



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**TESIS**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE MOLIBDENO EN LAS  
PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS DE  
MANGANITAS DE LANTANO**

**Para obtener el grado de**  
Maestro en Ciencias de los Materiales

**PRESENTA**

I.C.M. Julio Cesar Aguirre Espinosa

**Directora**

Dra. Ana María Bolarín Miró

**Codirector**

Dr. Félix Sánchez De Jesús

**Comité tutorial**

Dr. Fernando Pedro García

Dr. Omar Rosales González

Mineral de la Reforma, Hgo., México, Junio 2023



Mineral de la Reforma, Hgo., a 9 de mayo de 2023

Número de control: ICBI-D/471/2023

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO  
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

El Comité Tutorial de la tesis titulada “Estudio del efecto de molibdeno en las propiedades eléctricas y magnéticas de manganitas de lantano” realizado por el sustentante Julio Cesar Aguirre Espinosa con número de cuenta 133712 perteneciente al programa de la Maestría en Ciencias de los Materiales, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente  
“Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial

Dra. Ana María Bolarín Miró  
Directora de tesis

Dr. Félix Sánchez de Jesús  
Codirector

Dr. Fernando Pedro García  
Titular

Dr. Omar Rosales González  
Suplente

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia  
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,  
México. C.P. 42184  
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

OAAS/IBO



El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de Materiales particulados del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT) bajo el proyecto CF-2023-G-76.

Asi mismo J.C. Aguirre agradece al CONAHCyT la beca otorgada para llevar a cabo sus estudios de Maestría.

## Resumen

Las manganitas tipo perovskita ( $\text{AMnO}_3$ ) son de gran interés científico gracias a que pueden modular sus propiedades magnéticas y eléctricas mediante el dopaje, ya sea en posiciones A o de  $\text{Mn}^{3+}$ , lo cual permite que tener aplicaciones tales como: celdas de combustible, materiales magnetocalóricos, sensores, catalizadores, entre otros. Entre las manganitas, la manganita de lantano ( $\text{LaMnO}_3$ ) destaca debido a su capacidad de ser dopada en posiciones de  $\text{La}^{3+}$  o  $\text{Mn}^{3+}$ , lo que permite generar distorsiones estructurales en el arreglo cristalino, cambios de fase y modificaciones en el estado de oxidación de las especies de manganeso. Estas modificaciones son especialmente relevantes, ya que afectan las interacciones magnéticas, como el doble intercambio (DI) y el superintercambio (SI), que determinan el comportamiento magnético macroscópico de las manganitas. El objetivo principal de esta tesis se centró en evaluar el efecto del molibdeno sobre las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas de lantano. Para lograr esto, se sintetizaron compuestos del tipo  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , con valores de  $x$  en el rango de 0 a 0.2. La síntesis se realizó mediante molienda de alta energía durante 5 horas, seguida del sinterizado de los polvos mecánicamente activos a  $1100^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX) para corroborar la formación de una fase secundaria en ambos sistemas estudiados a concentraciones de 0.025 mol de molibdeno, lo cual indica una baja solubilidad del dopante. Además, se empleó la técnica de magnetometría de muestra vibrante (MMV) para evaluar las propiedades magnéticas, encontrando un comportamiento paramagnético para el sistema  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  y un comportamiento ferromagnético para el sistema  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ . En cuanto a las propiedades eléctricas, se realizaron mediciones empleando el método de las 4 puntas concluyendo que, en función de la frecuencia, no se observaron procesos de relajación dieléctrica en ninguno de los sistemas estudiados en el rango de frecuencias de 50 Hz a  $10^6$  Hz. En cuanto a la conductividad, se evaluó en función de la temperatura y se observó un aumento en la conductividad con el aumento de la temperatura para el sistema  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , lo cual es un comportamiento típico en semiconductores.

Palabras clave: Manganitas, Molibdeno, conductividad eléctrica.

## Abstract

Perovskite-type manganites ( $AMnO_3$ ) are of great scientific interest because they can modulate their magnetic and electrical properties by doping, either in A or  $Mn^{3+}$  positions, which allows them to have applications such as fuel cells, magnetocaloric materials, sensors, catalysts, among others. Among the manganites, lanthanum manganite ( $LaMnO_3$ ) stands out due to its ability to be doped in  $La^{3+}$  or  $Mn^{3+}$  positions, which allows generating structural distortions in the crystalline arrangement, phase changes and modifications in the oxidation state of the manganese species. These modifications are relevant since they affect the magnetic interactions, such as double exchange (DE) and super exchange (SI), which determine the macroscopic magnetic behavior of manganites. The main objective of this thesis focused on evaluating the effect of molybdenum on the electrical and magnetic properties of lanthanum manganites. To achieve this,  $LaMn_{1-x}Mo_xO_3$  and  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Mo_xO_3$  type compounds were synthesized, with x values in the range of 0 to 0.2. The synthesis was carried out by high-energy milling for 5 hours, followed by sintering of the mechanically active powders at  $1100^\circ\text{C}$  for 4 hours. X-ray diffraction (XRD) technique was used to corroborate the formation of a secondary phase in both systems studied at 0.025 mol molybdenum concentrations, indicating a low solubility of the dopant. In addition, the vibrating sample magnetometry (VSM) technique was used to evaluate the magnetic properties, finding a paramagnetic behavior for the  $LaMn_{1-x}Mo_xO_3$  system and a ferromagnetic behavior for the  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Mo_xO_3$  system. As for the electrical properties, measurements were carried out using the 4-point method, concluding that, as a function of frequency, no dielectric relaxation processes were observed in any of the systems studied in the frequency range from 50 Hz to  $10^6$  Hz. As for the conductivity, it was evaluated as a function of temperature and an increase in conductivity with increasing temperature was observed for the  $LaMn_{1-x}Mo_xO_3$  system, which is a typical behavior in semiconductors.

Keywords: Manganites, Molybdenum, electrical conductivity

## Contenido

Resumen .....	I
Abstract .....	II
Dedicatoria .....	VI
Agradecimientos .....	VII
Índice de Figuras .....	VIII
Índice de tablas.....	XI
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1. Antecedentes .....</b>	<b>3</b>
1.1 Propiedades de las manganitas de lantano (LaMnO <sub>3</sub> ) .....	3
1.1.1 Dopaje en posiciones de La <sup>3+</sup> .....	6
1.1.2 Dopaje en posiciones de Mn <sup>3+</sup> .....	7
1.1.3 El caso particular de la La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> .....	8
1.2 Planteamiento del problema .....	11
1.3 Justificación .....	12
1.4 Objetivos.....	13
1.4.1. Objetivo General.....	13
1.4.2 Objetivos específicos.....	13
1.5 Hipótesis .....	15
<b>Capítulo 2 Marco teórico .....</b>	<b>16</b>
2.1 Magnetismo .....	16
2.1.1 Ferromagnetismo.....	16
2.1.2 Antiferromagnetismo.....	17
2.1.3 Paramagnetismo.....	17
2.1.4 Diamagnetismo.....	17

2.2 Electricidad .....	18
2.2.1 Conductores .....	18
2.2.2 Aislantes .....	18
2.2.3 Semiconductores .....	18
2.3 Estructura cristalina tipo perovskita.....	19
2.3.1 Las manganitas (AMnO <sub>3</sub> ).....	21
2.3.2 El caso particular de La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> .....	22
2.3.3 Factor de tolerancia .....	22
2.4 Distorsiones estructurales: Efecto de campo cristalino y Efecto Jahn-Teller	23
2.4.1 Efecto de campo cristalino .....	23
2.4.2 Efecto Jahn-Teller .....	25
2.5 Interacciones magnéticas .....	26
2.6 Magnetorresistencia.....	27
2.7 Métodos de síntesis de la LaMnO <sub>3</sub> .....	28
2.7.1 Sol-gel .....	29
2.7.2 Hidrotermal .....	29
2.7.3 Combustión .....	29
2.7.4 Estado sólido .....	29
2.7.5 Molienda de alta energía .....	30
<b>Capítulo III. Desarrollo experimental .....</b>	<b>31</b>
3.1 Diseño experimental .....	31
3.2 Reactivos .....	34
3.3 Instrumentos y equipos .....	34
3.3.1 Molino de alta energía.....	35
3.3.2 Prensa hidráulica .....	36

3.3.3. Horno tubular .....	37
3.3.4 Difractómetro de rayos X .....	38
3.3.6 Magnetómetro de muestra vibrante.....	39
3.3.7 Miliómetro .....	40
3.3.8 Sputtering .....	40
3.4 Ensayos .....	41
<b>Capítulo IV. Resultados y discusión.....</b>	<b>45</b>
4.1 Evaluación del efecto del dopaje con molibdeno en $\text{LaMnO}_3$ .....	45
4.1.1 Densidad.....	45
4.1.2 Estructura cristalina .....	49
4.1.3 Propiedades eléctricas: Conductividad .....	54
4.1.4 Propiedades magnéticas: ciclos de histéresis magnética.....	60
4.2 Evaluación del efecto del dopaje con molibdeno en $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .....	63
4.2.1 Densidad.....	63
4.2.2 Estructura cristalina .....	65
4.2.3 Propiedades eléctricas: Conductividad .....	68
4.2.4 Propiedades magnéticas: ciclos de histéresis magnética.....	70
<b>Conclusiones .....</b>	<b>77</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>79</b>

## **Dedicatoria**

Este trabajo de tesis está dedicado a mi padre Ambrosio y a mis hermanos Martha, Jose Luis, María Elena y Carlos, ya que sin su apoyo incondicional no hubiese podido realizar este proyecto, y en especial a mi madre Cresencia, que hubiese estado orgullosa de verme concluir esta etapa de mi vida.

## **Agradecimientos**

Sin lugar a duda el desarrollo de este trabajo de tesis no hubiese sido posible sin la dirección y liderazgo de la Dra. Ana María Bolarín y el Dr. Félix Sánchez, a quienes agradezco el apoyo incondicional que me brindaron tanto en el ámbito profesional como el personal, valoré enormemente su disponibilidad y disposición para discutir las ideas que dieron como resultado la culminación de este trabajo.

Agradezco a todos mis compañeros de laboratorio ya que indudablemente su apoyo fue una pieza fundamental para que pudiese entender y desarrollar la parte experimental de este trabajo. En especial agradezco a Cristhian, Idalia, Itzel, Omar y Ximena, por todos buenos los momentos que compartimos, y esas risas interminables.

A mi familia por el apoyo incondicional, particularmente a Martha y Mary, ya que sus palabras de aliento en momento difíciles hicieron que me esforzaré para concluir esta tesis.

Finalmente, agradezco a todo mi comité tutorial ya que con su tiempo y dedicación se enriqueció de manera significativa este trabajo.

## Índice de Figuras

Figura 2.1 Representación de la separación energética de las bandas de valencia y de conducción en los materiales aislantes, semiconductores y conductores.....	20
Figura 2.2 Estructura de la perovskita ideal $ABX_3$ . .....	21
Figura 2.3 Representación de la red de octaedros en la estructura perovskita .....	21
Figura 2.4 $LaMnO_3$ con estructura idealmente cúbica .....	23
Figura 2.5 Efecto de campo cristalino para una coordinación octaédrica en manganitas .....	25
Figura 2.6 Degeneración de los orbitales 3d por el efecto de campo cristalino ( $E_{CF}$ ) y por el efecto Jahn-Teller ( $E_{JT}$ ) .....	26
Figura 2.7 Interacciones magnéticas: a) Superintercambio b) Doble intercambio ...	27
Figura 2.8 Efecto del campo magnético sobre la resistencia eléctrica de un material.....	28
Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología empleada para la realización de la investigación.....	33
Figura 3.2 Molino de alta energía SPEX 8000D .....	37
Figura 3.3 Prensa ENERPAC.....	38
Figura 3.4 Horno tubular 21100 .....	38
Figura 3.5 Difractómetro de rayos X Equinox 2000 .....	39
Figura 3.6 Magnetómetro de muestra vibrante .....	40
Figura 3.7 Miliómetro GOM 802 .....	41
Figura 3.8 Sputtering marca Quorum .....	42
Figura 3.9 Rampa de calentamiento empleada para los compactos de $LaMn_{1-x}Mo_xO_3$ .....	43
Figura 3.10 Rampa de calentamiento utilizada para los polvos mecánicamente activados de la $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Mo_xO_3$ .....	44

Figura 3.11 Rampa de calentamiento usada para los compactos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ .....	44
Figura 4.1 Compacto en verde, representativo de las dimensiones obtenidas después del prensado de los polvos molidos de las mezclas estequiométricas de $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_3$ .....	47
Figura 4.2 Compactos de mezclas estequiométricas de $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_3$ para obtener $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ con x desde 0 hasta 0.20 mol de molibdeno, molidas, prensadas y sinterizadas.....	47
Figura 4.3 Evaluación de la densidad experimental respecto a la composición de Molibdeno. ....	48
Figura 4.4 Difractogramas de $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ para valores de x desde 0 hasta 0.20 mol de molibdeno, sintetizadas a partir de mezclas molidas de óxidos precursores, compactadas y sinterizadas.....	50
Figura 4.5 Variación conductividad eléctrica respecto a la frecuencia en un rango de 50 a $10^5$ Hz a temperatura ambiente de compactos sinterizados de $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , variando x desde 0 hasta 0.20 mol, $\Delta x=0.5$ .....	55
Figura 4.6 Efecto de la temperatura sobre la conductividad eléctrica de los compactos sinterizados de composición $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , variando x desde 0 hasta 0.20, $\Delta x=0.5$ en un rango de temperatura desde 20 °C hasta 500 °C .....	57
Figura 4.7 Determinación de la $E_a$ de compactos sinterizados de composición $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , variando x desde 0 hasta 0.20, $\Delta x=0.5$ .....	58
Figura 4.8 Ciclo de histéresis magnético de $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , variando x desde 0 hasta 0.20 mol de molibdeno, $\Delta x=0.5$ a temperatura ambiente.....	61
Figura 4.9 Variación de la densidad debida al contenido de Molibdeno en la $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .....	65

Figura 4.10 Difractogramas obtenidos para $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ para $x=0, 0.0125, 0.025, 0.0375, 0.05, 0.075, 0.10$ y $0.15$ mol de molibdeno .....	66
Figura 4.11 Difractogramas refinados obtenidos para las composiciones con contenido de Molibdeno de $x=0$ y $0.15$ . .....	68
Figura 4.12 Efecto de la frecuencia respecto a la conductividad eléctrica de la LSMO con respecto a la concentración de molibdeno.....	70
Figura 4.13 Magnetograma de los polvos de LSMO con concentraciones de molibdeno de $x=0$ hasta $x=0.10$ a temperatura ambiente cuando se aplica un campo controlado de $-18$ a $18$ kOe .....	71
Figura 4.14 Magnetograma de polvos de LSMO con distintas concentraciones de molibdeno, con tratamiento termico a $750^\circ\text{C}$ , a temperatura ambiente cuando se aplica un campo magnético controlado de $-18$ a $18$ kOe .....	73
Figura 4.15 Curvas de histéresis magnética obtenidas al aplicar una campo magnetico controlado de $-18$ a $18$ kOe para los compactos de LSMO con distintas concentraciones de molibdeno a temperatura ambiente.....	76

## Índice de tablas

Tabla 3.1 Reactivos empleados para la realización de esta tesis.....	35
Tabla 3.2 Equipos utilizados para la realización de esta tesis.....	36
Tabla 4.1 Fases, porcentaje de fases y parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld a partir de los difractogramas de la figura 4.4. Se incluye los parámetros de refinamiento.....	53
Tabla 4.2 Conductividad eléctrica reportada a 25 °C y 500 °C para las composiciones de $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ para $x=0, 0.025, 0.050, 0.10, 0.15$ y $0.20$ mol de molibdeno .....	59
Tabla 4.3 Susceptibilidad másica magnética ( $X_m$ ) y magnetización específica a 18 kOe ( $M_{\text{esp}}$ ), para las composiciones de $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ $x=0, 0.025, 0.050, 0.10, 0.15$ y $0.20$ mol de molibdeno.....	62
Tabla 4.4 Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld .....	69
Tabla 4.5 Valores de magnetización específica a 18 KOe para las composiciones en estudio .....	72
Tabla 4.6 Valores de magnetización específica a 18 KOe para las composiciones en estudio de los polvos tratados térmicamente a 750 °C durante 2h .....	74
Tabla 4.7 Valores de $X_m, M_{\text{esp}}$ evaluados a 18 KOe a temperatura ambiente en función del contenido de molibdeno en la LSMO.....	76

# Introducción

Los materiales juegan un papel sumamente importante en la vida cotidiana, ya que se encuentran de manera muy diversa en todo tipo de aplicaciones y son los responsables de los avances tecnológicos. Es por ello que se requiere de un gran esfuerzo en cuanto a investigación y desarrollo de nuevos materiales especializados con propiedades específicas que permitan satisfacer las exigencias tecnológicas actuales.

Los materiales cerámicos avanzados con estructura cristalina tipo perovskita  $ABO_3$  donde A es un catión alcalino o tierra rara y B un metal de transición interna, han destacado en las últimas décadas debido a su amplio rango de aplicaciones, y a su gran versatilidad consecuencia de combinar distintos cationes en posiciones A y B.

Cuando el catión B es manganeso se forman manganitas ( $AMnO_3$ ), este tipo de compuestos poseen una gran estabilidad química y térmica, no reaccionan con el ambiente, son económicos y algunas de sus aplicaciones abarcan: cátodos en celdas de combustible de óxido sólido, materiales magnetocalóricos, sensores, catalizadores, entre otras. Adicionalmente cuando el catión A de la manganita es lantano se forma un cerámico muy particular e interesante, la manganita de lantano ( $LaMnO_3$ ).

La  $LaMnO_3$  puede presentar distintas estructura cristalinas como lo son: cúbica, romboédrica, ortorrómbica o monoclinica, es antiferromagnética a temperatura ambiente con una temperatura de Néel ( $T_N$ ) alrededor de 140 K, además de eso, puede ser dopada ya sea en posiciones A, B o inclusive ambas, lo que promueve distorsiones estructurales, cambios de fase y la modificación del estado de oxidación del manganeso para mantener la neutralidad de carga en el compuesto, modificando con ello las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas.

En estos materiales resulta de especial interés la modulación de la relación ente las especies  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  debido a que promueven o frustran las interacciones magnéticas en especial las de doble intercambio (DI) y superintercambio (SI) siendo interacciones

ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AFM) respectivamente y, por lo tanto, determinan el comportamiento magnético macroscópico de las manganitas.

Lo anterior es de gran relevancia debido a que es factible modular propiedades como la magnetorresistencia y el comportamiento magnetocalórico en la  $\text{LaMnO}_3$  mediante un adecuado dopaje. Adicionalmente si se emplea un método de síntesis económico, sencillo y versátil como lo es la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, resulta de gran interés el estudio de estos materiales, por las implicaciones tecnológicas que pueden tener los resultados que se obtengan.

Con base en lo comentado anteriormente, y dada la relevancia tecnológica de los cerámicos avanzados con estructura perovskita y, particularmente el interés en el estudio de las manganitas, en este trabajo de tesis se presenta el estudio del dopaje con molibdeno en la  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , con el fin de modular las propiedades eléctricas a distintas temperaturas y las propiedades magnéticas, así como proponer su posible aplicación en dispositivos electrónicos.

Esta tesis se ha dividido en cuatro capítulos. El primer capítulo se enfoca en los antecedentes del trabajo, en el que se reporta la bibliografía más relevante en cuanto al estudio de la síntesis y dopaje de manganitas de lantano. En el segundo capítulo, denominado como marco teórico, se declaran todos los conceptos básicos y fundamentales necesarios para comprender el contenido de la tesis. En el tercer capítulo, se describen los métodos e instrumentos utilizados en el desarrollo experimental, y, por último, en el capítulo cuarto, llamado resultados, se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos, profundizando en los motivos que justifican los hallazgos. Seguidamente, y a modo de compendio, se presentan las conclusiones a las que se llegaron con el análisis de los resultados obtenidos de todos los ensayos realizados. Finalmente, se incluyen las referencias bibliográficas consultadas que permiten sustentar muchos aspectos relacionados con los antecedentes y las bases teóricas necesarias para entender los fenómenos observados.

# Capítulo 1. Antecedentes

## 1.1 Propiedades de las manganitas de lantano ( $\text{LaMnO}_3$ )

La manganita de lantano, de fórmula general  $\text{LaMnO}_3$ , es un cerámico iónico con estructura cristalina idealmente cúbica tipo perovskita, donde los cationes de manganeso ( $\text{Mn}^{3+}$ ) están rodeados por 6 aniones de oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ), formando una configuración octaédrica ( $\text{MnO}_6$ ). Por su parte, el catión de lantano ( $\text{La}^{3+}$ ) se ubica en el centro de la celda unitaria, rodeado por los octaedros de  $\text{MnO}_6$ . Esta configuración iónica, puede distorsionarse debido a factores tales como la temperatura, el dopaje o el método de síntesis, pudiendo ocasionar un cambio de fase pasando del sistema cristalino cúbico a algún otro como lo es el: ortorrómbico, romboédrico o monoclinico [1].

La  $\text{LaMnO}_3$  cristaliza, a temperatura ambiente, en fase tipo ortorrómbica (grupo espacial  $Pnma$ ) posee un comportamiento AFM tipo A con una  $T_N$  alrededor de 140 K, posee gran estabilidad química [2]. Se ha reportado que la  $\text{LaMnO}_3$  se transforma a una fase romboédrica (grupo espacial  $R3c$ ) por encima de 800 K [3-4]. Estas dos fases surgen de una distorsión de la estructura cúbica ideal de la perovskita, la cual se atribuye a la variación de tamaño de los radios iónicos de los átomos que conforman la estructura, dicha relación puede ser determinada mediante el cálculo del factor de tolerancia o de Goldsmith [5], el cual permite predecir en función de los radios iónicos de los átomos que conforman la perovskita, la fase más estable, aunque también se deben considerar otros factores asociados al método de síntesis y procesamiento. Existen diversos métodos de síntesis para la  $\text{LaMnO}_3$  entre los que se encuentran: sol-gel, hidrotermal, reacción en estado sólido, combustión, molienda de alta energía, entre otros [6]. Otro factor que contribuye a las distorsiones estructurales en la  $\text{LaMnO}_3$  es el efecto Jahn-Teller, el cual es un mecanismo relacionado con la cercanía de los niveles energéticos electrónicos de los octaedros de  $\text{MnO}_6$ , el cual, promueve una pérdida de la degeneración mediante una distorsión estructural ya sea de elongamiento o contracción de los enlaces entre octaedros, con la finalidad de disminuir la energía del sistema.

Dichas distorsiones estructurales son sumamente importantes, debido a que pueden modificar las interacciones entre los átomos de la manganita, y en particular las magnéticas, con lo que se enriquecen el rango de posibles aplicaciones de las manganitas [7].

La  $\text{LaMnO}_3$  es especialmente interesante debido a las interacciones magnéticas que presenta, las cuales son de dos tipos: (i) interacciones directas, que son las interacciones entre los cationes  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{La}^{3+}$ - $\text{Mn}^{3+}$ , las cuales son puramente AFM en la cual se tiene una magnetización neta nula debido a que los cationes magnéticos se alinean de manera antiparalela y (ii) las denominadas interacciones SI o intercambio de Zener, en las que el intercambio electrónico se produce entre los iones  $\text{Mn}^{3+}$  del octaedro empleando el  $\text{O}^{2-}$  como puente, es decir,  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$ - $\text{Mn}^{3+}$ , y como resultado producen una interacción del tipo AFM [8]. Por lo que desde el punto de vista estructural la  $\text{LaMnO}_3$ , independientemente del método de síntesis, debería mostrar un comportamiento AFM, debido a que las interacciones  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$ - $\text{Mn}^{3+}$  poseen un ángulo de enlace de  $180^\circ$  lo cual promueve las interacciones AFM [9]. Este comportamiento AFM de la  $\text{LaMnO}_3$ , ocasiona que la respuesta que presenta cuando se le aplica un campo magnético externo, sea una magnetización directamente proporcional al campo, pero que no varía con el material, porque todos sus spines magnéticos están cancelados entre los vecinos cercanos lo que impide a este tipo de compuestos tener aplicaciones en base a sus propiedades magnéticas.

Una manera de promover el FM en la estructura de la  $\text{LaMnO}_3$  y, por lo tanto, evitar el AFM, es modificando los ángulos  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$ - $\text{Mn}^{3+}$  de los octaedros  $\text{MnO}_6$  y con ello cambiar la orientación de los spines magnéticos de los  $\text{Mn}^{3+}$  con la finalidad de que no queden completamente cancelados, esto puede realizarse de distintas maneras como lo son: induciendo una distorsión mecánica, aplicando un tratamiento térmico o mediante el dopaje [10].

El mecanismo de dopaje, ocasiona una distorsión estructural debido a la diferencia de radios iónicos entre el catión dopante y el anfitrión, modificando los octaedros  $\text{MnO}_6$  y con ello las interacciones magnéticas entre los spines de la celda unitaria, sin embargo,

también se pueden generar nuevas interacciones magnéticas consecuencia de las características del dopante.

La  $\text{LaMnO}_3$  puede ser dopada ya sea por sustitución de los cationes  $\text{La}^{3+}$  o de los cationes  $\text{Mn}^{3+}$  o inclusive en ambos simultáneamente, el dopante ocupará el sitio que le corresponda acorde a las reglas de Hume-Rothery [11]. Sin embargo, sin importar el sitio donde se realice el dopaje, cuando el catión dopante es de carga distinta al del anfitrión se produce una descompensación electrónica en el material, lo que tiene como consecuencia la pérdida de la neutralidad electrónica, por lo que el catión  $\text{Mn}^{3+}$ , modificará su estado de oxidación para reestablecer la neutralidad electrónica, dicha compensación de carga se realiza mediante la formación de nuevas especies catiónicas como lo es el  $\text{Mn}^{4+}$ , este nuevo catión generado, promueve la formación de nuevos enlaces como lo es el  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ , el cual induce una nueva interacción denominada de doble intercambio (DI), dicha interacción se produce empleando al  $\text{O}^{2-}$  como puente de transferencia del electrón itinerante, produciendo una interacción FM debido a que el ángulo de enlace formado entre  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$  es distinto de  $180^\circ$  [12].

El dopante juega un rol de suma importancia ya que puede ocasionar distorsiones estructurales y crear nuevas interacciones entre los átomos que conforman la  $\text{LaMnO}_3$  y consecuencia de ello es la modificación de sus propiedades, en especial en las magnéticas y eléctricas.

Con base en lo comentado anteriormente, y dado el interés en modular las propiedades magnéticas y eléctricas de este tipo de manganitas, se han llevado a cabo numerosas investigaciones enfocadas en estudiar el efecto del tipo y proporción del dopaje tanto en posiciones de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  o en ambas simultáneamente.

A continuación, se presentan una breve revisión bibliográfica de los resultados más relevantes de años recientes para distintos dopajes en la  $\text{LaMnO}_3$ .

### 1.1.1 Dopaje en posiciones de $\text{La}^{3+}$

Estudios relacionados con el dopaje en posiciones de  $\text{La}^{3+}$ , han demostrado que cuando se dopa con cationes de valencia menor a 3+ se promueve un incremento en la temperatura de Curie ( $T_c$ ), la cual es la temperatura de transición en la cual un material modifica su comportamiento magnético de FM a paramagnético (PM), con la concentración del dopante debido al favorecimiento de manera significativa de las interacciones de DI, de las distorsiones estructurales por el cambio de ángulos de enlace  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$  y por el efecto Jahn-Teller, a continuación se mencionan algunos de ellos.

Cuando se sustituye el  $\text{La}^{3+}$  por cationes de valencia 1+ como lo son:  $\text{Na}^{1+}$  [13] o  $\text{Ag}^{+1}$  [14,15], se reporta una fase romboédrica a temperatura ambiente, este cambio de fase no es usual en manganitas ya que a temperatura ambiente presentan una fase ortorrómbica. Adicionalmente, concluyeron que pequeñas proporciones de estos cationes, promueven una  $T_c$  a temperaturas de 289 K para el caso del catión plata y una de 246 K para el caso del catión sodio, lo cual resulta de interés para su aplicación en dispositivos magnéticos que operen a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.

Por otro lado, cuando el dopaje se realiza con cationes de valencia 2+ como lo son  $\text{Pb}^{2+}$  [16],  $\text{Ba}^{2+}$  [17],  $\text{Ca}^{2+}$  [18] o  $\text{Sr}^{2+}$  [19] se ocasiona una descompensación de cargas, promoviendo el incremento en la cantidad de especies  $\text{Mn}^{4+}$ , además, con el incremento del radio iónico del dopante la  $T_c$  aumenta, ejemplo de ello es que al dopar la  $\text{LaMnO}_3$  con el catión  $\text{Ca}^{2+}$ , que es pequeño respecto al resto de dopantes mencionados, se presenta la  $T_c$  a 250 °C y una estructura ortorrómbica, mientras que para el resto de dopantes se presenta una fase romboédrica y  $T_c$  en el rango de 330-370 °C. El mayor atractivo de este tipo de dopantes es que al aumentar su concentración cambia el comportamiento magnético de la  $\text{LaMnO}_3$  de AFM a FM debido a que se favorece la interacción de DI. A pesar de ello, si el contenido de dopante es demasiado alto, su comportamiento magnético cambia nuevamente pero ahora de FM

a PM debido a que la cantidad de especies de  $Mn^{4+}$  es mayor que la de  $Mn^{3+}$ , por lo cual se reduce la interacción de DI.

Esto es de importancia ya modulando la interacción de DI se induce la aparición de propiedades muy interesantes, tales como la “Magnetorresistencia” (MR) y el efecto “Magnetocalórico” (MC), los cuales no se presentan en el material sin dopar. Dichas propiedades se basan en un acoplamiento magneto-eléctrico que permite cuantificar la respuesta eléctrica del material cuando es sometido a un campo magnético externo aplicado y el máximo valor que se obtiene de dicho acoplamiento siempre se encuentra en temperaturas cercanas a la  $T_c$ .

### 1.1.2 Dopaje en posiciones de $Mn^{3+}$

En cuanto al dopaje aliovalente en posiciones de  $Mn^{3+}$  con cationes  $Al^{3+}$  [20] y  $Sc^{3+}$  [21], no promueven la generación de vacancias ni nuevas interacciones magnéticas, debido a que al poseer una carga equivalente la interacción AFM de SI sigue predominando en la estructura. Sin embargo, cuando se dopa con cationes de valencia menor a 3+, como el caso del  $Ni^{2+}$  [22],  $Cu^{2+}$  [23],  $Ti^{2+}$  [24], se reporta la formación preferencial del catión  $Mn^{4+}$  y con ello la interacción de DI se ve favorecida a medida que se incrementa la concentración del dopante. Al igual que ocurre cuando se dopa con cationes 2+ en posiciones de  $La^{3+}$  este incremento en el momento magnético tiene un límite en función de la concentración de dopaje ya que al sobrepasar dicho límite el DI se ve disminuido. Lo anterior es congruente con el hecho de que la magnetización aumenta con la concentración de dopante, alcanza un punto máximo y posteriormente disminuye.

Por otro lado, cuando se dopa con cationes de valencia mayor al  $Mn^{3+}$ , como lo son:  $Co^{4+}$  [25,26],  $Cr^{4+}$  [27,28] y  $V^{5+}$  [29], se generan nuevas interacciones magnéticas, ejemplo de estas son  $Co^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ ,  $Cr^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ , dichas interacciones son de DI y por lo tanto FM, lo que ocasiona un incremento en la magnetización y en la  $T_c$ .

Esto es relevante ya que en función de la valencia del catión dopante en posiciones de  $Mn^{3+}$  se puede modular la magnitud del DI, si se dopa con cationes de valencia menor a 3+ este se ve disminuido y si se dopa con cationes de alta valencia 4+ y 5+ se favorece dicha interacción.

### 1.1.3 El caso particular de la $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

Como se analizó con anterioridad el efecto del dopaje, ya sea en sitios de  $La^{3+}$  o de  $Mn^{3+}$ , ocasiona distintos efectos en las propiedades macroscópicas de la  $LaMnO_3$ , sin embargo, un caso particularmente interesante es cuando se induce un dopaje, en el sitio A con el catión  $Sr^{2+}$ , ya que se forma una manganita que posee características excepcionales y por ello ha sido estudiada en numerosas ocasiones.

Cuando la  $LaMnO_3$  se dopa con  $Sr^{2+}$  en sitios de  $La^{3+}$  con una relación molar La/Sr igual a 7/3 ( $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ , LSMO), presenta una estructura cristalina romboédrica con grupo espacial  $R-3c$  (169), una temperatura de transición metal-aislante ( $T_{MI}$ ) alrededor de 350 K (transición de un comportamiento ferroeléctrico a uno paraeléctrico) [30] y una  $T_c$  alrededor de 370 K [31], y por lo tanto posee un comportamiento FM y ferroeléctrico a temperatura ambiente [32]. Numerosos trabajos demuestran que dicha relación molar es la óptima ya que se maximiza la interacción FM de DI entre  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ , debido a la compensación electrónica que hace el  $Mn^{+3}$  ocasionada por el  $Sr^{2+}$ , produciendo la cantidad óptima de  $Mn^{4+}$  necesaria para que predomine la interacción FM frente a la interacción AFM de SI que se da entre  $Mn^{+3}-Mn^{+3}$ .

Las aplicaciones de la LSMO en dispositivos magnetorresistivos y magnetocalóricos se ven limitadas a la temperatura de dichos comportamientos (MR y MC) ya que presentan sus máximos valores en el rango de la  $T_c$  y  $T_{MI}$  [33].

Estudios recientes se enfocan en el dopaje en la LSMO en posiciones de  $Mn^{3+}$ , con la finalidad de disminuir la  $T_c$ , con lo cual los fenómenos producidos por el acoplamiento magneto-eléctrico puedan presentarse a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, con sus máximos valores y con ello incrementa las potenciales aplicaciones.

Estudios consultados han demostrado que el dopaje de LSMO con diferentes elementos tales como:  $Zr^{4+}$  [34],  $Ti^{4+}$  [34],  $Cu^{2+}$  [34],  $Cr^{3+}$  [34],  $Fe^{2+}$  [35],  $Co^{3+}$  [36],  $Sc^{3+}$  [37] y  $Ni^{2+}$  [38], disminuyen la  $T_c$  al incrementar la concentración del dopante, esto se debe a que decrece la cantidad de  $Mn^{3+}$  disponible para la formación de especies  $Mn^{4+}$  lo que favorece la interacción de SI en lugar de la de DI y consecuencia de esto, la resistividad eléctrica se ve favorecida. Además de lo mencionado con anterioridad, se ha reportado que cuando se sustituye con cationes de valencia 5+ como lo son  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$  y  $Ru^{5+}$ , se promueve la formación de especies  $Mn^{4+}$  lo que favorece la interacción de doble intercambio, consecuentemente el FM y la MR [39].

Como se ha mencionado a lo largo de este capítulo, todos los estudios se enfocan en determinar los cambios que producen las sustituciones catiónicas o dopajes sobre las propiedades magnéticas y eléctricas y su acoplamiento a nivel macroscópico de la  $LaMnO_3$ . De los cationes que se pueden emplear para realizar el dopaje, aquellos con elevados números de valencia resultan especialmente interesantes, ya que favorecen las interacciones magnéticas y con la modulación de la concentración del dopante se puede modular la  $T_c$  y las propiedades magneto-eléctricas.

En este sentido el dopaje con cationes de molibdeno resulta especialmente interesante ya que puede trabajar con elevados estados de oxidación (4+ y 6+), lo cual puede beneficiar tanto a las interacciones de DI como a los valores de conductividad eléctrica.

Investigaciones recientes han empleado el catión  $Mo^{6+}$  para dopar  $LaMnO_3$ , reportando una transición de fase de ortorrómbica a romboédrica, un aumento de la  $T_c$ , el favorecimiento de la interacción de DI, un aumento en los valores de conductividad y la transición metal-aislante con el incremento de la concentración del dopante, aunque solo se reportan concentraciones menores al 0.06% mol de molibdeno [40,41]. Por otra parte, en el caso de emplear molibdeno como dopante en la LSMO se propicia la formación de especies  $Mn^{2+}$ , las cuales favorecen la interacción FM  $Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ , además, al tener un radio iónico similar (5.9 Å) respecto al de Mn (5.8 Å) se induce la formación de la solución sólida sustitucional y no ocasiona distorsiones estructurales importantes [42]. Por otro lado, la interacción magnética de DI  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$  se ve disminuida debido a la competición entre la formación de especies de  $Mn^{2+}$  y  $Mn^{4+}$ , esto

se ve reflejado en el decrecimiento en los valores de la  $T_c$  de manera cuasi-lineal y no abruptamente, consecuencia del incremento en la concentración de  $Mo^{6+}$ , pasando de 370 K para  $x=0$  a 360 K para  $x=0.06$  [43].

Con base en lo anterior el catión  $Mo^{6+}$  es un candidato prometedor para modular las propiedades eléctricas, magnéticas y magneto-eléctricas tanto de la  $LaMnO_3$  como de la LSMO y con la correcta selección de la concentración del dopante se pueden modular las temperaturas de transición magnética y eléctrica ( $T_c$  y  $T_{MI}$ ), para que se presenten alrededor de la temperatura ambiente, incrementando con ello la cantidad de posibles aplicaciones en sensores y en dispositivos espintrónicos.

## 1.2 Planteamiento del problema

Con base en los antecedentes presentados se determina, que a pesar de que existe una gran cantidad de estudios realizados actualmente relacionados con la modificación de las propiedades de la  $\text{LaMnO}_3$  mediante el dopaje, tanto en el sitio de  $\text{La}^{3+}$  como en el sitio de  $\text{Mn}^{3+}$  e incluso co-dopajes, aún no se explica de manera clara el modo en que éstos modifican las interacciones magnéticas, el ordenamiento cristalino y las propiedades eléctricas.

Por otra parte, los cationes que se emplean como dopantes en sitios de  $\text{La}^{3+}$  usualmente son tierras raras lo cual implica un mayor costo para la síntesis de manganitas.

Adicionalmente, también existe una gran dependencia de las propiedades de las manganitas de lantano dopadas, en función del método de síntesis y procesamiento usado. Entre los métodos de síntesis más empleados se encuentran: sol-gel, combustión y estado sólido cada uno de ellos con ventajas y desventajas, y generará propiedades específicas en los materiales obtenidos por ellos. La molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico ha destacado como una técnica sencilla, versátil y útil para la síntesis de cerámicos avanzados, obteniendo como resultado propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas que sería difícil obtener por otro método.

Debido a la gran cantidad de elementos dopantes y de métodos de síntesis, este trabajo se centra en el estudio del efecto del dopaje con  $\text{Mo}^{6+}$  en las propiedades eléctricas y magnéticas de la  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  empleando como método de síntesis la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, debido a que se ha mostrado como un método eficiente en la síntesis de cerámicos avanzados, y particularmente en manganitas de lantano, además que es económico y versátil. Aunado a que no existen referencias donde se haya empleado este método de síntesis para obtener manganitas dopadas con molibdeno.

### 1.3 Justificación

El rápido desarrollo tecnológico y las exigencias actuales, hacen que cada vez se requiera una mayor innovación en cuando al desarrollo de nuevos materiales que cumplan con especificaciones cada vez más demandantes acorde a su aplicación. Las manganitas son materiales muy versátiles, lo cual las hace idóneas para una gran variedad de aplicaciones tales como sensores, catalizadores, cátodos en celdas de combustible, materiales magnetocalóricos, memorias, entre otros.

Esta gran versatilidad las hace especialmente interesantes para estudiarlas y proponer modificaciones estructurales a nivel atómico lo cual se reflejará en propiedades a nivel macroestructural, aprovechando todas las ventajas que ofrecen por su estructura tipo perovskita y la capacidad que tiene para ser dopada.

El método de síntesis de manganitas dopadas por medio de molienda de alta energía con un posterior tratamiento térmico, tiene la característica de obtener manganitas dopadas de manera eficiente, y abre el panorama para poder realizar la síntesis con una gran variedad de elementos, empleando como precursores principalmente óxidos.

Debido a que las manganitas pueden ser dopadas con una variedad de elementos se propone su obtención por el método mencionado con anterioridad, empleando como catión molibdeno debido a que posee características únicas como lo son: una valencia elevada (6+), diversos estados de oxidación (2, 3, 4, 5, 6), un radio iónico similar al del catión  $Mn^{3+}$  y se ha demostrado en estudios anteriores que genera nuevas interacciones de DI, lo anterior lo hace un buen candidato para emplearse como dopante en la  $LaMnO_3$  y la LMSO, esto con la finalidad de estudiar el efecto que produce en las propiedades eléctricas, magnéticas y/o magnetoelectricas y con ello proponer posibles aplicaciones acorde a los resultados obtenidos, aunado a que no existen reportes de manganitas dopadas con molibdeno empleando como método de síntesis molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1. Objetivo General

Evaluar el efecto del dopaje con molibdeno sobre la  $\text{LaMnO}_3$  y la  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , para modular sus propiedades eléctricas y magnéticas, con el fin de ampliar su rango de posibles aplicaciones.

### 1.4.2 Objetivos específicos

A continuación, se declaran los objetivos específicos:

- Sintetizar polvos de  $\text{LaMnO}_3$  dopada con  $\text{Mo}^{6+}$  en un rango de concentraciones de 0 a 0.20 mol con incrementos de 0.025 mol de dopante empleando óxidos de alta pureza como precursores, mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.
- Sintetizar polvos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  dopada con molibdeno, en el rango de concentraciones de 0 a 0.15 con incrementos de 0.0125 mol de dopante, partiendo de óxidos de alta pureza como precursores, mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.
- Caracterizar la estructura cristalina de las manganitas sintetizadas, mediante difracción de rayos X, para comprender el efecto de la concentración del dopante.
- Determinar el comportamiento magnético mediante magnetometría de muestra vibrante, para conocer el orden magnético de las manganitas dopadas.
- Cuantificar el comportamiento eléctrico de las manganitas sintetizadas mediante mediciones con un resistómetro, con el fin de entender la respuesta eléctrica de las manganitas.

- Evaluar el efecto de la temperatura sobre las propiedades eléctricas de las manganitas dopadas, empleando un horno acoplado a un resistómetro, para comprender su comportamiento térmico.
- Analizar los resultados obtenidos con base en aspectos teóricos, interacciones magnéticas y estructura cristalina, con el fin de comprender los resultados y poder proponer posibles aplicaciones de los materiales sintetizados.

## 1.5 Hipótesis

En esta propuesta de investigación se comprobará, en primera instancia, que es viable dopar la  $\text{LaMnO}_3$  y la  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , utilizando como dopante el catión  $\text{Mo}^{6+}$  empleando como método de síntesis molienda de alta energía asistida con un tratamiento térmico.

La hipótesis planteada es que el catión dopante acorde a sus características (radio iónico, carga, electronegatividad y estructura cristalina) ocupará posiciones de  $\text{Mn}^{3+}$ , sin embargo, no ocasionará distorsiones en la estructura cristalina en la  $\text{LaMnO}_3$  ni en la LSMO, pero si afectará en las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas

En segundo lugar, se demostrará que, con el dopaje, se generarán nuevas interacciones magnéticas del tipo de doble intercambio, debido a la presencia del catión  $\text{Mo}^{6+}$ , el cual al poseer una carga mayor que el  $\text{Mn}^{3+}$ , promoverá el cambio de estado de oxidación de los  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$  para mantener la neutralidad iónica.

Adicionalmente, otra hipótesis planteada es que el dopaje con  $\text{Mo}^{6+}$  promoverá el ferromagnetismo en la  $\text{LaMnO}_3$ , debido a que las interacciones de doble intercambio se verán favorecidas por el dopante y ocasionarán un aumento en la temperatura de Curie hasta valores cercanos a la temperatura ambiente. Por otro lado, en el caso de la  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  se verán afectadas las interacciones magnéticas por efecto del dopaje, ocasionando una disminución en las interacciones de DI lo que traerá como consecuencia una disminución en la temperatura de Curie pasando de 370 K a alrededor de 300 K.

Finalmente, en cuanto a las propiedades eléctricas se espera que, para el caso de la  $\text{LaMnO}_3$ , debido a que el catión  $\text{Mo}^{6+}$  incrementa las interacciones de DI la conductividad se verá favorecida, por otro lado, para la LSMO será lo contrario, la conductividad disminuirá debido a que se ven mermadas las interacciones magnéticas, adicionalmente, se propone que para ambos casos al evaluar la conductividad a distintas temperaturas, esta se vea favorecida debido a que la energía térmica suministrada a los compuestos dopados promoverá el movimiento electrónico, el cual, es un comportamiento típico de semiconductores.

## **Capítulo 2 Marco teórico**

En este capítulo se abordan los conceptos fundamentales para comprender las interacciones magnéticas, eléctricas y estructurales de la cuales depende el comportamiento de las manganitas.

### **2.1 Magnetismo**

El comportamiento magnético de los materiales está en función de la respuesta que presentan los momentos magnéticos de las partículas que constituyen el material cuando se exponen a un campo magnético externo. Los materiales se pueden clasificar acorde a dicha respuesta en: Ferromagnéticos, antiferromagnéticos, paramagnéticos y diamagnéticos.

#### **2.1.1 Ferromagnetismo**

El ferromagnetismo es un fenómeno que se produce cuando los espines magnéticos del material tienen a orientarse en una misma dirección y sentido, en presencia de un campo magnético externo, resultando en un momento magnético fuerte, este tipo de comportamiento depende tanto de la composición química del material, como de su estructura cristalina, cuando se les retira el campo magnético externo tienden a tener cierto grado de magnetismo residual [44]. Este comportamiento se presenta en una región localizada por debajo de la  $T_c$ , ya que por encima de dicha temperatura se presenta un comportamiento paramagnético. Adicionalmente este tipo de materiales se pueden clasificar como duros o suaves, acorde al valor de campo coercitivo que presenten en la curva de histéresis magnética.

### **2.1.2 Antiferromagnetismo**

Los materiales denominados antiferromagnéticos son aquellos que no presentan el fenómeno de magnetización espontánea cuando se les aplica un campo magnético externo, debido a que sus momentos magnéticos se ordenan de forma anti-paralela, cancelando el momento magnético total. Este tipo de materiales cuando alcanzan su temperatura crítica ( $T_N$ ) su ordenamiento desaparece y presenta un comportamiento magnético similar a los materiales PM [45].

### **2.1.3 Paramagnetismo**

Un material paramagnético es aquel que se caracteriza por tener una nula magnetización en ausencia de un campo magnético externo, esto como consecuencia de que los espines de los átomos se orientan de manera aleatoria, sin embargo, en presencia de un campo magnético externo tienden a presentar una magnetización débil, debido a que solo algunos de los espines magnéticos se orientan con el campo. Un dato interesante es que todos los materiales FM son PM por encima de su  $T_c$  [46].

### **2.1.4 Diamagnetismo**

Un material es considerado diamagnético cuando al aplicarle un campo magnético externo se inducen dipolos magnéticos los cuales son orientados de manera antiparalela con respecto al campo, la susceptibilidad magnética relativa toma valores de alrededor de  $10^{-5}$ . Ejemplos de este tipo de materiales son: casi todas las sustancias orgánicas y metales como el mercurio [47].

## **2.2 Electricidad**

Las propiedades eléctricas están determinadas por la respuesta que ofrecen los materiales al flujo de corriente eléctrica, particularmente por la propiedad de transmitir la electricidad (conductividad) y su resistencia al paso de la misma (resistividad), con base en lo anterior podemos clasificar a los materiales en: conductores, aislantes y semiconductores.

### **2.2.1 Conductores**

Los materiales conductores se caracterizan por permitir el flujo libre de un electrón de un átomo a otro, esto se debe a que la banda de valencia y de conducción se encuentran sin separación, por lo que los electrones pueden moverse libremente entre las dos bandas superpuestas, presenta elevadas conductividades.

### **2.2.2 Aislantes**

Son aislantes los materiales en los cuales se presenta una separación entre de las bandas de valencia y de conducción de alrededor de 6 eV, de tal forma que los electrones no pueden moverse desde la banda de valencia hacia la banda de conducción y presentan conductividades bajas.

### **2.2.3 Semiconductores**

Los semiconductores son aquellos que poseen un comportamiento intermedio entre los materiales conductores y los aislantes, su valor de banda o brecha prohibida es de

aproximadamente 1 eV. Conducen la electricidad mediante la movilidad de electrones de la banda de valencia a los huecos que se encuentran en la banda de conducción.

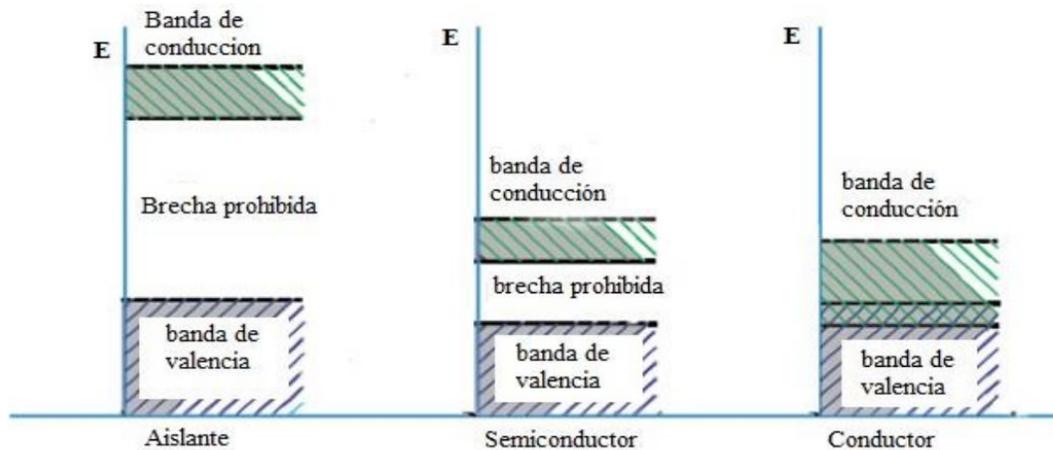


Figura 2.1 Representación de la separación energética de las bandas de valencia y de conducción en los materiales aislantes, semiconductores y conductores [48].

En la figura 2.1 se muestra que los aislantes poseen una brecha energética mayor (al menos de 6 eV), mientras que los semiconductores dicho valor disminuye a aproximadamente 1 eV y para el caso de los conductores las bandas se traslapan.

### 2.3 Estructura cristalina tipo perovskita

Las perovskitas son materiales cristalinos inorgánicos cuya fórmula general es  $ABX_3$ , siendo A y B cationes, usualmente el catión A puede ser una tierra rara, un metal alcalino o un alcalinotérreo, mientras que el catión B es un metal de transición interna. La estructura cristalina de la perovskita es una de las más comunes en la naturaleza y se encuentra en una gran diversidad de minerales. Idealmente la perovskita posee una estructura cúbica, donde el catión A se encuentra en el centro, el catión B en los vértices y el anión X a mitad de cada arista. Debido a dicha disposición atómica se forman grupos octaédricos entre el catión B y el anión X ( $BX_6$ ). Dichos grupos  $BX_6$  resultan de gran relevancia en estas estructuras ya que las propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas dependen de las modificaciones estructurales (inclinación y canteo) que se

lleven a cabo sobre él. Las perovskitas son de enorme importancia tecnológica debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, lo que permite su uso en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas tales como: superconductividad, piezoelectricidad, efectos opto eléctricos, catálisis, almacenamiento de energía, celdas solares, etc. [49].

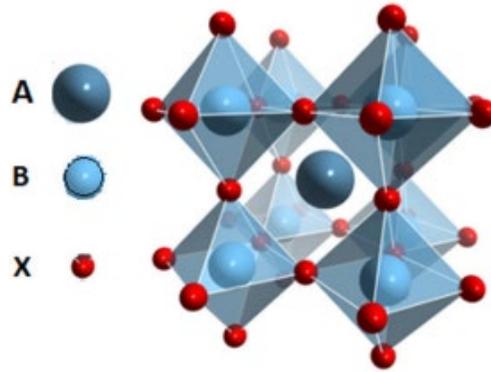


Figura 2.2 Estructura de la perovskita ideal  $ABX_3$  [50].

En la figura 2.2 se representa la estructura cristalina de una perovskita idealmente cúbica, el catión A ocupa la posición centrada en el cuerpo ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ), mientras que el catión B se localiza en los vértices del cubo (0 0 0) y el anión X ocupa posiciones ( $\frac{1}{2} 0 0$ ), el grupo espacial es  $Pm\bar{3}m$ , donde se aprecia la formación del octaedro  $BX_6$ , como este arreglo se repite a lo largo de toda la cadena cristalina, ocasiona una estructura estable la cual se debe a la energía electrostática ocasionada por el arreglo de los cationes B [51], esto se aprecia de mejor forma en la figura 2.3.

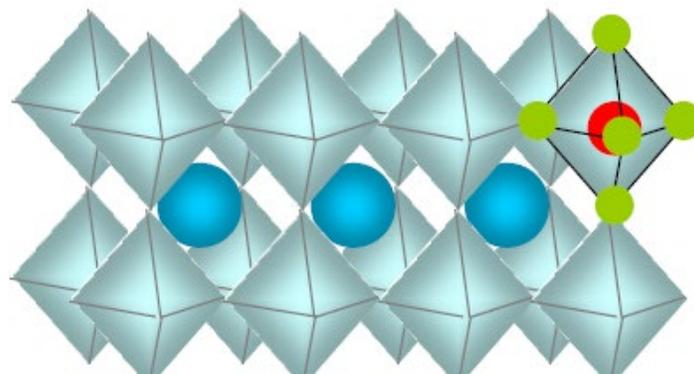


Figura 2.3 Representación de la red de octaedros en la estructura perovskita [51].

### 2.3.1 Las manganitas ( $AMnO_3$ )

En caso particular de las perovskitas donde el catión B corresponde al manganeso y X al anión oxígeno reciben el nombre de Manganitas, cuya fórmula general es  $AMnO_3$ , dichos compuestos han sido objeto de una gran cantidad de estudios debido a sus propiedades únicas entre las que destacan:

- Propiedades magnéticas: Pueden presentar ferromagnetismo, antiferromagnetismo o paramagnetismo, dependiendo de su composición, estructura cristalina y en función de la temperatura crítica ( $T_c$  o  $T_N$ ).
- Propiedades de eléctricas: Se comportan como un semiconductor, por lo que presentan diversos efectos como lo son: efecto Hall, efecto Peltier, efecto Nernst, efecto Seebeck.
- Propiedades mecánicas: Poseen alta dureza y resistencia al desgaste.
- Propiedades catalíticas: Debido a su alta actividad y selectividad se emplean en procesos de oxidación, reducción o síntesis.

Un caso particular es cuando el catión A es Lantano, formando manganita de lantano  $LaMnO_3$ , la cual es un material estable químicamente, fácil de sintetizar por una gran variedad de métodos, presenta una elevada conductividad eléctrica y una fuerte absorción en el rango del infrarrojo cercano, con la posibilidad de ser dopada ya sea en posiciones de Lantano o de manganeso, su estructura es idealmente cúbica como se muestra en la figura 2.4.

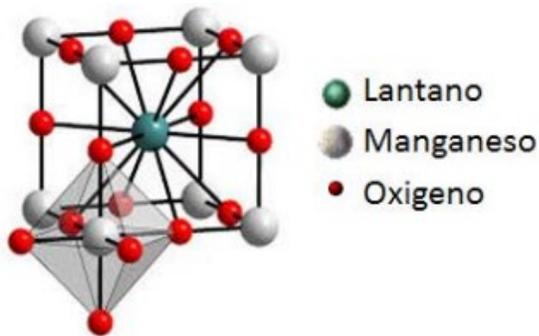


Figura 2.4  $\text{LaMnO}_3$  con estructura idealmente cúbica [52].

### 2.3.2 El caso particular de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Un dopaje interesante es el que resulta de la sustitución de  $\text{Sr}^{2+}$  en posiciones de  $\text{La}^{3+}$ , en una proporción 7/3, obteniendo  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , la cual ha sido ampliamente estudiada debido a sus propiedades especialmente las magnéticas [52]. En comparación con otras, la proporción 7/3 de  $\text{Mn}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$  ha demostrado tener una mayor  $T_c$ , esto atribuido a la cantidad de  $\text{Mn}^{4+}$  que se producen por el efecto de compensación de carga que hace el  $\text{Mn}^{3+}$  debido a la sustitución de  $\text{Sr}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$ , adicionalmente esta proporción es estable químicamente y es de fácil procesamiento. Además, este tipo de manganitas presentan fenómenos magneto-eléctricos importantes, como la MR y el MC, debido a su gran concentración de defectos, como huecos y vacancias de oxígeno, en su estructura cristalina.

### 2.3.3 Factor de tolerancia

El factor de tolerancia “t” determina la estabilidad de la fase cristalina de la estructura perovskita a partir de la información de los radios de sus cationes y aniones que la conforman, el catión A posee una coordinación con 12 aniones de oxígeno, y los cationes B coordina con 6 aniones de oxígeno, por su parte, los aniones de oxígeno esta coordinados con 2 cationes B y 4 cationes A [53].

Goldschmidt definió el factor de tolerancia “t” acorde a la siguiente ecuación 2.1.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad \text{ecuación 2.1}$$

Donde  $R_A$ ,  $R_B$  y  $R_O$  son los valores de los radios iónicos de los constituyentes respectivos a los cationes A, B y al anión de oxígeno.

Dicho factor “t” predice cuál es el arreglo cristalino más probable a obtener de acuerdo a su valor, cuando t obtiene un valor cercano a 1 se obtendrá una estructura perovskita cúbica perfecta y a medida que este valor se hace más pequeño indica una pérdida de simetría en la estructura por lo que la perovskita se deforma y da como resultado un cambio de arreglo cristalino, de cúbico a algún otro como lo es el tetragonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclinico o incluso triclinico [54].

Usualmente los arreglos cristalinos de baja simetría pueden ser estables a temperatura ambiente, sin embargo, se transforman a estructuras con mayor simetría como lo es la estructura cúbica a altas temperaturas.

## **2.4 Distorsiones estructurales: Efecto de campo cristalino y Efecto Jahn-Teller**

Las perovskitas presentan distorsiones en su estructura cristalina, las cuales afectan las propiedades físicas de los compuestos, sobre todo las magnéticas y eléctricas.

En las manganitas  $AMnO_3$  el ion manganeso posee una configuración electrónica tal que presenta orbitales en el nivel 3d, los cuales inicialmente se encuentran degenerados, sin embargo, existen dos efectos que producen la pérdida de la degeneración los cuales se mencionan a continuación:

### **2.4.1 Efecto de campo cristalino**

Es el efecto que se produce por la interacción de un catión de un metal de transición con el campo electronegativo generado por los electrones no enlazados del anión.

Dichos electrones producen un campo de cargas negativas ejerciendo una fuerza de repulsión sobre los electrones de orbitales “d” del catión resultando en una pérdida de la degeneración ocasionando, para el caso de las manganitas, la formación de dos subgrupos de orbitales: un grupo de alta energía denominado “ $e_g$ ” y uno de baja energía denominado “ $t_{2g}$ ”, el grado de separación entre suborbitales dependerá de los cationes y aniones de la perovskita [55].

En el caso particular de las manganitas el catión  $Mn^{3+}$  al poseer 4 electrones de valencia y debido a la regla de Hund 3 electrones permanecen en el nivel  $t_{2g}$  y 1 electrón en el nivel  $e_g$ .

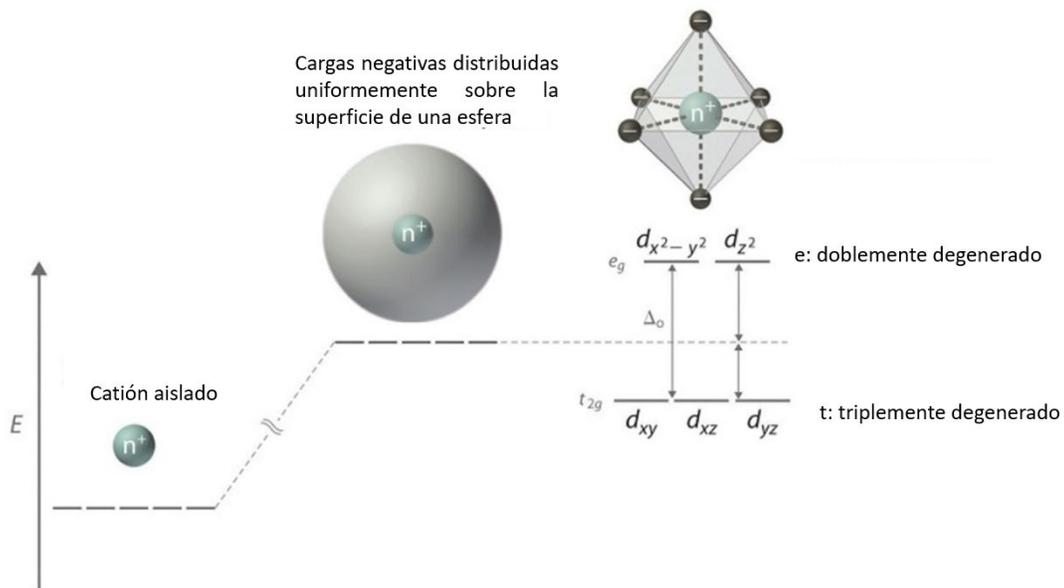


Figura 2.5 Efecto de campo cristalino para una coordinación octaédrica en manganitas [56].

En la figura 2.5 se puede observar que debido a la distribución de cargas que ocasiona la coordinación octaédrica de los manganos, los 5 orbitales “d” se ven degenerados en 3 tripletes  $t_{2g}$  de baja energía y 2 dobletes  $e_g$  de mayor energía.

## 2.4.2 Efecto Jahn-Teller

Este efecto describe una distorsión geométrica que promueve la pérdida de degeneración de los orbitales d, con la finalidad de que la estructura cristalina alcance su nivel de menor energía volviendo más estable la estructura, esta distorsión usualmente ocurre en la dirección del eje z, ocasionando un alargamiento o acortamiento de los enlaces, consecuencia de esto es la reducción de la repulsión electrostática en el octaedro. Este efecto ocasiona el desdoblamiento de los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$ ,

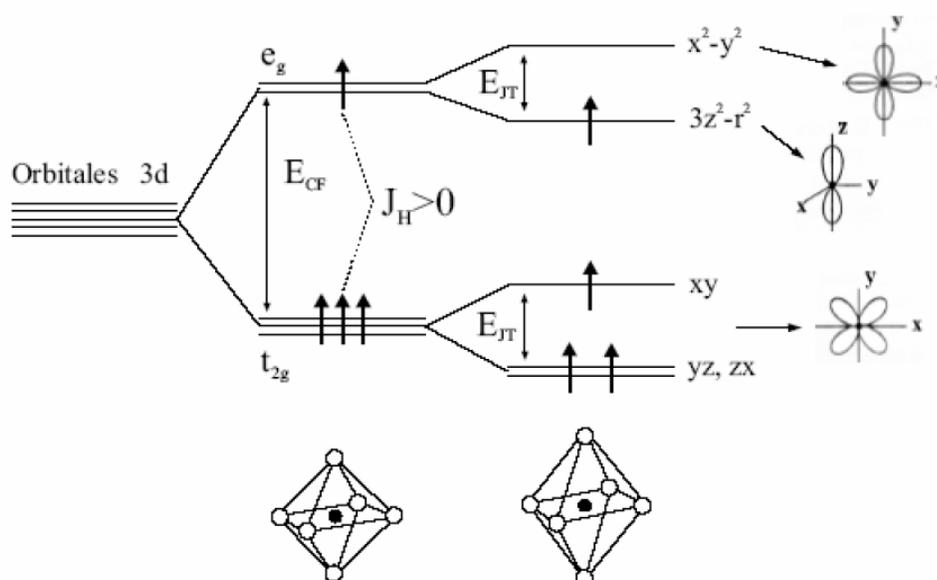


Figura 2.6 Degeneración de los orbitales 3d por el efecto de campo cristalino ( $E_{CF}$ ) y por el efecto Jahn-Teller ( $E_{JT}$ ) [57].

En la figura 2.6 se muestra un diagrama donde se aprecia la doble pérdida de la degeneración de los orbitales 3d, así mismo, se observa la distribución de los electrones para el catión  $Mn^{3+}$  acorde a la regla de Hund, esta distribución electrónica ocasiona que las manganitas presenten distintas interacciones magnéticas.

## 2.5 Interacciones magnéticas

Las manganitas presentan distintos tipos de interacciones magnéticas las cuales se deben al intercambio entre los espines del ion  $\text{Mn}^{3+}$ . Dichas interacciones se deben a la superposición entre los orbitales “d” de los manganesos y los orbitales “p” del oxígeno.

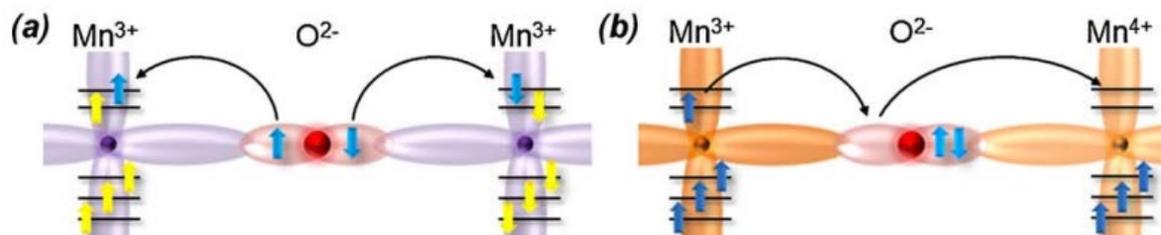


Figura 2.7 Interacciones magnéticas: (a)Superintercambio y (b)Doble intercambio [58].

Las interacciones de Superintercambio (SI) se muestran en la figura 2.7(a) y son aquellas que se dan entre iones de manganeso con la misma valencia utilizando como puente el ion de  $\text{O}^{2-}$ , ejemplos de estas con  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$  y  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$  dichas interacciones se caracterizan por ser antiferromagnéticas (AFM) y su ángulo de enlace Mn-O-Mn es de  $180^\circ$ .

Existe otra interacción la cual se da entre iones que poseen distinta valencia la cual se denomina de doble intercambio (DI), la cual se representa en la figura 2.7(b), en la cual intervienen cationes manganeso, pero de distinta valencia, como lo son:  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$  y  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$ . En estas interacciones ocurre una doble transferencia del electrón del  $\text{Mn}^{4+}$  al  $\text{Mn}^{3+}$  empleando como medio de transferencia el anión de  $\text{O}^{2-}$  [59]. En dicha transferencia electrón-hueco, se produce una ganancia en la energía cinética, debido a que se llena la vacancia producida en el orbital  $e_g$ , ocasionando los espines queden polarizados en una misma dirección [60], así mismo los ángulos de enlace Mn-O-Mn son menores y como consecuencia el ferromagnetismo (FM) se ve favorecido.

## 2.6 Magnetorresistencia

La magnetorresistencia (MR) es descrita como una disminución en la resistencia eléctrica que se produce debido a la aplicación de un campo magnético aplicado, es una propiedad que se ha observado en los óxidos de manganeso con estructura perovskita o similares y generalmente se define como:

$$MR(\%) = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \times 100 \quad \text{ecuación 2.2}$$

En la ecuación 2.2 se muestra cómo se calcula la MR siendo  $\rho(H)$  la resistividad en presencia del campo magnético aplicado y  $\rho(0)$  la resistividad en ausencia de dicho campo. Debido a que este tipo de propiedades se ven afectadas por la temperatura, el máximo valor se presentará en la cercanía de la  $T_c$  que es la temperatura a la cual las manganitas pasan de un comportamiento paramagnético a ferromagnético [61].

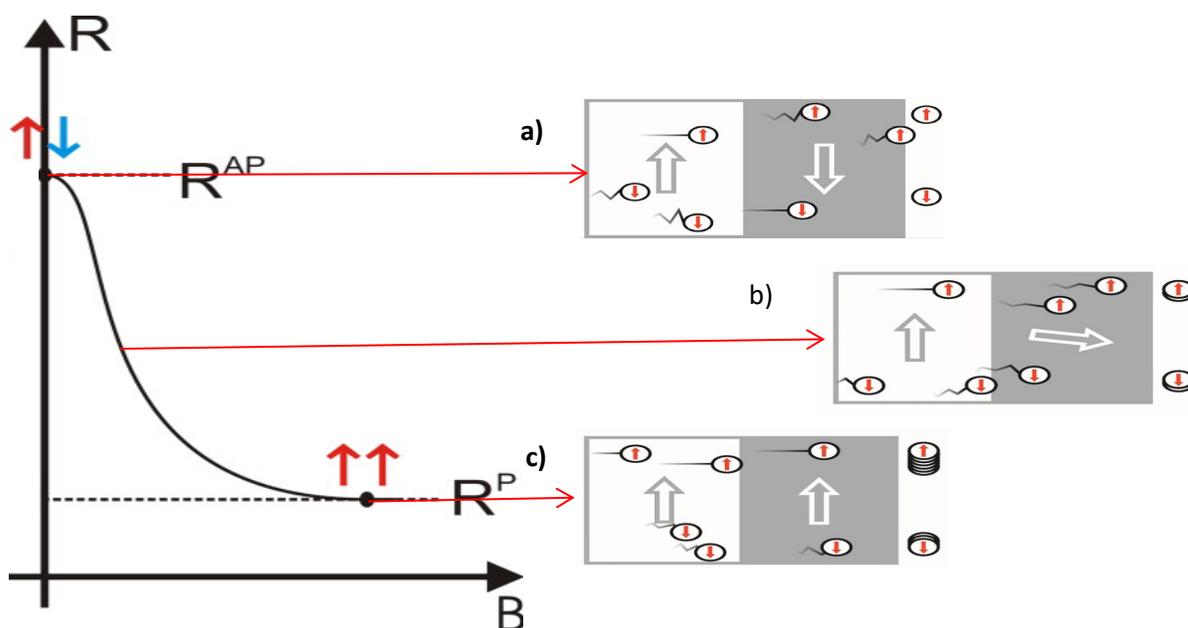


Figura 2.8 Efecto del campo magnético sobre la resistencia eléctrica de un material.

En la figura 2.8 se muestra la variación de la resistencia eléctrica de un material cuando se aplica un campo magnético externo controlado. La resistencia de un material se debe a procesos de dispersión de electrones, es decir, los electrones son desviados de su trayectoria rectilínea por su interacción con los fotones que conforman el material [62].

Para el caso cuando los espines magnéticos del material están de manera antiparalela (figura 2.8a), sin aplicar un campo magnético externo, presentarán la mayor resistencia del material, ya que con esta configuración el proceso de dispersión de electrones afecta a todos los electrones que fluyan a través del material, cuando se aplica un campo magnético controlado sobre el material (figura 2.8b) algunos de sus espines magnéticos comenzarán a alinearse, provocando una disminución en la resistencia, ya que los electrones que posean esa misma dirección fluirán con mayor facilidad, finalmente para el caso donde el campo magnético aplicado es lo suficientemente grande como para ocasionar una alineación de todos los espines magnéticos, la resistencia eléctrica presentará su menor valor ya que solo los electrones que se encuentren en una dirección distinta a la del campo aplicado presentarán resistencia, el resto fluirá libremente [62]. Este fenómeno toma su valor de resistencia máximo a temperaturas cercanas a la  $T_c$ , debido al cambio espontáneo entre el orden-desorden de los espines magnéticos.

## **2.7 Métodos de síntesis de la $\text{LaMnO}_3$**

Dado que las propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas, así como la estructura cristalina y las interacciones magnéticas de SI y DI, han mostrado depender del método de síntesis empleado, tal como se mencionó en apartados anteriores de este trabajo. A continuación, se describen los principales métodos de síntesis empleados para la obtención de cerámicos avanzados tales como la  $\text{LaMnO}_3$ .

### **2.7.1 Sol-gel**

El método sol-gel es aquel en el cual se tiene un control de la cinética de las reacciones pudiéndose controlar el tamaño de partícula, usualmente se parte de reactivos comerciales (alcóxidos, citratos y nitratos) Consta esencialmente de 3 etapas: la preparación del sol, la gelificación y el secado-calcinación [63].

### **2.7.2 Hidrotermal**

El método hidrotermal consiste en una reacción química heterogénea que se lleva a cabo en presencia de un solvente y que se realiza a temperatura y presión superior al ambiente. Una característica de los procesos hidrotermales consiste en que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente [64].

### **2.7.3 Combustión**

El método de combustión es un proceso exotérmico, el cual consiste en mezclar los precursores que consisten principalmente en nitratos metálicos, un combustible orgánico y en ocasiones agua como solvente. Para posteriormente calentarlos a baja temperatura para favorecer la combustión de los precursores, los cuales alcanzan espontáneamente altas temperaturas liberando  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ , con este método de obtienen materiales nanométricos con altas áreas superficiales [65].

### **2.7.4 Estado sólido**

La reacción en estado sólido es una de las técnicas más usadas para la obtención de cerámicos avanzados, este proceso consiste básicamente en la mezcla física de los

precursores, generalmente óxidos, carbonatos o nitratos, para su posterior tratamiento térmico a elevadas temperaturas, con la finalidad de favorecer la difusión inter atómica de los precursores, sin embargo, las temperaturas que se requieren para llevar a cabo el tratamiento térmico son elevadas y de un tiempo prolongado, por lo que resulta costoso en algunas ocasiones [66,67].

### **2.7.5 Molienda de alta energía**

La molienda de alta energía es un proceso que se realiza en contenedores de acero inoxidable, los cuales contienen bolas de acero endurecido, usualmente se emplean óxidos de alta pureza como precursores, cuando colisionan las bolas con el polvo promueven la deformación de las partículas y el cambio de distribución de los cationes de los óxidos pudiéndose localizar en sitios intersticiales, este cambio produce una acumulación de defectos, los cuales contribuyen a la disminución de la energía de activación, con lo que se disminuye la temperatura de tratamiento térmico posterior a la molienda.

Este método ha resultado eficaz para la síntesis de manganitas de alta pureza, evitando la producción de desechos contaminantes, el posterior procesamiento es sencillo, se obtienen tamaños de partícula pequeños y se ahorra energía en el proceso de síntesis [68-70]. Lo anterior representa ventajas significativas respecto a los otros métodos antes mencionados.

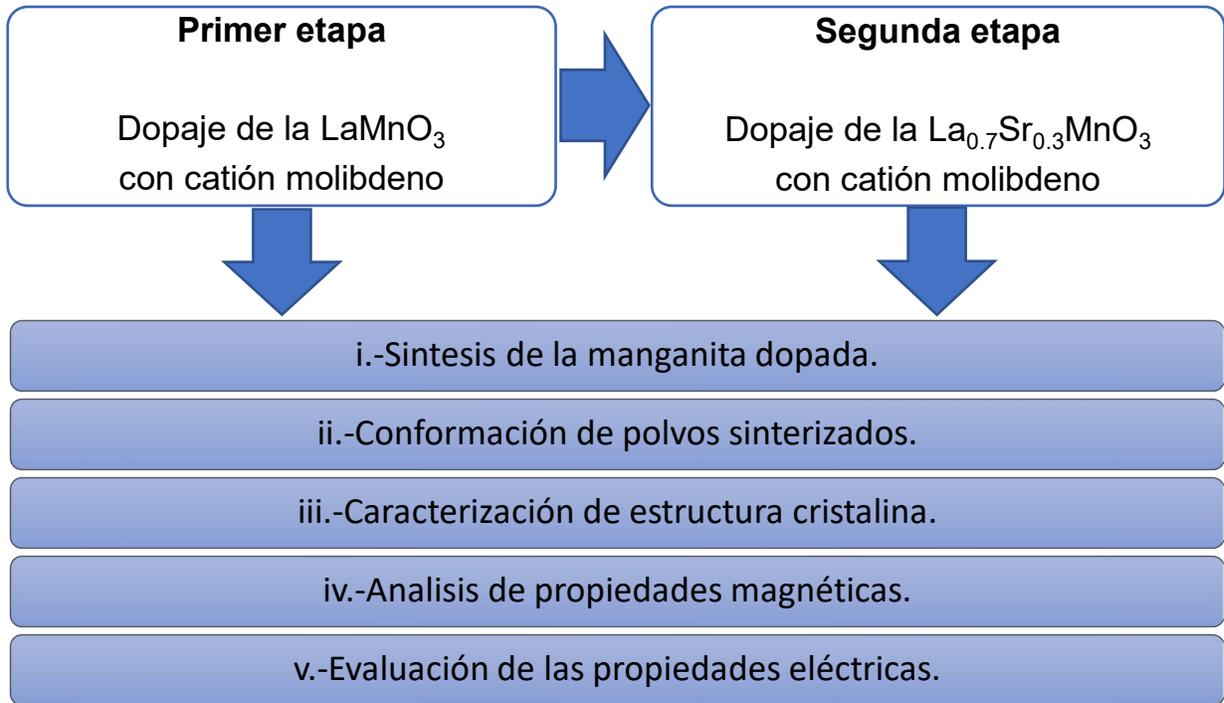
## Capítulo III. Desarrollo experimental

En este apartado se describe el desarrollo experimental que se llevó a cabo para alcanzar cada uno de los objetivos específicos planteados en la presente tesis, y que se engloban en el objetivo general, el cual consiste en la evaluación del efecto del  $\text{Mo}^{6+}$  sobre las propiedades eléctricas y magnéticas de manganitas dopadas. Adicionalmente se presentan los materiales, instrumentos y ensayos empleados para el desarrollo experimental de este trabajo.

Este capítulo está organizado en tres apartados; el primero muestra el diagrama de flujo experimental general y su descripción, posteriormente se presentan los reactivos e instrumentos que fueron necesarios para la implementación experimental de esta tesis, y que permiten reproducirlos por cualquier otro investigador, y finalmente, en el último apartado se presentan los ensayos y cálculos que se realizaron. Se describen con detalle a continuación cada una de los apartados.

### 3.1 Diseño experimental

Con la finalidad de sintetizar manganitas dopadas, tanto la  $\text{LaMnO}_3$  como la  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  y evaluar el efecto del dopaje con cationes de molibdeno, se planteó la metodología mostrada en el diagrama de flujo presentado en la figura 3.1, con el objetivo general de evaluar el efecto de diferentes niveles de dopajes sobre la estructura cristalina y propiedades físicas de la manganita de lantano pura ( $\text{LaMnO}_3$ ) y la manganita de lantano dopada con estroncio ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ).



**Figura 3.1** Diagrama de flujo de la metodología empleada para la realización de la investigación.

Tal como se aprecia en la figura 3.1, la propuesta experimental se divide en dos grandes etapas: La primera enfocada en el estudio del efecto del dopaje de la  $\text{LaMnO}_3$  con molibdeno, y en la segunda etapa, se analiza cómo este mismo catión, modifica las características de la manganita de lantano dopada con estroncio.

Cada una de las dos grandes etapas, se han desarrollado experimentalmente siguiendo el mismo procedimiento, incluido en el diagrama de flujo, y descrito a continuación:

- (i) Síntesis de la manganita objeto de estudio, mediante molienda de alta energía, a partir de mezclas de óxidos de los metales involucrados como materiales precursores.
- (ii) Conformado de los polvos sintetizados, mediante prensado uniaxial en prensa hidráulica, obteniendo compactos o pellets, mismos que se someten a un proceso de sinterización, para promover la completa síntesis de las manganitas y la obtención de compactos sinterizados con suficiente resistencia mecánica.

- (iii) Caracterización de la estructura cristalina de los materiales sinterizados, mediante el empleo de difracción de rayos X, y su análisis mediante refinamiento Rietveld, con la finalidad de determinar los parámetros de red, los cuales deberán permitir entender el comportamiento físico de los materiales.
- (iv) Análisis de las propiedades magnéticas de los materiales sintetizados, mediante la determinación del ciclo de histéresis magnética empleando un magnetómetro de muestra vibrante, evaluando el efecto del molibdeno sobre propiedades como: magnetización específica, coercitividad y susceptibilidad magnética.
- (v) Evaluación del efecto de las propiedades eléctricas, y particularmente la resistividad eléctrica y su dependencia con el nivel de dopaje con molibdeno y la temperatura. La determinación se realizará empleando un milióhmetro con sistema o cámara de control de temperatura.

Como se ha mencionado en el Capítulo II de esta tesis, existen una gran cantidad de métodos de síntesis de cerámicos avanzados, algunos de ellos son: reacción en estado sólido, sol-gel, mecano-síntesis, hidrotermal, precipitación y coprecipitación, siendo su elección dependiente del objetivo que se pretende en relación con las características de los polvos y el tipo de aplicación buscada.

Este trabajo se centró en el método de síntesis de molienda de alta energía asistida por tratamiento térmico, esto debido a que es un método simple y de vía seca, que permite obtener soluciones sólidas fuera del equilibrio y que pueden presentar comportamientos inusuales. Adicionalmente ha sido reportado en diversos estudios relacionados con la síntesis de cerámicos avanzados con propiedades eléctricas y magnéticas específicas, dando como resultado la formación de manganitas de alta pureza a partir de sus respectivos óxidos precursores [71].

### 3.2 Reactivos

Para efectuar la síntesis de las manganitas dopadas, se emplearon óxidos como precursores, estos se muestran en la tabla 3.1, y que como se puede apreciar, son óxidos de los metales que forman la manganita:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$  y  $\text{MoO}_3$ . El uso de óxidos precursores ofrece la ventaja de que no son necesarios procesos de eliminación de residuos no deseados. Es importante señalar que todos los reactivos empleados son reactivos del tipo química, de alta pureza con el objetivo de poder controlar esta variable en la investigación.

Tabla 3.1 Reactivos empleados para la realización de esta tesis

Reactivo
----------

### 3.3 Instrumentos y equipos

Para implementar el diagrama de flujo presentado en la Figura 3.1, se emplearon diferentes equipos de laboratorio, en primer lugar, para la síntesis y posteriormente, para la caracterización. En la tabla 3.2 se enlistan los equipos que se emplearon para la síntesis y caracterización de las manganitas dopadas, posteriormente se describen

brevemente sus características y particularmente, para qué se emplearon en el desarrollo de esta tesis.

Tabla 3.2 Equipos utilizados para la realización de esta tesis

Equipo
--------

### 3.3.1 Molino de alta energía

El molino de alta energía empleado para el desarrollo de esta tesis es un molino SPEX 8000 D, mismo que se muestra en la figura 3.2. Este es un molino empleado para pulverizar y activar mecánicamente la superficie de las partículas de las muestras contenidas en viales, los cuales son, generalmente, de acero inoxidable o endurecido, promoviendo la difusión en estado sólido, y con ello, facilitando la reacción en estado sólido, con la finalidad de contribuir a la disminución de la temperatura y/o tiempo de un tratamiento térmico posterior a la molienda, con el que se lograría la completa formación de los materiales a sintetizar.

Los viales, que contienen la muestra y el agente de molienda (generalmente bolas de acero endurecido), se agitan usando movimientos complejos que combina movimientos hacia atrás y adelante junto con movimientos laterales cortos generando fuertes fuerzas-G dentro del vial para realizar el proceso de molienda, con lo que se asegura que la energía aportada por el sistema de molienda a la mezcla de polvos es suficiente para promover la difusión en estado sólido. Con estos movimientos se ocasiona la

deformación de los precursores debido al impacto con el medio de molienda, con lo cual, se generan nuevas superficies de contacto facilitando la reacción en estado sólido, debido al menor tamaño de partícula [72]. En este trabajo de tesis se empleó el molino para la activación mecánica de mezclas de polvos estequiométricos.



Figura 3.2 Molino de alta energía SPEX 8000D.

### 3.3.2 Prensa hidráulica

Mediante el uso de una prensa hidráulica se conformaron los polvos, previamente activados mediante molienda de alta energía, para la obtención de compactos o pellets, útiles para poder determinar sus propiedades físicas, particularmente eléctricas y magnéticas.

Una prensa hidráulica es un dispositivo que emplea dos cilindros para ejercer una presión determinada, el sistema funciona generando presión a través de un embolo el cual empuja un líquido hidráulico, que a su vez genera fuerza sobre el pistón para ejercer la presión sobre un objeto determinado. En la figura 3.3 se muestra la prensa empleada en esta investigación la cual es de marca Enerpac, la cual permite aplicar hasta 110 toneladas, lo cual permite obtener presiones para matrices de 10 mm de hasta 1500 MPa



Figura 3.3 Prensa ENERPAC.

### 3.3.3. Horno tubular

Se empleó un horno tubular marca Barnstead Thermolyne modelo 21100 para llevar a cabo el proceso de sinterización de los compactos prensado en verde, aplicando el ciclo térmico especialmente diseñado para cada composición, los cuales se describen en el siguiente apartado de esta tesis, mismo que se presenta en la Figura 3.4. Un horno tubular es un dispositivo de calentamiento eléctrico, usualmente empleado para llevar a cabo síntesis, purificaciones, tratamientos térmicos, etc. de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Está constituido por una cavidad cilíndrica la cual está rodeada de serpentines de calefacción incrustados en una matriz térmicamente aislante. La temperatura puede ser controlada a través de la retroalimentación de un termopar.



Figura 3.4 Horno tubular 21100.

### 3.3.4 Difractómetro de rayos X

Para la determinación de la estructura cristalina de los materiales sintetizados, se empleó un difractómetro Inel modelo Equinox 2000, el cual se muestra en una macrografía en la figura 3.5. Este equipo es un dispositivo que utiliza el principio de la ley de Bragg para realizar análisis cualitativos de una muestra. Básicamente, se compone de una fuente de rayos X, el cual produce radiación monocromática y un detector entre los que se coloca una muestra en estado sólido. A medida que se hacen incidir rayos X sobre la muestra el detector registra la cantidad de los rayos difractados en función del ángulo de difracción y los registra en forma de pico, cuya altura corresponde a la intensidad de la radiación impactante. Se han desarrollado programas informáticos que utilizan estos datos para determinar la distancia específica entre dos planos atómicos consecutivos. Utilizando un sistema de referencia estandarizado, se puede determinar el elemento y/ o compuesto correspondiente a esta distancia interplanar particular, esto por comparación con bases de datos internacionales. En este trabajo de tesis fue necesario el uso de este equipo para la realización de la caracterización cristalográfica, con lo cual se determinó la estructura cristalina de las fases obtenidas y su proporción.



Figura 3.5 Difractómetro de rayos X Equinox 2000.

### 3.3.6 Magnetómetro de muestra vibrante

La determinación del ciclo de histéresis magnético se llevó a cabo mediante el empleo de un magnetómetro de muestra vibrante marca MicroSense modelo EV7, del cual se presenta una macrofoto en la figura 3.6, y tiene un rango de campo aplicado desde 0 a 1.8 T. Un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) es un instrumento empleado para medir las propiedades magnéticas de un material. El componente de vibración provoca un cambio en el campo magnético de la muestra, que genera un campo eléctrico en una bobina. Mediante la medición de la potencia eléctrica, que se amplifica en el VSM, se pueden determinar las propiedades del material que está siendo probado.

El grado de magnetización se determina por el software que utiliza la fuerza del campo, lo rápido que vibra la muestra, los datos de una sonda que mide el magnetismo de la muestra y el valor del campo magnético como resultado de la vibración. Los cambios en la señal se convierten en valores por el software para graficar la magnetización frente a la intensidad de campo magnético, a menudo referida como una curva de histéresis magnética. En esta tesis se empleó el magnetómetro para la determinación de los ciclos de histéresis magnéticos de los materiales sintetizados y sinterizados en cada una de las etapas del desarrollo experimental.



Figura 3.6 Magnetómetro de muestra vibrante.

### 3.3.7 Milióhmetro

La determinación de las propiedades eléctricas y en particular la resistencia eléctrica en función de la temperatura se llevó a cabo empleando un milióhmetro con un horno acoplado, tal como se muestra en la figura 3.7, donde se presenta una macrofoto de un equipo de la marca <sup>GW</sup>INSTEK y modelo GOM 802. Un milióhmetro es un dispositivo diseñado para medir la resistencia eléctrica en Ohms. La medición se realiza empleando el método de Kelvin de 4 puntas, cuyo principio se basa en la Ley de Ohm. El equipo suministra una corriente constante y al medir la caída de voltaje, se determina el valor de la resistencia por muy pequeño que sea su valor.



Figura 3.7 Milióhmetro GOM 802.

### 3.3.8 Sputtering

El sistema de plasma diseñado para realizar un recubrimiento por bombardeo de iones se denomina sputtering, en el cual un sustrato es colocado sobre el electrodo de trabajo, separado de un generador de tensión de plasma.

El generador de tensión de plasma provoca que se aceleren los iones hacia el electrodo de trabajo y hacia el sustrato, debido a que presentan carga negativa, esto se realiza en una atmosfera inerte a base de gas argón. Los átomos y las moléculas que se

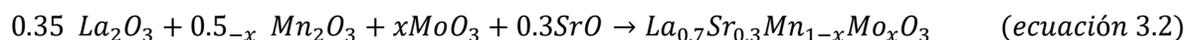
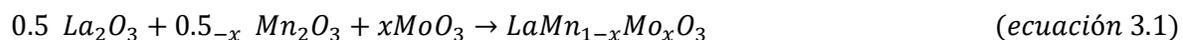
arrancan del blanco por sputtering llegan al sustrato y se depositan en él. En la figura 3.8 se muestra el sputtering empleado para la realización de este trabajo.



Figura 3.8 Sputtering marca Quorum.

### 3.4 Ensayos

Para la obtención de las manganitas de lantano dopadas se realizó la mezcla estequiométrica de los óxidos precursores de alta pureza acorde a las siguientes reacciones propuestas en las ecuaciones 3.1 y 3.2, el porcentaje en mol de molibdeno para el caso de la  $\text{LaMnO}_3$  fue de  $x=0$  a  $x=0.20$  con incrementos de  $x=0.025$  mol y para el caso de la LSMO fue de  $x=0$  a  $x=0.15$  con incrementos de  $x=0.0125$  mol,



Para la realización de la molienda de alta energía se colocaron las cantidades estequiométricas de los óxidos precursores, acorde a las ecuaciones 3.1 o 3.2 para la producción de 5g de manganitas dopadas, en contenedores de acero inoxidable junto con el medio de molienda (bolas de acero endurecido), la proporción en peso de bolas-polvo fue de 10:1. Una vez cerrados los contenedores se colocaron en un molino Spex 8000D, la molienda se realizó en un ambiente oxidante, para prevenir un

sobrecalentamiento en los viales y por ende en los precursores, el tiempo de experimentación fue de 90 minutos de molienda seguido por 30 minutos de reposo a temperatura ambiente, esto se realizó en 3 intervalos y para finalizar 30 minutos adicionales de molienda, esto con el objetivo de realizar 5 h de molienda total de los óxidos precursores.

Una vez recuperados los polvos mecánicamente activados, provenientes de los cálculos estequiométricos de la ecuación 3.1, se llevó a cabo la fabricación de compactos de 0.5 g, empleando una prensa uniaxial con una carga de 1500 MPa, como lubricante se utilizó etilen bis estearamida al 2%. Los compactos obtenidos se pesaron empleando una balanza analítica y se midieron sus dimensiones utilizando un micrómetro.

Una vez obtenidos los compactos de los polvos mecánicamente activados se procedió a realizar un tratamiento térmico en un horno tubular Barnstead Thermolyne modelo 21100.

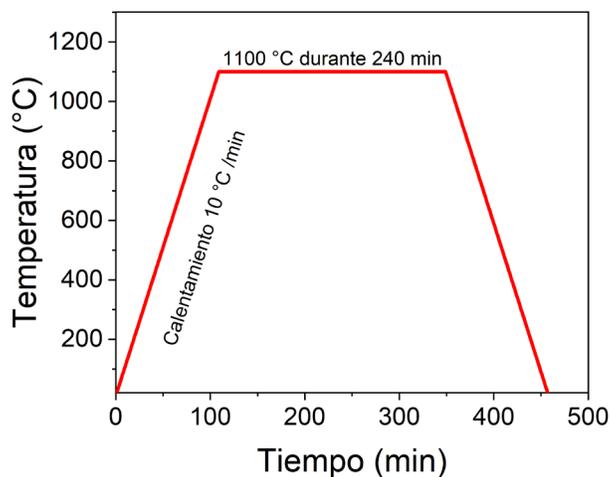


Figura 3.9 Rampa de calentamiento empleada para los compactos de  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ .

En la figura 3.9 se muestra la rampa de calentamiento empleada para dicho tratamiento térmico, la cual fue de 10 °C / min, una vez alcanza la temperatura de 1100 °C se mantuvo por un tiempo de 240 minutos, posteriormente el enfriamiento se realizó al ambiente. La finalidad de este tratamiento térmico es darle suficiente tiempo y

temperatura a los compactos obtenidos para que se obtenga una sola fase cristalina estable.

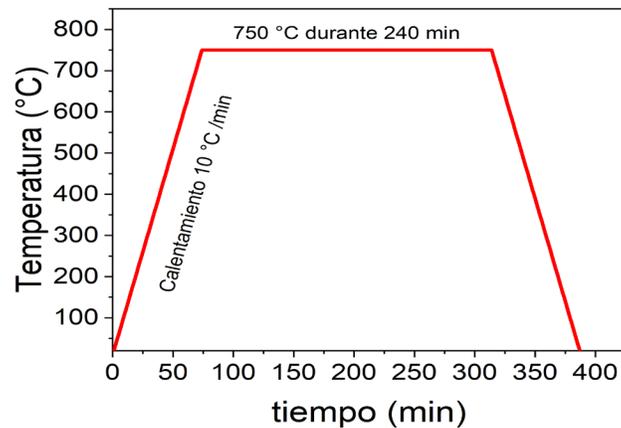


Figura 3.10 Rampa de calentamiento utilizada para los polvos mecánicamente activados de la  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ .

En la figura 3.10 se muestra la rampa de calentamiento empleada para los polvos mecánicamente activos provenientes de los cálculos estequiométricos de la ecuación 3.2, se observa que la rampa empleada fue de  $10\text{ °C/min}$  hasta alcanzar una temperatura de  $750\text{ °C}$  posteriormente se mantuvo la temperatura por un tiempo de 240 minutos. Posterior a este tratamiento se les realizó la compactación bajo las mismas condiciones que a los compactos de  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ .

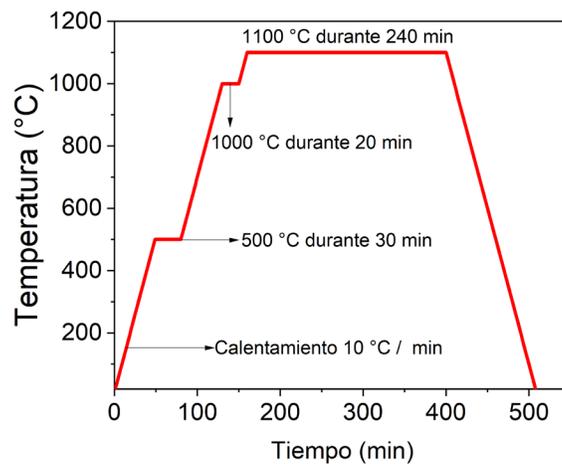


Figura 3.11. Rampa de calentamiento usada para los compactos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ .

En la figura 3.11 se presenta la rampa de calentamiento empleada para los compactos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ . Se utilizó una rampa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , se presentan dos escalones en la rampa el primero que fue a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, con la finalidad de asegurarse que el lubricante hiciera una combustión completa, el segundo escalón a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  se realizó para garantizar que estabilizara su temperatura y con ello evitar un sobrecalentamiento de los compactos, finalmente una vez alcanza la temperatura de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  se mantuvo durante un tiempo de 240 minutos para asegurar la formación de una sola fase cristalina.

Posterior al tratamiento térmico se volvieron a pesar y medir los compactos tanto de la  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  como de la  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  sinterizados con la finalidad de realizar una comparación del efecto del dopante en respecto a la densidad.

Adicionalmente, para la realización de las pruebas eléctricas las superficies planas y redondas de los compactos tratados térmicamente se recubrieron de Au-Pd por medio de Sputtering por un tiempo de 180 s y aplicando una corriente de 18 mA.

Finalmente, una vez concluido el proceso de síntesis se procedió a la caracterización de los compactos sinterizados para conocer su estructura cristalina, propiedades magnéticas y propiedades eléctricas con ayuda de las técnicas mencionadas con anterioridad.

## Capítulo IV. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos una vez que se implementó el desarrollo experimental descrito en el capítulo anterior, para ello, se ha segmentado este capítulo en 2 etapas, las cuales a continuación se describen:

La primera etapa se enfoca en el análisis del efecto del dopaje de la manganita de lantano ( $\text{LaMnO}_3$ ) con diferentes proporciones de molibdeno, desde 0 hasta 0.20 mol, con el fin de evaluar el efecto de este catión sobre la estructura cristalina y las propiedades de las manganitas dopadas.

La segunda etapa, investiga el dopaje con este mismo catión, molibdeno, sobre la manganita de lantano dopada con estroncio de fórmula  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , manganita caracterizada por poseer interacciones magnéticas que la distinguen por mostrar ferromagnetismo por encima de temperatura ambiente.

### 4.1 Evaluación del efecto del dopaje con molibdeno en $\text{LaMnO}_3$ .

Para el análisis del efecto del dopaje sobre las propiedades de la  $\text{LaMnO}_3$ , se analizó la densidad, la estructura cristalina, las propiedades magnéticas y finalmente las propiedades eléctricas de los compactos sinterizados, se presentan a continuación los resultados obtenidos.

Los polvos de  $\text{LaMnO}_3$  dopada con molibdeno se obtuvieron mediante molienda de alta energía, una vez recuperados los polvos activados mecánicamente se compactaron uniaxialmente y se sometieron a un proceso de sinterizado a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4h.

#### 4.1.1 Densidad

Como se mencionó en apartados anteriores, los polvos sintetizados se compactaron, se realizaron medidas de peso y dimensiones, para posteriormente sinterizarse de acuerdo a los ciclos térmicos mostrados en el capítulo III de esta tesis. Se presenta en

la figura 4.1 una macrofoto de las dimensiones de un compacto en verde y en la figura 4.2 una macrofoto de los compactos sinterizados.

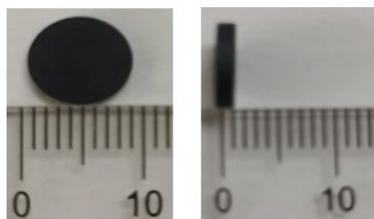


Figura 4.1 Compacto en verde, representativo de las dimensiones obtenidas después del prensado de los polvos molidos de las mezclas estequiométricas de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3$

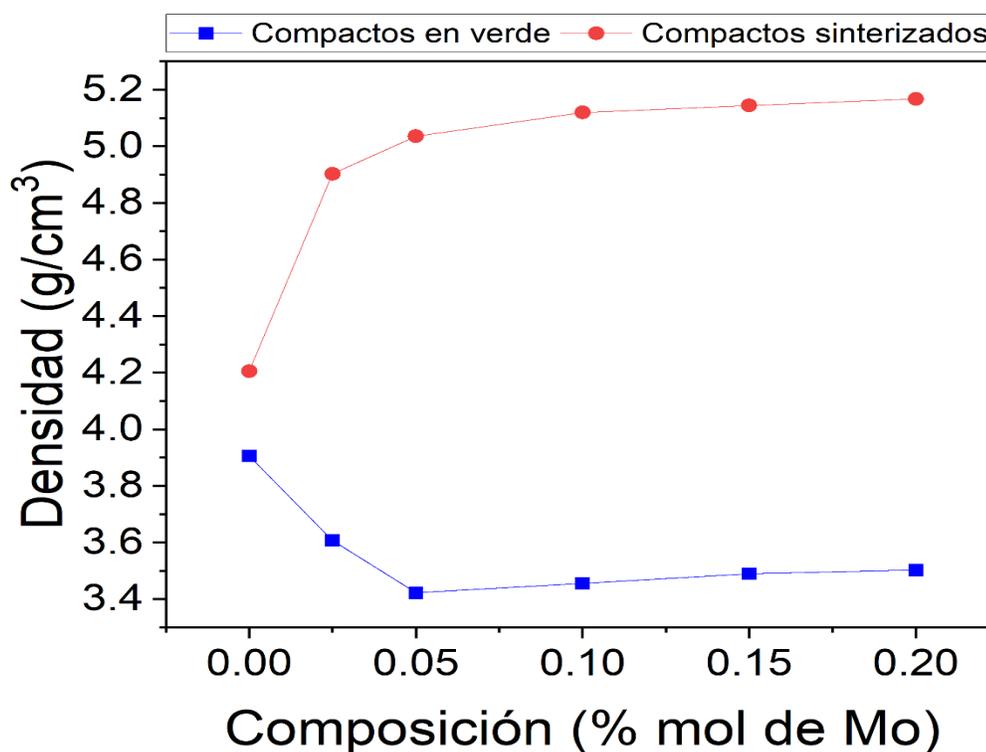
Composición de Molibdeno (%)	0	0.025	0.05	0.10	0.15	0.20
Compactos En verde						
Compactos Sinterizados						

Figura 4.2 Compactos de mezclas estequiométricas de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3$  para obtener  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  con  $x$  desde 0 hasta 0.20 mol de molibdeno, molidas, prensadas y sinterizadas.

En la figura 4.1 se observa una macrofoto de un compacto obtenido en verde (antes del sinterizado), cuyas dimensiones son de aproximadamente 10 mm de ancho y 1 mm de espesor, adicionalmente en la figura 4.2 se muestra una macrofoto de la variación de las dimensiones de los compactos en verde y sinterizados respecto a la composición de molibdeno, donde se destaca que para todo el rango de composiciones de los compactos en verde, las mediciones en cuanto a peso y dimensiones son aproximadamente iguales, no se observa ningún cambio de color ni alguna variación respecto a la composición, por otro lado, para el caso de los compactos sinterizados (después de someterlo al ciclo térmico), se aprecia una reducción de tamaño respecto

a cuando se encuentra en verde, es decir, todos los compactos modificaron sus dimensiones, esto se adjudica a que con el proceso de sinterizado se promueve el mecanismo de difusión y con ello se disminuye la cantidad de defectos volumétricos que se forma debido al método de síntesis empleado, adicionalmente cuando se comparan las dimensiones de todos los compactos sinterizados se aprecia que ocurre una reducción de dimensiones conforme incrementa la concentración de molibdeno, para las composiciones  $x=0, 0.025$  y  $0.5$ , posterior a estas, el cambio dimensional ya no es tan notorio.

Para caracterizar los compactos, se determinó la densidad experimental de los compactos en verde y sinterizados mediante la evaluación de la relación dimensional cada uno de ellos respecto al peso del mismo, esto debido a que al momento de realizar el sinterizado se observó una disminución dimensional de los compactos y con ello verificar la densificación del material, los resultados se muestran en la figura



4.3.

Figura 4.3 Evaluación de la densidad experimental respecto a la composición de Molibdeno.

Tal como se aprecia, la densidad en verde es inferior a la de los compactos sinterizados, lo cual es lógico puesto que la sinterización corresponde a un tratamiento donde se promueve la densificación en estado sólido [73]. Respecto a la densidad del material sinterizado, para la  $\text{LaMnO}_3$  sin dopar es de  $4.21 \text{ g/cm}^3$ , la cual incrementa notablemente al adicionarle  $0.025 \text{ mol}$  de Molibdeno, hasta un valor de  $4.90 \text{ g/cm}^3$ , esto implica un aumento en la densidad del  $16.39\%$ .

Al aumentar la composición del dopante a  $0.05 \text{ mol}$  la densidad incrementa hasta  $5.03\%$  esto se atribuye a la transformación de fase observada en los resultados de difracción de rayos X, para el resto de las composiciones se observa un incremento en la densidad cuando se incrementa el nivel de dopante, tomando su valor máximo de  $5.17 \text{ g/cm}^3$  para  $x=0.20$ .

Finalmente, cuando el dopante incrementa desde  $0$  hasta  $0.20 \text{ mol}$  la densidad calculada para los compactos sinterizados muestra un incremento de  $22.80\%$ , esto es congruente debido a que el proceso de sinterización favorece el proceso de difusión con lo que se promueve la disminución de los defectos volumétricos producidos por el procesamiento de los compactos.

Haciendo un comparativo de los compactos en verde y los sinterizados, podemos concluir que los compactos en verde macroscópicamente no presentan diferencias entre ellos en función de la cantidad de dopante que contienen, poseen aproximadamente la misma dimensión, color y textura.

En cuanto a los compactos una vez sinterizados la principal diferencia observada es el cambio dimensional que presentan, ya que a mayor contenido de dopante se presenta una mayor contracción de sus dimensiones y por lo tanto mayor densificación

#### 4.1.2 Estructura cristalina

Los difractogramas obtenidos de los compactos de  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  para  $x=0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15$  y  $0.20$  mol de molibdeno, se muestran en la figura 4.4. Se ha incluido en esta figura el refinamiento por el método Rietveld, realizado a partir de los difractogramas, los cuales permiten cuantificar las fases, su porcentaje y los parámetros de red de cada una de ellas.

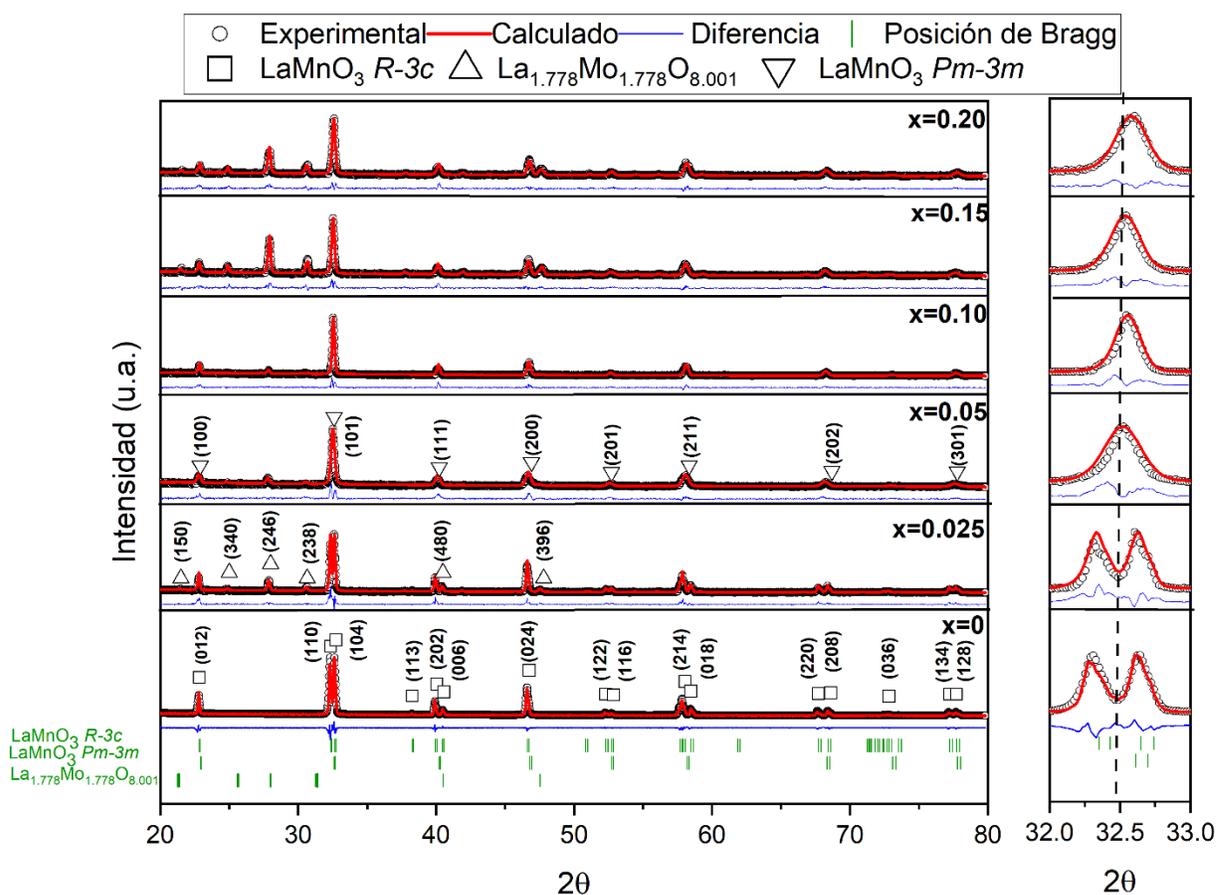


Figura 4.4 Difractogramas de  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  para valores de  $x$  desde 0 hasta 0.20 mol de molibdeno, sintetizadas a partir de mezclas molidas de óxidos precursores, compactadas y sinterizadas.

El análisis de los difractogramas mostrados en la figura 4.4, muestra que para la manganita sin dopar ( $\text{LaMnO}_3$  con  $x=0$ ), se aprecia la presencia de una sola fase cristalina identificada como romboédrica (COD 96-152-1792), con grupo espacial  $R-3c$  (167). Esta fase se caracteriza por tener doubles picos a lo largo del difractograma, tal

como los que aparecen alrededor de 32, 40, 53, 58, 69 y 78 grados, lo que confirma que empleando como método de síntesis la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico es factible obtener la  $\text{LaMnO}_3$  en fase pura, sin evidencia de la presencia de precursores.

Al dopar la manganita de lantano con molibdeno con bajas concentraciones, 0.025 mol, se observa que además de identificarse los picos característicos de la  $\text{LaMnO}_3$  romboédrica, que coinciden con los observados en la manganita sin dopar, se detecta la presencia de tres picos a ángulos ( $2\theta$ ) alrededor de  $25^\circ$ ,  $28^\circ$  y  $31^\circ$ , los cuales se atribuyen a la formación de una fase identificada como  $\text{La}_{1.778}\text{Mo}_{1.778}\text{O}_{8.001}$  (COD 96-400-2232), la cual es de estructura cristalina cúbica y de grupo espacial  $P213$  (198). La presencia de una fase secundaria al dopar con pequeñas proporciones de molibdeno ( $x=0.025$ ) es un indicativo de que no se ha formado una solución sólida a través de la sustitución catiónica del  $\text{Mo}^{6+}$  (59 pm) ocupando posiciones del catión  $\text{Mn}^{3+}$  (58 pm). Lo anterior se podría atribuir a que la estructura romboédrica no tiene capacidad para permitir la sustitución de ninguna de sus posiciones del manganeso ya que el compuesto  $\text{La}_{1.778}\text{Mo}_{1.778}\text{O}_{8.001}$  es muy estable y no permiten se lleve a cabo la sustitución.

Cuando el contenido del dopante incrementa a 0.05 mol de molibdeno, se observa una transformación de la estructura cristalina de la  $\text{LaMnO}_3$ , transformándose de fase romboédrica a fase cúbica con grupo espacial  $\text{Pm-}3m$  (211). Este efecto se puede confirmar en el cambio en los picos de difracción que pasan de presentarse en dobletes a ser sencillos, lo cual se aprecia de manera evidente en el pico de mayor intensidad, ubicado en  $2\text{-theta}$  de  $32.7^\circ$ . Lo anterior es consecuencia de que el dopante además de formar una fase secundaria se introduce en pequeñas proporciones en el arreglo cristalino de la  $\text{LaMnO}_3$  promoviendo un reacomodo atómico y con el ello la transformación de fase. En este caso, la estructura cúbica es más abierta y, por lo tanto, permite que la sustitución de posiciones de manganeso por molibdeno sea más factible y en mayor proporción, sin embargo, al tener una fase secundaria muy estable la sustitución catiónica se ve frustrada.

Los resultados cualitativos obtenidos en los difractogramas, no permiten asegurar la presencia del molibdeno en la estructura cristalina de la manganita de lantano, pero tampoco se descarta que puedan estar pequeñas cantidades de molibdeno sustituyendo posiciones del manganeso.

Al incrementar la concentración de molibdeno hasta 0.10 mol, se aprecia que se mantienen las fases de la manganita de lantano con estructura cúbica y la del molibdato. En términos cualitativos, se observa un incremento en la intensidad de los picos correspondiente a la fase  $\text{La}_{1.778}\text{Mo}_{1.778}\text{O}_{8.001}$  por lo que se puede concluir que, a mayor concentración del dopante, se favorece la formación de dicha fase, este comportamiento se repite para las concentraciones  $x=0.15$  y  $0.20$  mol. Adicionalmente se observa que el pico principal, ampliado como una figura en la figura 4.4, muestra un desplazamiento hacia mayores ángulos, lo cual es un indicativo de la sustitución de posiciones del manganeso por molibdeno, aunque no se puede concluir en qué proporción o nivel, sin embargo, existe una cierta cantidad de cationes en la estructura.

De lo analizado con anterioridad, se puede concluir que es posible sintetizar  $\text{LaMnO}_3$  en fase pura, con estructura romboédrica y grupo espacial  $R-3c$ , empleando como método de síntesis, molienda de alta energía durante 5 horas, con una relación en peso de bolas:polvo de 10:1 en atmósfera oxidante (aire) y asistida por un tratamiento térmico posterior a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4h. Adicionalmente, la introducción de  $\text{Mo}^{6+}$  en la estructura de la fase romboédrica de la  $\text{LaMnO}_3$  no se lleva a cabo, debido a la formación de una fase más estable rica en molibdeno ( $\text{La}_{1.778}\text{Mo}_{1.778}\text{O}_{8.001}$ ). Al incrementar la cantidad de molibdeno, se promueve la transformación de la fase romboédrica a cúbica, a la vez que aumenta la cantidad de la fase rica en molibdeno. Es importante señalar que la fase cúbica de la  $\text{LaMnO}_3$  es más abierta, por lo cual se logra introducir pequeñas proporciones de molibdeno en su estructura, lo cual se concluye al observar un desplazamiento del pico principal o de mayor intensidad (1 0 1) de su posición original, sin embargo, los análisis realizados no permiten cuantificar la cantidad de molibdeno que se introduce en esta fase.

Con la finalidad de cuantificar la proporción de cada fase presente en función de la concentración del dopante, así como los parámetros de red de las diferentes fases observadas cualitativamente en los difractogramas, se realizó el refinamiento Rietveld, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Fases, porcentaje de fases y parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld a partir de los difractogramas de la figura 4.4. Se incluye los parámetros de refinamiento.

Contenido de Mo <sup>6+</sup> (x, mol)	Fase	Grupo espacial	Peso (%)	Parámetros de red (Å)	$\chi^2$	R <sub>wp</sub>
0	LaMnO <sub>3</sub>	<i>R-3c:H</i>	100	a=5.535	1.255	17.29
				c=13.361		
0.025	LaMnO <sub>3</sub>	<i>R-3c:H</i>	97.01	a=5.531	1.510	19.64
	La <sub>1.778</sub> Mo <sub>1.778</sub> O <sub>8.001</sub>	<i>P21:b</i>	2.99	c=13.370 7.151		
0.05	LaMnO <sub>3</sub>	<i>Pm-3m</i>	94.26	3.889	1.351	18.61
	La <sub>1.778</sub> Mo <sub>1.778</sub> O <sub>8.001</sub>	<i>P21:b</i>	5.74	7.161		
0.1	LaMnO <sub>3</sub>	<i>Pm-3m</i>	87.93	3.884	1.316	19.63
	La <sub>1.778</sub> Mo <sub>1.778</sub> O <sub>8.001</sub>	<i>P21:b</i>	12.07	7.149		
0.15	LaMnO <sub>3</sub>	<i>Pm-3m</i>	82.51	3.887	1.217	16.42
	La <sub>1.778</sub> Mo <sub>1.778</sub> O <sub>8.001</sub>	<i>P21:b</i>	17.49	7.136		
0.2	LaMnO <sub>3</sub>	<i>Pm-3m</i>	76.53	3.882	1.268	16.18
	La <sub>1.778</sub> Mo <sub>1.778</sub> O <sub>8.001</sub>	<i>P21:b</i>	23.47	7.140		

El análisis de los difractogramas mediante el refinamiento Rietveld reportados en la tabla 4.1 confirma lo observado en los difractogramas, que la LaMnO<sub>3</sub> se sintetiza de manera exitosa, sin impurezas y cristaliza en el sistema cristalino romboédrico.

En cuando se adiciona 0.025 mol de molibdeno, se forma una fase adicional con fórmula  $\text{La}_{1.778}\text{Mo}_{1.778}\text{O}_{8.001}$  la cual representa 2.99 % en peso del compuesto, comparando el análisis teórico considerando como reactivo limitante el precursor  $\text{MoO}_3$  obtenemos que la máxima cantidad de fase secundaria teórica sería de 3.27 % lo que indica que el catión  $\text{Mo}^{6+}$  no se introdujo en el arreglo cristalino de la  $\text{LaMnO}_3$ , por lo que podemos concluir que en el caso que exista solubilidad del dopante sería menor al 1 %.

El refinamiento Rietveld indica que para las concentraciones  $x=0.05$ , 0.10, 0.15 y 0.20 mol se obtiene 5.74, 12.07, 17.49 y 23.47 % en peso del compuesto  $\text{La}_{1.778}\text{Mo}_{1.778}\text{O}_{8.001}$ , respectivamente, lo cual resulta en una diferencia entre el cálculo teórico de formación de fase secundaria y los datos experimentales menores al 1 %, con ello se comprueba que la sustitución catiónica del  $\text{Mo}^{6+}$  por  $\text{Mn}^{3+}$  en el sistema  $\text{LaMnO}_3$  no se efectúa al menos, con el método de síntesis empleado y en el rango de concentraciones de dopante evaluado. Los valores reportados para  $x^2$  son menores a 2 y los de  $R_{wp}$  alrededor de 20, con lo cual se asume un buen ajuste del refinamiento Rietveld realizado.

Del análisis de los difractogramas de la figura 4.4 y de los valores de refinamiento Rietveld de la tabla 4.1, podemos concluir que no es posible realizar la sustitución catiónica de  $\text{Mo}^{6+}$  por  $\text{Mn}^{3+}$  en la  $\text{LaMnO}_3$ , al menos no de manera total, a pesar de que el dopante posee características similares al  $\text{Mn}^{3+}$ , esto se adjudica a que el molibdeno forma un compuesto con el lantano ( $\text{La}_{1.778}\text{Mo}_{1.778}\text{O}_{8.001}$ ), el cual es muy estable y evita que se introduzca en posiciones de  $\text{Mn}^{3+}$ , lo anterior es congruente con el incremento de la proporción de la fase secundaria con el aumento del contenido de molibdeno.

### 4.1.3 Propiedades eléctricas: Conductividad

Con el propósito de conocer el comportamiento eléctrico de los materiales sinterizados, se evaluó la conductividad eléctrica a temperatura ambiente de cada uno de los compactos de diferente composición, por triplicado, en función de la frecuencia de trabajo, desde 50 hasta  $10^5$  Hz, los resultados se muestran en la figura 4.5.

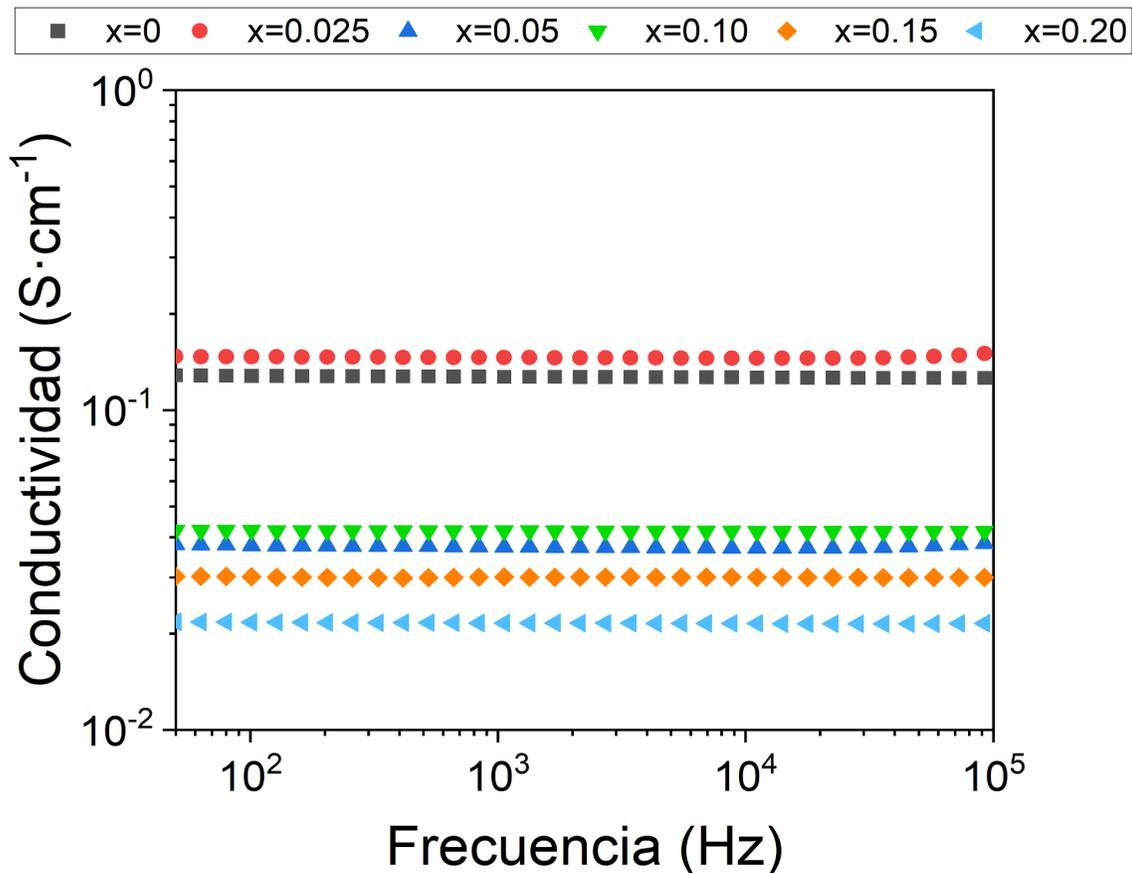


Figura 4.5 Variación conductividad eléctrica respecto a la frecuencia en un rango de 50 a  $10^5$  Hz a temperatura ambiente de compactos sinterizados de  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , variando  $x$  desde 0 hasta 0.20 mol,  $\Delta x=0.05$ .

Los resultados obtenidos y mostrados en la figura 4.5 permiten concluir, en primer lugar, que la frecuencia en todo el rango de valores evaluados, no modifica de manera significativa a la conductividad eléctrica para cada una de las composiciones en estudio. Lo anterior se atribuye a que los portadores de carga presentes en el semiconductor

pueden moverse lo suficientemente rápido como para seguir la señal y, por lo tanto, la frecuencia no afecta a esta variable.

Este resultado es interesante, debido a que se puede asegurar que la conductividad no variará en corriente alterna, donde la frecuencia varía

En segundo lugar, se observa que la presencia de molibdeno en la manganita modifica sustancialmente el valor de conductividad; La  $\text{LaMnO}_3$  sin dopar, presenta una conductividad  $0.128 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , valor que es cercano para bajas concentraciones de molibdeno, particularmente de para  $x=0.025$  mol la conductividad incrementa hasta  $0.147 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  lo que implica un incremento del 12.93%.

Al incrementar concentración de dopante hasta 0.05 mol de molibdeno, se aprecia una disminución en la conductividad eléctrica hasta valores de  $0.038 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , esto se atribuye a la transformación de fase de la  $\text{LaMnO}_3$  desde el sistema romboédrico al cúbico, el cual, a pesar de tener una mayor simetría respecto al sistema cristalino romboédrico, también posee una mayor concentración de la fase secundaria, la cual se supone que está distribuida en todo el material, por lo que ocasiona la disminución de la conductividad ya que hay mayor resistencia al movimiento de electrones o paso de corriente eléctrica.

Cuando el nivel de dopante se incrementa hasta el 0.10 mol de molibdeno, la conductividad eléctrica toma un valor de  $0.042 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , posteriormente cuando se incrementa la concentración del dopante a 0.15 mol y 0.20 mol la conductividad eléctrica disminuye a valores de  $0.031 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  y  $0.022 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , esta disminución en la conductividad se atribuye nuevamente al incremento en la proporción de la segunda fase, la cual incrementa a un 44.34% y 46.47%, para 0.15 mol y 0.20 mol de molibdeno, respectivamente.

Debido a que se observó que la conductividad eléctrica no se ve afectada por la frecuencia, se evaluó el efecto de la temperatura, los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.6.

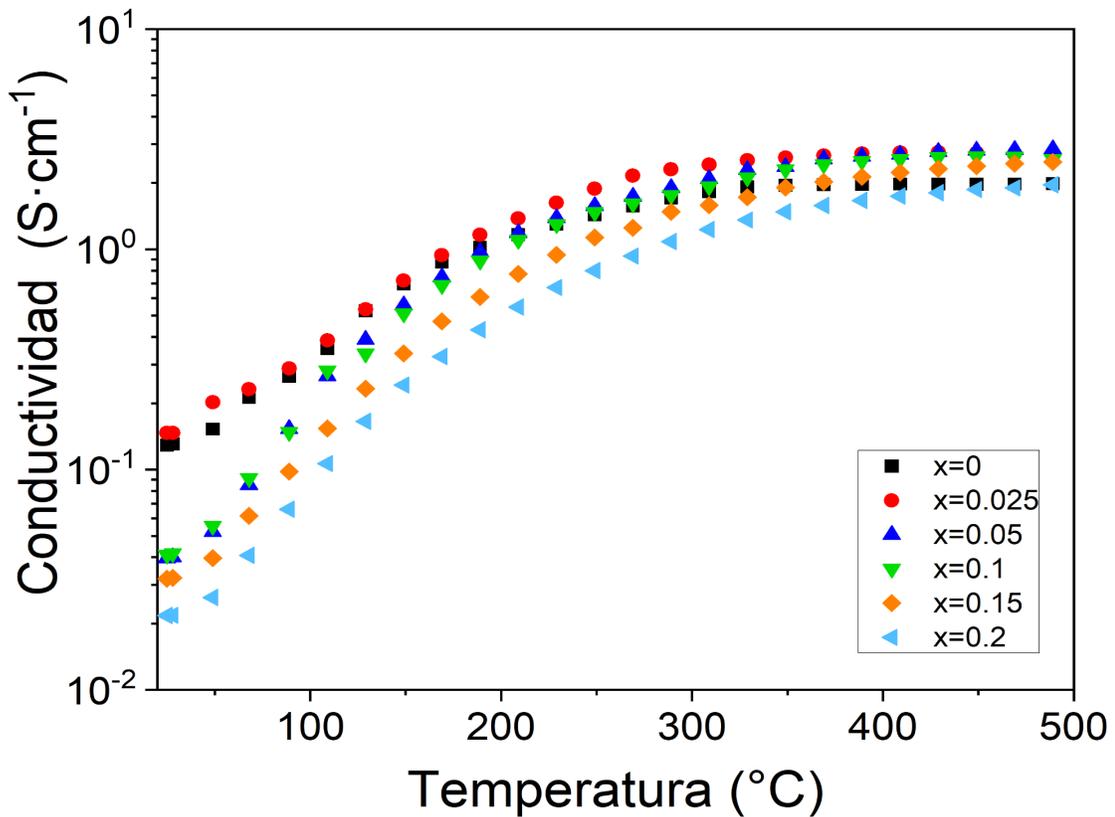


Figura 4.6 Efecto de la temperatura sobre la conductividad eléctrica de los compactos sinterizados de composición  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , variando  $x$  desde 0 hasta 0.20,  $\Delta x=0.025$  en un rango de temperatura desde 20 °C hasta 500 °C.

Se observa en la figura 4.6 que independientemente de la concentración del dopante (molibdeno), la conductividad eléctrica incrementa cuando la temperatura aumenta, de manera asintótica hasta que se alcanza un valor alrededor de  $2.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , lo cual se atribuye a que la energía térmica suministrada favorece la movilidad atómica y la excitación de los electrones y con ello los electrones localizados en la banda de valencia poseen la energía suficiente para pasar a la banda de conducción, ocasionando la formación de pares electrón-hueco, lo cual incrementa la conductividad eléctrica, este fenómeno es típico de semiconductores [74].

Los procesos de conducción eléctrica en semiconductores son activados térmicamente, debido a que son consecuencia de la creación de vacancias y movilidad de iones. Para

evaluar este efecto, se consideró que los materiales analizados cumplen la Ley de Boltzman, en la cual la conductividad eléctrica (realmente conductividad mixta ya que deriva de la movilidad de los iones) sigue un comportamiento tipo Arrhenius, de acuerdo a la ecuación 4.1:

$$\sigma = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{ecuación 4.1}$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad en S/m, A es una constante de las mismas unidades que la conductividad,  $E_a$  la energía de activación, R la constante de los gases ideales y T la temperatura expresada en K. Para conocer la energía de activación, se linealiza la expresión anterior la cual se muestra en la ecuación 4.2.

$$\ln\sigma = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{ecuación 4.2}$$

$$\ln\sigma = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad \text{ecuación 4.3}$$

De la ecuación 4.3 se concluye que la pendiente de la curva  $\ln \sigma$  versus el inverso de la temperatura permite de un modo sencillo determinar experimentalmente la energía de activación del proceso de conducción. Se presenta en la figura 4.6 el análisis realizado gráficamente.

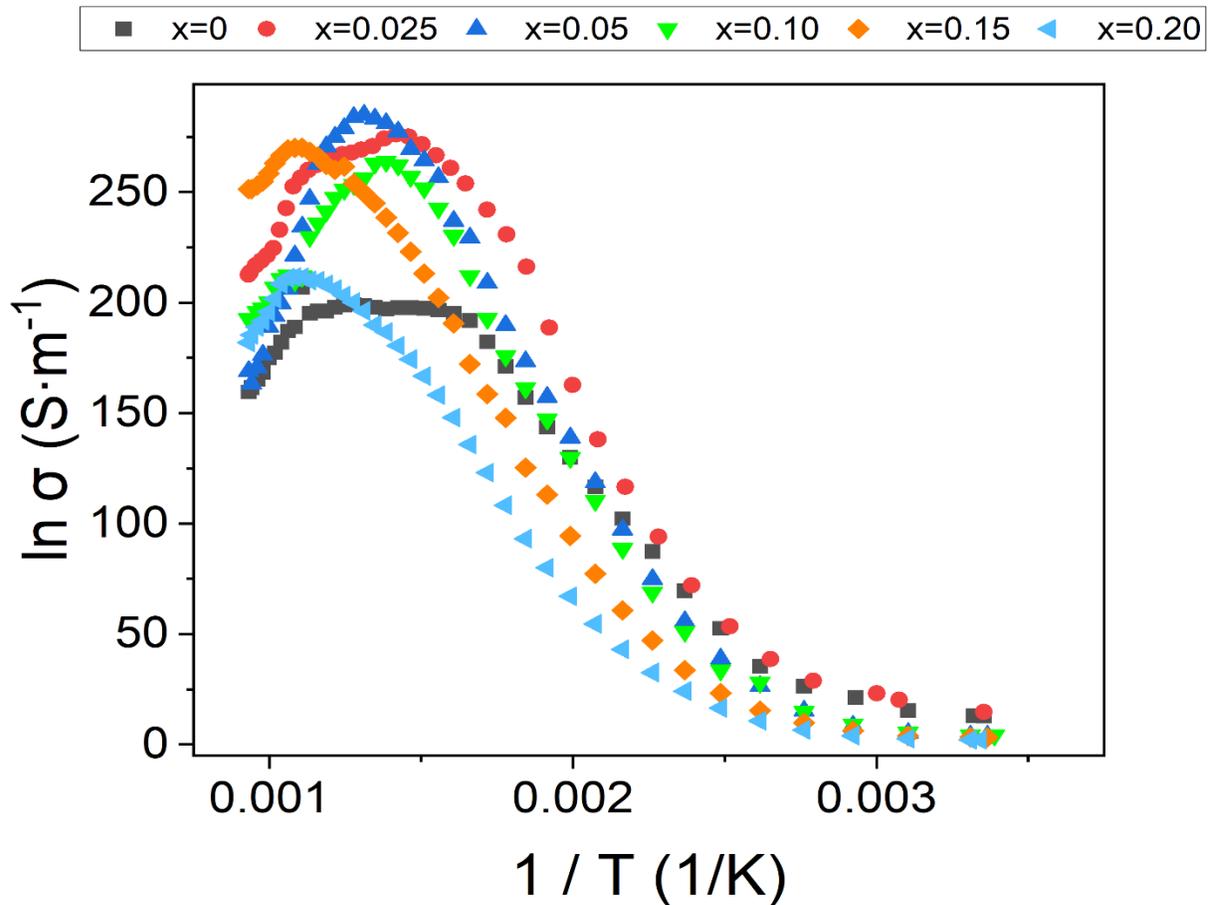


Figura 4.7 Determinación de la  $E_a$  de compactos sinterizados de composición  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , variando  $x$  desde 0 hasta 0.20,  $\Delta x=0.05$ .

En cuanto al cambio de conductividad a una temperatura determinada en función a la composición, se aprecia que la tendencia es que conforme aumenta el contenido de molibdeno la conductividad disminuye, este comportamiento se aprecia en todo el rango de temperaturas, excepto para la  $\text{LaMnO}_3$  sin dopar, esto se debe a que quien ocasiona una mayor conductividad en los compuestos sintetizados es la fase secundaria la cual posee una mayor cantidad de portadores de carga y como la  $\text{LaMnO}_3$  no tiene contribución de dicha fase su conductividad no se ve favorecida como para el resto de composiciones, con la finalidad de realizar un comparativo para evaluar el efecto de la temperatura respecto a la composición en la tabla 4.2 se reportan los valores obtenidos de conductividad para las temperaturas de 25 °C y 500 °C para todas las composiciones estudiadas.

Tabla 4.2 Conductividad eléctrica reportada a 25 °C y 500 °C para las composiciones de  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  para  $x=0, 0.025, 0.050, 0.10, 0.15$  y  $0.20$  mol de molibdeno.

Composición $x$ (mol de Mo)	Conductividad eléctrica a 25 °C ( $\text{S cm}^{-1}$ )	Conductividad eléctrica a 500°C ( $\text{S cm}^{-1}$ )	Variación (%) $(\frac{\sigma_f - \sigma_i}{\sigma_i})$
0	$0.12887 \pm 0.00203$	$1.9918 \pm 0.00376$	1445.59
0.025	$0.14681 \pm 0.00319$	$2.67925 \pm 0.00721$	1724.98
0.05	$0.03959 \pm 0.00543$	$2.83914 \pm 0.00487$	7071.36
0.10	$0.04102 \pm 0.00438$	$2.53325 \pm 0.00224$	6075.64
0.15	$0.03197 \pm 0.00379$	$2.54095 \pm 0.00547$	7847.92
0.20	$0.02174 \pm 0.00425$	$2.00194 \pm 0.00305$	9108.56

Tal como se observa en la tabla 4.2, la  $\text{LaMnO}_3$  sin dopar es la composición que presenta la menor variación en el cambio de conductividad a dos temperaturas (20 °C y 500 °C) respecto al resto de composiciones, con un valor de 1445.59% lo cual, seguida por la composición  $x=0.025$  mol con 1724.98% de variación, sin embargo, cuando el dopante incrementa su composición a  $x=0.05$  mol la conductividad tiene una variación de 7071.36% esta diferencia respecto a la composición anterior se debe a que esta composición ocurre una transformación de fase de romboédrica a cúbica, lo que tiene como consecuencia una disminución en la conductividad a temperatura ambiente, como se mencionó en la figura 4.3, esto es congruente debido a que al ser menos conductor el material la temperatura tiene un efecto mayor cuando se incrementa, de igual manera este efecto ocurre la composición  $x=0.20$ , la cual presenta la mayor variación en la conductividad, teniendo un valor de 9108.56%.

#### 4.1.4 Propiedades magnéticas: ciclos de histéresis magnética

Una vez comprendido el comportamiento eléctrico de los materiales sinterizados, se realizaron pruebas mediante un equipo de magnetometría de muestra vibrante, determinando el ciclo de histéresis magnética, para evaluar las propiedades magnéticas de los compactos sinterizados en función de la composición. Los ciclos de histéresis magnética obtenidos a temperatura ambiente en un intervalo de campo aplicado de -18 a 18 kOe se muestran en la figura 4.8.

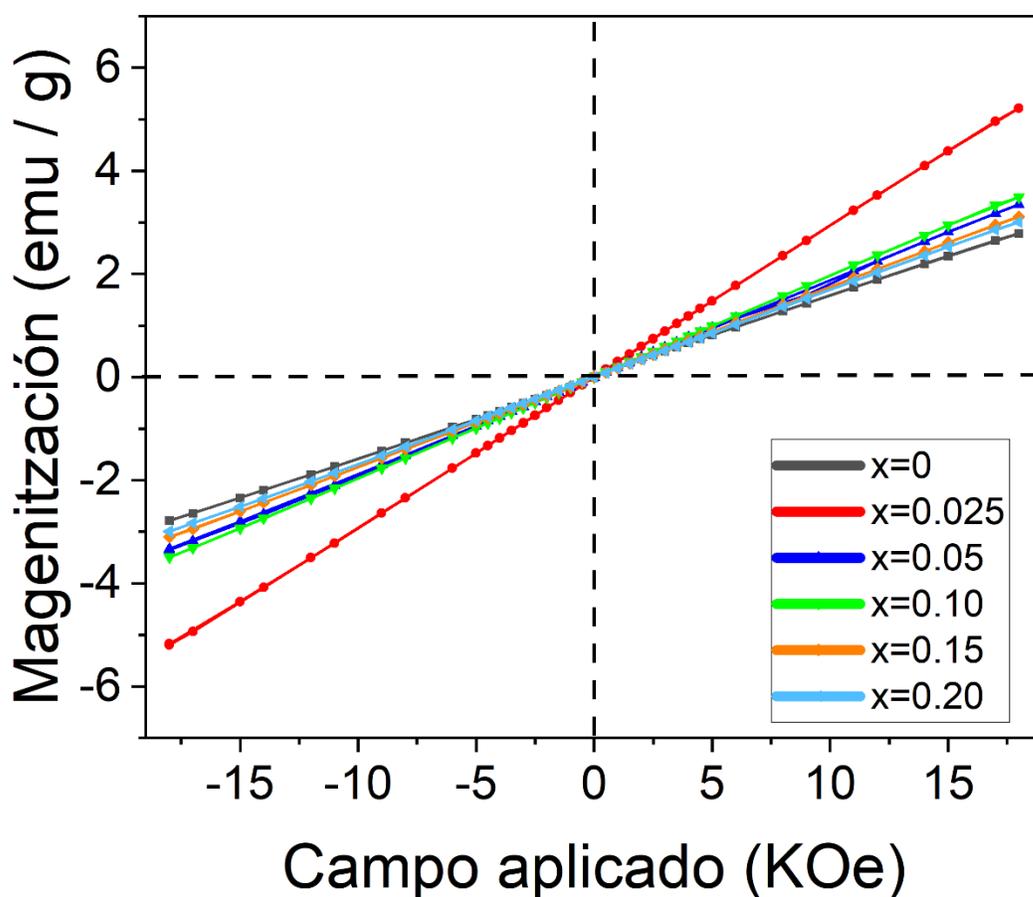


Figura 4.8 Ciclo de histéresis magnético de  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , variando  $x$  desde 0 hasta 0.20 mol de molibdeno,  $\Delta x = 0.5$  a temperatura ambiente.

De la observación de los ciclos de histéresis magnética mostrados en la figura 4.8 se concluye que todos los materiales sinterizados presentan un comportamiento antiferromagnético, dado que los ciclos consisten en líneas rectas con pendiente positiva. Se determinó la susceptibilidad magnética de cada uno de los materiales, los cuales se presentan en la tabla 4.3. En esta misma tabla se incluye la magnetización específica a 18 kOe junto con la coercitividad y la remanencia magnética.

Tabla 4.3 Susceptibilidad másica magnética ( $X_m$ ) y magnetización específica a 18 kOe ( $M_{esp}$ ), para las composiciones de  $LaMn_{1-x}Mo_xO_3$   $x=0, 0.025, 0.050, 0.10, 0.15$  y  $0.20$  mol de molibdeno.

<b>Composiciónx (mol de Mo)</b>	<b><math>X_m</math> (<math>cm^3/g</math>)</b>	<b><math>M_{esp}</math> (emu / g)</b>
0	$3.68 \times 10^{-5}$	2.786
0.025	$5.88 \times 10^{-5}$	5.213
0.05	$3.69 \times 10^{-5}$	3.349
0.10	$3.78 \times 10^{-5}$	3.491
0.15	$3.36 \times 10^{-5}$	3.111
0.20	$3.23 \times 10^{-5}$	3.008

Tal como se observa en la en la Tabla 4.7, la manganita sin dopar,  $LaMnO_3$ , posee un valor de magnetización específica a 18 kOe de 2.786 emu/g. cuando se incrementa la concentración a 0.025 mol de molibdeno toma un valor de 5.218 emu/g, dicho incremento se debe a la formación de la fase secundaria  $La_{1.778}Mo_{1.778}O_{8.001}$ , posterior a esta concentración de dopante y para el resto de composiciones estudiadas la magnetización disminuye debido a la transformación de fase que sufre la  $LaMnO_3$  y al incremento en la proporción de la segunda fase, por lo que se puede concluir que todos los compuestos no presentan ferromagnetismo a temperatura ambiente, adicionalmente se observa que el campo coercitivo es cercano a cero, por lo que no se observa histéresis magnética.

Estos resultados confirman que el Mo no se está introduciendo ocupando posiciones del  $Mn^{3+}$ , debido a que no se ven favorecidas las interacciones magnéticas de DI, como se planteó en la hipótesis de este trabajo, esto ocasiona que la estructura magnética

no se vea modificada, teniendo un comportamiento antiferromagnético tipo G, en el cual los momentos magnéticos se colocan de manera antiparalela en los vértices de la estructura cúbica.

Del análisis de esta primera etapa de síntesis de  $\text{LaMnO}_3$  con diferentes proporciones de  $\text{Mo}^{6+}$  se concluye que es posible sintetizar  $\text{LaMnO}_3$  mediante el método de síntesis de molienda de alta energía asistida por un tratamiento térmico, cuando se introduce  $\text{Mo}^{6+}$  como catión dopante, en proporciones 0.025, 0.5, 0.10, 0.15 y 0.20 mol, se observa la formación de una fase alterna a la  $\text{LaMnO}_3$ , identificada por medio de la técnica de difracción de rayos X como  $\text{La}_{1.778}\text{Mo}_{1.778}\text{O}_{8.001}$ , la cual incrementa su proporción al incrementar el contenido de molibdeno.

Por otro lado, en cuanto a las mediciones de conductividad tanto a temperatura ambiente en función de la frecuencia no se aprecian relajaciones dieléctricas para ninguna composición, en el rango de frecuencias evaluado (50 a  $10^5$  Hz), adicionalmente cuando se evalúa la conductividad en función de la temperatura, la conductividad disminuye con el incremento de la concentración de molibdeno, excepto para la concentración 0.025 mol, esto se atribuye a que en dicha concentración la  $\text{LaMnO}_3$  presenta fase romboédrica y posteriormente realiza una transformación de fase a cúbica, con lo cual la conductividad se ve mermada, por otro lado cuando se incrementa la temperatura la conductividad incrementa para todo el rango de composiciones evaluado, ya que se suministra suficiente energía térmica para que este proceso se vea favorecido, este comportamiento es típico en semiconductores, finalmente cuando se evalúa el comportamiento magnético de los compuestos obtenidos, se determina que presentan un comportamiento PM con valores de  $X_m$  del orden de  $10^5$ , con una susceptibilidad magnética de entre 2.786 y 5.213 emu/g, con base en todo lo anterior se concluye que aunque es factible realizar la síntesis de manganitas de alta pureza con el método de síntesis de molienda de alta energía asistida con un tratamiento térmico, el catión  $\text{Mo}^{6+}$ , en las proporciones evaluadas posee afinidad por formar un molibdenato en lugar de una sustitución catiónica, esto se atribuye a que dicho catión forma compuestos muy estables que evitan que el molibdeno difunda a través de la red cristalina de la  $\text{LaMnO}_3$ , a pesar de ello, las

propiedades eléctricas presentan una variación significativa en función de la temperatura, mientras que el comportamiento magnético obtenido para todos los compuestos es paramagnético, lo cual confirma que el catión  $\text{Mo}^{6+}$  no realiza una sustitución atómica en la  $\text{LaMnO}_3$

#### **4.2 Evaluación del efecto del dopaje con molibdeno en $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .**

En esta segunda etapa, tal como se comentó en el capítulo III de esta tesis, se planteó el estudio del dopaje con  $\text{Mo}^{6+}$ , para concentraciones de  $x = 0, 0.0125, 0.0250, 0.0375, 0.05, 0.075, 0.10$  y  $0.15$  mol, pero en este caso de una manganita de lantano dopada con estroncio en proporción 7:3 para obtener el compuesto  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , debido a que esta manganita, y en la proporción seleccionada, presenta las interacciones magnéticas más intensas [75], con lo que se espera que el comportamiento magnético de las manganitas sea ferromagnetismo.

Para la síntesis de estos materiales se colocaron en viales de acero inoxidable los óxidos precursores de alta pureza,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , en cantidades estequiométricas, posteriormente se realizó la molienda de alta energía durante 5h, los polvos recuperados mecánicamente activos se trataron térmicamente para posteriormente fabricarse compactos en verde los cuales se sinterizaron a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h.

##### **4.2.1 Densidad**

Como en el apartado anterior, uno de los aspectos que se deben considerar para entender las propiedades eléctricas y poder analizar los resultados macroscópicos que se obtienen, y en particular la conductividad (resistividad) es la densidad del material, que ofrece información sobre la presencia de defectos volumétricos, como los poros, que afectan notablemente en la movilidad de los electrones a través del material. Es por lo anterior, que se determinó la densidad experimental de los compactos en verde y de los sinterizados, mostrando los resultados en la figura 4.11.

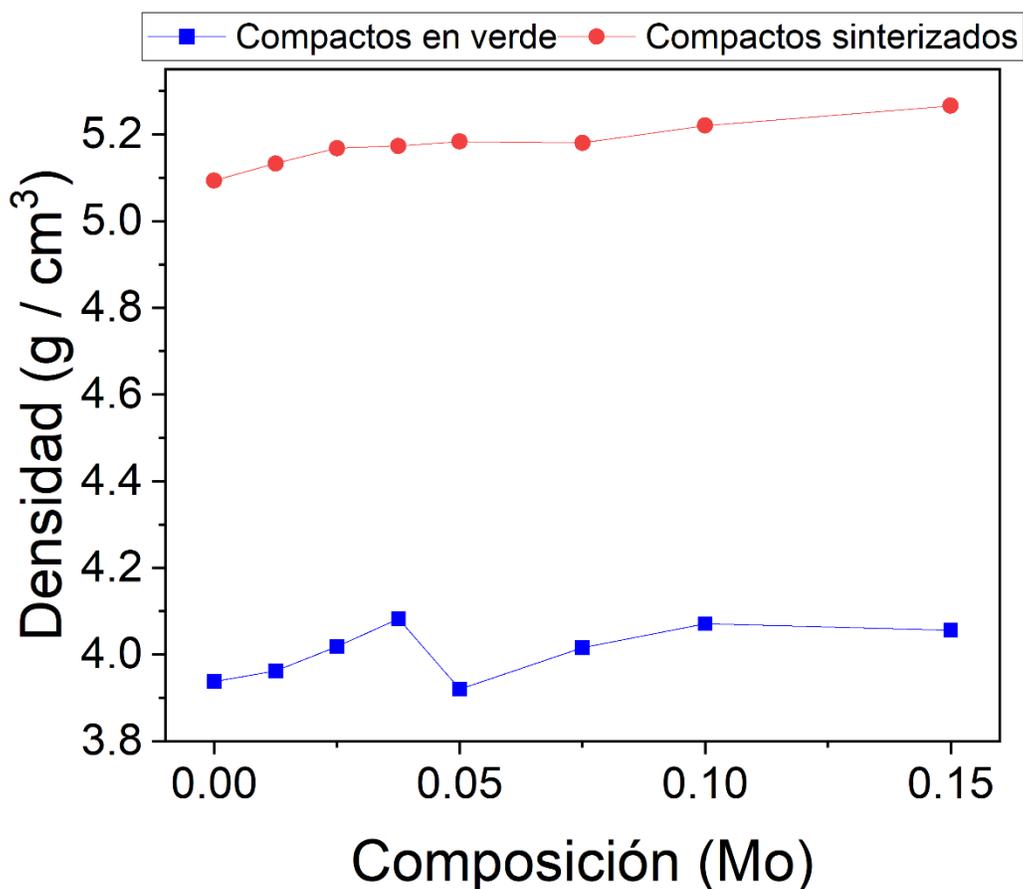


Figura 4.9 Variación de la densidad debida al contenido de Molibdeno en la  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

En la figura 4.9 se observa en primer instancia que al incrementar la contenido de Mo, ya sea en los compactos en verde o en los sinterizados la tendencia es que la densidad incrementa, para el caso de los compactos en verde la densidad oscila en valores entre 3.93 y 4.05 g/cm<sup>3</sup>, sin embargo, una vez llevado a cabo el proceso de sinterizado la densidad se ve favorecida para todo el rango de composiciones estudiado, para el caso de la LSMO sin dopar, se presenta una variación de 3.93 a 5.09 g/cm<sup>3</sup>, lo cual implica una densificación experimental del 29.52%, esta densificación es similar para todas las composiciones ya que ronda desde un 27.71 hasta un 30.13%, esto se debe a que el proceso de sinterización ayuda a la eliminación de defectos cristalinos ocasionados por el procesamiento de las manganitas, por otro lado, haciendo el comparativo de los compactos sinterizados la densidad para de 5.09 g/cm<sup>3</sup> para la manganita sin dopar a

5.26 g/cm<sup>3</sup> cuando el contenido de molibdeno es 0.15 mol, esto equivale a una variación en la densidad del 3.33%, con lo que se concluye que el contenido de dopante no tiene una injerencia significativa en el valor de la densidad experimental.

#### 4.2.2 Estructura cristalina

Para llevar a cabo la determinación de la estructura cristalina de los compactos obtenidos después del proceso de sinterizado, se realizó un estudio mediante la técnica de difracción de rayos X, esto con la finalidad de obtener las fases presentes y proporción de las mismas.

En la figura 4.10 se aprecia el difractograma de rayos X para el sistema de co-dopaje propuesto  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  con concentraciones de dopante de  $x=0, 0.0125, 0.025, 0.0375, 0.05, 0.075, 0.10$  y  $0.15$  mol de molibdeno.

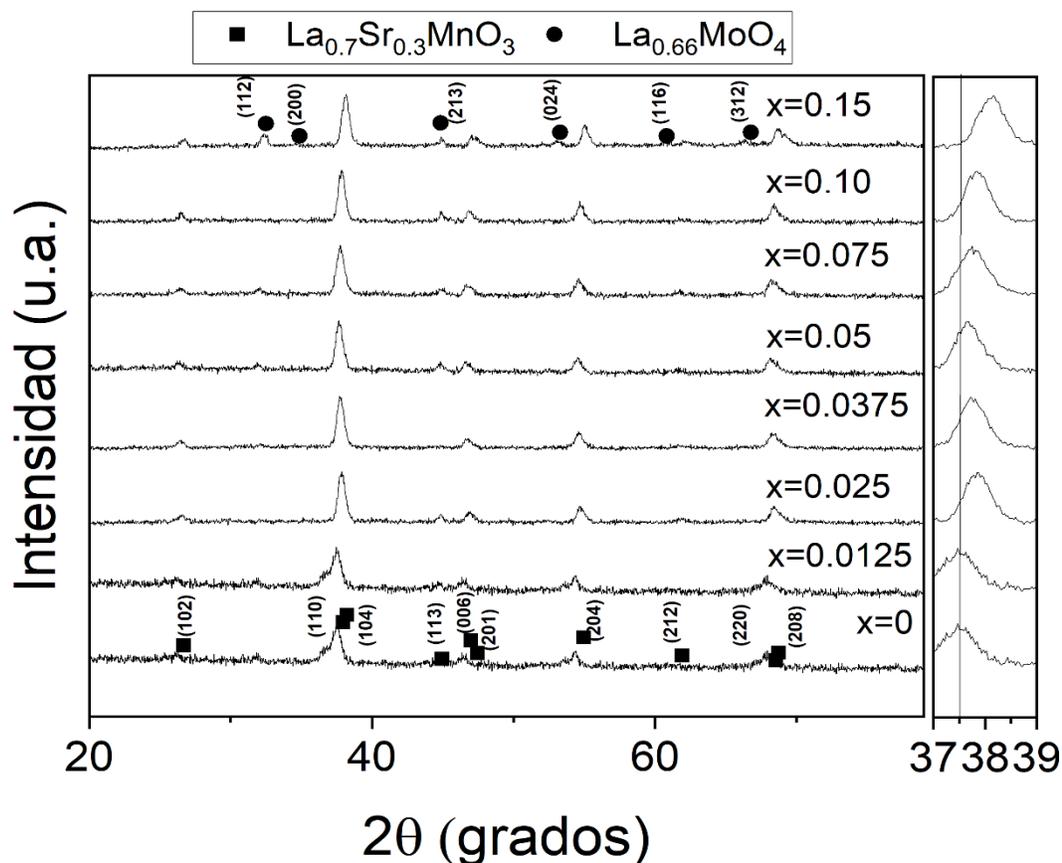


Figura 4.10 Difractogramas obtenidos para  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  para  $x=0, 0.0125, 0.025, 0.0375, 0.05, 0.075, 0.10$  y  $0.15$  mol de molibdeno.

En la figura 4.10 se observa todos los difractogramas obtenidos para las composiciones propuestas del sistema co-dopado, en ángulos de 2 theta de entre 20 y 80°, al realizar la identificación de fases ningún pico corresponde a la presencia de óxidos precursores, con lo que se corrobora que han reaccionado en su totalidad. Se aprecia que para la composición  $x=0$  se sintetizó con éxito la  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (COD 96-152-1157) sin presencia de picos de difracción atribuibles a la formación de fases adicionales, con lo anterior se ratifica que empleando la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico es factible sintetizar manganitas de alta pureza, la fase identificada corresponde a una estructura cristalina romboédrica con grupo espacial  $R-3c$  (167).

Posteriormente cuando se incrementa la concentración del dopante a un valor de  $x=0.0125$  mol, se aprecia la formación de una fase secundaria identificada como  $\text{La}_{0.66}\text{MoO}_4$  (COD 96-223-7423), la cual posee una estructura cristalina tetragonal con grupo espacial  $I41/a$  (88) dicha fase se caracteriza por tener sus picos más intensos a ángulos de 28°, 45° y 56°, así como el crecimiento de un pequeño pico alrededor de 33.5°, justo a un costado del pico más intenso de la fase LSMO. Dicha fase secundaria se presenta en todo el rango de composiciones en estudio, no ocasiona ninguna transformación de fase respecto al compuesto sin dopar y presenta un incremento en la intensidad de sus picos característicos con el aumento de la concentración del dopante, esto quiere decir que el catión  $\text{Mo}^{6+}$  posee una predisposición a formar molibdenatos en lugar de realizar la sustitución catiónica con el manganeso.

Con la finalidad de evaluar cuál es la diferencia entre composiciones y observándose en los difractogramas anteriores que el incremento de picos correspondiente a la fase secundaria es progresivo, se realizó el análisis mediante el refinamiento Rietveld únicamente para la fase  $x=0$  y  $x=0.15$ , los difractogramas obtenidos se observan en la figura 4.11.

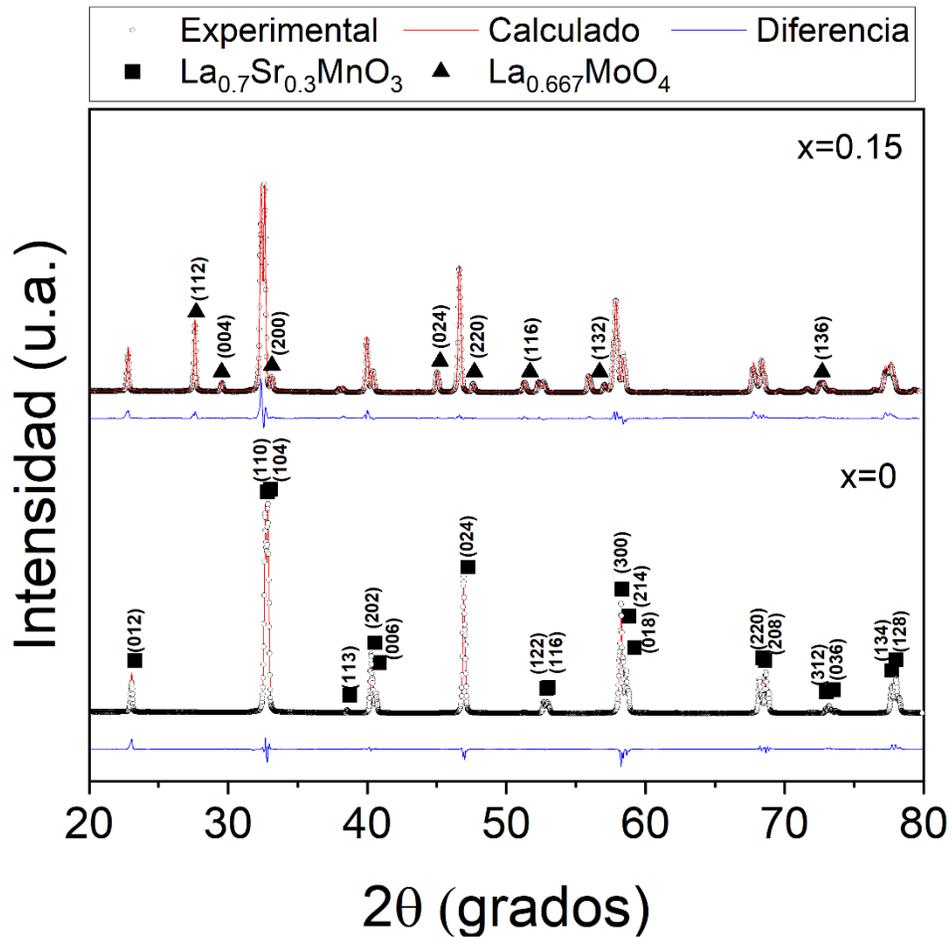


Figura 4.11 Difractogramas refinados obtenidos para las composiciones con contenido de Molibdeno de  $x=0$  y  $0.15$ .

En los difractogramas anteriores se observa que para  $x=0$  una sola fase pura sin detectar la presencia de impurezas o de fases secundarias, lo cual concuerda con el difractograma de la figura 4.10 y cuando el contenido de dopante es  $x=0.15$  se aprecia claramente la presencia de dos fases, la cual fue identificada como  $\text{La}_{0.66}\text{MoO}_4$  la cual posee su pico de mayor intensidad alrededor de  $27^\circ$  en  $2\theta$ , mediante el refinamiento Rietveld se obtuvo los parámetros que se reportan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld.

Contenido de Mo <sup>6+</sup> (x, mol)	Fase	Grupo espacial	Peso (%)	Parámetros de red (Å)	$\chi^2$	R <sub>wp</sub>
0	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	R-3c:H	100	a=5.509	7.48	5.91
				c=13.376		
0.15	La <sub>0.667</sub> MoO <sub>4</sub>	I41/1:2	15.86	a=5.395	7.69	6.04
				c=12.069		
	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	R-3c:H	84.13	a=5.527		
				c=13.382		

Haciendo el análisis y comparativos de los datos obtenidos en la tabla anterior y los difractogramas de las figuras 4.6 y 4.7, podemos concluir que con el incremento de la concentración del dopante se incrementa el porcentaje en peso de la fase La<sub>0.667</sub>MoO<sub>4</sub>, alcanzando hasta un 15.865% en peso de molibdenato.

#### 4.2.3 Propiedades eléctricas: Conductividad

Con el fin de conocer el comportamiento de las propiedades eléctricas de los compuestos sintetizados, se realizaron pruebas en función de la frecuencia y de la temperatura, para con ello conocer el efecto que tiene el dopante sobre dichas propiedades.

Se evaluó el efecto que tiene la frecuencia respecto a la conductividad eléctrica a temperatura ambiente, en un rango de frecuencias que va desde 50 Hz hasta 100 kHz, esto se muestra en la figura 4.9.

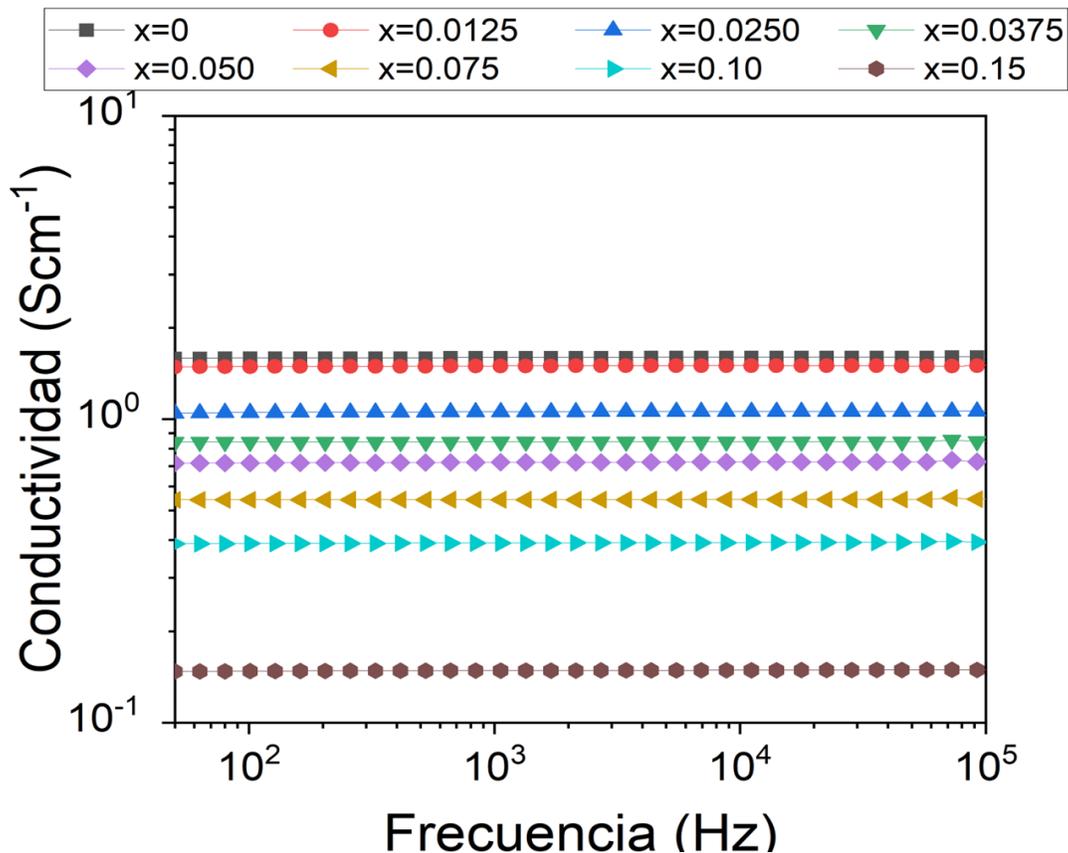


Figura 4.12 Efecto de la frecuencia respecto a la conductividad eléctrica de la LSMO con respecto a la concentración de molibdeno.

En la figura 4.12 se muestran los resultados de la evaluación de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente en función de la frecuencia, donde se aprecia que la frecuencia no tiene un efecto significativo sobre la conductividad para todo el rango de composiciones estudiados, lo que indica que este semiconductor no presenta procesos de relajación dieléctrica en el rango de frecuencias estudiado. Por otra parte, se observa una clara tendencia que indica que al incrementar el contenido de molibdeno disminuye la conductividad, lo cual se asocia a la formación y aumento de la proporción de la fase secundaria, la cual, produce la generación de una mayor cantidad de fronteras de grano y con ello una disminución en la conductividad, así mismo, la fase pura de LSMO es la que presenta una mayor conductividad eléctrica con  $1.58 \text{ S cm}^{-1}$  y la que posee un menor valor de conductividad es para la composición  $x=0.15$  mol la cual es de  $0.15 \text{ S cm}^{-1}$  esto implica una variación en la conductividad eléctrica del 953.33%.

#### 4.2.4 Propiedades magnéticas: ciclos de histéresis magnética

Las propiedades magnéticas de los compuestos sintetizados se evaluaron empleando la técnica de VSM con la finalidad de conocer su comportamiento cuando se aplica un campo magnético controlado, determinando los ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente. En este caso se realizó la evaluación en etapas, primero se realizaron las mediciones de los polvos después del proceso de molienda de alta energía, esto para verificar si con solo este proceso, es decir, sin tratamiento térmico ya se obtenía alguna fase magnética, los resultados se muestran en la figura 4.10.

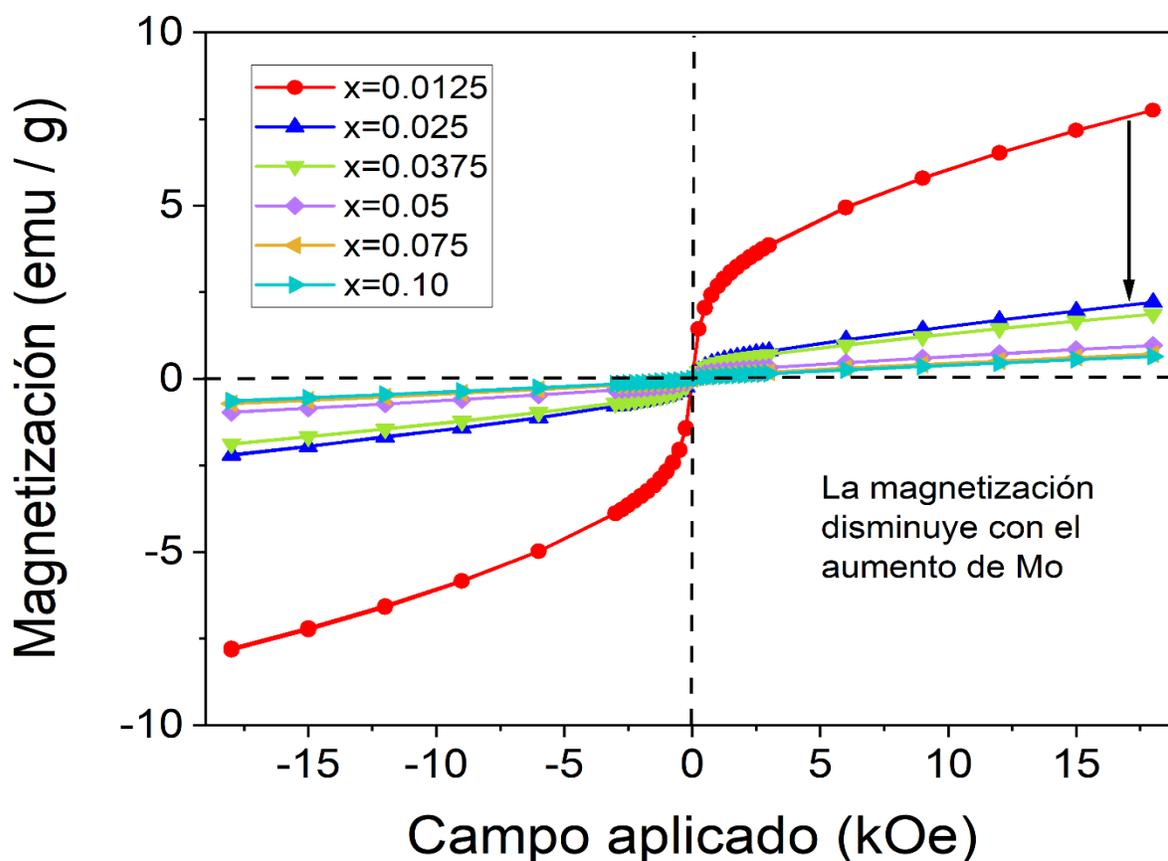


Figura 4.13 Magnetograma de los polvos de LSMO con concentraciones de molibdeno de  $x=0$  hasta  $x=0.10$  a temperatura ambiente cuando se aplica un campo controlado de  $-18$  a  $18$  kOe.

En la figura anterior se aprecia la variación de la magnetización a temperatura ambiente cuando se aplica un campo que va desde -18 a 18 kOe. Se observa que los polvos mecánicamente activados, aun sin tratamiento térmico, presentan un comportamiento ferromagnético para todas las concentraciones, lo cual es congruente con la literatura que indica que las manganitas LSMO con proporción 7/3 posee un carácter FM a temperatura ambiente.

Tabla 4.5 Valores de magnetización específica a 18 KOe para las composiciones en estudio.

<b>Composición x (mol de Mo)</b>	<b>M<sub>esp</sub> (emu / g)</b>
0.0125	7.755
0.025	2.2048
0.0375	1.866
0.050	0.9613
0.075	0.7162
0.10	0.6436

En la tabla anterior se aprecia una disminución en la magnetización específica cuando se incrementa el contenido de molibdeno, pasando de 7.755 emu/g para el caso de la concentración 0.0125 mol a 0.64366 para 0.10 mol de dopante, esta disminución en la magnetización se atribuye a que el catión Molibdeno al formar una segunda fase, disminuye la cantidad de lantano disponible para la formación de la LSMO y al existir menor cantidad de dicha manganita la magnetización se ve disminuida, debido a que se debilitan las interacciones de DI ( $Mn^{+3}-O^{2-}-Mn^{+4}$ ).

Una vez evaluadas las curvas de histéresis magnética de los polvos mecánicamente activos, se procedió a realizar el tratamiento térmico a 750 °C, con el propósito de propiciar la difusión del molibdeno en la estructura del material, lo cual (como se determinó a partir de DRX), no se realizó ya que este catión preferentemente formó una segunda fase. A pesar de lo anteriormente dicho se observó un incremento en los valores de magnetización con respecto a los polvos sin tratamiento térmico, lo cual se aprecia en la figura 4.11.

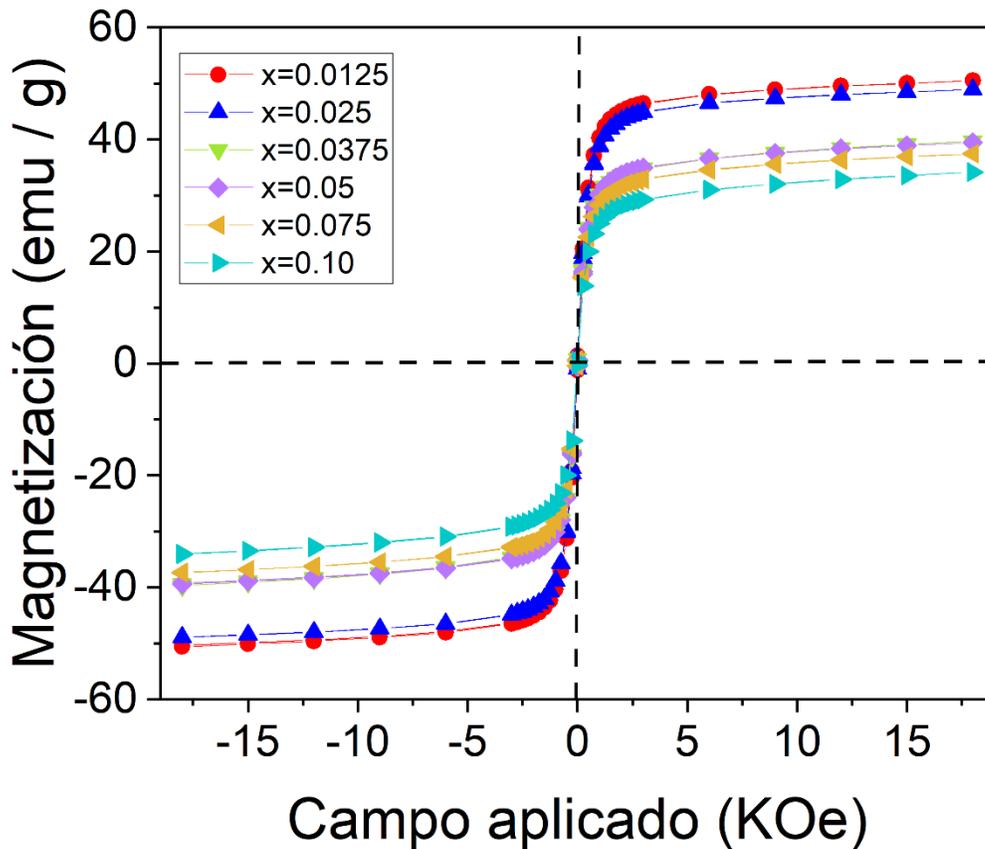


Figura 4.14 Magnetograma de polvos de LSMO con distintas concentraciones de molibdeno, con tratamiento termico a 750°C, a temperatura ambiente cuando se aplica un campo magnético controlado de -18 a 18kOe.

En el magnetograma mostrado en la figura 4.14 se observa la variación de la magnetización cuando se aplica un campo magnético en el rango de -18 kOe a 18kOe, se observa que los valores de magnetización incrementaron respecto a los polvos sin tratamiento térmico, esto se debe a que la temperatura favorece el proceso de difusión con lo que se produce un crecimiento de granos de las fases y la eliminación de defectos cristalinos.

Tabla 4.6 Valores de magnetización específica a 18 KOe para las composiciones en estudio de los polvos tratados térmicamente a 750 °C durante 2h.

<b>Composición x (mol de Mo)</b>	<b>M<sub>esp</sub> (emu / g)</b>
0.0125	50.51
0.025	48.92
0.0375	39.73
0.050	39.45
0.075	37.47
0.10	34.25

En la tabla anterior se muestran los valores de magnetización específica a 18 kOe y a temperatura ambiente de los polvos de LSMO tratados térmicamente, donde se aprecia un incremento significativo en sus valores respecto a los polvos solo mecánicamente activos, lo cual es indicativo que la difusión favorece al incremento de la magnetización en este tipo de compuesto, sin embargo, se aprecia que con el incremento del contenido de molibdeno la magnetización disminuye lo que es congruente con el debilitamiento del DI, producido por la menor cantidad de especies Mn<sup>4+</sup> formadas debido a la disminución en la cantidad de iones La<sup>3+</sup> ocasionada por la formación de la fase La<sub>0.66</sub>MoO<sub>4</sub>.

Finalmente con el objetivo de que las fases presentes en los polvos mecánicamente activados lleven a cabo el proceso de sinterización se sometieron nuevamente a un tratamiento térmico pero ahora a una temperatura de 1200 °C, los ciclos de histéresis magnética obtenidos se muestran en la figura 4.12.

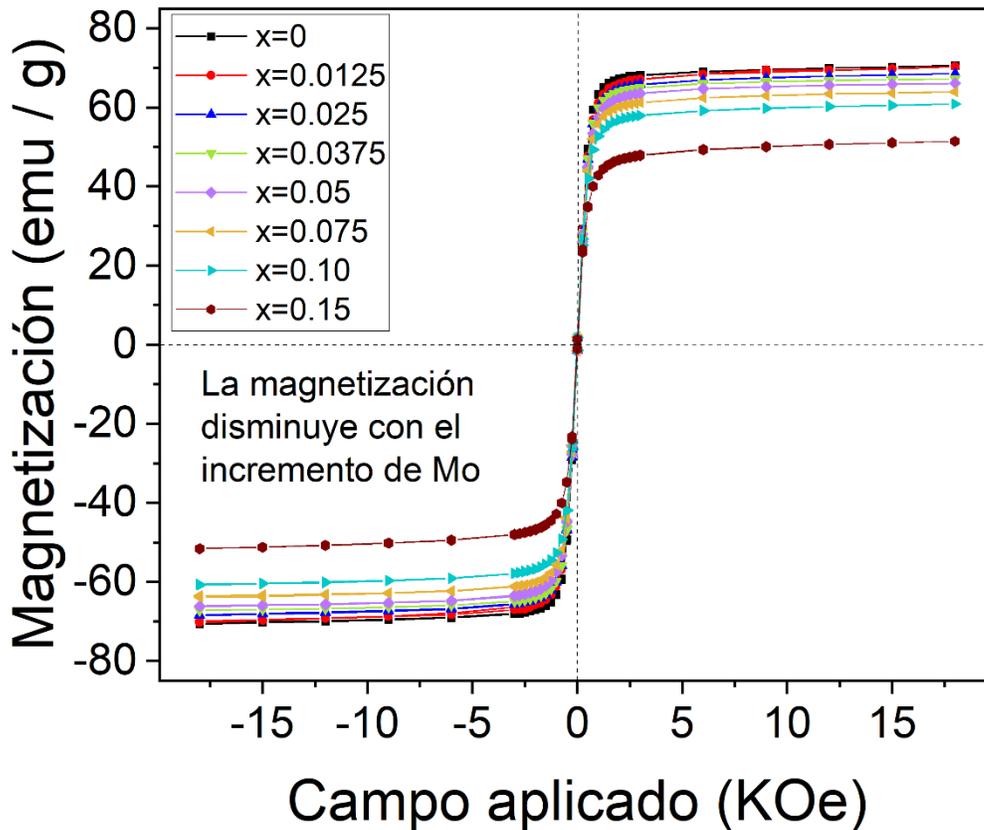


Figura 4.15 Curvas de histéresis magnética obtenidas al aplicar una campo magnético controlado de -18 a 18 kOe para los compactos de LSMO con distintas concentraciones de molibdeno a temperatura ambiente.

En la figura anterior se muestra la variación de la magnetización en función de un campo magnético aplicado de -18 a 18 kOe, donde se aprecia que la magnetización pasa de un valor de 70 emu/g para la LSMO sin dopante a uno de 51.4 emu/g para el caso donde el contenido de molibdeno es de 0.15 mol, es decir, el comportamiento indica que la magnetización disminuye al incrementar el contenido de molibdeno, lo cual es congruente con la literatura e indica una disminución en las interacciones de DI.

Tabla 4.7 valores de  $X_m$ ,  $M_{esp}$  evaluados a 18 kOe a temperatura ambiente en función del contenido de molibdeno en la LSMO.

<b>Composición x (mol de Mo)</b>	<b><math>X_m</math> (<math>cm^3/g</math>)</b>	<b><math>M_{esp}</math> (emu / g)</b>
0	$7.702 \times 10^{-4}$	70.57
0.0125	$7.611 \times 10^{-4}$	70.33
0.025	$7.369 \times 10^{-4}$	68.56
0.0375	$7.216 \times 10^{-4}$	67.21
0.05	$7.080 \times 10^{-4}$	66.07
0.075	$6.853 \times 10^{-4}$	63.91
0.10	$6.473 \times 10^{-4}$	60.83
0.15	$5.425 \times 10^{-4}$	51.43

En la tabla 4.7 se muestra que con el incremento del contenido de molibdeno la magnetización específica y la susceptibilidad magnética disminuyen, esto debido a que la generación de especies  $Mn^{3+}$  se ve mermada por la disminución en la cantidad de LSMO disponible debido a que el catión  $La^{3+}$  forma una fase estable ( $La_{0.66}MoO_4$ ).

De lo anterior podemos concluir que es posible formar LSMO mediante molienda de alta energía asistida con un tratamiento térmico sin que se observe la presencia de fases secundarias o precursores, esto se determinó mediante el análisis por la técnica de difracción de rayos X, sin embargo, para las concentraciones de molibdeno estudiadas (0.0125, 0.025, 0.0375, 0.05, 0.075, 0.10 y 0.15 mol) se favorece la formación de una fase secundaria identificada como  $La_{0.66}MoO_4$ , por lo que al menos empleando este método de síntesis y bajo las condiciones mencionadas en apartados anteriores no es posible realizar el dopaje con  $Mo^{6+}$  en la LSMO. Adicionalmente se evaluó la conductividad a temperatura ambiente en un rango de frecuencias de 50 a  $10^5$  Hz, apreciándose que no existe ningún proceso de relajación dieléctrica para ninguna composición evaluada, por otra parte, la conductividad se ve disminuida cuando la concentración de molibdeno incrementa, esto atribuido a la creación de nuevas fronteras de grano propiciadas por la formación de la fase secundaria antes mencionada. Finalmente en cuanto a la evaluación de las propiedades magnéticas, se realizó por etapas, en los polvos mecánicamente activos, en polvos tratados

térmicamente y finalmente en compactos sinterizados, de los cuales el comportamiento es similar, la composición con menor contenido de molibdeno es la que presenta un mayor valor de la magnetización específica a 18 kOe y a temperatura ambiente, conforme se incrementa el contenido de molibdeno, esta se ve disminuida, como consecuencia del debilitamiento del DI, que se produce entre los iones  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ , ya que el compuesto  $\text{La}_{0.66}\text{MoO}_4$  disminuye la cantidad de LSMO formada y con ello la generación de especies  $\text{Mn}^{4+}$  que son las que favorecen las interacciones de DI.

## Conclusiones

Una vez que se han analizado y discutido los resultados, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Empleando como método de síntesis molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, se sintetizó de manera exitosa  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  en fase pura, sin embargo, la hipótesis planteada de que el molibdeno se introduciría en la estructura cristalina de la manganita es errónea, ya que el catión tiene preferencia a formar fases secundarias.
- Mediante Difracción de rayos X y su posterior análisis mediante refinamiento Rietveld, se identificaron todas las fases presentes en las manganitas y sus porcentajes presentes, así mismo, en ningún caso se observó la presencia de precursores.
- Las mediciones de las propiedades eléctricas demuestran que, para ambas manganitas sintetizadas, la frecuencia no modifica su conductividad, lo que indica que no existe ningún proceso de relajación dieléctrica para el rango de frecuencias estudiado.
- El efecto de la temperatura en la conductividad eléctrica de las manganitas se ve reflejado en un incremento en su valor de conductividad, esto para ambos sistemas.
- Para el caso del efecto del dopante sobre la conductividad eléctrica a excepción de la  $\text{LaMnO}_3$  con concentración de molibdeno de  $x=0.025$  donde se tiene un incremento respecto a la fase pura, la tendencia es que a mayor contenido de molibdeno la conductividad disminuye.
- En lo referente a las propiedades magnéticas para el caso de la  $\text{LaMnO}_3$ , no se aprecia un comportamiento ferromagnético en ninguna de las composiciones

evaluadas, mientras que en el caso de la  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  todas las composiciones presentan ferromagnetismo y en su caso, el molibdeno disminuye los valores de magnetización.

- Finalmente, con la evaluación de la conductividad respecto a la temperatura se pudo determinar la temperatura metal-aislante, observándose que el molibdeno tiene a disminuirla.

## Referencias

- [1] Shekhtman, V. S., & Sedykh, V. D. (2007). Structural transformations and nanoparticle formation in  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . *Journal of Surface Investigation*, 1(5), 513–521. <https://doi.org/10.1134/S1027451007050035>
- [2] P. Rivero, V. Meunier, W. Shelton. (2016). Electronic, structural, and magnetic properties of  $\text{LaMnO}_3$  phase transition at high temperature. *Physical review B* 93, 024111. <https://doi.org/PhysRevB.93.024111>.
- [3] A.G. Rudskaya, N.B. Kofanova, L.E. Pustovaya, B.S. Kul'buzhev, and M.F. Kupriyanov. (2004). Phase transitions in manganese-containing perovskites. *Physics of the solid state*. 46, 1922–1926. <https://doi.org/10.1134/1.1809432>
- [4] C.A. Cortés Escobedo, F. Sánchez de Jesús, A.M. Bolarín Miró, J. Muñoz-Saldaña. (2007). Mechano-synthesis of  $\text{LaMnO}_3$  from different manganese oxides, *physica status solidi*, 11, 4054-4063. <https://doi.org/10.1002/pssc.200675908>.
- [5] Bartel, C. J., Sutton, C., Goldsmith, B. R., Ouyang, R., Musgrave, C. B., Ghiringhelli, L. M., & Scheffler, M. (2019). *New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides*. <http://advances.sciencemag.org/>
- [6] Tran, T. H., Bach, T. C., Pham, N. H., Nguyen, Q. H., Sai, C. D., Nguyen, H. N., Nguyen, V. T., Nguyen, T. T., Ho, K. H., & Doan, Q. K. (2019). Phase transition of  $\text{LaMnO}_3$  nanoparticles prepared by microwave assisted combustion method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 89, 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.09.002>
- [7] Pavarini, E., & Koch, E. (2010). Origin of jahn-teller distortion and orbital order in  $\text{LaMnO}_3$ . *Physical Review Letters*, 104(8). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.086402>
- [8] Rao, C. N. R. (n.d.). *CONCEPTS Giant Magnetoresistance Phenomenon in Manganates*.
- [9] Dabrowski, B., Mais, J., Kolesnik, S., & Chmaissem, O. (2011). Parameters controlling magnetic interactions in perovskite manganites. *Journal of Physics: Conference Series*, 303(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/303/1/012057>

- [10] Hébert, S., Martin, C., Maignan, A., Retoux, R., Hervieu, M., Nguyen, N., & Raveau, B. (2002). Induced ferromagnetism in (formula presented) by Mn-site substitution: The major role of Mn mixed valency. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 65(10), 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104420>
- [11] Tsai, A. P. (2004). A test of Hume-Rothery rules for stable quasicrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 334–335, 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.11.065>
- [12] S. N. Barilo, V.I. Gatal'skaya, S.V. Shiryaev, G.L. Bychkov, L.A. Kurochkin, S.N. Ustinovich, R. Szymczak, M. Baran, B. Krzymańska. (2003) A study of magnetic ordering in  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  single crystals. *Physics of the Solid State*, 45-1, 146–153. <https://doi.org/10.1134/1.1537426>
- [13] R. Das, R. Mahendiran, (2021) Magnetoresistance, magnetothermopower, magnetothermal conductivity and magnetostriction in  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0.05$ ), *Ceramics international*, 47, 393-399. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.145>
- [14] C.B. Larsen, S. Samothrakitis, A.D. Fortes, A.O. Ayas, M. Akyol, A. Ekicibil, M. Laver, (2020), Basal plane ferromagnetism in the rhombohedral manganite  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_{3+\delta}$ , *Journal of magnetism and magnetic materials*, 408, 166192. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166192>
- [15] M. S. Afify, M.M. El Faham, U. Eldemerdas, W.M.A. El Rouby, S.I. El-Dek. (2021), Room temperature ferromagnetism in Ag doped  $\text{LaMnO}_3$  nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 158570. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158570>.
- [16] Mahendiran, R., Mahesht, R., Raychaudhuri, A. K., & Rao, C. N. R. (1995). A Room temperature giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ . In *J. Phys. D: Appl. Phys* (Vol. 28).
- [17] R. Mahapatra, N. Kar, B. Biswal, D. R. Sahu, P. Mohanty, D.K. Mishra (2021), Achievement of Curie transition to 330 K by Ba substitution in  $\text{LaMnO}_3$ , *Materials today: proceedings*, 35-2, 127-129. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.507>

- [18] P.P. Ma, Q.L. Lu, N. Lei, Y.K. Liu, B.Yu, J.M. Da, S.H. Li, G.H. Jiang, (2020), Effect of A-site substitution by Ca or Sr on the structure and electrochemical performance of  $\text{LaMnO}_3$  perovskite, *Electrochimica Acta* 332, 135489. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135489>
- [19] Taboada-Moreno, C., Ramírez-Ramírez, D., Bolarín-Miró, A., Sánchez-De Jesús, F., Cortés Escobedo, C., & Ramírez-Cardona, M. (2019). Propiedades magnetocalóricas y estructurales de la manganita de lantano dopada con calcio ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.4$ ). *Tópicos De Investigación En Ciencias De La Tierra Y Materiales*, 6(6), 101-107. <https://doi.org/10.29057/aactm.v6i6.5007>
- [20] X. Yin, S. Wang, B. Wang, L. Shen, (2021), Chemical looping steam methane reforming using Al doped  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  perovskites as oxygen carriers, 46, 33375-33387 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.192>
- [21] Goodenough, J. B., Dass, R. I., & Zhou, J. (2002). Spin-glass to ferromagnet transition in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ . In *Solid State Sciences* (Vol. 4). [www.elsevier.com/locate/ssscie](http://www.elsevier.com/locate/ssscie)
- [22] R.Ran, X.Wu, D. Weng, J. Fan. (2013) Oxygen storage capacity and structural properties of Ni-doped  $\text{LaMnO}_3$  perovskites, *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 288-294. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.041>
- [23]G.Tian, C. Shixum, L. Yogsheng, Z. Yufeng, Z. Jincang (2011), Cu-doping inducen ferromagnetic insulating behavior and domain wall pinning effects in  $\text{LaMnO}_3$ , *rare metals*, 30-4, 359. <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0397-z>
- [24] Sahana, M., Venimadhav, A., Hegde, M., Nenkov, K., oler, U. R., orr, K. D., & uller, K. M. (2003). Magnetic properties and specific heat of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+d}$ . In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (Vol. 260).
- [25] Bhat, F. H., Khan, G. A., Kataria, G., Kumar, R., Sahdev, D., & Malik, M. A. (2021). Study of canonical spin glass behavior in Co doped  $\text{LaMnO}_3$ . *AIP Advances*, 11(2). <https://doi.org/10.1063/9.0000142>

- [26] Lv, Y., Li, Z., Yu, Y., Yin, J., Song, K., Yang, B., Yuan, L., & Hu, X. (2019). Copper/cobalt-doped  $\text{LaMnO}_3$  perovskite oxide as a bifunctional catalyst for rechargeable  $\text{Li-O}_2$  batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 801, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.114>
- [27] Zhang, L. W., Feng, G., Liang, H., Cao, B. S., Meihong, Z., & Zhao, Y. G. (2000). The magnetotransport properties of  $\text{LaMnVO}$  manganites. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (Vol. 219).
- [28] Georgalas, C., Samartzis, A., Biniskos, N., & Syskakis, E. (2020). Effects of Cr-doping on the Jahn-Teller, the orthorhombic to rhombohedral, and the magnetic transitions in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  compounds. *Physica B: Condensed Matter*, 586. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412101>
- [29] V-LMO. (n.d.).
- [30] Chu, K., Li, H., Pu, X., Peng, J., Liu, Y., Dong, G., Liu, X. (2020). Influence of Ag doping on room-temperature TCR of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  polycrystalline ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03785-x>
- [31] Pan K. Y., Abdul H. S., Hussein B., Chen S.K., Jumiah H., Mohd M., Lim K. P, Zainal A.T. Growth and Magnetic Behaviours of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  Nanoparticles Synthesized via Thermal Treatment Method *Sains Malaysiana* 48(2) (2019): 369–375 <https://dx.doi.org/10.17576/jsm-2019-4802-14>
- [32] Thanh T., Anh X.C., Bach T., Khuyen B., Lam D., Linh D., Giang L., Lam V., Magnetic and microwave absorbing properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanoparticles. *AIP Advances* (2022) 12(3) <https://doi.org/10.1063/5.0074562>
- [33] Kumari, S., Mottaghi, N., Huang, C.-Y., Trappen, R., Bhandari, G., Yousefi, S., Holcomb, M. B. (2020). Effects of Oxygen Modification on the Structural and Magnetic Properties of Highly Epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) thin films. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60343-5>

- [34] Yang, J., Kim, M., Creel, T. F., Zhao, H., Chen, X., & James, W. Y. a. (2016). Structural, Magnetic and Transport Properties of B-Site Substituted Perovskite  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . In L. Pan, & G. Zhu (Eds.), *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/61770>
- [35] L. Joshi, S. Keshri. Magneto-transport properties of Fe-doped LSMO manganites, *Measurement*, 44, 938-945 (2011) <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2011.02.005>
- [36] B.C. Zhao, E.H. Song, Y.Q. Ma, R.L. Zhang, J. Yang, Z. G. Sheng, W. J. Lu, J. M. Dai, Y. P. Sun. Magnetic and transport properties of the Co-doped manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \geq x \leq 0.5$ ), *Phys. Stat. Sol. (b)* 242, 1719-1727 (2005) <http://doi.org/10.1002/pssb.200440052>
- [37] Yan, C., Huang, Y., Wang, Z. *et al.* Structural, magnetic and transport properties of Sc-doped  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *Chin.Sci.Bull.* **45**, 810–814 (2000). <https://doi.org/10.1007/BF02887408>
- [38] Maneesha Gupta, Wasi Khan, Poonam Yadav, R. K. Kotnala, A. Azam, Synthesis and evolution of magnetic properties of Ni doped  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , *J. Appl.Phys.*111,093706(2012). <https://doi.org/10.1063/1.4707757>
- [38] L. Chen, J.H. He, Y. Mei, Y.Z. Cao, W.W Xia, H.F. Xu, Z.W. Zhu, Z.A. Xu, Critical behavior of Mo-doping  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  perovskite system, *Physica B: Condensed Matter*, 404, 14–15, 2009 <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.07.023>.
- [39] Rao, S. P., & Babu, K. S. (2021). Structural change and insulator to metal transition of  $\text{LaMnO}_3$  by molybdenum substitution. *Materials Chemistry and Physics*, 272. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125021>
- [40] Lu, W. J., Sun, Y. P., Zhao, B. C., Zhu, X. B., & Song, W. H. (2006). Induced ferromagnetism in Mo-substituted  $\text{LaMnO}_3$ . *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73 (17). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.174425>
- [41] J. Makni, K. Riahi, F. Ayadi, V. Nachbaur, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, M A. Hamayun, E. Hlil, A.Cheikhrouhou. Evaluation of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$  (B=Mo, Ti) nanoparticles synthesised *via* GNP method for self-controlled hyperthermia.

Journal of Alloys and compounds 746, 626-637, (2018) [https://doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.302](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.302).

[42] L.Chen, J.H. He, Y. Mei, Y.Z. Cao, B. Q. Liu, Z. W. Zhu, and Z. A. Xu, Enhanced room temperature magnetoresistance and cluster spin glass behavior in Mo doping  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  Journal of applied physics 105, 123910 (2009) [https://doi: 10.1063/1.3152600](https://doi.org/10.1063/1.3152600)

[43] Sebastian, M. T. (2008). *Dielectric Materials for Wireless Communication*. Elsevier.

[44] Getzlaff Mathias, (2006), Fundamentals of Magnetism, Springer Berlin, vol I, 388, <https://doi.org/10.1007/978-3-540-31152-2>

[45] Chikazumi S., Graham C.D., (2009), Physics of ferromagnetism, oup Oxford, 688

[46] Spaldin N.A. (2011) Magnetic materials, Cambridge University Press, 274

[47] Rosales O. (2021), Modulación del comportamiento multiferroico de  $\text{YFeO}_3$  mediante el dopaje con  $\text{Bi}^{3+}$ .

[48] Mireles J.J., (2019), Procesamiento y caracterización de películas delgadas de CdSe para su aplicación en celdas solares.

[49] T. Onishi, (2022), Ferroelectric Perovskites for High-Speed Memory, Springer Nature Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-19-2669-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-19-2669-3_2)

[50] Talha M. (2020), Solution-Processable Compact and mesoporous titanium dioxide thin films as electron-selective layers for perovskites solar cells.

[51] Rey C.J., (2017), Una contribución a la preparación, caracterización y estudio de las propiedades de magneto-transporte en perovskitas de cobalto  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$  (Ln= La, Pr, Nd, Gd; M= Ca, Sr, Ba;  $0 \leq x \leq 0.50$ )

[52] Arango I.C. (2017), Estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  para desarrollo de sensores magnéticos.

[53] Bartel, C. J., Sutton, C., Goldsmith, B. R., Ouyang, R., Musgrave, C. B., Ghiringhelli, L. M., & Scheffler, M. (2019). *New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides*. <http://advances.sciencemag.org/>

- [54] Tilley, R. J. D. (2016). *Perovskites Structure-Property Relationships*.
- [55] Majumdar S., Van Dijken S., (2013) Pulsed laser deposition of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ : thin-film properties and spintronic applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 034010. <https://iopscience.iop.org/0022-3727/47/3/034010>
- [56] <https://www.liceoagb.es/quimigen/coo6.html>
- [57] Sabato, J. A., & Lic Leticia Granja, P. (2008). Universidad nacional de general san martín comisión nacional de energía atómica instituto de tecnología *Propiedades eléctricas y magnéticas de dispositivos de manganitas*.
- [58] Martin L.W., Chu Y.H., Ramesh R., (2010), Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, *Materials Science and Engineering R.* 68, 89-113. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.03.001>
- [59] Kundu, A. K. (n.d.). *Engineering Materials Magnetic Perovskites Synthesis, Structure and Physical Properties*. <http://www.springer.com/series/4288>
- [60] Gor'kov, L. P., & Kresin, V. Z. (2004). Mixed-valence manganites: Fundamentals and main properties. In *Physics Reports* (Vol. 400, Issue 3, pp. 149–208). <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.08.003>
- [61] Carrera de Doctorado en Ciencias Químicas Ing Química Diana Marcela Arciniegas Jaimes Director, T., & Carbonio, R. E. (2018). *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*.
- [62] Ramirez A.P., (1997), *J. Physc.; Condens, Matter*, 9 8171. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/39/005>
- [63] S.K. Burtrand Lee, *Chemical processing of ceramics*, 2005 <https://doi.org/10.1111/jace.12715>

- [64] Ortiz J., Gomez C., Lopez R., Davalos I., Pfeiffer H., (2012), Synthesis of Advances ceramics by hidrothermal crystallization and modified related methods. J. Adv. Cram., vol 1, 204-220. <https://doi.org/10.1007/s40415-012-0022-0>
- [65] Morales A., Gómez J., Parra C., Brijaldo M., (2016), Synthesis and characterization of LaBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> system by combustion technique, Journal of superconductivity and novel magnetism, vol 29,1, 1163-1171. <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3311-3>
- [66] Pathak L., Mishra S., (2005) A review on the synthesis of Y-Ba-Cu-oxide powder, superconductor Science and Technology, vol 18, 9, 67-89. <https://doi.org/10.1088%2F0953-2048%2F18%2F9%2Fr01>
- [67] kamata K., Nakajima T., Hayashi T., Nakamura T.,(1978) nonstoichiometric behavior and phase stability of rare earth manganites at 1200 °C LaMnO<sub>3</sub>, Materials research bulletin, vol 3,1, 49.54 [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90026-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90026-0)
- [68] Olivares Lugo, L. I., Bolarín Miró, A. M., Martínez Luévanos, A., Cortés Escobedo, C. A., Ramírez Cardona, M., & Sánchez-De Jesús, F. (2021). Multiferroicidad en LaFeO<sub>3</sub> sintetizada mediante molienda de alta energía. *Tópicos De Investigación En Ciencias De La Tierra Y Materiales*, 8(8), 20-24. <https://doi.org/10.29057/aactm.v8i8.7586>
- [69] Monrroy-López, M. U., Sánchez De Jesús, F., Bolarín Miró, A. M., Martínez Luévanos, A., Ramírez Cardona, M., & Rosales González, O. (2022). Efecto de la temperatura de tratamiento térmico en las propiedades magnéticas, ópticas y fotocatalíticas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizada por molienda de alta energía. *Tópicos De Investigación En Ciencias De La Tierra Y Materiales*, 9(9), 13-18. <https://doi.org/10.29057/aactm.v9i9.9307>
- [70] Rosales González, O., Bolarín-Miró, A. M., Cortés-Escobedo, C., & Sánchez-De Jesús, F. (2019). Modificación de las propiedades multiferroicas de BiFeO<sub>3</sub> dopada con Y<sup>3+</sup>. *Tópicos De Investigación En Ciencias De La Tierra Y Materiales*, 6(6), 1-7. <https://doi.org/10.29057/aactm.v6i6.5026>
- [71] Aguirre-Espinosa, J. C., Bolarín-Miró, A. M., Sánchez-De Jesús, F., Pedro-García, F., & Cortes-Escobedo, C. A. (2022). Efecto del molibdeno sobre las propiedades

eléctricas de la  $\text{LaMnO}_3$ . *Pädi Boletín Científico De Ciencias Básicas E Ingenierías Del ICBI*, 10(Especial7), 48-51. <https://doi.org/10.29057/icbi.v10iEspecial7.9933>

[72] Martínez J.P. (2020), Síntesis de multiferroicos bifásicos con características magnetoeléctricas.

[73] Manchado A.S., Kido E., Silverio R., García del Pino G., Chagoyen C. A., Moya J.L., (2017), sinterización, un proceso de conformación de metales como alternativa económica con bajo impacto ambiental. *Centro azúcar*, 44, 3 83-92

[74] Nieto K.E., (2018), Propiedades físicas de películas nanoestructuradas de semiconductores CdS,  $\text{In}_2\text{S}_3$  y CdSe obtenidas por la técnica de baño químico

[75] Moreno-Taboada C.A., Cruz-Moreno L.Y., Sánchez-De Jesús F., Cortés-Escobedo C.A., Ramírez-Cardona M., Bolarín-Miró A.M., (2021), Papel del  $\text{Sr}^{2+}$  en las propiedades magnetocalóricas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , *Tópicos de investigación en ciencias de la tierra y materiales*, 8, 1-4. <https://doi.org/10.29057/7aactym.v8i8.7585>