



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

TESIS

**ESTUDIO DE LA SUSTITUCIÓN DE CO EN LA MANGANITA
DE LANTANO-ESTRONCIO PARA SU APLICACIÓN COMO
TERMISTOR**

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias de los Materiales

PRESENTA

Ing. Itzel González García

Directora

Dra. Ana María Bolarín Miró

Codirector

Dr. Félix Sánchez de Jesús

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



Mineral de la Reforma, Hgo., a 10 de noviembre de 2023

Número de control: ICBI-D/1632/2023

Asunto: Autorización de impresión.

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

El Comité Tutorial de la tesis titulada **“Estudio de la sustitución de Co en la manganita de lantano-estroncio para su aplicación como termistor”** realizado por la sustentante **Itzel González García** con **número de cuenta 472536** 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 la 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 Bolarán Miró
 Directora de tesis


 Dr. Félix Sánchez de Jesús
 Codirector


 Dr. Fernando Pedro García
 Titular


 Dra. María Isabel Reyes Valderrama
 Suplente


 Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
 Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
 Carreteras, 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 de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

I. González García agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT) la beca otorgada para realizar sus estudios de maestría, y el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT) bajo el proyecto CF-2023-I-769.

Resumen

Se llevó a cabo el análisis de la sensibilidad de la resistencia eléctrica a los cambios de temperatura de la manganita de lantano-estroncio dopada con cobalto para proporcionar nuevos conocimientos sobre el efecto de las interacciones magnéticas entre los iones de cobalto y manganeso sobre las propiedades eléctricas. Se sintetizaron manganitas de lantano-estroncio dopadas con cobalto, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ con x de 0 a 0.1 ($\Delta x = 0.025$) mediante molienda de bolas de alta energía durante 5 h, asistida de un tratamiento térmico a 1400 °C. La difracción de rayos X mostró la presencia de la fase romboédrica para todas las composiciones estudiadas, mostrando una disminución del ancho de banda a medida que se incrementaba el cobalto. La temperatura de Curie, fue determinada por magnetometría de muestra vibrante, y la temperatura de transición aislante-metal, por medidas eléctricas, disminuyen con el contenido de cobalto hasta la temperatura ambiente para 0.1 mol, por debilitamiento en la interacción magnética de doble intercambio. Los resultados confirman que el cobalto aumenta el coeficiente de temperatura de resistencia (TCR) de las manganitas dopadas hasta un 15.61% para 0.1 mol de cobalto, cerca de la temperatura ambiente. Esto hace que estos materiales sean útiles para el desarrollo de dispositivos sensores especializados, como los bolómetros.

Palabras clave: Manganitas dopadas, Cobalto, TCR

Abstract

The analysis of the sensitivity of electrical resistance to temperature changes of cobalt-doped lanthanum-strontium manganite was carried out to provide new insights into the effect of magnetic interactions between cobalt and manganese ions on the electrical properties. Cobalt-doped lanthanum-strontium manganites, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ with x from 0 to 0.1 ($\Delta x = 0.025$) were synthesized by high-energy ball milling for 5 h, assisted by heat treatment at 1400 °C. X-ray diffraction showed the presence of the rhombohedral phase for all compositions studied, showing a decrease in bandwidth as cobalt increased. The Curie temperature, determined by vibrating sample magnetometry, and the insulator-metal transition temperature, by electrical measurements, decrease with cobalt content up to room temperature for 0.1 mol, by weakening in the double-exchange magnetic interaction. The results confirm that cobalt increases the temperature coefficient of resistance of doped manganites up to 15.61% for 0.1 mol of cobalt, near room temperature. This makes these materials useful for the development of specialized sensing devices, such as bolometers.

Keywords: Doped manganites, Cobalt, TCR

Tabla de contenido

Resumen	3
Abstract.....	4
Dedicatoria.....	8
Agradecimientos	9
Índice de Figuras	10
Índice de tablas.....	12
Introducción	13
Capítulo 1. Antecedentes.....	15
1.1 Propiedades de las Manganitas	15
1.1.1 Propiedades Magnéticas	15
1.1.2 Propiedades Eléctricas	17
1.2 Planteamiento del problema	18
1.3 Justificación	18
1.4 Objetivos.....	19
1.4.1 Objetivo General	19
1.4.2 Objetivos Específicos	19
1.5 Hipótesis	20
Capítulo 2. Marco Teórico.....	21
2.1 Propiedades Magnéticas	21
2.1.1 Ferromagnetismo	21
2.1.2 Paramagnetismo	21
2.1.3 Anti-ferromagnetismo	22
2.1.4 Diamagnetismo	22
2.2 Propiedades Eléctricas	22
2.2.1 Materiales Aislantes	23
2.2.2 Materiales Conductores	23
2.2.3 Materiales Semiconductores	23
2.2.3.1 Diagramas de bandas	24
2.2.3.2 Tipos de Materiales Semiconductores	25
2.3 Estructuras tipo perovskita.....	25
2.3.1 Manganita de Lantano (LaMnO₃)	26
2.3.1.1 Estructura Cristalina	26

2.3.1.2 Factor de tolerancia	27
2.3.2 Dopaje en Manganitas de Lantano	27
2.3.2.1 Manganita de Lantano-Estroncio	27
2.3.2.2 Distorsiones estructurales: Efecto Campo Cristalino y Efecto Jahn-Teller	28
2.3.2.3 Interacciones magnéticas	30
2.4 Métodos de Síntesis de Manganitas	31
2.4.1 Reacción de Sol gel	32
2.4.2 Reacción de Combustión	32
2.4.3 Reacción de Estado sólido	32
2.4.4. Molienda de alta energía	33
2.5 Tipos de sensores.....	33
2.5.1 Sensores Piezoeléctricos	34
2.5.2 Sensores Capacitivos	34
2.5.3 Sensores Inductivos	34
2.5.4 Termopares	34
2.5.5 Sensores Resistivos	35
2.5.5.1 Termistores	35
2.5.5.2 Aplicaciones	36
2.5.5.3 Bolómetros	36
Capítulo 3: Desarrollo Experimental	38
3.1 Diseño Experimental.....	38
3.2 Materiales Precursores	39
3.3 Equipos.....	40
3.3.1 Molino de alta energía	41
3.3.2 Prensa Hidráulica.....	42
3.3.3 Horno Tubular	43
3.3.4 Difractómetro de rayos X	44
3.3.5 Microscopio Electrónico de Barrido.....	45
3.3.6 Magnetómetro de Muestra Vibrante	46
3.3.7 Milióhmetro.....	47
Capítulo 4. Análisis de Resultados	49
4.1 Densidad.....	49
4.2 Estructura Cristalina.....	51

4.3 Morfología	53
4.4 Propiedades Magnéticas	60
4.5 Propiedades Eléctricas	63
4.5.1 Resistencia eléctrica en Función de la Temperatura	67
4.5.2 Resistencia eléctrica en Función del Campo Magnético	70
Conclusiones	74
Bibliografía	75

Dedicatoria

A Dios por permitirme llegar hasta aquí y darme salud para lograr todos mis objetivos.

A mi madre, por formarme como persona, darme todo su apoyo y siempre alentarme a seguir adelante en mis días más confusos.

A mi padre, por nunca dudar de mí, por alegrarse de cada logro y confiar en mi en cada decisión que tomo.

A mi abuelita Alicia por siempre sentirse orgullosa de mí, apoyarme en todo y darme mucho cariño siempre.

A mi directora de tesis, por impulsarme a siempre dar lo mejor de mí.

Agradecimientos

Gracias a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por haberme permitido formarme y concluir esta etapa de mi vida, gracias a la Dra Ana María Bolarín Miró por aceptarme, por su apoyo, confianza y paciencia no solo en el desarrollo de esta tesis si no en mi formación como investigador.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio por todos los momentos compartidos y por todo el apoyo que me dieron.

A mis padres y mi abuelita Alicia por todos los valores y el respeto que me inculcaron, gracias a ellos soy lo que soy, gracias a mi hermana Danna por ser mi cómplice en todo.

Índice de Figuras

Figura 2.1 Diagrama de bandas de energía para los diferentes tipos de materiales.....	24
Figura 2.2 Celda unitaria de estructura tipo perovskita.....	26
Figura 2.3 Orientación espacial y densidad electrónica del orbital d en un ion metálico.....	28
Figura 2.4 Distribución de los orbitales d según el efecto Jahn-Teller.....	29
Figura 2.5 Esquema del mecanismo de doble intercambio en óxidos manganosos, en el que los electrones de los orbitales t_{2g} del manganeso efectúan un salto a través de los orbitales p del oxígeno.....	30
Figura 2.6 El mecanismo de doble intercambio resulta en un acoplamiento FM entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+}	31
Figura 2.7 Diagrama de la clasificación del tipo de sensores según la magnitud que detectan.....	33
Figura 2.8 Estructura de un bolómetro.....	36
Figura 3.1 Diseño experimental que se siguió en la investigación.....	38
Figura 3.2 Molino de alta energía SPEX 8000D.....	42
Figura 3.3 Prensa Hidráulica.....	42
Figura 3.4 Horno Tubular Lindberg.....	43
Figura 3.5 Rampa de sinterización de compactos.....	44
Figura 3.6 Difractómetro de rayos X Equinox.....	45
Figura 3.7 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL-100.....	46
Figura 3.8 Magnetómetro de Muestra Vibrante MicroSense EV7.....	47
Figura 3.9 Miliómetro GOM-804.....	47
Figura 4.1 Dimensiones de una probeta.....	49
Figura 4.2 Densidad de muestras compactadas antes y después del tratamiento térmico.....	50
Figura 4.3 Difractogramas de LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 mol con incrementos de 0.025.....	51
Figura 4.4 Estructura cristalina de LSMCO.....	52

Figura 4.5 (a) Micrografías de la manganita de lantano sin dopaje y (b) distribución de tamaño.....	54
Figura 4.6 (a) Micrografías de la muestra con dopaje de $x = 0.025$ de Cobalto y (b) distribución de tamaño de la misma.....	55
Figura 4.7 (a) Micrografías de la muestra con dopaje de $x = 0.05$ de Cobalto y (b) distribución de tamaño.....	56
Figura 4.8 (a) Micrografías de la muestra con dopaje de $x = 0.075$ de Cobalto y (b) distribución de tamaño.....	57
Figura 4.9 (a) Micrografías de la muestra con dopaje de $x = 0.1$ de Cobalto y (b) distribución de tamaño.....	58
Figura 4.10 Espectro EDS de análisis morfológico de las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.....	59
Figura 4.11 Ciclos de histéresis magnéticos de las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 mol con incremento de 0.025.....	60
Figura 4.12 Magnetización en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado de las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.....	61
Figura 4.13 Derivada de la magnetización en función de la temperatura de las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.....	63
Figura 4.14 Diseño experimental para pruebas de resistencia eléctrica en función de la temperatura y campo magnético.....	64
Figura 4.15 Circuito de control PID.....	65
Figura 4.16 Curvas de calibración para el control de altas temperaturas.....	66
Figura 4.17 Partes de horno fabricado para la realización de pruebas eléctricas..	67
Figura 4.18 Valor adimensional de la resistencia total con respecto a la resistencia a un temperatura de 450 K, en función de la variación de la temperatura.....	68
Figura 4.19 valores de TCR obtenidos para las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.....	70
Figura 4.20 Resistencia eléctrica con un campo magnético externo aplicado en dirección paralela al campo eléctrico.....	71
Figura 4.21 Resistencia eléctrica con un campo magnético externo aplicado en dirección perpendicular al campo eléctrico.....	72

Figura 4.22 Valores de MR obtenidos para las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.....73

Índice de tablas

Tabla 3.1 Reactivos empleados en la síntesis de la manganita de lantano-estroncio dopada con cobalto ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$).....40

Tabla 3.2 Equipos utilizados para la síntesis y caracterización de las muestras...41

Tabla 4.1 Datos de refinamiento Rietveld de las muestras cerámicas LSMCO.....52

Tabla 4.2 Magnetización específica a 18 kOe (M_s), magnetización remanente (M_r), campo coercitivo magnética (H_c) y, Temperatura de Curie (T_c) de las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.....62

Tabla 4.3 Valores de T_{I-M} obtenidos de acuerdo al contenido de Cobalto.....69

Introducción

A medida que la tecnología impulsa el avance científico, también avanza la investigación y se redefinen los objetivos de los cursos de ciencias. Los láseres proporcionan nueva información sobre la materia, los avances biotecnológicos aceleran la cartografía del genoma humano y las visualizaciones de estructuras químicas permiten diseñar nuevas moléculas. Las innovaciones tecnológicas siempre han desempeñado un papel importante en el avance científico en materia de sanidad, protección del medio ambiente y automatización. [1] En este sentido un tema de interés en un mundo cada vez más conectado son los sensores, estos juegan un papel extremadamente importante, están presentes en los corporativos e incluso domésticos, son dispositivos creados para detectar estímulos en el ambiente y responder de manera eficiente a ellos, la señal de un sensor es típicamente de naturaleza electrónica, siendo una un cambio de corriente, tensión o impedancia/conductancia causada por la composición o calidad del analito [2]. Dentro de la amplia diversidad de sensores destaca el bolómetro, es un instrumento que mide la cantidad total de radiación electromagnética que viene de un objeto, los principios físicos que rigen la detección, son el cambio de conductividad debido a un cambio de temperatura de un material, en este caso un semiconductor, se utiliza para crear una señal. Un bolómetro está conformado por un elemento *absorbente* capaz de calentarse cuando incide sobre él radiación infrarroja y un elemento *sensor* formado por un material con alguna propiedad física que varíe sensiblemente con la temperatura [3]. Recientemente se están utilizando nuevos materiales como los óxidos de tierras raras o el óxido de galio como elementos activos del sensor, ya que, gracias a sus propiedades, actúan como un material termistor, los materiales termistores, independientemente de sus aplicaciones, pueden clasificarse en tres categorías: metales (titanio y platino), semiconductores (Si, Ge y SiC) y semiconductores de óxido. Los semiconductores de óxido pertenecen generalmente a la categoría de los óxidos de metales de transición, que presentan ventajas específicas como un proceso más sencillo y rentable, la posibilidad de adaptar las propiedades eléctricas, como la resistividad eléctrica (ρ) y el coeficiente de resistencia a la temperatura (TCR), y la fácil adaptación a las técnicas actuales de procesamiento [4]. Los óxidos de perovskita son objeto de especial atención debido a sus propiedades eléctricas, magnéticas, catalíticas y superconductoras superiores, que pueden suponer una ventaja para las investigaciones tecnológicas y de ciencia básica de materiales [5]. La perovskita LaMnO_3 posee conductividad y actividad electroquímica apreciablemente superiores, sin embargo, sus propiedades pueden modularse mediante el dopaje. Una de las alternativas es mediante el dopaje en posiciones tanto del La como en posiciones del Mn, esto para lograr un aumento en la resistividad.

Se han realizado numerosos estudios enfocados en el efecto de dopaje en posiciones de La^{3+} , por cationes como Sr^{2+} [6], Ca^{2+} [7], Ba^{2+} [8], entre otros, ya que son materiales prometedores para esta aplicación, un parámetro importante de los termistores, es que poseen una transición de comportamiento ferromagnético a paramagnético (T_c) que va acompañada de una transición de comportamiento eléctrico (T_{I-M}); a altas temperaturas presentan un comportamiento aislante y a bajas temperaturas se presenta el comportamiento de un metal, esta T_{I-M} para que el material pueda ser aplicado como elemento termistor en un bolómetro debe presentarse alrededor de la temperatura ambiente (300 K). En particular la manganita de Lantano dopada con Estroncio en una proporción 7:3 posee transiciones de fase continuas y un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, debido a las interacciones magnéticas presentes, como lo son la interacción de super intercambio (SE) y el doble intercambio (DE), esto se refleja en una alta conductividad y sus temperaturas de transición se encuentran alrededor de los 380 K, sin embargo debido a eso presentan un TCR de aproximadamente 2.4 %, por lo que no puede ser aplicado como componente termistor de un bolómetro.

Para lograr aumentar el coeficiente de resistencia en esta manganita, simultáneamente se ha estudiado las sustituciones de Mn^{3+} por cationes magnéticos como Ni^{4+} [9], Cr^{3+} [10], y Co^{3+} [11], los resultados son muy interesantes debido a que el Mn es responsable del comportamiento magnético de la manganita.

En este trabajo se presenta el estudio del sistema $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ dopando en posiciones de Mn^{3+} con Co^{3+} , se espera que la introducción de Co en la estructura modifique las interacciones magnéticas debido a los diferentes estados de espín así como momento magnético, el resultado se verá en un incremento de la resistividad y en el coeficiente de temperatura de resistencia.

Este trabajo se ha dividido en cuatro capítulos. El primer capítulo se enfoca en antecedentes, los objetivos planteados y la hipótesis de esta investigación. El segundo capítulo se centra en un estudio detallado de los principios fundamentales que rigen la investigación. En el tercer capítulo se habla del desarrollo experimental, los materiales y los equipos utilizados. Y por último en el cuarto capítulo se presentan y discuten todos los resultados obtenidos.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Propiedades de las Manganitas

El coeficiente de temperatura a la resistencia (TCR) expresa el incremento de resistencia de un material al aplicarle temperatura, está caracterizado por un incremento abrupto en la resistencia a la temperatura de transición metal-aislante, entre todos los cerámicos, las manganitas del tipo perovskitas del tipo ABO_3 son interesantes por la respuesta que presentan. En 1950 G. H. Jonker, J. H. Van Santen [12] reportaron el estudio de la manganita de tipo $LaMnO_3$ como un material que tenía una buena respuesta al aplicarle temperatura, la manganita mostró propiedades antiferromagnéticas y una estructura cúbica, también determinaron que la valencia de manganeso (Mn) determina las propiedades de la manganita. Por esta razón se realizaron numerosas investigaciones en relación a las manganitas sustituyendo posiciones de A por un alcalinotérreo aliovalente, esto porque promueve la reducción de Mn^{3+} en Mn^{4+} lo que se relaciona con el comportamiento ferromagnético, tal como reportaron J. H Van Santen, *et al.* [13] Al estudiar la manganita $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ para un dopaje de $x = 0.3$, demostraron que una fracción de la sustitución de lantano (La^{3+}) es trivalente y una fracción de la concentración de estroncio (Sr^{2+}) es divalente, la temperatura de transición de fase ferromagnética a paramagnética (T_c) se reportó a 357.14 K aproximadamente. Así mismo, A. J. Millis *et al.* [14] en 1995 estudiaron la misma perovskita en un rango de dopaje de $0.2 \leq x \leq 0.4$ y a partir de esto modelaron la interacción doble intercambio que hace referencia a la conversión de Mn^{3+} en Mn^{4+} debido a la transferencia de un electrón de los niveles e_g del Mn^{3+} a través del oxígeno, reportando la temperatura de transición en 350 K. Un estudio comparativo realizado por K. Navin *et al.* [15] De la manganita $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ para $x=0.3$ sintetizado por sol-gel demostró que tiene las mejores propiedades estructurales, magnéticas, de transporte y electroquímicas a esa concentración con una temperatura de transición de 350 K.

1.1.1 Propiedades Magnéticas

Uno de los factores que influyen de manera considerable en las propiedades de las manganitas son las tensiones que se generan al hacer un dopado químico; es decir, al sustituir posiciones A y B de la manganita por otros iones diferentes, ya sea sustituciones de los iones de lantano o manganeso. Se reportaron diferentes estudios sobre cómo afectan las propiedades magnéticas al hacer sustituciones en el sitio del manganeso como el reportado por H. Zhao *et al.* [16], en 2015 la

estructura estudiada fue del tipo, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ para $x=0.4, 0.5, 0.6$ y 1.0 , concluyeron que la introducción de cobalto (Co) como dopante debilita la interacción de doble intercambio entre Mn^{3+} y Mn^{4+} así como la magnetización, además muestra una disminución en el volumen de la celda unitaria al aumentar la concentración de cobalto, esto se debe a la diferencias de radios iónicos entre el Mn y Co.

La longitud de enlace y el ángulo de enlace están relacionadas con las posiciones del oxígeno así entonces los cambios en la longitud de enlace y el ángulo se compensan entre sí para disminuir la tensión inducida por Mn^{4+} , lo que significa que la interacción de doble intercambio depende tanto del ángulo como la longitud de enlace que conduce a una temperatura de transición en 220.75 K , lo que fue reportado por J. Olarte *et al.* [17] al estudiar la estructura $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

X. Chen *et al.* [18] reportó el estudio del sistema $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ por el método de reacción de estado sólido, concluyeron que las muestras exhiben orden ferromagnético en los extremos del dopaje ($0 \leq x \leq 1.0$), para concentraciones de x menores a 0.2 hay un comportamiento de spin glass, debido a la competencia de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas, sin embargo, conservan el orden ferromagnético, aunque con una disminución en la magnetización.

Otro estudio realizado en base a la sustitución en la posición B es el de L.T.T *et al.* [19] para el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, determinaron que con el aumento de Co los ángulos entre Mn-O-Mn incrementan y la longitud de enlace disminuye, la interacción entre $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ depende del ángulo de enlace y su longitud, por lo que, al disminuir el ángulo de enlace, la interacción de doble intercambio disminuye. Según el estudio de H. Phuc *et al.* [20] el Co exhibe diferentes estados de espín, lo que puede deberse a la competencia entre la energía de Hund y la energía del campo cristalino, por lo tanto, el estado de valencia del elemento Co puede ser Co^{3+} de espín bajo o espín alto (t_{6g}^6 o $t_{2g}^4 e_g^2$). La sustitución en posición B de las manganitas también se ha estudiado para otros metales de transición como es el caso de K. Narvin *et al.* [21] en 2021, reportaron el efecto de la sustitución de Hierro (Fe) en la estructura $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, para una concentración de $0 \leq x \leq 0.15$, los análisis estructurales y químicos concluyeron que las sustitución de Fe^{3+} en posiciones de Mn^{3+} produce pequeños cambios en la estructura original de la manganita además los cambios en el comportamiento magnético y la T_c es debido a la competencia de interacciones de doble intercambio y súper intercambio, en el sistema. Del mismo modo N. Chau *et al.* [22] sustituyeron Cobre (Cu) en la estructura $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, para una concentración de $x=0.1$, realizaron una prueba XPS para comprobar que existían los estados del Mn^{3+} y Mn^{4+} , también se demostró la coexistencia de la fase ferromagnética, antiferromagnética y paramagnética por encima de la T_c .

1.1.2 Propiedades Eléctricas

Mediante la sustitución en ambas posiciones, La^{3+} y Mn^{3+} , se inducen distorsiones en la red cristalina y en la estructura magnética que reducen la alta tasa de transferencia de electrones, lo que aumenta la resistividad, un estudio reportado por Y. Li *et al.* [23] con el sistema $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ con la sustitución de Fe^{3+} en posiciones de Mn^{3+} , obtuvieron un TCR de 45.2 %, la introducción de Fe^{3+} no causó distorsiones estructurales considerables debido a sus radios iónicos similares, sin embargo causó interacciones antiferromagnéticas por enlace con Mn, lo que a su vez debilitó el DE debido a una reducción en el número de electrones itinerantes, aumentando la resistividad. Llegaron a la conclusión de que la sustitución de cationes en el sitio de Mn por cationes diferentes, modifica las interacciones magnéticas y conduce al desorden de espín, lo que provoca cambios en el flujo de portadores de carga, además de modificaciones en los parámetros estructurales, longitud de enlace Mn-O y ángulo de enlace, debido a las diferencias entre radios iónicos. A partir de esto J. Li *et al.* [24] estudiaron el sistema $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ al doparlo con Co^{3+} , reportando un TCR de 44.2 % a una temperatura aproximada de 244 K, además de un incremento en las interacciones antiferromagnéticas de la manganita, se determinó que otro aspecto importante en las propiedades eléctricas y magnéticas es la concentración del límite de grano, la cual se debilitó con la adición de Co^{3+} ya que favoreció el crecimiento del tamaño de grano, sin embargo la T_{I-M} disminuyó, lo que dificulta su aplicación.

Basado en lo anterior, el enfoque de este trabajo es realizar un estudio detallado del comportamiento magnético y eléctrico del sistema $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ cuando es dopado con Co, a través de propiedades estructurales, magnéticas y TCR. La manganita lantano-estroncio presenta un pico de resistividad cerca de 365 K con un TCR del 2%, esto es debido a las interacciones magnéticas de doble intercambio que favorecen la conducción, es decir, la sustitución de Sr^{2+} en La^{3+} introduce huecos en la banda de valencia, lo que aumenta la conductividad eléctrica, si las posiciones de Mn^{3+} son sustituidas por cationes Co^{3+} en LSMO, por el mecanismo de compensación de carga para mantener la neutralidad del compuesto, el Co^{3+} puede pasar a Co^{4+} , lo que modificaría las interacciones magnéticas presentes en la manganita, ya que el cobalto puede presentar diferentes estados de espín, dependiendo del estado de valencia y de la concentración de Co en la manganita.

1.2 Planteamiento del problema

Las posibles aplicaciones que presentan los materiales termistores, incluyen sensores de temperatura, sensores infrarrojos, protectores de corriente y limitadores de corriente de entrada, las cuales exigen diferentes condiciones específicas para cada aplicación.

En el caso de materiales para sensores infrarrojos como bolómetros, existen condiciones importantes que limitan las aplicaciones de la tecnología en su estado actual, motivo por el cual no se están desarrollando a gran escala. La primera es el margen de temperatura de trabajo de los materiales, la cual se encuentra alrededor de la temperatura de transformación de estado metálico a aislante, donde se presenta la transición de fase continua, y esta temperatura se debe ajustar a la aplicación específica, en el caso estudiado en este proyecto de tesis, se pretende disponer de un material con rango de trabajo a temperatura ambiente.

La segunda condición es que el material sea químicamente estable en las condiciones de operación del sistema y durante el proceso de obtención, por lo tanto, no debe reaccionar con el ambiente altamente oxidante de la atmósfera. La tercera condición se relaciona con que debe presentar un cambio de resistencia abrupto a la temperatura de trabajo deseada. Finalmente, otra condición importante a considerar es que el material debe ser sintetizado y procesado de manera sencilla y económica, ya que se trata de un material para aplicación a gran escala, motivo por el cual el costo del procesamiento es de suma importancia.

1.3 Justificación

El principal motivo del interés en el estudio y desarrollo de materiales termistores para promover el desarrollo de bolómetros, es la posibilidad de reemplazar el uso de nitrógeno líquido, debido a que para mantener el nitrógeno en estado líquido se requieren condiciones y recipientes especiales. Para manipular esta sustancia, cuya temperatura está por debajo de los $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ debe realizarse siguiendo todas las normas de seguridad para prevenir quemaduras. El recipiente donde se almacena tampoco puede cerrarse herméticamente, pues se corre el riesgo de explosión debido a la expansión que implica el paso del estado líquido al gaseoso, por ello no se puede almacenar por tiempo prolongado. Los termistores actuales con una tasa de sensibilidad superior al 9 % tienen su temperatura de trabajo en 10 K, por lo que necesitan estos sofisticados sistemas de refrigeración para su funcionamiento. Por esta razón, es obligatorio encontrar materiales termistores más ecológicos y eficientes para sustituir los sistemas convencionales. Por lo

tanto, para implementar esta tecnología es necesario disponer de materiales con un cambio en la resistencia en torno a la temperatura ambiente, en este sentido, las manganitas son materiales prometedores para esta aplicación.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Disminuir la temperatura de transición de comportamiento metal a aislante (T_{I-M}) de manganitas de lantano-estroncio ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$), mediante sustitución de posiciones de manganeso con diferentes niveles de cobalto (de 0 a 0.1 mol), además de incrementar el porcentaje de TCR mediante la modificación de interacciones magnéticas y el incremento en la resistividad.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar polvos de manganita de lantano-estroncio dopada con cobalto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, en niveles de dopaje, x , de 0 a 0.1 mol, mediante molienda de alta energía durante 5 h, asistida con tratamiento térmico a 1400°C por 12 h.
- Identificar mediante difracción de rayos X los cambios cristalográficos de las manganitas sintetizadas y relacionar los resultados obtenidos con el contenido de Co^{3+}
- Analizar las propiedades magnéticas, a través de la determinación del ciclo de histéresis magnético, y temperatura de Curie de las manganitas sintetizadas
- Observar el efecto del Co en el comportamiento eléctrico de las manganitas sintetizadas mediante la resistencia del material en un rango de temperatura de 280 a 450 K.
- Calcular el porcentaje de TCR de las muestras

1.5 Hipótesis

Al sustituir posiciones de Mn^{3+} por cationes de Co^{3+} se consiguen diferentes efectos: el primero es inducir la transformación de Mn^{3+} a Mn^{4+} , por el mecanismo de compensación de cargas se pueden producir los siguientes escenarios: que el Co^{3+} pase a Co^{2+} y se genera una vacancia de O^{2-} , o que el Co^{3+} pase a Co^{4+} , sin embargo debido a la proporción de Co que sustituye al Mn, el cobalto en sus diferentes estados de oxidación muestra un comportamiento de High Spin, por lo que las interacciones magnéticas entre Co y Mn serán antiferromagnéticas. Lo anterior generará el debilitamiento de la interacción de doble intercambio o interacción de Zener, el resultado será un incremento en el desorden, y por lo tanto en la resistencia del material, ampliando las aplicaciones de los materiales. Adicionalmente las modificaciones en las interacciones magnéticas por los diferentes estados de oxidación del Co y la diferencia de tamaño de radios iónicos entre Co y Mn, se espera que la temperatura de transformación ferromagnética a paramagnética disminuya hasta temperatura ambiente (300 K) y estos factores a su vez disminuyan el número de portadores de carga para lograr un incremento en la resistividad.

Capítulo 2. Marco Teórico

En este capítulo se hablará de los principios y conceptos fundamentales en los que está basada esta investigación, esto para comprender las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de los materiales utilizados en esta investigación.

2.1 Propiedades Magnéticas

Las propiedades magnéticas están determinadas por el comportamiento que presentan los materiales al ser sometidos a un campo magnético externo, este comportamiento de los materiales puede encontrarse en la estructura de los átomos. El movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo y el espín del electrón alrededor de su propio eje. Estos dos movimientos del electrón (es decir, espín y orbital) contribuyen al comportamiento magnético de los materiales, de acuerdo con esto pueden ser clasificados en ferromagnéticos, paramagnéticos, anti-ferromagnéticos y diamagnéticos.

2.1.1 Ferromagnetismo

El ferromagnetismo es un mecanismo que se produce cuando todos los espines magnéticos se alinean en la misma dirección y sentido al aplicarse un campo magnético externo. Los momentos magnéticos en materiales ferromagnéticos son el resultado de momentos magnéticos de electrones no apareados como consecuencia de la estructura electrónica. También hay una contribución del momento magnético orbital que es pequeña en comparación con el momento de giro. Por lo tanto, incluso en ausencia de un campo aplicado, los momentos magnéticos de los electrones en el material se alinean espontáneamente en paralelo entre sí. Cada material ferromagnético tiene su propia temperatura individual, llamada temperatura de Curie, o punto de Curie, por encima del cual pierde sus propiedades ferromagnéticas.

2.1.2 Paramagnetismo

El paramagnetismo es el fenómeno por el cual los materiales presentan una pequeña susceptibilidad magnética positiva por la presencia de un campo

magnético. Se produce por alineación individual de los momentos dipolares magnéticos de los átomos o moléculas bajo la acción de un campo magnético aplicado. El paramagnetismo produce susceptibilidades magnéticas en los materiales en un rango de 10^{-6} hasta 10^{-2} y se produce en muchos materiales [25]. Las propiedades paramagnéticas se deben a la presencia de algunos electrones desapareados, y no retienen las propiedades magnéticas cuando se retira el campo externo.

2.1.3 Anti-ferromagnetismo

El anti-ferromagnetismo sucede cuando en presencia de un campo magnético, los dipolos magnéticos de los átomos de los materiales se alinean por sí mismos en direcciones opuestas, aunque el material como un todo no parece tener ninguna cualidad magnética. El Anti-ferromagnetismo es lo contrario de ferromagnetismo, donde las partículas se alinean, y se produce en materiales tales como óxido de manganeso. El fenómeno generalmente disminuye a medida que aumenta la temperatura, los electrones se dispersan arbitrariamente y ya no forman cadenas. La temperatura a la que ocurre esto se conoce como la temperatura de Néel.

2.1.4 Diamagnetismo

Al actuar sobre cualquier átomo, un campo magnético induce un dipolo magnético sobre todo el átomo, influyendo sobre el momento magnético causado por los electrones en sus orbitas. Estos dipolos se oponen al campo magnético, haciendo que la magnetización sea menor que cero. Este comportamiento se llama diamagnetismo, la cual aporta una permeabilidad relativa aproximada de 0.99995. Algunos materiales como el cobre, la plata, el silicio, el oro y la alúmina son diamagnéticos a la temperatura ambiente [26].

2.2 Propiedades Eléctricas

Las propiedades eléctricas de los materiales, es decir, su respuesta a la acción de un campo eléctrico aplicado. Se empieza con el fenómeno de la conducción eléctrica: los parámetros por los cuales se expresan, los mecanismos de conducción por electrones y cómo la estructura de bandas de energía de un

material determina su capacidad conductora y de acuerdo a esto se clasifican en aislantes, conductores y semiconductores.

2.2.1 Materiales Aislantes

Aislante eléctrico o dieléctrico es aquel material que tiene una conductividad eléctrica tan baja que se puede despreciar la corriente que pasa por él. Esta pequeñísima corriente que pasa a través de un aislante se denomina corriente de fuga. El vacío es el único aislante perfecto ya que tiene conductancia nula y por él no circulan corrientes de fuga. Los demás materiales aislantes son imperfectos, con conductancia no nula pero tan pequeña que sus corrientes de fuga son despreciables. Los aislantes se utilizan en las máquinas eléctricas para asegurar el aislamiento eléctrico entre los conductores, las piezas metálicas y la carcasa. Estos materiales suelen ser la parte más delicada de una máquina eléctrica debido a su sensibilidad, a las solicitaciones térmicas, mecánicas y dieléctricas [27].

2.2.2 Materiales Conductores

Los electrones se mueven con más facilidad en unos materiales que en otros. Los electrones externos de los átomos de un metal no están anclados a núcleos de átomos específicos, sino que pueden desplazarse libremente en el material. Estos materiales son buenos conductores. Un material conductor eléctrico es aquel cuerpo que puesto en contacto con un cuerpo cargado de electricidad transmite ésta a todos los puntos de su superficie. Los mejores conductores eléctricos son los metales y sus aleaciones. Existen otros materiales, no metálicos, que también poseen la propiedad de conducir la electricidad como son el grafito, las soluciones salinas (ejemplo: el agua de mar) y cualquier material en estado de plasma [28].

2.2.3 Materiales Semiconductores

La conductividad eléctrica de los materiales semiconductores no es tan alta como la de los metales; sin embargo, tienen algunas características eléctricas únicas que los hacen especialmente útiles. Las propiedades eléctricas de estos materiales son extremadamente sensibles a la presencia de incluso muy pequeñas concentraciones de impurezas. Los semiconductores *intrínsecos* son

aquellos cuyo comportamiento eléctrico se basa en la estructura electrónica inherente al material puro. Cuando las características eléctricas están determinadas por átomos de impureza, entonces se dice que es un semiconductor *extrínseco* [29].

2.2.3.1 Diagramas de bandas

Para estudiar y entender las propiedades de los semiconductores, se utilizan diagramas en los cuales se representa los niveles energéticos que pueden tomar los electrones de la última capa de los semiconductores, ya que la disposición de estos electrones determina las propiedades eléctricas de los semiconductores, en gran medida de los estados energéticos ocupados por los electrones de la última capa, a estos estados energéticos se les denomina bandas de valencia.

Si los átomos están suficientemente separados, los electrones de la banda de valencia de ellos no interactúan entre sí, pero si los átomos se agrupan entre sí formando moléculas o redes cristalinas, los electrones de las últimas capas pueden interaccionar, es decir aparecen estados energéticos disponibles que no aparecían en los átomos de forma aislada, la Figura 2.1 ilustra este fenómeno. La ocupación de los estados energéticos disponibles en un semiconductor depende de la temperatura, los átomos al estar sometidos a mayor temperatura, los electrones pueden ganar la energía necesaria para ocupar estados energéticos accesibles en la banda de conducción [30].

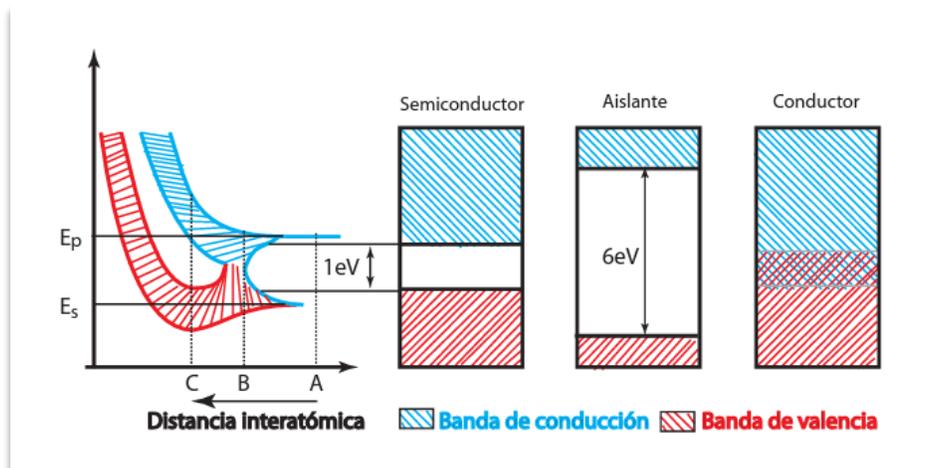


Figura 2.1 Diagrama de bandas de energía para los diferentes tipos de materiales, [30]

2.2.3.2 Tipos de Materiales Semiconductores

Los óxidos con valencias múltiples, donde los metales de transición se encuentran en sitios idénticos de la red, pero con diferentes estados de valencia, presentan propiedades eléctricas importantes adecuadas para su aplicación en diversos dispositivos. Muchas investigaciones se han enfocado al estudio de óxidos de manganeso con estructura tipo perovskita en relación con su utilización en baterías, celdas combustibles y debido a sus propiedades magnéticas. También se han investigado algunas propiedades eléctricas y térmicas de ciertas manganitas. Pero, en general, los óxidos de manganeso han sido poco investigados en lo que tiene que ver con su utilización basada en el conocimiento de sus propiedades eléctricas, a pesar que se tienen evidencias de su buena conductividad eléctrica en el rango de los semiconductores, alta porosidad y cierta estabilidad térmica, propiedades que los harían potencialmente aptos para diversas aplicaciones [28].

2.3 Estructuras tipo perovskita

Las perovskitas son materiales cerámicos, formados por elementos metálicos y no metálicos constituidos principalmente por enlaces iónicos y/o covalentes; en general, son frágiles con baja ductilidad. Se comportan usualmente como buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones conductores a temperatura ambiente, poseen altas temperaturas de fusión y, así mismo, una estabilidad relativamente alta en la mayoría de los medios agresivos, por causa de la estabilidad de sus enlaces fuertes.

La estructura perovskita ideal, ABO_3 , es cúbica con el grupo espacial $Pm3m$. Los cationes B se sitúan en las ocho esquinas y los oxígenos (X) en los puntos medios de las aristas generando la configuración BO_3 , de modo que la coordinación es de tipo octaédrico en las esquinas (BO_6). El catión A ocupa los centros de la celda cúbica y su índice de coordinación es 12, la cual se muestra en la Figura 2.2.

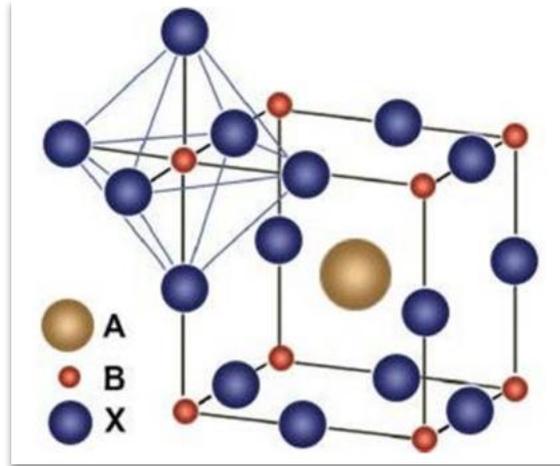


Figura 2.2 Celda unitaria de estructura tipo perovskita [31]

Dependiendo de los iones que se ubiquen en los sitios A y B de la celda puede obtenerse gran variedad de propiedades físicas. El BaTiO_3 , por ejemplo, evidencia importantes propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas (relacionadas con las posiciones relativas que ocupan los cationes y los aniones en función de la temperatura). En el LaMnO_3 se observa respuesta magnetorresistiva gigante (GMR).

2.3.1 Manganita de Lantano (LaMnO_3)

Las manganitas son óxidos de manganeso que cristalizan en estructura de perovskita y cuya fórmula estequiométrica amplia es ABO_3 donde A es el elemento Lantano y B es el Manganeso (LMO), que también incluye la capacidad de generar una estequiometría de oxígeno exacta. Una de las características más destacadas de las manganitas perovskitas en comparación con otras familias de óxidos es la gran variedad de sustituciones que puede aceptar su estructura cristalina [32].

2.3.1.1 Estructura Cristalina

Por lo general, los compuestos de manganeso cristalizan en la estructura ABO_3 perovskita, en la que es posible tener una estructura cúbica ideal del grupo de espacial $Pm3m$, ortorrómbica del grupo de espacial $Pbnm$ o romboédrica del grupo de espacial $R-3c$. La estequiometría con los estados de oxidación correspondientes a la manganita es $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}^{-2}$, asignando una celda cúbica centrada en el cuerpo, BCC, en cuyo centro se encuentra el catión A^{+3} que suele

ser el más grande; los cationes B^{+3} ocupan el vértice superior de la celda y los aniones O^{-2} ocupan los puntos intermedios entre los cationes, en el centro de los bordes de la celda BCC, como se ilustra en la Figura 2.2 [32].

2.3.1.2 Factor de tolerancia

El factor de tolerancia “ t ” es un valor el cual determina la estabilidad de una fase tipo perovskita para un determinado grupo de cationes y aniones. Este parámetro está relacionado con la simetría del sistema y afecta considerablemente las propiedades dieléctricas. Generalmente, en la estructura perovskita ideal el catión A se encuentra coordinado con 12 aniones de oxígeno y los cationes B con 6 aniones de oxígeno. Usualmente se encuentra que el catión A es más grande que el catión B y los aniones de oxígeno están coordinados con 2 cationes B y cuatro cationes A.

La fórmula para calcular el factor de tolerancia es la siguiente:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}r_B + r_O}$$

donde r_A y r_B son los radios iónicos de los cationes A y B, y r_O es el radio iónico del Oxígeno.

La simetría del sistema es baja cuando se tiene un factor de tolerancia por debajo de 1, si t es mayor a 1, significa que los cationes A tienen un mayor tamaño y los cationes B son pequeños y tienen un espacio mayor para moverse. Cuando t es menor a 1 los cationes B tienen un tamaño mayor [33].

2.3.2 Dopaje en Manganitas de Lantano

Debido a que esta estructura tiene la capacidad de aceptar sustituciones en ambas posiciones de la estructura (A y B), las propiedades de este material van a estar determinadas por el dopante y la cantidad de dopaje.

2.3.2.1 Manganita de Lantano-Estroncio

Al dopar la manganita de Lantano (LMO) con un metal alcalinotérreo aliovalente se genera una descompensación de cargas, lo que provoca que el Mn^{3+} se convierta en Mn^{4+} para mantener la neutralidad de la molécula. Esta descompensación

genera modificaciones en las interacciones magnéticas y distorsiones estructurales, esto por su puesto modifica sus propiedades magnéticas, estructurales y de transporte.

En particular la LSM dopada con Sr en una proporción de 7:3 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) ha sido ampliamente estudiada por sus propiedades debido a las interacciones magnéticas de Doble intercambio (DE) y Super Intercambio (SE) esta proporción muestra la mayor cantidad de Mn^{4+} generados en su estructura, y además de una temperatura de Curie alrededor de la temperatura ambiente, lo que amplía sus aplicaciones.

2.3.2.2 Distorsiones estructurales: Efecto Campo Cristalino y Efecto Jahn-Teller

Al realizar un dopaje en la estructura de la manganita además del mecanismo de compensación se generan dos efectos que generan distorsiones estructurales, los cuales son el efecto del campo cristalino y el efecto Jahn-Teller.

2.3.2.2.1 Efecto Campo Cristalino

La teoría del campo cristalino se basa en una interacción electrostática entre el ion metálico central y los ligantes, para entender esto se debe tener una idea clara de la orientación espacial de las densidades electrónicas de los orbitales d , la cual se describe en la Figura 2.3, ya que la interacción de los orbitales d con los ligantes es la que produce el campo cristalino.

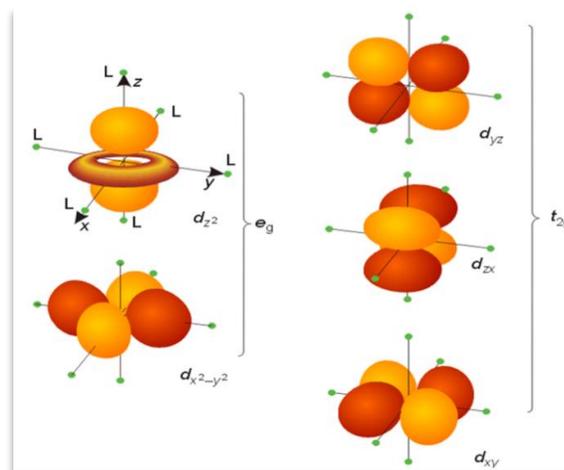


Figura 2.3 Orientación espacial y densidad electrónica del orbital d en un ion metálico [34]

La energía de los cinco niveles del orbital d en un ion metálico y aislado es degenerada, es decir todos los niveles tienen la misma energía; pero si un campo de cargas negativas se coloca alrededor del ion metálico, la energía de los orbitales aumentará como consecuencia de la repulsión entre el campo negativo y los electrones de los orbitales, pero permanecerán degeneradas. Si el campo se produce ahora por los ligantes la simetría no es esférica, los ligantes interactúan fuertemente con los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (grupo de orbitales e_g) lo que provoca que aumente de energía. Por otra parte, los orbitales d_{xy} , d_{zx} y d_{yz} (grupo de orbitales t_{2g}) disminuye su energía. La transformación de los cinco orbitales degenerados en la transformación de dos grupos de orbitales con diferente energía (pérdida de la degeneración), es la teoría del campo cristalino.

2.3.2.2 Efecto Jahn-Teller

El teorema de Jahn-Teller establece que para una molécula no lineal en un estado eléctricamente degenerado debe ocurrir una distorsión que disminuya la simetría, remueva la degeneración y disminuya la energía. De otra manera, los niveles energéticos degenerados ocupados asimétricamente producen una distorsión del octaedro. Este teorema por sí solo no predice que tipo de distorsión debe presentarse, lo único que predice es que el centro de simetría debe conservarse. Cualquier configuración electrónica diferente de las esféricamente simétricas es susceptible de producir distorsión de Jahn-Teller puesto que causa repulsiones desiguales hacia los ligantes. El grado de distorsión debe ser menor que cuando se considera la densidad de carga concentrada en uno de los orbitales del nivel e_g , ya que en el nivel t_{2g} la densidad de carga no está directamente orientada hacia los ligantes, de acuerdo con esto los orbitales quedan distribuidos como se observa en la Figura 2.4

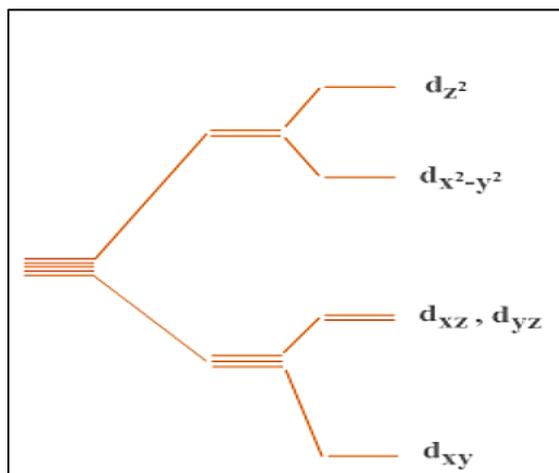


Figura 2.4 Distribución de los orbitales d según el efecto Jahn-Teller [35]

2.3.2.3 Interacciones magnéticas

En las manganitas se generan interacciones magnéticas que van a determinar sus propiedades, la LMO presenta una interacción directa entre Mn^{3+} sin interferencia del O^{2-} , esta interacción la hace antiferromagnética (AF) a temperatura ambiente. Con el dopaje de la manganita y los efectos mencionados en la sección anterior, se producen interacciones magnéticas que vuelven a la manganita ferromagnética, y se describen a continuación.

2.3.2.3.1 Super Intercambio

La interacción magnética de súper intercambio ocurre entre los espines t_{2g} de sitios vecinos, la cual es mediada por un ion de oxígeno O^{2-} , ubicado entre los iones de Mn. Este fenómeno recibe el nombre de súper-intercambio (SE) y se indica en la Figura 2.5. El súper intercambio favorece el acople antiferromagnético ya que permite la hibridación de los electrones t_{2g} entre sitios vecinos.

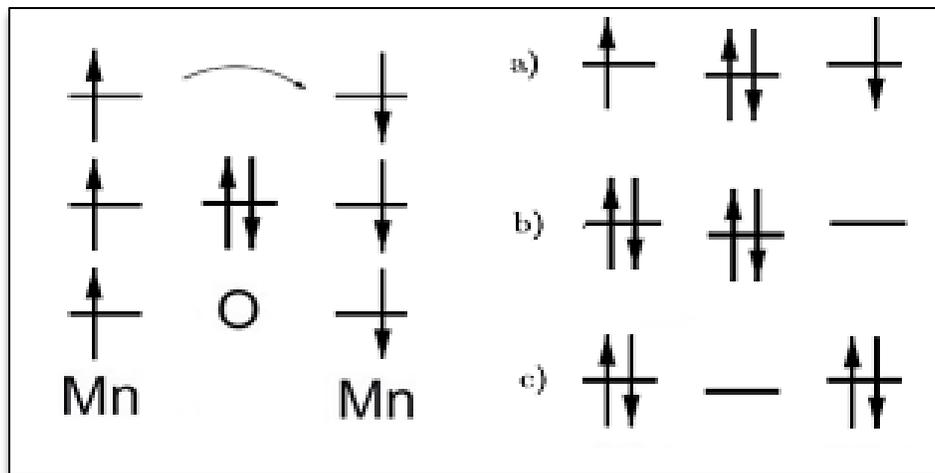


Figura 2.5 Esquema del mecanismo de doble intercambio en óxidos manganosos, en el que los electrones de los orbitales t_{2g} del manganeso efectúan un salto a través de los orbitales p del oxígeno.

2.3.2.3.2 Doble Intercambio

La interacción ferromagnética entre átomos de Mn vecinos ocurre vía intercambio de electrones de conducción, cuyos espines se acoplan in situ a los espines de los orbitales t_{2g} . Esta interacción se denomina doble intercambio (DE). Cuando los iones de Mn presentan una valencia mixta, un electrón e_g puede saltar a un sitio vecino sólo si este tiene un orbital vacante (Mn^{4+}) y además está alineado con los espines t_{2g} .

La amplitud del salto del electrón, y por ende la ventaja energética por deslocalización de electrones, es maximizada si todos los espines están alineados paralelamente; por lo que se concluye que el doble intercambio favorece una disposición ferromagnética de los espines de los distintos sitios de Mn (Figura 2.6). Es notable observar que el salto de los electrones e_g entre los sitios de Mn^{3+} y Mn^{4+} se suprimiría si la red de espines t_{2g} tuviese una alineación AF. Esto refleja el fuerte acoplamiento entre grados de libertad de carga y espín en manganitas.

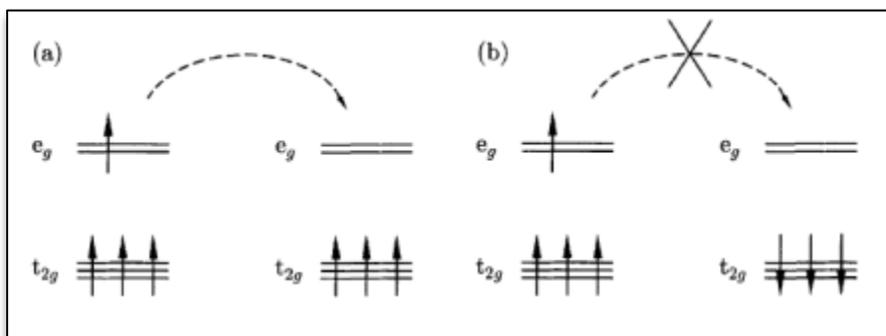


Figura 2.6 El mecanismo de doble intercambio resulta en un acoplamiento FM entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} .

2.4 Métodos de Síntesis de Manganitas

Las propiedades de las manganitas además de lo mencionado anteriormente se ven afectadas por el método de síntesis, por esto el objetivo común de numerosas investigaciones es correlacionar los detalles de las rutas de síntesis, la estructura y microestructura con las propiedades magnéticas y de transporte de cargas observadas. Algunos de estos métodos se describen a continuación:

2.4.1 Reacción de Sol gel

El proceso sol-gel se define como una ruta coloidal utilizada para sintetizar cerámicos con una fase intermedia, incluyendo un estado sol o gel. Los precursores más utilizados en el proceso sol-gel son los compuestos metalorgánicos, cuya fórmula química es: $M-(OR)_n$, donde M es el metal (M =Si, Ti, Zr, Al, Sn...), OR es un grupo alcóxido (-OCH₃, -OCH₂CH₃...) y n es la valencia del metal. Otros precursores utilizados son las sales solubles en agua, entre las cuales están los nitratos, los cloruros y los sulfatos, que son los comúnmente usados. En muchas aplicaciones, por consideraciones de costo, las sales se hacen más atractivas que los alcóxidos. Durante el proceso sol-gel ocurren varias reacciones, que ocasionan que el sistema evolucione de un estado sol a un estado gel.

2.4.2 Reacción de Combustión

Un proceso de combustión es una reacción redox exotérmica, es decir reacciones de oxidación y reducción tienen lugar simultáneamente, entre un oxidante y un combustible. Sólo cuando el oxidante y el combustible están íntimamente mezclados en una proporción fija, pueden iniciar la combustión. En varios casos el calor necesario para iniciar la reacción es generado de manera interna, sin embargo, este también puede ser suministrado por una fuente externa. Una vez que la mezcla se enciende, ocurre una reacción química rápida que normalmente es autosostenida; es decir, el calor liberado es mayor que el calor requerido para la reacción y las reacciones que ocurren en el sistema se llevan a cabo a altas temperaturas.

2.4.3 Reacción de Estado sólido

La síntesis en estado sólido, o método cerámico, se utiliza comúnmente para provocar una reacción química de los materiales de partida sólidos y formar un nuevo sólido con una estructura bien definida. Los productos finales son materiales policristalinos, cristales simples, vidrios y materiales de película fina que se utilizan mucho para aplicaciones energéticas y electrónicas. En la síntesis en estado sólido es particularmente importante caracterizar la velocidad de reacción. Las reacciones en estado sólido deben completarse, ya que las técnicas de purificación de los sólidos formados son muy limitadas. La velocidad de la reacción en estado sólido depende de las condiciones de reacción, como las

propiedades estructurales, la forma y la superficie de los reactantes, la velocidad de difusión y las propiedades termodinámicas asociadas a la nucleación/reacción.

2.4.4. Molienda de alta energía

La molienda mecánica es un proceso mediante el cual se lleva a cabo la fragmentación de la muestra en forma de polvo, que resulta cuando esta queda atrapada en colisiones entre el medio de molienda (bolas) o entre este y la pared interior del mortero donde se encuentra. El proceso de molienda se lleva a cabo hasta que la mezcla alcanza un estado estable, es decir, hasta que la composición de cada partícula sea la misma que la proporción de los polvos de partida. El polvo molido puede ser consolidado en volumen y tratarse térmicamente para modificar la microestructura de acuerdo con las propiedades deseadas.

2.5 Tipos de sensores

Un sensor es un dispositivo que detecta magnitudes físicas o químicas, llamadas variables y las transforma en señales o variables eléctricas. También se puede decir que un sensor convierte una forma de energía en otra. De acuerdo con las magnitudes que detectan se pueden clasificar como se muestra en la Figura 2.7:

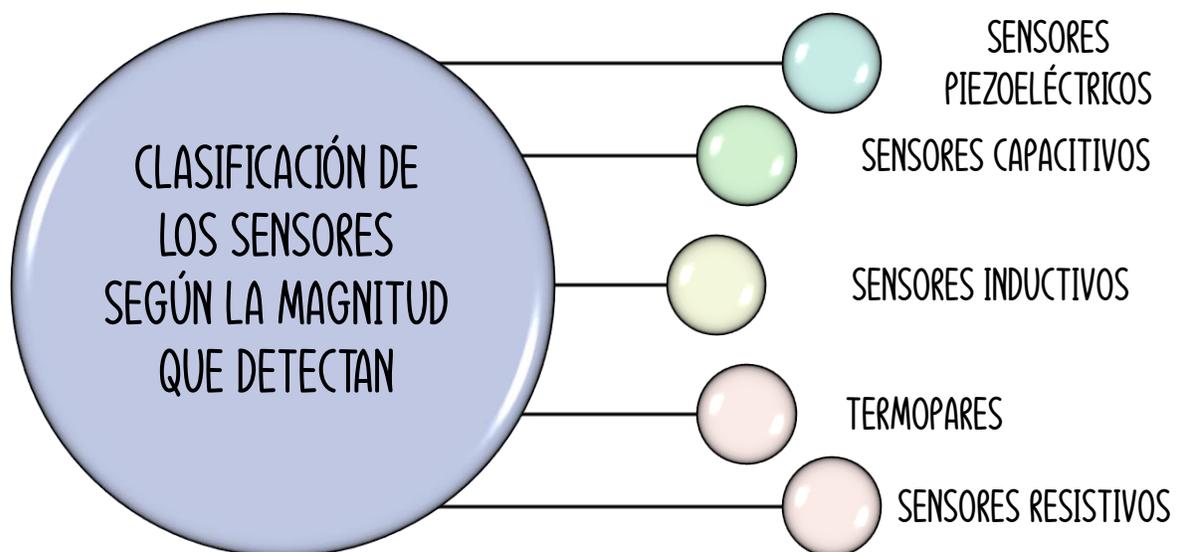


Figura 2.7 Diagrama de la clasificación del tipo de sensores según la magnitud que detectan.

2.5.1 Sensores Piezoeléctricos

Algunos cristales tienen la propiedad de adquirir una polarización eléctrica al ser sometidos a una tensión mecánica. Este comportamiento se conoce como efecto piezoeléctrico y permite que estos materiales puedan ser utilizados como sensores que transforman presión en una pequeña diferencia de potencial eléctrico. [36]

2.5.2 Sensores Capacitivos

Son aquellos en los que la variable a medir se ve reflejada en un cambio en la capacitancia de un material, debido a alguna alteración en la constante dieléctrica o en la estructura del elemento. Las variables que pueden ser medidas son movimiento, campos eléctricos y composiciones químicas, los tipos de sensores capacitivos son: [36]

- a. Sensores capacitivos de proximidad
- b. Sensores capacitivos táctiles
- c. Acelerómetros capacitivos

2.5.3 Sensores Inductivos

Son aquellos en los que se produce un cambio en la inductancia del sensor. Se usan principalmente como sensores de proximidad para objetos metálicos. El funcionamiento se basa en el principio de inducción electromagnética y los tipos de sensores inductivos son los siguientes:[36]

- a. Sensor tipo NPN
- b. Sensor tipo PNP
- c. Sensor tipo ON-OFF

2.5.4 Termopares

Los termopares o termocuplas son sensores de temperatura que se basan en el efecto seebeck. Al unir dos alambres fabricados con metales diferentes y aplicar un cambio en la temperatura en el punto de unión se crea una pequeña diferencia de potencial entre las dos terminales que es proporcional al cambio de

temperatura y su clasificación es de acuerdo con el tipo de materiales que contienen:[36]

- a. Tipo K: Cromel/Alumel
- b. Tipo E: Cromel/Constantán
- c. Tipo J: Hierro/Constantán
- d. Tipo T: Cobre/Constantán
- e. Tipo N: Nicrosil/Nisil
- f. Tipo B: Platino-Rodio

2.5.5 Sensores Resistivos

Los sensores resistivos utilizan de variable a medir un cambio en la resistencia del material utilizado como sensor, esto debido a que la resistencia de ciertos materiales es fácilmente alterable por factores externos, como la temperatura, luz o deformación, algunos de los principales sensores resistivos son los siguientes:

- a. Sensores potenciométricos: Son aquellos en los que la resistencia del material varía con un movimiento físico.
- b. Fotorresistencias: Son elementos que varían su resistencia cuando un haz de luz incide sobre ellos.
- c. Termistores y RDTs (Resistance Temperature Detector): Son materiales que su resistencia se ve afectada por un cambio en su temperatura.

2.5.5.1 Termistores

La base de un termistor está constituida por un material semiconductor, el cual es sensible a la temperatura y que experimenta un gran cambio en la resistencia cuando se somete a pequeños cambios en su temperatura; estos materiales tienen aplicaciones en campos diversos como instrumentación, astronáutica, medicina, etc. y se pueden clasificar en dos según su respuesta: [37]

1. PTC: Coeficiente de temperatura positivo, sufren un cambio brusco en la resistencia a cierta temperatura.
2. NTC: Coeficiente de temperatura negativo, son altamente sensibles a cambios de temperatura. [37]

2.5.5.2 Aplicaciones

Por su tamaño, sensibilidad y rapidez, los termistores son muy utilizados en diferentes dispositivos según su rango de trabajo, una aplicación poco conocida es en los dispositivos llamados bolómetros.

2.5.5.3 Bolómetros

Los bolómetros son detectores térmicos de radiación infrarroja que trabajan a temperatura ambiente. Están formados por un elemento absorbente capaz de calentarse cuando incide sobre él la radiación infrarroja y un elemento sensor formado por un material con alguna propiedad física que varíe sensiblemente con la temperatura, (termistor), como se observa en la Figura 2.8. En los bolómetros el elemento sensor es un semiconductor.

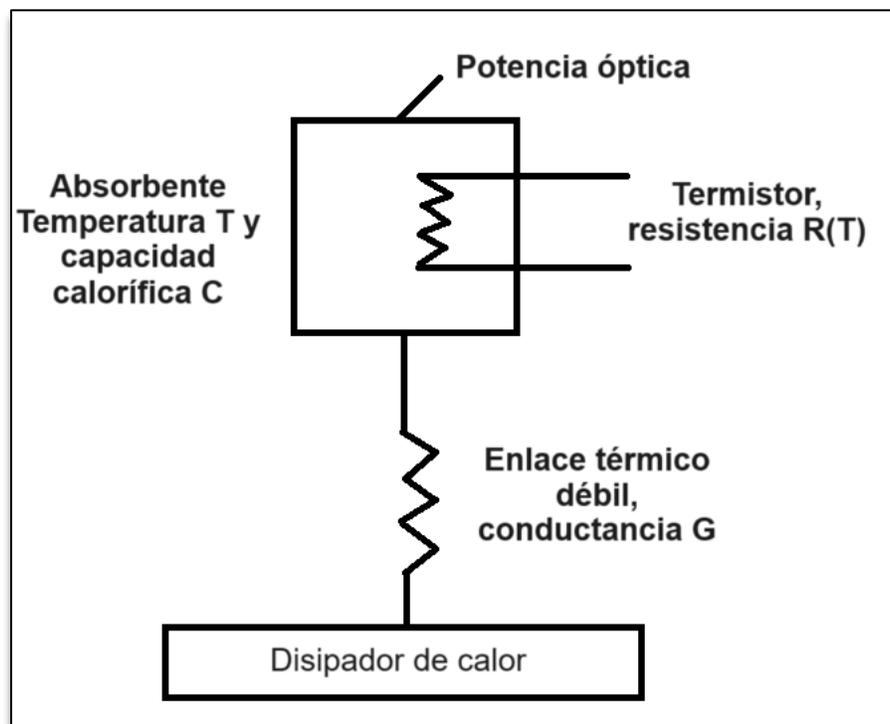


Figura 2.8 Estructura de un bolómetro [38].

Su funcionamiento se basa en que la radiación electromagnética incide sobre el absorbente, esta es absorbida, lo que causa un incremento en la temperatura, y por lo tanto un cambio en la resistencia el material termistor, proporcional a la cantidad de radiación recibida.

En los sistemas detectores de radiación, esta radiación se introduce en la atmósfera y se enfoca por medio de una lente (lente de entrada). Con un elemento detector, el cual genera una señal eléctrica proporcional a la radiación. La señal se intensifica a continuación de forma digital para convertirla en una magnitud de salida proporcional a la temperatura del objeto [39].

Capítulo 3: Desarrollo Experimental

En este capítulo se hablará sobre el proceso que se realizó para lograr la síntesis de manganita de Lantano-Estroncio dopada con Co en diferentes proporciones para estudiarla como material termistor, además de cómo el Co modifica las propiedades magnéticas y de transporte.

El desarrollo experimental se encuentra dividido en 4 secciones, la primera es el diseño experimental, la segunda los materiales precursores, la tercera los equipos utilizados para la síntesis y caracterización, y por último las pruebas que se realizaron.

3.1 Diseño Experimental

El proceso que se diseñó para obtener las muestras manganita de lantano-estroncio dopada con cobalto ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$) y los resultados de la caracterización se muestra en la Figura 3.1



Figura 3.1 Diseño experimental que se siguió en la investigación.

Las etapas propuestas en el diagrama de diseño experimental se han desarrollado de la siguiente manera:

- I. En la primera se prepararon estequiométricamente polvos de manganita de Lantano-Estroncio en una proporción de 7:3 dopada con Co en proporciones de 0 a 0.1 Mol con incrementos de 0.025 mediante molienda de alta energía.
- II. En la segunda etapa se realizaron pellets mediante prensado uniaxial y a 1500 MPa y después se sometieron a un tratamiento térmico para garantizar la formación de la fase.
- III. La tercera etapa se trató de la caracterización de estructura cristalina, que se realizó mediante difracción de rayos X además de un refinamiento Rietveld para conocer los parámetros de red, ángulos de enlace y distancias de enlace, para hacer el cálculo del bandwidth.
- IV. La morfología se planteó para la cuarta etapa para conocer la distribución de los granos, así como el tamaño de grano, ya que este es un parámetro que afecta la conducción eléctrica, y se realizó un EDS para garantizar la composición de las muestras.
- V. En la quinta etapa se realizaron magnetometrías para observar su comportamiento magnético y se obtuvo su temperatura de Curie.
- VI. Por último, en la sexta etapa se realizaron pruebas eléctricas mediante la medición de su resistencia a diferentes temperaturas, a partir de los resultados se calculó el TCR.

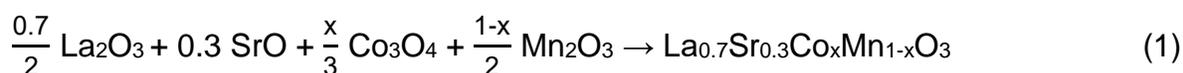
3.2 Materiales Precursores

Los materiales que se utilizaron para realizar las muestras fueron óxidos precursores, los cuales se enlistan a continuación:

Tabla 3.1 Reactivos empleados en la síntesis de la manganita de lantano-estroncio dopada con cobalto ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$)

REACTIVOS			
REACTIVOS	FÓRMULA	PESO MOLECULAR	PUREZA
☑ Óxido de Lantano	☑ La_2O_3	☑ 325.82 g/mol	☑ 99.99 %
☑ Óxido de Estroncio	☑ SrO	☑ 103.62 g/mol	☑ 99.99 %
☑ Óxido de Manganeso	☑ Mn_2O_3	☑ 157.87 g/mol	☑ 99 %
☑ Óxido de Cobalto	☑ Co_3O_2	☑ 240.80 g/mol	☑ 99.5 %

De acuerdo con el producto deseado se realizó una relación estequiométrica de acuerdo al peso molecular y los estados de oxidación de cada óxido precursor, así como el porcentaje molar de dopaje de cobalto en posiciones de manganeso, esta relación se muestra en la ecuación 1:



Esta ecuación se planteó para obtener 5g de polvo de manganita de Lantano-Estroncio dopada con cobalto. La x en el cobalto representa la cantidad de dopaje en mol, que se planteó en 0, 0.025, 0.05, 0.075 y 0.1.

El método que se utilizó para la síntesis es molienda de alta energía debido a que es un método simple y de bajo costo.

3.3 Equipos

Para la obtención de las muestras se emplearon diferentes equipos primero para la síntesis y después para la caracterización, los cuales se enlistan en la tabla 3.2,

seguido de la marca. Posteriormente se describen brevemente, así como que resultados se puede obtener de ellos.

Tabla 3.2 Equipos utilizados para la síntesis y caracterización de las muestras.

EQUIPOS	MARCA
<ul style="list-style-type: none">• Molino de alta energía• Prensa Hidráulica• Horno Tubular• Difractómetro de Rayos X• Microscopio Electrónico de Barrido• Magnetómetro de Muestra Vibrante• Milióhmetro	<ul style="list-style-type: none">• Spex Sample Prep 8000D• Enerpac IPE5005• Lindberg/Blue STF• Inel Equinox• Jeol-100-CXII• Microsense EV7• GW Instek GOM-802

3.3.1 Molino de alta energía

El molino empleado en la síntesis es de la marca Spex Sample Prep 8000Dse muestra en la Figura 3.2, el funcionamiento del molino de alta energía se basa en que los polvos se colocan en contenedores con unas bolas de acero, estos son impulsados por un motor que gira aproximadamente a 1200 RPM en movimientos hacia adelante y atrás, por lo que los contenedores giran en tres direcciones, las bolas dentro de los contenedores alcanzan una velocidad de $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ lo que hace que choquen contra las paredes de los contenedores con fuerzas-G, esto asegura que la energía aportada por el sistema realiza el proceso de molienda y mezcla los polvos promoviendo la difusión en estado sólido.

Los contenedores utilizados en este proyecto son de acero inoxidable con un volumen de $60 \times 10^3 \text{ mm}^3$, en ellos se colocaron los polvos estequiométricos con unas bolas de acero en relación 10:1 con un diámetro de 12.7 mm. El tiempo de molienda fue de 5 h en intervalos de 1:30 h, y un descanso de 30 min entre cada ciclo para evitar el sobrecalentamiento. Con esto se obtuvieron los polvos químicamente activados.

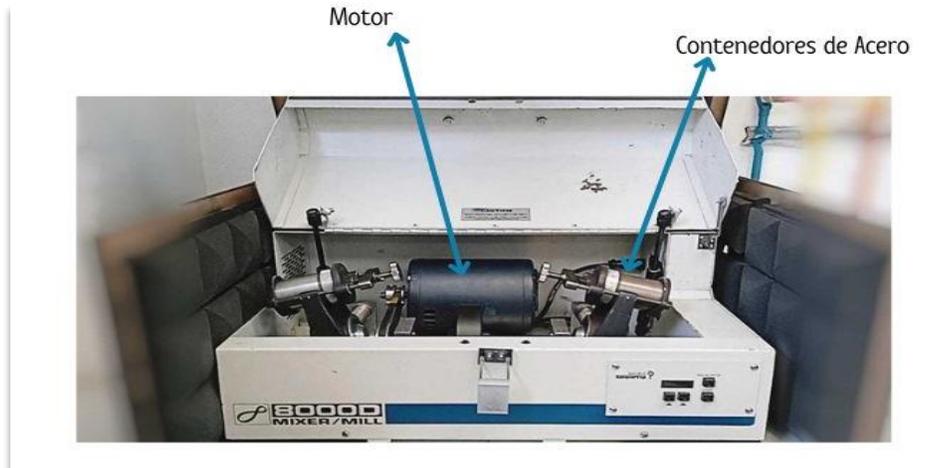


Figura 3.2 Molino de alta energía SPEX 8000D.

3.3.2 Prensa Hidráulica

La prensa hidráulica utilizada Enerpac para la conformación de polvos, que se muestra en la Figura 3.3, funciona mediante un mecanismo formado por cilindros interconectados accionados por pistones. El tipo de prensado es uniaxial es decir el polvo se compacta en una matriz de metal, la presión es aplicada en una sola dirección y el polvo toma la forma de la matriz.

Para el prensado de los polvos se utilizó una matriz circular de aproximadamente 10 mm de diámetro, y de espesor 2 mm, a una presión de 1500 MPa.



Figura 3.3 Prensa Hidráulica.

3.3.3 Horno Tubular

Después del prensado de los polvos para garantizar la formación de la fase romboédrica se metieron a un tratamiento térmico mediante un horno tubular Lindberg que se muestra en la Figura 3.4, ya que proporciona una excelente uniformidad de temperatura, el horno consta de una cavidad cilíndrica rodeada de serpentines de calefacción incrustados en una matriz térmicamente aislante.



Figura 3.4 Horno Tubular Lindberg.

La rampa de calentamiento diseñada para este proyecto se hizo en base a los diferentes puntos de fusión de los materiales precursores, siguiendo un diagrama de fases ternario.

Los escalones en la rampa de temperatura están diseñados para evitar picos en el control de la temperatura, y lograr que el horno alcance una estabilidad en menos tiempo, el tiempo de cada escalón sigue una relación de 10 °C por minuto. Cuando se alcanza la temperatura de 1400 °C permanece durante 12 h esto para permitir la completa formación de la fase, así como para lograr una difusión que permita que las muestras alcancen la máxima densificación y se elimine la porosidad. La Figura 3.5 muestra la rampa completa del tratamiento.

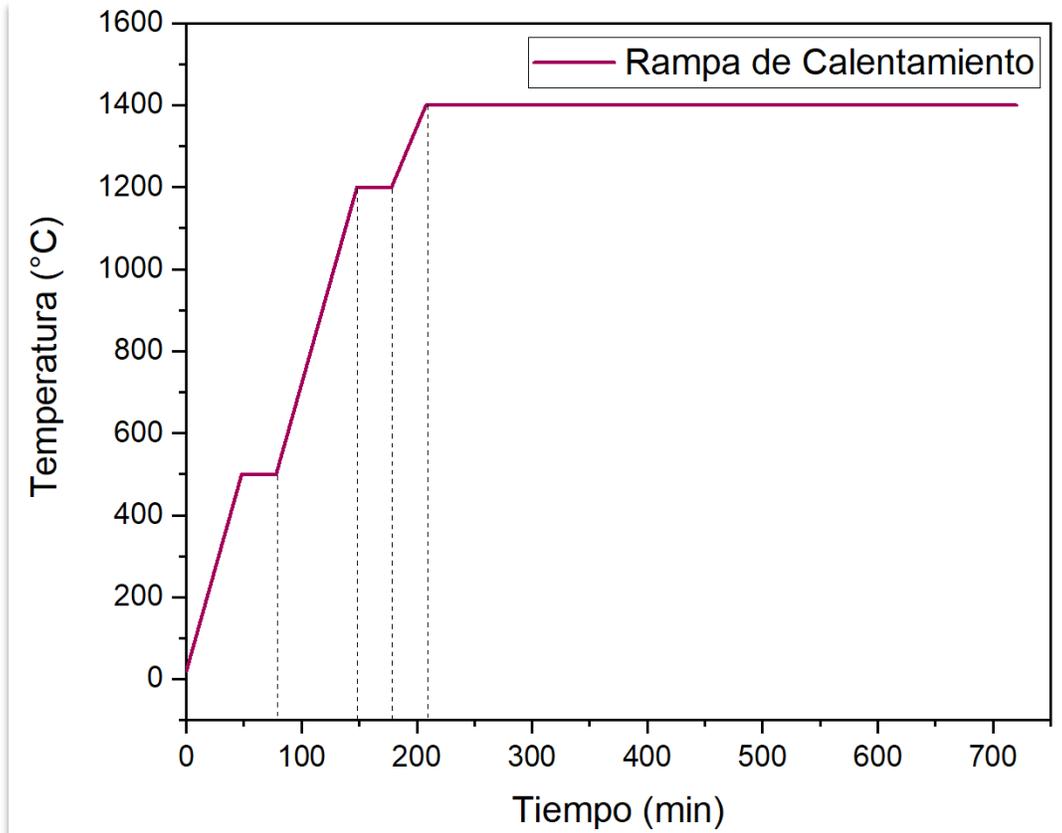


Figura 3.5 Rampa de sinterización de compactos

3.3.4 Difractómetro de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que se utiliza para analizar propiedades como las fases, estructura cristalina y algunos parámetros de celda. Las diferentes fases cristalinas muestran diferentes patrones de difracción y son resultado de una interferencia entre los rayos X y la muestra, la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden que la distancia entre los átomos de la red, y se analiza mediante la aplicación de la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$).

Un instrumento de rayos X contiene tres elementos principales: una fuente de rayos X, un soporte de muestra y un detector. Los rayos X producidos por la fuente inciden sobre la muestra. Luego, se difracta en la fase de muestra y entra en el detector. Cuando se mueve el tubo o la muestra y el detector para cambiar el ángulo de difracción (2θ , el ángulo entre los haces incidente y difractado), se mide la intensidad y se registran los datos de difracción. Para determinar la estructura cristalina, parámetros estructurales y ángulos de enlace se utilizó un difractómetro

Equinox, que se muestra en la Figura 3.6, equipado con una fuente de radiación de Co K α (1.78901 Å), después de obtener los patrones de difracción se utilizó la técnica de refinamiento Rietveld para conocer todos los parámetros.



Figura 3.6 Difractómetro de rayos X Equinox.

3.3.5 Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido, es un equipo diseñado para estudiar superficies de muestras sólidas, utiliza un haz de electrones enfocados con energía. La acción del haz de electrones estimula la emisión de electrones dispersados y electrones secundarios, las imágenes obtenidas son el resultado de la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra a distintas profundidades.

Para analizar la morfología de los granos, así como la distribución de tamaño de los mismos se utilizó un microscopio electrónico de barrido de la marca Jeol que se muestra en la Figura 3.7

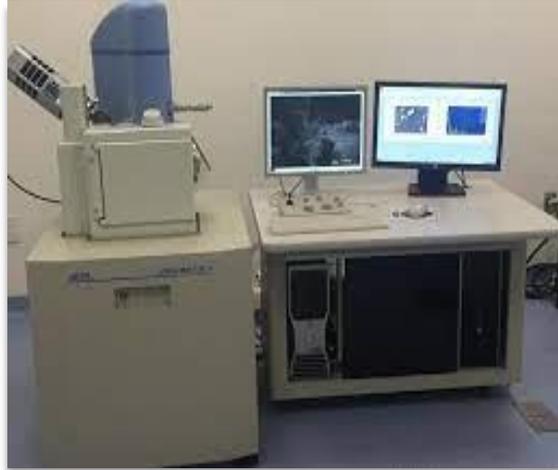


Figura 3.7 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL-100.

El microscopio estaba equipado con espectroscopía de energía dispersiva, esta es una técnica que se basa en la interacción entre una muestra y una fuente excitada de rayos X. La caracterización se debe al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única, permitiendo una distribución única de picos en las emisiones de su espectro electromagnético. Esta técnica se utilizó en el proyecto para obtener la composición química de las muestras y poder demostrar que no había impurezas ni contaminación.

3.3.6 Magnetómetro de Muestra Vibrante

Para conocer el comportamiento magnético de las muestras a temperatura ambiente, así como sus temperaturas de Curie, se realizó mediante un magnetómetro de muestra vibrante de la marca Microsense EV7 que se muestra en la Figura 3.8. El principio de funcionamiento de un magnetómetro está basado en la ley de inducción de Faraday, que consiste en la medición del voltaje inducido en un arreglo de bobinas, debido al cambio de flujo magnético en su interior.

Se aplica un campo magnético alrededor del material y, una vez que comienza la vibración, el campo se puede analizar a medida que se producen cambios en relación con la sincronización del movimiento. El grado de magnetización se determina mediante un software que utiliza la fuerza del campo, la rapidez con la 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. El software convierte los cambios en la señal a valores para graficar la magnetización frente a la fuerza del campo magnético, denominada curva de histéresis.



Figura 3.8 Magnetómetro de Muestra Vibrante MicroSense EV7.

3.3.7 Milióhmetro

El milióhmetro es un dispositivo que su objetivo principal es medir resistencias bajas de dispositivos electrónicos a diferentes temperaturas, como el utilizado en este proyecto que se muestra en la Figura 3.9 de la marca GW-Instek. El principio de su funcionamiento es el método de cuatro puntas, que se basa en la Ley de Ohm, el equipo suministra una corriente constante y mide la caída de voltaje, así se determina el valor de la resistencia. Las pruebas realizadas con este equipo consistieron en medir su resistencia eléctrica en un rango de temperaturas, esto para determinar si era un material termistor.



Figura 3.9 Milióhmetro GOM-804.

Para poder medir la resistencia de los materiales es necesario recubrirlas con un material conductor y además que tengan una superficie uniforme, para lograr esto se realizó un recubrimiento por medio de desgaste iónico con oro-paladio a todas las muestras.

Capítulo 4. Análisis de Resultados

En el presente capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de las pruebas descritas en el diseño experimental del capítulo 2, el principal objetivo es teniendo en cuenta las propiedades de la manganita de Lantano-Estroncio en proporción 7:3 ya previamente caracterizada por múltiples autores, ver el efecto del Cobalto en las interacciones magnéticas, conducción, densidad, estructura cristalina y morfología

4.1 Densidad

Como se describió en el capítulo anterior los polvos químicamente activados se compactaron y se sometieron a un tratamiento térmico a 1400°C, para garantizar la formación de la fase y además lograr la máxima densificación de las muestras.

Para poder realizar este estudio, las muestras fueron pesadas y medidas en dimensiones de diámetro y espesor, antes y después del tratamiento. la Figura 4.1 muestra una muestra de las medidas de los compactos.

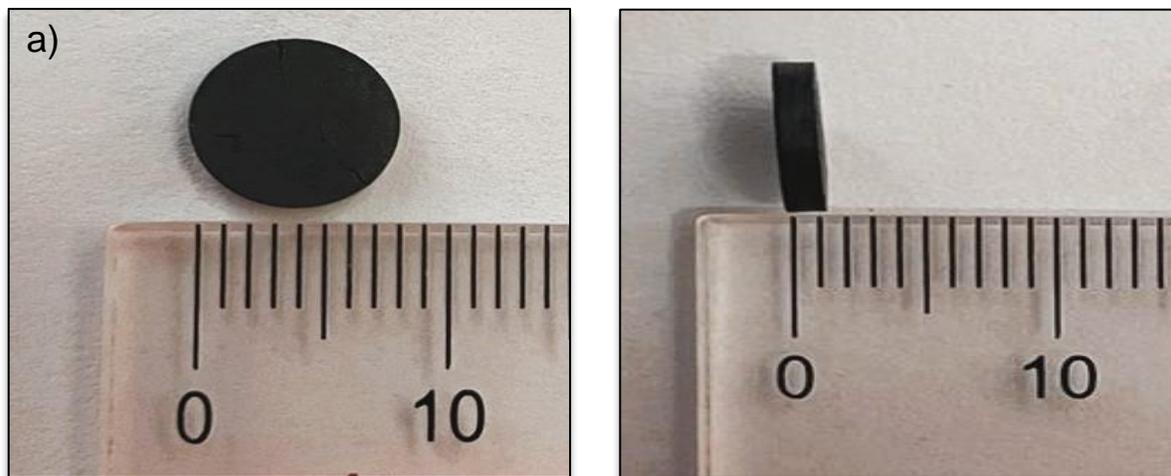


Figura 4.1 Dimensiones de una probeta.

Después de medir todas las muestras compactadas antes y después del tratamiento térmico se obtuvo el gráfico observado en la Figura 4.2.

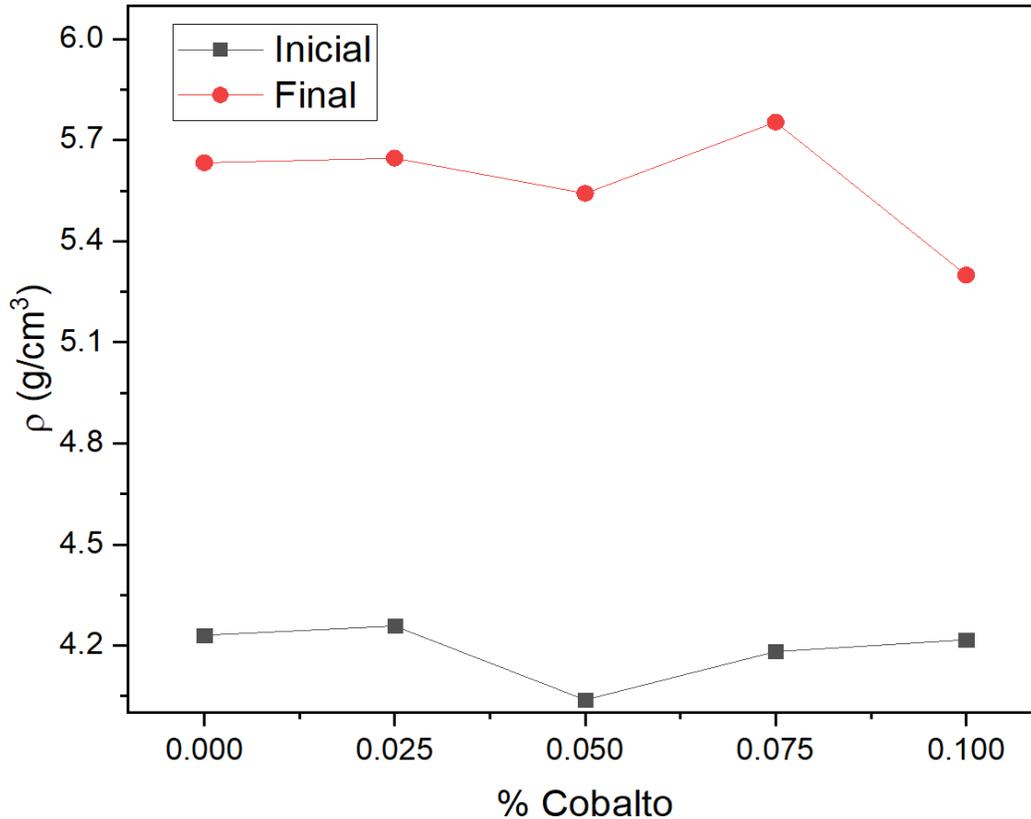


Figura 4.2 Densidad de muestras compactadas antes y después del tratamiento térmico.

Se muestra la densidad geométrica obtenida de los compactos con respecto al porcentaje en mol de cobalto. La línea negra representa las densidades antes del tratamiento térmico a 1400 °C por 12 h y la línea roja las densidades calculadas después del tratamiento.

Lo primero que se observa es que después de realizar el tratamiento térmico se produce un incremento en la densidad de las pastillas de un 14 %, esto se atribuye al tiempo de curado, el porcentaje de cera se eliminó en el escalón a 500 °C descrito en el capítulo 3, y se logró la densificación total de las muestras.

Se observa también que las proporciones $x = 0.05$ y $x = 0.1$ presentan una disminución en la densidad, esto se atribuye primero para la muestra $x = 0.05$ es donde el Co empieza a afectar las propiedades de la manganita y en $x = 0.1$ se atribuye a que es el límite de solubilidad de la manganita dopada con Co.

4.2 Estructura Cristalina

Los difractogramas obtenidos de los compactos de manganita de Lantano-Estroncio dopadas con Co (LSMCO) en proporciones de 0 a 0.1 mol se muestran en la Figura 4.3.

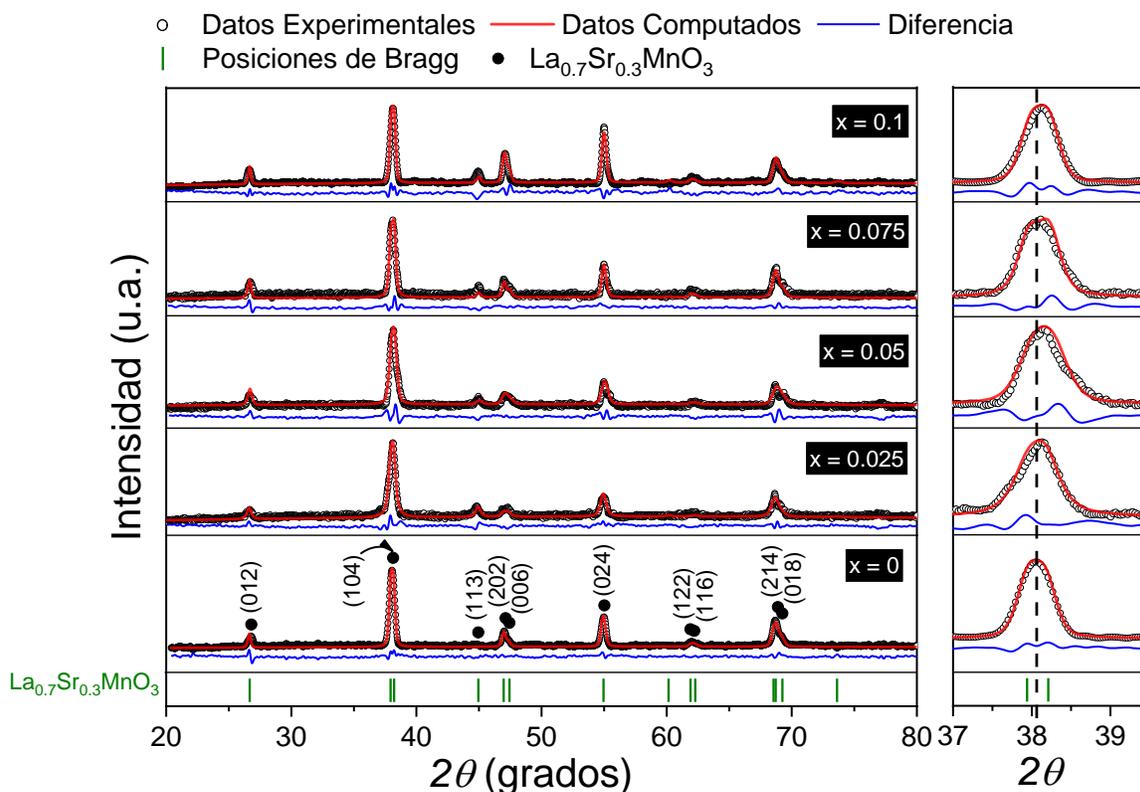


Figura 4.3 Difractogramas de LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 mol con incrementos de 0.025.

Como se observa, el análisis de los difractogramas con refinamiento Rietveld, la fase se identificó con el COD 96-152-1157, los compactos presentaron una fase romboédrica con grupo espacial $R-3c$ para todas las composiciones, con un pequeño desplazamiento del pico principal hacia ángulos mayores esto debido a la diferencia de los radios iónicos del Co^{3+} (0.545 Å) y Mn^{3+} (0.645 Å). Además, se muestra un crecimiento preferencial en los planos (113), (202), (006) y (024), lo que se atribuye al desajuste que se genera en la red cristalina debido al incremento del dopaje. Todos los datos estructurales de refinamiento Rietveld se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Datos de refinamiento Rietveld de las muestras cerámicas LSMCO.

Co^{3+} (x, mol)	Parámetros de red (Å)		Tamaño de Cristal (Å)	Ángulos de enlace Mn-O-Mn (Grados)	Distancia de enlace Mn-O (Å)	W (adim)	Bondad de Refinamiento	
	a	c					χ^2	R _{wp}
0	5.502 ± 0.001	13.361 ± 0.002	997.384 ± 0.005	166.40	1.953	0.075	0.95	4.38
0.025	5.501 ± 0.001	13.339 ± 0.005	397.24 ± 0.001	165.72	1.957	0.077	1.23	3.51
0.05	5.487 ± 0.005	13.323 ± 0.004	604.70 ± 0.005	161.77	1.998	0.095	1.38	3.96
0.075	5.499 ± 0.005	13.338 ± 0.002	737.06 ± 0.005	151.42	1.961	0.137	1.03	4.17
0.1	5.503 ± 0.005	13.345 ± 0.002	1085.37 ± 0.005	160.22	1.966	0.101	1.06	4.62

En general los parámetros de red se ven disminuidos por la introducción de Co en la red, y la diferencia de radios iónicos, también se observa que los ángulos de enlace de Mn-O-Mn disminuyen, esto se cuantificó mediante el software vesta, como se puede observar en la Figura 4.4

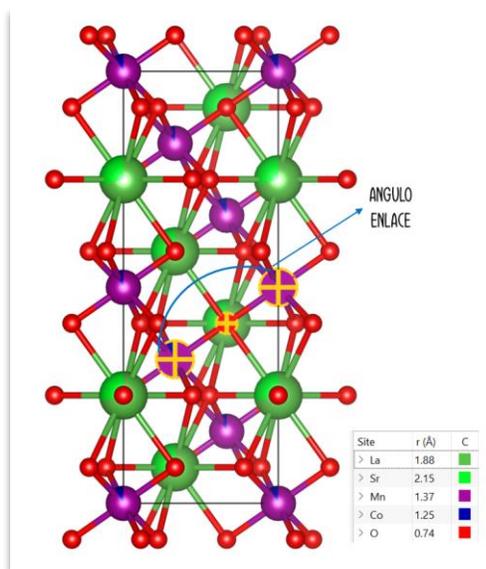


Figura 4.4 Estructura cristalina de LSMCO

El parámetro W (bandwidth) es un cálculo que sirve para conocer que interacciones son las dominantes en la estructura, este parámetro tiene que ver con los ángulos de enlace y por lo tanto afecta las propiedades de transporte. Para

la muestra $x = 0$, el valor de W es 0.075, y las interacciones magnéticas presentes son el doble intercambio (FM) y el súper intercambio (AFM), sin embargo, conforme aumenta la concentración de Co el parámetro incrementa, esto debido a que se hacen presentes interacciones magnéticas (AFM) entre $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$, y éstas se vuelven las dominantes en la estructura.

El cálculo se llevó a cabo con la siguiente ecuación:

$$W = \frac{\cos\left(\frac{\pi-\omega}{2}\right)}{d_{\text{Mn-O}}} \quad (2)$$

Donde ω es el ángulo de enlace entre $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ y $d_{\text{Mn-O}}$ es la distancia de enlace entre Mn-O.

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede sintetizar exitosamente por molienda de alta energía la manganita de Lantano-Estroncio dopada con Co, el Cobalto no modificó la estructura cristalina, sin embargo, los parámetros estructurales se vieron afectados, además con el cálculo del bandwidth se pudo concluir que las interacciones que propicia el dopaje con Co son las predominantes en la estructura, y por lo tanto las propiedades de transporte (conducción eléctrica) se verán afectadas.

4.3 Morfología

Para evaluar la morfología de las muestras, así como el tamaño de los granos, se obtuvieron micrografías, que se observan de la Figura 4.5 a la Figura 4.9

La Figura 4.5 (a) muestra las micrografías de la muestra de manganita de lantano sin cobalto, como se observa en la figura la muestra presenta porosidad y granos de formas irregulares, para conocer el tamaño de granos promedio se realizó una distribución de tamaño, que se observa en la Figura 4.5 (b).

Para conocer el tamaño de los granos se midió el diámetro mediante el software ImagenJ y después se realizó una distribución de tamaño mediante ajuste no lineal, la muestra sin dopaje presentó un tamaño de grano promedio de $4\mu\text{m}$.

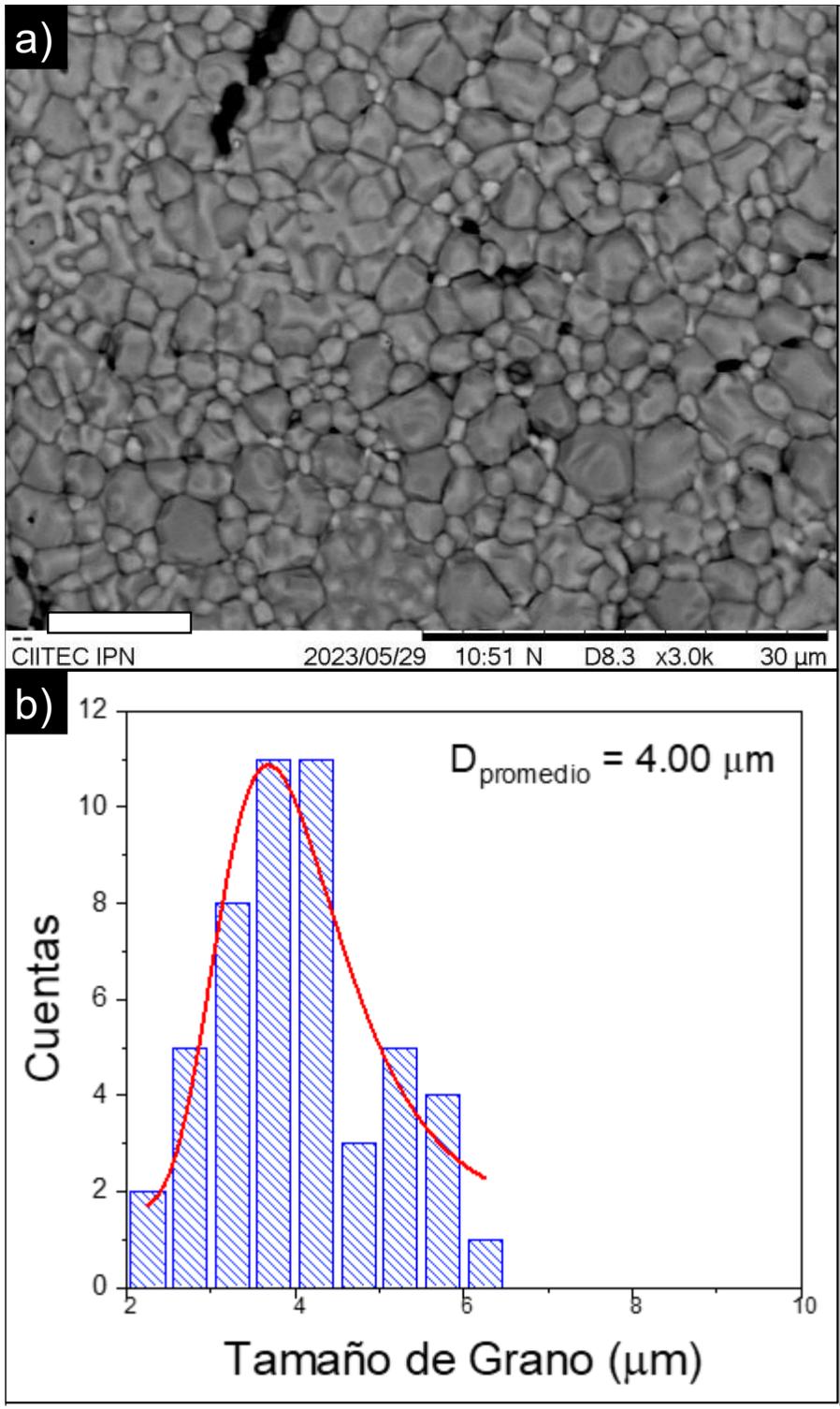


Figura 4.5 (a) Micrografías de la manganita de lantano sin dopaje y (b) distribución de tamaño.

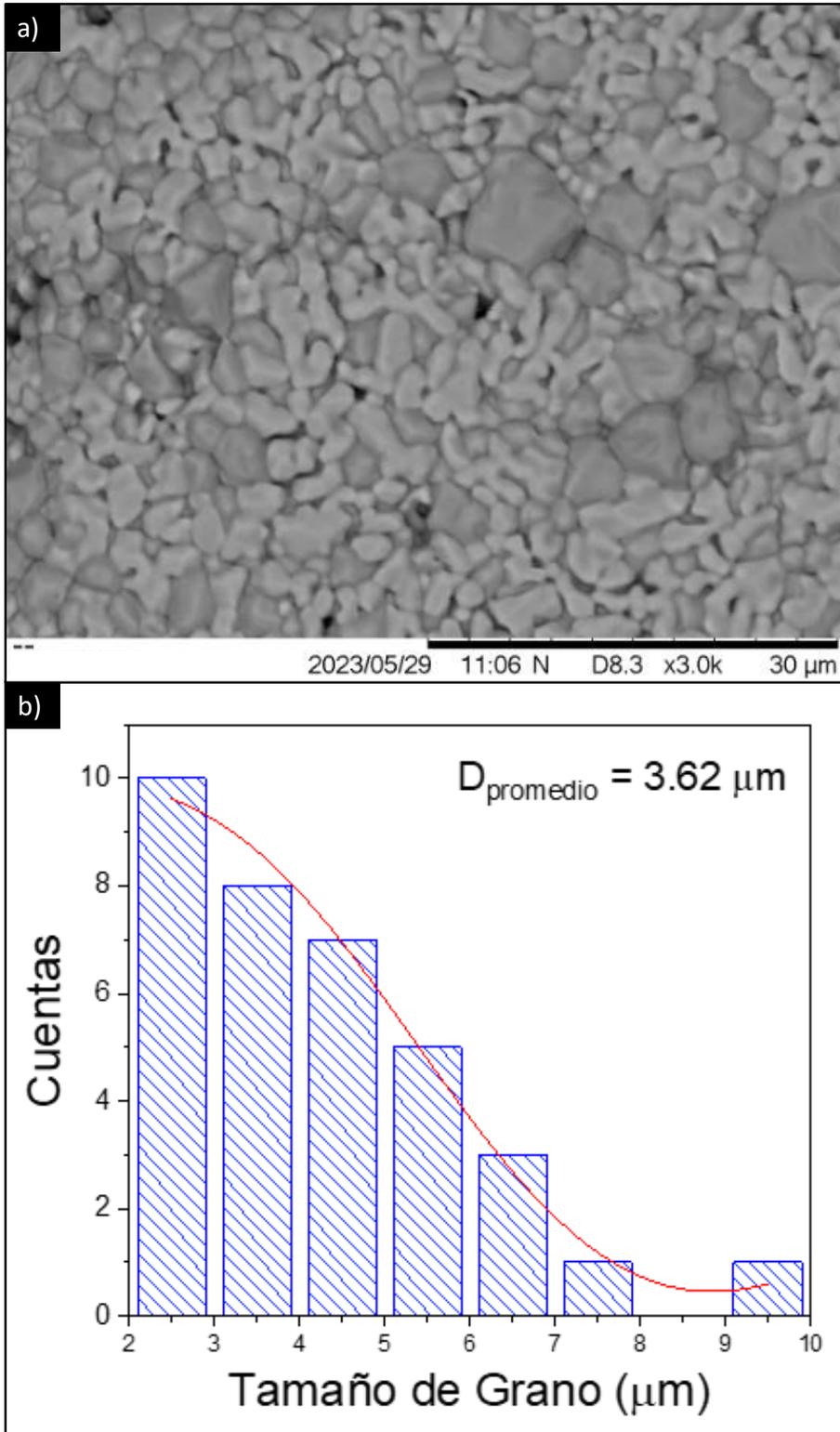


Figura 4.6 (a) Micrografías de la muestra con dopaje de $x = 0.025$ de Cobalto y (b) distribución de tamaño de la misma.

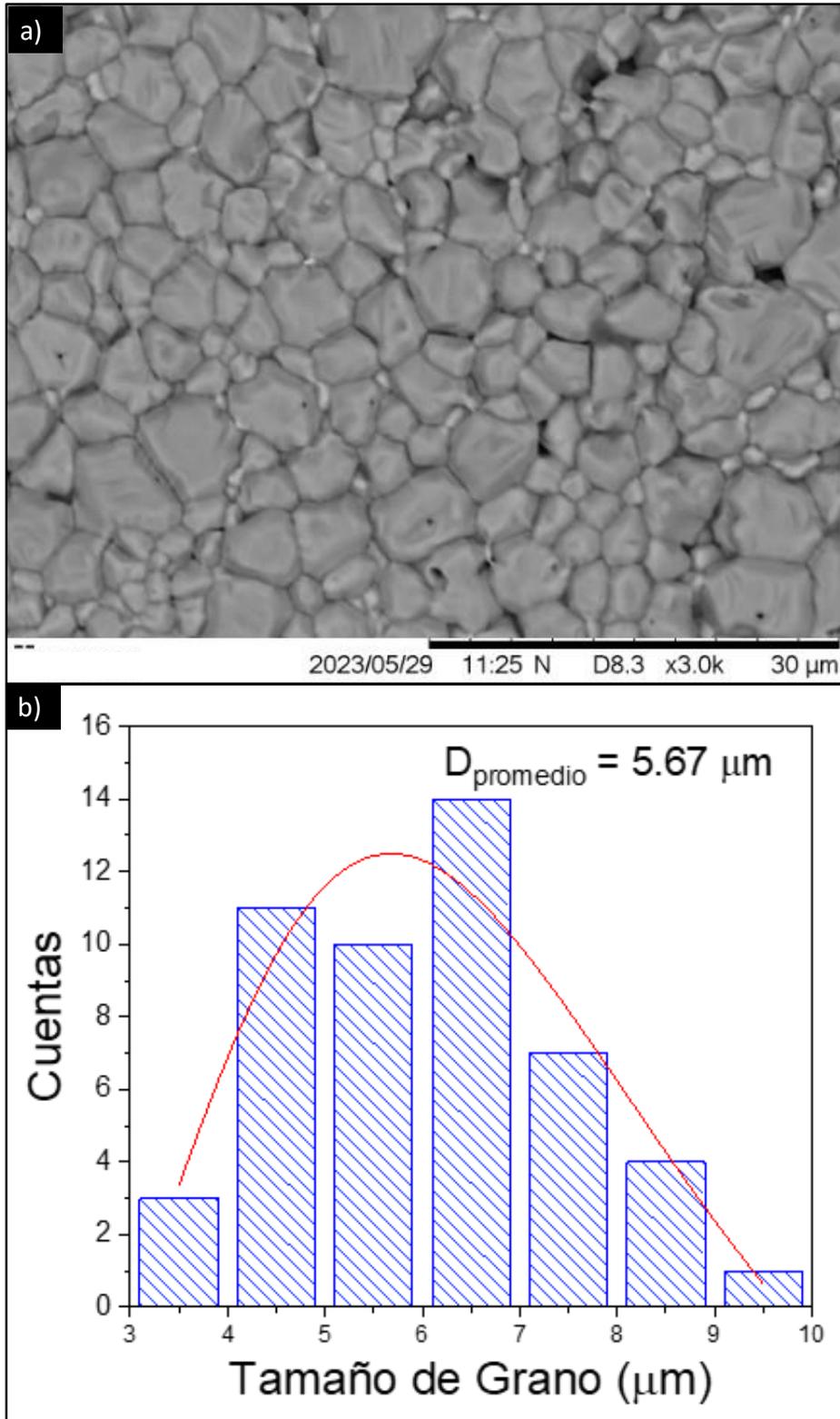
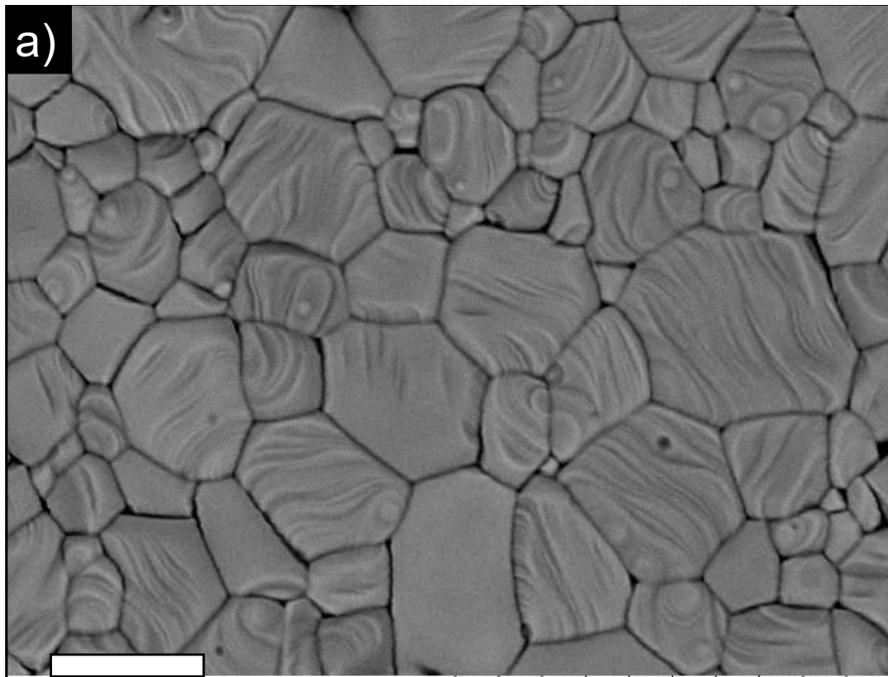


Figura 4.7 (a) Micrografías de la muestra con dopaje de $x = 0.05$ de Cobalto y (b) distribución de tamaño.



CIITEC IPN 2023/05/29 11:14 N D8.4 x3.0k 30 μm

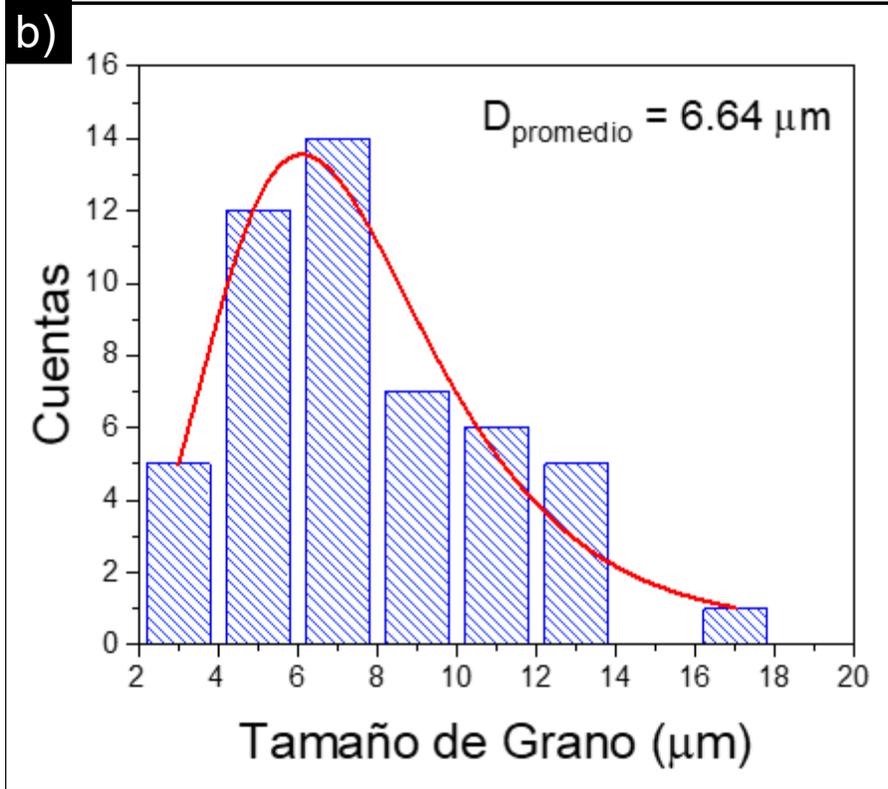


Figura 4.8 (a) Micrografías de la muestra con dopaje de $x = 0.075$ de Cobalto y (b) distribución de tamaño.

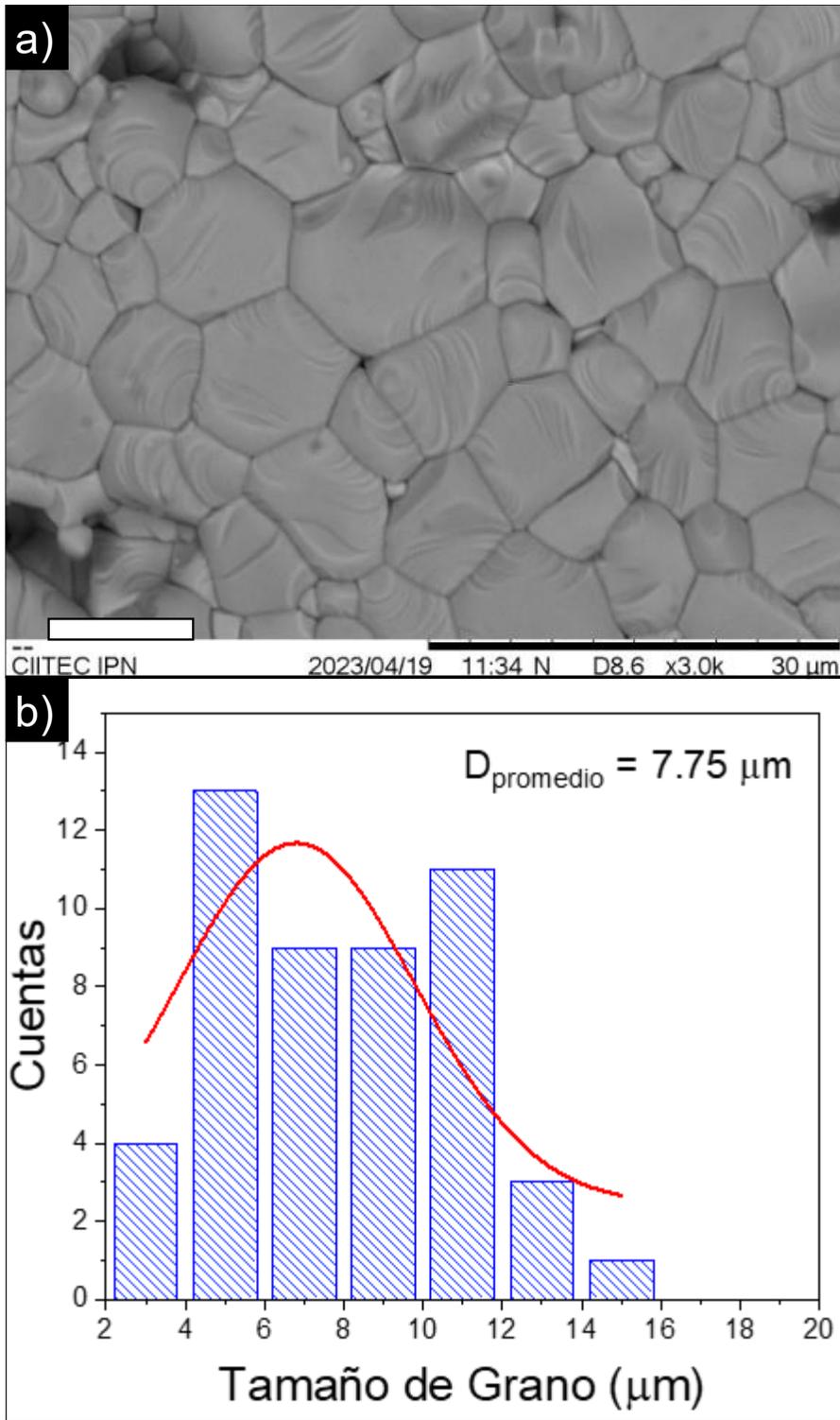


Figura 4.9 (a) Micrografías de la muestra con dopaje de $x = 0.1$ de Cobalto y (b) distribución de tamaño

Como se observa en las figuras anteriores las muestras se componen por granos equiaxiales policristalinos. Cuando el Co se introduce en la celda, muestran un crecimiento en el tamaño de grano, además de una baja porosidad. El tamaño promedio de grano aumentó de $4.00\ \mu\text{m}$ a $7.75\ \mu\text{m}$ para $x = 0$ y $x = 0.1$ respectivamente, estos resultados son congruentes con los obtenidos en el refinamiento Rietveld, ya que el tamaño de cristalito también aumenta con el contenido de Co.

De los resultados obtenidos se concluye que la presencia de cobalto favorece el crecimiento de los granos policristalinos, formando una superficie compuesta por granos grandes y formando cerámicas más densas, con límites de grano más bajos, que afectarán las propiedades eléctricas.

Para confirmar la pureza de las muestras se realizó un estudio de EDS que se muestra en la Figura 4.10.

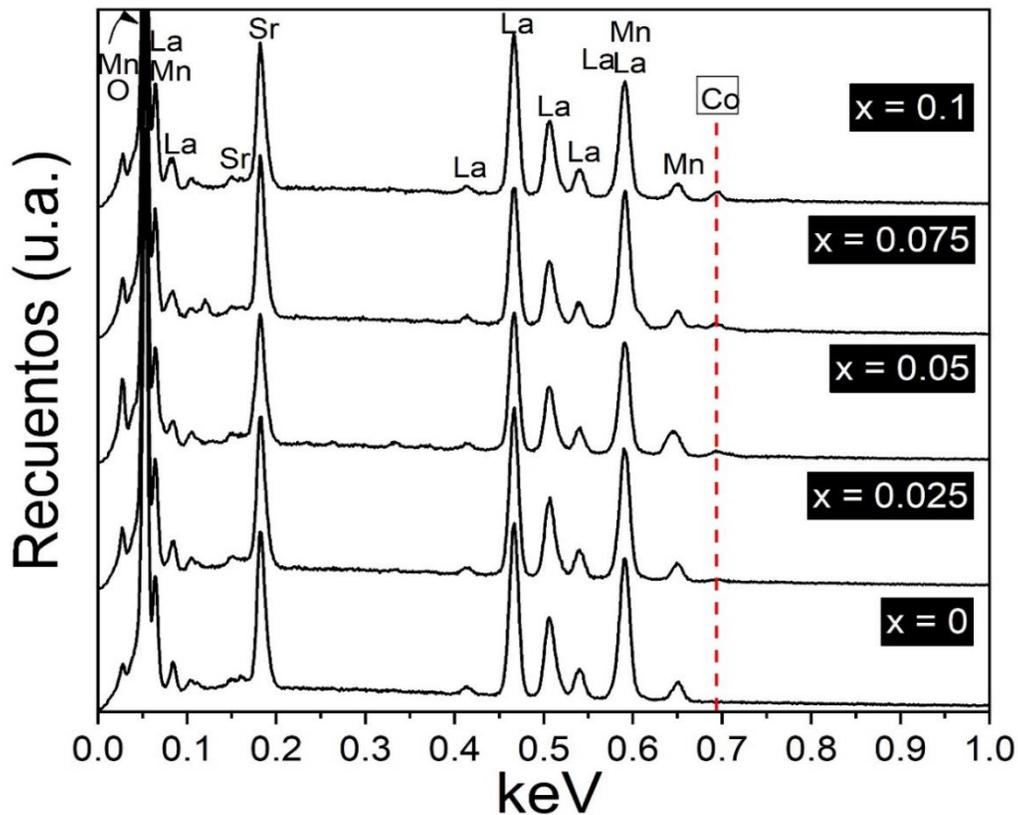


Figura 4.10 Espectros EDS de análisis morfológico de las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 mol con incrementos de 0.025.

Los espectros de EDS obtenidos confirman la síntesis de manganitas dopadas con cobalto. Como se observa en la figura en la estructura se encuentran los elementos La, Sr, Mn y O propios de la manganita sin dopar. La línea roja discontinua corresponde al espectro característico del Co, que incrementa su intensidad conforme aumenta en contenido de dopante, por el contrario los picos característicos del espectro del Mn disminuyen.

No se observan picos de impurezas, y la distribución de todos los elementos (La, Sr, Mn, Co y O) es uniforme, esto concuerda con los resultados de DRX y el análisis de morfología superficial obtenidos anteriormente.

4.4 Propiedades Magnéticas

Para conocer el comportamiento magnético de las muestras, se realizaron ciclos de histéresis a temperatura ambiente, que se muestran en la Figura 4.11.

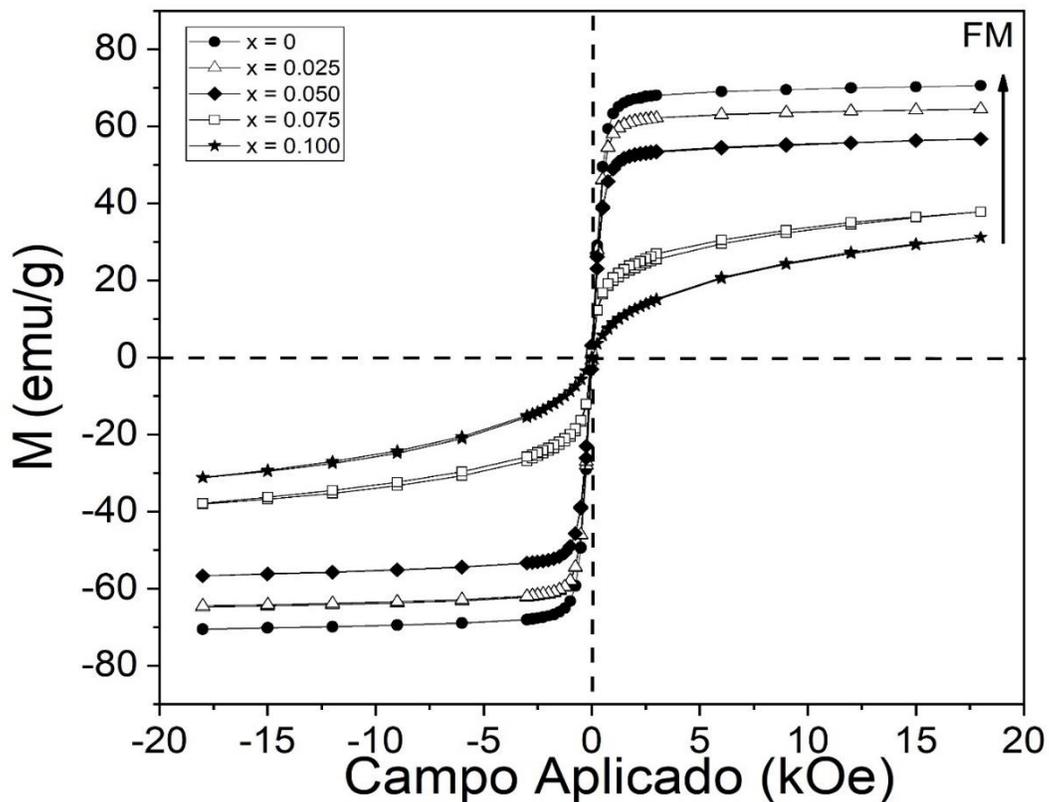


Figura 4.11 Ciclos de histéresis magnéticos de las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 mol con incrementos de 0.025.

Los ciclos de histéresis magnética en un intervalo de -18 a 18 kOe realizados con un magnetómetro de muestra vibrante, reflejan un comportamiento ferromagnético para todas las composiciones.

Se observa también que la magnetización específica a 18 kOe disminuye cuando se incrementa el contenido de cobalto, esto puede atribuirse a dos posibles efectos, el primero se debe a las interacciones magnéticas que surgen entre los posibles enlaces, $Mn^{3+}/Mn^{4+}-O-Co^{3+}/Co^{4+}$ y $Co^{3+}-O-Co^{4+}$ ambas de tipo antiferromagnético, que debilitan la interacción de DI, este efecto se comprueba con el cálculo realizado a partir de los datos de refinamiento Rietveld, el parámetro de W (bandwidth), con los resultados se concluía que la interacción de DI ya no era la predominante en las muestras. El segundo efecto se trata de la posibilidad de acercarse a su temperatura de transición de comportamiento ferromagnético a paramagnético (T_c), para comprobar este efecto se realizó un ensayo de magnetización en un rango de temperatura de 300 a 450 K.

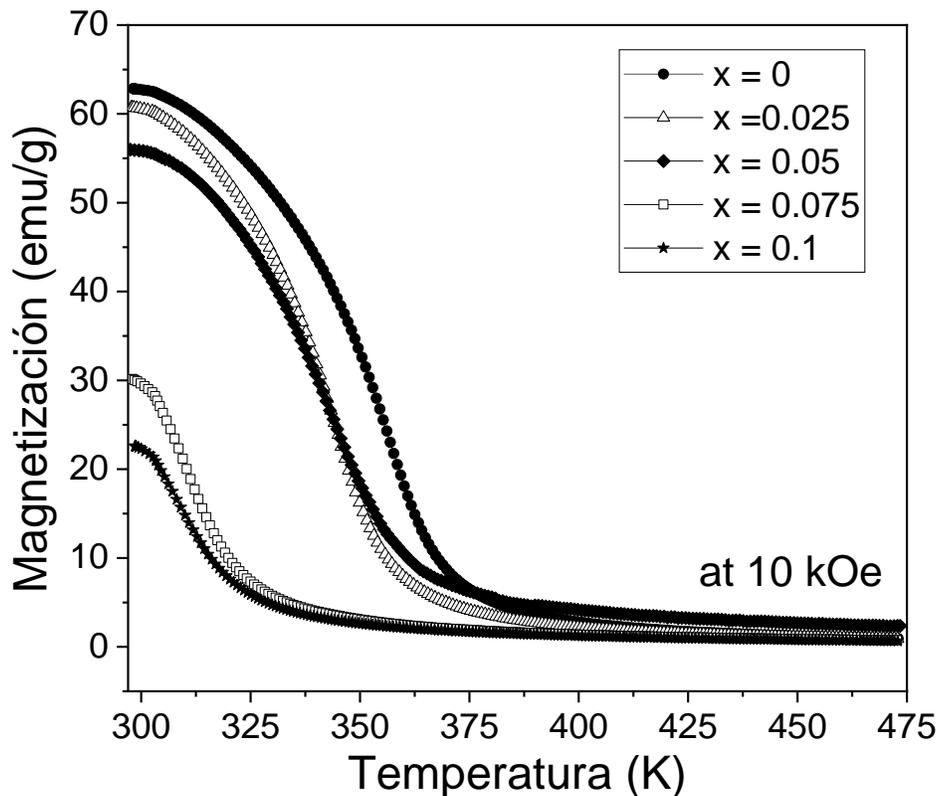


Figura 4.12 Magnetización en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado de las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.

La Figura 4.12 muestra el análisis de magnetización con respecto a la temperatura a un campo aplicado de 10 kOe, como se puede observar, la magnetización disminuye conforme se incrementa el contenido de Co, esto es consecuencia del debilitamiento del doble intercambio ferromagnético, los parámetros magnéticos se resumen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Magnetización específica a 18 kOe (M_s), magnetización remanente (M_r), campo coercitivo magnética (H_c) y, Temperatura de Curie (T_c) de las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.

Co ³⁺ contenido (x, mol)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H (Oe)	T_c (K)
0	70.66	0.75	6.57	375
0.025	64.79	0.66	5.88	361
0.05	56.72	2.92	27.83	344
0.075	38.04	0.86	16.21	330
0.100	31.22	0.09	5.43	295

Para conocer cómo afecta el cobalto en la temperatura de Curie se obtuvo la derivada de la magnetización con respecto a la temperatura, que se muestra en la Figura 4.13

La temperatura de Curie tiene una repercusión importante debido a que es alrededor de esta temperatura dónde se presenta también la transición de comportamiento metal-aislante (T_{I-M}), parámetro importante para su aplicación como material termistor.

La Figura 4.13 muestra como la temperatura de Curie disminuye hacia temperaturas más cercanas a temperatura ambiente conforme se incrementa el contenido de Cobalto, la magnetización y por ende la temperatura de Curie se vieron afectadas por las interacciones complejas entre Co y Mn, La muestra x = 0.1 presento una T_c a 295 K, logrando el objetivo de modificarla justo a temperatura ambiente.

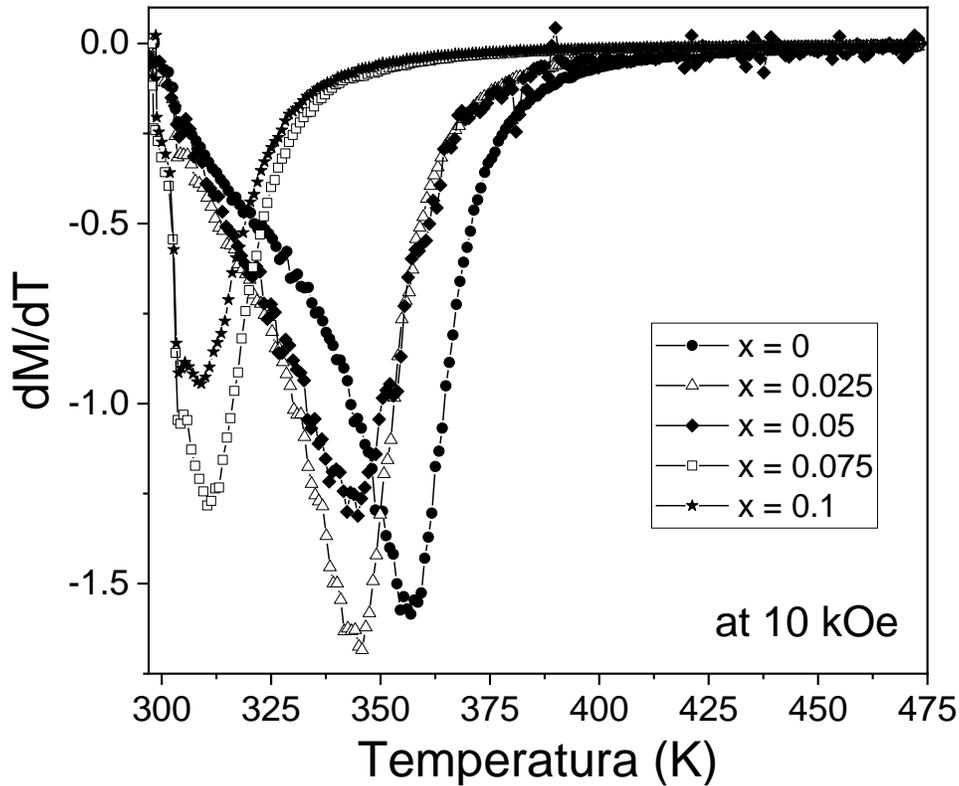


Figura 4.13 Derivada de la magnetización en función de la temperatura de las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.

4.5 Propiedades Eléctricas

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, para observar el efecto del cambio de las interacciones magnéticas y el debilitamiento del doble intercambio en las propiedades de transporte, se realizaron estudios de las propiedades eléctricas del material en función de factores externos como la temperatura y un campo eléctrico que se presentan en las siguientes secciones.

Para evaluar estos comportamientos se implementaron dos diseños experimentales, que se muestran en la figura 4.14 (a-b)

La Figura 4.14 (a) representa el diseño experimental para la toma de muestras de resistencia eléctrica en función de los cambios de temperatura y (b) el diseño experimental para la toma de muestras de resistencia eléctrica en función de un campo magnético variable.

El diseño experimental para la toma de muestras en función de la temperatura requirió la construcción de un horno con una parte de calentamiento y otra parte de refrigeración. La descripción de la construcción del horno se describe a continuación.

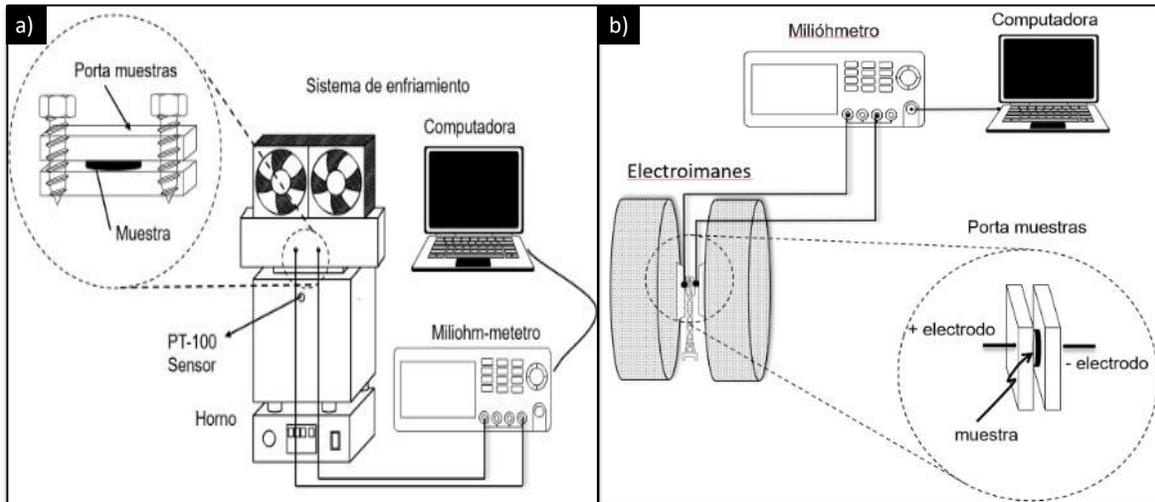


Figura 4.14 Diseño experimental para pruebas de resistencia eléctrica en función de la temperatura y campo magnético.

El sistema de temperatura para las pruebas de resistividad se realizó por partes, primero el control de altas temperaturas mediante el siguiente modelo:

- Control PID para alta temperatura

Un controlador o regulador PID es un dispositivo que permite controlar un sistema en lazo cerrado para que alcance el estado de salida deseado. El controlador PID está compuesto de tres elementos que proporcionan una acción Proporcional, Integral y Derivativa. Estas tres acciones son las que dan nombre al controlador PID, el circuito que describe esto es el que se muestra en la Figura 4.15.

Se realizaron cálculos de acuerdo a los parámetros de la fuente de calentamiento para obtener los valores óptimos de los parámetros PID para el sistema.

$$\text{Prop} = 1.5 * P_o$$

$$\text{Intg} = 10000 / t$$

$$d\text{Eri} = t / 8$$

$$t\text{cl} = t / 4$$

Los valores óptimos del control fueron los siguientes:

$P = 1000$

$I = 1000$

$D = 1060$

$A_r = 10$

$r = 2$

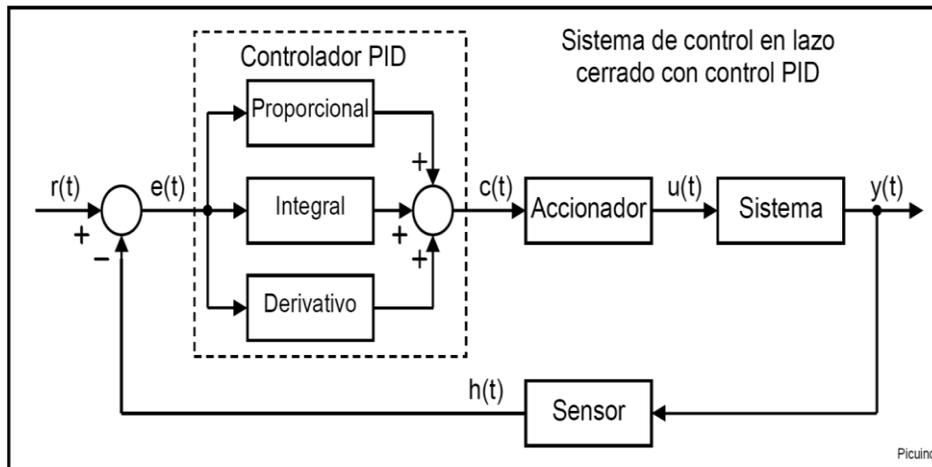


Figura 4.15 Circuito de control PID.

Se realizaron curvas de calibración como se observa en la Figura 4.16

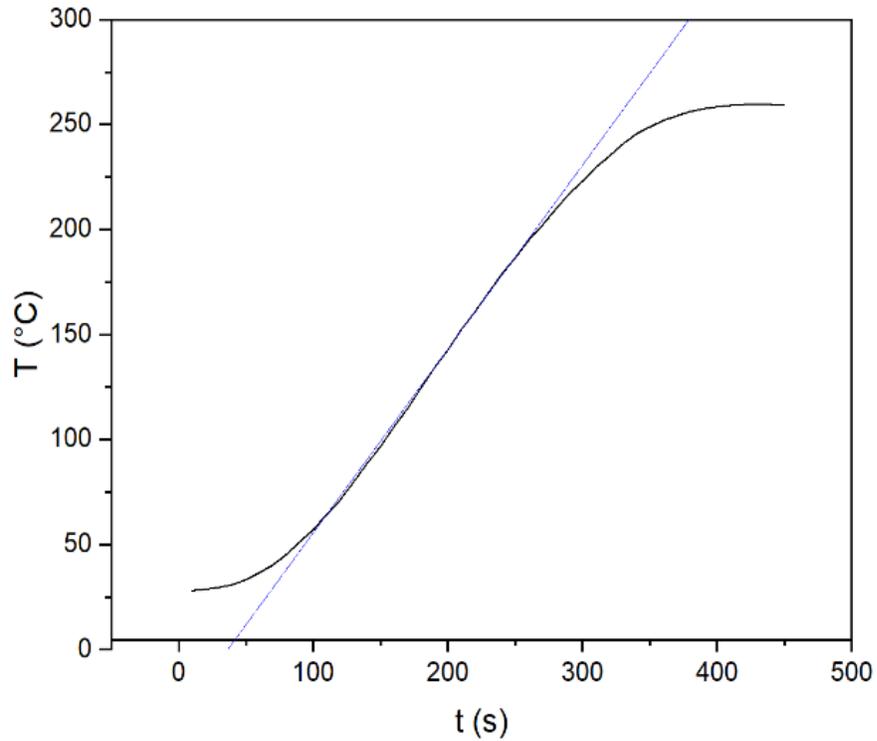


Figura 4.16 Curvas de calibración para el control de altas temperaturas.

- Fabricación del Horno

Después de obtener un escalón de temperatura adecuado con los valores de PID obtenidos, se procedió a la fabricación del dispositivo completo, que se muestra en la Figura 4.17

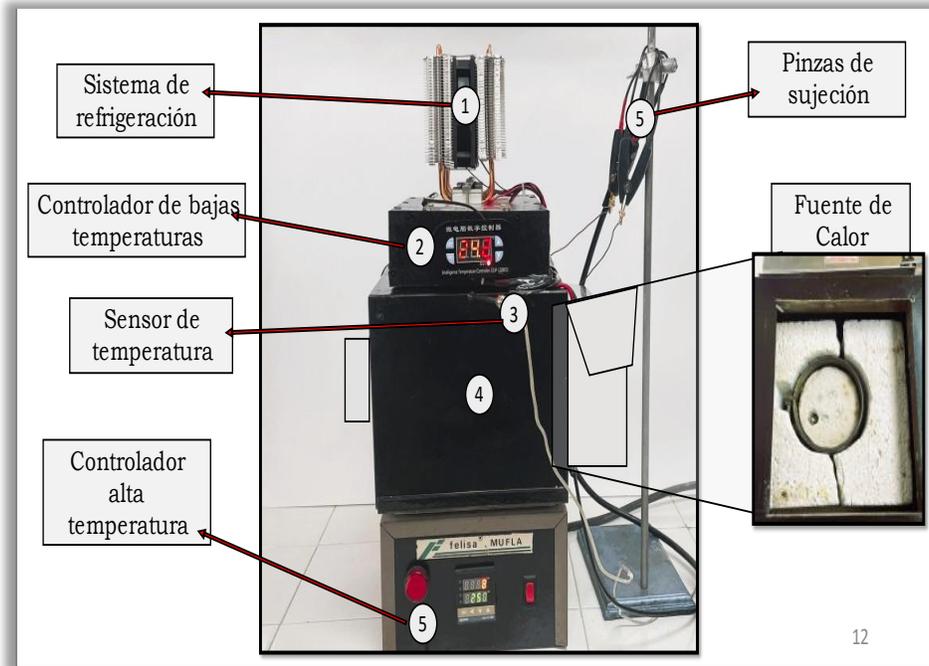


Figura 4.17 Partes de horno fabricado para la realización de pruebas eléctricas.

El rango de temperaturas que se alcanzó con este sistema fue desde los 278 K hasta los 450 K, lo que nos permite observar el comportamiento de las muestras en un amplio rango.

4.5.1 Resistencia eléctrica en Función de la Temperatura

La Figura 4.18 muestra el comportamiento de la resistencia eléctrica frente a una variación de la temperatura en un rango de 280 a 450 K, para todas las muestras cerámicas con diferente nivel de dopaje.

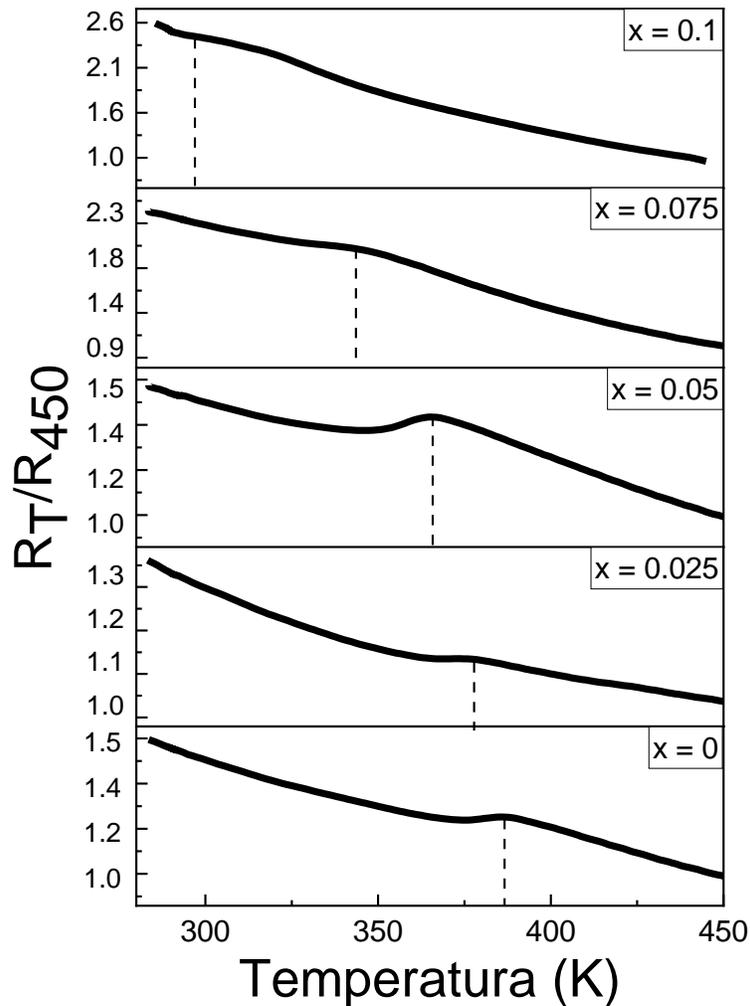


Figura 4.18 Valor adimensional de la resistencia total con respecto a la resistencia a una temperatura de 450 K, en función de la variación de la temperatura.

Como se observa en la figura 4.18 al incrementar el contenido de Co se produce un incremento en la resistencia del material a temperatura ambiente, el valor en el eje y, es un valor adimensional después de normalizar los valores de resistencia total con respecto al valor de resistencia de la muestra a 450 K, que es la temperatura más alta del ensayo.

Todas las muestras presentan un comportamiento de un material semiconductor, a altas temperaturas se comportan como un material aislante y conforme se incrementa la temperatura, presentan un comportamiento metálico, es decir la resistencia disminuye, también se observa un cambio de la pendiente en la curva

de resistencia, esto se atribuye a la temperatura de transición metal-aislante (T_{I-M}), esta temperatura se observa que en comparación con la muestra sin dopaje, disminuyó hacia temperatura ambiente.

Las interacciones magnéticas de doble intercambio fueron frustradas por las interacciones de super intercambio antiferromagnéticas provocaron la disminución en la temperatura de transición metal-aislante hacia temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. La tabla 4.3 muestra las T_{I-M} registradas.

Tabla 4.3 Valores de T_{I-M} obtenidos de acuerdo con el contenido de cobalto.

Contenido de Co (mol)	T_{I-M} (K)
x = 0	385
x = 0.025	370
x = 0.05	360
x = 0.75	340
x = 0.1	298

Los valores obtenidos en esta prueba se utilizaron para calcular el coeficiente de temperatura a la resistencia (TCR), este valor caracteriza la sensibilidad de la resistencia al cambio de temperatura.

La fórmula utilizada para realizar estos cálculos es la siguiente:

$$\left[\frac{dR}{dT} \ln R \right] \cdot 100\% \quad (3)$$

Donde $\frac{dR}{dT}$ es la derivada de la resistencia con respecto a la temperatura y R es la resistencia del material.

La Figura 4.19 muestra los porcentajes de TCR obtenidos en función de la temperatura. Como se observa, el valor de TCR para la muestra sin dopaje de 2.18 % es congruente con publicaciones de diferentes autores que han caracterizado esta composición [40]. A medida que se incrementa el contenido de cobalto este porcentaje aumenta, y la temperatura de pico (T_p) se desplaza junto con la T_{I-M} hacia temperatura ambiente (300 K).

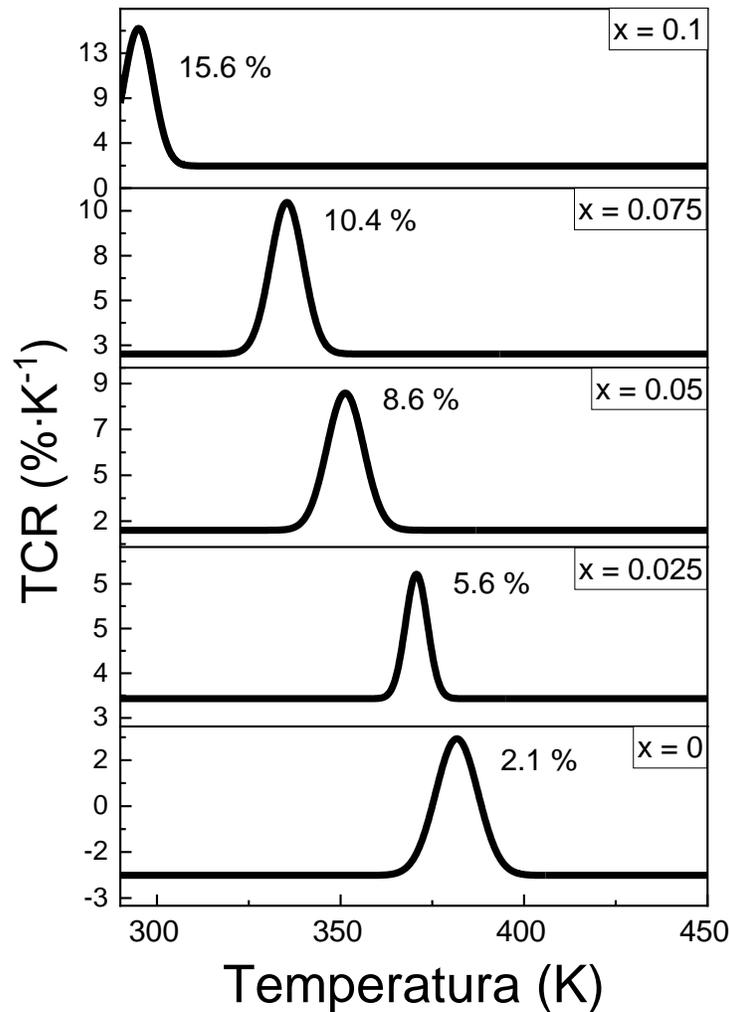


Figura 4.19 Valores de TCR obtenidos para las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.

El porcentaje máximo obtenido para las muestras cerámicas de este trabajo de investigación es de 15.6 % para la muestra con mayor contenido de cobalto ($x = 0.1$), superando el 9% necesario para su aplicación, con un T_p de 298 K, haciendo de este un material prometedor para aplicaciones como termistor en un bolómetro.

4.5.2 Resistencia eléctrica en Función del Campo Magnético

La resistencia en función del campo magnético variable se muestra en las Figuras 4.20 y 4.21 este estudio se realizó para evaluar si la resistencia eléctrica se veía afectada por otro factor externo además de la temperatura, esto se conoce como magnetorresistencia.

El comportamiento de resistencia se midió en función de dos direcciones de aplicación del campo magnético, uno de forma paralela al campo eléctrico y el otro de manera perpendicular al campo, como se muestra a continuación.

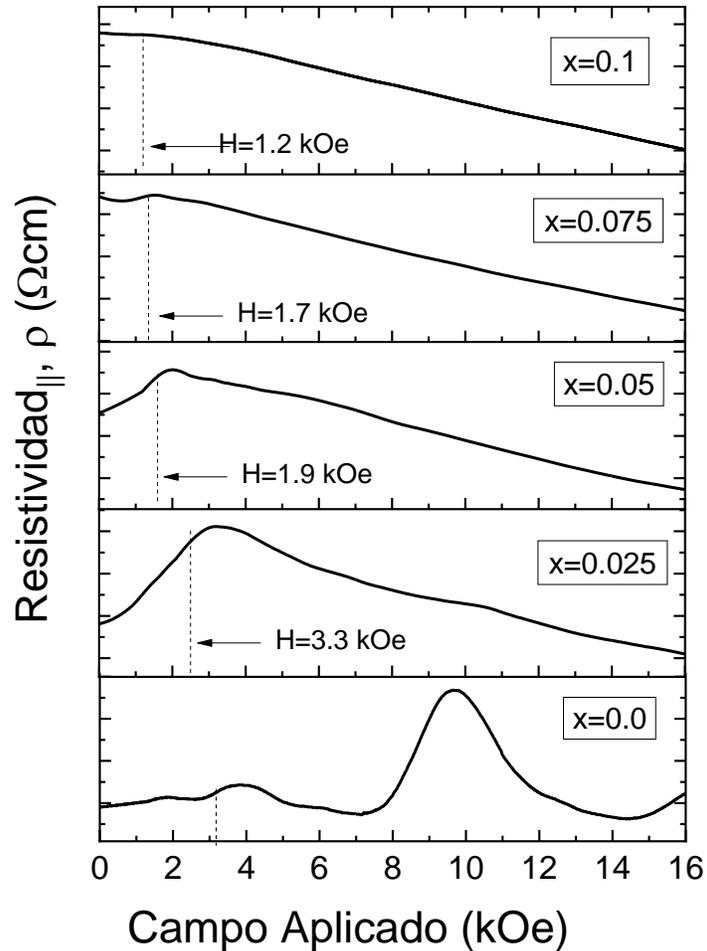


Figura 4.20 Resistencia eléctrica con un campo magnético externo aplicado en dirección paralela al campo eléctrico para las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.

Como se puede observar en las figuras el valor de la resistencia cambió en función de la dirección del campo magnético externo aplicado, este fenómeno se conoce como anisotropía magnética.

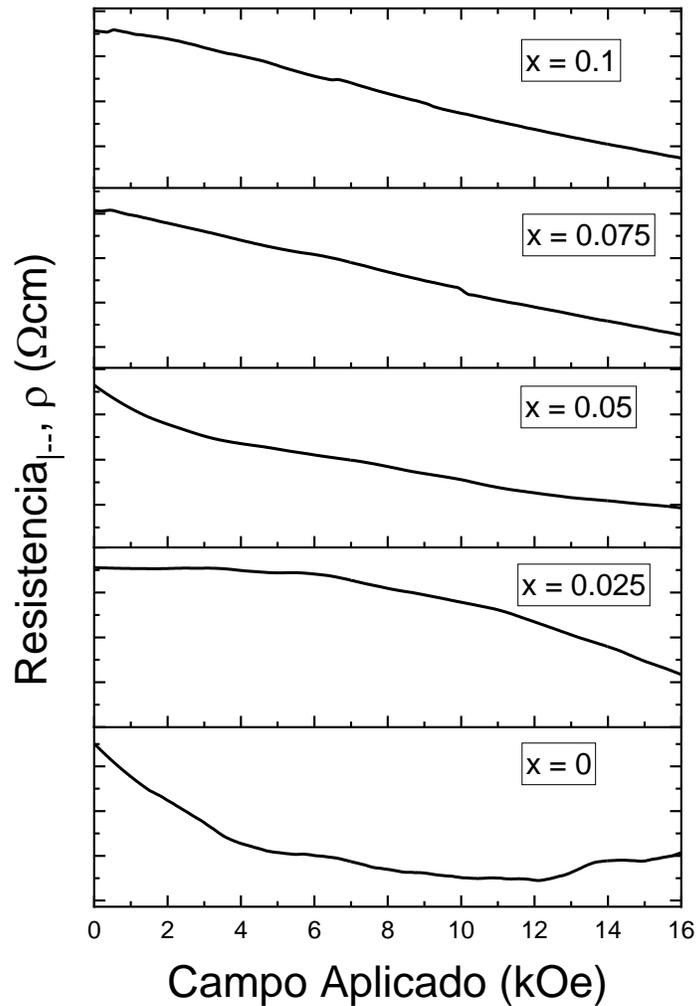


Figura 4.21 Resistencia eléctrica con un campo magnético externo aplicado en dirección perpendicular al campo eléctrico para las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.

La anisotropía magnética es la no homogeneidad de las propiedades magnéticas al ser medidas en diferentes direcciones del espacio, en estos materiales se atribuye a la direccionalidad de algunos planos cristalinos de lo que se habló en la sección de estructura cristalina, provocando un mayor desorden al contemplado por la introducción de Co en la estructura.

Teniendo en cuenta esto, el valor de la magnetorresistencia refleja la sensibilidad de una muestra al campo magnético, un valor elevado es ventajoso para la fabricación de sensores magnéticos, y se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$MR = \frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_0} \times 100 \quad (4)$$

Donde ρ_0 es la resistencia obtenida a un campo 0 y ρ_H la resistencia a diferentes campos magnéticos.

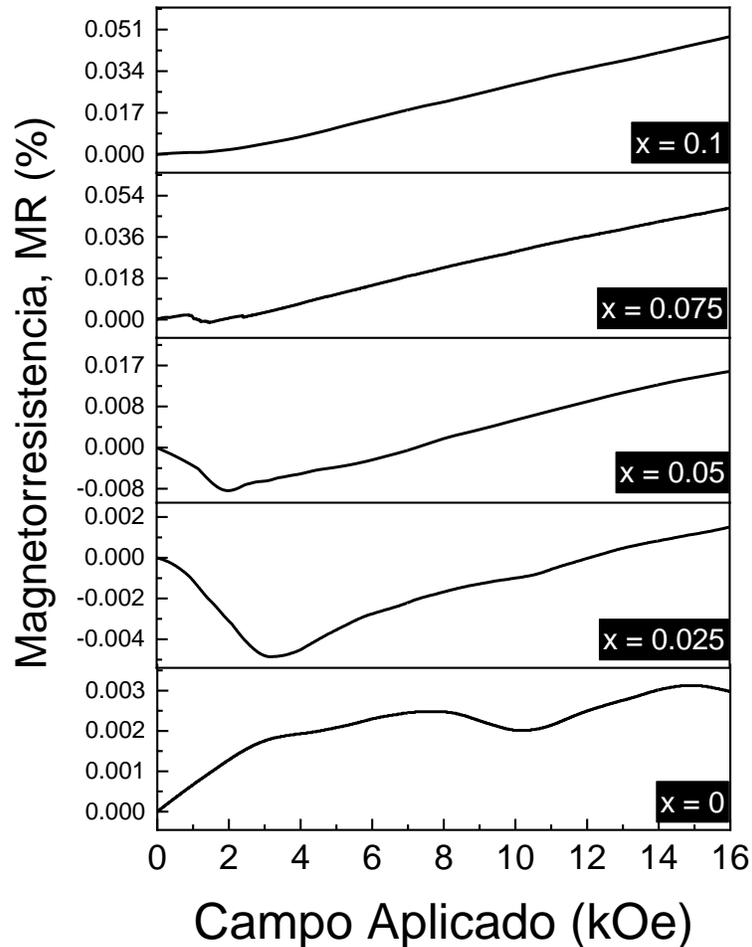


Figura 4.22 Valores de MR obtenidos para las muestras LSMCO en proporciones de 0 a 0.1 con incremento de 0.025.

Como se observa en la figura hay un incremento en la magnetorresistencia del material con el incremento en el nivel de dopaje de 0.0029 a 0.0469 para la muestra $x = 0$ y $x = 0.1$ respectivamente. Esto se puede atribuir al tamaño de los granos que se presentan por la adición de cobalto, y la dispersión de electrones que esto provoca, aunado a ello al aplicar un campo magnético se observa que para la muestra $x = 0$ permanece constante en cambio para las muestras con diferentes niveles de dopaje al aumentar en el campo se observa un aumento de magnetorresistencia debido a que el cobalto en la estructura provoca un desorden reticular y al mismo tiempo provoca una competencia en las interacciones magnéticas como se ha mencionado anteriormente.

Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente las manganitas de lantano-estroncio dopadas con cobalto en diferentes proporciones de $0 < x < 0.1$, el cobalto no propició un cambio de estructura, sino que mantuvo la fase romboédrica con grupo espacial $R-3c$ para todas las composiciones. Se presentó un ligero desplazamiento del pico principal de la estructura atribuido a la diferencia de radios iónicos lo que indica que la celda se está contrayendo.

Debido al tratamiento térmico los compuestos presentaron una mayor densidad, misma que se reflejó en las imágenes de MEB en las que se puede apreciar una nula porosidad y un aumento en el tamaño del grano. El análisis de EDS permitió confirmar la pureza de las muestras y el porcentaje de dopaje de Cobalto.

Todas las muestras presentaron un comportamiento ferromagnético con una disminución en la magnetización específica, esto atribuido a dos factores, el debilitamiento de la interacción de doble intercambio y a la disminución de su temperatura de Curie hacía temperatura ambiente.

La temperatura de Curie de las muestras disminuyó de 385 K hasta los 300 K debido a las complejas interacciones entre $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ y $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ de super intercambio antiferromagnéticas que superaron las interacciones de doble intercambio ferromagnéticas presentes en la manganita.

La adición de Co en la estructura provocó un aumento en la resistencia del material, esto se debe a que el mecanismo de conducción en la manganita de Lantano-estroncio es el transporte electrónico, al verse suprimido, esto provocó un cambio en su comportamiento.

Se obtuvo un porcentaje de TCR máximo de 15.6 % con una temperatura de trabajo justo a temperatura ambiente, lo que hace al material un buen candidato como termistor y facilita su aplicación en un bolómetro.

Bibliografía

- [1] M.C. Linn, Technology and science education: Starting points, research programs, and trends, *Int J Sci Educ.*, 25, (2003), 727–758. <https://doi.org/10.1080/09500690305017>.
- [2] J.R. Stetter, W.R. Penrose, S. Yao, Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS, *J Electrochem Soc.*, 150, (2003) S11. <https://doi.org/10.1149/1.1539051>.
- [3] L. Vergara Herrero, (2000), Fabricación y caracterización de bolómetros de Si:Ge:O utilizando técnicas de micromecanizado del silicio, *Tecnología Electrónica*, Archivo digital UPM. Recuperado de: <https://oa.upm.es/473/>.
- [4] G.M. Gouda, C.L. Nagendra, Structural and electrical properties of mixed oxides of manganese and vanadium: A new semiconductor oxide thermistor material, *Sens Actuators A Phys.*, 155, (2009), 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2009.08.022>.
- [5] K. Lewetegn Damena, Investigation of Thermal, Structural and Electrical Properties of LaMnO_δ , *American Journal of Nanosciences*, 5, (2019), 48. <https://doi.org/10.11648/j.ajn.20190504.14>.
- [6] S. Daengsakul, C. Mongkolkachit, C. Thomas, S. Siri, I. Thomas, V. Amornkitbamrung, S. Maensiri, A simple thermal decomposition synthesis, magnetic properties, and cytotoxicity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles, *Appl Phys A Mater Sci Process*, 96, (2009), 691–699. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5151-0>.
- [7] Y. Li, P. Yu, X. Wang, F. Ling, H. Zhang, Q. Chen, Effect of the calcination temperature on temperature coefficient of resistance and magnetoresistance of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ polycrystalline ceramics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 170, (2022), 110922. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110922>.
- [8] G. Venkataiah, V. Prasad, P. Venugopal Reddy, Influence of A-site cation mismatch on structural, magnetic and electrical properties of lanthanum manganites, *J Alloys Compd.*, 429, (2007), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.081>.
- [9] J.B. Yang, M.S. Kim, T.F. Creel, H. Zhao, X.G. Chen, W.B. Yelon, W.J. James, Structural, Magnetic and Transport Properties of B-Site Substituted Perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Perovskite Materials - Synthesis, Characterization, Properties, and Applications*, Chapter 8, (2016), 261-280). <https://doi.org/10.5772/61770>.
- [10] N. Kallel, J. Dhahri, S. Zemni, E. Dhahri, M. Oumezzine, M. Ghedira, H. Vincent, Effect of Cr Doping in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ with $0 < x < 0.5$, *Phys. Solid State*, 184(2), (2001), 319-325. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200104\)184:2<3319](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200104)184:2<3319).

- [11] K. Yan, L. Shen, R. Fan, N. Bao, Tailoring the electromagnetic properties of perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ceramics by Co doping, *J Mater Sci.*, 56, (2021), 10183–10190. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05813-5>.
- [12] G.H. Jonker, Magnetic compounds with perovskite structure iv conducting and non-conducting compounds, *Physica*, 22, (1956), 707-722. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(56\)90023-4](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(56)90023-4).
- [13] G.H. Jonker, J.H. Van Santen, Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica*, 16(3), (1950), 337-349. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(50\)90033-4](https://doi.org/10.1016/0031-8914(50)90033-4).
- [14] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B. Shraiman, Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett*, 74, (1995), 5144. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.5144>.
- [15] K. Navin, R. Kurchania, A comparative study of the structural, magnetic transport and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ synthesized by different chemical routes, *Appl Phys A Mater Sci Process*, 126, (2020), 100. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3269-2>.
- [16] H. Zhao, X.G. Chen, J.Z. Wei, H.L. Du, J.Z. Han, C.S. Wang, S.Q. Liu, Y. Zhang, Y.C. Yang, A. Franz, D. Többens, J.B. Yang, Competing Magnetic Interactions in Co-Doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, *IEEE Trans Magn.*, 51, (2s015), 1-5. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2015.2443154>.
- [17] J. A. Olarte, Stress effects $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ manganites ($0 \leq x \leq 0.5$), *Revista vision electronica*, 6(1), (2011), 37-42. <https://doi.org/10.14483/22484728.3745>.
- [18] X.G. Chen, J.B. Fu, C. Yun, H. Zhao, Y.B. Yang, H.L. Du, J.Z. Han, C.S. Wang, S.Q. Liu, Y. Zhang, Y.C. Yang, J.B. Yang, Magnetic and transport properties of cobalt doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, *J Appl Phys.*, 116(10), (2014), 103907. <https://doi.org/10.1063/1.4894713>.
- [19] L.T.T. Ngan, N.T. Dang, N.X. Phuc, L.V. Bau, N.V. Dang, D.H. Manh, P.H. Nam, L.H. Nguyen, P.T. Phong, Magnetic and transport behaviors of Co substitution in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite, *J Alloys Compd*, vol. 911, (2022), 164967, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164967>.
- [20] N.X. Phuc, L. V Bau, N. V Khiem, L.H. Son, D.N.H. Nam, Magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ -No double exchange between Mn and Co, *Phys. B Condens. Matter.*, 327, (2003), 177-182. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01721-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01721-0).
- [21] K. Navin, O. Subohi, R.J. Ball, R. Kurchania, Role of Fe ($x = 0-0.15$) Substitution on Structural, Magnetic, and Transport Properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

System, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 10, (2021), 071009.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac10b5>.

- [22] N. Chau, P. Quang Niem, H. Nam Nhat, N. Hoang Luong, N. Duc Tho, Influence of Cu substitution for Mn on the structure, magnetic, magnetocaloric and magnetoresistance properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites, *Physica B: Condensed Matter*, 237, (2003), 214-217. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01731-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01731-3).
- [23] Y. Li, Y. Li, J. Li, C. Wang, Q. Chen, H. Zhang, Effect of Fe substitution on temperature coefficient of resistance and magnetoresistance of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ polycrystalline ceramics, *Ceram Int.*, 48, (2022), 8169–8176. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.019>.
- [24] Y. Li, J. Li, Q. Chen, H. Zhang, X. Liu, Q. Chen, Enhanced temperature coefficient of resistance and magnetoresistance of Co-doped $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ polycrystalline ceramics, *Ceram Int.*, 48, (2022), 407–414. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.116>.
- [25] Universidad de Alcalá, (2010), Determinación estructural de compuestos inorgánicos, Magnetismo, Lic. En Química. Recuperado de: <https://es.slideshare.net/tango67/magnetismo-3879273>.
- [26] R. S. Drago, (1992), “Physical Methods in Chemistry”, W. B. Saunders Co. Philadelphia, 1977, 60 páginas.
- [27] M. A. Rodríguez Pozueta, (2015), Aislantes y conductores utilizados en las máquinas eléctricas, Universidad de Cantabria, Departamento de ingeniería eléctrica y energética. Recuperado de: <http://personales.unican.es/rodrigma/primer/publicaciones.htm>.
- [28] P. G. Hewitt, (2007), Física Conceptual, Addison Wesley Longman, Décima edición, México.
- [29] D. R. Askeland, W.J. Wright, (2007), Ciencia e ingeniería de materiales, D.F.: Cengage Learning, (7a ed.--), México.
- [30] R. L. Boylestad, (2009), Electrónica: Teoría de circuitos y dispositivos electrónicos, (10ª edición), Pearson Educación.
- [31] F.G. Santomauro, J. Grilj, L. Mewes, G. Nedelcu, S. Yakunin, T. Rossi, G. Capano, A. Al Haddad, J. Budarz, D. Kinschel, D.S. Ferreira, G. Rossi, M.G. Tovar, D. Grolimund, V. Samson, M. Nachtegaal, G. Smolentsev, M. V. Kovalenko, M. Chergui, Localized holes and delocalized electrons in photoexcited inorganic perovskites: Watching each atomic actor by picosecond X-ray absorption spectroscopy, *Structural Dynamics*, 4, (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4971999>.

- [32] S. Mexicana De Física, A.C. México Hernández, E.; Sagredo, V.; Delgado, E. Hernández, V. Sagredo, G.E. Delgado, Synthesis and magnetic characterization of LaMnO₃ nanoparticles Synthesis and magnetic characterization of LaMnO₃ nanoparticles, (2015), 166-169. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57038074003>.
- [33] A. S. Chaves, Influence of the ionic radii on the transition temperature of tilted perovskites, Revista Brasileira de Física, vol. 9, (1979), 159-166.
- [34] K. Seeger, (2004), Semiconductor physics: An introduction, Springer, 9th Edition, (1994).
- [35] G. E. Rodgers, (1995), Química Inorgánica: Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva, McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A,
- [36]. T. N. Y. Taur, (2009), Fundamentals of modern VLSI devices, Cambridge University Press, (2^a edición).
- [37] A. Serna, F. Ros, J.C. Rico, (2010), Guía práctica de sensores, Creaciones copyright SL.
- [38] M.I. Hollister, Instrument: an application of large-format superconducting bolometer arrays for submillimetre astronomy, Physics thesis and dissertation collection, (2009). <https://www.researchgate.net/publication/260928438>.
- [39] A.C Solé, (2005), Principios básicos de la medición sin contacto, Instrumentación industrial. Marcombo.
- [40] S. Liu, B. Guillet, A. Aryan, C. Adamo, C. Fur, J.M. Routoure, F. Lemarié, D.G. Schlom, L. Méchin, La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ suspended microbridges for uncooled bolometers made using reactive ion etching of the silicon substrates, Microelectron Eng, vol. 111, (2013), 101–104. <http://doi:10.1016/j.mee.2013.02.024>.