



Optimización de propiedades en materiales avanzados

Quím. Mariano Romero Olivera

Centro NanoMat/CryssMat Lab/Grupo de Física – DETEMA
Facultad de Química – UdelaR

Tesis de Doctorado en Química
Facultad de Química – Universidad de la República.
Montevideo, Uruguay.

Prof. Dr. Helena Pardo, Tutor
Prof. Dr. Ricardo Faccio, Co-Tutor
Prof. Dr. Álvaro Mombrú, Tutor académico.

Agradecimientos:

A mi familia, por guiar cada uno de los pasos de mi vida, por su amor y apoyo incondicional. A mis amigos y compañeros de trabajo, por compartir el día a día y aprender mutuamente de nuestras vivencias. A Camila, mi compañera de todas las horas, por ser mi soporte de todos los días, por su luz inspiradora. A mi profesor de Química de secundaria, gran responsable en la elección de este camino asombroso que disfruto recorrer diariamente, Prof. José Gil.

A mis tutores de tesis Prof. Dr. Álvaro Mombrú, Prof. Dra. Helena Pardo y Prof. Dr. Ricardo Faccio. A Álvaro, por acercarme la idea original de este trabajo, la cual ha provocado en mí una fascinación que nunca imaginé, por facilitarme en todo momento la realización de instancias de capacitación e investigación en el exterior, por darme mis primeras herramientas en la preparación de materiales por el método sol-gel y en el refinamiento estructural por el método de Rietveld, por su colaboración con el ajuste de datos de espectroscopía Mössbauer, por su apoyo en la redacción de cada reporte, por los consejos de todos los días, por confiar en este trabajo desde todo momento. A Helena, por iniciarme y guiarme en mis primeros pasos en el laboratorio, por hacer siempre lo imposible para que nunca faltase material para trabajar, por su asesoramiento en mis primeras síntesis por el método cerámico, por su apoyo frente a las dificultades que se fueron presentando en el transcurso de este trabajo de tesis, por su ayuda en la articulación de medidas en el exterior de propiedades magnéticas, por sus consejos y apoyo desde el comienzo. A Ricardo, por el apoyo de todos los días, por estar siempre disponible para consultas, por asesorarme en las técnicas de espectroscopía Raman confocal y dispersión de rayos X a ángulo bajo, por ayudarme con la simulación teórica de éste y otros trabajos, por permitirme realizar mi primera instancia de investigación en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron de Campinas, por darme la posibilidad de realizar una instancia de investigación en el laboratorio de filmes finos e superficies de la Universidad Federal de Santa Catarina (UFSC), sin la cual gran parte de este trabajo no hubiese sido posible.

A Prof. Dr. André Pasa, por permitirme realizar en dos oportunidades, instancias de investigación tanto en las instalaciones del Laboratorio de Filmes Finos e Superficies y el Laboratorio Central de Microscopía Electrónica de la Universidad Federal de Santa

Catarina (UFSC). A Dr. Milton Tumelero, por su ayuda invaluable en la caracterización de las propiedades eléctricas y magnéticas, por su aporte en la discusión de resultados y por sobre todo, por ser un buen compañero, tanto dentro como fuera del laboratorio. A Dra. Cristiani Campos Plá Cid, por su colaboración en la caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y barrido en las instalaciones del Laboratorio Central de Microscopía electrónica de la UFSC. A Prof. Dr. Javier Martínez, por su colaboración en la realización de medidas por espectroscopía Mössbauer en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de La Plata. A Prof. Dr. Leopoldo Suescun, por ayudarme con refinamientos estructurales y por compartir una instancia en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron. A Jorge Castiglioni por su colaboración con estudios de termogravimetría y al laboratorio de Química Inorgánica por permitirme realizar preparados de muestras para el análisis por espectroscopía FT-IR. A mis amigos y compañeros de trabajo; Benjamín Montenegro, por su colaboración con simulaciones teóricas y Santiago Vázquez, por su colaboración con simulaciones teóricas y estudios por espectroscopía de impedancia electroquímica. A mis amigos y compañeros del grupo de Física con quienes tengo el inmenso placer de compartir el día a día; Luciana Fernández, Ignacio Laborda, Sebastián Píriz, Sebastián Davyt, Rúben Behak, Fernando Pignanelli, Dominique Mombrú, Ricardo Leone y Virginia Veneziano. A mis antiguos y actuales amigos y compañeros de laboratorio en el centro NanoMat y en el polo tecnológico de Pando; Gabriel García, Analía Mir, Selva Cora, Magdalena Irazoqui, Mauricio Argimón, Pablo Miranda, Victoria Sambarino, Lucila Pírez, Analía Castro, Luciana Pereira, Nicole Lecot y Patricia Zimet.

A la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII), por la financiación de mi beca de maestría ANII-POS-2011-1-3686 y beca de doctorado ANII-POSNAC-2013-1-11169. Adicionalmente, por el apoyo financiero mediante el proyecto ANII-FCE-3-2013-1-100623. Por otra parte, se agradece el apoyo financiero mediante el proyecto de cooperación CAPES-UdelaR que me permitió realizar una pasantía de investigación en la Universidad Federal de Santa Catarina. A la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) por su apoyo financiero en proyectos de investigación paralelos a este trabajo de tesis y al Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA) por su apoyo en la participación y divulgación de este trabajo en eventos. Al Centro Interdisciplinario de Nanotecnología, Química y Física de Materiales (CINQuiFiMa) por su apoyo financiero durante el transcurso de este trabajo de tesis.

Resumen

En este trabajo de tesis se llevó a cabo la preparación y caracterización de nanocompuestos de manganita en diferentes matrices poliméricas con el fin de optimizar sus propiedades de magnetotransporte.

Si bien en los últimos años se han reportado algunos trabajos similares, muchos de ellos se enfocan principalmente de forma exclusiva en el estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas. En el presente trabajo de tesis, se pretende realizar caracterizaciones de microestructura que no son usualmente aplicadas en este tipo de sistemas y que se encuentran directamente relacionadas y resultan muy útiles para entender de mejor manera las propiedades de transporte que estos materiales exhiben. Para ello, llevaremos a cabo un estudio de los diferentes sistemas mediante la técnica de dispersión de rayos X a bajo ángulo, correlacionado con estudios por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de manera de tener más información sobre el tamaño, forma y distancias de correlación entre las partículas.

A partir de estas técnicas de caracterización, se ha obtenido un mejor entendimiento respecto a la estructura, microestructura y composición química de la interfase de los nanocompuestos, quienes influyen directamente en la barrera túnel y por lo tanto en el transporte.

Adicionalmente, se realizó un estudio de nanocompuestos de polímeros conductores en régimen diluido con el fin de estudiar nuevos mecanismos de magnetotransporte intrínsecos de la fase polimérica. En relación a este último propósito, en esta tesis se presentan por primera vez estudios de formación de polarones usando espectroscopía Raman confocal en presencia de campo magnético externo que se correlacionan con los estudios de magnetotransporte. Por otra parte, en este trabajo de tesis se realizaron estudios de dispersión de rayos X a bajo ángulo, que brindan información respecto a la fractalidad de los polímeros y se pueden asociar a la dimensionalidad que afecta el transporte eléctrico en este tipo de sistemas.

Publicaciones relacionadas a esta tesis:

M. Romero; R. Faccio; H. Pardo; M.A. Tumelero; C.C. Plá Cid; A.A. Pasa; A.W. Mombrú.

Microstructure, interparticle interactions and magnetotransport of manganite-polyaniline nanocomposites.

Materials Chemistry and Physics 171 (2016) 178 – 184.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.003

M. Romero; R. Faccio; H. Pardo; M. A. Tumelero; B. Montenegro; C.C. Plá Cid; A.A. Pasa; A. W. Mombrú.

The effect of manganite nanoparticles addition on the low field magnetoresistance of polyaniline.

Journal of Materials Chemistry C 3 (2015) 12040 – 12047.

DOI: 10.1039/C5TC03083H.

M. Romero; R. Faccio; H. Pardo; M.A. Tumelero; A.A. Pasa; A.W. Mombrú.

Microstructural and magnetotransport studies of novel manganite-sebacic acid nanocomposites prepared at low temperature.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 377 (2015) 490 – 495.

DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.11.001.

M. Romero; H. Pardo; R. Faccio; M.A. Tumelero; C.C. Plá Cid; J.Castiglioni; A.A. Pasa; A.W. Mombrú.

Interphase and magnetotransport of LSMO-PMMA nanocomposites obtained by a sonochemical method.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 382 (2015) 342 – 348.

DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.02.008.

M. Romero; H. Pardo; R. Faccio; L. Suescun; S. Vázquez; I. Laborda; L. Fernández-Werner; A. Acosta; J. Castiglioni; A.W. Mombrú.

A study on the polymer precursor formation and microstructure evolution of square-shaped $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic nanoparticles.

Journal of Ceramic Science and Technology 6 (2015) 221 – 230.

DOI: 10.4416/JCST2015-00005.

M. Romero; R. Faccio; J. Martínez; H. Pardo; B. Montenegro; C.C. Plá Cid; A.A. Pasa; A.W. Mombrú.

Effect of lanthanide on the microstructure and structure of $\text{LnMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ nanoparticles with $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm}$ and Gd prepared by the polymer precursor method.

Journal of Solid State Chemistry 221(2015) 325 – 333.

DOI: 10.1016/j.jssc.2014.10.028.

Índice

Agradecimientos	3
Resumen	5
Publicaciones relacionadas a esta tesis	7
Capítulo 1 – Introducción	11
Capítulo 1.1 – Estado del arte	13
Capítulo 1.2 – Bibliografía	15
Capítulo 2 – Fundamento teórico	19
Capítulo 2.1 – El átomo aislado y su entorno	21
Capítulo 2.2 – Interacción y ordenamiento magnético	35
Capítulo 2.3 – Transporte magnético	49
Capítulo 2.4 – Bibliografía	63
Capítulo 3 – Instrumentación y métodos preparativos	65
Capítulo 3.1 – Instrumentación	67
Capítulo 3.2 – Métodos preparativos	97
Capítulo 4 – Resultados y discusión	107
Capítulo 4.1 – LSMO-SA	109
Capítulo 4.2 – LSMO-PMMA	123
Capítulo 4.3 – LSMO-PANI-I	139
Capítulo 4.4 – LSMO-PANI-II	153
Capítulo 4.5 – Bibliografía	168
Capítulo 5 – Conclusiones	173
Capítulo 5.1 – Conclusiones	175
Capítulo 5.2 – Perspectivas	176
Capítulo 5.3 – Bibliografía	177

Capítulo 1

Introducción

Contenido

1.1 – Estado del arte.

1.2 – Bibliografía

1.1 Estado del arte

La motivación de este trabajo de tesis tiene como origen la generación de nuevos conocimientos en un área de actual relevancia a nivel mundial como la ciencia de materiales nano-compósitos con aplicaciones en espintrónica. Esta área de interés se vio notablemente potenciada a partir del descubrimiento de magnetorresistencia gigante en compuestos del tipo $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln = lantánido y A = Ca, Sr), por la cual se da una variación de la resistencia eléctrica de varios órdenes de magnitud ante la aplicación de un campo magnético externo. Este fenómeno es usado para la fabricación de dispositivos de almacenamiento de información.

El origen de este fenómeno radica en la presencia de metales de transición de valencia mixta, manganeso en este caso, provocado por el dopado por huecos con elementos alcalinotérreos. Esta coexistencia propicia la aparición de doble intercambio magnético, mediado por los átomos de oxígeno. Ante la aplicación de un campo magnético se incrementa los dominios ferromagnéticos, lo que aumenta la conducción del material por disminuir considerablemente la dispersión en uno de los canales de espín de los electrones de conducción ya que pierde su peso relativo el ordenamiento antiferromagnético [1-4].

En la presencia de bordes de grana en materiales policristalinos, además de este fenómeno se suma una magnetorresistencia intergranular que depende de la orientación de las granas cerámicas. Este efecto de borde de grana en la magnetorresistencia, también conocido como magnetorresistencia extrínseca está ausente en el cristal. La característica más importante de las manganitas policristalinas está relacionada a un gran valor de magnetorresistencia a muy bajos campos magnéticos aplicados sobre un extenso rango de temperatura por debajo de la temperatura de transición aislante-metal. El mecanismo que explica el transporte magnético a través de los bordes de grana pueden ser el tunelamiento espín-polarizado o la dispersión espín-dependiente. Este efecto extrínseco que aumenta la magnetorresistencia a bajos campos en un extenso rango de temperaturas puede ser más útil para aplicaciones prácticas en interruptores magnéticos de dispositivos de almacenamiento de información.

En la actualidad, las manganitas de tierras raras nano-estructuradas con estructura perovskitas están siendo estudiadas con el fin de inducir este fenómeno peculiar de la magnetorresistencia a bajos campos aplicados (LFMR), a diferencia de los valores que

se requieren para las condiciones de magnetorresistencia colosal. El requisito más importante para racionalizar y comparar los resultados de manganitas nanocristalinas, es indudablemente la cuidadosa caracterización de los productos de síntesis. La morfología efectiva, la composición química y la distribución en el tamaño de grano afectan las propiedades fisicoquímicas de los materiales, especialmente, si han sido preparados por diferentes rutas sintéticas para obtener granos en el orden de los pocos nanómetros [5-9].

Existen algunos reportes que estudian la síntesis de nanopartículas de manganitas en función de la temperatura de calcinación que indican que la mejor respuesta de magnetorresistencia se presenta para valores altos de calcinación, en este caso 900°C. Los valores de magnetorresistencia (MR) medidos en muestras nanocristalinas de manganitas obtenidas por el método sol-gel muestran uno de los valores más altos reportados para manganitas del tipo $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ con A=metal alcalinotérreo [10]. Adicionalmente, varios intentos han sido realizados con el fin de aumentar la magnetorresistencia a bajos campos a través del control de los efectos de borde de grano preparando compósitos con fases secundarias [11-25].

Los nanocompuestos de manganitas con aplicación en el estudio de las propiedades magnéticas suelen ser de matriz polimérica aunque también se han estudiado compósitos del tipo $\text{Ln}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3:\text{Ag}$ encontrándose un aumento en la magnetorresistencia a temperatura ambiente principalmente para $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3:\text{Ag}_{0.4}$ [19]. Por otro lado, los nanocompuestos de manganitas en matrices poliméricas han mostrado un aumento en la magnetización a bajas temperaturas respecto al cerámico nanoparticulado sin agregado de polímero. Existen reportes de compósitos del tipo $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3:\text{PEG}:\text{PMMA}$ usando polietilenglicol (PEG) y polimetilmetacrilato (PMMA) que indican que el porcentaje de polímero tiene un valor óptimo en el fenómeno de magnetotransporte asociado a un valor grande de magnetorresistencia relativa. Los altos porcentajes en peso de polímero llevan a un aumento muy pronunciado de la resistividad comprometiendo las propiedades eléctricas del material. Por otro lado los compositos con matriz polimérica muy diluida no aseguran un buen grado de adhesión entre las granas [20].

Otros estudios en compósitos del tipo LSMO-PPP han demostrado que el polímero poliparafenileno (PPP) no modifica el mecanismo de conducción pero si modifica el efecto de borde de grano [25]. Por otra parte estudios realizados sobre compósitos del tipo LCMO-PPS también demuestran que el parafenilensulfuro (PPS) tampoco

reacciona con el cerámico incluso en las regiones de bordes de grano sin distorsionar la estequiometría de la fase LCMO. El aumento en el contenido de PPS provoca un corrimiento de la temperatura de transición aislante-metálico a temperaturas menores y la temperatura de Curie, que corresponde a la transición fase ferromagnética-fase paramagnética, permanece inalterada. El aumento de la magnetorresistencia a bajas temperaturas ($T < 175\text{K}$) y a bajos campos ($H = 3 \text{ kOe}$) es de 7 y 17% respecto al compuesto puro, para concentraciones de 0.10 y 0.20 % en peso del polímero, respectivamente [14].

Recientemente, se han reportado estudios sobre la preparación y caracterización de compósitos compuestos de manganitas y polímeros conductores. Existen algunos reportes basados en el estudio de la contribución en la magnetorresistencia de polímeros conductores como polianilina [26-31]. Este polímero conductor ha mostrado magnetorresistencia positiva o negativa, cuyo origen está asociado al aumento en la distancia de localización o a la interferencia en el solapamiento de las funciones de onda luego de aplicar un campo magnético, respectivamente (ver Capítulo 2.3). Estudios muy recientes han mostrado un aumento en la magnetorresistencia negativa a bajos campos aplicados en compósitos de manganita-polianilina a temperaturas altas [31], pero los mecanismos de transporte en nanocompósitos de matriz polimérica conductora aún siguen siendo motivo de estudio.

1.2 - Bibliografía

- [1] J. Hejtmánek, Z. Jiráček, J. Šebek, A. Strejček, M. Hervieu, *J. Appl. Phys.* 89, 7413 (2001).
- [2] R. Mahendiran, A. Maignan, S. Hébert, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, J. F. Mitchell, P. Schiffer, *Phys. Rev. Lett.* 89, 286602 (2002).
- [3] L.M. Fisher, A.V. Kalinov, I.F. Voloshin, N.A. Babushkina, D.I. Khomskii, Y. Zhang, T.T.M. Palstra, *Phys. Rev. B* 70, 212411 (2004).
- [4] D.S. Rana, R. Nirmala, S.K. Malik, *Europhys. Lett.* 70, 376 (2005).
- [5] A. Douy, *Int. J. Inorg. Mat.* 3 (2001) 699.
- [6] M. Muori, R. Street, P.G. Mc Cormick, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 5579.
- [7] T.A. Singanahally, M. Meiyappan, C.P. Kashinath, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2499.

- [8] Y. Lee Y, F. Sapiña, E. Martínez-Tamayo, J.V. Folgado, R. Ibañez, D. Beltrán, F. Lloret, A. Segura, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1905.
- [9] M.R. Cesário, D.A. Macedo, R.M.P.B. Oliveira, P.M. Pimentel, R.L. Moreira, D.M.A. Melo, *Journal of Ceramic Processing Research.* 12 (2011) 102-105.
- [10] L.I. Balcells, A.E. Carrillo, B. Martínez, J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 4014.
- [11] S. Gupta, R. Ranjit, C. Mitra, P. Raychaudhury, R. Pinto, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 362.
- [12] Z.C. Xia, S.L. Yuan, W. Feng, L.J. Zhang, G.H. Zhang, J. Tang, L. Liu, S. Liu, G. Peng, D.W. Niu, L. Chen, Q.H. Zheng, Z.H. Fang, C.Q. Tang, *Solid State Commun.* 128 (2003) 291.
- [13] A. Gaur, G.D. Varma, H.K. Singh, *J. Phy. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 3531.
- [14] A. Gaur, G.D. Varma, *Solid State Commun.* 139 (2006) 310.
- [15] L.W. Lei, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, H. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* 128 (2006) 70.
- [16] C.H. Yan, F. Luo, Y.H. Huang, X.H. Li, Z.M. Wang, C.-S. Liao, H.-W. Zhao, B.-G. Shen, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 7406.
- [17] Y.H. Huang, X. Chen, Z.M. Wang, C.S. Liao, C.H. Yan, H.W. Zhao, B.G. Shen, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 7773.
- [18] F. Luo, W. Song, Z.M. Wang, C.H. Yan, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1719.
- [19] J. Kumar, R.K. Singh, P.K. Siwach, H.K. Singh, R. Singh, O.N. Srivastava, *J. Magn. Magn. Mater.* 299 (2006) 155-160.
- [20] C. Artale, S. Fermepin, M. Forti, M. Latino, M. Quintero, L. Granja, J. Sacanell, G. Polla, P. Levy, *Physica B: Condensed Matter*, 404 (2009) 2760-2762.
- [21] R. Tripathi, V.P.S. Awana, H. Kishan, G.L. Bhalla, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) L89–L92.
- [22] A. Gaur, G.D. Varma, *Solid State Communications* 144 (2007) 138–143.
- [23] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, N.P. Ong, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 2041.
- [24] A. Gupta, J.Z. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 24.
- [25] L.K. Gil, E. Baca, O. Morán, C. Quinayas, G. Bolaños, *Phys B* 403 (2008) 1813–1818.
- [26] Y. Long, K. Huang, J. Yuan, D. Han, L. Niu, Z. Chen, C. Gu, A. Jin and J. L. Duvail, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 162113.

- [27] H. Gu, J. Guo, X. Yan, H. Wei, X. Zhang, J. Liu, Y. Huang, S. Wei and Z. Guo, *Polymer* 55 (2014) 4405-4419.
- [28] B. Qiu, J. Guo, Y. Wang, X. Wei, Q. Wang, D. Sun, M. A. Khan, D. P. Young, R. O'Connor, X. Huang, X. Zhang, B. L. Weeks, S. Wei and Z. Guo, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 3989.
- [29] G. D. Prasanna, H. S. Jayanna and V. Prasad, *J. Appl. Poly. Sci.* 120 (2011) 2856–2862.
- [30] H. Gu, Y. Huang, X. Zhang, Q. Wang, J. Zhu, L. Shao, N. Haldolaarachchige, D. P. Young, S. Wei, Z. Guo, *Polymer* 53 (2012) 801-809.
- [31] K. Gupta, P. C. Jana, A. K. Meikap and T. K. Nath, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 073704.

Capítulo 2

Fundamento teórico.

Contenido

2.1 El átomo aislado y su entorno.

2.2 Interacción y ordenamiento magnético.

2.3 Transporte magnético.

2.4 Bibliografía

2.1 El átomo aislado y su entorno

2.1.1 El estado basal del átomo aislado

Un átomo típico no contiene un solo electrón sino muchos. En muchos casos, éstos estarán en una capa llena que no contiene momento angular pero en otros casos pueden encontrarse en una capa semi-llena dando momento angular o de espín distinto de cero. El momento angular orbital (L) y el momento angular de espín (S) pueden interactuar mediante interacciones espín-órbita dando un momento angular total (J) definido por la suma vectorial de ambos, dada por la siguiente expresión:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

En un átomo, todos los momentos angulares de espín de los electrones en una capa semi-llena pueden combinarse al igual que los momentos angulares de orbital y a su vez pueden combinarse entre sí en $(2L+1)(2S+1)$ diferentes maneras. Tanto L como S no se conservan separadamente debido a interacciones espín-orbita pero sí lo hace el momento angular total (J).

Estas diferentes configuraciones cuestan diferentes cantidades energéticas debido a la alteración de la parte espacial de la función de onda y de la repulsión electrostática entre los electrones. La combinación de los números cuánticos de momento angular que minimizan la energía puede ser estimada con las reglas de Hund. Estas tres reglas empíricas se listan a continuación en orden de importancia de manera que primero se satisface la primera, luego la segunda y así sucesivamente.

1_ Se deben arreglar las funciones de onda de los electrones para maximizar S. De esta manera se minimiza la energía de Coulomb de repulsión debido al principio de exclusión de Pauli que previene electrones con espín paralelo en el mismo lugar.

2_ Dada la función de onda determinada en el paso anterior se procede a maximizar L. Esto también implica minimizar la energía de Coulomb y puede imaginarse desde el punto de vista que electrones rotando en la misma dirección se pueden evitar de manera más eficiente.

3_Finalmente se encuentra el valor de J de la siguiente manera:

$J=|L-S|$ si la capa está menos ocupada que semi-llena

$J=|L+S|$ si la capa está más ocupada que semi-llena

Esta tercer regla se desprende de la minimización de la energía espín-orbita.

Una vez encontrados los valores de S, L y J la forma de resumir la notación del estado basal del átomo es mediante la simbología:

$$^{2S+1}L_J \text{ siendo } L=S, P, D, F, G, H\dots$$

La aplicación de las reglas de Hund para predecir el estado fundamental funciona muy bien para correlacionar valores teóricos y experimentales de los momentos magnéticos de los iones 4f.

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B g J [J(J+1)]^{1/2} \quad \text{donde } g = 3/2 + [S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1)$$

siendo g el factor de Landé, que en el caso particular de $L = 0$, su valor es $g = 2$. Si bien existe alguna excepción para los iones Sm y Eu debida a la proximidad en la energía de sus estados fundamentales, existe una correlación aún más pobre entre el momento magnético efectivo teórico y el experimental de los iones 3d. Este efecto se debe básicamente al desdoblamiento por campo cristalino y no se observa en los iones 4f porque estos orbitales parcialmente ocupados se encuentran en el interior, por debajo de los orbitales 5s y 5p.

En el caso de los iones 3d, los orbitales se encuentran en un lugar más externo y la energía del entorno cristalino pasa a tener más preponderancia frente al acoplamiento espín-órbita. Este efecto se conoce comúnmente como “aplacado de orbital” del inglés “orbital quenching” en el cual se puede asumir que $L=0$ para poder aplicar la regla de Hund y calcular el momento magnético efectivo de la siguiente manera:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B g J [S(S+1)]^{1/2}$$

donde se desprecia la interacción espín-órbita y el momento angular total queda representado únicamente por el momento angular de espín (S) [1,2].

Las consecuencias de este efecto y de los efectos de campo cristalino que afectan un átomo aislado se detalla en el capítulo 2.1.3.

2.1.2 El átomo aislado en presencia de campo magnético

La energía del espín de un electrón en presencia de un campo magnético paralelo a la dirección z tiene la siguiente expresión:

$$E = g\mu_B B m_s \quad \text{donde } g = 2 \text{ y } m_s = \pm 1/2$$

En condiciones de linealidad, es decir, cuando no se presenta ordenamiento magnético remanente al retirarse un campo magnético externo -típicamente en diamagnetismo y paramagnetismo-, se define la susceptibilidad magnética como una magnitud adimensional mediante la siguiente expresión:

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

donde \vec{M} es la magnetización por unidad de volumen y \vec{H} es el campo magnético externo aplicado.

En una sustancia diamagnética, típicamente caracterizada por la ausencia de electrones desapareados, el campo magnético externo induce un momento magnético que se opone a dicho campo. Considerando un corrimiento de primer orden y átomos de simetría esférica, la susceptibilidad diamagnética tiene la siguiente expresión:

$$\chi = -\frac{N \mu_0 Z e^2}{V 6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle$$

para un sólido de N átomos en un volumen V , siendo Z el número de electrones por átomo, e la carga del electrón, m_e la masa del electrón y r_i la distancia de los electrones de valencia. Esta expresión de susceptibilidad diamagnética es derivada de la teoría de

perturbación de primer orden y es prácticamente independiente de la temperatura en un amplio rango.

Por otro lado, las sustancias paramagnéticas, típicamente caracterizadas por la presencia de átomos con momento magnético provocado por la existencia de electrones desapareados, los que se encuentran diluidos en la estructura tridimensional del material, presentan una susceptibilidad positiva en presencia de un campo magnético externo en donde el momento magnético de los átomos se alinea paralelamente al mismo. En este caso, existe un momento magnético neto residente en cada átomo, fluctuante poblacionalmente en competencia con la influencia térmica, en ausencia del campo externo, si bien en el global del material el momento magnético es nulo, configurando las condiciones para ser considerado un material lineal. De cualquier manera los momentos magnéticos apuntan en diferentes direcciones en ausencia de campo, dado que no interactúan entre sí. Cuando se enciende el campo, los momentos se alinean paralelamente a la dirección de dicho campo. El momento magnético de un átomo se asocia al momento angular total (J) y si bien el aumento de un campo magnético externo tiende a alinear los espines, el aumento de la temperatura tiende a desorientarlos.

El momento magnético de un paramagneto con $J=1/2$, en función de la temperatura y del campo aplicado, suponiendo la estadística de Boltzmann y la función de partición puede calcularse utilizando la siguiente expresión:

$$\langle m_{J=1/2} \rangle = (-\mu_B e^{\mu_B/kT} + \mu_B e^{-\mu_B/kT}) / (e^{\mu_B/kT} + e^{-\mu_B/kT})$$

Donde si consideramos campos aplicados pequeños: $\mu_B \ll kT$, entonces la expresión de susceptibilidad magnética pasa a tener la siguiente expresión:

$$\chi = n \mu_0 \mu^2 / kT$$

Para el caso general de $J=1/2$ hasta $J=\infty$, el valor medio del momento magnético se puede expresar a partir de la siguiente expresión:

$$m_J = \frac{\sum_{-J}^J m_J \cdot e^{m_J x}}{\sum_{-J}^J e^{m_J x}}$$

sabiendo que la función de Brillouin tiene la siguiente expresión:

$$B_J(y) = [(2J + 1)/2J] \coth[(2J+1)y/2J] - (1/2J)\coth(y/2J) \quad \text{con } y = g_J\mu_B JB/k_B T.$$

y que la función de partición (Z) se puede escribir de la siguiente manera:

$$Z = \sum_{-J}^J e^{m_J x} = \sinh[(2J+1)x/2]/\sinh(x/2) \quad \text{con } x = g_J\mu_B B/k_B T$$

se llega a la expresión de susceptibilidad paramagnética dada por la siguiente ecuación:

$$\chi = n\mu_0\mu_{\text{eff}}^2/3kT$$

donde análogamente al caso anterior se realiza la suposición de campos aplicados pequeños ($\mu_B \ll kT$) [1,2].

2.1.3 El átomo aislado en presencia de campo cristalino.

El campo cristalino es un campo eléctrico que deriva de los átomos vecinos en un cristal. En la teoría de campo cristalino los orbitales vecinos son modelados como cargas negativas puntuales, aproximación que ha sido mejorada por la teoría de campo ligando, la cual involucra la extensión hacia la teoría de orbitales moleculares.

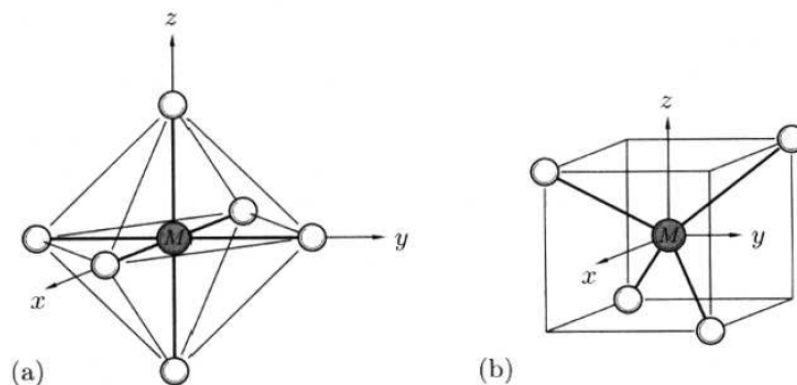


Fig. 2.1 – Entorno octaédrico (a) y tetraédrico (b).

Los entornos más comúnmente observados son el entorno octaédrico (a) y el tetraédrico (b). En un entorno octaédrico, los tres orbitales d_{zy} , d_{xz} , d_{xy} (t_{2g}) que se encuentran en los planos zy , xz , xy , respectivamente, tendrán menor energía. Por el contrario, los dos orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (e_g) que apuntan en la dirección del eje z y $x-y$, respectivamente, tendrán mayor energía.

En un entorno tetraédrico, los orbitales d_{zy} , d_{xz} , d_{xy} (t_{2g}) apuntan en la dirección definida por la unión del átomo central con los átomos en las esquinas del cubo que describe al tetraedro, por lo que la energía de estos orbitales aumenta. Por el contrario, los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (e_g) tendrán menor energía.

A veces puede ser energéticamente favorable que el entorno se distorsione espontáneamente dado que la energía que cuesta aumentar la energía elástica se balancea con una energía electrónica resultante que se gana con la distorsión. El caso más común es el efecto Jahn-Teller, que en átomos con orbitales parcialmente llenos tiene especial significancia dado que puede disminuir la energía total del sistema.

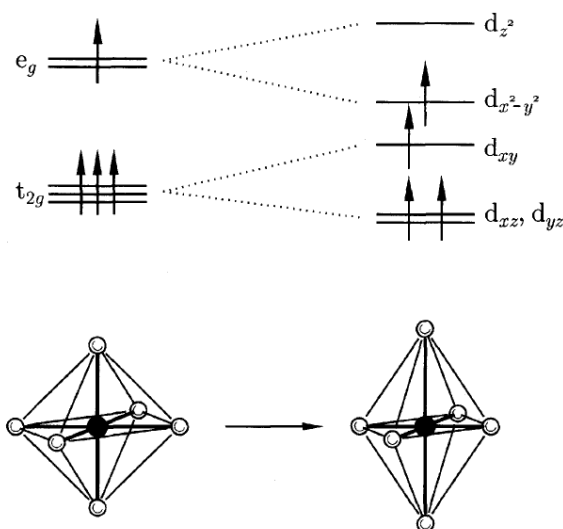


Fig. 2.2 – Esquema de la distorsión de Jahn-Teller.

Los electrones localizados son de tipo atómicos por lo que las consideraciones para los átomos libres serán realizadas, teniendo en cuenta la influencia del campo cristalino.

Existen tres tipos de campo cristalino:

1. Los campos fuertes; producen un desdoblamiento por campo cristalino mucho mayor al desdoblamiento por interacciones espín-orbital y al electrostático. Son

muy comunes en orbitales 4d y 5d pero también en orbitales 3d de alta valencia como en Fe^{4+} , Co^{3+} y Ni^{3+} .

2. Los campos medios; producen un desdoblamiento por campo cristalino mayor al desdoblamiento por interacciones espín-orbital pero menores al electrostático y resulta el caso de mayor interés debido al gran margen de energías.
3. Los campos débiles; producen un desdoblamiento por campo cristalino menor al desdoblamiento por interacciones espín-orbital y es típico de electrones 4f y 5f.

Para los elementos 3d, el desdoblamiento por campo cristalino cúbico es generalmente mayor a la interacción espín-orbital por lo que J ya no es un buen número cuántico. De cualquier manera el desdoblamiento por acoplamiento espín-orbital puede ser más significativo a otros debido a distorsión del campo cristalino cúbico.

Debido a esto, es necesario tener una estimación del grado de apantallamiento orbital “orbital quenching” en cada caso. En el siguiente cuadro se listan los números cuánticos del estado basal de elementos 3d donde el módulo del momento magnético $p = \mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ está calculado despreciando y teniendo en cuenta el apantallamiento orbital, siendo $p_1 = g[J(J+1)]^{1/2}$ y $p_2 = g[S(S+1)]^{1/2}$, respectivamente [1,2].

ion	valencia	S	L	J	término	p_1	p_{exp}	p_2
Ti^{3+} , V^{4+}	$3d^1$	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	${}^2D_{3/2}$	1.55	1.70	1.73
V^{3+}	$3d^2$	1	3	2	3F_2	1.63	2.61	2.83
Cr^{3+} , V^{2+}	$3d^3$	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	${}^4F_{3/2}$	0.77	3.85	3.87
Mn^{3+} , Cr^{2+}	$3d^4$	2	2	0	5D_0	0	4.82	4.90
Fe^{3+} , Mn^{2+}	$3d^5$	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	${}^6S_{5/2}$	5.92	5.82	5.92
Fe^{2+}	$3d^6$	2	2	4	5D_4	6.70	5.36	4.90
Co^{2+}	$3d^7$	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{9}{2}$	${}^4F_{9/2}$	6.63	4.90	3.87
Ni^{2+}	$3d^8$	1	3	4	3F_4	5.59	3.12	2.83
Cu^{2+}	$3d^9$	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	${}^2D_{5/2}$	3.55	1.83	1.73
Zn^{2+}	$3d^{10}$	0	0	0	1S_0	0	0	0

Fig. 2.3 – Números cuánticos y momento magnético (p) de elementos 3d.

Para entornos octaédricos de alto espín y configuración electrónica de valencia d^3 , d^4 , d^5 , d^8 , d^9 ; y para entornos tetraédricos y configuración electrónica de valencia d^1 , d^2 , d^5 ,

d^6 , d^7 , el desdoblamiento por una distorsión de la simetría cúbica es más preponderante que la interacción espín-orbital ($\Delta_t > \Delta_{LS}$).

Por otro lado, para entornos octaédricos de alto espín y configuración electrónica de valencia d^1 , d^2 , d^6 , d^7 ; y para entornos tetraédricos y configuración electrónica de valencia d^3 , d^4 , d^8 , d^9 , el desdoblamiento por una distorsión de la simetría cúbica es menor que el desdoblamiento por la interacción espín-orbital ($\Delta_t < \Delta_{LS}$).

En base a estas observaciones, se pueden explicar algunos fenómenos particulares:

- i) El efecto Jahn-Teller se vuelve despreciable en el caso de que $\Delta_t > \Delta_{LS}$ ya que el efecto de interacción espín-orbital apantalla el efecto de dicha distorsión.
- ii) Los espines ordenados colinealmente por debajo de la temperatura crítica también provocan una distorsión por efecto cooperativo pero con características al mecanismo de Jahn-Teller.
- iii) Un catión d^4 y d^9 en un entorno octaédrico, o bien un catión d^1 o d^6 en un entorno tetraédrico deberían tener igual estabilización ante una distorsión si la simetría tetragonal con $c/a > 1$ tanto como para $c/a < 1$ (efecto Jahn-Teller dinámico). Cabe destacar que este efecto resonante se observa a altas temperaturas, donde la entropía lo favorece.
- iv) El ordenamiento electrónico espontáneo a bajas temperaturas, cuando hay baja simetría tiene lugar únicamente si la concentración de cationes que exhiben el efecto Jahn-Teller excede una concentración crítica. Por otro lado, como este efecto es cooperativo exhibirá una histéresis térmica.
- v) El efecto Jahn-Teller es característico del retículo y de los orbitales de enlace, es independiente del espín y por lo tanto del ordenamiento de los espines en la temperatura de Néel o de Curie. Este hecho provee una distinción experimental entre la distorsión cooperativa de Jahn-Teller y las distorsiones espín-órbita por debajo de la temperatura crítica.

En el caso de campos cristalinos fuertes, el número cuántico J ya no es un buen número cuántico dado que se puede asumir $L=0$ por lo tanto $J=S$ y el modelo de un solo electrón puede ser aplicado [3].

2.1.4 Electrones localizados y deslocalizados

Si los átomos están condensados en un arreglo cristalino o en una molécula, los electrones en la capa cerrada parcialmente llena son fuertemente perturbados por los átomos vecinos. De hecho, estos electrones determinan la fuerza y la dirección de las fuerzas de enlace entre ellos en un arreglo cristalino.

Para entender las propiedades magnéticas de la materia, es necesario primeramente realizar una descripción de los electrones de enlace y anti-enlace fuera de la capa cerrada de los átomos. En este caso, introduciremos un contexto teórico basado en la teoría de orbitales moleculares de Hund y Mulliken. Igualmente, existen importantes restricciones en la aplicación de este modelo como por ejemplo; la aparente ruptura de la suposición de electrones deslocalizados para distancias interatómicas mayores a una distancia crítica (R_c).

La ecuación de Schrödinger para la molécula de hidrógeno es la siguiente:

$$(H_0 + H')\psi = E\psi$$

siendo:

$$H_0 = -(\hbar^2/2m)(\Delta_1^2 + \Delta_2^2) - e^2/r_1 - e^2/r_2 \text{ y } H' = e^2/R + e^2/r_{12} - e^2/r_{1B} - e^2/r_{2A}$$

donde R es la distancia interatómica entre los átomos A y B, la cual se asume fija en relación al movimiento de los electrones, mientras que r_{12} es la distancia interelectrónica. En esta aproximación no-relativística las interacciones electrónicas no dependen del espín por lo tanto la ecuación anterior puede escribirse como el producto de una función espacial y otra función de espín.

$$\psi = \psi(r_1, r_2) \cdot \chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

Si bien las interacciones electrónicas no dependen del espín, la energía del sistema depende del espín total, lo que obliga que la función sea simétrica o anti-simétrica. Cabe destacar, que si no existe solapamiento entre las funciones de ambas partículas, pueden

ser distinguibles una de otra. De esta manera, la ecuación de Schrödinger da lugar a dos niveles energéticos correspondientes a una función simétrica y otra anti-simétrica.

Por otro lado, el principio de exclusión de Pauli sostiene que la función total para un sistema de electrones, que son partículas de espín $S=1/2$, debe ser anti-simétrica lo que conlleva a que si una de las funciones (la espacial o la de espín) es simétrica, la otra debe ser obligatoriamente anti-simétrica para que la función total sea anti-simétrica. Esta peculiar interacción de origen puramente cuántico, da lugar a lo que conocemos como interacción de intercambio.

Una formula generalizada para la función de coordenadas simétrica y anti-simétrica puede escribirse de la siguiente manera:

$$\psi(r_1, r_2) = [u_1(1)u_2(2) \pm u_2(1)u_1(2)]$$

$$\text{siendo: } u_1 = c_{11}\phi_a + c_{12}\phi_b \text{ y } u_2 = c_{21}\phi_a + c_{22}\phi_b$$

En la aproximación de orbital molecular, cada uno de los electrones se asume que pertenecen de igual manera a los dos núcleos siendo $c_{11}=c_{21}=c_{12}=c_{22}$. A distancias entre núcleos mayores, esta aproximación resulta muy pobre y es preferible considerar al sistema como dos átomos separados con una finita probabilidad de intercambio electrónico considerándolos indistinguibles.

En la aproximación de Heitler-London se considera $c_{12}=c_{21}$ y $c_{11}=c_{22}$, con lo cual se puede escribir una nueva ecuación para describir el estado fundamental de una molécula de dos electrones:

$$\Psi = [u_1(1)u_2(2) + u_2(1)u_1(2)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]/\sqrt{2}$$

A partir de esta aproximación Pratt determinó mediante un método variacional los valores de los coeficientes c_{ij} en función de la separación entre núcleos (R) obteniendo que el modelo de orbital molecular es aplicable por debajo de $R \sim 1.6R_0$ siendo R_0 la distancia de equilibrio entre los dos átomos.

A partir de otros cálculos teóricos realizados por Nesbet, Kramers, Mattheiss y Slater usando métodos que incluyen perturbaciones de segundo orden se puede definir un intervalo más general donde son aplicables el modelo de orbital molecular ($R < R_0$) y el modelo de Heitler-London ($R > R_0$).

Otra consideración que se debe tener en cuenta es la sobre-enfatización y sub-enfatización de las interacciones electrónicas en el modelo de orbital molecular y de Heitler-London, respectivamente, dado que un electrón es afectado por la presencia o ausencia de otro electrón con espín opuesto en ese mismo sitio.

Es por eso que la función de orbitales semi-localizados resulta una mejor aproximación que el modelo de orbital molecular, en donde no se tiene en cuenta la contribución iónica:

$$\Psi = [\phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_A(2) \phi_B(1)] + \mu[\phi_A(1) \phi_A(2) + \phi_B(1) \phi_B(2)]$$

En la expresión anterior, la primera parte representa las funciones covalentes del modelo de Heitler-London y la segunda representa las funciones iónicas multiplicada por un factor $\mu = 2\lambda/(1+\lambda^2)$ que tiene en cuenta el grado de mezclado de las mismas. Si $\mu=\lambda=0$, entonces estamos en presencia del modelo de Heitler-London y si $\mu=\lambda=1$, entonces estamos en presencia del modelo de orbital molecular.

En el modelo extendido a redes cristalinas, Mott propone funciones de onda Ψ_c y Ψ_{nc} , para representar los estados conductores y no conductores, respectivamente. Las funciones Ψ_c y Ψ_{nc} a su vez están asociadas al modelo de Heitler-London aplicable a distancias interatómicas pequeñas y al modelo molecular aplicable a distancias interatómicas grandes, respectivamente. Pero además de estas consideraciones, en el modelo extendido a redes cristalinas, se debe tener en cuenta la diferencia entre los transportadores de carga libre y los excitones de los positivos y negativos.

La existencia de los transportadores de carga tipo excitones, que son neutros, hace que incluso para valores de $\mu > 0$, la función que describe mejor el sistema es Ψ_{nc} . De cualquier manera como el número de estados polarizados aumenta con la disminución de la distancia interatómica existe una distancia crítica (R_c) tal que para $R < R_c$, la función más adecuada es la que considera ondas conductoras (Ψ_c) y para $R > R_c$, la función más adecuada es Ψ_{nc} . El valor estimado de R_c determinado por Mott para un arreglo de átomos de hidrógeno es $R_c = 2.1R_0$.

Sin embargo, el modelo de Mott también es aplicable en los casos de electrones con números cuánticos no integrales por átomo y además explica fenómenos de conducción eléctrica en algunos semi-conductores como $Li_xNi_{1-x}O$ en donde la distancia entre átomos de transición es mayor que la distancia crítica.

En los casos en que las interacciones electrón-fonón son muy grandes se pueden hacer tres suposiciones:

(a) La energía ganada por la polarización de la red de átomos vecinos de diferentes ocupaciones de electrones localizados es mayor que la ganada por la formación de la banda. En este caso, el fenómeno de conducción se debe a un salto de los electrones localizados sobre la barrera de potencial desde un centro de baja valencia a otro de alta valencia.

(b) Si el movimiento del electrón es muy rápido para ser atrapado por el vecino más cercano, las interacciones electrón-fonón pueden ser reflejadas en distorsiones de la red y la polarización que se mueve con el electrón que viaja. Estas entidades se denominan polarones y tienen una dependencia muy importante con la temperatura.

(c) Los electrones localizados, que son atrapados por la polarización de la red y la distorsión local, pueden escapar como resultado de la activación térmica o interacción fonónica. De esta manera, el electrón viaja muchos espacios de la red en forma libre hasta que vuelve a ser atrapado nuevamente. Este mecanismo implica la existencia de una banda llena o una serie de trampas que tengan la energía aproximada a $\sim kT$ por debajo de la banda de conducción y la movilidad dependerá de las colisiones electrón-electrón o hueco-electrón.

En el caso de los metales de tierras raras, se observa que los electrones 4f son siempre mejor descritos como electrones localizados aplicando el modelo de Heitler-London dado que las separaciones típicas con primeros vecinos son $R \sim 2.53R_0(4f) > R_c(4f)$.

Por otro lado, en el caso de los electrones 3d, los electrones son mejor descritos como electrones deslocalizados ajustándose al modelo de orbitales moleculares dado que las separaciones típicas con primeros vecinos son $R = 2.09R_0(3d) < R_c(3d)$.

Sin embargo, si bien en las estructuras cúbicas centradas en el cuerpo se cumple que los electrones se comportan como electrones deslocalizados, en las estructuras cúbicas centradas en las caras los electrones son mejor descritos por el modelo Heitler-London [3].

2.1.5 Modelo de bandas para electrones deslocalizados

Este modelo resulta de la aplicación del modelo de orbital molecular extendido a un cristal donde se hace una aproximación de un solo electrón que se mueve en un potencial periódico formado por el núcleo y los electrones de capa cerrada.

Por otro lado, las interacciones electrón-red debidas a vibraciones térmicas debido a los núcleos o a defectos de la red son tratadas como perturbaciones pequeñas.

Esta aproximación permite realizar ciertos postulados basándonos en la población de la zona de Brillouin. Si la zona de Brillouin está parcialmente llena, el material se comportará como conductor metálico, si la misma se encuentra totalmente llena; será aislante si $E^{\text{eff}} \gg kT$ o será semiconductor si $E^{\text{eff}} \sim kT$.

Aunque esta distinción parece explicar la conductividad de la mayoría de los materiales, el hecho que los compuestos iónicos que contienen elementos de transición sean generalmente aislantes o semiconductores teniendo en cuenta que son bandas parcialmente llenas. Esta observación hace que se tenga en cuenta que la aplicabilidad de este modelo de bandas sea aplicable a distancias internucleares menores a la distancia crítica.

En el modelo de bandas simplificado no se tienen en cuenta las interacciones electrónicas pero resulta que existe una superficie de discontinuidad donde todos los estados de menor energía tienen probabilidad 1 y los de mayor energía tienen probabilidad 0 a $T = 0$ K. Esta superficie lleva el nombre de superficie de Fermi y si se toman en cuenta las interacciones electrónicas, las poblaciones ya no serán 1 o 0 por debajo o encima del valor de la energía de Fermi (E_F), respectivamente. Los electrones son acelerados mediante algún mecanismo permitiendo que algunos pasen a ocupar estados con energías mayores a la energía de Fermi (E_F).

De acuerdo con el modelo de bandas de electrones deslocalizados anteriormente descrito, cada estado se llena con dos electrones, uno de cada espín, hasta la superficie de Fermi, lo que conlleva a que la red tiene un espín neto nulo si no hay un campo magnético externo a $T = 0$ K. Lo que sucede, es que el momento magnético de los electrones deslocalizados se induce a partir de campos magnéticos internos o externos (H) provocando el desdoblamiento del momento de espín.

De cualquier manera, la ausencia de electrones localizados y las fuertes interacciones electrón-núcleo que inducen correlaciones de espín anti-paralelas, mucho más fuertes

que las correlaciones electrón-electrón paralelas, hace que sea muy improbable la inducción de un momento magnético efectivo.

Existen tres tipos de bandas de electrones deslocalizados: la banda de enlace, anti-enlace y metálica. Las bandas de enlace son más estables y se caracterizan por la no exclusión de los electrones de la zona de solapamiento de orbitales, las de anti-enlace son menos estables y excluyen los electrones de la zona de solapamiento de orbitales.

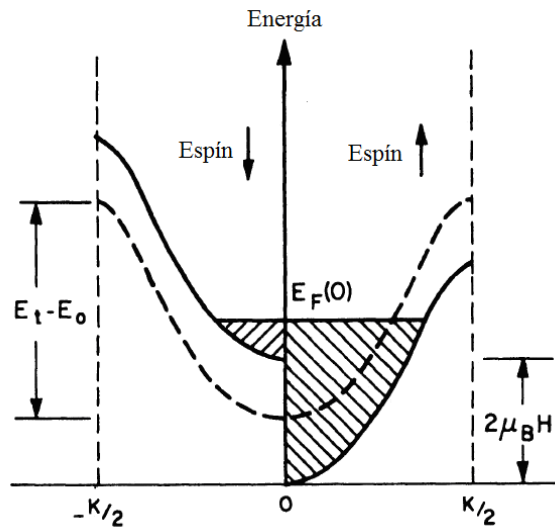


Fig. 2.4 – Modelo de bandas de electrones deslocalizados.

La significancia de estas consideraciones para el magnetismo radica en el hecho de que mayoritariamente el acoplamiento entre dos momentos magnéticos de dos átomos debido a electrones localizados es indirecto, y los electrones deslocalizados actúan como intermediarios [3].

2.2 Interacción y ordenamiento magnético.

2.2.1 El origen de la interacción magnética

Si consideramos dos átomos A y B, ambos con espín $S_A=S_B=1/2$, podemos definir los operadores \hat{S}_A , \hat{S}_B para cada átomo y \hat{S}_T como la suma de ambos de la siguiente manera:

$$\hat{S}_T = \hat{S}_A + \hat{S}_B$$

$$\text{Si } S_A=S_B=1/2 \rightarrow S_T=1/2 + 1/2 = 1 \text{ (estado triplete)}$$

$$\text{Si } S_A=1/2, S_B=-1/2 \rightarrow S_T=1/2 - 1/2 = 0 \text{ (estado singulete)}$$

$$(\hat{S}_A)^2=(\hat{S}_B)^2= 1/2(1/2+1)= 3/4$$

$$(\hat{S}_T)^2 = 0(0 + 1) = 0 \text{ (estado singulete)}$$

$$(\hat{S}_T)^2 = 1(1 + 1) = 2 \text{ (estado triplete)}$$

Teniendo en cuenta que si elevamos al cuadrado la expresión del espín total obtenemos:

$$(\hat{S}_T)^2 = (\hat{S}_A)^2 + (\hat{S}_B)^2 + 2.\hat{S}_A.\hat{S}_B$$

obtenemos que:

$$\hat{S}_A.\hat{S}_B = -3/4 \text{ para } S=0 \text{ (estado singulete – antisimétrico de intercambio)}$$

$$\hat{S}_A.\hat{S}_B = +1/4 \text{ para } S=1 \text{ (estado triplete – simétrico de intercambio)}$$

Definimos el Hamiltoniano de intercambio de la siguiente manera:

$$\hat{H}=-J.\hat{S}_A.\hat{S}_B$$

siendo J la constante de intercambio, podemos calcular la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete de la siguiente manera:

$$\Delta E = \frac{1}{4} J - (-\frac{3}{4} J) = J$$

Si J es negativo, el estado fundamental será el singlete y si J es positivo, el estado fundamental será el triplete.

Si los electrones de los átomos vecinos actúan vía interacciones de intercambio, estas serán del tipo directo. **El intercambio directo** es un tipo de intercambio que no necesita la presencia de un intermediario y resulta bastante obvio que así sea, pero las situaciones físicas reales son mucho más complejas.

Muy frecuentemente, el intercambio directo no es un mecanismo importante en el control de las propiedades magnéticas dado que no existe suficiente solapamiento directo entre orbitales magnéticos vecinos.

Por ejemplo, los átomos de tierras raras tienen sus electrones muy localizados cerca del núcleo con muy poca densidad de probabilidad a una distancia muy cercana al mismo. Incluso en metales de transición como hierro, cobalto y níquel donde si bien los orbitales 3d se extienden significativamente hacia afuera del núcleo, el hecho de que estos elementos son metálicos y el rol de los electrones deslocalizados tiene cierto peso, es necesario realizar una corrección en la descripción de los mismos para poder explicar las propiedades magnéticas que exhiben.

No obstante, muchos compuestos óxidos y fluoruros poseen estados basales magnéticos como el MnO y MnF₂, lo que en un principio resultó sorprendente dado que no existe un intercambio directo entre átomos magnéticos vecinos.

La explicación a este fenómeno es la existencia del **intercambio indirecto o super-intercambio**, el cual se define como aquella interacción de intercambio que está mediada por un átomo no magnético que se encuentra entre los átomos magnéticos.

Si tomamos como ejemplo la interacción de super-intercambio entre dos átomos magnéticos con un solo electrón desapareado a través de un átomo de oxígeno veremos que la configuración antiferromagnética está favorecida cinéticamente respecto a la configuración ferromagnética.

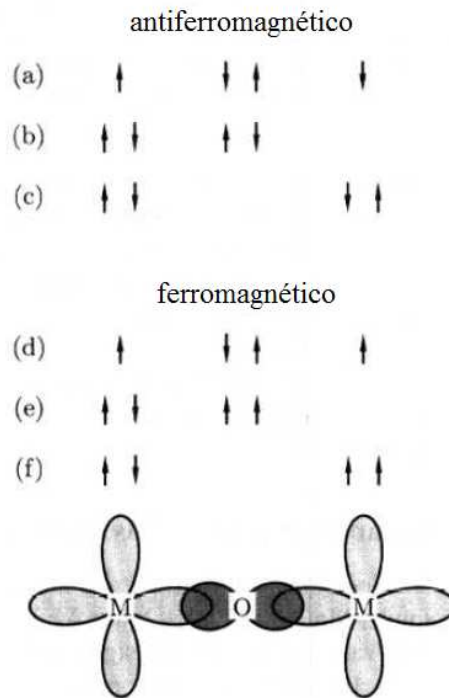


Fig. 2.5 – Esquema de intercambio indirecto o super-intercambio magnético.

Si los momentos magnéticos de los átomos de M se acoplan en la configuración antiferromagnética se observa la posibilidad de que el estado basal (a) pueda mezclarse con estados excitados (b) y (c). De esta manera los electrones magnéticos pueden deslocalizarse a través del enlace M-O-M bajando la energía cinética.

Por el contrario, en la configuración ferromagnética, el estado basal (d) no puede mezclarse con los estados excitados (e) y (f) dado que estos estados están prohibidos por el principio de exclusión. Es por ello, que la configuración ferromagnética puede deslocalizarse a través del enlace M-O-M pero cuesta más energía.

Por otra parte, el super-intercambio puede tratarse como una perturbación de segundo orden dado que involucra átomos magnéticos y los orbitales del oxígeno.

Como una consecuencia de la aplicación de teoría de perturbación de segundo orden, la energía del intercambio se puede aproximar al cuadrado del elemento matriz de la transición dividido por el costo energético que requiere la formación del estado excitado. En este caso, el elemento matriz de la transición es controlado por la integral de hopping (t) que es proporcional al ancho energético de la banda de conducción en una simple aproximación tight-binding. El costo energético de la transición está dado por la energía de Coulomb (U). A partir de estas consideraciones la energía del intercambio (J) se puede escribir de la siguiente manera:

$$J \sim -t^2/U$$

La integral de intercambio depende fuertemente del grado de solapamiento de los orbitales y por ende del ángulo de enlace M-O-M siendo un término meramente cinético.

En algunos óxidos, es posible tener una interacción ferromagnética dado por la valencia mixta del átomo magnético. Por ejemplo, compuestos perovskita del tipo $\text{La}_{1-X}\text{Sr}_X\text{MnO}_3$ con $0 < X < 1$, los cuales presentan valencia mixta de Mn^{3+} y Mn^{4+} .

Los compuestos con $X=0$ y $X=1$ son antiferromagnéticos dado que la valencia del manganeso es puramente Mn^{3+} y puramente Mn^{4+} , respectivamente. En los casos intermedios, siempre va a existir una valencia mixta que permite disminuir la energía cinética de la configuración ferromagnética por un fenómeno conocido como **doble-intercambio**.

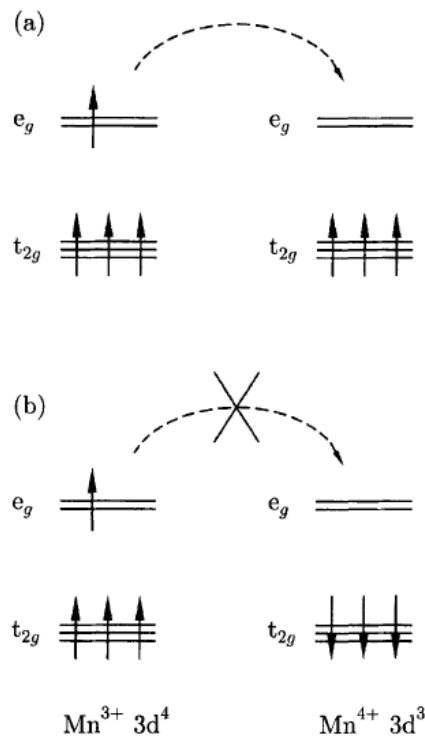


Fig. 2.6 – Esquema de doble-intercambio magnético en configuración ferromagnética (a) y antiferromagnética (b).

En este caso, el espín de un átomo sólo admite la configuración ferromagnética dado que el proceso de hopping se define como un salto que no admite un cambio en la orientación del espín [1,2].

2.2.2 Ferromagnetismo

La introducción del acoplamiento interatómico trae como consecuencia la posibilidad de tener un ordenamiento espontáneo de los momentos atómicos por debajo de una temperatura crítica.

Un ferromagneto en presencia de un campo magnético externo se puede representar con el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B}$$

Para explicar las interacciones que favorecen un alineamiento paralelo característico del ferromagnetismo se puede utilizar el modelo del campo molecular de Weiss. En este modelo se puede representar como un campo magnético efectivo que actúa sobre cada momento atómico y es proporcional a la magnetización (M):

$$\mathbf{B}_{mf} = -(2\mu_B)/g \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j = \lambda \mathbf{M}$$

De esta manera, el Hamiltoniano para el ferromagneto pasa a tener la siguiente expresión:

$$\hat{H} = g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{B} + \lambda \mathbf{M})$$

La dependencia con la temperatura puede obtenerse a partir de la función de Brillouin:

$$\mathbf{M} = ng_J \mu_B J \cdot B_J(y)$$

$$\text{siendo } B_J(y) = [(2J + 1)/2J] \coth[(2J+1)y/2J] - (1/2J)\coth(y/2J)$$

con $y = g_J \mu_B J(B + \lambda M)/kT$

$$M/M_S = [g_J \mu_B (J + 1)/3k] \cdot [(B + \lambda M)/T]$$

sustituyendo por la expresión de $T_C = g_J \mu_B (J + 1) \lambda M_S/3k$

$$M/M_S = (T_C / \lambda M_S) \cdot [(B + \lambda M)/T]$$

A temperaturas mayores a la temperatura de Curie la expresión de la susceptibilidad magnética tiene la siguiente expresión de Curie-Weiss:

$$\chi = \mu_0 M/B = C/(T - T_C)$$

2.2.3 Antiferromagnetismo y ferrimagnetismo

Cuando la integral de intercambio es negativa ($J_{ab} < 0$) tiene lugar el acoplamiento antiferromagnético y el modelo más simple que describe este fenómeno es dos subretículos ferromagnéticos que se acoplan antiparalelos. Si los dos subretículos son iguales, el momento total es cero (antiferromagneto) y si son diferentes, el momento total es distinto de cero (ferrimagneto).

Para calcular la dependencia de la magnetización con la temperatura, Néel generalizó el concepto de campo molecular de Weiss donde las interacciones entre subretículos pasa a tener la siguiente expresión:

$$H_{wi} = \sum_j W_{ij} M_j$$

donde si $J_{ij} < 0$, entonces $W_{ij} < 0$ y teniendo en cuenta que tanto la acción como la reacción son iguales $W_{ij} = W_{ji}$.

Sustituyendo la ecuación anterior en la expresión paramagnética por encima de la temperatura crítica:

$$M/(H + \sum_j W_{ij} M_j) = C/T$$

Consecuentemente podemos obtener la expresión de la susceptibilidad magnética dado por la siguiente expresión:

$$\chi = C[T - \Theta_a - (\Theta_b)^2/(T - \Theta)]$$

A partir de la siguiente ecuación, se pueden obtener los gráficos de inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura:

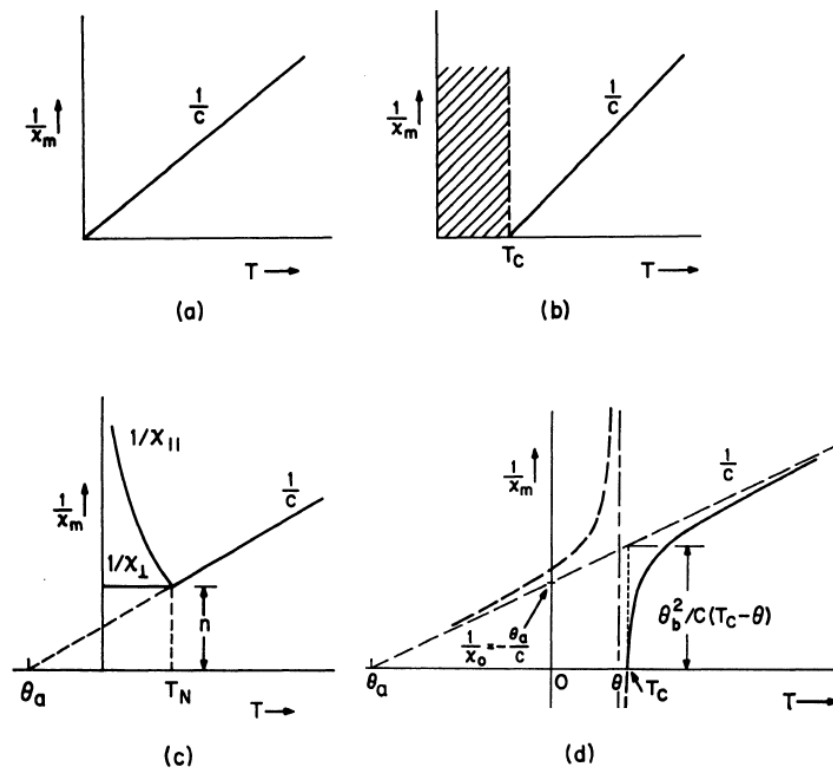


Fig. 2.7 – Inverso de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para paramagneto (a), ferromagneto (b), anti-ferromagneto (c) y ferrimagneto (d).

Existen diferentes tipos de arreglos antiferromagnéticos, aún cuando el número de espines de orientación opuesta sean iguales. En una estructura cúbica simple, el ordenamiento antiferromagnético sea probablemente de tipo G -que implica una alternancia del signo del momento magnético en los tres ejes cristalográficos- dado que las interacciones de superintercambio a través de los átomos de oxígeno hacen que los átomos magnéticos vecinos más cercanos se alineen de forma antiferromagnética. Esta es

la forma más usual de arreglo antiferromagnético que se observa en diversas estructuras del tipo perovskita cúbica simple con fórmula química ABO_3 donde los átomos magnéticos ubicados en el sitio B se encuentran en los vértices de la celda unidad y están rodeados por un entorno octaédrico de átomos de oxígeno. El átomo situado en el sitio A por lo general es un elemento lantánido.

Los ferrimagnetos, por otro lado, tienen arreglos un poco más complicados pero pueden estudiarse con el modelo de los dos subretículos mencionados anteriormente. En este caso, puede pasar que en un rango de temperaturas un sub-retículo domine sobre el otro y en otro rango de temperaturas pase lo contrario lo que provoca un cambio de signo de la magnetización a una temperatura llamada “temperatura de compensación”.

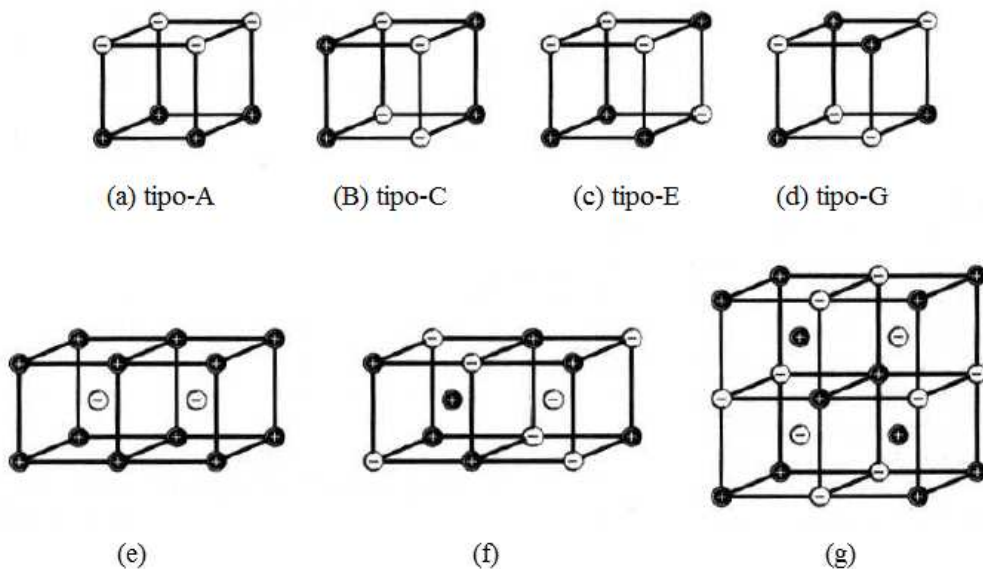


Fig. 2.8 – Arreglos antiferromagnéticos en una estructura cúbica simple (a-d) y en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (e-g).

Las ferritas son compuestos típicamente ferrimagnéticos con una estructura de tipo espinela con fórmula química $M^{2+}O.Fe_2O_3$. Esta estructura posee dos tipos de sitios, uno tetraédrico y otro octaédrico, con el doble de sitios octaédricos por cada sitio tetraédrico.

Adicionalmente, existen estructuras de ferritas más complejas como $BaFe_{12}O_{19} = BaO.6Fe_2O_3$ en donde ocho de los doce átomos de hierro se encuentran alineados de forma antiparalela por lo que el momento efectivo es el que aportan sólo cuatro átomos de hierro ($p_{eff}/\mu_B \sim 20$) [1,2].

2.2.4 Vidrios de espín

Existen sistemas magnéticos que se encuentran ordenados parcialmente en orden aleatorio y cooperativo por debajo de una temperatura de congelamiento de espín denominados vidrios de espín -spin glass-.

Este estado es metaestable y no tiene las características usuales del ordenamiento a largo alcance que se obtiene en los ordenamientos anteriormente mencionados. En este caso, las interacciones oscilan su signo por lo que pueden ser antiferromagnéticas o ferromagnéticas. El sistema resulta con un comportamiento frustrado sin un estado basal determinado, sino con un gran número de estados basales alternativos.

Como resultado, el sistema posee efectos de histéresis dependiendo de la historia térmica y por otro lado, su relajación hacia el equilibrio depende del tiempo.

Además de la aleatoriedad inherente de un vidrio de espín también se tienen que considerar las competencias entre las interacciones dado que las diferentes interacciones empujan en diferentes sentidos frustrando el sistema.

A altas temperaturas, cualquier sistema magnético está dominado por fluctuaciones térmicas. En el caso de los vidrios de espín, cuando baja la temperatura se forman clusters de espín que tienen cierto orden magnético y en presencia o ausencia de campo magnético muestran un comportamiento divergente.

En estos sistemas existe una distribución de tiempos de relajación para cada los clusters que se forman cuando desciende la temperatura con un crecimiento que depende de su propia naturaleza.

Cuando los clusters se encuentran diluídos existen más espines libres o paramagnéticos por debajo de la temperatura de congelamiento con sus respectivos tiempos de relajación. En sistemas mas concentrados, se puede observar la presencia de clusters más grandes con mayor orden magnético que domina el comportamiento magnético del vidrio de espín. Estos sistemas son conocidos como vidrios de clusters [1,2].

2.2.5 Paredes de dominio y presencia de defectos

La teoría de los dominios magnéticos asume la existencia de regiones de magnetización uniforme en una muestra macroscópica que se separa de otras regiones con una

magnetización en otra dirección a través de regiones planas denominadas paredes de dominio.

Cuando se aplica un campo externo, la magnetización neta cambia provocando el movimiento de dichas paredes o la rotación de la magnetización de los dominios en la dirección del campo aplicado. Por tanto, la energía magnetostática depende de la posición de las paredes de dominio y de la orientación de los momentos magnéticos de los mismos.

Las paredes de dominio más comunes son las paredes de Bloch donde la magnetización de dos dominios magnéticos rota 180° en el plano de la pared, destacándose el hecho de que no crea divergencia en la magnetización ya que no tiene componentes en el eje x, solamente en el plano yz.

Las paredes de Bloch no tienen un espesor definido con precisión pero se puede estimar cuando la magnetización ha rotado en un 90° en función de los parámetros de intercambio (A) y anisotropía (K) de la siguiente manera:

$$\delta = 4.(A/K)^{1/2}$$

No existe la posibilidad de un comportamiento con histéresis para un ferromagneto si no existe un estado metaestable con magnetización remanente con una energía mayor al mínimo absoluto a medida que desciende la temperatura en ausencia de un campo externo.

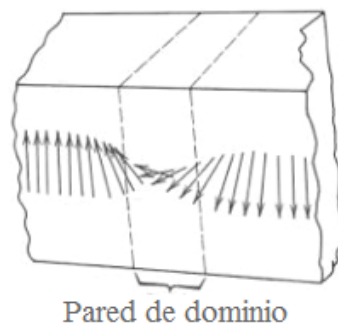


Fig. 2.9 – Esquema de pared de dominio del tipo paredes de Bloch.

El campo coercitivo (H_c) de un material es la intensidad de campo magnético que se debe aplicar para reducir su magnetización a cero luego que la misma ha sido

magnetizada hasta saturación. En 1947, Brown postuló que la coercitividad magnética para un elipsoide homogéneo y uniforme obedece la siguiente desigualdad:

$$H_c > (2K_1/\mu_0 M_s) - NM_s$$

De cualquier manera, en la realidad, los campos coercitivos no son tan altos dado que la reversión de la magnetización en los materiales inhomogéneos se da por nucleación en presencia de un defecto y luego crecen a costas de éste. Las asperezas de la superficie en un material magnético también son fuentes de campos de demagnetización que favorecen el proceso de nucleación.

Existe un tamaño crítico de partícula a partir del cual no es favorable la formación de dominios magnéticos y se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$R_{sd} = 9.[(A/K)/(\mu_0 M_s)]^{1/2}$$

En partículas con tamaños menores a este tamaño crítico, la reversión de la magnetización suele ser coherente pero en partículas de mayor tamaño no lo es.

En este último caso, para lograr la reversión de la magnetización es necesario que exista una fluctuación espontánea a partir de la cual se genere el proceso de nucleación. A partir de esta nucleación, el dominio reverso tenderá a expandirse bajo la acción del campo reverso, a menos que las paredes de dominio se fijen por la presencia de defectos.

El efecto de fijación de las paredes de dominio es muy significativo cuando el tamaño de los defectos es del orden del espesor de la pared de dominio (δ). Los defectos que provocan más fijación de las paredes son los defectos planos ya que constituyen una especie de pared que detiene el movimiento de las paredes de dominio. Por otro lado, los defectos lineales y puntuales tienen un menor impacto en el movimiento de las paredes de dominio [4].

La relación entre el campo coercitivo y la microestructura suele estudiarse experimentalmente mediante la dependencia de dicho campo con la temperatura. Existen dos aproximaciones; una microscópica que diferencia los mecanismos de nucleación y fijación de las paredes de dominio, y otra macroscópica de naturaleza más fenomenológica que tiene en cuenta las similitudes de los posibles mecanismos.

La aproximación microscópica involucra las siguientes suposiciones: el sistema físico se representa por una cadena simple de átomos y la nucleación ocurre en la primera desviación local de la saturación.

En tal caso se puede expresar el campo coercitivo mediante la siguiente expresión según el modelo de Kronmüller:

$$H_c = (2K_1/\mu_0 M_S) \alpha_K \alpha_\psi - N_{\text{eff}} M_S$$

Esta ecuación, a diferencia del modelo Brown, incluye los parámetros de mecanismo α_K y α_ψ . El término α_K depende del tipo y dimensión del defecto, y usualmente se separa en dos componentes, una asociada al mecanismo de nucleación (α_K^{nucl}) y otra asociada al mecanismo de fijación (α_K^{pin}) de las paredes de dominio (ver Fig. 9-a).

El parámetro α_K^{nucl} varía de 1 ($H_{\text{crit}} = H_{\text{crit}}^{\text{main phase}}$) hasta ($H_{\text{crit}}^{\text{defect}}/H_{\text{crit}}^{\text{main phase}} \sim 0$), a medida que aumenta la relación r_0/δ siendo r_0 (radio del defecto) y δ (el espesor de la pared de dominio). Por el contrario, el término α_K^{pin} depende según $2r_0/\delta$ para defectos estrechos ($2r_0/\delta > 1$) y según $\delta/2r_0$ para defectos anchos ($2r_0/\delta < 1$). Cuando el diámetro del defecto es igual al ancho de la pared de dominio ($2r_0/\delta \sim 1$) se observa el valor máximo de α_K^{pin} ($\alpha_K^{\text{pin}} \sim 0.3$) determinando la coercitividad del sistema.

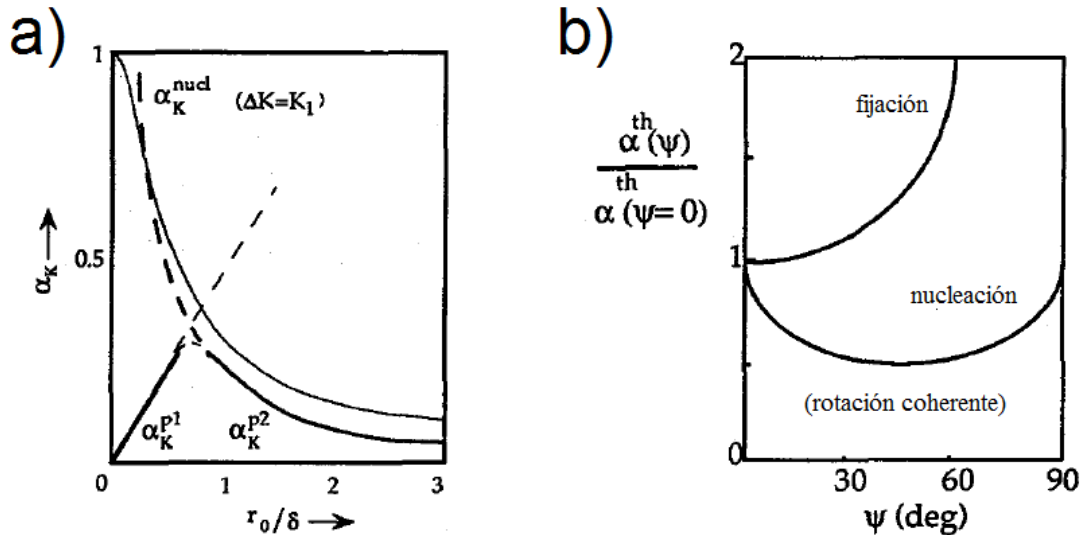


Fig. 2.10 – Parámetros de Kronmüller asociados al mecanismo de nucleación-fijación de paredes de dominio (a) y al mecanismo de dependencia angular (b).

El término α_ψ representa el efecto de la dependencia angular del campo coercitivo teniendo en cuenta la distribución angular de la orientación de las cristalitas (ver Fig. 2.10b). En el caso en que el campo crítico de fijación de la pared es inferior al campo de anisotropía de la fase preponderante, la dependencia angular del campo coercitivo sigue un comportamiento del tipo $1/\cos\psi$, donde ψ es el ángulo entre el campo aplicado y el eje c del magneto. La reversión de la magnetización se asume que ocurre por rotación coherente a partir del defecto en el mecanismo de nucleación.

La aproximación macroscópica considera, en un sentido global, la relación entre los varios posibles procesos de reversión de la magnetización. Independientemente del mecanismo, tanto la expansión de un núcleo con la magnetización reversa hasta su volumen crítico como la separación de las paredes de dominio de sus sitios fijadores luego de su crecimiento llevan a la formación de un núcleo con la magnetización inversa dando comienzo a la reversión de la misma en el magneto.

El costo energético de este proceso es proporcional al crecimiento de la energía de las paredes de dominio y se puede escribir según la siguiente expresión:

$$\gamma S = \alpha \gamma V^{2/3}$$

donde α es un parámetro de campo crítico independiente de la temperatura que tiene en cuenta la correspondencia dimensional entre la superficie (S) y el volumen (V), y a su vez cuantifica la relación entre la energía de la pared de dominio en la fase mayoritaria y el volumen de activación.

La expresión del campo coercitivo para este modelo es la siguiente:

$$H_c = \alpha (\gamma/\mu_0 M_S V^{1/3}) - N_{\text{eff}} M_S - 25kT/\mu_0 M_S V$$

A diferencia del modelo anterior, este incluye un tercer término asociado al efecto de activación térmica. El volumen de activación (V) puede ser calculado según la siguiente expresión:

$$V = kT/\mu_0 M_S S_V$$

siendo S_V el coeficiente de viscosidad magnética, que es un parámetro característico de cada material [5-9].

2.3 Transporte magnético

2.3.1 Dispersión espín-dependiente

Se denomina dispersión espín-dependiente a aquel fenómeno en el cual electrones de un espín dado son más fuertemente dispersados respecto del otro. Para ilustrar este fenómeno se debe suponer un caso hipotético de un sistema de láminas de un material ferromagnético alternadas por láminas de un metal normal, cuando la corriente atraviesa el sistema de forma perpendicular. Adicionalmente, se debe suponer que la mayoría de los espines electrónicos son apenas dispersados mientras que la minoría restante lo es fuertemente. Por otro lado, los potenciales de la mayoría de los electrones no difieren significativamente entre las capas del material ferromagnético y el metálico, mientras que los de la minoría lo hacen significativamente. En un sistema de este tipo, es esperable que la conductividad aumente en la configuración de espín paralela de las capas ferromagnéticas respecto de la configuración antiparalela dado que la resistividad equivalente es menor en el primer caso, como se muestra en el siguiente esquema:

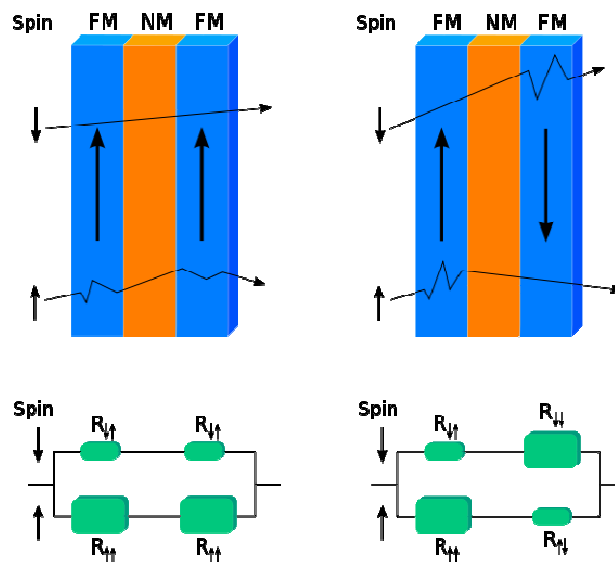


Fig. 2.11 – Esquema de mecanismo de dispersión espín dependiente en un sistema del tipo válvula de espín formado por dos capas ferromagnéticas separadas por una no-magnética.

De cualquier manera, los valores de magnetorresistencia que se pueden observar teóricamente son varias veces mayores que los observados experimentalmente debido a la existencia de dispersión espín-independiente tanto en el seno del material como en sus propias interfases.

Como se mencionó anteriormente, el fenómeno de dispersión espín-dependiente depende fuertemente de la coincidencia de los potenciales atómicos de las capas ferromagnéticas y metálicas, y este hecho depende directamente de la coincidencia en el número de electrones por átomo por espín de la capa ferromagnética con la capa metálica. En el caso de que la coincidencia sea a nivel de los espines electrónicos mayoritarios permitirá que tenga lugar el fenómeno de dispersión espín-dependiente, que también puede ser observado en menor medida cuando existe una coincidencia a nivel de los electrones minoritarios.

Una consecuencia común observada en estos sistemas es que la densidad de estados en el canal de conducción será muy baja dado que las bandas se corren y en sistemas similares encuentran el mismo punto, de bajo número de estados, para sus energías de Fermi.

2.3.2 Tunelamiento de espín polarizado

El tunelamiento electrónico es un efecto puramente cuántico que tiene lugar cuando un electrón pasa de un electrodo conductor a un segundo electrodo a través de una fina capa aislante. El tunelamiento de espín polarizado es meramente la consecuencia del efecto túnel entre dos electrodos conductores a través de una barrera filtro de espín o bien, entre dos ferromagnetos a través de un aislante normal cuya polarización de espín viene dada por los propios ferromagnetos. En este último caso, el tunelamiento de espín polarizado tendrá lugar siempre y cuando el estado de espín de los electrones se conserve al atravesar la barrera.

El fenómeno de tunelamiento de espín polarizado fue descubierto por Meservey y Tedrow en 1970 mediante estudios de polarización de espín de electrones de filmes ferromagnéticos a través de filmes de Aluminio. Unos años más tarde, Jullière realizó el primer reporte de medidas de magnetorresistencia en una tricapa formada por una unión ferromagneto/aislante/ferromagneto observando que el tunelamiento de la corriente depende de la orientación relativa de la magnetización de los electrodos. El modelo

propuesto para la magnetorresistencia a través de la unión túnel se define de la siguiente manera:

$$MR(\%) = 100 \cdot (R_A - R_P) / R_A$$

siendo R_A y R_P , la resistencia de las configuraciones magnéticas anti-paralela y paralela, respectivamente. De cualquier manera, la observación experimental de valores grandes de magnetorresistencia a través de uniones tri-capa tiene ciertas complicaciones como la rugosidad de las superficies, barrera del túnel y paredes de dominio [10-12].

En estos materiales ferromagnéticos, la orientación de espín de la mayoría de los electrones está dada por la orientación de la magnetización y tiene que existir una orientación antiparalela minoritaria en el segundo ferromagneto para que pueda tener lugar el proceso de tunelamiento. Si la configuración antiparalela es mayoritaria en el segundo ferromagneto, el tunelamiento de la corriente será mucho menor que en el caso de una configuración casi totalmente paralela entre los dos ferromagnetos. En efecto, la orientación de la magnetización puede ser modulada por un campo magnético externo aplicado lo que da origen a los dispositivos de magnetorresistencias.

El fenómeno de tunelamiento electrónico cuántico se puede entender como una corriente eléctrica que fluye desde un electrodo, a través de una barrera aislante, hacia otro electrodo. Una manera simple de entender este fenómeno es considerar el electrón como una onda que encuentra un pozo de potencial como se muestra a continuación:

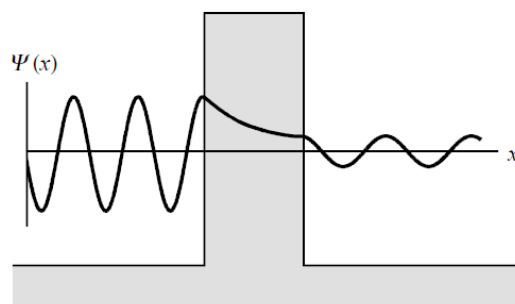


Fig. 2.12 – Tunelamiento en estructuras metal-aislante-metal (a) la función de onda electrónica decae exponencialmente en la región de la barrera de potencial.

A pesar de que la mayoría de la intensidad se refleja en el pozo de potencial, una porción decae exponencialmente a través de la barrera. Para barreras lo suficientemente pequeñas, típicamente del orden de unos pocos nanómetros de ancho, un porcentaje de

la intensidad se mantiene del otro lado del pozo de potencial con lo que el electrón tendrá una posibilidad finita de encontrarse del otro lado. Para el caso general, la corriente en el túnel entre un electrodo (A) y otro (B) está dada por la siguiente ecuación:

$$I_{TOTAL} = I_{A \rightarrow B} - I_{B \rightarrow A}$$

siendo:

$$I_{A \rightarrow B}(V) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_A(E) \cdot \rho_B(E+eV) |M|^2 f(E) [1 - f(E+eV)] dE$$

donde $\rho_A(E)$ y $\rho_B(E+eV)$ son las densidades de estado de cada electrodo a una energía dada, M es el elemento matriz, $f(E)$ es la probabilidad de que el electrodo A esté ocupado y $1 - f(E+eV)$ es la probabilidad de que el electrodo B esté vacío. La expresión anterior es análoga a la expresión de $I_{B \rightarrow A}$ [13].

Para una altura promedio de barrera de potencial sobre el nivel de Fermi, Simmons calculó la corriente de tunelamiento usando una aproximación de Fermi-Dirac como funciones escalón llegando a la siguiente expresión:

$$J(V) = \frac{J_0}{d^2} \left(\varphi - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-Ad \sqrt{\varphi - \frac{eV}{2}} \right] - \frac{J_0}{d^2} \left(\varphi + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-Ad \sqrt{\varphi + \frac{eV}{2}} \right]$$

donde J es la corriente de tunelamiento, $A = 4\pi(2m_e)^{1/2}/\hbar$, $J_0 = e/2\pi\hbar$, d es el ancho de la barrera, φ es la altura promedio de la barrera y eV es el voltaje aplicado.

En el límite $eV \ll \varphi$, se puede observar que $J(V)$ es lineal y que a voltajes moderados $J(V) \sim \alpha V + \beta V^3$, dando la característica dependencia parabólica de conductividad en función del voltaje [13,14].

2.3.3 Magnetorresistencia intrínseca por separaciones de fase

La magnetorresistencia se puede definir genéricamente a partir de la siguiente ecuación:

$$MR(\%) = 100.(R_H - R_0)/R_0$$

siendo R_H y R_0 , las resistividades en presencia y ausencia de un cierto campo magnético aplicado (H), respectivamente.

En este caso, estudiaremos primeramente la magnetorresistencia originada por el fenómeno de separación de fases. La física de los sólidos con una fuerte correlación electrónica como los óxidos de metales de transición y compuestos similares parece estar dominada por estados que son microscópicamente e intrínsecamente inhomogéneos en los rangos de temperatura más interesantes. Los ejemplos más relevantes son los cupratos en las densidades electrónicas de la región no dopada y las manganitas en el régimen de magnetorresistencia colosal. En los cupratos, la competencia ocurre entre las fases aislante antiferromagnética y la superconductora o metálica. Por otro lado, en las manganitas, las inhomogeneidades resultan de la competencia de fases entre estados ferromagnéticos metálicos y aislantes con ordenamiento de carga. Estas inhomogeneidades microscópicas e intrínsecas dan lugar a separaciones de fase y fueron observadas por primera vez por Nagaev [15,16] en un semiconductor antiferromagnético donde mediante el dopado de electrones se esperaba tener una fase ferromagnética embebida en una matriz antiferromagnética. Para ello, sostuvo que si las dos fases tienen diferente carga, las fuerzas de Coulomb romperían los clusters macroscópicos en otros microscópicos de escala nanométrica. El transporte percolativo resulta de la coexistencia de fases ferromagnéticas metálicas y aislantes, y resulta un fenómeno enteramente reversible dado por la competencia entre la localización y deslocalización de carga. Los estados intrínsecamente inhomogéneos son muy pronunciados y universalmente aceptados en las manganitas dando lugar a fenómenos extraordinarios como la magnetorresistencia colosal.

Este efecto surge de fenómeno de doble intercambio entre los espines de Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$, ión Jahn-Teller) y los de Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$, ión no Jahn-Teller), que favorece la fase metálica ferromagnética por debajo de la temperatura T_C y la fase paramagnética aislante por encima de dicha temperatura.

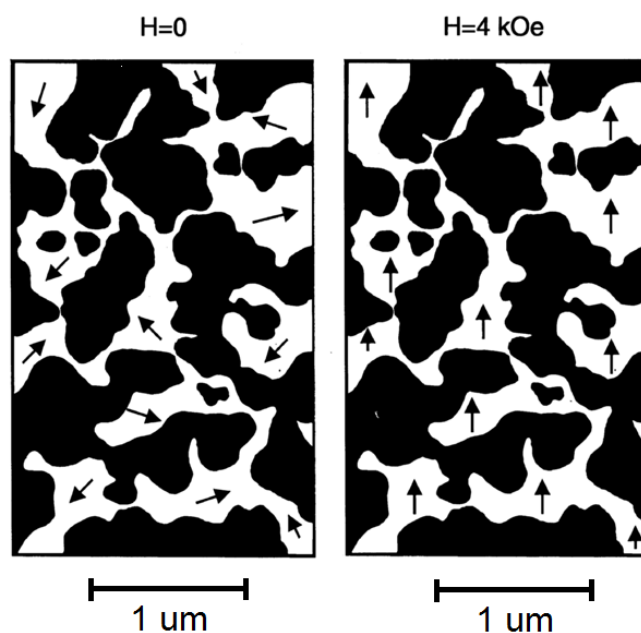


Fig. 2.13 – Esquema de fenómeno de separaciones de fase ferromagnética metálica y aislante con ordenamiento de carga.

En el estado aislante, la distorsión Jahn-Teller asociada a los iones Mn^{3+} localiza los electrones y favorece el ordenamiento de carga de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . De cualquier manera, en dicho estado el doble intercambio compite con el ordenamiento de carga dando lugar a la existencia de una fase antiferromagnética aislante. Del mismo modo, a bajas temperaturas, las manganitas se presentan en un estado ferromagnético metálico con la coexistencia de clusters con ordenamiento de carga. Dicha separación de fases electrónicas da lugar a una distribución de inhomogeneidades micro y mesoscópicas que envuelven varios tipos de estructuras magnéticas.

Este escenario de separación de fases en las manganitas es bastante complejo dado que la transición entre el estado metálico y el aislante no es aguda por lo que los dominios de las dos fases pueden identificarse mediante difracción de neutrones en este estado de transición. En esta separación de fases electrónicas, la concentración de los portadores de carga que da lugar al ferromagnetismo en una parte del cristal provoca la carga mutua de ambas fases. Este hecho genera fuerzas de Coulomb que compiten con el fenómeno de doble intercambio dando lugar a la formación de clusters de una fase embebida en la otra. El tamaño de los clusters es inversamente proporcional al grado de desorden, obteniendo tamaños de 1-2 nm para sistemas altamente desordenados mientras que en sistemas más ordenados pueden tener un tamaño de 100-200 nm.

La primera evidencia de separación de fases fue observada por Wollan y Koehler [17] mediante estudios por difracción de neutrones. Más tarde, Uehera y colaboradores realizaron un estudio magnético y de transporte observando valores muy altos de resistividad (R) aún en el estado metálico ($dR/dT > 0$) lo cual fue atribuido a la presencia de un estado percolativo [18]. Por otro lado, los valores de magnetorresistencia aumentan considerablemente, incluso a temperaturas bajas, lejos de la transición ferromagnética sugiriendo una mezcla de fases en el sistema.

2.3.4 Magnetorresistencia por efecto de borde de grana

El estudio del efecto del tamaño de partícula en el transporte y las propiedades magnéticas de muestras policristalinas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ fue realizado por Mahesh y colaboradores preparando muestras con tamaño de partícula entre $0.025\text{-}3.500\ \mu\text{m}$ [19]. La resistividad (R) aumenta sustancialmente con la disminución del tamaño de partícula y la temperatura crítica T_C no se modifica pero si se ensancha a medida que disminuye el tamaño de partícula siendo casi indefinido para partículas muy pequeñas de $25\ \text{nm}$. Por otro lado, los valores de magnetorresistencia cercanos a la T_C no muestran cambios significativos pero a bajas temperaturas, la magnetorresistencia tanto a bajos como en altos valores de campo aplicado, aumenta con la disminución de tamaño de partícula. Esto significa que a bajas temperaturas, los efectos de borde son los responsables, en gran parte, del aumento en la magnetorresistencia.

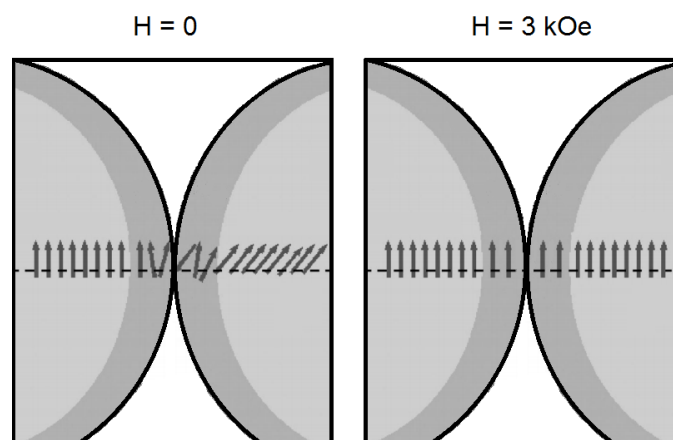


Fig. 2.14 – Esquema de efecto de borde de grana en la magnetorresistencia.

Por otro lado, la temperatura de la transición ferromagnética de material policristalino y monocristal de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ permanece inalterada mientras que la resistividad del material policristalino aumenta significativamente. Por el contrario, el material monocristalino no muestra valores de magnetorresistencia significativos debido probablemente a la ausencia de fluctuaciones en la estructura mientras que el material policristalino muestra un aumento de la magnetorresistencia a bajos campos aplicados. Adicionalmente, a campos altos ($H > 0.5 \text{ T}$) la dependencia de la magnetorresistencia en función del campo es prácticamente lineal con una componente cuadrática muy pequeña lo que permite concluir, conjuntamente con la observación anterior, que el mecanismo de transporte es mediante tunelamiento de espín polarizado. Por el contrario, en el caso de monocristales o films epitaxiales, el mecanismo preponderante es mediante el fenómeno de doble intercambio.

La preparación de nanopartículas de manganitas mediante el método de polímero precursor permite obtener partículas del orden de entre 20-70 nm, las cuales resultan especialmente interesantes para estudiar los efectos de borde de grano en el transporte magnético de las manganitas. La temperatura de transición ferromagnética no se ve alterada significativamente en los sistemas nanoparticulados, salvo por un ligero aumento de la T_C en el orden de unos 20-30 K respecto de la $T_C \sim 250 \text{ K}$ que se obtiene para partículas obtenidas por el método convencional de estado sólido. Por otro lado, como fue observado por Mahesh, la resistividad aumenta significativamente al disminuir el tamaño de partícula debido al aumento en la dispersión de los portadores de carga dada la mayor densidad de desorden magnético en los bordes de grano [19].

La resistividad exhibe un aumento en la resistividad a medida que desciende la temperatura y una transición del tipo aislante-metal dada por el cambio ($dR/dT < 0$ a $dR/dT > 0$) se observa a temperaturas cada vez menores a medida que disminuye el tamaño de partícula. La temperatura de transición ferromagnética (T_C) es una característica intrínseca por lo que no sufre alteraciones importantes con el tamaño de las nanopartículas. Por el contrario, la diferencia entre la transición ferromagnética (T_C) y la transición del tipo aislante-metal (T_{IM}) aumenta significativamente en el material nanoparticulado.

Cuando no existe campo magnético aplicado, la resistividad del material nanoparticulado es muy grande pero en presencia de campo aplicado, la resistencia disminuye dado que los clusters ferromagnéticos crecen y el desorden magnético se suprime logrando una mejor conectividad. Este hecho se traduce en un aumento

significativo de la magnetorresistencia en un amplio rango de temperatura, especialmente a temperaturas bajas, cuando el material disminuye su tamaño de partícula. Las curvas de MR vs. T pueden mostrar un pico a temperaturas cercanas a la T_C , que está dado por la contribución de la componente intrínseca de magnetorresistencia debido al fenómeno de doble-intercambio. La magnitud de este pico disminuye a medida que disminuye el campo aplicado y el tamaño de las nanopartículas. Las observaciones anteriormente mencionadas muestran que la disminución en el tamaño de partícula aumenta la magnetorresistencia a bajos campos y disminuye la magnetorresistencia a altos campos aplicados.

2.3.5 Magnetorresistencia por efecto de borde de grana con agregado de polímeros aislantes

El efecto de magnetorresistencia a bajos campos aplicados (LFMR) observado en materiales policristalinos es causado por mecanismos de tunelamiento de espín polarizado o dispersión espín-dependiente a través del borde de grano.

La dilución de bordes de grano en manganitas con materiales aislantes, como algunos polímeros, ajusta la capa barrera influenciando el desorden magnético y los procesos de tunelamiento o dispersión de espín que tiene lugar en la interfase o bordes de grano.

Estos defectos actúan como centros fijadores de la demagnetización por el desplazamiento de las paredes de dominio, provocando el aumento en la magnetorresistencia a bajos campos y baja temperatura debido al alineamiento de granos ferromagnéticos vecinos. Esto explica por qué la desorientación magnética en el estado magnéticamente virgen del sistema es crucial para lograr un aumento en la magnetorresistencia a bajos campos aplicados.

La preparación de nanocompuestos de manganitas con polímeros aislantes se realiza con el fin de aumentar la magnetorresistencia a bajos campos aplicados y en un mayor rango de temperaturas más cercanas a la temperatura ambiente. Los polímeros usualmente usados en la preparación de nanocompuestos son polimetilmetacrilato (PMMA) [20,21], poliparafenileno (PPP) [22], poliparafenilensulfuro (PPS) [23] o polietilenglicol (PEG) [24].

La adición de PMMA en nanopartículas de manganitas provoca un descenso en la temperatura de transición ferromagnética y un aumento en el ancho de dicha transición. La disminución de la T_C se basa en que el agregado de una matriz polimérica introduce regiones aislantes extras comprometiendo el fenómeno de doble-intercambio. El ensanchamiento de la transición se debe en parte, al efecto mencionado anteriormente pero también a efectos de la disminución de tamaño de las propias nanopartículas de manganita.

La transición aislante-metal en material nanoparticulado tiene lugar a temperaturas bastante inferiores a la temperatura de transición ferromagnética debido al aumento del desorden causado por deficiencia de oxígeno y desalineamiento de los dominios ferromagnéticos en el borde de grano. En concentraciones muy altas de polímero, el nanocompósito pasa a tener un comportamiento de tipo aislante donde ya no existe la transición del tipo aislante-metal, incluso a bajas temperaturas. La explicación viene dada por la ruptura del fenómeno de doble-intercambio a medida que las partículas se separan cada vez más por el agregado de polímero.

La magnetorresistencia a bajos campos aplicados aumenta a bajas temperaturas con el agregado de una cierta cantidad de polímero, respecto de la muestra sin agregado de polímero. Esto se debe a un aumento en el tunelamiento de espín polarizado a través de las granas dado que la dependencia de la magnetorresistencia a campos en función de bajos campos aplicados sigue siendo lineal. A altas temperaturas, los valores de LFMR pasan a ser menores, lo cual tiene su origen en la dilución de la fase ferromagnética y del fenómeno de doble-intercambio.

2.3.6 Magnetorresistencia por efecto de borde de grana con agregado de polímeros conductores

Los materiales poliméricos conductores, a diferencia de los aislantes, presentan una variación de su conductividad en presencia de un campo magnético externo, lo cual conlleva a la aparición de una contribución en la magnetorresistencia asociada al polímero conductor. Recientemente, se han reportado estudios de magnetotransporte de nanocompósitos de nanopartículas magnéticas y polímeros conductores [25-30], pero su mecanismo aún sigue siendo motivo de estudio.

Los polímeros conductores presentan una zona cristalina y una zona amorfa. El mecanismo de conducción en la zona cristalina, de naturaleza metálica, tiene lugar mediante la deslocalización de los electrones o “hopping” de los portadores de carga consecuencia de la formación de polarones. La zona metálica suele estar rodeada de una zona amorfa, menos conductora, a través de la cual pueden tener lugar fenómenos de “hopping” de portadores de carga o tunelamiento, gobernando el proceso el transporte de carga en el sistema. El desorden del sistema provoca la aparición de colas en los límites de las bandas de densidad de estados, denominadas colas de Urbach. Cuando se incrementa el desorden del sistema, las fluctuaciones en la amplitud de la función de onda comienzan a ser mayores que el tamaño atómico, causando la aparición de estados localizados.

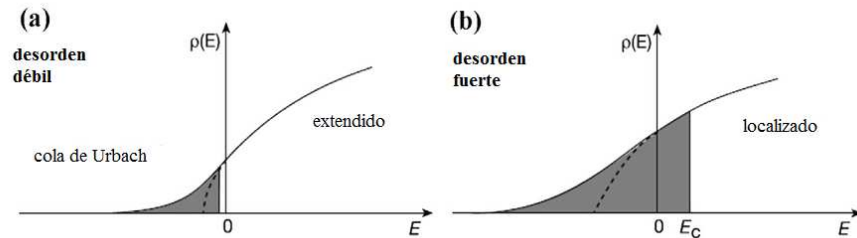


Fig. 2.15 – Banda de densidad de estados para un sistema con desorden débil (a) y fuerte (b).

Físicamente, el mecanismo de localización electrónica se basa en la supresión del tunelamiento electrónico en una distancia muy larga debido al efecto de-coherente del potencial aleatorio. Esta distancia es conocida como la longitud de localización (a_0), definida como el promedio logarítmico del valor absoluto de las funciones de onda. Generalmente, el desorden tiene lugar a nivel microscópico e induce las localizaciones de las funciones de onda, las cuales son finitas cerca del nivel de Fermi y tienen como consecuencia una dependencia fuerte con la temperatura denominada “hopping” de rango variable (VRH). La evidencia experimental del fenómeno de localización en el VRH fue propuesta por el modelo de Mott, donde se sostiene que en sistemas desordenados, los portadores de carga pueden saltar de un sitio a otro separados una cierta distancia de “hopping” (a_0) que aumenta con el descenso de la temperatura. En el modelo de VRH, a temperaturas moderadas, la ley de Mott describe la conducción causada por el tunelamiento entre estados localizados y la conductividad eléctrica se puede expresar como:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{n+1}} \right], n = 1, 2, 3$$

donde σ_0 es una constante que representa la conductividad a temperatura infinitamente baja and T_0 es la temperatura de Mott, que se relaciona con la energía necesaria para la conducción para que tenga lugar el proceso de “hopping” mediante la siguiente ecuación:

$$T_0 = \frac{24}{\pi k_B N(E_F) a_0^3}$$

Normalmente, los defectos pueden perturbar la estructura electrónica de los semiconductores y actúan como dispersantes que afectan el transporte de los portadores de carga. Un alto valor de T_0 indica una mayor dispersión de los portadores de carga y el valor del parámetro $n = 1, 2$ y 3 , representa la dimensionalidad del sistema.

La presencia de un campo magnético externo puede alterar la conducción en este tipo de sistemas y se puede explicar en base a diferentes modelos como el modelo de recombinación electrón-vacancia, el modelo del bipolarón, el modelo de interferencia y el modelo de contracción de función de onda.

El modelo de recombinación electrón-vacancia usualmente se usa para explicar la magnetorresistencia gigante anómala a bajos campos aplicados. El mismo plantea la formación y aniquilación de pares electrón-vacancia con diferentes inter-conversiones de espín. Estos pares incluyen un estado singulete y tres triplete, que a su vez pueden disociarse o recombinarse. Dado que el proceso de recombinación de los estados singulete es el más rápido, la magnetorresistencia queda determinada únicamente por la velocidad de disociación y recombinación de los estados triplete. En el modelo del bipolarón, la magnetorresistencia positiva se puede asociar al bloqueo en el transporte electrónico por la formación de estados bipolaron. Por otra parte, la magnetorresistencia negativa se asocia a la formación de estados polarón, a expensas de los estados bipolarón.

El modelo de interferencia y el modelo de contracción de función de onda han sido adoptados con éxito para describir la magnetorresistencia de sistemas altamente

localizados en el régimen de VRH. El modelo de interferencia, desarrollado por Nguyen, Spivak y Shklovskii suele utilizarse para describir la magnetorresistencia negativa. En este modelo numérico, se considera el efecto de la interferencia de todos los caminos posibles de “hopping” y la conductividad es proporcional a la suma de todos esos caminos posibles entre dos sitios.

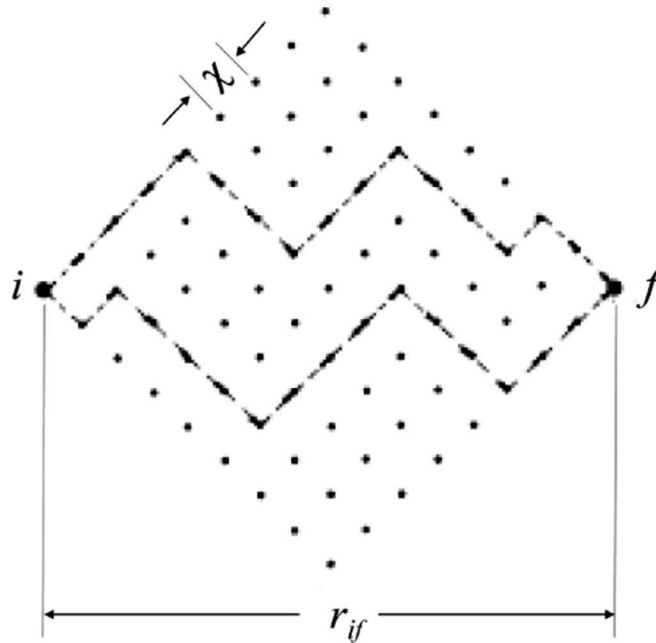


Fig. 2.16 – Esquema de modelo de interferencia.

El proceso de “hopping” desde el sitio- i al sitio- f puede experimentar diferentes posibles caminos y luego de promediar numéricamente la conductividad a través de todos en presencia de un campo magnético externo, se obtiene una magnetorresistencia negativa con dependencia lineal a bajos campos aplicados, que satura a campos más altos. A partir de este modelo, la magnetorresistencia se puede aproximar mediante la siguiente ecuación:

$$MR^- = \frac{R(H,T) - R(0,T)}{R(0,T)} \approx -C_{sat} \frac{H}{H_{sat}}$$

siendo C_{sat} una constante independiente de la temperatura y H_{sat} el campo magnético efectivo de saturación cuya expresión es la siguiente:

$$H_{sat} = 0.7 \left(\frac{8}{3}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{a_0^2}\right) \left(\frac{h}{e}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/8}$$

El modelo de contracción de función de onda, desarrollado por Tokumoto, Shklovskii y Efros suele utilizarse para describir la magnetorresistencia positiva. Normalmente, las funciones de onda de las impurezas electrónicas se comprimen en la dirección transversal cuando se aplica un campo magnético externo. Esto provoca que las funciones de onda de simetría esférica tomen una forma de elipsoide en presencia de un campo magnético externo como se muestra en la siguiente figura:

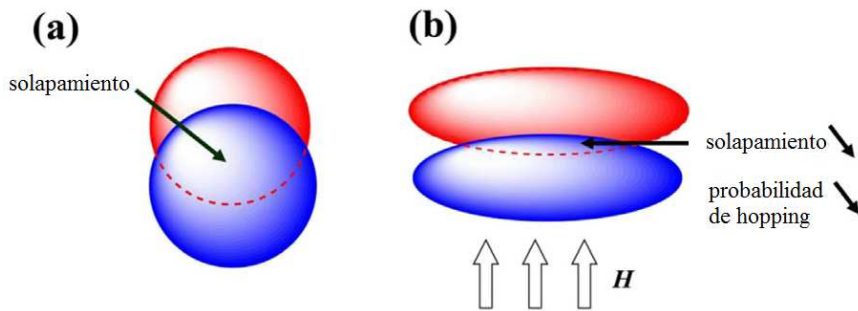


Fig. 2.17 – Esquema de modelo de contracción de función de onda.

Como consecuencia de este efecto, el grado de solapamiento de las funciones de onda disminuye drásticamente, llevando a una disminución de la conductividad en presencia de campo magnético y por tanto, a una magnetorresistencia positiva. En la región de bajos campos aplicados esta magnetorresistencia puede ser expresada en términos de la siguiente ecuación:

$$MR^+ = 0.00246 \frac{e^2 a_0^4}{36 h^2} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/4} H^2$$

Es importante destacar que a campos muy débiles, se ha observado una dependencia diferente para la magnetorresistencia positiva que tiene una dependencia no cuadrática con el campo magnético externo.

2.4 - Bibliografía

- [1] S. Blundell, Magnetism in condensed matter, Oxford University Press, Inc, 2001.
- [2] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to magnetic materials, second Edition, IEEE Press, Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [3] J.B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, Interscience Publishers, Wiley & Sons, Inc, 1963.
- [4] D. Givord, M.E. Rossignol, D.W. Taylor, Journal de Physique 2 (1992) 95-104.
- [5] H. Kronmüller, Phys. Stat. Sol. (b) 144 (1987) 385.
- [6] W.F. Brown Jr., Phys. Rev. 105 (1957) 1479.
- [7] C. Abraham, A. Aharoni, Phys. Rev., 120 (1960) 1576.
- [8] A. Aharoni, Phys. Rev., 119 (1960) 127.
- [9] H. Kronmüller, K.D. Durst, M. Sagawa, J. Magn. Mag. Mater. 74 (1988) 291.
- [10] J.C. Slonczewski, IBM Technical Disclosure Bulletin 19 (1976) 2328.
- [11] M. Julliere, Phys. Lett. 54A (1975) 225.
- [12] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 3273.
- [13] J.G. Simmons, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1763.
- [14] Brinkman
- [15] K.E. Nagaev, Phys. Rev. B 66 (2002) 075334.
- [16] K.E. Nagaev, P. Samuelsson, S. Pilgram, Phys. Rev. B 66 (2002) 195318.
- [17] E.O. Wollan, W.C. Koehler, Phys. Rev. 100 (1955) 545.
- [18] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.W. Cheong, Nature 399 (1999) 560-563.
- [19] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao, Appl Phys Lett 68 (1996) 2291–2293.
- [20] J. Kumar, Rajiv K. Singh, P.K. Siwach, H.K. Singh, Ramadhar Singh, O.N. Srivastava, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 299 (2006) 155–160.
- [21] J. Kumar, Rajiv K. Singh, H.K. Singh, P.K. Siwach, Ramadhar Singh, O.N. Srivastava, Journal of Alloys and Compounds 455 (2008) 289–294.
- [22] L.K. Gil, E. Baca, O. Morán, C. Quinayas, G. Bolaños, Physica B 403 (2008) 1813–1818.
- [23] A. Gaur, G.D. Varma, Solid State Communications 144 (2007) 138–143.

- [24] C. Artale, S. Fermepin, M. Forti, M. Latino, M. Quintero, L. Granja, J. Sacanell, G. Polla, P. Levy, *Physica B* 404 (2009) 2760–2762.
- [25] Y. Long, K. Huang, J. Yuan, D. Han, L. Niu, Z. Chen, C. Gu, A. Jin and J. L. Duvail, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 162113.
- [26] H. Gu, J. Guo, X. Yan, H. Wei, X. Zhang, J. Liu, Y. Huang, S. Wei and Z. Guo, *Polymer* 55 (2014) 4405-4419.
- [27] B. Qiu, J. Guo, Y. Wang, X. Wei, Q. Wang, D. Sun, M. A. Khan, D. P. Young, R. O'Connor, X. Huang, X. Zhang, B. L. Weeks, S. Wei and Z. Guo, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 3989.
- [28] G. D. Prasanna, H. S. Jayanna and V. Prasad, *J. Appl. Poly. Sci.* 120 (2011) 2856–2862.
- [29] H. Gu, Y. Huang, X. Zhang, Q. Wang, J. Zhu, L. Shao, N. Haldolaarachchige, D. P. Young, S. Wei, Z. Guo, *Polymer* 53 (2012) 801-809.
- [30] K. Gupta, P. C. Jana, A. K. Meikap and T. K. Nath, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 073704.

Capítulo 3

Instrumentación y métodos preparativos.

Contenido

3.1 Instrumentación.

3.2 Métodos preparativos.

3.3 Bibliografía

3.1 Instrumentación

3.1.1 Espectroscopía Raman e Infrarrojo.

Teoría Básica y Principios

El fenómeno de la dispersión inelástica de la luz fue postulado por Smekal en 1923 [1] y observado experimentalmente por Raman y Krishnan en 1928 [2] utilizando un dispositivo que a grandes rasgos enfocaba la luz solar sobre una muestra líquida a través de un telescopio y un segundo lente se usaba para recolectar la luz dispersada. Cuando la luz interacciona con la materia, los fotones pueden ser absorbidos, dispersados o bien pueden no interactuar con la muestra y ser simplemente transmitidos a través de la misma. Si la energía incidente es igual a la diferencia entre el estado basal y un estado excitado de una molécula, la misma se absorberá dejando a la molécula en su estado excitado. Por otro lado, si la energía no coincide con la de alguna transición electrónica, los fotones pueden ser dispersados y puede ser colectada a un cierto ángulo de la luz incidente.

La dispersión es la desviación de luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Tales interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto; por lo tanto, produce momentos eléctricos oscilantes. Esto lleva a tener nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten radiación en todas las direcciones (la luz dispersada).

Existen dos tipos básicos de dispersión. Una elástica; cuya frecuencia es la misma que la de la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh.

Por otro lado existe una dispersión inelástica. Dentro de la inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) y, la que tiene frecuencia más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente.

A la luz dispersada inelásticamente se le llama dispersión Raman y, por lo tanto, existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente (la que tiene menor frecuencia) y el efecto se llama dispersión Raman Stokes.

En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente, y se le llama dispersión Raman anti-Stokes. En la dispersión Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente.

La intensidad de la luz dispersada depende de los siguientes factores:

- 1.- El tamaño de la partícula o molécula iluminada.
- 2.- La posición de observación. La intensidad dispersada es una función del ángulo con respecto al haz incidente.
- 3.- La frecuencia de la luz incidente.
- 4.- La intensidad de la luz incidente.

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula.

Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en la polarizabilidad molecular. Por ejemplo, en el caso del dióxido de carbono, el cambio en la polarizabilidad se puede visualizar cualitativamente como una variación en la forma en que la nube electrónica se alarga o encoge, alternativamente, en fase con la variación oscilante de la componente eléctrica de la onda electromagnética. La luz dispersada contiene una pequeña porción de la luz debida a la dispersión Raman, además de la debida a la dispersión Rayleigh normal.

La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula. La luz dispersada pierde energía equivalente a la energía dada a las vibraciones moleculares (efecto Raman Stokes). Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la

población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes.

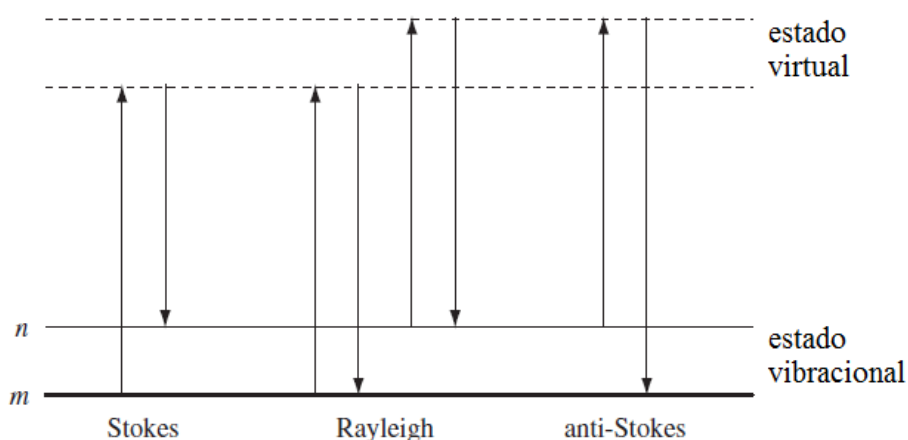


Fig. 3.1 - Esquema de dispersiones de Stokes, anti-Stokes y Rayleigh.

La espectroscopía Raman, a diferencia de la espectroscopía infrarroja, usa un haz de luz incidente de una única frecuencia que se dispersa en la muestra mediante un fenómeno de polarización de la nube electrónica alrededor del núcleo formando un estado virtual de corta duración que rápidamente re-irradia fotones [3].

Las dispersiones Raman más intensas se dan lugar a partir de vibraciones que cambian la polarización de la nube electrónica que rodea la molécula. Usualmente, las vibraciones simétricas dan las dispersiones más intensas a diferencia de la absorción infrarroja cuyas mayores intensidades de absorción se logran cuando cambia el momento dipolar, por lo que las vibraciones asimétricas son las más intensas en este último caso.

Para que esto ocurra, se hace incidir un láser de alta potencia sobre la muestra para favorecer este tipo de interacciones pero se puede comprometer de alguna manera la estabilidad de la muestra o bien la aparición del fenómeno de fluorescencia por lo que la potencia del láser debe ser muy considerada a la hora de evaluar la realización de medidas mediante el uso de Espectroscopía Raman.

Por otro lado, la absorción infrarroja involucra un haz incidente de la misma energía que la diferencia entre m y n , y la dispersión Raman involucra un haz incidente de mayor energía que luego se mide la diferencia de energía entre los estados m y n sustrayendo la energía del haz incidente (corrimiento Raman).

Vibraciones moleculares

Según el tratamiento clásico de la dispersión Raman, cuando un campo electromagnético E incide sobre una molécula, la misma se polariza generando un dipolo inducido μ proporcional al campo externo cuya constante de proporcionalidad es la polarizabilidad (α) de la molécula.

$$\mu = \alpha E$$

Dicha polarizabilidad depende de la orientación relativa de las moléculas con el campo externo y de la distancia de los átomos en la molécula, y se puede representar con un elipsoide. El dipolo inducido puede desarrollarse sustituyendo por la expresión de campo eléctrico oscilante aplicado (E) en función de la frecuencia de incidencia (ω_i) obteniendo;

$$\mu = \alpha E_0 \cos(\omega_i t)$$

sustituyendo por la expresión de polarizabilidad clásica compuesta por un término estático (α_0) y otro oscilante [$\alpha_1 \cos(\omega t)$] obtenemos;

$$\mu = [\alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega t)] E_0 \cos(\omega_i t)$$

y aplicando propiedades de identidad trigonométrica llegamos a la expresión;

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_i t) + \frac{\alpha_1 E_0 \cos(\omega_i - \omega) t + \alpha_1 E_0 \cos(\omega_i + \omega) t}{2}$$

En esta ecuación se puede observar que el primer término no presenta corrimiento de la frecuencia respecto a frecuencia incidente (ω_i), correspondiendo al término de Rayleigh. Por otra parte, el término que presenta corrimiento a menores frecuencias ($\omega_i - \omega$) corresponde al término de Stokes y el término que presenta corrimiento a mayores frecuencias ($\omega_i + \omega$) corresponde al término de Anti-Stokes.

De cualquier manera, se debe tener en cuenta que la dispersión de anti-Stokes será más débil en intensidad que la dispersión de Stokes, dado que la población de los estados excitados vibracionales iniciales serán siempre menores que la población del estado basal vibracional inicial asociada a las dispersiones de Stokes (ver Fig. 3.1).

Si introducimos una distribución del tipo Boltzman para las poblaciones vibracionales, la relación entre las intensidades está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \frac{(v_i + v_{vib})^4 e^{-\frac{h v_{vib}}{kT}}}{(v_i - v_{vib})^4}$$

Para explicar el efecto de la dispersión Raman se pueden definir grados de libertad para definir los movimientos traslacionales y rotacionales de una molécula, los cuales se pueden calcular como $3N-6$ (moléculas no lineales) y $3N-5$ (moléculas lineales) siendo N el número de átomos de la misma.

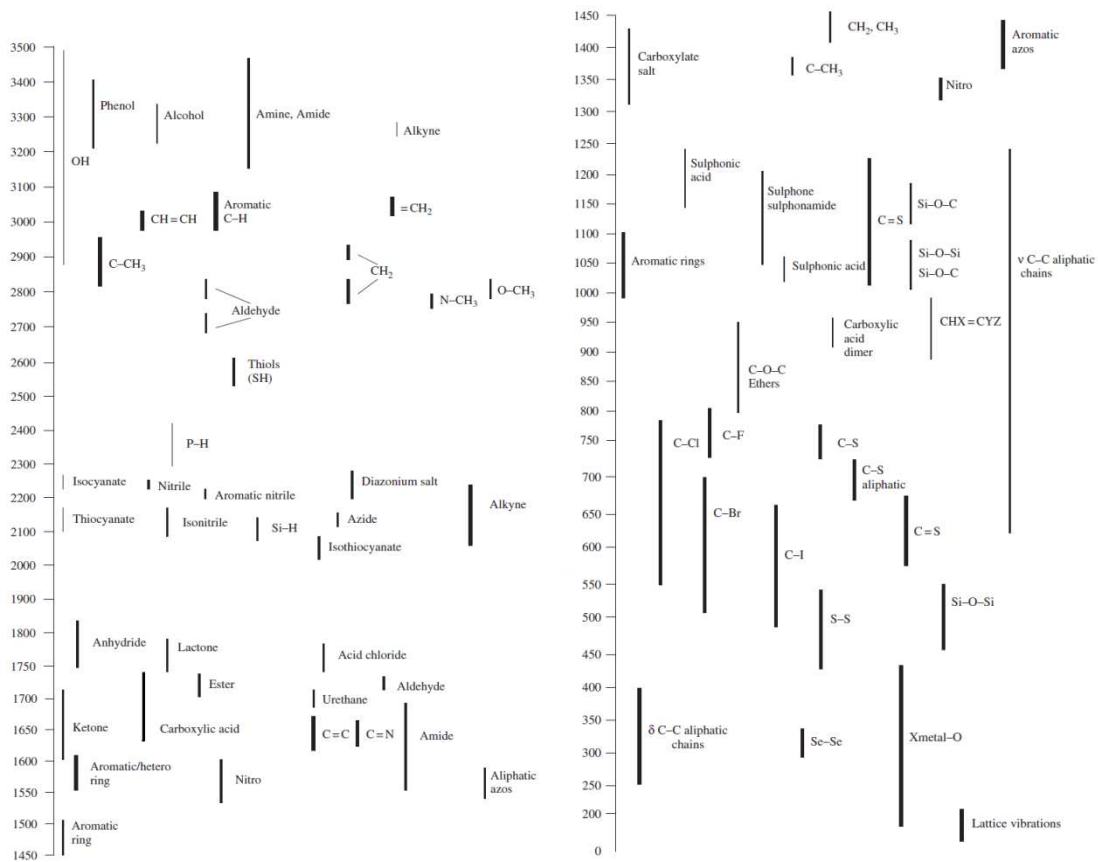


Fig. 3.2 – Frecuencias características de vibraciones simples de grupos característicos.

Las vibraciones de las moléculas pueden ser simuladas y se puede calcular los corrimientos Raman realizando cálculos aplicando la Teoría de funciones de densidad (DFT) para cualquier molécula. De cualquier manera, algunos grupos funcionales característicos suelen tener un cierto rango de frecuencias en el cual son activos en un Espectro Raman.

A grandes rasgos se puede decir que la región 4000-2500 cm^{-1} corresponde a vibraciones de enlaces simples del tipo C-H, N-H, O-H, etc., la región 2500-2000 cm^{-1} a vibraciones de enlaces múltiples, la región 2000-1400 cm^{-1} a vibraciones de dobles enlaces, la región 1400-500 cm^{-1} a vibraciones de enlaces simples y a una región del tipo huella digital de la molécula y por debajo de 650 cm^{-1} usualmente se encuentran vibraciones de enlaces inorgánicos, metal-orgánicos y vibraciones de red cristalina.

Vibraciones de red cristalina

El tratamiento clásico de la dispersión Raman en sólidos isotrópicos indica que una onda electromagnética incidente (E) induce una polarización (P) en la red cristalina según la expresión:

$$P(r,t) = \chi E_i^0 \cos(k_i r - \omega_i t)$$

donde la susceptibilidad eléctrica (χ) se puede relacionar con los desplazamientos atómicos $u(r,t)$ según la siguiente expresión:

$$\chi = \chi_0 + (d\chi/du) [u_0 \cos(qr - \omega_0 t)]$$

con lo que finalmente se obtiene:

$$P(r,t) = \frac{1}{2} (d\chi/du) u_0 E_i^0 [\cos((k_i + q)r - (\omega_i + \omega_0)t) + \cos((k_i - q)r - (\omega_i - \omega_0)t)]$$

A partir de esta ecuación, se puede observar que la onda electromagnética de interacción inelástica está compuesta por dos ondas:

$$k_f = k_i - q, \omega_f = \omega_i - \omega_0 \text{ (Stokes)}$$

$$k_f = k_i + q, \omega_f = \omega_i + \omega_0 \text{ (anti-Stokes)}$$

Teniendo en cuenta que tanto k_f como k_i son mucho menores que el diámetro de la zona de Brillouin, los fonones sólo pueden ser sondeados cerca del cero de dicha zona, donde su dispersión es despreciable.

En un cristal tridimensional, los grados de libertad que definen el número de fonones se calculan como $3N$, siendo N el número de átomos en una celda unidad primitiva.

La ecuación de movimiento para un cristal tridimensional de N átomos en su celda primitiva está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\omega^2 u_{i\alpha,q}}{\sqrt{m_i}} = \sum D_{ii'}(q) \frac{u_{i'\alpha,q}}{\sqrt{m_{i'}}$$

donde $D_{ii'}$ se conoce como matriz dinámica y los parámetros α e i deben cumplir las siguientes condiciones:

$$\alpha=1, 2, 3.$$

$$i=1, 2, 3, \dots, N.$$

Si tomamos en cuenta una cadena infinita formada por dos átomos alternados, cuando los desplazamientos de cada uno están en fase los fonones se denominan acústicos y si no lo están se denominan ópticos. En un cristal tridimensional existen $3N - 3$ fonones ópticos y 3 acústicos. Por otro lado, cuando la polarización de la onda (u) es paralela al vector de propagación (q), los fonones se denominan “longitudinales” y si son perpendiculares se denominan “transversales” [4,5].

Como se mencionó anteriormente, la actividad Raman tiene su origen en el momento dipolar inducido por la deformación del elipsoide electrónico a diferencia de la actividad infrarroja que se debe al momento dipolar inducido por el cambio en las posiciones atómicas.

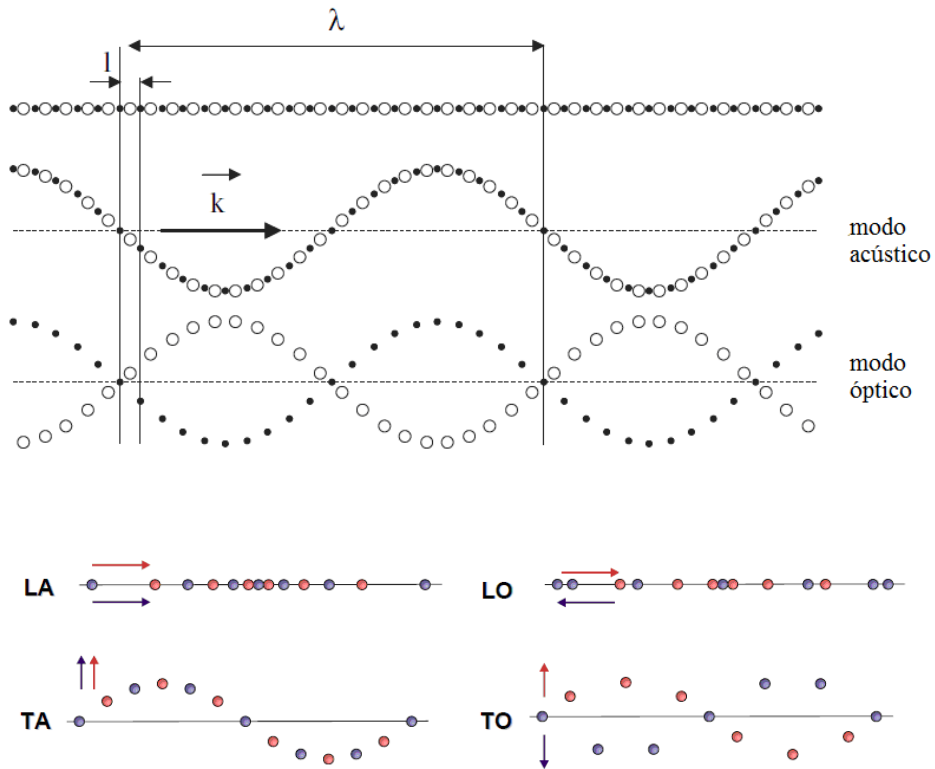


Fig. 3.3 – Representación esquemática de la clasificación de fonones.
Referencias: longitudinal (L), transversal (T), acústico (A) y óptico (O).

A partir del desarrollo anterior se puede obtener una expresión de la intensidad de la dispersión Raman que tiene la siguiente expresión:

$$I_S = \left(\frac{\omega_f}{c} \right)^4 (P \cdot \epsilon_f)^2 = \left(\frac{\omega_f}{c} \right)^4 \left| \epsilon_i \cdot \frac{d\chi}{du} \cdot \epsilon_f \right|^2$$

La intensidad depende de la polarización de la luz incidente (ϵ_i) y dispersada (ϵ_f) así como también de los desplazamientos atómicos (u).

La teoría electromagnética clásica aplicada a un dipolo oscilante demuestra que los picos Raman tienen una forma lorentziana según la siguiente expresión:

$$I(\nu) = I_0 \int \frac{d^3k}{[\nu - \nu(k)]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2} \right)^2}$$

siendo $v(k)$ la dispersión respecto de la posición del modo y Γ_0 el ancho a media altura correspondiente a la estructura ordenada.

Las estructuras desordenadas o amorfás tienden a tener picos de forma del tipo Gaussiana dando lugar a un método experimental relativamente sencillo para diferenciar dominios periódicos de los desordenados en un material.

La presencia de bordes de grano en una estructura cristalina imperfecta, así como los nanocristales pueden ser entendidos a partir del fenómeno de confinamiento cuántico postulado por Ritcher y colaboradores. A partir de este modelo se obtiene como resultado una expresión de la intensidad que incluye una función de peso que tiene la siguiente expresión:

$$C(k_0, k) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r \left(e^{-\alpha \left(\frac{r}{L}\right)^2} e^{i(k_0 - k)r} \right)$$

con lo cual la expresión de intensidad es la siguiente:

$$I(v) \approx \int_{q=0}^{q=1} dq \cdot e^{-\frac{k_{BZe}^2 (q-q_0)^2 L^2}{2\alpha}} \times \frac{1}{[v - v(q)]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2}$$

siendo k_{BZe} el límite de la zona de Brillouin, q el vector de onda reducido ($q=k/k_{BZe}$) y asumiendo dispersión isotrópica [4,5].

Instrumentación básica y presentación de la muestra

La elección del instrumento correcto para realizar determinadas medidas de dispersión Raman es un punto vital en el desarrollo de un experimento.

El primer parámetro a tener en cuenta es la frecuencia del láser a escoger, a frecuencias mayores se obtiene mayor sensibilidad y menor efecto de fluorescencia, este es el caso de un láser de la región UV. De cualquier manera, estos láseres tienen sus desventajas. Por ejemplo, una energía alta puede causar degradación de algunas muestras y por otro lado pueden llegar a causar absorción lo cual afecta el espectro resultante. Por otro lado,

son costosos y requieren una óptica especial ya que el láser es invisible y es indispensable tener precauciones con la seguridad con la que se realizan los experimentos.

La opción más común es elegir un láser de excitación visible aunque de todos modos la desventaja mayor de este tipo de láser es el efecto de fluorescencia. Una de las ventajas más importantes de los experimentos de dispersión Raman es que las muestras pueden ser examinadas en todo el rango de estados de agregación; por ejemplo, como sólidos, líquidos o vapores, en estados calientes o fríos, en monolitos, como partículas microscópicas, o como láminas superficiales. Las técnicas son muy versátiles y proveen soluciones a una cantidad de problemas analíticos muy interesantes y desafiantes.

La espectroscopía Raman, hasta el momento ha sido un poco menos usada que la absorción infrarroja, básicamente debido a problemas que involucran la degradación de la muestra y el fenómeno de fluorescencia. De cualquier modo, avances recientes en la tecnología de los instrumentos han simplificado el equipamiento y han reducido la problemática sustancialmente. Estos avances, conjuntamente con la posibilidad de usar la espectroscopía Raman para examinar soluciones acuosas, muestras dentro de contenedores de vidrio y muestras que carecen de preparación previa, han conducido a un rápido crecimiento en la aplicación de esta técnica. En la práctica, la espectroscopía Raman moderna es simple. Los parámetros variables del instrumento son pocos, la manipulación del espectro es mínima y una simple interpretación de los datos es suficiente [3].

3.1.2 Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría.

El análisis termogravimétrico (TGA) es el método térmico más usado y se basa en la medida de la pérdida de masa de un material en función de la temperatura.

En Termogravimetría un gráfico continuo de cambio de masa contra temperatura se obtiene cuando una sustancia se calienta con una rampa uniforme o se mantiene a una temperatura constante. Un ploteo del cambio de masa versus temperatura (T) se refiere a la curva termogravimétrica en la cual por lo general se grafica el descenso de la masa en el eje de ordenadas en función del aumento de la temperatura.

La curva termogravimétrica ayuda a revelar el grado de pureza de muestras y determinar cómo se transforman en un rango específico de temperatura, siendo el término temperatura de descomposición poco adecuado para algunos casos.

En una etapa simple de descomposición, la curva termogravimétrica muestra dos temperaturas características, la temperatura inicial T_i y la final T_f . T_i se define como la menor temperatura que se detecta el comienzo del cambio de masa y T_f como la temperatura final a la cual la descomposición parece ser completa. La diferencia $T_f - T_i$ se puede definir como el intervalo de reacción. En termogravimetría dinámica, una muestra esta sujeta a un continuo aumento en la temperatura usualmente lineal con el tiempo mientras que en termogravimetría isotérmica o estática la muestra se mantiene a una temperatura constante por un período de tiempo en el cual no se detectan cambios de masa.

El instrumento utilizado en termogravimetría se llama termobalanza y consiste de una serie de componentes básicos que aseguran la flexibilidad necesaria para la producción de información analítica útil.

El requerimiento básico de una balanza de registro automático incluye la precisión, sensibilidad, reproducibilidad y capacidad. Existen dos tipos de balanza, la de punto cero y la del tipo deflexión. La de punto cero, la más comúnmente usada, incorpora un elemento de sensibilidad que detecta una desviación de los brazos de la balanza respecto a la posición de equilibrio y activa una fuerza restauradora que vuelve los brazos a la posición de punto cero. La fuerza restauradora es directamente proporcional al cambio de masa.

La balanza de deflexión de brazos involucra la conversión de la deflexión de brazos de la balanza sobre el fulcro en una determinada masa monitoreada mediante un registro fotográfico. Por ejemplo, mediante un cambio en el camino óptico de la luz, un registro de una señal eléctrica generada por una medida de desplazamiento apropiado, o bien mediante el uso de dispositivos electroquímicos.

Las diferentes balanzas usadas en instrumentos de termogravimetría miden en rangos de 0.0001 mg a 1 g dependiendo de los contenedores de la muestra utilizados.

El horno y el sistema de control deben estar diseñados para producir un calentamiento lineal en todo el rango de temperatura de trabajo y también para mantener la temperatura en una temperatura fija. Un amplio rango de temperatura generalmente usado es $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ dependiendo de los diferentes modelos, básicamente de los elementos calefactores usados.

La medición de la temperatura comúnmente se realiza usando termocuplas de cromo-aluminio para temperaturas superiores a los $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mientras que las de Pt/(Pt-10% Rh) son usadas para temperaturas superiores a los $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$. La temperatura debe ser

controlada usando un programa con un arreglo de dos termocuplas, actuando una como sistema de control y la otra para registrar la temperatura.

Los registros gráficos preferidos son del tipo registro métrico. Los registros X-Y son comúnmente usados ya que plotean la masa directamente contra temperatura. Este instrumento facilita la operación del microprocesador controlada y adquisición de la información digital y procesamiento usando una computadora con diferentes tipos de registro y gráficos. Todo el sistema de balanza está dispuesto en vidrio para protegerlo de polvo y proveer una atmósfera inerte. Hay un mecanismo de control para regular el flujo de gas inerte para controlar la atmósfera y un sistema de agua para enfriar el horno. El sensor de temperatura está unido al programa de control de calentamiento y la señal de salida de la balanza y la termocupla deben ser alimentadas para registrar la curva termogravimétrica.

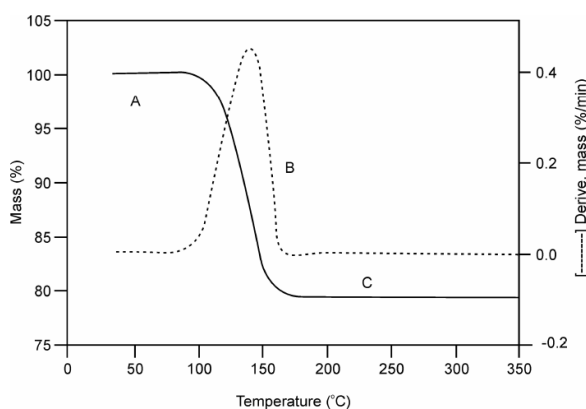


Fig. 3.4 – Curva termogravimétrica y derivada.

Como se discutió previamente la curva termogravimétrica representa una variación en la masa de una muestra con la temperatura o tiempo. Por lo general, también se registran curvas de termogravimetría derivativa (DTG) que representa el cambio de masa (dm/dt) en función de la temperatura o tiempo.

3.1.3 Microscopía electrónica de barrido y transmisión.

Un microscopio electrónico es aquel que utiliza un haz de electrones para iluminar un espécimen y producir una imagen. El poder de resolución de estos microscopios es

superior al de los microscopios ópticos y pueden observarse estructuras de objetos más pequeños dado que la longitud de onda de los electrones es 100.000 veces menor que la de los fotones del espectro visible [6].

Las resoluciones pueden llegar a ser de hasta 50 pm y se pueden lograr magnificaciones de hasta $\times 10.000.000$ mientras que los microscopios ópticos no confocales están limitados a una resolución de 200 nm y magnificaciones de hasta $\times 2000$.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Este microscopio electrónico utiliza un haz de alto voltaje para crear una imagen. El mismo es producido por una pistola electrónica comúnmente formado por un cátodo de filamento de tungsteno como fuente de electrones. El haz es acelerado por un ánodo típicamente a 100 keV (40 to 400 keV) respecto al ánodo, enfocado a través de lentes electromagnéticos y transmitidos a través del espécimen que en parte es transparente y en otra parte opaco al haz de electrones dispersando la radiación. La imagen se puede ver al proyectar la imagen electrónica magnificada en una pantalla fluorescente formada por un material, que en la mayoría de los casos es de sulfuro de zinc.

Alternativamente, la imagen puede ser grabada fotográficamente al exponer un film fotográfico directamente al haz de electrones y puede ser acoplado a un sensor de un dispositivo CCD. La resolución de un TEM está limitada primariamente por la aberración esférica, pero una nueva generación de correctores de aberración ha podido solucionar parcialmente este efecto incrementando la resolución. La corrección por hardware de la aberración esférica para los microscopios de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) ha permitido la producción de imágenes con una resolución menor a los 0.5 \AA (50 pm) y magnificaciones superiores a las 50 millones de veces. Esto ha hecho que la técnica de HRTEM sea una herramienta muy importante en la investigación y desarrollo de la nanotecnología ya que a partir de esta técnica se pueden determinar las posiciones de los átomos en los materiales.

Una modalidad muy importante es la difracción de electrones, la cual presenta algunas ventajas frente a la técnica de difracción de rayos X convencional. Por un lado, no se necesitan monocristales ni policristales como muestra y por otro, la reconstrucción mediante el uso de la transformada de Fourier ocurre físicamente y permite solucionar el problema de fase. La desventaja más grande es que necesita que el espécimen sea extremadamente fino, típicamente de unos 100 nm [7-9].

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Este microscopio produce imágenes mediante el uso de un haz de electrones enfocado a un cierto espécimen que se escanea a través de una superficie rectangular. Cuando el haz de electrones impacta con el espécimen, pierde energía por diversos mecanismos mediante la conversión en calor, emisión de electrones secundarios de baja energía y emisión de electrones retro-dispersados de alta energía, emisión de luz o de rayos X. Todos estos fenómenos llevan consigo información sobre las propiedades de la superficie del espécimen como la topografía y composición.

La imagen que se obtiene está formada por la variación de intensidad de cualquiera de estas señales en una posición que se corresponde con la posición del haz en el espécimen.

Generalmente, la resolución de una imagen SEM es de un orden de magnitud menor que la de TEM. De cualquier manera, se puede escanear varios centímetros de espécimen lo cual permite obtener imágenes muy representativas de la forma tridimensional de la muestra [10-12].

3.1.4 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es de las técnicas más antiguas, que se utilizan para la caracterización estructural de sustancias cristalinas. La misma consiste en hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda conocida, y luego determinando los lugares donde se dan los máximos de intensidad y sus respectivos valores se puede reconstruir la celda unidad del material y la densidad electrónica dentro de la misma.

A continuación se describe algunos de los aspectos principales en la difracción de rayos X, enfocados para materiales del tipo policristalinos, utilizando finalmente como técnica de refinamiento estructural el método de Rietveld.

Celda unidad

Las sustancias cristalinas son aquellas que se caracterizan por tener ordenamiento de largo alcance en su estructura. Esto permite definir unidades mínimas de construcción,

denominadas celdas unidad, a partir de las cuales y mediante operaciones de traslación en las tres dimensiones se puede generar la totalidad del cristal.

La celda unidad puede mantener ciertas relaciones geométricas en función de estos tres vectores, esto puede clasificarse en siete grupos denominados “Sistemas Cristalinos”. Luego en función del sistema cristalino y de la definición de los distintos vectores de traslación podemos identificar los nodos de la red. Cuando una celda unidad contiene un único nodo se dice que la celda unidad es “primitiva”, al tiempo que si la celda unidad posee más de un nodo se tiene una celda unidad “convencional”. El conjunto de celdas convencionales y los siete sistemas cristalinos conduce a catorce combinaciones independientes, que se denominan “retículos de Bravais”.

Lo antes discutido está directamente vinculado con la simetría del cristal, sin embargo esto sólo cubre aspectos de simetría de traslación y no más que eso. Por lo tanto ahora hay que cubrir los aspectos de simetría no-traslacional, y esto queda descrito por la simetría puntual.

Existen únicamente treinta y dos combinaciones independientes de simetría puntual, denominados grupos puntuales, que conjugan aspectos rotacionales, de simetría central y simetría especular; todas ellas entorno a un punto. Por lo tanto tenemos hasta el momento dos grupos de simetría: puntual y traslacional. Si lo que hacemos es combinar la simetría puntual con la traslacional, obtenemos doscientos treinta combinaciones independientes, que se denominan los “230 Grupos espaciales”.

El fenómeno de la difracción de rayos X

El estudio de las propiedades en la escala atómica se puede llevar a cabo utilizando radiación cuya longitud de onda sea del orden de magnitud de lo que desea determinarse. En este sentido, las distancias de enlace más típicas se encuentran en el orden de magnitud de los angstroms y la radiación cuya longitud de onda es del orden de esas distancias corresponde a los rayos X.

Pero para entender cómo se puede obtener información estructural a partir de rayos X podemos suponer que la radiación se dispersa de forma especular. Para obtener un haz emergente de intensidad importante es necesario tener interferencia constructiva, y esto establece un requisito geométrico que vincula al ángulo de incidencia del haz de rayos X respecto a cierta familia de planos cristalinos θ , la longitud de onda de dicha

radiación λ y la separación interplanar d_{hkl} , mediante la ley de Bragg que postula lo siguiente:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin 2\theta$$

La separación de planos atómicos dentro de un cristal puede determinarse a partir del retículo recíproco, sabiendo que a cada plano en el retículo real, le corresponde un vector en dicho retículo, cuya dirección es perpendicular al plano y su magnitud es inversamente proporcional a la separación interplanar.

Los lugares donde se espera que ocurran máximos de difracción se pueden obtener con la información referente a espaciamiento inter-planar permitiendo obtener información directa sobre la celda unidad del compuesto, dimensiones y simetría.

Por otro lado, se debe determinar la densidad electrónica dentro de la celda unidad, lo que determina la ubicación y el tipo de átomos dentro de la misma. Esta información está asociada a las intensidades de los máximos de difracción, quien otorga información sobre la densidad electrónica dentro de la celda unidad.

El conjunto de máximos de difracción para cierto material constituye lo que se conoce como patrón de difracción. Ya se estableció que la geometría del patrón de difracción está directamente vinculada con la geometría de la celda unidad, en particular el patrón de difracción tiene máximos sobre los puntos definidos por el retículo asociado al mismo. Luego, las intensidades de cada reflexión no dependen de la celda unidad sino de cómo se disponen los átomos en la misma: posición y tipo.

Las intensidades del patrón de difracción resulta de considerar el fenómeno de interferencia por parte de los electrones que conforma la densidad electrónica tridimensional del cristal, en especial lo que se debe hacer es aplicar la transformada de Fourier sobre la misma. De este proceso se obtiene lo que se conoce factor de estructura, cuya expresión es la siguiente:

$$F_{hkl} = \int \int \int \rho(x, y, z) \cdot e^{i2\pi(xh+yk+zl)} dV$$

A partir de este valor se puede determinar la intensidad, que es directamente proporcional al cuadrado de $|F_{hkl}|$. Si a la expresión anterior del factor de estructura,

postulamos como discreta la función densidad electrónica y considerando que la celda unidad está conformada por un número finito de átomos, se puede obtener:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Así se define el factor de estructura atómico f , que refleja el poder dispersor del átomo aislado, que además presenta una dependencia con $(\sin\theta)/\lambda$:

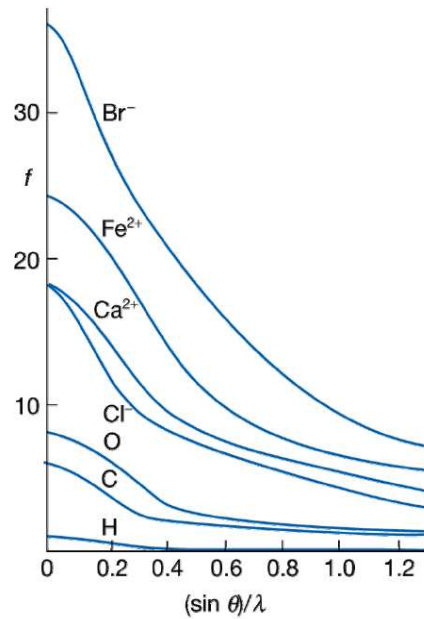


Fig. 3.5 – Factor de estructura atómico en función del ángulo para diferentes elementos.

Por otro lado, debe considerarse el efecto sobre los factores de estructura atómicos. En particular las correcciones se aplican sobre el término estático f_0 de la siguiente forma:

$$f = f_0 \cdot e^{-2\pi^2 \langle (r^*U)^2 \rangle}$$

Esta expresión depende de la magnitud del desplazamiento-cuadrático-medio del átomo entorno a su posición de equilibrio y de la direcciones en la cual ocurren los desplazamientos, lo que constituye la corrección de Debye-Waller anisotrópico donde el factor de temperatura U se representa en forma matricial (U_{ij}). En el caso que los desplazamientos sean iguales en todas las direcciones se tiene el coeficiente de Debye-Waller isotrópico y se representa a través de un escalar (U).

Adicionalmente, el efecto vinculado a la longitud de onda del experimento se pone de manifiesto ya que dependiendo de su valor dependen las posibles transiciones electrónicas que implican absorción de la radiación. Esto implica introducir correcciones al factor de estructura estático, por medio de dos términos: f' término real y f'' término imaginario.

$$f=f_0+f'+if''$$

Los términos f' y f'' constituyen los “*factores de dispersión anómala*”, que muestran dependencia con la frecuencia de la radiación ω y por ende con la longitud de onda λ de los fotones incidentes. Están tabulados estos valores para distintas longitudes de onda.

Se podría pensar que estos términos agregan complicaciones al proceso de interpretación de intensidades. Sin embargo, hay que tener en cuenta que muchas veces se puede estar en presencia de materiales que poseen átomos con Z similar y que por ende tendrán poder de dispersión similar, haciendo difícil su discernimiento. Una metodología válida para sortear este aspecto es hacer uso de la dispersión anómala, trabajando a una longitud de onda próxima al borde de absorción de uno de los átomos de forma de reducir su poder dispersión y establecer una clara diferencia con el otro componente, que en otras condiciones dispersaría en forma análoga [13].

Difracción de polvo; el método de Rietveld.

La difracción de rayos X de polvo es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de muestras policristalinas. Estas muestras deben cumplir desde el punto de vista teórico la condición de tener un número enorme de cristales, de igual tamaño y aleatoriamente orientados. El método de polvo fue desarrollado independientemente por Debye-Scherrer (1916) y por Hull (1917). En los primeros tiempos de la técnica la difracción de polvo fue utilizada para determinar la estructura de los cristales [14,15].

Hacia fines de los años '60 Hugo Rietveld desarrolla un método para analizar resultados de difracción de polvo por neutrones. El método se basa en simular un patrón de difracción de polvo, trabajando con todos los puntos del mismo, extrayendo mucha información valiosa referente a la estructura cristalina y su microestructura entre otros.

El modelo pretende calcular las distintas intensidades (y_{ci}) para cierto valor de θ_i , utilizando la siguiente expresión:

$$y_{ci} = \underbrace{y_{bi}}_{\text{función que representa la línea de base}} + \underbrace{S}_{\text{factor de escala}} \cdot \sum_{hkl} \underbrace{L_{hkl}}_{\substack{\text{factor de Lorentz, Polarización} \\ \text{y} \\ \text{multiplicidad}}} \cdot \underbrace{|F_{hkl}|^2}_{\text{factor de estructura}} \cdot \underbrace{\phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})}_{\text{función de forma de pico}} \cdot \underbrace{P_{hkl}}_{\text{factor de orientación preferencial}} \cdot \underbrace{A}_{\text{factor de corrección por absorción}}$$

El factor de Lorentz tiene su origen en la geometría del experimento, ya que las intensidades determinadas experimentales toman valores dependiendo del tiempo de barrido sobre cada una de ellas. Es lo común que este tiempo de barrido no sea equivalente para reflexiones en todo el rango 2θ , por lo tanto deben realizarse correcciones. También hay efectos sobre las intensidades que son consecuencias del camino que recorre el haz de rayos X desde que sale de la fuente de radiación hasta que llega al detector, en especial en el proceso que ingresa al material y que sale. En particular, debido a las condiciones de frontera que presentan los materiales para los campos eléctricos, existe una mitigación de componentes de este campo al ingresar o salir del material que lo vuelven polarizado. Los términos de Lorentz y de polarización pueden ser incluidos en uno solo, conduciendo al factor L_{hkl} que tiene la forma:

$$L_{hkl} = \frac{1}{\text{sen}^2\theta \cos\theta} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

Por otra parte se encuentra el factor de absorción que corrige las intensidades detectadas en función de la penetración que tiene el haz sobre la muestra al realizar su recorrido hacia el detector.

Además de las funciones que modelan la forma de los picos (gaussianas, lorentzianas, o combinaciones) existe una dependencia angular (2θ) del ancho a media altura de los picos (FWHM). La idea detrás del método es ajustar tres variables que permitan definir una función del ancho para distintos θ , una de estas funciones es la desarrollada por Cagliotti y corresponde:

$$\text{FWHM}^2 = U[\tan(\theta)^2] + V\tan(\theta) + W$$

Cada uno de los términos establecidos en el método de Rietveld también puede incluir dependencias con el tipo de átomo, posiciones dentro de la celda unidad, etc. La metodología a utilizar para resolver este sistema de varias variables es utilizando Mínimos Cuadrados.

La calidad del ajuste se puede expresar mediante distintos factores: R_p presenta una relación directa entre los puntos calculados y los determinados experimentalmente. Sin embargo tiene el inconveniente de que los máximos no tienen suficiente “peso” como para aportar en forma importante al criterio de ajuste. En este sentido R_{wp} es un parámetro de ajuste mejor, ya que otorga mayor peso a aquellas intensidades de menor valor, y por lo tanto considera de igual intensidades importantes y aquellas que lo son menos. Dado que siempre hay un efecto importante producido por la línea de base, se puede introducir una corrección que substraiga su efecto, dejando únicamente el aporte de los diferentes máximos. Estos parámetros se diferencian en su nomenclatura agregando (BS) que indica “*background subtraction*”.

Por otra parte R_{Exp} establece el cociente entre los grados de libertad del sistema y la sumatoria de todas las varianzas en las intensidades. Representa la cota inferior que puede llegar a mostrar el R_{wp} . Luego χ^2 representa el cociente entre R_{wp} y R_{Exp} , y por lo tanto en el caso de tener un ajuste razonable este parámetro debe tender a la unidad (bondad de ajuste).

Difracción de polvo; la ecuación de Scherrer.

La ecuación de Scherrer es una fórmula que relaciona el tamaño de los dominios cristalinos submicrométricos, o cristalitas en un sólido con el ancho de un pico en un patrón de difracción y se puede escribir como:

$$D = K \lambda / \beta \cdot \text{sen}(\theta)$$

siendo:

D – tamaño promedio de los dominios cristalinos (cristalitas).

K – Factor de forma cuyo valor es adimensional y se acerca a la unidad. El factor típico es de aproximadamente 0.9 pero varía con la forma de la cristalita.

λ – Longitud de onda.

β – Ancho a media altura, en radianes, de la máxima intensidad luego de sustraído el ancho instrumental (FWHM).

θ – Es el ángulo de Bragg.

La aplicación de la ecuación de Scherrer se limita a dominios cristalinos nanométricos, no así a granos con un tamaño mayor a 100-200 nm. Es importante notar que la ecuación da como resultado un valor que posiblemente sea menor al tamaño real de la cristalita, ya que además del ancho instrumental existen imperfecciones en la red cristalina como dislocaciones, fallas de apilamiento, frontera de grano. Algunos de estos factores pueden provocar corrimientos, asimetría y cambios en la forma de pico [16,17]. En casos donde diferentes planos cristalográficos de una dada estructura cristalina aparecen a valores de 2θ muy cercanos entre sí, es conveniente usar los resultados de forma de pico del refinamiento de Rietveld para obtener el tamaño de cristalita de forma más precisa.

El paquete GSAS-EXPGUI permite calcular el diámetro medio de cristalita a partir de la componente lorentziana (L_X) que tiene la siguiente expresión:

$$L_X = \Delta d/d^2 = 2 \cdot \Delta(2\theta) \cot(\theta) \text{seno}(\theta)/\lambda$$

a partir de la cual se puede obtener el diámetro medio de cristalita según [18,19]:

$$D = 18000K \lambda/\pi \cdot L_X$$

resultando muy útil para determinar el tamaño del dominio cristalino de estructuras cristalográficas a partir de un refinamiento estructural con un tratamiento estadístico más riguroso.

3.1.5 Dispersión de rayos X a bajo ángulo.

Las técnicas de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) y dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS) se utilizan para obtener información estructural de un material en

la escala de 1-100 nm, por lo que son ampliamente usadas para la determinación de forma y tamaño de las nanopartículas [20-22].

El experimento involucra la dispersión elástica de rayos X de un haz monocromático a través de una muestra mediante la medición de la intensidad del haz dispersado en función del ángulo de dispersión. La magnitud del vector de dispersión (q) para este experimento típicamente se encuentra en el rango $0.01-1 \text{ nm}^{-1}$, lo cual implica trabajar con ángulos de dispersión muy pequeños dado que $q=4\pi\text{sen}(\theta)/\lambda$.

La intensidad SAXS $I(q)$ para un serie de partículas orientadas aleatoriamente en régimen diluido, que presentan la misma forma pero diferente tamaño se describe mediante la siguiente ecuación:

$$I(q, R) \propto (\rho - \rho_0)^2 \int_{R_{\max}}^{R_{\min}} |F_1(qR)|^2 \cdot v(R)^2 \cdot N(R) dR$$

donde q es el modulo del vector de dispersión, R es el parámetro que caracteriza el radio de la partícula, $v(R)$ es el volumen de partícula, $F_1(qR)$ es la amplitud de la dispersión normalizada de las nanopartículas, $N(R)dR$ es el número de nanopartículas que presentan radio entre R y $R+dR$, ρ es la densidad electrónica de las nanopartículas y ρ_0 es la densidad electrónica promedio de la muestra.

El factor de contraste dado por la parte $(\rho - \rho_0)^2$ en la expresión de la ecuación anterior tiene su gran relevancia dado que las densidades de la partícula y el medio dispersante deben ser lo suficientemente diferentes para posibilitar el uso de esta técnica.

En el límite $q \rightarrow 0$, la curva $I(q)$ vs q puede ser descripta usando funciones de Guinier, asumiendo una forma esférica para las nanopartículas, a través de la siguiente ecuación:

$$I(q)_{\lim(q \rightarrow 0)} = k \cdot e^{-\frac{q^2 \langle R_g \rangle^2}{3}}$$

y a partir de la pendiente de su respectiva linealización como $\ln[I(q)]$ vs. q^2 , se puede determinar el radio de giro medio de las partículas (R_g) a partir de la siguiente expresión:

$$\ln(I) = \ln(k) - \frac{\langle R_g \rangle^2}{3} q^2$$

En un sistema de partículas concentrado, cuando puede existir una interacción entre las partículas, la intensidad SAXS $I(q)$ obedece la siguiente ecuación:

$$I(q) = \phi \cdot P(q) \cdot S(q)$$

donde ϕ es la fracción en volumen de las partículas, $P(q)$ es el factor de estructura intra-partícula y $S(q)$ es el factor de estructura interpartícula y depende de la distribución espacial de las partículas [23-25].

El factor de estructura intra-partícula $P(q)$ tiene en cuenta la dispersión debida a las partículas discutida previamente y el factor de estructura interpartícula $S(q)$ tiene la siguiente expresión:

$$S(q) = 1 + 4\pi \int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr$$

donde $g(r)$ es la función de distribución radial de probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de otra partícula de referencia centrada en el origen.

En sistemas muy diluidos, el factor de estructura interpartícula $S(q)$ tiende a la unidad debido a que no se pueden obtener valores de q muy pequeños en los experimentos y la intensidad de dispersión puede expresarse teniendo solamente en cuenta el factor de estructura intra-partícula $P(q)$.

El análisis de las curvas de SAXS también se emplea para estudiar las estructuras fractales con la ley de potencia [26] donde la curva de $I(q)$ puede mostrar una dependencia exponencial con q como se muestra en la siguiente expresión:

$$I(q) = Aq^{-P}$$

donde P es el exponente de Porod y A es un factor de escala. El valor del exponente de Porod (P) tiene la información de la dimensionalidad de los objetos dispersores en donde las dimensiones pueden estar asociadas a la fractales de masa (D_M) o a fractales de superficie (D_S) dados por la siguiente expresión:

$$0 < P < 2$$

$$D_M = P + 1 \text{ (dimensión fractal de masa)}$$

$$2 < P < 3$$

$$D_S = 6 - (P + 1) \text{ (dimensión fractal de superficie)}$$

$$P > 3$$

no-fractal.

Existe otro abordaje para analizar las curvas SAXS utilizando modelos empíricos combinados como el método de Guinier-Porod propuesto por Hammouda [27] o la ecuación de Beaucage [28,29]. En el primer caso, las curvas SAXS son ajustadas en la zona de bajos valores de q con funciones de Guinier y en la zona de altos valores de q con la ley de potencia, o ley de Porod. Por otro lado, la ecuación de Beaucage, esencialmente aplica el mismo principio pero tiene un término adicional que tiene en cuenta la distancia de correlación entre las partículas.

La expresión para $I(q)$ vs. q usando la ecuación de Beaucage para un sistema correlacionado de partículas esféricas se describe mediante la siguiente expresión:

$$I(q) = \frac{G \cdot e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} + A \cdot \left(\frac{q}{\left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{kqR_g}{\sqrt{6}} \right) \right\}} \right)^{-P}}{1 + 3\varepsilon \left(\frac{\sin(qd) - qd \cos(qd)}{(qd)^3} \right)}$$

donde G es el factor de escala de Guinier, R_g es el radio de Guinier, A es el factor de escala de Porod, P es el exponente de Porod, ε es la fracción en volumen de las partículas y d es la distancia de correlación.

Otro método para analizar las curvas SAXS se basa en la teoría de Debye para partículas esféricas dispersas homogéneamente en un medio dada por la siguiente ecuación:

$$I^{-2/3}(q) = C^{-2/3} + C^{-2/3} d_c \cdot q^2$$

donde d_c se conoce como la distancia de correlación entre las partículas. En caso de cumplirse la teoría de Debye, el gráfico de $I(q)^{-2/3}$ vs q^2 tiene una tendencia lineal en todo el rango medido del vector de dispersión. Si la muestra es un sistema poroso o bifásico, el tamaño promedio de los poros o bien las partículas (L_P) y la distancia promedio de separación entre poros o nanopartículas (L_S) se puede estimar con el método de Debye usando las siguientes ecuaciones:

$$L_P = d_c / \phi$$

$$L_S = d_c / (1 - \phi)$$

donde ϕ es la fracción en volúmen de los poros o partículas en la muestra. Las desviaciones negativas de la teoría de Debye tienen lugar en sistemas quasi-bifásicos con una frontera difusa o una zona de transición entre ambas fases y las desviaciones positivas tienen lugar en sistemas quasi-bifásicos con una frontera claramente definida pero con microfluctuaciones de densidad electrónica en alguna de las dos fases.

Tanto las desviaciones negativas como las positivas se pueden corregir usando la siguiente expresión:

$$I'(q) = I^{-2/3}(q) \cdot \exp(bq^2) = C^{-2/3} + C^{-2/3} d_c \cdot q^2$$

donde b es la pendiente de la curva $\ln[I(q) \cdot q^3]$ vs. q^2 . Por otra parte, existen otros métodos para analizar las curvas SAXS para sistemas más complejos donde las partículas presentan un grado alto de polidispersión. En tal caso, las curvas de $\ln[I(q)]$ vs. $\ln(q)$ usualmente muestran dos regiones donde se cumple la ley de potencia, a altos valores de q (fractales de superficie) y a bajos valores de q (fractales de masa), de donde se pueden extraer mediante un ajuste lineal los exponentes de Porod y la dimensión fractal de los objetos dispersores. En la región de valores medios de q , se observará una zona de cruce que se atribuye a los objetos dispersores y utilizando la ley de Bragg, la correspondiente longitud de los mismos se puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$L_{P,min} = 2\pi/q_{max} < L < L_{P,max} = 2\pi/q_{min}$$

A partir de los extremos de este intervalo se pueden obtener de forma aproximada las dimensiones de los agentes dispersantes o de las distancias de correlación entre los mismos.

3.1.6 Magnetorresistencia en función de campo y temperatura.

Transporte eléctrico y magnético

El transporte eléctrico se monitorea mediante el método de cuatro puntas, o método de Kelvin, mediante el cual se registra la diferencia de potencial en la muestra al aplicar una fuente de corriente constante.

Este método se puede esquematizar mediante el siguiente arreglo de elementos en el circuito eléctrico:

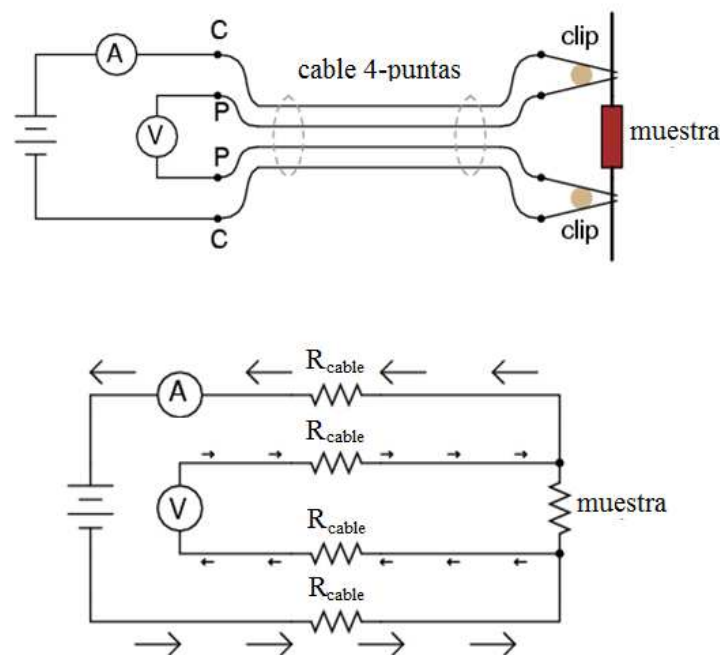


Fig. 3.6 – Esquema de conexión por método de cuatro puntas.

De esta manera, el voltímetro no registra gran parte de la resistencia de todos los cables del circuito, volviéndose más sensible a la resistencia exclusiva de la muestra de interés.

En algunos casos, se pueden obtener resoluciones de algunos pocos ohmios en muestras muy conductoras [31].

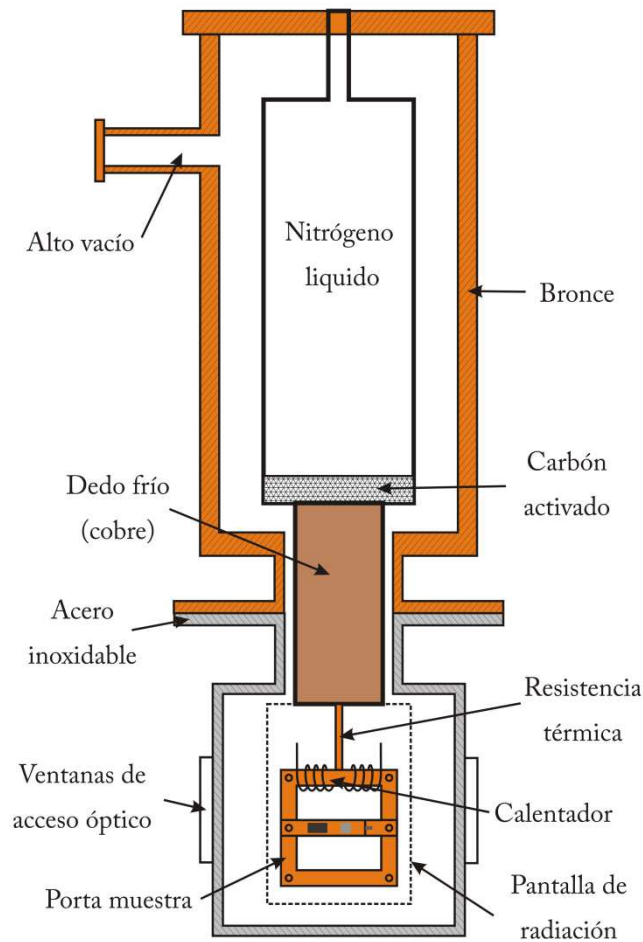


Fig. 3.7 – Esquema de crióstato utilizado para medir transporte eléctrico en función de la temperatura.

Para monitorear el transporte eléctrico en función de la temperatura por debajo de temperatura ambiente, es necesario refrigerar la muestra mediante el uso de un crióstato. En este caso, se utiliza un crióstato basado en un dedo frío enfriado por líquido criogénico (helio o nitrógeno) que enfría la muestra en una atmosfera de vacío con una presión $P \sim 10^{-5}$ Torr. A su vez, el dedo frío tiene conectada una resistencia térmica a la cual se acopla un calefactor para regular la temperatura de trabajo en el rango $T \sim 10 - 300$ K, en caso de usar helio como líquido criogénico. Un esquema básico del mismo se muestra en la **Fig. 3.7**. El dedo frío está hecho con un buen conductor, por ello lo consideraremos como un baño térmico a la temperatura del líquido criogénico. La resistencia térmica, consiste en una pieza de un material que no debe ser ni buen

conductor térmico, ni aislante térmico. Esto permite llevar el portamuestras a la temperatura del baño frío en un tiempo razonable e incrementar la misma respecto del baño con la potencia entregada por un calefactor. Todo el sistema está en vacío para evitar el contacto térmico directo del portamuestras con el baño y con el exterior. Para trabajar con temperaturas cercanas al baño, debe incluirse una pantalla de radiación, que consiste en un capuchón conductor anclado a la temperatura del baño, que evita la entrada de potencia por radiación desde la camisa exterior (a temperatura ambiente) hacia la muestra. El calefactor debe estar en buen contacto térmico con el portamuestras a través de un material de baja resistividad y baja capacidad térmica, para tener una respuesta rápida del sistema a las variaciones de potencia. El termómetro debe sensor la temperatura de la muestra por lo tanto tienen que estar en estrecho contacto térmico; se debe minimizar la resistencia térmica entre ambos para que la diferencia de temperatura entre ambos sea la menor posible. Deben minimizarse las entradas adicionales de potencia (por radiación, a través del contacto térmico con los cables). Los cables que lo conectan deben ser lo más delgados posible para aumentar su resistencia térmica y evitar cortocircuitos térmicos (esto también los vuelve más resistivos, lo que genera disipación de potencia por efecto Joule) [32].

Para monitorear el transporte eléctrico en función de campo magnético externo, a este sistema se le acopla, por fuera, un electroimán de tal forma de generar un campo magnético regulable, en el rango de $H = 0 - 5$ kOe, mediante una fuente de alta intensidad de corriente.

Magnetómetros

VSM

Un VSM (vibrating sample magnetometer) es un magnetómetro inventado en 1955 por Simon Foner en los laboratorios Lincoln del MIT. Este instrumento permite medir la magnetización de una muestra mediante el uso de un campo magnético uniforme.

Las características más importantes de este magnetómetro son, primeramente, el movimiento de la muestra de forma sinusoidal y perpendicular al campo magnético aplicado y segundo, la configuración de las bobinas de detección con un área efectiva

distribuída no-simétricamente en el eje de la vibración, lo que permite la observación del campo dipolar oscilante. Un esquema de un VSM se muestra en la **Fig. 3.8**.

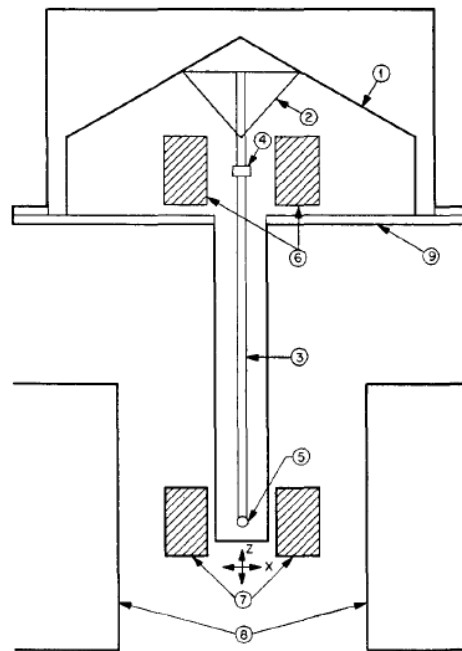


Fig. 3.8 – Esquema simplificado de un magnetómetro VSM. Referencias: Transductor altavoz (1), soporte cónico de papel (2), sorbete (3), muestra referencia (4), muestra (5), bobina de referencia (6), bobina de la muestra (7), polos magnéticos (8) y contenedor metálico (9).

Básicamente, la muestra (5) vibra perpendicularmente al campo magnético aplicado mediado por el ensamblaje del altavoz (1), (2) y (4). El campo magnético oscilante de la muestra induce un voltaje en las bobinas de detección (7) y mediante el monitoreo de este voltaje se deducen las propiedades magnéticas de la muestra. Un segundo voltaje se induce en un set de bobinas de referencia similar (6) dado por una muestra de referencia (4) que suele ser un pequeño imán permanente. Dado que la muestra y la referencia son conducidas sincronizadamente por un miembro común, la fase y la amplitud de los voltajes resultantes se relacionan directamente. La porción conocida del voltaje (6), puesta en fase para balancear el voltaje de la muestra (7), es proporcional al momento magnético de la muestra.

Las medidas son insensibles a la exacta posición de la muestra empleando un par de bobinas adecuadas, donde la muestra primeramente se centra en la dirección Z de forma de maximizar la señal, en la dirección X de forma de minimizar la señal y en la dirección Y de forma de maximizar la señal. La localización de la muestra en este

“punto de silla” hace que la señal sea independiente a pequeños desplazamientos de la muestra en cualquier dirección. Adicionalmente, este magnetómetro de muestra vibrante minimiza muchas de las fuentes de error usuales encontradas en otros métodos instrumentales [33].

3.2 Métodos preparativos

3.2.1 Síntesis de nanopartículas de manganitas.

El método de Pechini para la síntesis de nanopartículas de cerámicos se basa en la polimerización *in-situ* de un poliol con un ácido carboxílico multifuncional que es tanto agente complejante como de esterificación [37]. Los reactivos más comunes son ácido cítrico debido a sus tres grupos carboxílicos y su gran capacidad de complejación. En el caso particular de perovskitas multicomponente es muy difícil obtener un estricto control en la síntesis. Uno de los obstáculos más importantes a tener en cuenta es la diferente solubilidad de las sales precursoras y por otro lado la estabilidad de los complejos metal-citrato en solución. Existe alguna precaución en particular con la baja solubilidad de los nitratos de metales alcalinotérreos como estroncio y bario, acompañado de la relativamente baja estabilidad de los complejos metal alcalinotérreo-citrato. Existen evidencias a partir de estudios por espectroscopía Raman, FT-IR [38-40] y difracción de rayos X sobre la precipitación de nitratos alcalinotérreos prevenida por el agregado de amoníaco [41].

La estabilidad térmica del citrato también juega un papel importante durante el proceso de gelificación ya que, además de la temperatura, depende fuertemente de los cationes metálicos presentes en solución. En particular, la descomposición por deshidratación de citrato a aconitato es la más probable que tenga lugar a temperaturas levemente superiores a los 100°C pero que depende fuertemente de la disponibilidad del grupo hidroxilo en su estado protonado [42-45].

Por otra parte, los grupos nitrato son agentes oxidantes aún a temperatura ambiente a lo que algunos autores sugieren usar carbonatos [46] pero éstos son peores oxidantes y llevan a combustiones más suaves. Existen reportes sobre metales de transición como el hierro que funcionan como catalizadores en la oxidación de citratos incluso a bajas temperaturas [47]. La naturaleza del metal en solución también es muy influyente en el proceso de gelificación y la cinética de la esterificación, por lo general disminuyendo los tiempos en el aumento de la viscosidad de la resina [48].

Otra consideración importante a tener en cuenta es la relación óptima entre el citrato y el etilenglicol ya que en algunos casos es mejor trabajar en exceso del alcohol a mayores temperaturas y en otros en exceso de citrato a menores temperaturas. En el

primer caso, la mayor viscosidad previene la segregación de las sales menos solubles pero la mayor temperatura puede generar la descomposición del citrato.

La relación nitrato–citrato también resulta un factor importante en la etapa de combustión para poder lograr una combustión completa de la resina polimérica en una etapa y así asegurar el control cinético para obtener nanopartículas pequeñas de precursor. Una rampa de calentamiento rápida en esta etapa también previene la formación de intermediarios termodinámicamente estables como los carbonatos [49-52]. Existen estudios por FT-IR en la síntesis de nanopartículas de ferritas de lantano sugiriendo la coordinación del metal en el polímero citrato-etilenglicol así como la presencia de grupos nitrato en la resina [53]. En estudios previos, basados en la puesta a punto en la síntesis de nanopartículas de manganitas por el método del polímero precursor [54,55], observamos una fuerte influencia de los metales de transición y de los lantánidos en la formación del polímero precursor y en la microestructura final de las nanopartículas.

Los reactivos usados en la preparación de las nanopartículas de manganita con fórmula $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) fueron: nitrato de lantano hexadhidrato ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de estroncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) y nitrato de manganeso tetrahidrato ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Se disuelven los nitratos metálicos y ácido cítrico (CA) en agua deionizada en la relación molar expresada como La: Sr: Mn: CA: H_2O igual a 0.66:0.33:1:3:50. La mezcla homogénea se calienta a $T = 100\text{-}110^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. Posteriormente, se agrega etilenglicol (EG) en la relación molar expresada como CA:EG igual a 1:2 y se mantiene la agitación durante 6 horas a $T = 100\text{-}110^\circ\text{C}$ hasta obtener un gel seco. Este gel denominado polímero precursor se calcina en aire a $T = 1000^\circ\text{C}$ durante 4 horas con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y se dejan enfriar rápidamente a temperatura ambiente para obtener el polvo nanoparticulado denominado simplemente LSMO.

3.2.3 Preparación de nano-compósitos

LSMO-SA-X

Los nano-compósitos fueron preparados mediante la mezcla y molienda en mortero de ágata de polvo nanoparticulado de manganita (LSMO) y ácido sebácico (SA) en

porcentajes en peso de 0, 5, 10, 15, 20%. La mezcla homogénea se presiona para formar comprimidos cilíndricos de 1 cm de diámetro y 2 mm de alto, aplicando una presión de 50 kPa. Los comprimidos son luego calentados a $T=130^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas hasta lograr un sinterizado favorecido por la fusión de la fase secundaria. Las muestras se denominan LSMO-SA-X siendo X el porcentaje en peso de ácido sebácico.

El análisis estructural se realizó mediante difracción de rayos X de polvo (XRPD) usando un difractómetro multipropósito Rigaku Ultima IV con radiación $\text{CuK}\alpha$ en el rango $2\theta=10-100^{\circ}$ y 15 segundos por paso de 0.02° . El refinamiento estructural se realizó mediante el método de Rietveld utilizando el paquete GSAS-EXPGUI. La determinación del tamaño de cristalita promedio (D) fue realizado mediante la ecuación de Scherrer basada en la componente lorentziana del refinamiento de Rietveld $D=18000K\lambda/\pi L_X$.

Los experimentos de dispersión de rayos X a bajo ángulo con incidencia rasante (GISAXS) fueron realizados usando el mismo difractómetro multipropósito Rigaku Ultima IV. El experimento fue realizado directamente en la superficie de los comprimidos de LSMO-SA-X usando radiación $\text{CuK}\alpha$ en el rango de vector de dispersión $q=0.0074-0.145 \text{ \AA}^{-1}$. El análisis de las curvas de GISAXS fue realizado utilizando el método combinado de Guinier-Porod.

Las medidas de magnetización en función de la temperatura fueron realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante VSM-Microsense EV9. Las medidas de resistividad (R) fueron realizadas mediante la técnica de cuatro puntos en el rango de temperaturas $T=15-305 \text{ K}$ y la magnetorreistencia (MR) fue calculada mediante la expresión: $\text{MR}(\%)=100(R_H - R_0)/R_0$, siendo R_H y R_0 las resistividades al aplicar un campo magnético externo (H) de forma transversal ($0 < H < 4.5 \text{ kOe}$) y sin campo aplicado, respectivamente.

LSMO-PMMA-X

Los nano-compósitos fueron preparados mediante la mezcla y molienda en mortero de ágata de polvo nanoparticulado de manganita (LSMO) y polimetilmetacrilato (PMMA) en porcentajes en peso de 0, 5, 10, 15, 20%. El material nanoparticulado de LSMO fue suspendido en 5 mL de tolueno en una concentración de $(100-X) \text{ mg/mL}$ (tubo 1) y sonificado durante 1 hora en baño de aceite a $T=90^{\circ}\text{C}$ usando un dispositivo de

ultrasonido SONICS Vibracell 130 Watt 20 kHz. Polimetilmetacrilato (PMMA) Mw 15000 Sigma-Aldrich fue disuelto en 5 mL de tolueno en una concentración X mg/mL (tubo 2) bajo agitación a $T = 90^{\circ}\text{C}$ durante media hora. Los nanocompuestos LSMO:PMMA-X se obtiene mediante el agregado gota a gota del contenido del tubo 2 en el tubo 1 y se mantiene el sistema bajo ultrasonificación a $T=90^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 3 horas hasta sequedad. La muestra $X = 100$ se denomina simplemente como PMMA y una muestra adicional de PMMA sin tratamiento de ultrasonido (PMMA-ref) fue paralelamente analizada para evaluar los efectos de tal procedimiento.

Las muestras fueron analizadas usando espectroscopía Raman con DeltaNu Advance trabajando con un láser con longitud de onda 532 nm. y potencia de 20 mW en viales de vidrio. Los espectros fueron obtenidos con un tiempo de integración de 3 segundos y 800 espectros fueron promediados. La sustracción de la fluorescencia fue realizada mediante el uso software de DeltaNu Advance y no se realizó post-procesamiento de suavizado en los espectros obtenidos. La descomposición térmica de las muestras fue analizada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) utilizando Shimadzu DSC-60 y Shimadzu TGA-50, respectivamente. En ambos casos, el flujo de aire utilizado fue 50mL/min y una rampa de calentamiento de $5^{\circ}/\text{min}$ en el rango $T=25-600^{\circ}\text{C}$. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron obtenidas a 100 kV usando JEOL JEM 1010 y las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) fueron obtenidas a 200 kV usando JEOL JEM 2100. Las muestras fueron previamente dispersadas en alcohol isopropílico y sonicados en baño durante 10 minutos y posteriormente depositadas en filmes de carbono. El análisis estructural fue realizado mediante difracción de rayos X usando Rigaku Ultima IV con radiación $\text{CuK}\alpha$ en el rango $2\theta=10-120^{\circ}$, con pasos de 0.02° de 15 segundos cada uno. El refinamiento estructural mediante el método de Rietveld se realizó usando GSAS-EXPGUI [13,14]. Los experimentos de dispersión de rayos X en incidencia rasante (GISAXS) se realizaron directamente sobre la superficie de los de LSMO:PMMA-X usando radiación $\text{CuK}\alpha$ en el rango $q=0.0074-0.145 \text{ \AA}^{-1}$. El análisis de los datos de GISAXS fue realizado usando el método combinado de Guinier-Porod. Las medidas de magnetización fueron realizadas usando magnetómetro de muestra vibrante VSM-Microsense EV9. Las medidas de resistividad (R) fueron realizadas mediante la técnica de cuatro puntas en el rango $T=80-300\text{K}$. La magnetorresistencia (MR) fue calculada mediante:

$MR(\%)=100(R_H - R_0)/R_0$, siendo R_H y R_0 la resistividad con campo aplicado ($0 < H < 5$ kOe) y sin campo aplicado ($H=0$), respectivamente.

LSMO-PANI-X (I)

Los nanocompósitos fueron preparados mediante la mezcla y molienda en mortero de ágata de polvo nanoparticulado de manganita (LSMO) y polianilina (PANI) en porcentajes en peso (PANI/LSMO) de 0, 10, 20 y 30%. La mezcla fue comprimida a una presión de 50 kN durante 10 minutos y posteriormente calentados a $T=200$ °C durante 30 minutos en flujo de nitrógeno de 20 mL/min.

Las imágenes TEM fueron tomadas a 100 kV usando microscopio electrónico JEOL JEM 1010 luego de una dispersión previa del polvo en alcohol isopropílico mediante uso de sonicación y deposición en film de carbono. La estructura cristalina de las muestras fue analizada mediante difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD) usando Rigaku Ultima IV con radiación $CuK\alpha$ operado a 40 kV, 30 mA, en el rango $2\theta = 5-75^\circ$, con 5 segundos por pasos de 0.02° . La microestructura de las partículas fue analizada mediante la técnica de dispersión de rayos X a bajo ángulo con incidencia rasante (GISAXS). Los experimentos fueron realizados usando el método de reflexión de radiación $CuK\alpha$ directamente en la superficie de los comprimidos de LSMO-PANI-X en el rango de $q = 0.003-0.12 \text{ \AA}^{-1}$. Análisis previos de reflectometría de rayos X fueron realizados para determinar el ángulo crítico (α_c) y fijar el ángulo de incidencia en $\alpha_i \sim 0.3^\circ$, de manera de asegurar una penetración de la radiación del orden de algunos nanómetros. Las curvas $I(q)$ vs q fueron analizados usando el método de Beaucage [11,12] y las curvas $S(q)$ vs q fueron analizadas utilizando la solución de Percus-Yevick, de acuerdo a la aproximación de esfera rígida pegajosa propuesta por Baxter [13] usando el software SASview 3.0. Las medidas de magnetización versus campo fueron realizadas a temperatura ambiente en un magnetómetro de muestra vibrante VSM-Microsense EV9.

LSMO-PANI-X (II)

Los nano-compósitos fueron preparados mediante la mezcla y molienda en mortero de ágata de polvo nanoparticulado de manganita (LSMO) y polianilina (PANI) en porcentajes en peso (PANI/LSMO) de 70, 80, 90 y 100%. La mezcla fue pelletizada a una presión de 50 kN durante 10 minutos y posteriormente calentados a $T=200$ °C durante 30 minutos en flujo de nitrógeno de 20 mL/min. Las muestras fueron

nombradas de manera abreviada como PANI-X con $X = 70, 80, 90$ y 100 , siendo X los porcentajes en peso, respectivamente.

Los nanocompósitos PANI-X fueron estudiados mediante difracción de rayos X con incidencia rasante (GI-XRD) usando Rigaku Ultima IV con ángulo de incidencia fijo de $\alpha_i = 0.3^\circ$, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ en el rango de $2\theta=5-75^\circ$ con pasos de 0.02° de 5 segundos. El análisis mediante dispersión de rayos X a bajo ángulo con incidencia rasante (GI-SAXS) fue realizado usando radiación $\text{CuK}\alpha$ directamente sobre la superficie de los comprimidos de PANI-X en el rango de $q = 0.0074-0.145 \text{ \AA}^{-1}$.

Análisis previos de reflectometría de rayos X fueron realizados para determinar el ángulo crítico (α_c) y fijar el ángulo de incidencia en $\alpha_i \sim 0.3^\circ$, de manera de asegurar una penetración de la radiación del orden de algunos nanómetros. Los nanocompósitos PANI-X fueron estudiados mediante espectroscopía Raman con WITec Alpha 300-R confocal Raman spectrometer usando un láser de 532 nm. La potencia del láser utilizada en las medidas fue ajustada en 3–5 mW para evitar la descomposición de la polianilina y se promediaron 20 espectros de 0.2 segundos de tiempo de integración. Los espectros fueron obtenidos en presencia y ausencia de campo magnético externo usando un dispositivo donde la muestra es colocada entre dos imanes permanentes de neodimio, de forma perpendicular al láser. La separación entre los imanes utilizada fue de 0.80 cm generando un campo magnético de $H \sim 1000 \text{ Oe}$, posteriormente medidos con un gaussímetro. Tanto en ausencia como en presencia de campo magnético, únicamente una partícula fue analizada en ambos casos, de manera de descartar diferencias en los espectros Raman asociadas a inhomogeneidades en la muestra y solamente evaluar el efecto del campo magnético aplicado.

Las medidas de magnetización en función de campo aplicado fueron realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante VSM-Microsense EV9. La medidas de resistividad (ρ) en función de la temperatura fue obtenida en el rango de temperatura $T = 20-300 \text{ K}$ mediante la técnica de cuatro puntas. La magnetorresistencia (MR) fue calculada como $\text{MR}(\%)=100(\rho_H - \rho_0)/\rho_0$, siendo ρ_H la resistividad con ($0 < H < 4.5 \text{ kOe}$) y ρ_0 la resistividad sin campo magnético aplicado ($H=0$).

3.3 - Bibliografía

- [1] A. Smekal, *Naturwissenschaften* 43 (1923) 873.
- [2] C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature* 121 (1928) 501.
- [3] W.E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [4] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, *Solid State Commun.* 39 (1981) 625–629.
- [5] I.H. Campbell, P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* 58 (1986) 739–741.
- [4] Ernst Ruska "Ernst Ruska Autobiography" Nobel Foundation, 1986.
- [5] H. Gunther, P.G. Rudenberg, *Origin and Background of the Invention of the Electron Microscope: Commentary, Advances in Imaging and Electron Physics* (Elsevier) 160, 2010.
- [6] M. Von Ardenne, D. Beischer, *Zeitschrift Electrochemie* 46 (1940) 270–277.
- [7] M.A. O'Keefe, L.F. Allard, *Sub-Ångstrom Electron Microscopy for Sub-Ångstrom Nano-Metrology*.
- [8] D. McMullan, O.H. Cincinnati, *Scanning Electron Microscopy 51st Annual Meeting of the Microscopy Society of America* (1993) 1928–1965.
- [9] A. Antonovsky, *Micron and Microscopica Acta* 15 (1984) 77–84.
- [10] G.D. Danilatos, *Colour micrographs for backscattered electron signals in the SEM Scanning* 9 (1986) 8–18.
- [11] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti. "Fundamentals of Crystallography". Oxford University Press, USA.
- [12] R. A. Young. "The Rietveld Method". Oxford University Press, USA.
- [13] H. M. Rietveld. *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969), 65-71.
- [14] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.* 2 (1918) 98.
- [15] A. Patterson, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982.
- [16] L.A. Feigin, D.J. Svergun, *Small angle X-ray and Neutron scattering*, Plenum Press, NY, 1987.
- [17] P. Linder, T. Zemb, *Neutrons, X-rays and light scattering*, North Holland, 1991.
- [18] A.C. Larson and R.B. Von Dreele. *General Structure Analysis System (GSAS) - Report LAUR 86-748*. Los Alamos, New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 2004.

- [19] B.H. Toby. CMPR A powder diffraction toolkit. *Journal of Applied Crystallography* 38 (2005) 1040-1041.
- [20] V.K. Aswal, P.S. Goyal, *Current Sci.* 79 (2000) 947
- [21] P.S. Goyal, V.K. Aswal, *Current Sci.* 80 (2001) 972
- [22] K. Butter, H. Armin, A. Weidenmann, A.V. Petukhov, G. Vroege, *J. Appl. Cryst.* 37 (2004) 847.
- [23] A. Debye, H.R. Anderson and H. Brumberger. *J. Appl. Phys.* 28 (1957) 679-683.
- [24] D.R. Vollet, W.C. de Castro, D.A. Donatti. *Physica Status Solidi A* 202 (2005) 411-418.
- [25] D.S. Brown, F.P. Warner and R.E. Wetton. *Polymer* 13 (1972) 575-578.
- [26] G. Porod, *Kolloid-Z.* 124 (1951) 83-114.
- [27] B. Hammouda. A new Guinier-Porod model. *Journal of Applied Crystallography* 43 (2010) 716-719.
- [28] G. Beaucage, D.W. Schaefer, *J. Non-Cryst. Solids* 172-174 (1994) 797-805.
- [29] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst* 28 (1995) 717-728.
- [30] L. Liang, Y. Xu, X. Hou, D. Wu, Y. Sun, Z. Li, Z. Wu, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 959-967.
- [31] J.P. Quintana, M. Villalba, *Apunte de laboratorio: Reacondicionamiento de un Crióstato*, Departamento de Física-UBA, 2013.
- [32] G. Pasquini, *Apunte de laboratorio: Crióstato*, Departamento de Física-UBA.
- [33] V.J. Johnson, *A compendium of the properties of materials at low temperatures*, 1960.
- [37] Pechini M.P. US Patent 3, 330, 697 (1967).
- [38] M. Kakihana, M. Arima, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, *Chem. Mater.* 11 (1999) 438-450.
- [39] T.T. Fang, M.S. Wu, J.D. Tsai, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2984-2988.
- [40] T.T. Fang, J.D. Tsay, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2475-2478.
- [41] J.H. Choy, J.S. Yoo, J.C. Park, S.G. Kang, W. Kim, S.G. Kang, *Physica C* 185-189 (1991) 511-512.
- [42] P. Karen, A.J. Kjekshus, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 547-552.
- [43] M. Kakihana, M.M. Milanova, M. Arima, T. Okubo, M. Yashima, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1673-1676.
- [44] L.G. Ekstrom, A. Olin, *Chemica Scripta* 13 (1978) 10-15.

- [45] D.S. Todorovsky, M.M. Getsova, M.A. Vasileva, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 4029–4039.
- [46] H. Mazaki, H. Yasuoka, M. Kakihana, H. Fujimori, M. Yashima, M. Yoshimura, *Physica C* 246 (1995) 37–45
- [47] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Preparation of Solid Catalysts*, John Wiley & Sons, Nov 12, 622, 1999.
- [48] M. Arima, M. Kakihana, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2847–2856.
- [49] D. Hennings, W. Mayr, *J. Solid State Chem.* 26 (1978) 329–338.
- [50] S. Kumar, G.L. Messing, W.B. White, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 617–624.
- [52] P. Duran, F. Capel, J. Tartaj, D. Gutierrez, C. Moure, *Solid State Ionics* 141 (2001) 529–539.
- [53] Y. Li, L. Xue, L. Fan, Y. Yan, *J. Alloys. Compd.* 478 (2009) 493–497.
- [54] M. Romero, H. Pardo, R. Faccio, L. Suescun, S. Vázquez, I. Laborda, L. Fernández-Werner, A. Acosta, J. Castiglioni, A.W. Mombrú, *J. Ceram. Sci. Tech.* 6 (2015) 221 – 230.
- [55] M. Romero, R. Faccio, J. Martínez, H. Pardo, B. Montenegro, C.C. Plá Cid, A.A. Pasa, A.W. Mombrú, *J. Sol. Stat. Chem.* 221(2015) 325 – 333.

Capítulo 4

Resultados y Discusión.

Contenido

4.1 Caracterización estructural, microestructural y magnetotransporte de nanocompósitos con fase secundaria aislante I (LSMO-SA).

4.2 Caracterización estructural, microestructural y magnetotransporte de nanocompósitos con fase secundaria aislante II (LSMO-PMMA).

4.3 Caracterización estructural, microestructural y magnetotransporte de nanocompósitos con fase secundaria conductora I (LSMO-PANI).

4.4 Caracterización estructural, microestructural y magnetotransporte de nanocompósitos con fase secundaria conductora II (LSMO-PANI).

4.5 Bibliografía

4.1 Caracterización estructural, microestructural y magnetotransporte de nanocompuestos con fase secundaria aislante I (LSMO-SA).

4.1.1 – Difracción de rayos X (XRPD)

4.1.2 – Espectroscopía infrarrojo (FT-IR)

4.1.3 – Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

4.1.4 – Magnetización versus temperatura (MvsT)

4.1.5 – Resistividad versus temperatura (RvsT)

4.1.6 – Magnetorresistencia versus temperatura (MRvsT)

4.1.7 – Magnetorresistencia versus campo aplicado (MRvsH)

4.1.8 – Campo coercitivo versus temperatura (H_c vsT)

4.1.1 – Difracción de rayos X (XRPD)

Los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras LSMO-SA-X con X=0, 5, 10, 15, 20 mostraron la presencia de la fase perovskita de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ en una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Pbnm$. No se observaron cambios significativos en los parámetros de celda para los diferentes agregados de fase secundaria de ácido sebácico. Este hecho sugiere que la preparación de los nanocompuestos no afecta significativamente la estructura de la fase cerámica ni los estados de oxidación de sus cationes constituyentes. Es de especial importancia destacar que sería deseable que el estado de oxidación de los átomos de manganeso no cambie significativamente.

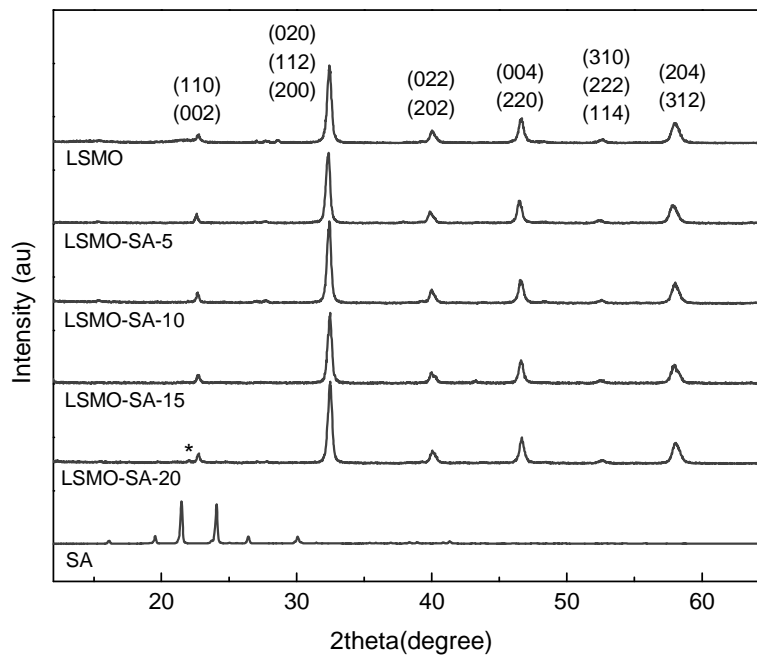


Fig 4.1.1 – Diagramas de XRPD para LSMO-SA-X. El asterisco en el patron de LSMO-SA-20 muestra los picos de difracción correspondientes al ácido caproico.

De esta manera no se estaría afectando el fenómeno de doble-intercambio magnético y es posible evaluar únicamente el efecto del agregado de la fase secundaria en la preparación de los nanocompuestos. Por otra parte, el tamaño promedio de cristalita (D) aplicando la ecuación de Scherrer es $D \sim 27$ nm para las muestras de LSMO y no se

observaron variaciones significativas para los diferentes agregados de fase secundaria. Adicionalmente, todos los diagramas de rayos X (**Fig. 4.1.1**) muestran la ausencia de picos de ácido sebácico en su forma cristalina, lo que sugiere la formación de ácido sebácico amorfo, como era esperable luego del tratamiento térmico a $T = 130^{\circ}\text{C}$. Esta observación permite suponer que el ácido sebácico funde y pasa a ocupar todos los espacios vacíos entre partículas conllevando a un aumento en la homogeneidad de los nanocompuestos sin segregación de ácido sebácico cristalino. De cualquier manera, la muestra con mayor contenido de fase secundaria muestra unos picos de muy baja intensidad en $2\Theta = 20\text{-}25^{\circ}$ asignados a la descarboxilación parcial de ácido sebácico para formar ácido caproico [1].

4.1.2 – Espectroscopía infrarrojo (FT-IR)

Los espectros de FT-IR (**Fig. 4.1.2**) muestran un pico ancho en $\sim 615\text{ cm}^{-1}$ asociado a los modos de estiramiento simétrico de los octaedros de MnO_6 en la fase LSMO. Los espectros correspondientes a los nanocompuestos difieren significativamente respecto del patrón de ácido sebácico, de acuerdo con la formación de ácido caproico como fue observado mediante difracción de rayos X.

La presencia de picos en ~ 1415 and 1543 cm^{-1} son atribuidos al estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos carboxilato, respectivamente. La diferencia entre los números de onda menor a 200 cm^{-1} ($\Delta\nu \sim 128\text{ cm}^{-1}$) sugiere que los grupos carboxilato se encuentran formando enlaces tipo puente, probablemente con átomos de manganeso de la superficie de las nanopartículas. Picos adicionales en ~ 2900 y 3500 cm^{-1} se atribuyen a los modos de estiramiento simétrico de etilenos y metilenos, probablemente asociados al ácido caproico.

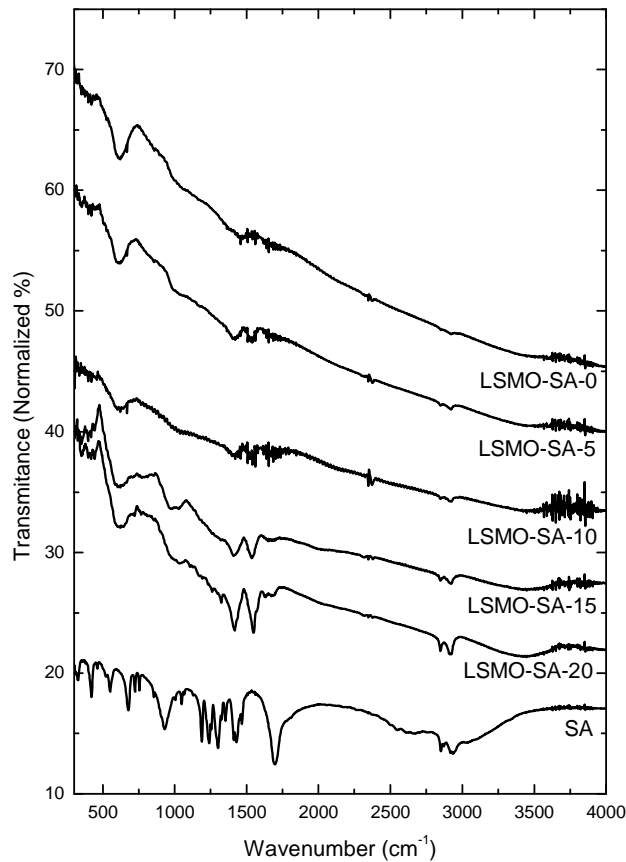


Fig 4.1.2 – Espectros FT-IR para LSMO-SA-X.

4.1.3 – Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

Un apartamiento de la linealidad fue observado para todas las curvas de $I(q)^{-2/3}$ vs. q^2 (Fig. 4.1.3-inset) sugiriendo una desviación positiva de la teoría de Debye. Esta desviación positiva se asocia a sistemas del tipo quasi-bifásicos con bordes de grana claramente definidos y micro-fluctuaciones de densidad electrónica en alguna de sus fases. En este caso, dichas fluctuaciones son esperables en la región de fase secundaria que es más propensa a la descomposición parcial. A bajos valores de vector de dispersión (q), las curvas $I(q)$ vs. q fueron ajustadas usando las funciones de Guinier (Fig. 4.1.3) para determinar el tamaño promedio aproximado de las nanopartículas.

Cabe destacar, que este cálculo está probablemente sobre-estimado debido a que se despreciaron las contribuciones de la polidispersión y de interferencia que suelen aparecer en sistemas condensados. El ajuste de Guinier evidenció la presencia de dispersantes con un tamaño medio de $L_P \sim 52$ nm, que se atribuyen a las nanopartículas de LSMO.

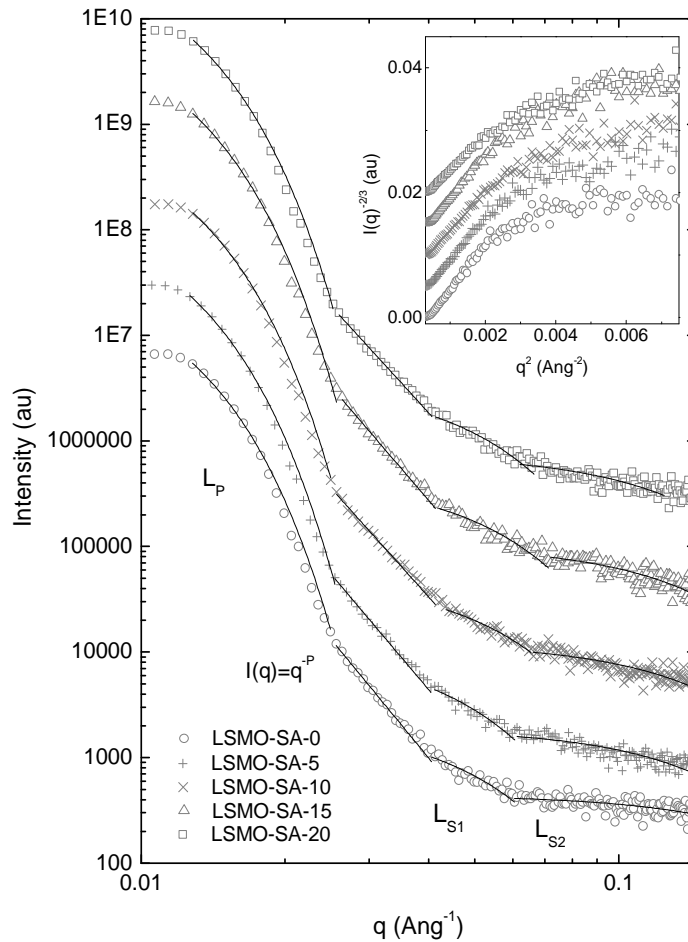


Fig 4.1.3 – Ajuste de Guinier-Porod en las curvas SAXS y gráfico de Debye (*inset*).

Basados en el tamaño medio de cristalita obtenido aplicando la ecuación de Scherrer, el tamaño medio de partícula obtenido por SAXS indica que las partículas están formadas por aproximadamente dos dominios cristalinos. A valores medios de q , la curva $I(q)$ vs q muestra un suavizado que se asocia a la polidispersión del tamaño de las

nanopartículas observándose una ley de potencia de $I(q) \sim q^{-(4-5)}$ asociada a la superficie no fractal de las nanopartículas cerámicas. Dos hombros a valores medios y altos de q fueron observados y atribuidos a la distancia entre partículas. El primer hombro a valores medios de q se asocia a la distancia intercluster con un valor estimado de $L_{S1} \sim 8-10$ nm. Por otra parte, el otro hombro observado a altos valores de q se atribuyen a la distancia interpartícula con un valor estimado de $L_{S2} \sim 2-4$ nm. Como se observa, existen dos posibles distancias en este tipo de sistemas; la distancia intercluster que separa los clusters de LSMO-SA ($L_{S1} \sim 8-10$ nm) y la distancia interpartícula que separa las nanopartículas de LSMO entre sí ($L_{S2} \sim 2-4$ nm).

4.1.4 – Magnetización versus temperatura (MvsT)

Las curvas de magnetización versus temperatura que se muestran en la **Fig. 4.1.4.** evidencian un comportamiento similar para todos los nano-compósitos LSMO-SA-X.

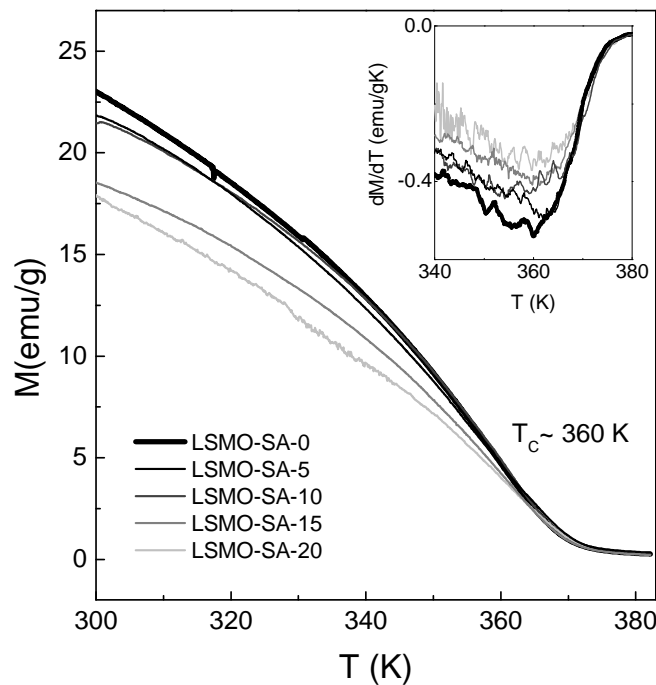


Fig 4.1.4 – M vs T y dM/dT vs. T (**inset**) para LSMO-SA-X.

La temperatura de transición ferromagnética (T_C) determinada del mínimo en la curva (dM/dT) vs. T (**Fig. 4.1.4-inset**) se observa como una transición poco aguda debido al pequeño tamaño de las nanopartículas de LSMO y no se observan variaciones para todos los agregados de fase secundaria respecto a la temperatura de transición típica ($T_C \sim 360$ K) observada para LSMO.

La magnetización por debajo de la temperatura de transición (M_{300K}) muestra un descenso sucesivo con el aumento del contenido de SA debido a la dilución de la fase ferromagnética. El descenso observado para LSMO-SA-5 es un poco mayor al esperado sugiriendo un desorden magnético extra probablemente causado por la descomposición parcial de ácido sebácico en la superficie de las nanopartículas de LSMO. Por otro lado, los agregados de 10, 15 y 20% muestran descensos de 8, 18 y 20%, lo que sugiere una contribución menor de desorden magnético a nivel de borde de grana y casi solamente efectos de la dilución de la fase ferromagnética.

4.1.5 – Resistividad versus temperatura (RvsT)

Un aumento pronunciado en la resistividad (R) con el aumento del contenido de SA se observa en todo el rango de temperatura analizado (**Fig. 4.1.5**), probablemente debido al aumento de la dispersión de los portadores de carga en el borde de grana. La temperatura de transición aislante-metal (T_{IM}), estimada a partir del máximo relativo de la curva dR/dT , muestra un descenso drástico siendo $T_{IM} \sim 180, 150$ y 120 K para $X = 0, 5$ y 10 , respectivamente. Por otra parte, un comportamiento típicamente aislante se observa para $X = 15$ y 20 . El aumento drástico de la resistividad para $X=20$ se atribuye a la mayor concentración de la fase aislante de SA y la consecuente dilución de la fase conductora de LSMO.

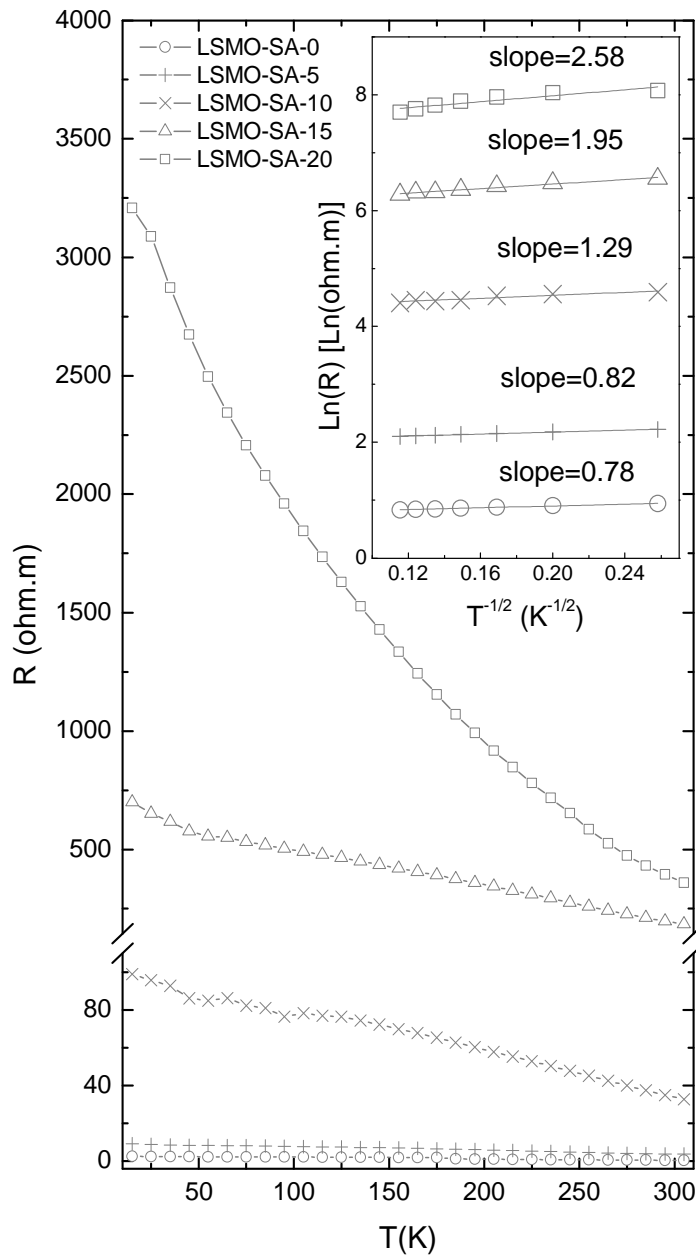


Fig 4.1.5 – R vs. T y $\text{Ln}(R)$ vs. $T^{-1/2}$ (inset) para LSMO-SA-X.

Un descenso drástico de T_{IM} fue observado en nanopartículas de manganitas siendo $T_{IM} \sim 150$ K el valor esperado para un tamaño medio de 50 nm [2]. El descenso en la T_{IM} usualmente se atribuye al aumento del desorden en el borde de grano y al aumento de la fracción de fase aislante no-magnética generando una barrera energética para el transporte [3]. A bajas temperaturas, se observa un comportamiento lineal de la curva $\text{Ln}(R)$ vs. $T^{-1/2}$ (**Fig. 4.1.5-inset**) sugiriendo un mecanismo de tunelamiento de espín

polarizado de acuerdo con el modelo propuesto por Sheng [4] para metales granulares en el régimen dieléctrico, tal como se observó en compósitos del tipo LSMO:SrFe₁₂O₁₉ [5]. La pendiente de dicha recta es proporcional a la barrera energética y al espesor de la barrera del túnel. Como se observa en la **Fig. 4.1.5-inset**, la pendiente aumenta con el aumento del contenido de fase aislante (X) sugiriendo un aumento en la separación media entre las partículas.

4.1.6 – Magnetorresistencia versus temperatura (MRvsT)

Las curvas de magnetorresistencia a H = 4.5 kOe muestran un descenso típico con el aumento de la temperatura en todos los casos como se puede observar en la **Fig. 4.1.6**. Las muestras de LSMO-SA-X con X = 5, 10 y 15 muestran un aumento de la magnetorresistencia respecto de la muestra sin agregado de fase aislante en todo el rango de temperatura analizado. Por el contrario, X=20 muestra un descenso de la magnetorresistencia en todo el rango de temperatura analizado, como consecuencia del aumento de la concentración de SA.

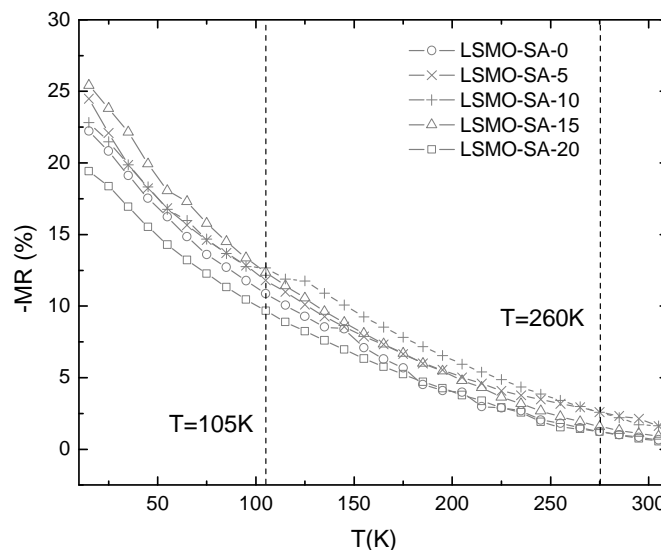


Fig 4.1.6 – MR vs. T con campo aplicado H=4.5 kOe para LSMO-SA-X con X=0, 5, 10, 15 y 20.

X=15 exhibe la mayor MR a bajas temperaturas ($15 \text{ K} < T < 105 \text{ K}$), X = 10 exhibe la mayor MR a temperaturas intermedias ($105 \text{ K} < T < 260 \text{ K}$) y X = 5 exhibe la mayor MR a altas temperaturas ($260 \text{ K} < T < 305 \text{ K}$) como se muestra en la **Fig. 4.1.7a-c**. El aumento de la MR se relaciona directamente con el descenso en la T_{IM} que se observa con el aumento del agregado de SA. Este hecho se debe puramente al incremento de la diferencia entre las resistividades en presencia y en ausencia de campo magnético externo. Por este motivo, un hombro en las curvas de MR vs T se observa a menores temperaturas para mayores contenidos de fase aislante. Sin embargo, para agregados mayores de SA (X=15), la magnetorresistencia no muestra ningún hombro sino un aumento monótono a medida que la temperatura desciende de acuerdo con una amplia transición aislante-metal. A diferencia de otros reportes [6], el aumento de la MR se observa muy por debajo de la temperatura de transición ferromagnética (T_c) para todas las muestras LSMO-SA-X por lo que se descarta una contribución en la magnetorresistencia intrínseca asociada al doble intercambio. En este caso, el desorden magnético extra inducido por el agregado de SA únicamente produce un aumento grande en la resistividad y se suprime con la aplicación de campo magnético como fue discutido previamente [7].

4.1.7 – Magnetorresistencia versus campo aplicado (MRvsH)

La magnetorresistencia (MR) versus campo aplicado (H) (**Fig. 4.1.7a-c**) muestra un aumento pronunciado a bajos campos aplicados ($H < 2000 \text{ Oe}$) y menos pronunciado a mayores campos aplicados ($2000 < H < 4000 \text{ Oe}$). Adicionalmente, se observa un comportamiento de histéresis con un campo coercitivo asociado (H_C) para todos los casos de LSMO-SA-X. Con el fin de obtener un mayor entendimiento de la influencia de la barrera de SA y confirmar que el mecanismo de transporte tiene lugar mediante tunelamiento de espín polarizado, se realizaron curvas de MR vs R para las diferentes temperaturas (**Fig. 4.1.8**). Para todas las temperaturas analizadas, las muestras exhiben un comportamiento típico de tunelamiento de espín polarizado [8,9] que se evidencia con el aumento de la magnetorresistencia en el régimen intermedio de resistividades.

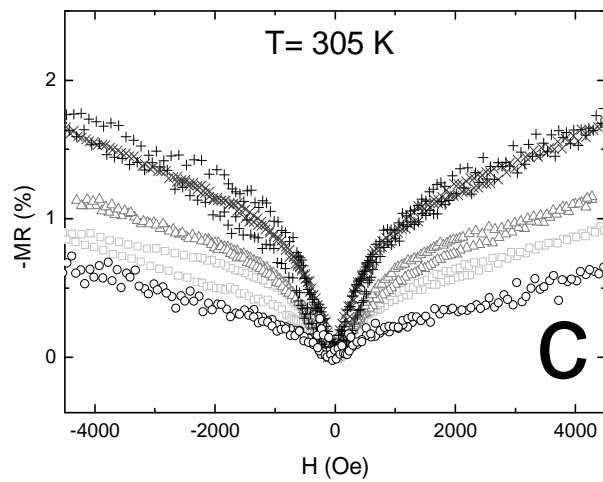
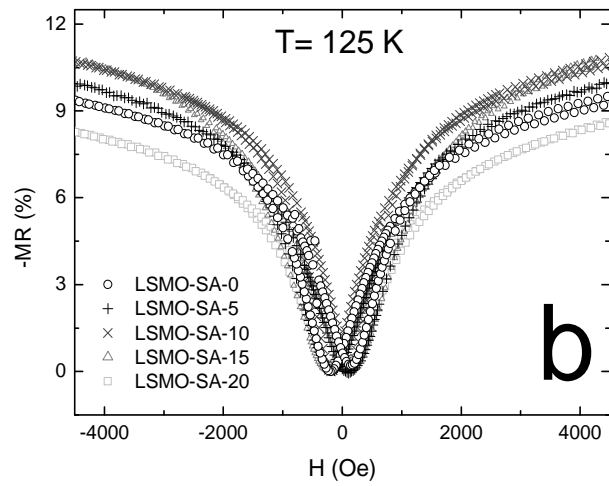
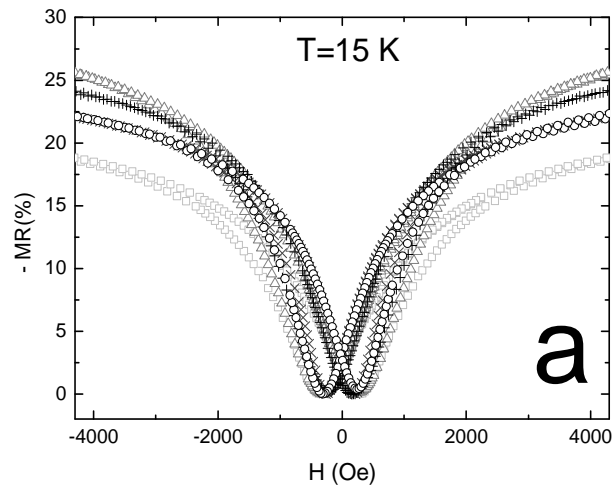


Fig 4.1.7 – MR vs. H a T=15K (a), 125K (b) y 305K (c) para LSMO-SA-X con X=0, 5, 10, 15 y 20.

Este régimen intermedio de resistividades asociados a los agregados intermedios de SA (X=5-15) presenta un corrimiento hacia valores menores con el aumento de la temperatura, tal como fue observado en las curvas de magnetorresistencia versus temperatura.

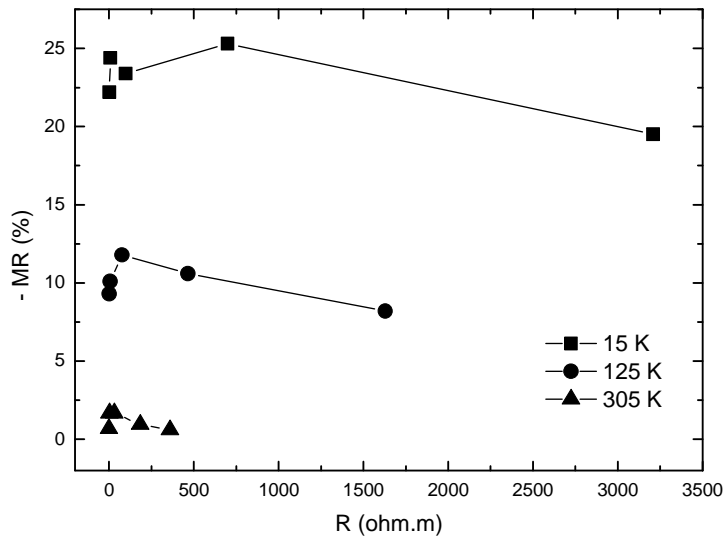


Fig 4.1.8 – MR vs. R a T=15K, 125K y 305K para LSMO-SA-X con X=0, 5, 10, 15 y 20.

A bajos valores de resistividad, LSMO muestra un comportamiento metálico debido a la existencia de defectos entre las granas y a altos valores de resistividad, la magnetorresistencia muestra un descenso de la conducción a través del túnel relacionado con la mayor separación entre partículas ($X > 15$).

4.1.8 – Campo coercitivo versus temperatura (H_C vs T)

El campo coercitivo muestra un descenso pronunciado con el aumento de la temperatura como se esperaría cuando la temperatura aumenta hacia el estado paramagnético [10]. El alto campo coercitivo en manganitas de tamaño reducido se debe al aumento en la fijación de las paredes de dominio en los bordes de grana. Las curvas de H_C vs T (**Fig. 4.1.9**) muestran un comportamiento similar para $X = 0, 10$ y 15 , pero por el contrario $X = 20$ muestra un aumento notorio en el campo coercitivo respecto de $X=0$, sugiriendo la

generación de más sitios fijadores cuando se supera un agregado crítico de fase aislante. Sin embargo, $X=5$ muestra un descenso notorio del campo coercitivo respecto de $X=0$ como fue igualmente observado en otros compósitos de LSMO- Al_2O_3 [11] y LSMO-MgO [12]. La posible explicación de este descenso para bajos agregados de SA puede estar asociado a la descomposición parcial de SA y a la formación de una fina capa de carbonato amorfo sobre la superficie de las nanopartículas de LSMO. Teniendo en cuenta que H_C es proporcional al producto de la constante de anisotropía (K) y el volumen de la nanopartículas (V), el descenso en el campo coercitivo para $X=5$ podría ser relacionado a la disminución en la fase de LSMO cristalina.

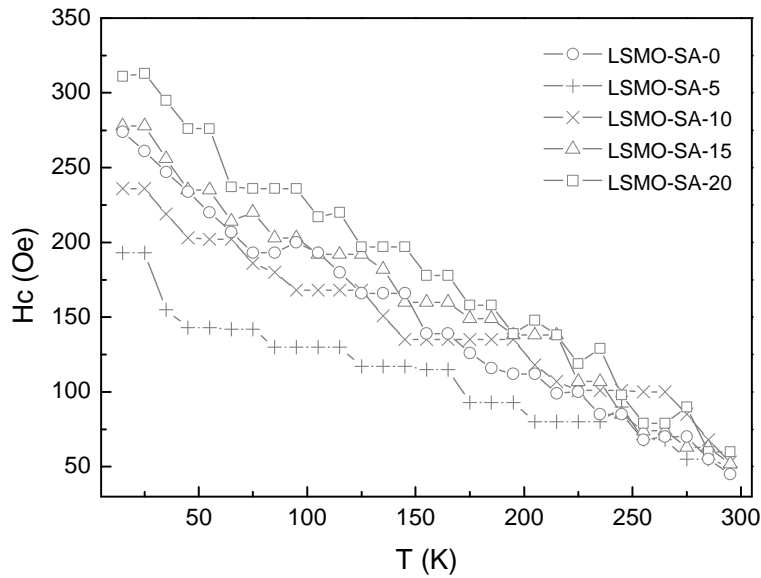


Fig 4.1.9 – H_C vs. T para LSMO-SA-X con $X=0, 5, 10, 15$ y 20 .

El descenso del volumen de la fase cristalina de las nanopartículas de LSMO es más crítico para menores agregados de SA ($X=5$) debido a que son menos susceptibles a la descomposición como fue mencionado previamente.

4.2 Caracterización estructural, microestructural y magnetotransporte de nanocompuestos con fase secundaria aislante II (LSMO-PMMA).

4.2.1 – Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría (DSC-TGA)

4.2.2 – Espectroscopía Raman

4.2.3 – Difracción de rayos X (XRPD)

4.2.4 – Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

4.2.5 – Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

4.2.6 – Magnetización y resistividad versus temperatura (M vs T / R vs T)

4.2.7 – Magnetorresistencia versus temperatura (MR vs T)

4.2.8 – Campo coercitivo versus temperatura (H_C vs T)

4.2.1 – Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría (DSC-TGA)

La muestra de PMMA luego del tratamiento de ultrasonido muestra una descomposición térmica típica del polímero sin tratamiento (PMMA-ref), asociado por un pico endotérmico en ~ 610 K, como se observa en la **Fig. 4.2.1**. Un pequeño descenso en la cristalinidad se observa mediante una disminución del calor total absorbido en comparación con PMMA-ref como se muestra en la **Tabla I**. La muestra de LSMO no muestra ningún tipo de señal por debajo de 673 K con lo que se puede suponer que no sufre descomposición ni variaciones en su contenido de oxígeno en este rango de temperaturas. Por el contrario, las muestras de nano-compósitos exhiben perfiles de descomposición muy interesantes por debajo de 673 K.

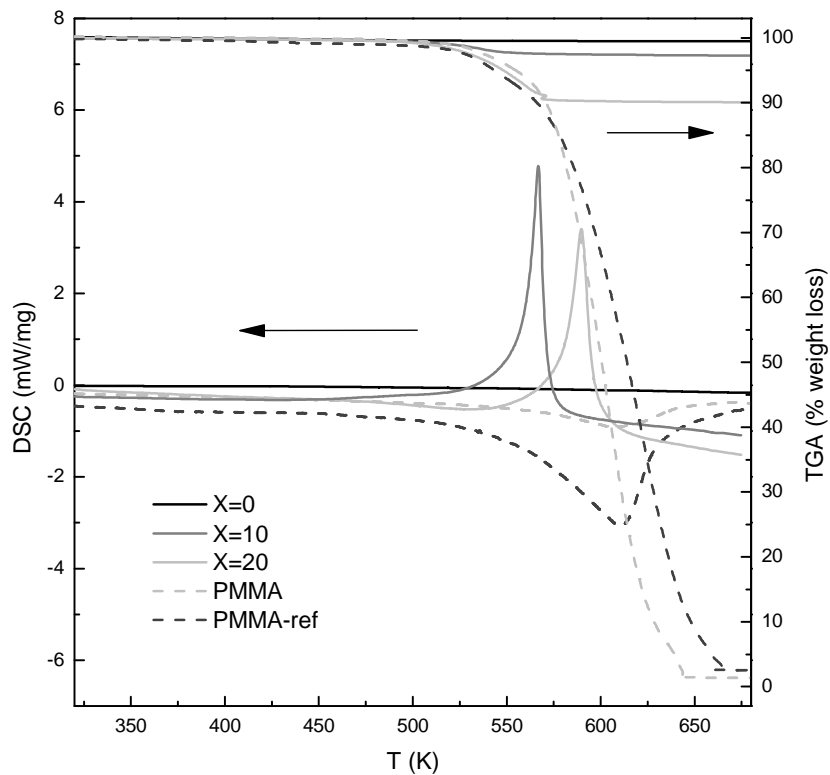


Fig 4.2.1 – Perfiles de TGA (arriba) y DSC (abajo) para PMMA-ref, PMMA y LSMO:PMMA-X con X=0, 10 y 20.

En todos los casos, LSMO:PMMA-X muestran temperaturas de descomposición térmica menores respecto al polímero PMMA y una descomposición adicional exotérmica a ~ 558 -613 K sugiriendo la descomposición parcial de PMMA durante el

tratamiento de ultrasonido en presencia de las nanopartículas de LSMO. Adicionalmente, el análisis termogravimétrico (TGA) muestra que la fracción en peso real de PMMA en las muestras es menor al esperado, de acuerdo con la descomposición parcial durante el tratamiento con ultrasonido, siendo 3% y 10% para X=10 y 20, respectivamente.

Tabla I – DSC para PMMA-ref, PMMA, LSMO:PMMA-X with X=0, 10 y 20.

	PMMA-ref	PMMA	X=0	X=10	X=20
T _g (K)	374.1	-	-	-	-
T _{onset} (K)	548.8	595.4	-	-	491.9
T _{DSC-peak} (K)	610.1	607.7	-	-	530.2
T _{endset} (K)	632.6	636.5	-	-	557.2
ΔH (KJ/g)	1.71 (endo)	0.35 (endo)	-	-	0.104 (endo)
T _{onset} (K)	-	-	-	558.2	579.6
T _{DSC-peak} (K)	-	-	-	566.7	589.7
T _{endset} (K)	-	-	-	571.5	596.7
ΔH (KJ/g)	-	-	-	-0.562 (exo)	-0.458 (exo)

El tratamiento de ultrasonido en presencia de las nanopartículas de LSMO podría estar favoreciendo la des-carboxilación y des-esterificación [13] para formar monómeros de metilmetacrilato u oligómeros con la liberación de dióxido de carbono [14]. La disminución de la temperatura de descomposición de la fina capa de polímero en los nanocompuestos se debe al aumento del área superficial y consecuentemente de su reactividad, respecto del PMMA con mayor grado de cristalinidad (PMMA-ref). La descomposición exotérmica puede estar asociada a la combustión espontánea catalizada por la alta fracción en peso de nanopartículas de LSMO.

4.2.2 – Espectroscopía Raman

Las muestras de PMMA-ref y PMMA luego del tratamiento con ultrasonido (**Fig. 4.2.2**) muestran espectros similares. Los picos de PMMA de mayor intensidad se observan en 605, 817 y ~990 cm⁻¹, atribuidos a los modos de estiramiento simétrico ν(C-C4), deformación δ(O-C=O) y estiramiento simétrico ν(O-CH₃), respectivamente. Un descenso en la intensidad del modo de estiramiento ν(O-CH₃) se observa luego del tratamiento con ultrasonido sugiriendo la descomposición parcial de PMMA. Por otra

parte, en el caso de X=10 y 20 no se observan picos que evidencien la presencia de PMMA debido a su baja concentración y al enmascaramiento por fluorescencia.

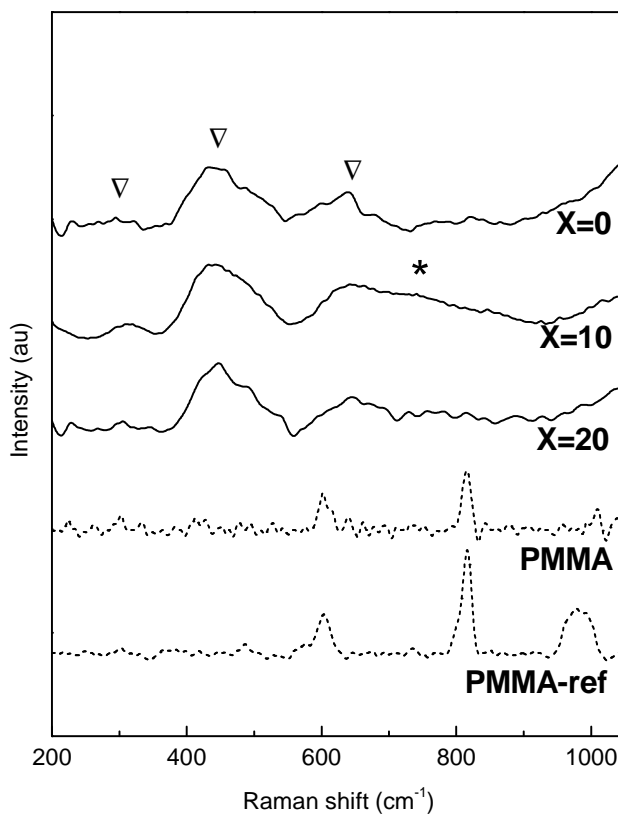


Fig 4.2.2 – Espectros Raman para PMMA-ref, PMMA y LSMO:PMMA-X con X= 0, 10 y 20. Los modos vibracionales correspondientes a LSMO son de inclinación ($\sim 296 \text{ cm}^{-1}$), estiramiento anti-simétrico ($\sim 440 \text{ cm}^{-1}$) y simétrico ($\sim 630 \text{ cm}^{-1}$) del octaedro Mn-O_6 , indicados con triángulos. El modo vibracional correspondiente al modo de flexión en el plano del carbonato ($\sim 730 \text{ cm}^{-1}$) observado en LSMO:PMMA-10 se indica con un asterisco.

Los espectros Raman de las nanopartículas de LSMO muestran un pico de muy baja intensidad en $\sim 295 \text{ cm}^{-1}$ atribuidos al modo de inclinación del octaedro MnO_6 y otro más ancho en $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ con un hombro en $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ atribuido al estiramiento asimétrico y flexión fuera de fase del octaedro MnO_6 , respectivamente. Otro pico observado en $\sim 647 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye al estiramiento simétrico del octaedro de MnO_6 como fue reportado previamente [15]. Las distorsiones ortorrómbicas suelen causar el ensanchamiento de los picos Raman en manganitas con distorsiones del tipo Jahn-Teller [16-18]. La adición de 20% de PMMA no muestra modificación del espectro Raman

comparado con el espectro de LSMO pero la adición de 10% de PMMA muestra un ensanchamiento de los picos Raman y la formación de picos adicionales en $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$. Este pico extra puede atribuirse al modo de flexión en el plano de carbonato, sugiriendo su presencia en la superficie de las nanopartículas de LSMO, probablemente relacionado a la descomposición parcial de PMMA. Esta suposición puede ser fortalecida basándonos en los perfiles de DSC-TGA, donde se evidenció la descomposición térmica del polímero durante la preparación, siendo especialmente significativa para los agregados menores de PMMA.

4.2.3 – Difracción de rayos X (XRPD)

Los difractogramas de LSMO:PMMA-X con X = 0, 10 y 20 muestran la presencia de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ en su estructura perovskita sin evidencia de segregación de PMMA de alta cristalinidad, lo cual sugiere una buena homogeneidad de los nanocompuestos. Los difractogramas que se muestran en la **Fig. 4.2.3** fueron analizados usando el método de Rietveld, con el mejor parámetro de ajuste en una estructura ortorrómbica en el grupo espacial *Pbnm*.

Tabla II – Análisis mediante método de Rietveld y ecuación de Scherrer para LSMO:PMMA-X con X=0, 10, 20.

	X=0	X=10	X=20
Rietveld			
c (Å)	7.7547(8)	7.7532(9)	7.7549(9)
volumen (Å ³)	233.78(4)	234.37(5)	234.47(4)
d[Mn-O(1)] (Å)	1.956(7)	1.947(4)	1.948(4)
d[Mn-O(2)] (Å)	1.94(8)	1.92(4)	1.92(4)
a[Mn-O(1)-Mn] (°)	165.2(33)	169.0(26)	168.8(25)
a[Mn-O(2)-Mn] (°)	171.4(26)	167.5(12)	167.3(12)
D crystalita (nm)	26.5(7)	25.1(10)	24.4(9)
χ^2	2.465	2.223	2.249
wR _p	0.118	0.147	0.139
R _p	0.090	0.112	0.103

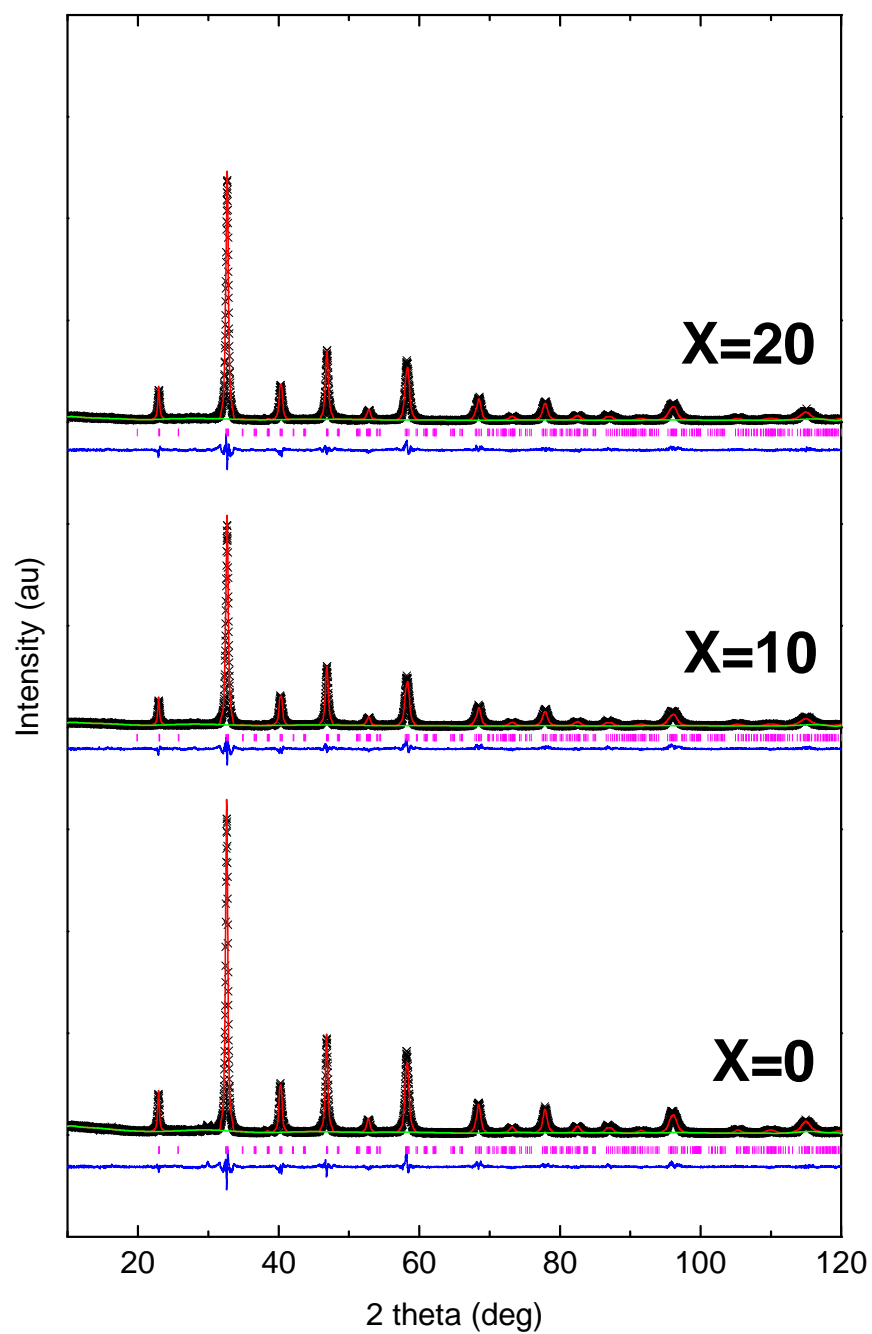


Fig. 4.2.3 – XRPD y análisis por método de Rietveld para LSMO:PMMA-X con X=0, 10, 20. Los símbolos se definen de la siguiente manera; datos experimentales (negro), refinamiento (rojo), línea de base (verde), residuos (azul) y planos de difracción $h k l$ (rosado).

Los parámetros estructurales más importantes se muestran en la **Tabla II**. No se observa variación en los parámetros de celda unidad, distancias promedio de Mn–O y en los ángulos promedio de Mn–O–Mn, lo cual sugiere que no están teniendo lugar procesos de óxido-reducción que comprometan significativamente el estado de oxidación de los átomos de manganeso durante el proceso de preparación.

El tamaño promedio de dominio cristalino aplicando la ecuación de Scherrer muestra un tamaño $D \sim 27$ nm para LSMO y un tamaño levemente menor para los nanocompuestos con $D \sim 24$ -25 nm, como se muestra en la **Tabla II**. Si bien esta observación está afectada por la contribución al background de la fase polimérica amorfa, también podría estar sugiriendo la formación de una fina capa sobre la superficie de las nanopartículas de LSMO. Adicionalmente, la ausencia del pico ancho característico en $2\theta \sim 15^\circ$ sugiere la pérdida de cristalinidad del PMMA probablemente debido a la formación de un recubrimiento amorfo que ocupa la zona interpartícula.

4.2.4 – Dispersión de rayos X a ángulo bajo (SAXS)

El modelo combinado de Guinier-Porod se aplicó en las curvas $I(q)$ vs. q (**Fig 4.2.4**) para tener una aproximación cuantitativa de la microestructura de los nanocompuestos LSMO:PMMA-X. En la región de bajo vector de dispersión (q), el ajuste de la función de Guinier suponiendo morfología esférica, muestra que los diámetros de las nanopartículas de LSMO son $D \sim 50$ nm, evidenciando la presencia de nanopartículas de dos dominios cristalinos, en relación al diámetro de cristalita ($D \sim 25$ nm) determinado por la ecuación de Scherrer. Es importante remarcar que este valor probablemente se encuentra sobreestimado ya que en esta estimación se despreciaron las funciones de interferencia.

A valores de q medios, $I(q)$ muestra una dependencia $\sim q^{-5}$ debido a la superficie no-fractal de las nanopartículas de LSMO. Sin embargo, dos hombros se observan a valores de q mayores, en $0.04 < q < 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ y $0.06 < q < 0.14 \text{ \AA}^{-1}$, atribuida a las distancias promedio entre clusters y entre partículas, respectivamente [19]. Dichas distancias, determinadas a partir de la estimación $2\pi/q_{\max} < L_S < 2\pi/q_{\min}$ en la parte no lineal a altos valores de q fueron $L_{S1} \sim 8$ -12 nm y $L_{S2} \sim 2$ -4 nm, para las distancias entre clusters y entre partículas, respectivamente.

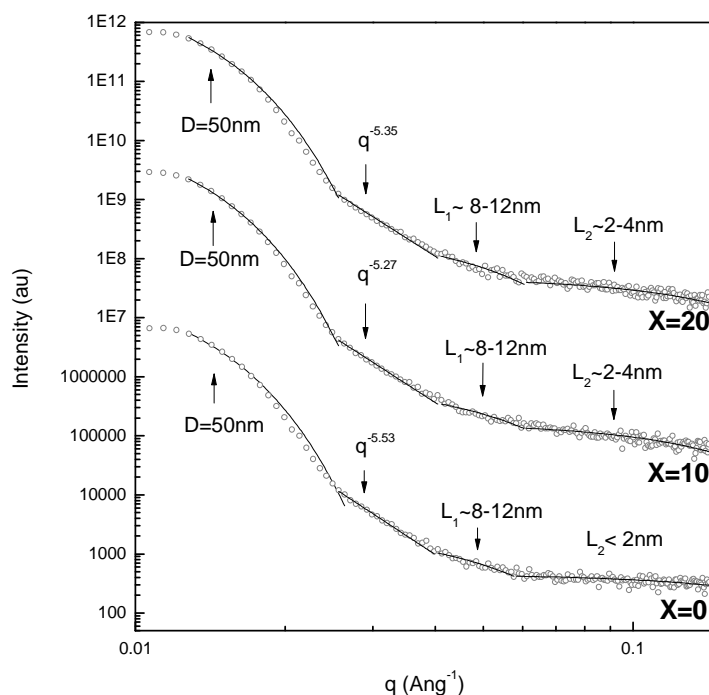


Fig. 4.2.4 – GISAXS y ajuste mediante el método de Guinier-Porod para LSMO:PMMA-X con X=0, 10 y 20.

Como se observa en la **Fig 4.2.4**, X=0 no muestra un descenso marcado a valores de $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, en comparación a X=10 y 20, sugiriendo que $L_{S2} < 2\text{nm}$ de acuerdo con una distancia de correlación entre partículas vecinas muy cercanas.

4.2.5 – Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las imágenes de TEM (**Fig. 4.2.5**) están de acuerdo con el análisis SAXS mostrando la formación de clusters densos LSMO:PMMA-X para X=10 y 20, y la presencia de PMMA como agente aglomerante.

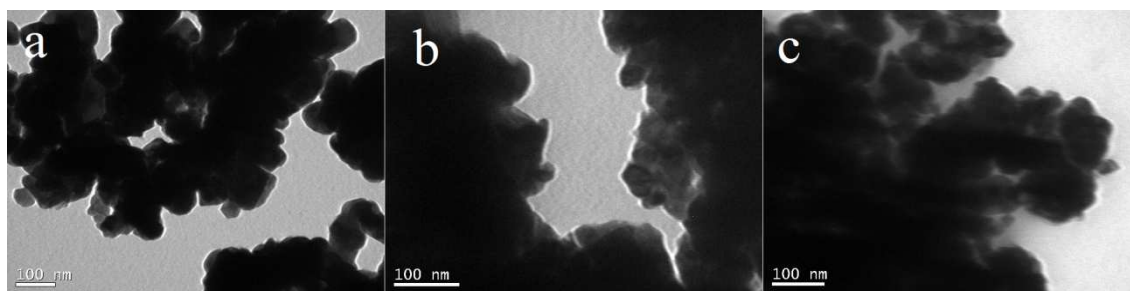


Fig. 4.2.5 – Imágenes de TEM para LSMO:PMMA-X con X= 0(a), 10(b) y 20(c).

Las imágenes TEM de alta resolución (HRTEM) (**Fig. 4.2.6**) muestran el ordenamiento cristalino en el seno de las nanopartículas y la presencia de PMMA amorfo, no sólo en la superficie sino en el espacio entre las partículas de LSMO.

En las figuras **Fig. 4.2.6 e-g** y **Fig. 4.2.6 i-k**, las distancias promedio entre partículas son aproximadamente $d \sim 2 - 4.5$ nm, de acuerdo con las distancias de correlación obtenidas mediante el análisis de GISAXS. La formación de una fina capa amorfa en el borde de grana de las partículas de LSMO se observa para $X=10$ y 20 , a diferencia de $X=0$, en donde se observa una interfase cristalina bien definida a nivel de borde de grana (**Fig. 4.2.6 a-c**). Los difractogramas de electrones (SAED) realizados sobre las partículas que se muestran en las figuras **Fig. 4.2.6 d,h,i** no evidencian ninguna variación significativa con el agregado de polímero en la estructura cristalina, observando en todos los casos, planos de difracción asociados a una estructura ortorrómbica (*Pbnm*), como se observó en el análisis por el método de Rietveld.

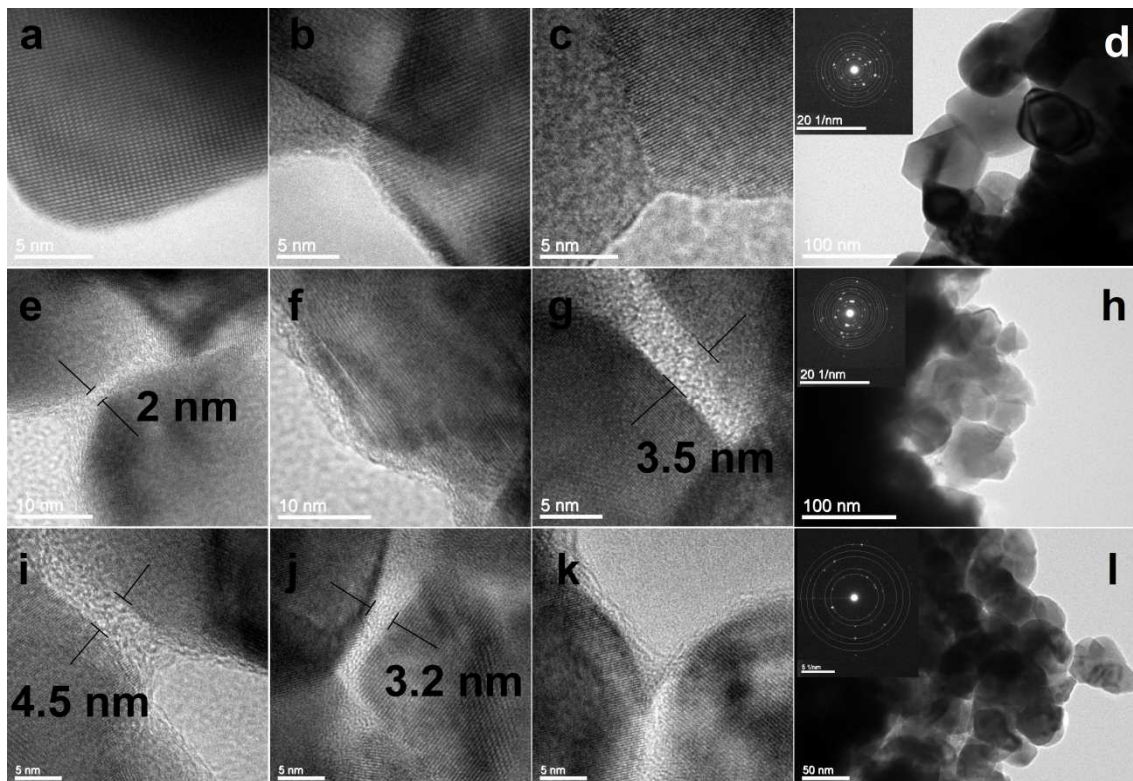


Fig. 4.2.6 – Imágenes TEM de alta resolución (HRTEM) y patrones de dispersión de electrones (SAED) para LSMO:PMMA-X con $X=0$ (a-d), 10 (e-h) y 20 (i-l).

Un esquema representativo [20] se muestra en la figura **Fig. 4.2.7**, con el fin de ilustrar las características más importantes de la interfase de los nanocompuestos LSMO:PMMA-X.

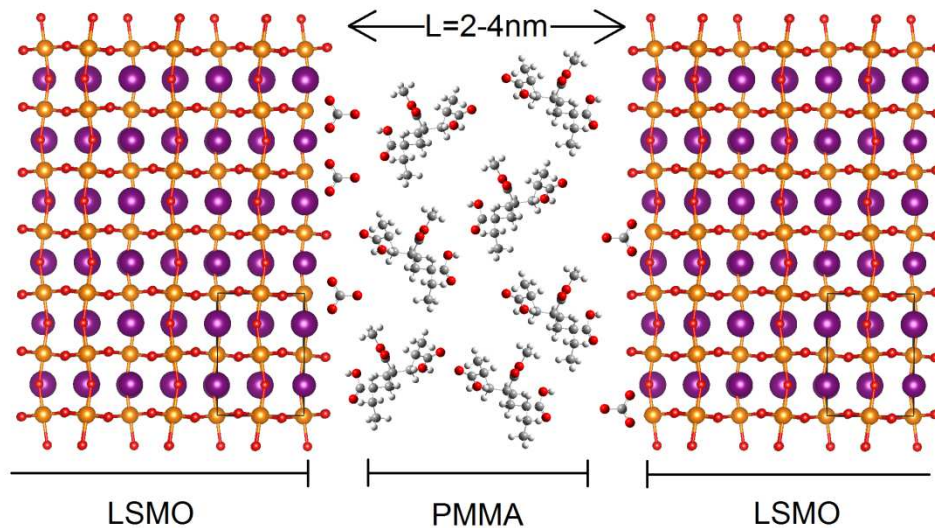


Fig. 4.2.7 – Esquema de la interfase de LSMO:PMMA-X. La distancia entre partículas se extrajo de las distancias de correlación (L_{S2}) obtenidas del análisis de las curvas GISAXS y la presencia de carbonato en el borde de grana asociado a la descomposición parcial de PMMA.

Las características más importantes a destacar son la presencia de oligómeros de metilmetacrilato en lugar de cadenas de PMMA de alto peso molecular, como se observa en los análisis de calorimetría. Por otro lado, la presencia de carbonato en la superficie de las nanopartículas LSMO como se evidencia en los espectros Raman de agregados de pequeñas cantidades de PMMA.

4.2.6 – Magnetización y resistividad versus temperatura (M vs T / R vs T)

Como se observa en la figura **Fig. 4.2.8**, la temperatura de transición del estado paramagnético al ferromagnético (T_C) determinado a partir del mínimo en las curvas (dM/dT) vs. T (**Fig. 4.2.8-inset**), no muestran variaciones significativas de $T_C \sim 360$ K para todos los agregados de PMMA como se ha reportado previamente para otros compósitos de LSMO [19,21]. La transición en este tipo de sistemas es comúnmente en un rango de temperaturas relativamente ancho debido a las bajas dimensiones de las nanopartículas de LSMO.

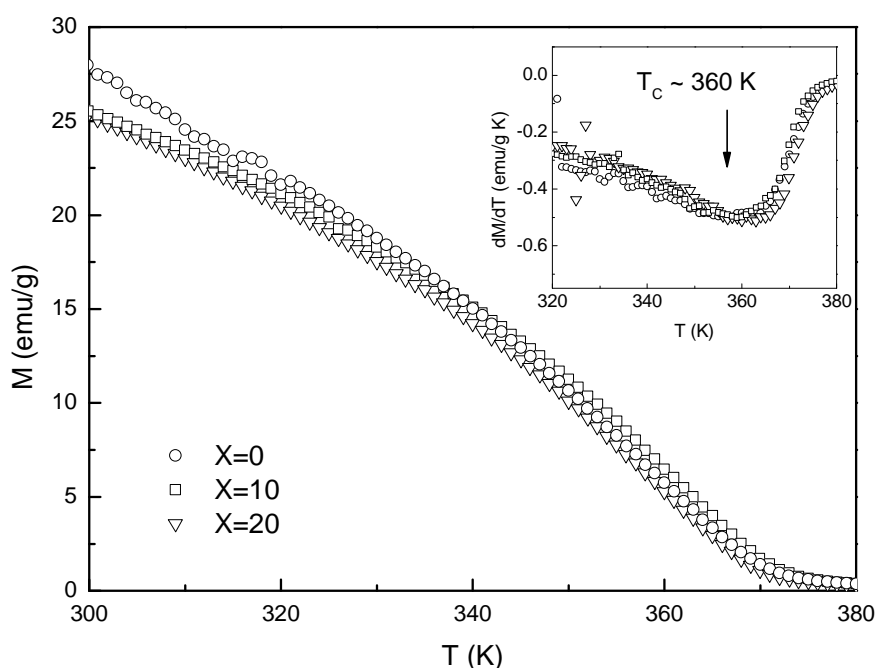


Fig. 4.2.8 – M vs T y dM/dT vs T para LSMO:PMMA- X con $X=0, 10$ y 20 .

Un aumento en la resistividad (R) se observa (**Fig. 4.2.9**) en todo el rango de temperatura con el aumento en el agregado de PMMA debido a la naturaleza aislante y al aumento de la dispersión de los portadores de carga en la región de borde de grana. La temperatura de transición de tipo aislante-metal (T_{IM}), determinada del máximo en las curvas dR/dT vs. T (**Fig. 4.2.9-inset**) muestran un descenso marcado desde $T_{IM} \sim 175$ hacia 105 K con el aumento en el contenido de PMMA. El ensanchamiento y descenso de T_{IM} respecto de T_C usualmente se atribuye al aumento de la fracción aislante no-magnética y al aumento del desorden en el borde de grana produciendo una barrera energética al transporte eléctrico [22]. El aumento del número de borde de granas, que son menos cristalinas y no magnéticas, lleva a una debilitación del mecanismo de doble intercambio y un descenso de T_{IM} con el aumento en la concentración de PMMA.

4.2.7 – Magnetorresistencia versus temperatura (MRvsT)

La magnetorresistencia (MR) en función del campo aplicado (H) se muestra en la figura

Fig. 4.2.10 para diferentes temperaturas. Un descenso típico en la MR se observa con el aumento de la temperatura para todos los casos. LSMO:PMMA-X con $X=20$ muestra un aumento en la MR respecto a la muestra sin agregado de polímero en el rango de altas temperaturas ($T=205\text{--}305\text{ K}$) en comparación con el aumento a bajas temperaturas ($T < 150\text{ K}$) observado para compósitos de LBSMO-PMMA obtenidos por la ruta del método cerámico [22].

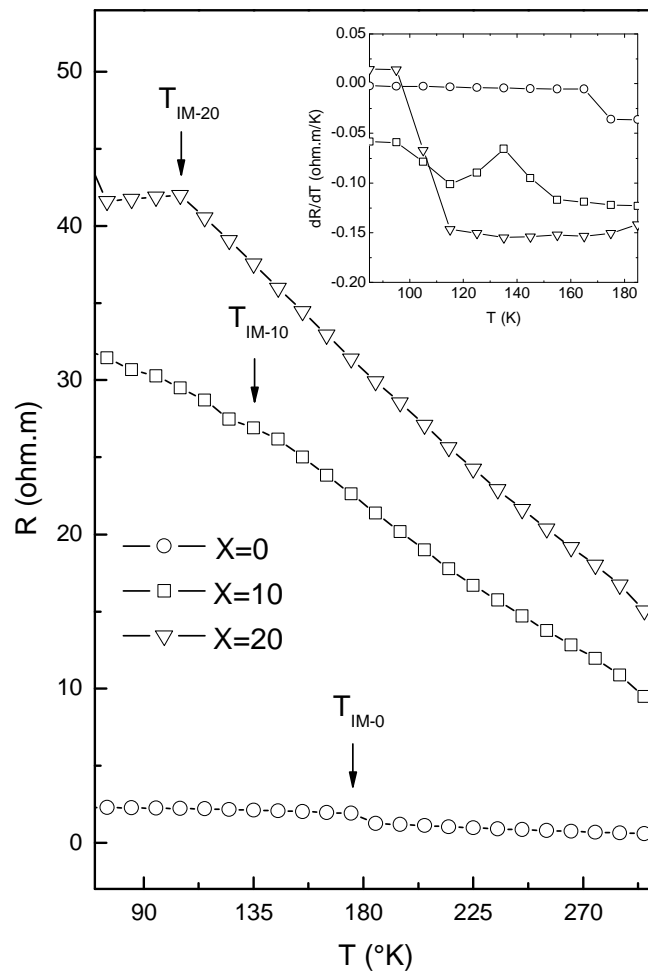


Fig. 4.2.9 – R vs. T y dR/dT vs. T (inset) sin campo aplicado para LSMO:PMMA-X.

El aumento en la MR puede ser asociado al aumento de la resistividad y el desorden magnético inducidos por el agregado de PMMA. Cuando se aplica un campo externo, la resistividad desciende mediada por el fenómeno de tunelamiento de espín polarizado,

dando como consecuencia un aumento en la magnetorresistencia extrínseca por debajo de la temperatura de Curie [23]. El tratamiento con ultrasonido en la preparación de los nanocompuestos parece favorecer la descomposición de PMMA a nivel superficial de borde de grana, aumentando el desorden magnético y promoviendo valores mayores de MR a menores campos aplicados ($H \sim 2$ kOe) y a temperaturas más cercanas a temperatura ambiente ($T = 300$ K).

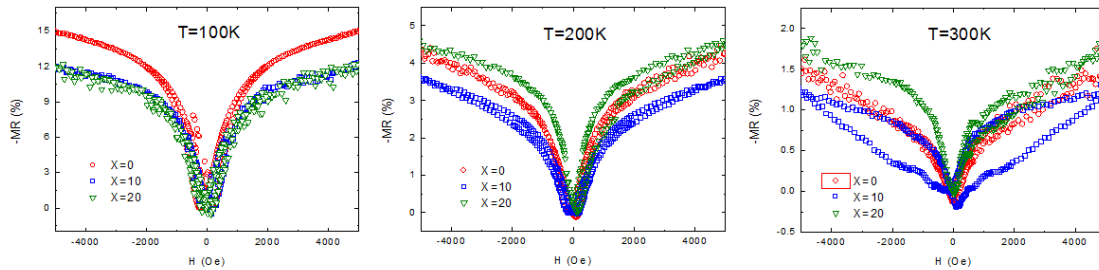


Fig. 4.2.10 – MR vs. H a diferentes temperaturas $T = 100, 200$ y 300 K para LSMO:PMMA-X.

Sin embargo, $X = 10$ muestra un descenso en la MR respecto a la manganita sin agregado de polímero, en todo el rango de temperaturas probablemente debido a la disminución de fase cristalina en las partículas de LSMO, asociado a una descomposición más agresiva a nivel de borde de grana.

4.2.8 – Campo coercitivo versus temperatura (H_c vs T)

El campo coercitivo (H_c) obtenido directamente de las curvas de histéresis en MR vs. H muestran un descenso respecto a la muestra sin agregado de polímero en todo el rango de temperatura analizado.

Los valores altos de campo coercitivo en nanopartículas de LSMO respecto al material en volumen han sido asociados a efectos de la baja dimensionalidad en la fijación de las paredes de dominio en los bordes de grana. Una posible explicación al descenso del campo coercitivo con el aumento de PMMA puede atribuirse a la formación de carbonato no ferromagnético en la superficie de las nanopartículas de LSMO, como se observó en reportes previos [19].

Esta observación está de acuerdo con la disminución del tamaño de cristalita de LSMO estimado usando la ecuación de Scherrer para $X=10$ y 20 , respecto a $X=0$. Tomando en cuenta que la barrera energética que fija los momentos magnéticos es proporcional al producto de la constante de anisotropía (K) y al volumen de nanopartículas (V), el anterior descenso del campo coercitivo podría estar asociado al descenso del volumen de la fase magnética observado en $X=10$ y 20 .

4.3 Caracterización estructural, microestructural y magnetotransporte de nanocompuestos con fase secundaria conductora I (LSMO-PANI).

4.3.1 – Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

4.3.2 – Difracción de rayos X (XRPD)

4.3.3 – Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

4.3.4 – Magnetización y resistividad versus temperatura (M vs T / R vs T)

4.3.5 – Magnetorresistencia versus temperatura (MR vs T)

4.3.6 – Campo coercitivo versus temperatura (H_c vs T)

4.3.1 – Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes TEM para los nanocompuestos de LSMO-PANI-X, luego de previa molienda y re-suspensión se muestran en la **Fig. 4.3.1**. En todas las imágenes, se observa la presencia de agregados de nanopartículas. El agregado en X=0 probablemente se debe a la sinterización parcial y en el caso de X=10 y 20 se debe al aglomerado mediado por la presencia de polímero.

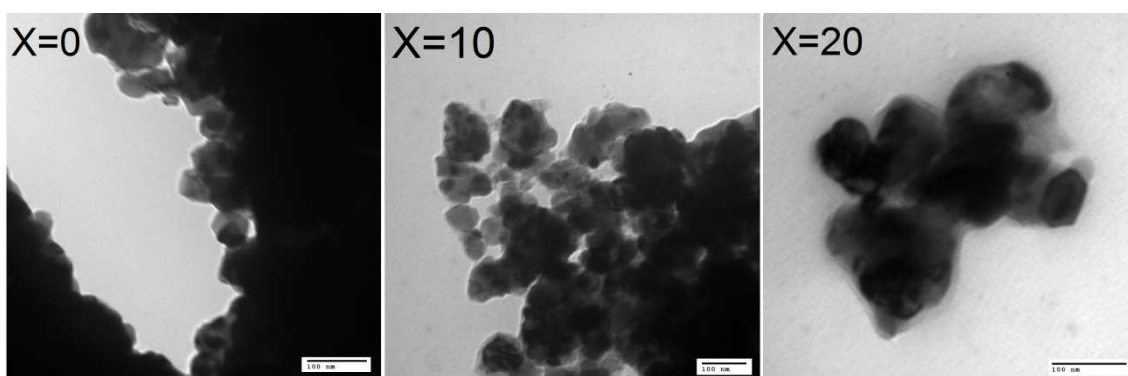


Fig. 4.3.1 – Imágenes TEM para LSMO-PANI-X con X= 0, 10 y 20.

La microestructura de las nanopartículas de LSMO se puede describir como poliedros de forma redondeada con un tamaño $D_m = 30\text{--}50$ nm. Usando esta técnica, no se observa variación drástica en la distancia de separación entre las partículas para las diferentes adiciones de polímero.

4.3.2 – Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X se muestran en la **Fig. 4.3.2** para LSMO-PANI-X con X=0, 10, 20, 90 y 100. La muestra correspondiente a polianilina (X=100) confirma la presencia de polianilina en su conformación de sal emeraldina, evidenciado por la presencia de picos anchos en $2\theta = 15.4, 19.8$ y 25.2° , asociados a los planos cristalográficos (001), (100) y (110) con $d_{hkl} = 6.0, 4.4$ y 3.5 Å, respectivamente [24,25]. Los difractogramas de X=0, 10, 20 y 90 muestran la presencia de la fase cristalina LSMO con una estructura ortorrómbica en el grupo espacial *Pbnm* como fue discutido previamente y sus planos cristalográficos están marcados en la **Fig. 4.3.2**.

El tamaño de cristallita promedio aplicando la ecuación de Scherrer (D_s) muestra una pequeña disminución desde $D_s = 23$ a 20 nm con el aumento de X, como se muestra en la **Tabla I**. Esta pequeña disminución en el tamaño cristalino puede estar asociada a la descomposición parcial a nivel de interfase en las nanopartículas aunque el efecto de dilución de las nanopartículas en la matriz polimérica amorfa también puede causar un ensanchamiento aparente del pico, con lo que la estimación de dicho tamaño promedio puede tener cierto error.

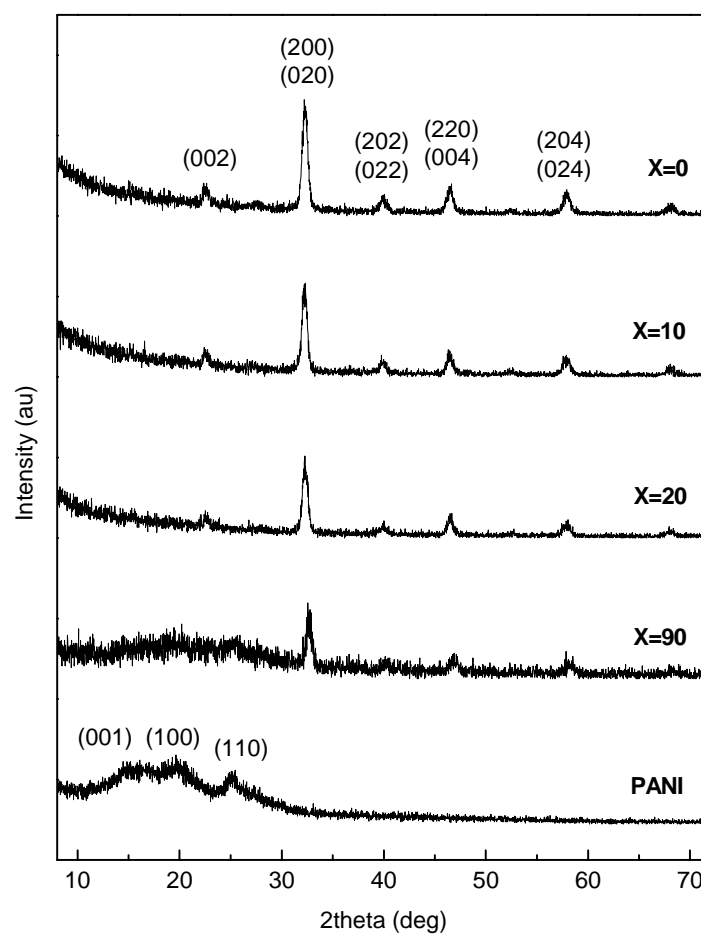


Fig. 4.3.2 – XRD para LSMO-PANI-X con X=0, 10, 20, 90 y 100.

4.3.3 – Dispersión rasante de rayos X a bajo ángulo (GI-SAXS)

Las cruvas de $I(q)$ vs. q experimentales (**Fig. 4.3.3**) fueron ajustadas usando la ecuación unificada de Beaucage para un sistema correlacionado de partículas esféricas en el rango de $0.003 < q < 0.10 \text{ \AA}^{-1}$. Como fue descrito en el Capítulo 3.1, dicho modelo se puede describir mediante la siguiente ecuación [26,27]:

$$I(q) = \frac{G \cdot e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} + A \cdot \left(\frac{q}{\left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{kqR_g}{\sqrt{6}} \right) \right\}} \right)^{-P}}{1 + 3\varepsilon \left(\frac{\sin(qd) - qd \cos(qd)}{(qd)^3} \right)}$$

donde G es factor de escala de Guinier, R_g es el radio de Guinier, A es el factor de escala de Porod, P es el exponente de Porod, ε es la fracción en volúmen y d es la distancia de correlación promedio entre las partículas.

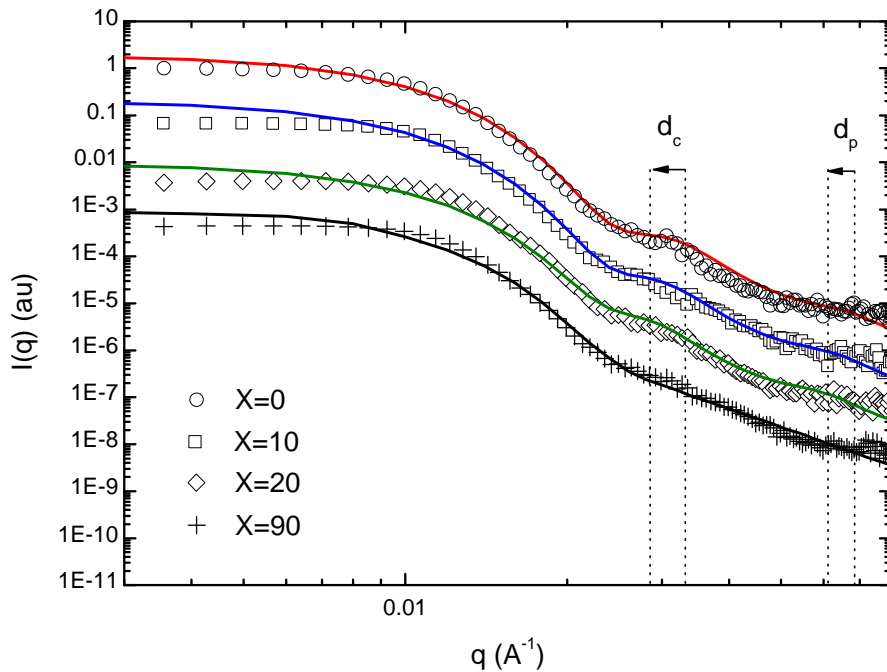


Fig. 4.3.3 – Curvas de $I(q)$ vs. q y ajuste de Beaucage para $X = 0, 10, 20$ y 90 . La estimación de la distancia de correlación entre partículas (d) se marca con flechas.

En las curvas correspondientes a X=0, 10 y 20, se observaron dos máximos relativos que se pueden asociar a dos distancias de correlación marcadas en la **Fig. 4.3.3**, como fue observado para nanocompuestos estudiados previamente. El primer máximo que aparece en $q \sim 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ puede asociarse a la distancia de correlación entre clusters de partículas (d_c) y el segundo en $q \sim 0.06\text{--}0.07 \text{ \AA}^{-1}$ a la distancia de correlación entre partículas (d_p). A partir de esta estimación muy aproximada se puede determinar un valor para cada distancia de correlación del primer máximo $d_c \sim 1/q_{\max} = 6\text{--}8 \text{ nm}$ y del segundo $d_p \sim 1/q_{\max} = 1.0, 1.5 \text{ y } 2.0 \text{ nm}$, para X=0, 10 y 20, respectivamente.

En el límite de $q \rightarrow 0$, las curvas de $I(q)$ vs q pueden describirse con funciones de Guinier, asumiendo una forma esférica a través de la siguiente ecuación:

$$I(q)_{\lim(q \rightarrow 0)} = G \cdot e^{\frac{-q^2 R_g^2}{3}}$$

Si bien la ecuación anterior es estrictamente válida para el régimen diluido, no se observó un apartamiento significativo para todos los casos como se observa en la **Fig. 4.3.4**.

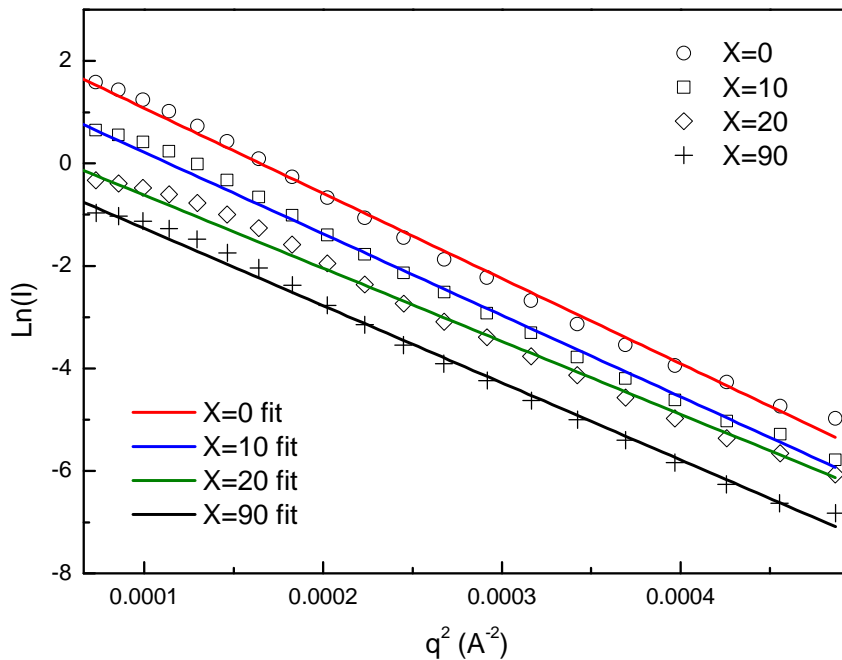


Fig. 4.3.4 – Linearización de las curvas de Guinier para LSMO-PANI-X.

A partir de la linealización de la gráfica de Guinier para X=90 se obtiene un diámetro promedio $D_g = 40.9$ nm (**Tabla I**) y un pequeño aumento en la estimación de D_g para X=0, 10 y 20, lo que sugiere la presencia de interferencia entre las partículas en el régimen concentrado. Es importante destacar que la expresión de la función de Guinier es únicamente aplicable en el régimen diluido y que la estimación del diámetro de partícula en los casos de sistemas concentrados es con fines meramente comparativos.

Tabla I – Diámetro de cristalita promedio (D_s) y diámetro de partícula promedio para LSMO-PANI-X con X=0, 10, 20 y 90.

	X=0	X=10	X=20	X=90
D_s (nm)	23.1(8)	23.0(10)	20.5(11)	19.8(18)
D_g (nm)	43.9(7)	43.6(7)	41.3(8)	40.9(7)

El diámetro de cristalita promedio (D_s) se estimó a partir de la ecuación de Scherrer y el diámetro de partícula promedio (D_g) se estimó a partir de la linealización de la función de Guinier.

A muy bajos valores de q ($q < 0.010 \text{ \AA}^{-1}$), se observa una diferenciación en las curvas asociada a la presencia de funciones de interferencia entre las nanopartículas. Un pequeño aumento en la intensidad se observa cuando la concentración de nanopartículas aumenta, lo que sugiere que la interacción es mayormente gobernada por un potencial atractivo.

La intensidad SAXS total $I(q)$ en un sistema concentrado obedece la siguiente ecuación:

$$I(q) = \phi \cdot P(q) \cdot S(q)$$

donde ϕ es la fracción en volumen de las nanopartículas, $P(q)$ es el factor de forma asociado a las partículas y $S(q)$ es el factor de estructura relacionado a la función de interferencia.

Teóricamente, la expresión del factor de estructura se describe mediante la siguiente ecuación:

$$S(q) = 1 + 4\pi \int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr$$

siendo $g(r)$ la función de correlación de pares y los restantes parámetros fueron definidos previamente para la función $I(q)$.

El factor de estructura $S(q)$ fue obtenido experimentalmente usando la siguiente aproximación $S(q) = I_X(q)/I_{X=90}(q)$ con $X=0, 10, 20$ y 90 , donde se realiza la suposición que $X=90$ tiene la dilución suficiente para asumir que su intensidad $I_{X=90}(q)$ solamente es atribuída a la dispersión de partículas aisladas.

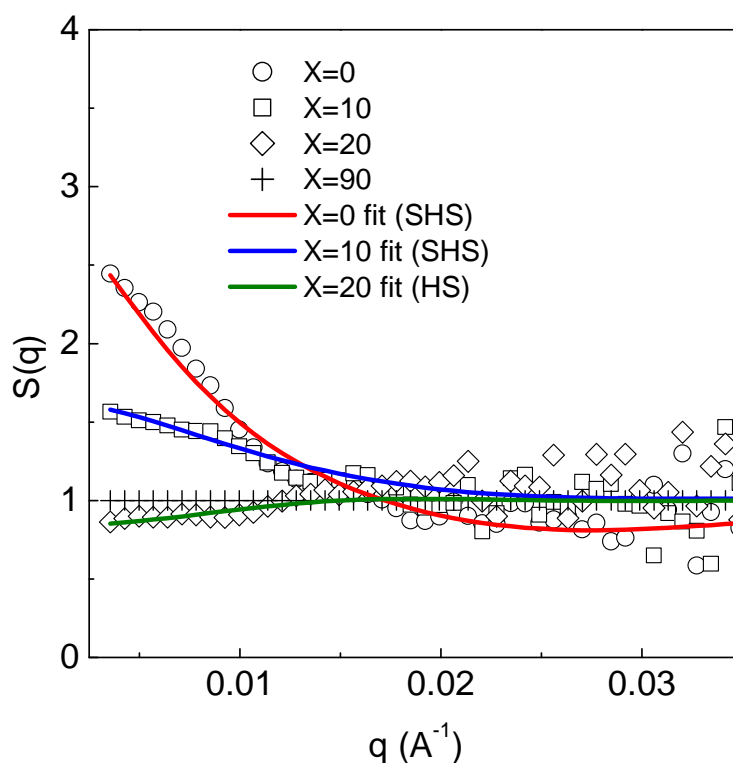


Fig. 4.3.5 – $S(q)$ vs q para LSMO-PANI-X. Las curvas correspondientes a $X=0$ y 10 fueron ajustadas usando la aproximación de esferas rígidas pegajosas (SHS) y la curva correspondiente a $X=20$ usando la aproximación de esferas rígidas (HS).

Las curvas de $S(q)$ vs. q (**Fig. 4.3.5**) para $X=0$ y 10 muestran un comportamiento típico que evidencia un potencial atractivo donde se observa un aumento de la intensidad de dispersión a valores de q muy bajos. La solución perturbativa de la aproximación de Percus-Yevick de acuerdo con un potencial de esferas rígidas pegajosas propuesto por Baxter [28] se define de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{1}{12 \frac{\Delta}{\Delta + \sigma}} e^{\frac{U_0}{k_B T}}$$

donde U_0 es la profundidad del pozo de potencial y $\Delta/(\Delta+\sigma)$ es el parámetro perturbativo dado donde σ es el diámetro de la esfera rígida y Δ el ancho del pozo de potencial.

La pegajosidad (τ) para cada sistema se resume en la **Tabla II**. Se observa un aumento de τ con el aumento de X , para $0 < X < 20$, relacionado con un debilitamiento en la atracción entre las partículas dado por la dilución de nanopartículas. Por otro lado, $X=20$ muestra un comportamiento típico de esferas rígidas sin potencial atractivo, probablemente de acuerdo a la mayor dilución de las nanopartículas. Un esquema que muestra la interacción interpartícula en estos nanocompuestos se muestra en **Fig. 4.3.6 a-c**. El origen de esta atracción puede ser explicada en base a interacciones magnéticas tipo dipolo-dipolo, como se evidencia en reportes previos [29-33]. Adicionalmente, se observó la disminución de las interacciones atractivas en nanocompuestos LSMO-Au dado por la dilución de las partículas magnéticas [34]. Es importante destacar que la estimación de τ fue realizada dejando fijo el diámetro de la esfera rígida en $\sigma = 40$ nm., basado en la determinación del diámetro de las nanopartículas obtenido por el método de Guinier descrito previamente.

Tabla II – Parámetros determinados a partir de $S(q)$ vs q para LSMO-PANI- X con $X=0, 10$ y 20 .

	σ (nm)	$\Delta/(\Delta+\sigma)$	τ	U_0 (eV)
X=0	40	0.047(36)	0.0864(35)	-0.076(9)
X=10	40	0.021(40)	0.131(28)	-0.065(24)
X=20	40	-	-	0

El parámetro perturbativo [$\Delta/(\Delta+\sigma)$] y de pegajosidad (τ) fueron calculadas usando la aproximación de esferas rígidas pegajosas (SHS). $X=20$ fue fiteado usando la aproximación de esferas rígidas (HS). Los valores de U_0 fueron estimados a temperatura ambiente.

El parámetro perturbativo $\Delta/(\Delta+\sigma)$, si bien se puede estimar con poca exactitud, muestra una disminución en el ancho del pozo de potencial (Δ) con valores $\Delta \sim 1.6$ y 0.9 nm para $X=0$ y 10 , respectivamente. Esta disminución muestra que las fuerzas de atracción entre nanopartículas se debilitan con el aumento en la fracción de polímero agregado.

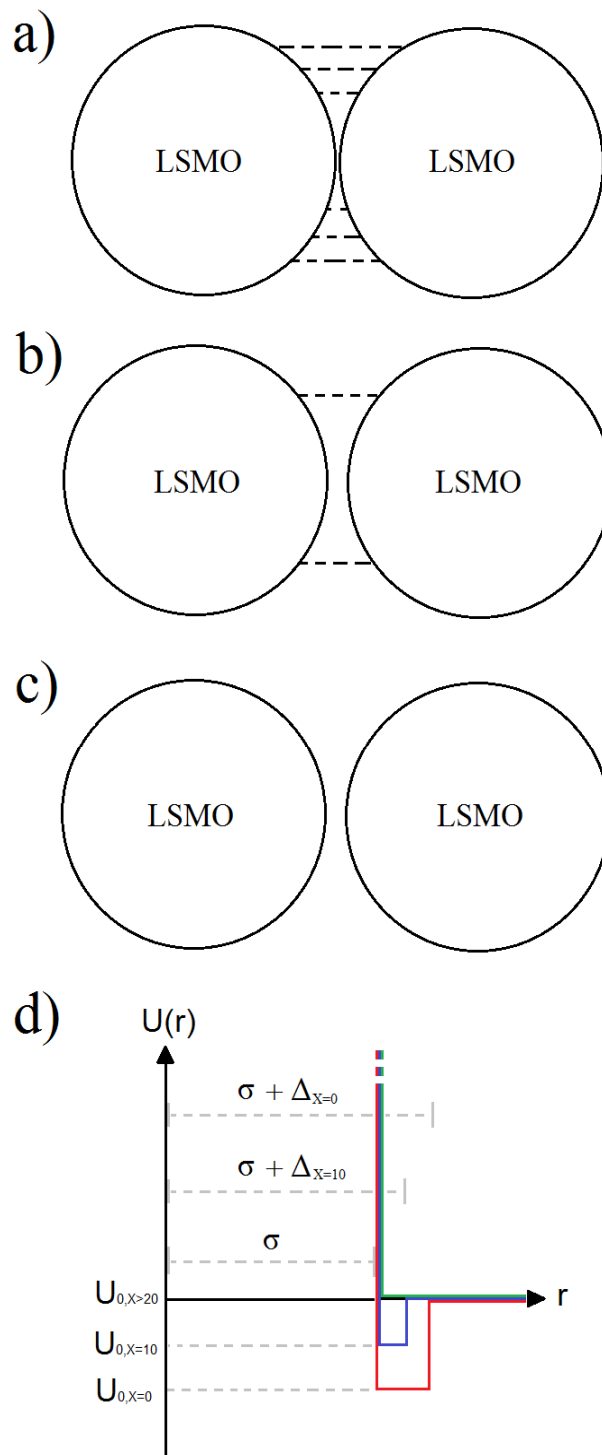


Fig. 4.3.6 – Esquema de las interacciones interpartícula para $X=0$ (a), 10 (b), 20 (c) y la función potencial $U(r)$ vs r (d) con $X=0$ (rojo), 10 (azul) y 20 (verde).

Es interesante destacar que dichos valores obtenidos son comparables a las distancias interpartícula estimados de forma aproximada a partir de las curvas $I(q)$ vs. q , y por otro lado comparados a los tamaños observados mediante microscopía electrónica de alta resolución para nanocompuestos similares. El pozo de potencial U_0 estimado a

temperatura ambiente se listan en la **Tabla II** y la función potencial $U(r)$ vs r se muestran en la **Fig. 4.3.6 d**. La profundidad del pozo de potencial, a temperatura ambiente, fue $U_0 \sim -3k_B T$, $-2.5k_B T$ y 0 para $X=0$, 10 y 20 , respectivamente.

La disminución en la energía de interacción con el aumento de contenido de polímero sugiere que los potenciales atractivos pueden estar asociados a la contribución de interacciones magnéticas del tipo dipolo-dipolo [34,35]. Basado en estos resultados experimentales, se puede concluir que las interacciones entre las nanopartículas son atractivas en el régimen concentrado ($X < 0.2$) que corresponde a fracciones de volumen $\phi > 0.4$. En el límite superior ($X=20$, $\phi \sim 0.4$), las interacciones se pueden describir usando la aproximación de la esfera rígida donde las fuerzas de atracción desaparecen. Los gráficos de $U(r)$ vs r muestran un descenso en la profundidad del pozo de potencial cuando el contenido de polímero aumenta. Cuando una fracción de volumen crítica se alcanza ($\phi \sim 0.4$), las interacciones de atracción desaparecen y el sistema se puede describir usando la aproximación de esfera rígida.

4.3.4 – Magnetización y magnetotransporte en función de campo aplicado.

Las curvas de magnetización en función de campo aplicado (**Fig. 4.3.7**) muestra un descenso esperado de la magnetización de saturación (M_S) cuando aumenta X , debido puramente a efectos de dilución de las nanopartículas de manganita en la matriz polimérica.

El campo coercitivo (H_c), estimado de la interpolación de las curvas de M vs H a $M = 0$, muestran una disminución con el aumento de X , como se muestra en la **Tabla III**. En el régimen concentrado, se observa una dependencia lineal del campo coercitivo con el aumento de la concentración de partículas que es esperada para un sistema de partículas magnéticas aleatoriamente orientadas, como fue propuesto por Néel [36] mediante la siguiente ecuación:

$$H_c = H_c(0) \cdot [1 - \varepsilon]$$

siendo ε la fracción en volumen de partículas. La disminución de H_c con el aumento de X se puede asociar a la reducción de las interacciones de estabilización entre las

partículas magnéticas. Sin embargo, X=90 muestra un pequeño aumento en el campo coercitivo (**Fig. 4.3.8**) debido a la reducción de las interacciones dipolares negativas del sistema, típicamente observado en el régimen diluido [35,37].

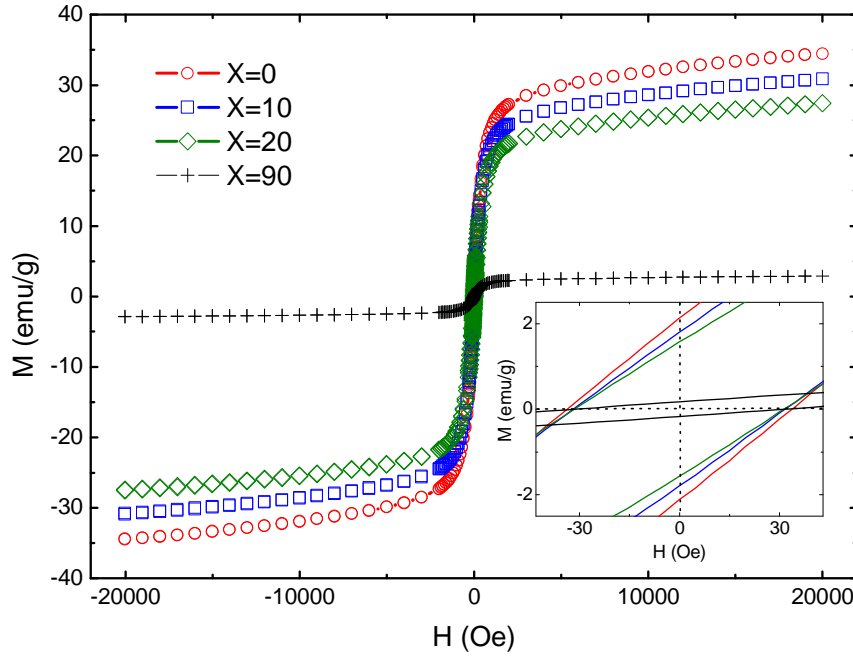


Fig. 4.3.7 – Magnetización versus campo aplicado a temperatura ambiente para LSMO-PANI-X con X=0, 10, 20 y 90.

Por otro lado, la magnetización remanente (M_r) muestra un aumento progresivo con la disminución de X atribuido al aumento de las interacciones dipolares positivas, de acuerdo con la tendencia observada en la estimación del potencial de interacción atractivo mediante el análisis por SAXS discutido previamente.

De manera de obtener una aproximación cuantitativa de la contribución de las interacciones dipolo-dipolo, se pueden estimar la energía de dicha interacción mediante la siguiente expresión:

$$E_{p-p} = \frac{\pi\mu_0 D^6 M_s^2}{144d^3} \quad (\text{Eq. 8})$$

donde D es tamaño de partícula promedio y d es la distancia interpartícula promedio. Se tomar como aproximación gruesa, que cada partícula se encuentra rodeada de otras 12 partículas vecinas y de esta manera estimar la energía total debida a la interacción

dipolar [38]. La energía total debido a la interacción dipolar se muestra en la **Tabla III** para los nanocompuestos LSMO-PANI-X. Se observa una buena correlación de estos valores con la energía de interacción estimada mediante el análisis por el método de SAXS.

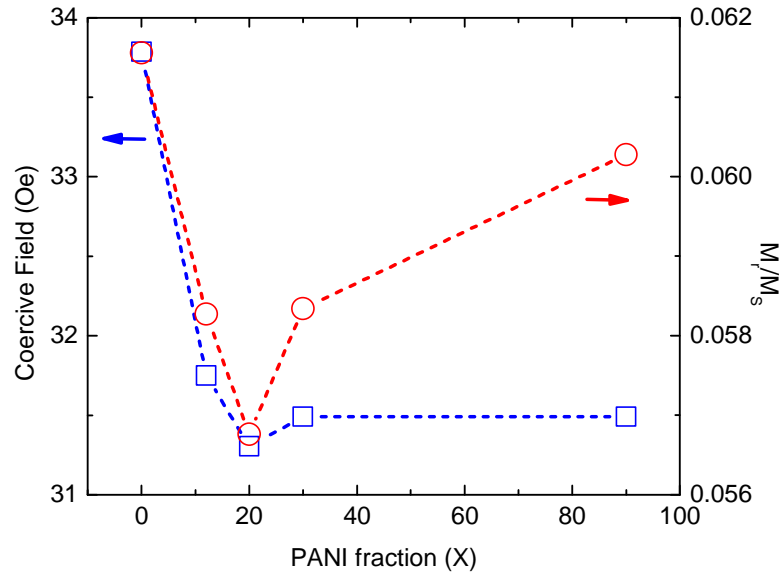


Fig. 4.3.8 – Campo coercitivo (cuadrados) y magnetización remanente reducido (círculos) en función de la fracción de PANI (X) a temperatura ambiente para LSMO-PANI-X con X=0, 10, 20 y 90.

Tabla III – Campo coercitivo (H_c) y magnetización remanente (M_r) a temperatura ambiente para LSMO-PANI-X con X=0, 10, 20 y 90.

X	0	10	20	90
H_c (Oe)	33.9	31.8	31.3	31.5
M_r (emu/g)	2.12	1.80	1.57	0.17
E_{p-p} (eV)	~0.097	~0.012	~0.001	~0

La estimación de H_c se realizaron a partir de la interpolación a $M=0$ y la estimación de M_r , a partir de la interpolación a $H=0$ en las curvas M vs. H . Las energías fueron calculadas teniendo en cuenta la interacción de 12 vecinos.

Las curvas de magnetorresistencia versus campo aplicado a temperature ambiente (**Fig. 4.3.9**) muestra valores de $MR(4kOe) \sim -0.7\%$, -0.88% , -0.55% y 0% para X=0, 10, 20 y 90, respectivamente.

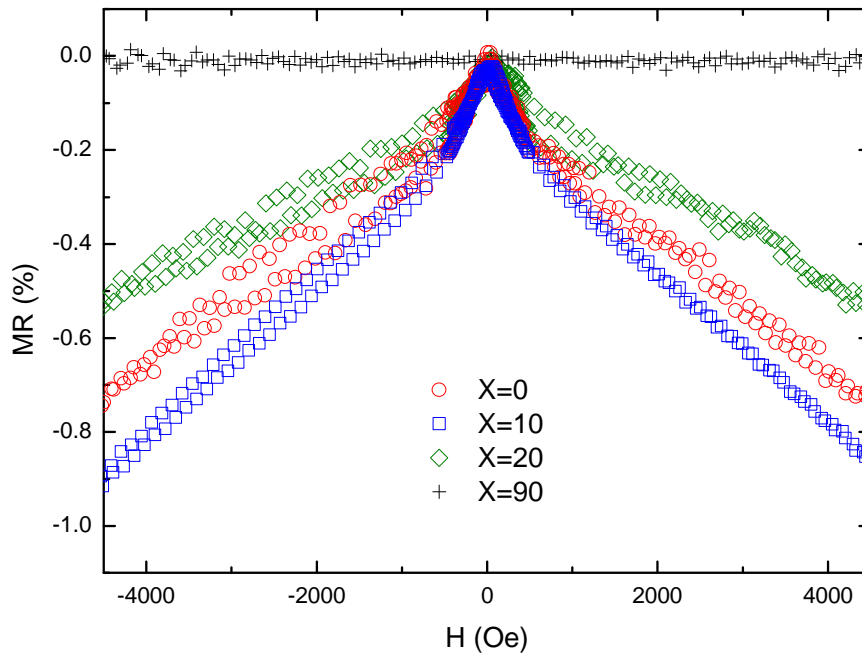


Fig. 9 – Magnetorresistencia versus campo aplicado a temperatura ambiente para LSMO-PANI-X con X=0, 10, 20 y 90.

El aumento en la magnetorresistencia para X=10 puede ser promovida por el desorden extra a nivel de borde de grana con el agregado de polianilina. A su vez, este enaltecimiento en la MR puede estar relacionado con la disminución en las interacciones dipolo-dipolo respecto a X=0, como se discutió previamente. Por este motivo, para agregados menores de polímero (X=10) y en la ausencia de campo magnético, los espines totales se desalinean por la disminución de las interacciones dipolo-dipolo entre partículas vecinas exhibiendo un transporte pobre mientras que en la presencia del campo, el transporte a través de la aún corta barrera túnel ($d \sim 1$ nm) aumenta. Por otra parte, X=20 muestra un descenso en la MR probablemente relacionado al efecto de dilución y al consecuente aumento en la distancia de separación promedio entre las nanopartículas ferromagnéticas, llevando a un decaimiento del magnetotransporte.

4.4 Caracterización estructural, microestructural y magnetotransporte de nanocompuestos con fase secundaria conductora II (LSMO-PANI).

4.4.1 – Difracción de rayos X (XRPD)

4.4.2 – Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

4.4.3 – Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

4.4.4 – Espectroscopía Raman confocal

4.4.5 – Resistividad versus temperatura (RvsT)

4.4.6 – Magnetización versus campo aplicado (MvsH)

4.4.7 – Magnetorresistencia versus temperatura (MRvsT)

4.4.1 –XRD

Los patrones de XRD para PANI-X nanocompuestos se muestra en **Fig. 4.4.1**. La muestra X=100 muestra tres picos anchos en $2\theta = 15.4, 19.8$ y 25.2° , atribuido a los planos cristalográficos (001), (100) y (110) de polianilina en su conformación de sal emeraldina [39,40]. Los nanocompuestos PANI-X con X=90, 80 y 70 muestran la presencia de picos en $2\theta = 23.2, 32.3, 40.1, 47.3, 58.7^\circ$ atribuido a los planos cristalográficos de la manganita $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ en una estructura ortorrómbica con grupo espacial *Pbnm*, como fue discutido previamente. No se observa la aparición de picos extra ni corrimientos en los difractogramas en los nanocompuestos lo que sugiere que ninguna de las dos fases sufre modificaciones drásticas durante la preparación.

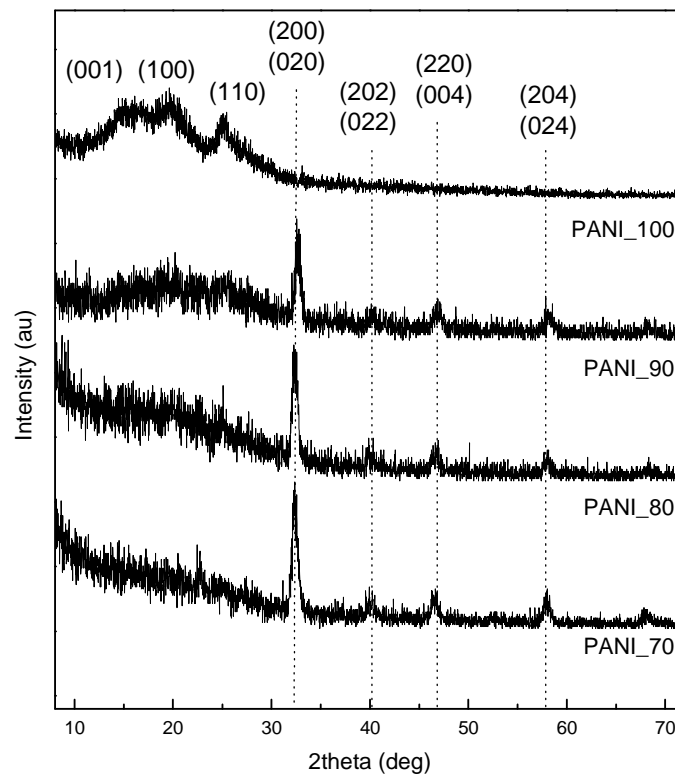


Fig. 4.4.1 – Patrones de XRD para PANI-X con X=100, 90, 80 y 70.

4.4.2 – SAXS

En las regiones de altos valores de q , las curvas de SAXS se pueden ajustar con una ley de potencia dada por la siguiente ecuación: $I(q) = Aq^{-P}$, donde A y P son el factor de escala y el exponente de Porod, respectivamente. El exponente de Porod (P) se relaciona con la dimensionalidad de la muestra mediante las siguientes ecuaciones; $D_M = P + 1$, con $0 < P < 2$ para fractales másicos y $D_S = 6 - (P + 1)$, con $2 < P < 3$ para fractales de superficie [41]. A partir del ajuste lineal de los gráficos de $\ln[I(q)]$ vs. $\ln(q)$ se puede extraer el exponente de Porod (P) y con ello la dimensión fractal (D).

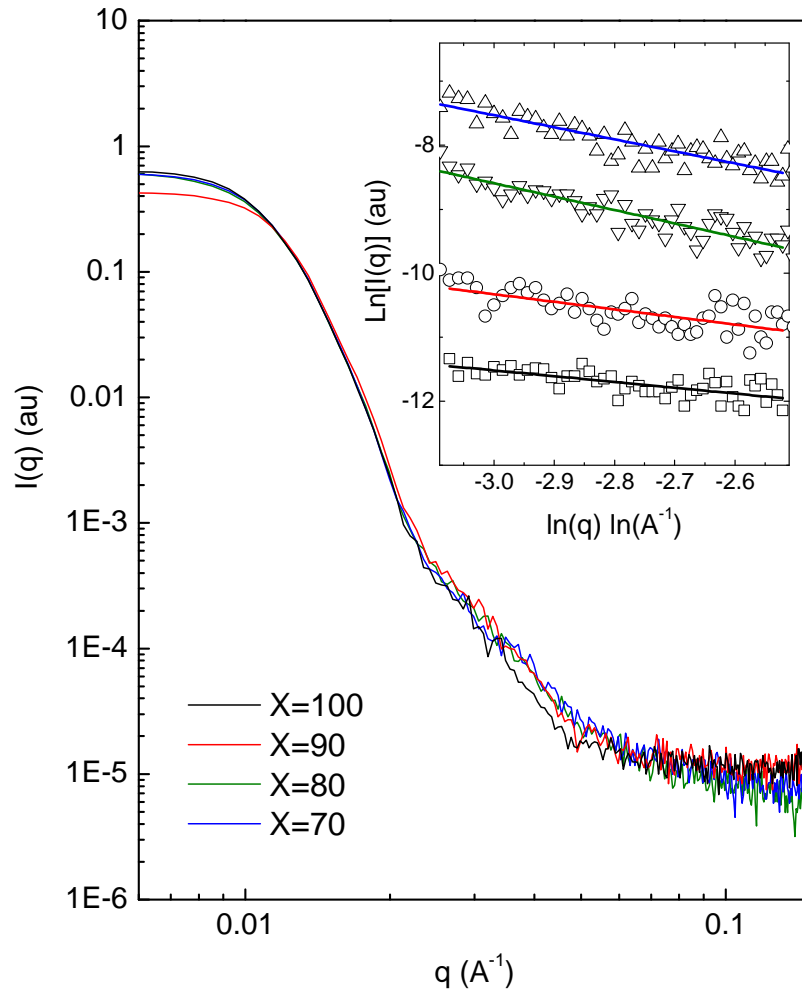


Fig. 4.4.2 – Gráficos de $\ln[I(q)]$ vs $\ln(q)$ a altos valores de q y respectivos ajustes para PANI-X con $X=100, 90, 80$ y 70 .

Tabla I – Analisis de curvas SAXS en la región de altos valores de q para PANI-X con X=100, 90, 80 y 70.

X	100	90	80	70
P	-0.90(13)	-1.18(18)	-1.98(14)	-1.88(14)
D_M	1.90(13)	2.18(18)	2.98(14)	2.88(14)

Expoenente de Porod (P) y dimensión fractal (D_M) fueron estimados del ajuste linela de ln[I(q)] vs ln(q).

La dimensión fractal (D_M) presenta una disminución con el aumento de X, sugiriendo un aumento en el desorden de las fibras de polianilina probablemente promovida por la adición de las nanopartículas.

4.4.3 – Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido tomados en el modo de electrones retrodispersados (BSE) (**Fig. 4.4.3**) muestra una imagen homogénea para el caso de polianilina pura (X=100). El grado de oscuridad de la imagen está asociado al bajo número atómico de los elementos constitutivos de polianilina. Por otro lado, los nanocompuestos con X=70, 80 y 90 muestran la presencia de nanopartículas y clusters de la fase manganita evidenciado por la presencia de puntos brillantes en la imagen asociado al alto peso atómico de los elementos constitutivos de la fase LSMO. Adicionalmente, el análisis mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS) muestra la presencia de los elementos La, Sr, Mn, O y C, N, S, O en las fracciones molares esperadas para las zonas de nanopartículas y polianilina, respectivamente.

4.4.4 – Espectroscopía Raman confocal en presencia de campo magnético externo.

Los espectros Raman para los nanocompuestos PANI-X se muestran en la **Fig. 4.4.4**. En todos los casos, los picos característicos en la región 1100-1700 cm⁻¹ se asocian a los modos vibracionales de polianilina en su conformación de sal emeraldina. Actualmente, es aceptado sin mayores discusiones que los picos de 1150-1220 cm⁻¹ se asocian a modos de deformación de C–H del anillo aromático, los de 1300-1400 cm⁻¹ a modos de estiramiento de C=N y los de 1550-1650 cm⁻¹ a modos de estiramiento de C–C y C=C [42,43]. En la **Tabla II** se asignan los modos vibracionales basado en el cálculo de los

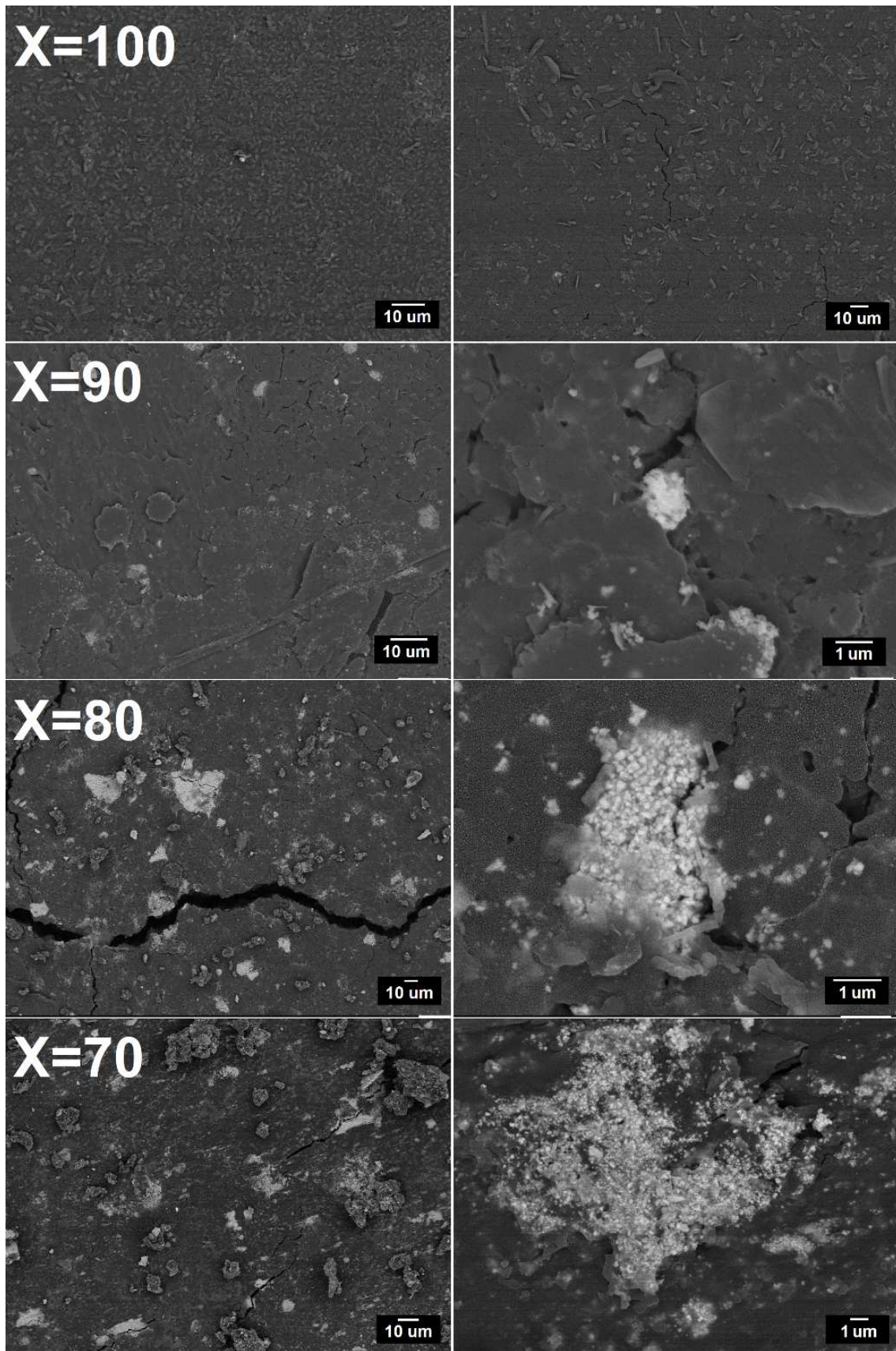


Fig. 4.4.3 – Imágenes FE-SEM para PANI-X con X = 100, 90, 80 y 70 en el modo BSE. Las regiones brillantes corresponden a la presencia de nanopartículas de manganita.

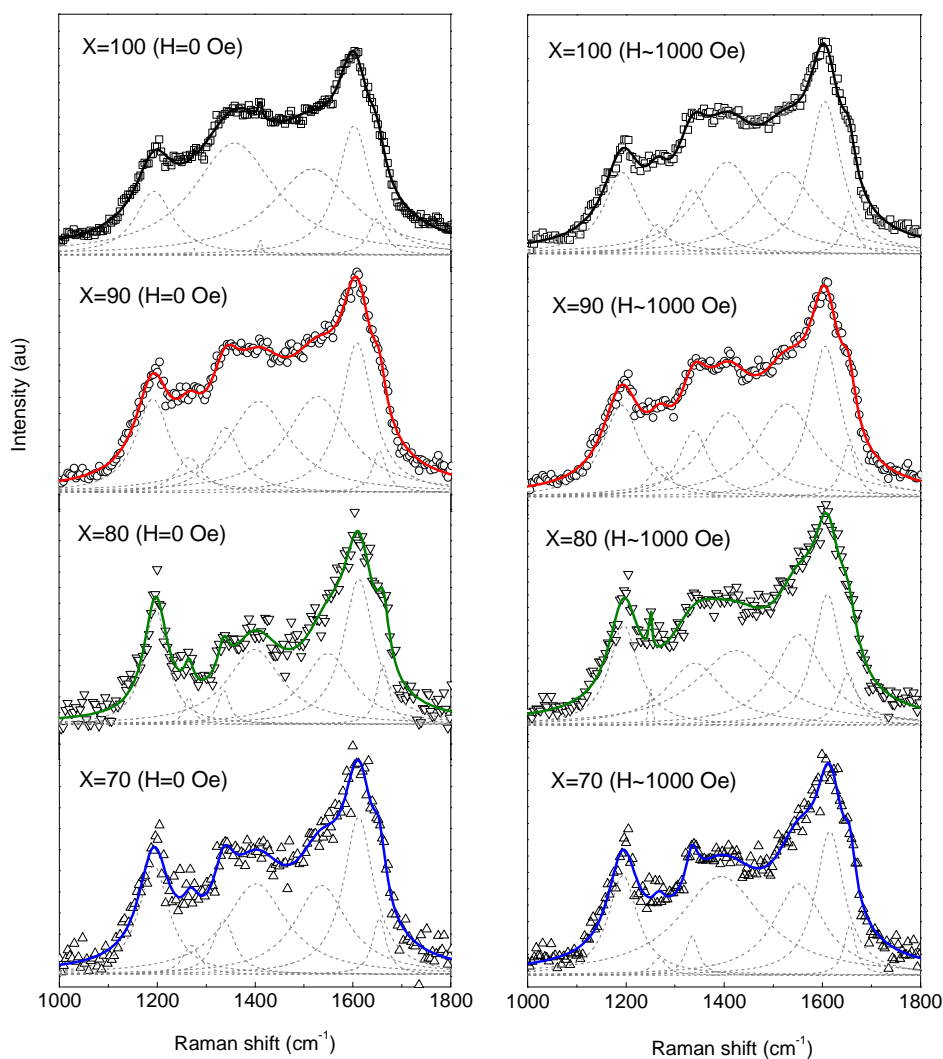


Fig. 4.4.4 – Espectros Raman confocal y ajustes lorentzianos para PANI-X con X=100, 90, 80 y 70. Los espectros fueron medidos a temperatura ambiente en presencia (derecha) y ausencia (izquierda) de un campo magnético $H \sim 1000$ Oe.

espectros Raman usando el método de DFT para las conformaciones de base emeraldina (EB), sal emeraldina (ES) y polarón (PL). Los picos experimentales asociados a los modos de deformación de C–H muestran un pequeño aumento en su intensidad relativa con el aumento del contenido de manganita pero no se observan variaciones significativas en la frecuencia de $1175\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, como se observa usualmente en las conformaciones de sal emeraldina y polarón. Por otro lado, los picos asignados a los modos de estiramiento de $C=N^{+*}$ y $C-N^{+*}$ en la conformación de polaron [44] no muestran un corrimiento significativo de $1318\text{--}1323\text{ cm}^{-1}$ con la adición de nanopartículas de manganita. Sin embargo, la muestra con $X = 80$ muestra un descenso pronunciado en la intensidad del pico en $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ sin el campo aplicado, sugiriendo

que la adición de partículas de manganita lleva a una disminución en el número de polarones en polianilina. Sin embargo, un aumento notorio en la intensidad del polarón se observa para X=80 cuando el campo magnético es aplicado, como se observa en la **Fig. 4.4.4**, lo cual predice una magnetorresistencia negativa a temperatura ambiente para este caso.

Tabla II – Frecuencias Raman experimentales para PANI-X (X=100, 90, 80, 70) con campo (H~1000 Oe) y sin campo (H=0) aplicado, y simulación teórica de espectro Raman para PANI en su conformación de base emeraldina (EB), sal emeraldina (ES) y polarón (PL).

X	100	90	80	70	EB	ES	PL	Assignment
ν_0 (cm ⁻¹)	1178(3)m	1174(2)m	1182(1)s	1177(2)m	1158m,	1158m,	1151m	δ (C-H)
ν_H (cm ⁻¹)	1176(2)m	1175(2)m	1179(1)s	1177(2)m	1205m,	1197m		
ν_0 (cm ⁻¹)	1320(4)m	1323(3)m	1321(3)w	1320(4)m	1320m	1303m	1317s	ν (C~N ⁺ *)
ν_H (cm ⁻¹)	1319(3)m	1322(3)m	1322(2)m	1318(2)m				
ν_0 (cm ⁻¹)	1391(13)m	1391(10)m	1384(7)m	1385(13)m	1378vw	1343m	1349w	ν (C-N)
ν_H (cm ⁻¹)	1390(8)m	1392(6)m	1371(8)m	1377(11)m				
ν_0 (cm ⁻¹)	1508(6)m	1511(7)m	1525(18)m	1519(11)m	1471m,	1459m	1497m,	ν (C=N)
ν_H (cm ⁻¹)	1508(7)m	1510(6)m	1538(13)m	1535(11)m	1478m		1484m	
ν_0 (cm ⁻¹)	1586(2)s	1591(1)s	1595(3)s	1595(3)s	1593s	1560s	1568m	ν (C=C)
ν_H (cm ⁻¹)	1588(1)s	1589(1)s	1594(3)s	1599(2)s				
ν_0 (cm ⁻¹)	1632(2)m	1637(2)m	1647(2)m	1637(3)m	-	-	1616m	ν (C~C)
ν_H (cm ⁻¹)	1638(2)m	1637(2)m	1636(5)m	1640(2)m				

Las frecuencias Raman para X=100, 90, 80 y 70 fueron determinadas experimentalmente mediante el ajuste del espectro Raman usando funciones lorentzianas y los errors se listan en parentesis. Las frecuencias Raman para PANI fueron calculadas teóricamente y corregidas para un modelo basado en un oligómero de 5 monómeros en tres diferentes conformaciones de polianilina. Las intensidades Raman se simbolizan de la siguiente manera: fuerte (s), media (m), débil (w), muy débil (vw), deformación (δ), estiramiento (ν), doble enlace resonante (~) y radical (*).

Los picos asociados a los modos de estiramiento de C-N no muestran cambios significativos de ~ 1380–1390 cm⁻¹ con el aumento del contenido de nanopartículas o con la presencia del campo magnético. Por otro lado, el pico asociado al modo de estiramiento de C=N muestra un corrimiento desde ~1500 cm⁻¹ hacia ~1530 cm⁻¹ con la disminución de X y un corrimiento a ~1538 cm⁻¹ con la presencia del campo magnético aplicado. Adicionalmente, el pico asociado al modo de estiramiento de C=C muestra un pequeño corrimiento desde ~1580 cm⁻¹ hacia 1595 cm⁻¹ con la disminución de X, sugiriendo una posible transición de la conformación de sal emeraldina a la menos conductora base emeraldina. Sin embargo, no se observaron variaciones importantes en la presencia de campo magnético aplicado. Por otra parte, el pico en 1635-1640 cm⁻¹ no muestra cambios significativos para los diferentes X.

4.4.5 – Resistividad versus temperatura

Las curvas de resistividad versus temperatura se muestran en la **Fig. 4.4.5**. En todos los casos, se observa un aumento exponencial de la resistividad a medida que desciende la temperatura. Adicionalmente, se observa un aumento significativo de la resistividad con el aumento en el contenido de manganita a bajas temperaturas (**Fig. 4.4.5-inset**), algo que es esperado cuando la fase de polianilina, muy conductora, disminuye su fracción en el nanocompósito.

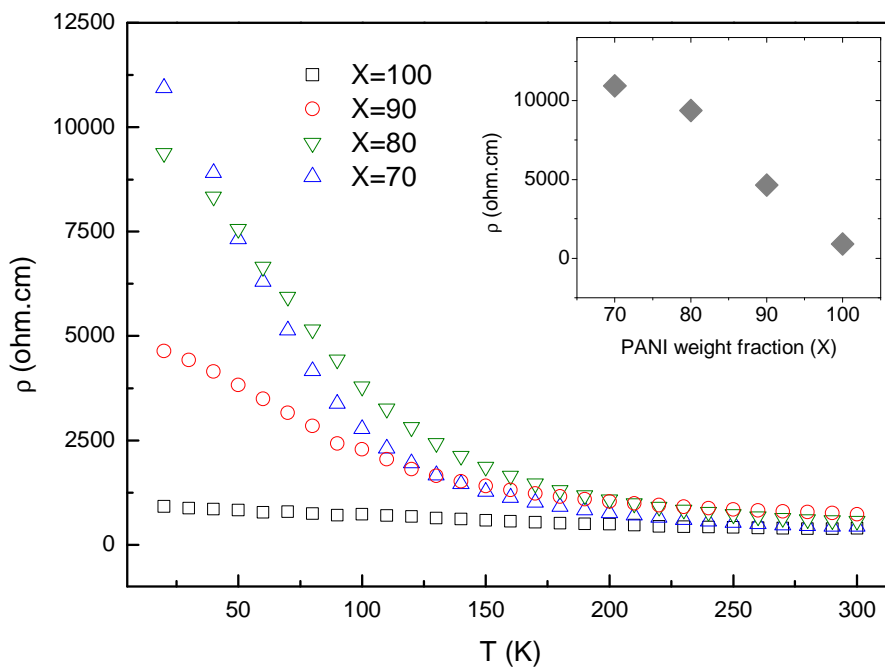


Fig. 4.4.5 – R vs T y R vs X a $T = 20$ K (**inset**) para PANI-X con X = 100, 90, 80 y 70.

La aproximación mediante el modelo de “hopping” de rango variable (variable range hopping, VRH) propuesto por Mott [45] usualmente se utiliza para describir el mecanismo de transporte electrónico en este tipo de nanocompósitos usando la siguiente ecuación:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+n}}$$

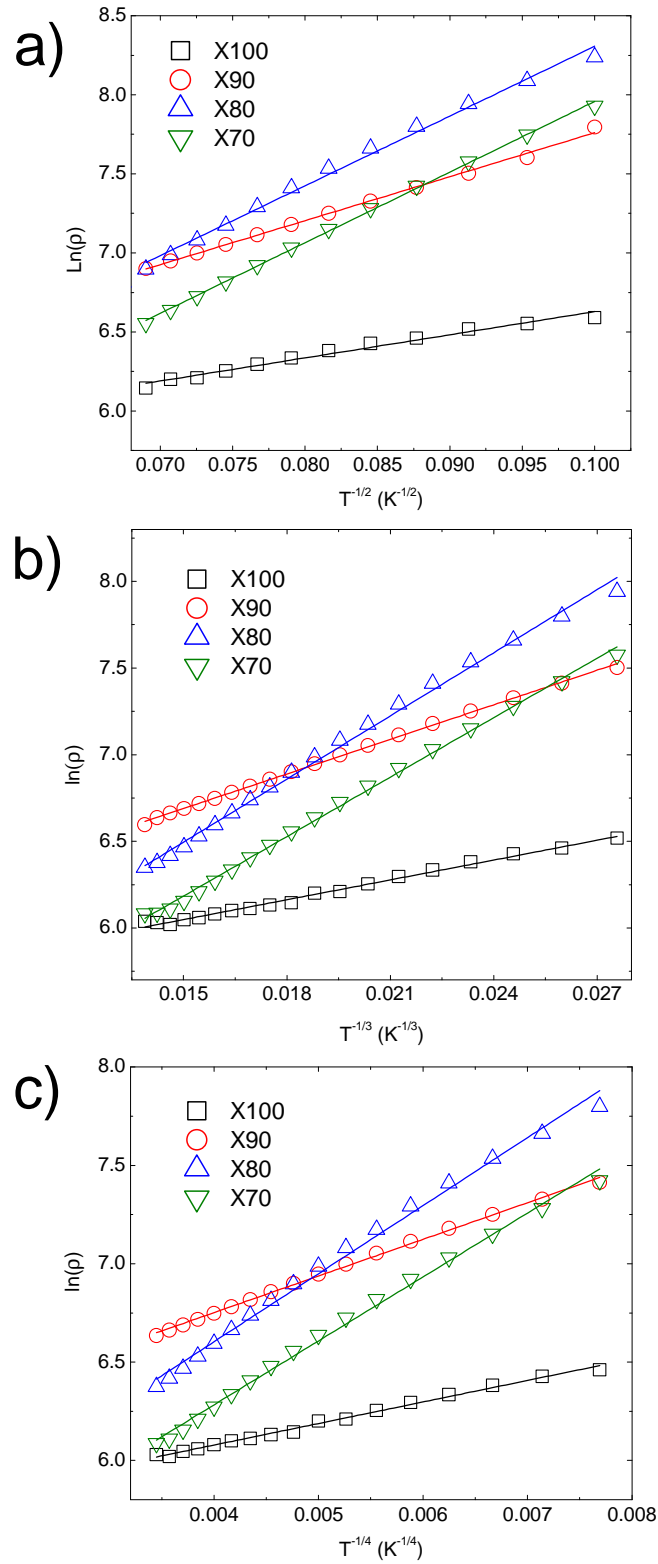


Fig. 4.4.6 – VRH con $n=1$ (a), 2(b), 3(c) en el rango de temperatura $T = 100\text{--}260$ K y sus respectivos ajustes lineales para PANI-X con $X = 100, 90, 80$ y 70 .

donde ρ_0 es la resistividad en el límite de alta temperatura, T_0 es la temperatura característica de Mott y n la dimensión del sistema. En el rango de temperatura $T = 100\text{--}280$ K, las linealizaciones $\ln(\rho)$ versus $T^{-1/1+n}$ (**Fig. 4.4.6**) no muestran apartamientos significativos de una dependencia lineal para todas las dimensiones enteras $n=1, 2$ y 3 . Sin embargo, los valores de T_0 (**Tabla III**) estimados de la pendiente de $\ln(\rho)$ versus $T^{-1/1+n}$ con $n = 3$ muestra valores de $T_0 \sim 10^7$ K, como ha sido observado previamente para nanocompuestos de polianilina [46,47,48], donde el VRH tridimensional se asume para explicar el mecanismo de transporte. Si bien, el mecanismo de VRH unidimensional es usualmente observado en fibras de polianilina [49,50], el VRH tridimensional puede ser el que mejor describa el mecanismo de transporte en este tipo de nanocompuestos donde la polianilina no necesariamente tiene una estructura unidimensional.

Tabla III – Análisis mediante ajuste lineal de VRH para PANI-X con X=100, 90, 80 y 70.

X	100	90	80	70
n=1				
T_0 (K)	213.7(35)	773.1(34)	1948(10)	1995(4)
ρ_0 (ohm.cm)	175.2(7)	145.4(5)	49.0(6)	32.8(2)
R^2	0.979	0.997	0.993	0.999
n=2				
T_0 (10^5 K)	0.54872(9)	2.93947(8)	17.71561(40)	14.81544(28)
ρ_0 (ohm.cm)	238.74(23)	296.49(17)	107.11(37)	87.22(23)
R^2	0.993	0.999	0.996	0.998
n=3				
T_0 (10^7 K)	14.1158161(43)	119.8943699(58)	1426.576072(26)	1111.550388(20)
ρ_0 (ohm.cm)	281.46(18)	403.43(22)	184.93(49)	146.06(34)
R^2	0.994	0.998	0.994	0.996

Los valores de T_0 y ρ_0 fueron estimados de la pendiente y la intercepción de la curva $\ln(\rho)$ vs $T^{-1/1+n}$, respectivamente. Los errores son únicamente del ajuste lineal.

Es importante notar la posible correlación de la dimensión de VRH ($n \sim 3$) con la dimensión fractal $D_M = 2\text{--}3$ observada mediante el análisis de SAXS, como ha sido reportado previamente [51]. Independientemente de la dimensionalidad, T_0 muestra un aumento significativo con el aumento del contenido de manganita, excepto X=90, como se muestra en la **Tabla III**. Sin embargo, es interesante remarcar que el aumento de T_0 , que usualmente se asocia al aumento en la dispersión de cargas, está acompañado por un aumento en la resistividad. Este comportamiento ambiguo puede explicarse

basándonos en un efecto de modulación de onda electromagnética en las nanoestructuras de los nanocompuestos, como fue evidenciado en reportes previos [46,52].

4.4.6 – Magnetización y magnetorresistencia versus campo aplicado.

Las curvas de magnetización versus campo aplicado se muestran en la **Fig. 4.4.7**. En el caso de $X = 100$ no se observa comportamiento magnético, como era esperado para polianilina sin agregados. Por otra parte, $X = 90, 80$ y 70 muestran un aumento progresivo en la magnetización de remanencia y saturación, directamente relacionado al aumento de la fracción de manganita en los nanocompuestos.

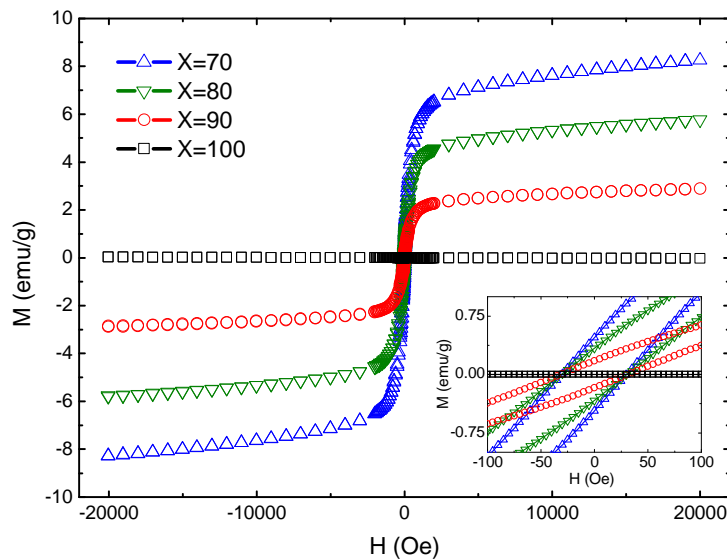


Fig. 4.4.7 – Magnetización versus campo aplicado a temperatura ambiente para PANI-X con $X = 100, 90, 80$ y 70 .

Por otro lado, el campo coercitivo (H_c) no muestra cambios significativos de $H_c \sim 30$ Oe, lo que sugiere que no se produce una descomposición detectable de la fase manganita durante la preparación de los nanocompuestos.

Las curvas de magnetorresistencia a bajo campo aplicado, a diferentes temperaturas se muestran en la **Fig. 4.4.8**. $X = 100$ no evidencia de magnetorresistencia significativa a $T = 120$ K, pero su una pequeña MR $\sim -0.1\%$ a $T \sim 90$ K y una pequeña MR $\sim 0.03\%$ a $T \sim 20$ K, como se observa en la **Fig. 4.4.8-d** y **Fig. 4.4.9**. Bozdag y colaboradores [50]

han reportado una transición en el signo de la magnetorresistencia de positivo a negativo a $T \sim 80$ K para fibras de polianilina. La magnetorresistencia positiva a bajas temperaturas se explica mediante el modelo de contracción de las funciones de onda localizadas donde disminuye la probabilidad de hopping llevando a un aumento en la resistividad en presencia de un campo magnético externo. La contracción de función de onda en el modelo de VRH tridimensional se puede expresar usando la siguiente ecuación [53]:

$$MR^+ = 0.00246 \frac{e^2 a_0^4}{36h^2} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/4} H^2$$

donde a_0 es la longitud de localización de los portadores de carga, h es la constante de Plank, e es la carga del electrón y T_0 es la temperatura característica de Mott.

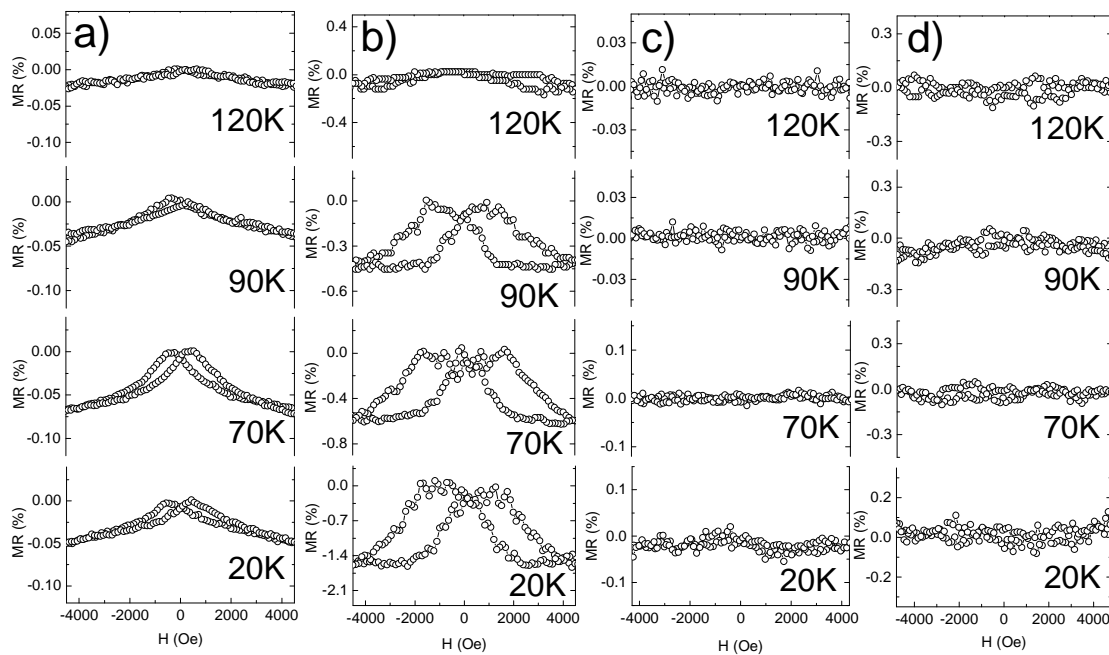


Fig. 4.4.8 – LFMR vs H at different temperatures for PANI-X with X = 70(a), 80(b), 90(c) and 100(d).

Por otra parte, la magnetorresistencia negativa observada a temperaturas intermedias puede explicarse basado en el modelo de interferencia donde en ausencia de campo magnético aplicado, los diferentes caminos de “hopping” dan lugar a un aumento en la resistividad que disminuye cuando se aplica un campo externo.

Dicho modelo se puede describir mediante la siguiente ecuación [54]:

$$MR^- = -C_{sat} \frac{H}{H_{sat}} = -C_{sat} \frac{H}{0.7 \left(\frac{8}{3}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{a_0^2}\right) \left(\frac{h}{e}\right) \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/8}}$$

donde C_{sat} es la magnetorresistencia en el campo de saturación efectivo (H_{sat}) independiente de la temperatura. $X=90$ no muestra aumento significativos respecto de polianilina pura, salvo por una inesperada pequeña magnetorresistencia $MR \sim -0.03\%$ a bajas temperaturas de $T \sim 20$ K, como se observa en la **Fig. 4.4.8-c**. Por otro lado, $X=80$ muestra un aumento significativo en la magnetorresistencia total con $MR \sim -0.1, -0.45, -0.6$ y -1.6% a 120, 90, 70 y 20 K, respectivamente. En primera instancia, esto podría relacionarse directamente al aumento en la concentración de nanopartículas magnéticas que exhiben una magnetorresistencia negativa mediada por tunelamiento de espín polarizado. De cualquier manera, el grado de dilución en $X=80$ es suficientemente grande para pensar en este tipo de mecanismo y es más sensato pensar en que la magnetorresistencia total puede estar siendo la contribución de la magnetorresistencia de manganita y de polianilina. En la **Fig. 4.4.8-b** se observa la contribución de una magnetorresistencia negativa con un campo coercitivo pequeño ($H_c \sim 200-400$ Oe) que satura a $H \sim 1500$ Oe y muestra un perfil típico de MR no lineal con el campo asociada a la fase manganita [55,56], similar al observado en el nanocompuesto con mayor proporción de manganita ($X=70$) en la **Fig. 4.4.8-a**. Por otra parte, se observa una contribución en la magnetorresistencia negativa con un campo coercitivo mayor ($H_c \sim 1400-1600$ Oe) que muestra una dependencia lineal típica con el campo aplicado asociada a polianilina (**Fig. 4.4.9-b**). El aumento en la contribución de MR en presencia de una cantidad crítica de nanopartículas ($X=80$) puede explicarse basado en el modelo de interferencia. En la ausencia de campo magnético aplicado, la interferencia adicional en los caminos de conducción, promovido por la adición de nanopartículas, aumenta la resistividad. Sin embargo, en la ausencia del campo aplicado, la interferencia se reduce y el fenómeno de hopping electrónico se favorece llevando a un aumento en la magnetorresistencia negativa asociada a la polianilina.

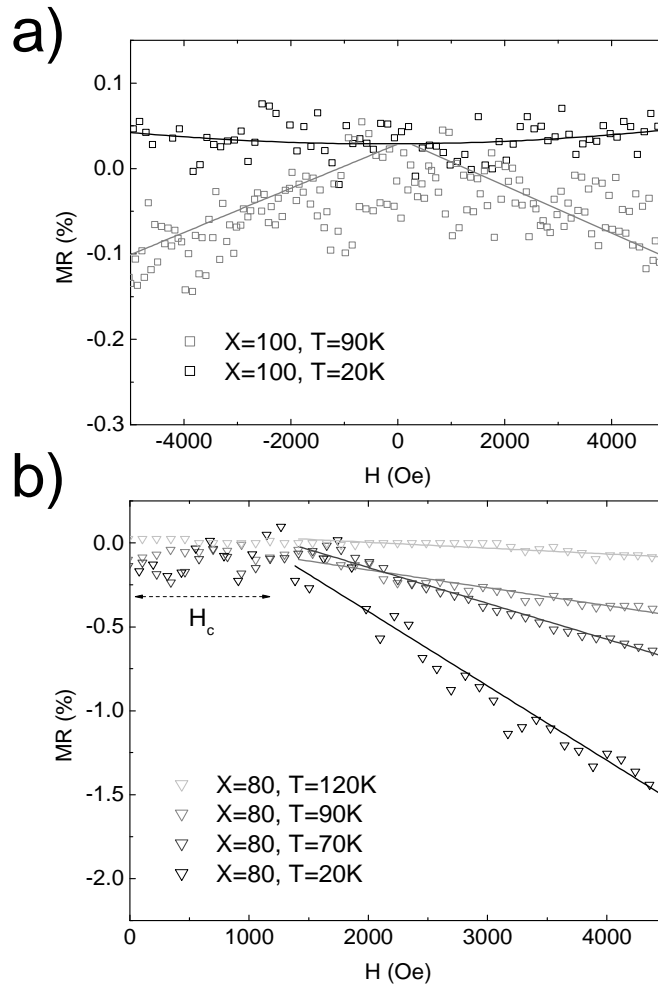


Fig. 4.4.9 – MR vs H con ajuste lineal a diferentes temperaturas para PANI-X con X = 100(a) y 80(b).

El ajuste lineal de MR vs H para X = 80 (**Fig. 4.4.9-b**) muestra un aumento en la pendiente negativa con el descenso de la temperatura. Recordando que la C_{sat} es independiente de la temperatura, el aumento en la pendiente negativa se puede asociar al aumento de la longitud de localización (a_0) con el descenso de la temperatura. Gu y colaboradores [46] han demostrado recientemente que altos campos magnéticos pueden llevar a una transición de la magnetorresistencia de positiva a negativa a temperatura ambiente. En nuestro caso, el aumento en la concentración de nanopartículas magnéticas lleva a la presencia de magnetorresistencia negativa, que aumenta a bajas temperaturas. La magnetorresistencia negativa observada en estos nanocompuestos también puede ser explicada en base al modelo del bipolaron [57]. En este caso, la presencia de las nanopartículas en una concentración crítica, puede estar provocando un aumento en la repulsión coulombica a largo alcance que lleva al aumento en la

población de polarones a expensas de los bipolarones en presencia de un campo magnético externo.

Por otra parte, para $X=70$, cuando la concentración de nanopartículas de manganita es mayor a la cantidad crítica, la magnetorresistencia negativa es mayormente explicada por la asociada a la fase manganita como se muestra en la **Fig. 8a**. En este caso, la fase polimérica disminuye su fracción en el nanocompuesto y la contribución de magnetorresistencia lineal dependiente con el campo no se observa.

4.5 – Bibliografía

- [1] W.L. Bau, J. Phys. Chem. 65 (1961) 2122–2126.
- [2] P.T. Phong, D.H. Manh, L.V. Hong, N.X. Phuc, N.V. Khiem, V.V. Hung, Communications in Physics, 18 (2008) 48-57.
- [3] J. Kumar, R.K. Singh, P.K. Siwach, H.K. Singh, R. Singh, O.N. Srivastava, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 299 (2006) 155–160.
- [4] P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, Physical Review Letters 31 (1973) 44.
- [5] Zhenfa Zi, Yankun Fu, Qiangchun Liu, Jianming Dai, Yuping Sun. J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 1117–1121.
- [6] J. Kumar, R.K. Singh, H.K. Singh, P.K. Siwach, R. Singh, O.N. Srivastava. J. Alloys Compd. 455 (2008) 289–294.
- [7] A. Gaur, G.D. Varma, Solid State Commun. 139 (2006) 310.
- [8] K Sin, C.A. Freemont, M. Mao, C. Chien, S. Funada, L. Miloslavsky, H.C. Tong, S. Gupta, IEEE Transactions on magnetics 36 (2000) 2818.
- [9] Zhi-Yong Quan, Li Zhang, Wei Liu Hao Zeng and Xiao-Hong Xu, Nanoscale Research Letters 9 (2014) 6.
- [10] C. Artale, S. Fermepin, M. Forti, M. Latino, M. Quintero, L. Granja, J. Sacanell, G. Polla, P.Levy. Physica B 404 (2009) 2760–2762.

- [11] L. Yan, L.B. Kong, T. Yang, W.C. Goh, C.Y. Tan, C.K. Ong, Md. Anisur Rahman, T. Osipowicz, M.Q. Ren, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 1568-1571.
- [12] M. Staruch, C. Cantoni, M. Jain, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 062416.
- [13] F. Farbod, B. Pourabbas. *Wear* 300 (2013) 105-113.
- [14] M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J.L. Mieloszynski. *Polym. Degrad. Stabil.* 79 (2003) 271-281.
- [15] V.B. Podobedov, A. Webet, D.B. Romero, J.P. Rice and H.D. Drew, *Solid State Commun.* 105(9) (1998) 589-593.
- [16] E. Granado, N.O. Moreno, A. García, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S.B. Oseroff, J.J. Neumeier, K.J. McClellan, S.W. Cheong, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 11435.
- [17] A.E. Pantoja, H.J. Trodahl, A. Fainstein, R.G. Pregliasco, R.G. Buckley, G. Balakrishnan, M.R. Lees, D. Mck, Paul, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 132406.
- [18] A.E. Pantoja, H.J. Trodahl, R.G. Buckley, Y. Tomioka, Y. Tokura, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 3741.
- [19] M. Romero, R. Faccio, H. Pardo, M.A. Tumelero, A.A. Pasa, A.W. Mombrú, *J. Magn. Magn. Mater.* 377 (2015) 490-495.
- [20] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* 44 (2011) 1272-1276.
- [21] Zhenfa Zi, Yankun Fu, Qiangchun Liu, Jianming Dai, Yuping Sun, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 1117-1121.
- [22] J. Kumar, Rajiv K. Singh, P.K. Siwach, H.K. Singh, Ramadhar Singh, O.N. Srivastava, *J. Magn. Magn. Mater.* 299 (2006) 155–160.
- [23] J. Kumar, Rajiv K. Singh, H.K. Singh, P.K. Siwach, Ramadhar Singh, O.N. Srivastava, *J. Alloys Compds* 455 (2008) 289–294.
- [24] T. Pandiyarajan, R.V. Mangalaraja, B. Karthikeyan, *Spect. Acta A* 147 (2015) 280–285.
- [25] Q. Chen, R.Y. Hong, *Ceram. Inter.* 41 (2015) 2533–2542.
- [26] G. Beaucage, D.W. Schaefer, *J. Non-Cryst. Solids* 172–174 (1994) 797–805.
- [27] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.* 28 (1995) 717–728.
- [28] R.J. Baxter, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 2770.
- [29] D.H. Manh, P.T. Phong, T.D. Thanh, D.N.H. Nam, L.V. Hong, N.X. Phuc, *J. Alloys Compds* 509 (2011) 1373–1377.
- [30] N. Ghosh, S. Datta, B. Ghosh, *J. Magn. Magn. Mater.* 382 (2015) 277–282.

- [31] A. Zelenakova, V. Zelenak, J. Bednarcik, P. Hrubovcak, J. Kovac, J. Alloys Compds 582 (2014) 483–490.
- [32] J. Wagner, T. Autenrieth, A. Robert, W. Härtl, G. Grübel, J. Magn. Mater. 289 (2005) 54–57.
- [33] M. Bonini, E. Fratini, P. Baglioni, Mater. Sci. Eng. C 27 (2007) 1377–1381.
- [34] O. Pana, R. Turcu, M.L. Soran, C. Leostean, E. Gautron, C. Payen, O. Chauvet, Synthetic Met. 160 (2010) 1692–1698.
- [35] S. Taketomi, R.D. Shull, J. Magn. Mater. 266 (2003) 207–214.
- [36] L. Néel, C.R. Acad. Sci. Paris 224 (1947) 1550.
- [37] M. El-Hilo, I. Bsoul, Phys. B 389 (2007) 311–316.
- [38] H. Kura, M. Takahashi, T. Ogawa, J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 022002.
- [39] T. Pandiyarajan, R. V. Mangalaraja, B. Karthikeyan, Spec. Acta A 147 (2015) 280–285.
- [40] Q. Chen, R. Y. Hong, Ceram. Int. 41 (2015) 2533–2542.
- [41] L. Liang, Y. Xu, X. Hou, D. Wu, Y. Sun, Z. Li and Z. Wu, J. Sol. Stat. Chem., 179 (2006) 959–967.
- [42] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, Electrochim. Acta, 52 (2006) 595–603.
- [43] M. Trchova, Z. Moravkova, M. Blaha and J. Stejskal, Electrochim. Acta 122 (2014) 28–38.
- [44] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, Synthetic Met. 85 (1997) 1145–1146.
- [45] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984.
- [46] H. Gu, J. Guo, R. Sadu, Y. Huang, N. Haldolaarachchige, D. Chen, D. P. Young, S. Wei and Z. Guo, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 212403.
- [47] Y. Long, K. Huang, J. Yuan, D. Han, L. Niu, Z. Chen, C. Gu, A. Jin and J. L. Duvail, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 162113.
- [48] H. Gu, Y. Huang, X. Zhang, Q. Wang, J. Zhu, L. Shao, N. Haldolaarachchige, D. P. Young, S. Wei, Z. Guo, Polymer 53 (2012) 801–809.
- [49] M. Khalid, J.J.S. Acuña, M.A. Tumelero, J.A. Fischer, V.C. Zoldan, A.A. Pasa, J. Mater. Chem. 22 (2012) 11340.
- [50] K.D. Bozdog, N.R. Chiou, V.N. Prigodin, A.J. Epstein, Synthetic Met. 160 (2010) 271–274.
- [51] M. Reghu, C.O. Yoon, C.Y. Yang, D. Moses, P. Smith, A.J. Heeger, Phys. Rev. B, 50 (1994) 931–941.

- [52] J. Zhu, S. Wei, L. Zhang, Y. Mao, J. Ryu, A.B. Karki, D.P. Young, Z. Guo, J. Mater. Chem. 21 (2011) 342–348.
- [53] T. I. Su, C. R. Wang, S. T. Lin, R. Rosenbaum, Phys. Rev. B 66 (2002) 054438.
- [54] R. Rosenbaum, A. Milner, S. Hannahs, T. Murphy, E. Palm, B. Brandt, Phys. B, 340 (2001) 294–295.
- [55] M. Romero, R. Faccio, H. Pardo, M. A. Tumelero, A. A. Pasa, A. W. Mombrú, J. Magn. Magn. Mater. 377 (2015) 490–495.
- [56] M. Romero, H. Pardo, R. Faccio, M. A. Tumelero, C. C. Plá Cid, J. Castiglioni, A. A. Pasa, A. W. Mombrú, J. Magn. Magn. Mater. 382 (2015) 342–348.
- [57] P.A. Bobbert, T.D. Nguyen, F.W.A. Van Oost, B. Koopmans, M. Wohlgemant, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 216801.

Capítulo 5

Conclusiones.

Contenido

5.1 Conclusiones.

5.2 Perspectivas.

5.3 Bibliografía.

5.1 Conclusiones

En este trabajo de Tesis se realizó la preparación y caracterización de nanocompuestos formados por nanopartículas de una manganita de fórmula $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ en diferentes matrices orgánicas; polimetilmetacrilato [1], ácido sebácico [2] y polianilina [3].

En el régimen concentrado en manganita tanto los agregados de fase orgánica aislante como conductora, aumentan la magnetorresistencia respecto al compuesto sin agregados, obteniendo valores máximos de $\text{MR}(4 \text{ kOe}) \sim -25\%$ y -2% para $T = 20$ y 300 K , respectivamente. El mecanismo de magnetotransporte se rige mayoritariamente mediado por el fenómeno de tunelamiento de espín polarizado a través de la barrera de potencial generada por la separación entre las partículas. Como tendencia general, se observa que el rango de temperatura donde se aprecia este aumento en la magnetorresistencia depende de la cantidad de fase orgánica agregada, o bien de la distancia promedio entre las partículas. A menor cantidad de agregado de fase orgánica, mayor la temperatura donde se observa el aumento en la magnetorresistencia. Este hecho no solamente se explica por la menor distancia entre partículas sino que para estos agregados de fase orgánica se observa un aumento en el grado de descomposición química a nivel de interfase que aporta un desorden de espín extra en ausencia de campo magnético, favoreciendo el aumento en la magnetorresistencia negativa a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Adicionalmente, se observa que pequeños agregados de fase orgánica favorecen la disminución de las interacciones dipolo-dipolo entre las partículas magnéticas, que se hace máxima en ausencia de dicho agregado. Estas observaciones determinan que existe una fracción de fase orgánica crítica, de aproximadamente 10% en peso en las que se optimiza el magnetotransporte en el régimen concentrado.

En régimen diluído, para agregado de grandes cantidades de polímeros conductores, se observa que la presencia de las nanopartículas magnéticas puede aumentar la contribución en la magnetorresistencia intrínseca del polímero respecto al polímero sin agregados obteniéndose valores máximos de $\text{MR}(4 \text{ kOe}) \sim -1.6\%$ a $T = 20 \text{ K}$. En este caso, el mecanismo de transporte a nivel de fase polimérica se encuentra mediado por el fenómeno de hopping electrónico. La dimensionalidad, $n \sim 3$, asociada a dicho mecanismo podría estar relacionada a la dimensionalidad fractal observada mediante el análisis de datos de dispersión de rayos X a bajo ángulo. El aumento en la

magnetorresistencia negativa asociada a la fase polimérica se puede atribuir al aumento en la resistividad dado por la interferencia de los diferentes caminos de conducción posibles promovido por el agregado de nanopartículas, que lleva a un aumento en la conductividad en presencia de campo magnético externo.

5.2 Perspectivas

A partir del presente trabajo se plantea seguir estudiando este tipo de sistemas con el fin de fortalecer esta línea de investigación en el grupo. Se comenzará a preparar y caracterizar nuevos nanocompuestos de nanopartículas cerámicas en matrices poliméricas, con énfasis en polímeros conductores para estudiar el efecto de magnetorresistencia orgánica (OMAR). Recientemente, se ha reportado la presencia de este fenómeno en diferentes polímeros conductores [4-10] pero aún no existe un consenso fuerte sobre el mecanismo que gobierna el magnetotransporte en estos sistemas. En particular, se pretende realizar estudios de nanocompuestos en régimen diluido basados en polímeros conductores como polianilina, polivinilcloruro, polivinilfluoruro, entre otros. Para llevar a cabo este propósito, cabe mencionar que el grupo cuenta con un difractor multipropósito que permite realizar estudios microestructurales para caracterizar los nanocompuestos. Por otra parte, el grupo cuenta con un recientemente instalado microscopio Raman confocal que permite estudiar la formación de polarones en dichos polímeros y así tener un mejor entendimiento en los mecanismos de transporte de este tipo de sistemas. Por otro lado, se pretende fortalecer los vínculos de cooperación con el Laboratorio de Filmes Finos e Superficies de la Universidad Federal de Santa Catarina para realizar los estudios de magnetotransporte. A su vez, se pretende seguir colaborando con otras líneas de investigación del grupo mediante la preparación de nanocompuestos basados en nanopartículas cerámicas en matrices poliméricas con aplicaciones en materiales de almacenamiento de energía. Recientemente, se ha demostrado que el agregado de nanopartículas cerámicas favorece el transporte de litio en electrolitos poliméricos [11-19]. En el marco de esta línea de investigación, ya se está realizando la preparación y caracterización de nanocompuestos de $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.3}\text{TiO}_3$ (LLTO) en matriz polimérica de polimetilmetacrilato obteniéndose resultados muy alentadores.

5.3 Bibliografía

- [1] M. Romero, H. Pardo, R. Faccio, M.A. Tumelero, C. C. Plá Cid, J. Castiglioni, A.A. Pasa, A.W. Mombrú, J. Magn. Magn. Mater. 382 (2015) 342–348.
- [2] M. Romero, H. Pardo, R. Faccio, M.A. Tumelero, A.A. Pasa, A.W. Mombrú, J. Magn. Magn. Mater. 377 (2015) 490–495.
- [3] M. Romero, R. Faccio, H. Pardo, B. Montenegro, M.A. Tumelero, C. C. Plá Cid, A.A. Pasa, A.W. Mombrú, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 12040–12047.
- [4] J.D. Bergeson, V.N. Prigodin, D.M. Lincoln, A.J. Epstein, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 067201.
- [5] V.N. Prigodin, J.D. Bergeson, D.M. Lincoln, A.J. Epstein, Synth. Met. 156 (2006) 757.
- [6] P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis, W.P. Gillin, Phys. Rev. B 76 (2007) 235202.
- [7] B. Hu, Y. Wu, Nat. Mater. 6 (2007) 985.
- [8] U. Niedermeier, M. Vieth, R. Pätzold, W. Sarfert, H. von Seggern, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 193309.
- [9] Ö. Mermer, G. Veeraraghavan, T.L. Francis, Y. Sheng, D.T. Nguyen, M. Wohlgenannt, A. Köhler, M.K. Al-Suti, M.S. Khan, Phys. Rev. B 72 (2005) 205202.
- [10] S. Majumdar, H.S. Majumdar, H. Aarnio, D. Vanderzande, R. Laiho, R. Österbacka, Phys. Rev. B 79 (2009) 201202.
- [11] W. Wieczorek, A. Zalewska, D. Raducha, Z. Florjanczyk, J.R. Stevens, J. Phys. Chem. 102 (1998) 352.
- [12] J.H. Shin, S. Passerini, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) 238.
- [13] B. Scrosati, F. Croce, L. Persi, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 1718.
- [14] F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scorsati, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 10632.
- [15] S. Panero, B. Scrosati, S.G. Greenbaum, Electrochim. Acta 37 (1992) 1533–1539.
- [16] B. Kumar, L.G. Scanlon, J. Power Sources 52 (1994) 261–268.
- [17] K.S. Ji, H.S. Moon, J.W. Kim, J.W. Park, J. Power Sources 117 (2003) 124–130.
- [18] A.M. Stephan, K.S. Nahm, Polymer 47 (2006) 5952–5964.
- [19] W. Liu, N. Liu, J. Sun, P.C. Hsu, Y. Li, H.W. Lee, Y. Cui, Nano Letters 15 (2015) 2740–2745.