Vertex 13.....	116
4.5	Caracterización Estructural – Difracción de Rayos X (DRX) .....	118
4.6	Refinamiento Rietveld.....	120
4.7	Caracterización Morfológica: Microscopía electrónica de Barrido (MEB) .....	124
4.8	Análisis Químico Semicuantitativo – Espectroscopía De Dispersión De Electrones.....	127
4.9	Caracterización eléctrica: Medidas de Polarización eléctrica.....	134
4.10	Caracterización magnética – Medidas de magnetización en función de la temperatura y Curvas de Histéresis .....	141
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>147</b>
5.1	Conclusiones.....	147
5.2	Recomendaciones .....	148
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>161</b>

## Lista de figuras

	Pag.
<b>Figura 2-1:</b> Estructura ideal tipo Perovskita $ABO_3$ [27]. .....	15
<b>Figura 2-2:</b> Estructura tipo Perovskita [28]. .....	16
<b>Figura 2-3:</b> Estructura cristalina de una Perovskita Doble tipo $A_2FeMoO_6$ [29]. .....	17
<b>Figura 2-4:</b> Distorsión ortorrómbica resultante de un giro de octaedros. (a) Sin distorsión (b) Distorsión en fase (c) Distorsión en anti-fase (d) Vista de distorsión para una red [34, 35]. .....	19
<b>Figura 2-5:</b> a) Representación esquemática del momento dipolar eléctrico $p$ , generado por la separación de dos cargas eléctricas de magnitud $q$ , separadas por una distancia $d$ . b) Fuerzas involucradas actuando sobre un dipolo en medio de un campo eléctrico. c) Dipolo alineado con el campo [37]. .....	20
<b>Figura 2-6:</b> (a) Polarización electrónica resultante de la distorsión de la nube electrónica. (b) Polarización iónica causada por los desplazamientos relativos de los iones. (c) Respuesta de los dipolos eléctricos permanentes alineados en la misma dirección del campo eléctrico [50]. .....	23
<b>Figura 2-7:</b> Modelo de capacitor de placas paralelas. (arriba) Cuando el medio es aire. (abajo) Cuando un material dieléctrico está presente [38]. .....	25
<b>Figura 2-8:</b> (a) Proyección isométrica de celda de $BaTiO_3$ (b) Vista lateral de la celda donde se muestra el desplazamiento de los iones $Ti^{4+}$ y $O^{2-}$ del centro de la celda. Adicionalmente se muestran las medidas en nm correspondientes a cada desplazamiento [53]. .....	26
<b>Figura 2-9:</b> Curva típica de histéresis ferroeléctrica para $BaTiO_3$ [54]. .....	27
<b>Figura 2-10:</b> Imagen de los dominios ferroeléctricos. Las flechas indican la dirección de la polarización en cada dominio [55]. .....	28
<b>Figura 2-11:</b> Esquema del momento magnético asociado con (a) Un electrón en órbita (b) el espín de un electrón [58]. .....	31
<b>Figura 2-12:</b> Configuración para el dipolo atómico para un material diamagnético en presencia y ausencia de campo. En ausencia de campo no hay existencia de dipolos. En presencia de campo los dipolos son alineados en dirección contraria a la dirección del campo aplicado [59]. .....	33
<b>Figura 2-13:</b> Configuración de dipolos atómicos con (izquierda) y sin aplicación de campo magnético (derecha), para un material paramagnético [59]. .....	34
<b>Figura 2-14:</b> magnetización en función del campo aplicado para el compuesto paramagnético $LaCuO_3$ a 100 K. Los cuadrados indican los datos colectados al ser	

incrementado el campo, los símbolos marcados con x representan datos tomados al disminuir el campo. La curva es lineal y reversible [61].	34
<b>Figura 2-15:</b> Esquema de la densidad de Flujo en función del campo magnético aplicado para un paramagnético y un diamagnético [59].	35
<b>Figura 2-16:</b> Ilustración del alineamiento entre dipolos para un material ferromagnético, el cual se conserva incluso en ausencia del campo magnético aplicado [63].	36
<b>Figura 2-17:</b> Curva de histéresis magnética: magnetización en función del campo para un material fuertemente ferromagnético. Se muestra la saturación hacia adelante y en sentido contrario (Puntos S y S'). La línea punteada representa la magnetización inicial [64].	37
<b>Figura 2-18:</b> Representación esquemática del alineamiento antiparalelo de los momentos de espín para el MnO antiferromagnético [66].	38
<b>Figura 2-19:</b> Esquema mostrando la configuración de momentos magnéticos para los iones $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$ en el $Fe_3O_4$ [67].	39
<b>Figura 2-20:</b> Comparación del comportamiento $B$ vs $H$ para materiales ferro/ferri/dia/para/-magnéticos. Se observa el extremadamente pequeño campo $B$ generado en materiales que experimentan sólo comportamiento diamagnético o paramagnético, que es el que se considera como no magnético [67].	39
<b>Figura 2-21:</b> Por encima de la temperatura de Curie ( $T_c$ ) un ferromagnético se comporta como paramagnético [68].	40
<b>Figura 2-22:</b> Comportamiento de $B$ en función de $H$ para un material ferromagnético. La configuración de los dominios en las diferentes etapas es presentada. La saturación y permeabilidad inicial también son presentadas [68].	41
<b>Figura 2-23:</b> Izquierda: Curva de Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para un material hipotético con un comportamiento magnético cercano al ideal tipo Curie. Derecha: Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura. La pendiente de la curva es proporcional a $1/C$ [69].	43
<b>Figura 2-24:</b> Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un sistema que exhibe un comportamiento tipo Curie ( $\chi = c/T$ ) y tipo Curie-Weiss ( $\chi_{CW} = c/(T - \theta)$ ). Cuando $\theta > 0$ la interacción entre los momentos ayuda a alinear los momentos vecinos en la misma dirección del campo y cuando $\theta < 0$ los momentos son alineados en dirección contraria. Cuando $\theta = 0$ el momento actúa completamente independiente uno de otro [70].	45
<b>Figura 2-25:</b> Curvas típicas para la variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Derecha: para un ferromagnético. Izquierda: para un antiferromagnético [71].	45
<b>Figura 3-1:</b> Diagrama de flujo correspondiente al desarrollo experimental.	48
<b>Figura 3-2:</b> Entorno gráfico de SPuDS.	51
<b>Figura 3-3:</b> Superficie de respuesta para dos variables [78].	52
<b>Figura 3-4:</b> Metodología simplex para dos variables [79].	53
<b>Figura 3-5:</b> Uso de tres procesos de simplex para identificar el punto óptimo en un problema de 2 variables [80].	53
<b>Figura 3-6:</b> Punto de partida para la metodología Simplex ejecutada en 2 variables.	54
<b>Figura 3-7:</b> Interfase para la entrada de datos cristalográficos en PCW.	55

<b>Figura 3-8:</b> Esquema de fabricación general de partes sinterizadas [82].	56
<b>Figura 3-9:</b> Fenómenos básicos que ocurren durante el proceso de sinterización bajo la acción de una fuerza conductora, $\Delta\gamma A$ [84].	57
<b>Figura 3-10:</b> (a) Diagrama de porosidad en la forma de canales interconectados a lo largo de las caras del poliedro de 14 caras. Etapa intermedia durante los procesos de sinterización. (b) Formación de poros al iniciar el proceso de síntesis [87, 88]	59
<b>Figura 3-11:</b> Representación esquemática de los pasos de prensado de polvos en forma uniaxial. (a) La cavidad es llenada con el polvo (b) El polvo es compactado por efecto de la presión aplicada desde la parte superior (c) La pieza compactada es eyectada por efecto de una presión aplicada desde la parte inferior (d) La pieza es finalmente aislada [88].	60
<b>Figura 3-12:</b> Horno empleado en el secado de los precursores.	61
<b>Figura 3-13:</b> Balanza empleada en el pesado de los precursores.	62
<b>Figura 3-14:</b> Mortero de ágata empleado en la mezcla de los precursores.	63
<b>Figura 3-15:</b> Matriz de acero templado usada como molde.	63
<b>Figura 3-16:</b> Prensa hidráulica empleada para obtener las pastillas.	64
<b>Figura 3-17:</b> Pastillas obtenida después del proceso de prensado.	64
<b>Figura 3-18:</b> Horno de empleado para el proceso de calcinación y sinterizado y controlador de temperatura.	65
<b>Figura 3-19:</b> Imagen del Proceso de sinterización de la pastilla usando un crisol de alúmina.	66
<b>Figura 3-20:</b> Programa de temperatura implementado en la calcinación y sinterización de la muestra.	66
<b>Figura 3-21:</b> Esquema de la expulsión de un electrón de un nivel electrónico K y la producción de un hueco electrónico [93].	68
<b>Figura 3-22:</b> Esquema de difracción de rayos X, por planos hkl separados por una distancia interplanar $d_{hkl}$ [96].	70
<b>Figura 3-23:</b> Izquierda: Geometría de Bragg-Brentano para la toma de difractogramas. Derecha: Esquema del difractómetro: T = fuente de rayos X, S = muestra, C = Detector y O = eje alrededor del cual giran la muestra y el detector [100, 101].	71
<b>Figura 3-24:</b> Programa de temperatura empleado en el análisis de DRX en función de la temperatura.	73
<b>Figura 3-25:</b> Equipo de DRX – UNAL.	73
<b>Figura 3-26:</b> Funciones perfil normalizadas centradas en $2\theta k = 50^\circ$ [108].	76
<b>Figura 3-27:</b> Entorno gráfico del programa GSAS.	78
<b>Figura 3-28:</b> Tipo de radiaciones resultantes de la interacción del haz de electrones con la superficie [114].	79
<b>Figura 3-29:</b> Esquema de componentes principales en un microscopio electrónico de barrido [116].	80
<b>Figura 3-30:</b> Equipo de microscopía electrónica de Barrido junto a la sonda de EDS (Marca EDAX) Universidad Nacional de Colombia.	81
<b>Figura 3-31:</b> Configuración de la técnica Torre de Sawyer [119].	83
<b>Figura 3-32:</b> Sistema de medida de Tierra Virtual [119].	84



<b>Figura 3-33:</b> Comparación entre el valor de polarización con la curva de voltaje aplicado para una muestra de PZNT (material ferroeléctrico característico) [120].	85
<b>Figura 3-34:</b> Polarímetro Radiant y celda portamuestras.	86
<b>Figura 3-35:</b> Vara de medidas y estructura del criostato con los componentes magnéticos. En la figura del centro (A): 1- Asta de sujeción de la muestra, 2- Sistema de rotación del asta, 3- Transporte de la muestra, 4- Llave de seguridad, 5- Sensor de nivel de helio, 6- Solenoide superconductor, 7-Impedancia, 8- Capsula del SQUID. Figura de la extrema derecha (B): 1- cámara de la muestra, 2- Espacio para la muestra, 3- Hoja aislante con calentador. 4- Región de aislamiento térmico, 5- Pared de vacío térmico, 6- Super aislamiento, 7- Pared de vacío externo, 8- Muestra, 9- Pared interna de bobina superconductor, 10- Hilo superconductor, 11. Pared externa de la bobina [121, 122]...	87
<b>Figura 3-36:</b> Magnetómetro SQUID utilizado en el proceso experimental.	89
<b>Figura 4-1:</b> Simulación del patrón de difracción de rayos X para $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ .	93
<b>Figura 4-2:</b> Modelo de la celda unidad para $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ .	93
<b>Figura 4-3:</b> Comparación entre la lista de reflexiones del patrón experimental, las reflexiones asociadas a los precursores y compuestos de formación intermedia. $\text{SrCO}_3$ (Rojo), $\text{MoO}_3$ (Verde) y $\text{TiO}_2$ (Azul), $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ (Gris), $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ (Púrpura), $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$ (Aguamarina) y $\text{Ti}_4\text{O}_7$ (Fucsia).	96
<b>Figura 4-4:</b> Patrón de difracción de Rayos X para una solución sólida de $\text{SrCO}_3$ , $\text{MoO}_3$ y $\text{TiO}_2$ . El diagrama de pastel representa cualitativamente el porcentaje de cada precursor en la muestra y las líneas de la parte inferior el patrón de difracción de cada componente de partida. $\text{SrCO}_3$ (Rojo), $\text{MoO}_3$ (Verde) y $\text{TiO}_2$ (Azul).	97
<b>Figura 4-5:</b> Diagrama de temperatura de formación Vs. Composición para óxidos de molibdeno [125].	98
<b>Figura 4-6:</b> Comparación entre los patrones de difracción a 25°C (sin tratamiento térmico) y a 500°C.	98
<b>Figura 4-7:</b> Patrón de difracción de Rayos X para una solución sólida de $\text{SrCO}_3$ , $\text{MoO}_3$ y $\text{TiO}_2$ calcinada a 500 °C durante 2 horas. El diagrama de pastel representa cualitativamente el porcentaje de cada precursor en la muestra y las líneas de la parte inferior el patrón de difracción de cada componente de partida. $\text{SrCO}_3$ (Verde), $\text{MoO}_3$ (rojo) y $\text{TiO}_2$ (Azul).	99
<b>Figura 4-8:</b> Comparación entre los patrones de difracción a 500 °C y a 1000 °C.	100
<b>Figura 4-9:</b> Patrón de difracción de Rayos X para una solución sólida de $\text{SrCO}_3$ , $\text{MoO}_3$ y $\text{TiO}_2$ calcinada a 1000 °C durante 2 horas. Se muestran las reflexiones asociadas a compuestos intermediarios.	100
<b>Figura 4-10:</b> Comparación entre los patrones de difracción a 1000 °C y a 1400 °C.	101
<b>Figura 4-11:</b> Patrón de difracción tomado a 1400 °C. Se muestran las reflexiones asociadas a algunos precursores y a las perovskitas simples $\text{SrMoO}_3$ y $\text{SrTiO}_3$ .	101
<b>Figura 4-12:</b> Gráfica del patrón de difracción tomado a 1400 °C comparado con las reflexiones de $\text{SrMoO}_3$ (Lineas rojas) y $\text{SrTiO}_3$ (Lineas azules) obtenidas de la base de datos (Parte inferior). Se observa la coexistencia de las fases correspondientes a las perovskitas simples junto a las de los compuestos de partida.	102
<b>Figura 4-13:</b> Comparación entre los patrones de difracción a 1400 °C y 25 °C.	102

<b>Figura 4-14:</b> Patrón de difracción de Rayos X para la solución después de haber sido calcinada a una temperatura máxima de 1400 °C. El diagrama de pastel representa cualitativamente el porcentaje de las posibles fases en la muestra y las líneas de la parte inferior el patrón de difracción de cada componente de partida. SrTiO <sub>3</sub> (Verde), SrMoO <sub>3</sub> (café) y Sr <sub>0.5</sub> TiMoO <sub>6</sub> (Azul) y SrMoO <sub>4</sub> (gris). .....	103
<b>Figura 4-15:</b> Patrón para Sr <sub>2</sub> TiMoO <sub>6</sub> simulado (azul) y patrón de difracción registrado a 25 °C (rojo) registrado al finalizar el análisis de la estructura cristalina en función de la temperatura.....	104
<b>Figura 4-16:</b> Metodología Simplex realizada para 2 Variables. ....	105
<b>Figura 4-17:</b> Comparación de los puntos del primer vertex con el patrón de difracción emulado usando en PCW.....	106
<b>Figura 4-18:</b> Comparación de los puntos del segundo vertex con el patrón de difracción emulado en PCW.....	107
<b>Figura 4-19:</b> Comparación de los puntos del tercer vertex con el patrón de difracción emulado en PCW.....	108
<b>Figura 4-20:</b> Comparación de los puntos del cuarto vertex con el patrón de difracción emulado en PCW.....	109
<b>Figura 4-21:</b> Comparación de los puntos del quinto vertex con el patrón de difracción emulado en PCW.....	110
<b>Figura 4-22:</b> Comparación de los puntos del sexto vertex con el patrón de difracción emulado en PCW.....	110
<b>Figura 4-23:</b> Comparación de los puntos del séptimo vertex con el patrón de difracción emulado en PCW.....	111
<b>Figura 4-24:</b> Patrón de difracción de Rayos X para la muestra 8 correspondiente a una calcinación durante 36 horas a 1000 °C. El diagrama de pastel representa cualitativamente el porcentaje de los compuestos SrTiO <sub>3</sub> (Aguamarina), SrMoO <sub>4</sub> (Rojo), SrO <sub>2</sub> (Negro), TiO <sub>2</sub> (Verde) y Sr <sub>3</sub> MoO <sub>6</sub> (Azul), SrMoO <sub>3</sub> (Morado). .....	112
<b>Figura 4-25:</b> Comparación de los puntos del octavo vertex con el patrón de difracción emulado en PCW.....	113
<b>Figura 4-26:</b> Comparación de los puntos del noveno vertex con el patrón de difracción emulado en PCW.....	114
<b>Figura 4-27:</b> Comparación de los puntos del decimo vertex con el patrón de difracción emulado en PCW.....	114
<b>Figura 4-28:</b> Comparación de los puntos del undécimo vertex con el patrón de difracción emulado en PCW.....	115
<b>Figura 4-29:</b> Comparación de los puntos del duodécimo vertex con el patrón de difracción emulado en PCW.....	116
<b>Figura 4-30:</b> Comparación de los puntos del decimotercer vertex con el patrón de difracción emulado en PCW.....	117
<b>Figura 4-31:</b> Comparación entre el patrón de difracción de rayos X experimental (Negro) y patrón simulado (modificado) con PCW (rojo). .....	118
<b>Figura 4-32:</b> Patrón de difracción de rayos X para 3 muestras de Sr <sub>2</sub> TiMoO <sub>6</sub> sintetizadas a 1400°C y 48 horas de tiempo de calcinación.....	119

<b>Figura 4-33:</b> Comparación de la señal correspondiente a impureza de $\text{SrMoO}_4$ con la base de datos PDF-2. Arriba: Pico del patrón alrededor de $27.68^\circ$ . Abajo: Comparación del pico de la base de datos (azul) con el pico del patrón experimental (naranja) .....	119
<b>Figura 4-34:</b> Comparación de la señal correspondiente a impureza de $\text{SrMoO}_4$ con la base de datos PDF-2. Arriba: Pico del patrón alrededor de $47.54^\circ$ . Abajo: Comparación del pico de la base de datos (azul) con el pico del patrón experimental (naranja). .....	120
<b>Figura 4-35:</b> Patrón de difracción obtenido a través del refinamiento Rietveld para $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ . La línea continua roja representa el patrón simulado obtenido usando SPuDs, las cruces representan el patrón experimental y en la parte baja de la gráfica la curva azul representa la diferencia entre el patrón simulado y el patrón experimental. ....	122
<b>Figura 4-36:</b> Estructura tipo perovskita compleja construida a partir de los datos obtenidos del refinamiento Rietveld. En la parte inferior derecha se encuentra el código de color para cada átomo. ....	123
<b>Figura 4-37:</b> Estructura tipo perovskita compleja construida a partir de los datos obtenidos del refinamiento Rietveld, vista superior. En la parte inferior derecha se encuentra el código de color para cada átomo. ....	123
<b>Figura 4-38:</b> Evolución de la microestructura del compuesto $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ en función de los tratamientos térmicos realizados. a), b) Sin tratamiento térmico; c), d) calcinado a $1000^\circ\text{C}$ ; e), f) Calcinado a $1400^\circ\text{C}$ . Aumentos de 500X, 600X y 400 X para a), c) y e) respectivamente y de 1000X para b), d), y f). ....	125
<b>Figura 4-39:</b> Micrografía de $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ tomada a 5000X y en modo de bajo vacío. ....	127
<b>Figura 4-40:</b> Espectro de emisión de energía para la muestra sin tratamiento térmico. Composición general. (Ver figura 4-38 a) y b)) .....	129
<b>Figura 4-41:</b> Espectro de emisión de energía para la muestra sin tratamiento térmico. a) Sección oscura. b) Sección clara. (Ver figura 4-38 a) y b)). ....	130
<b>Figura 4-42:</b> Espectro de emisión de energía para la muestra calcinada a $1000^\circ\text{C}$ . a) Composición general. b) Sección clara. (Ver figura 4-38 c) y d)) .....	131
<b>Figura 4-43:</b> Espectro de emisión de energía para la muestra calcinada a $1400^\circ\text{C}$ . Composición general. ....	133
<b>Figura 4-44:</b> Estructura de dominios para una muestra de $\text{PbTiO}_3$ policristalina con tamaños de grano decrecientes. Cada color representa un dominio ferroeléctrico y se muestran los tamaños de grano promedio para cada esquema. ....	135
<b>Figura 4-45:</b> Efecto del tamaño de grano en las curvas de histéresis obtenidas a partir de simulaciones. ....	135
<b>Figura 4-46:</b> Histéresis eléctrica del compuesto $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ para un voltaje máximo de 500 V y 2000 V. ....	136
<b>Figura 4-47:</b> Polarización eléctrica en función del tiempo y de la onda de voltaje aplicada, para un voltaje máximo aplicado de 2000 V. En la parte superior se observa la polarización, en la inferior se observa el voltaje aplicado para un periodo de onda de 10 ms. ....	137
<b>Figura 4-48:</b> Izquierda: Medidas de polarización eléctrica en función del voltaje aplicado, para diferentes voltajes máximos desde 500 a 2000 V. Valor para el periodo de onda de 10 ms. Derecha: Medidas de polarización eléctrica en función del voltaje aplicado, para	

diferentes voltajes máximos desde 2000 a 3000 V. Valor para el periodo de onda de 100 ms.....	138
<b>Figura 4-49:</b> Polarización eléctrica en función del tiempo y de la onda de voltaje aplicada, para un voltaje máximo aplicado de 2000 V. En la parte superior se observa la polarización, en la inferior se observa el voltaje aplicado para un periodo de onda de 100 ms.....	139
<b>Figura 4-50:</b> Ajuste lineal para la variación entre la carga y el potencial aplicado.....	140
<b>Figura 4-51:</b> Medidas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para un campo de 0.5 T siguiendo el procedimiento Field Cooling, la línea en rojo muestra el rango donde se realizó el ajuste (Régimen de alta temperatura) El recuadro de la figura muestra el inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura.....	142
<b>Figura 4-52:</b> Arreglo antiferromagnético de las subredes A y B [137]......	143
<b>Figura 4-53:</b> Curva de magnetización en función del campo aplicado, a una temperatura de 20 K.....	144
<b>Figura 4-54:</b> Curva de histéresis magnética para el STMO a una temperatura de 8 K..	145

## Lista de tablas

<b>Tabla 2-1:</b> Constante dieléctrica y temperatura de sinterización para algunas cerámicas con fase tipo perovskita. ....	22
<b>Tabla 2-2:</b> Temperatura de Curie y polarización de saturación para algunos cristales ferroeléctricos [56]. ....	29
Tabla 2-3: Constantes de Pascal para algunos átomos [60]. ....	33
<b>Tabla 3-1:</b> Variables que afectan el proceso de sinterización [85]. ....	57
<b>Tabla 3-2:</b> Cantidades y purezas de los óxidos de partida utilizados. ....	62
<b>Tabla 3-3:</b> Radiación de materiales comunes utilizados como ánodos [94]. ....	68
<b>Tabla 4-1:</b> Resultados del cálculo del factor de tolerancia hecho mediante el programa SPuDS. ....	91
<b>Tabla 4-2:</b> Parámetros de red y grupo espacial obtenidos a través de SPuDS. ....	91
<b>Tabla 4-3:</b> Posiciones atómicas para los átomos de la cerámica $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ calculado usando SPuDs. O1, O2 y O3 representan posiciones diferentes para los átomos de oxígeno. ....	91
<b>Tabla 4-4:</b> Comparación entre los porcentajes nominales de cada óxido utilizado y los obtenidos después de realizar el proceso de macerado. ....	96
<b>Tabla 4-5:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 1. ....	105
<b>Tabla 4-6:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 2. ....	107
<b>Tabla 4-7:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 3. ....	107
<b>Tabla 4-8:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 4. ....	108
<b>Tabla 4-9:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 5. ....	109
<b>Tabla 4-10:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 6. ....	110
<b>Tabla 4-11:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 7. ....	111
<b>Tabla 4-12:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 8. ....	113
<b>Tabla 4-13:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 9. ....	113
<b>Tabla 4-14:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 10. ....	114
<b>Tabla 4-15:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 11. ....	115
<b>Tabla 4-16:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 12. ....	116
<b>Tabla 4-17:</b> Condiciones correspondientes al Vertex 13. ....	116
<b>Tabla 4-18:</b> Resultados obtenidos para parámetros de red, ángulo de enlace y grupo espacial. ....	121
<b>Tabla 4-19:</b> Posiciones atómicas de red calculados mediante el programa SPuDS. ....	121
<b>Tabla 4-20:</b> Composición química semicuantitativa para la muestra sin tratamiento térmico. La tabla indica la composición elemental general, en los sectores claros y en los sectores oscuros de la micrografía. N.D.: no detectado. ....	129

<b>Tabla 4-21:</b> Composición química semicuantitativa para la muestra calcinada a 1000 °C. La tabla indica la composición general y en los sectores claros de la micrografía. ....	130
<b>Tabla 4-22:</b> Composición química semicuantitativa para la muestra calcinada a 1400 °C. La tabla indica la composición general, el número de moles para cada elemento y el cociente entre el número de moles y el peso molecular de cada elemento. (Ver figura 4-39) .....	132
<b>Tabla 4-23:</b> Valores obtenidos de la medición del Campo eléctrico, polarización a un determinado voltaje. La última columna muestra el valor de la constante eléctrica calculada a partir de los datos anteriores.....	141







# Introducción

De entre todos los destacables desarrollos producidos en el campo de los materiales, en las últimas décadas del siglo XX e inicios del siglo XXI, quizás los más destacables sean los producidos en el campo de los materiales cerámicos. Ello ha requerido el replanteo de conceptos, metodologías y el uso de nuevos y sofisticados procedimientos experimentales. Recíprocamente, el progresivo avance de la tecnología ha incrementado el interés en la búsqueda de nuevos compuestos con propiedades potencialmente aplicables en la industria, con el fin de optimizar procesos, disminuir costos y preservar el medio ambiente. Los anteriores factores crean la impetuosa necesidad de buscar de forma continua nuevas técnicas de síntesis, técnicas de procesado o aplicar las existentes para lograr compuestos con una colección de propiedades que permitan satisfacer las necesidades de nuestros días. En virtud a lo mencionado anteriormente lo que comúnmente se denomina proceso de “*síntesis*”, constituye la frontera permanente en el descubrimiento de “*nuevos materiales*”.

Un concepto fundamental asociado al desarrollo de nuevos materiales establece que todo material es el resultado de un proceso de fabricación, en donde, partiendo de unas determinadas materias primas, obtenidas a través de un estricto y controlado procedimiento, y haciendo uso de técnicas de procesado, se llega a una determinada estructura. Esta estructura es la responsable de las propiedades de material que son las que determinan su comportamiento y potenciales aplicaciones

Es por esto que en las últimas décadas la intensa actividad en el estudio de los materiales cerámicos con estructura tipo perovskita se ha intensificado y está justificada en la posibilidad de variar la posición de los átomos dentro de la red cristalina, originando innumerables propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, catalíticas y térmicas. Dentro de este contexto la combinación de propiedades específicas en un compuesto permite alcanzar diversos grados de multifuncionalidad, lo cual es un reto dentro del campo de la físico-química del estado sólido.

Diferentes propiedades físicas de los materiales tipo perovskita se relacionan con variables como la composición química, la pureza de sus fases, defectos superficiales, estructura cristalina, morfología, condiciones de sinterización, más aún, el control de estos parámetros es crítico dentro de los procesos de producción de este tipo de compuestos. Por ejemplo, existen perovskitas que hacen parte del denominado grupo de materiales “*multiferróicos*”, los cuales poseen dos ó más propiedades conmutables como lo son la polarización y la magnetización espontánea, en ellos coexisten ordenamientos magnéticos y ferroeléctricos que muestran acoplamientos (inducción de polarización y magnetización por un campo magnético) fuertes que son poco frecuentes. Sin embargo este acoplamiento es deseable en el sentido de obtener dispositivos basados en el control mutuo de ambas propiedades, para aplicaciones como lo son el diseño de memorias. Otro ejemplo lo constituye, las perovskitas con puntos de fusión altos, que generalmente poseen actividad catalítica y son utilizadas en reacciones de hidrogenación catalítica importantes en la industria de los hidrocarburos o utilizadas en la oxidación de CO dentro de procesos en celdas de combustible.

Precisamente, este tipo de aplicaciones y propiedades ha generado el interés en la elaboración de esta tesis de maestría. Basados en las excelentes propiedades físico-químicas de las perovskitas  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{SrMoO}_3$  se pretende realizar un trabajo de exploración alrededor de algunas propiedades eléctricas y magnéticas, de la perovskita compleja  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  hasta ahora no reportada en la literatura y más aún, observar si las propiedades obtenidas hacen el material potencialmente aplicable en el campo de las cerámicas avanzadas.

La primera parte de esta tesis contempla la descripción de algunos conceptos sobre materiales tipo perovskita, así como algunas propiedades eléctricas y magnéticas asociados a esta clase de cerámicas. Más adelante se describen los procesos de síntesis y caracterización, posteriormente se realiza la presentación y discusión de los resultados, para finalizar con las conclusiones, recomendaciones y producción académica lograda con el desarrollo de la investigación.

# Objetivos

## Objetivo General

Producir y caracterizar estructural, magnética y eléctricamente el material  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ .

## Objetivos Específicos

- Sintetizar el material  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  a través del método de reacción de estado sólido.
- Caracterizar la estructura cristalina del material  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ .
- Caracterizar la morfología del material obtenido y realizar análisis composicional químico semicuantitativo de los materiales obtenidos.
- Estudiar la respuesta eléctrica del  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  a través de medidas de polarización en función del campo eléctrico, bajo la aplicación de voltajes entre 100 y 2000 V.
- Estudiar la respuesta magnética del compuesto  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  mediante medidas de magnetización en función de la temperatura en presencia de un campo magnético de 0.1 T, en un rango de temperatura entre 4 y 300 K y magnetización en función del campo aplicado  $0 < H < 3$  T (curva de histéresis).



## Hipótesis De Investigación

Los compuestos tipo perovskita sencilla Titanato de Estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) y Molibdato de Estroncio ( $\text{SrMoO}_3$ ) han sido ampliamente estudiados en virtud a las diversas propiedades magnéticas y eléctricas que exhiben como los son la conductividad eléctrica, el paramagnetismo de Pauli, propiedades ferroeléctricas, catalíticas y ferromagnéticas [1, 2]. Aunque la comprensión de los mecanismos que gobiernan las interacciones entre parámetros eléctricos y magnéticos no está absolutamente establecida, es de gran interés dentro del estudio de materiales magnetoeléctricos la introducción de grados de libertad adicionales que permitan el mejoramiento de propiedades o el análisis de nuevos comportamientos físicos.

El  $\text{SrTiO}_3$  se considera un material paraeléctrico con estructura tipo perovskita, posee una constante dieléctrica relativamente alta (300) a temperatura ambiente y campos eléctricos bajos. Se usa en capacitores de alto voltaje y por debajo de 0.35 K se vuelve superconductor, lo que lo hace el primer óxido aislante en ser superconductor [3]. El  $\text{SrTiO}_3$  es un material usado bastante en la industria electrónica, con base en sus bajas pérdidas dieléctricas se utiliza en la fabricación de memorias RAM (Random Access Memories), sensores de oxígeno y varistores [4-6], adicionalmente se utiliza como sustrato para la elaboración de películas delgadas y es susceptible de ser dopado con tierras raras para mejorar propiedades magnéticas y eléctricas [7, 8].

Por otro lado el  $\text{SrMoO}_3$  muestra interesantes propiedades como conductancia metálica, asociada al paramagnetismo tipo Pauli, posee una baja resistividad eléctrica que lo hace un candidato único como material para la fabricación de electrodos, posee propiedades termoeléctricas de gran interés ya que sirve como soporte para la formación de oxinitrilos ( $\text{SrMoO}_{3-x}\text{N}_x$ ,  $x > 1$ ) y presenta un paramagnetismo por debajo de los 2 K [9-13].

Con base en las excelentes propiedades mostradas por los compuestos anteriormente mencionados, el desarrollo de este proyecto busca realizar la síntesis y caracterización del nuevo material tipo perovskita doble  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ . La exploración alrededor de su estructura cristalina, morfología y algunas de sus propiedades eléctricas y magnéticas, apunta a, tratar de buscar evidencias sobre la existencia de comportamientos magnéticos y eléctricos que permitan la posible aplicación del material en alguno de los campos anteriormente mencionados.

Por lo tanto las preguntas de investigación se puede resumir como, ¿Se puede generar la perovskita doble  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  a partir de la mezcla de óxidos simples de molibdeno, titanio y carbonato de estroncio? y ¿Qué tipo qué tipo de estructura y propiedades físicas tiene esta nueva cerámica?







# 1. Capítulo 1: Antecedentes

## 1.1 Locales

A nivel nacional no existen publicaciones alusivas a la síntesis y caracterización de la perovskita doble  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ . Sin embargo trabajos similares como el de Salazar, Landínez y Roa-Rojas [14], presentan el estudio de las propiedades estructurales y magnetoeléctricas del compuesto  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$ . El material es sintetizado por el método de reacción en estado sólido o método cerámico tradicional. En este caso el tiempo de mezclado fué de 1 hora y la compactación se realizó usando una compresión de  $50 \text{ kN} \pm 5 \text{ kN}$  durante 10 minutos. La sinterización se realizó a  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas seguido de una maceración y compactación intermedia. Se efectuaron 3 procesos de sinterización a  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 y 24 horas y  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas, todas con rampas de calentamiento de  $100^\circ\text{C}$  por hora. El material presenta una estructura tipo perovskita compleja con estructura tetragonal y grupo espacial  $I4/m$ . Las medidas de magnetización muestran una transición paramagnética-ferromagnética con una irreversibilidad típica de materiales magnéticos frustrados. Las medidas eléctricas sugieren un comportamiento ferroeléctrico del material a temperatura ambiente.

Bonilla [15] muestra la producción del compuesto  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  por método de reacción en estado sólido a partir de  $\text{SrO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MoO}_2$ . Los polvos fueron mezclados y molidos durante una hora un el mortero de ágata. La precalcinación se llevó a cabo a una temperatura de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 8 horas, luego el material fue nuevamente molido durante 45 minutos y prensado en 2 pastillas. Estas se llevaron a una temperatura de  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Posteriormente las pastillas se molieron nuevamente durante 45 minutos y se incrementó la temperatura hasta  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 horas. Los resultados muestran la evidencia de la propiedad conocida como half – metalicidad haciendo uso del

método de ondas planas linealizadas aumentadas en un potencial total (FP-LAPW) enmarcado en la teoría del funcional densidad (DFT).

## 1.2 Internacionales

A nivel internacional no hay literatura asociada a la síntesis y caracterización del compuesto propuesto. Al igual que el caso anterior, se pueden encontrar publicaciones sobre perovskitas dobles de las familias  $A_2B\text{MnO}_6$  conocidas como manganitas; según Roa-Rojas y colaboradores [16], la perovskita  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$  sugiere un comportamiento ferroeléctrico y una respuesta magnetoeléctrica por debajo de 44.8 K. Por otro lado, compuestos del tipo  $A_2B\text{MoO}_6$  conocidos como molibdatos donde B puede ser un metal de transición como Ni, Fe, V, Cr, Mg ó Mn han sido ampliamente estudiados [17-20].

A.K. Azad [21], muestra la síntesis de los compuestos  $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  por medio de reacción en estado sólido. Se partió de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MnO}$  y  $\text{MoO}_3$  los cuales se mezclaron con etanol. Posteriormente se calcinaron por 15h a  $950^\circ\text{C}$ . Más tarde se formaron pastillas y sinterizaron a  $1200^\circ\text{C}$  por 48 horas. Los 2 últimos pasos de sinterización se realizaron por 48 horas a  $1350^\circ\text{C}$  y  $1400^\circ\text{C}$  bajo atmosfera de nitrógeno. En el  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  se encontró una estructura tetragonal con un grupo espacial  $P42/n$ . Los cálculos de las distancias interatómicas sugieren una discrepancia indicando que un estado de valencia mixta es probable y que la diferencia con la distribución de carga ideal es debida al fenómeno de oxidación. Los resultados de las mediciones magnéticas indican que tanto el Mn como el Mo contribuyen al comportamiento paramagnético y al momento magnético efectivo, obteniendo un valor de  $5.8\mu_B$  a -94 K para  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$  y de  $4.5\mu_B$  a -108 K para  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ .

T. S. Chan [22], concluye que las muestras correspondientes a  $\text{Sr}_2\text{CrMO}_6$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) presentan estructura de perovskita doble. La susceptibilidad magnética muestra que el compuesto  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  es antiferromagnético con una temperatura de Néel de 40 K dentro de un campo de 1 T y no muestra comportamiento magnetorresistivo en campos altos (3 T). Las muestras se sintetizaron por método de reacción en estado sólido, mezclando cantidades estequiométricas de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3$ , calcinando a  $800^\circ\text{C}$

---

por 12 horas bajo una corriente de aire. El polvo fue compactado en pastillas las cuales se sinterizaron a 1500 °C por 10 horas. La estructura corresponde al grupo espacial Fm3m.

Itoh M. [23] desarrolla un método reproducible para preparar perovskitas de fórmula  $Sr_2MMoO_6$  (M=Mn, Fe, Co). Los reactivos de partida fueron  $SrCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $CoCO_3 \cdot 6H_2O$ . El  $Sr_2MnMoO_6$  fue obtenido por un calentamiento de la mezcla de  $Sr_2MoO_5$  y MnO en atmósfera de Argón a 1473 K. El  $Sr_2FeMoO_6$  fue preparado a través de un rápido calentamiento de una mezcla de  $SrCO_3$  y  $Fe_2O_3$  en atmósfera de oxígeno a una presión de 1011 atmósferas controlado con una mezcla de  $H_2$  y  $CO_2$  a 1473 K. El  $Sr_2CoMoO_6$  se obtuvo a partir de una mezcla rápida de los óxidos precursores  $MoO_3$  y  $SrCO_3$ , calcinando a 1473 K. De todas las muestras se realizaron pastillas de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor. Dentro de los resultados sólo el  $Sr_2MnMoO_6$  tiene simetría cúbica con grupo espacial Fm3m mientras que los otros tienen simetría tetragonal con grupo espacial I4mm. Se observa una temperatura de Néel ( $T_N$ ) antiferromagnética para  $Sr_2MnMoO_6$ ,  $Sr_2CoMoO_6$  y ferrimagnética para el  $Sr_2FeMoO_6$ . El momento magnético de saturación para el  $Sr_2FeMoO_6$  fue de  $3.08 \mu_B$ , la ferrimagneticidad para el mismo compuesto se origina por una interacción de superintercambio entre el  $Fe^{3+}$  y el  $Mo^{5+}$  a través del  $O^{2-}$  y la interacción antiferromagnética se da también por una interacción de superintercambio entre los cationes  $Mn^{2+}$  y  $Co^{2+}$  a través del ion covalente  $MoO_6^{6-}$ .

Del mismo modo Karen [24] hace uso del método citrato para obtener compuestos de la misma familia. En este caso se trata de las muestras de  $Sr_2VMoO_6$  y  $Ca_2VMoO_6$ . Cantidades estequiométricas de estroncio fueron añadidas a una solución concentrada de nitrato la cual fue mezclada con  $NH_4VO_3$ . Más tarde 5,0 mL de esta solución fueron añadidos a una solución de citrato y posteriormente agitados con calentamiento. El procedimiento para el  $Ca_2VMoO_6$  fue similar excepto que se trabajó con carbonato de calcio en lugar de carbonato de estroncio. Los geles formados se calcinaron a 770 °C por una noche en atmósfera de hidrógeno. Después se realizaron sinterizaciones de las muestras entre 20 y 30 horas controlando la presión parcial de oxígeno. Se encontró una fase simple pero no presenta la estequiometría requerida. Para ambas fases se presenta

una no estequiometría de oxígeno por bajas concentraciones dentro de las vacancias de los metales. La estructura final corresponde a una perovskita distorsionada con grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  de estructura octaédrica. Las conductividades eléctricas de ambos compuestos son altas cuando baja la temperatura y las medidas magnéticas sugieren la existencia de una susceptibilidad independiente de la temperatura, fenómeno típico de un paramagnetismo de Pauli. Para los compuestos se encontró una susceptibilidad magnética total por mol de  $8.14 \times 10^{-4}$  emu/Oe.