



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS

Espintrónica: Dinámica de espines en la red  
cristalina y fases magnéticas en ortoferritas

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Luis Ernesto Garduño Garrido

TUTORA

Rebeca Díaz Pardo



*j;Cita.* AA  
AA  
AAA.¿¿

Autor

# Agradecimientos

Suspendisse vel felis. Ut lorem lorem, interdum eu, tincidunt sit amet, laoreet vitae, arcu. Aenean faucibus pede eu ante. Praesent enim elit, rutrum at, molestie non, nonummy vel, nisl. Ut lectus eros, malesuada sit amet, fermentum eu, sodales cursus, magna. Donec eu purus. Quisque vehicula, urna sed ultricies auctor, pede lorem egestas dui, et convallis elit erat sed nulla. Donec luctus. Curabitur et nunc. Aliquam dolor odio, commodo pretium, ultricies non, pharetra in, velit. Integer arcu est, nonummy in, fermentum faucibus, egestas vel, odio.

Sed commodo posuere pede. Mauris ut est. Ut quis purus. Sed ac odio. Sed vehicula hendrerit sem. Duis non odio. Morbi ut dui. Sed accumsan risus eget odio. In hac habitasse platea dictumst. Pellentesque non elit. Fusce sed justo eu urna porta tincidunt. Mauris felis odio, sollicitudin sed, volutpat a, ornare ac, erat. Morbi quis dolor. Donec pellentesque, erat ac sagittis semper, nunc dui lobortis purus, quis congue purus metus ultricies tellus. Proin et quam. Class aptent taciti sociosqu ad litora torquent per conubia nostra, per inceptos hymenaeos. Praesent sapien turpis, fermentum vel, eleifend faucibus, vehicula eu, lacus.

Pellentesque habitant morbi tristique senectus et netus et malesuada fames ac turpis egestas. Donec odio elit, dictum in, hendrerit sit amet, egestas sed, leo. Praesent feugiat sapien aliquet odio. Integer vitae justo. Aliquam vestibulum fringilla lorem. Sed neque lectus, consectetur at, consectetur sed, eleifend ac, lectus. Nulla facilisi. Pellentesque eget lectus. Proin eu metus. Sed porttitor. In hac habitasse platea dictumst. Suspendisse eu lectus. Ut mi mi, lacinia sit amet, placerat et, mollis vitae, dui. Sed ante tellus, tristique ut, iaculis eu, malesuada ac, dui. Mauris nibh leo, facilisis non, adipiscing quis, ultrices a, dui.

Morbi luctus, wisi viverra faucibus pretium, nibh est placerat odio, nec commodo wisi enim eget quam. Quisque libero justo, consectetur a, feugiat vitae, porttitor eu, libero. Suspendisse sed mauris vitae elit sollicitudin malesuada. Maecenas ultricies eros sit amet ante. Ut venenatis velit. Maecenas sed mi eget dui varius euismod. Phasellus aliquet volutpat odio. Vestibulum ante ipsum primis in faucibus orci luctus et ultrices posuere cubilia Curae; Pellentesque sit amet pede ac sem eleifend consectetur. Nullam elementum, urna vel imperdiet sodales, elit ipsum pharetra ligula, ac pretium ante justo a nulla. Curabitur tristique arcu eu metus. Vestibulum lectus. Proin mauris. Proin eu nunc eu urna hendrerit faucibus. Aliquam auctor, pede consequat laoreet varius, eros tellus scelerisque quam, pellentesque hendrerit ipsum dolor sed augue. Nulla nec lacus.

# Índice general

|   |            |
|---|------------|
| <b>Agradecimientos</b>                                    | <b>III</b> |
| <b>1. Resumen</b>   | <b>1</b>   |
| <b>2. Introducción</b>                                    | <b>2</b>   |
| <b>3. Estado del Arte</b>                                 | <b>3</b>   |
| 3.1. Materiales Magnéticos y sus Propiedades . . . . .    | 3          |
| 3.1.1. Magnetización . . . . .                            | 3          |
| 3.1.2. Susceptibilidad Magnética . . . . .                | 3          |
| 3.1.3. Tipos de Materiales Magnéticos . . . . .           | 4          |
| 3.1.4. Histéresis . . . . .                               | 4          |
| 3.2. Ortoferritas de Tierras Raras . . . . .              | 4          |
| 3.2.1. Propiedades Magnéticas . . . . .                   | 4          |
| 3.2.2. Aplicaciones . . . . .                             | 4          |
| <b>4. Metodología</b>                                     | <b>5</b>   |
| 4.1. Síntesis . . . . .                                   | 5          |
| 4.1.1. Sonicación . . . . .                               | 6          |
| 4.2. Caracterización . . . . .                            | 7          |
| 4.2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA) . . . . .         | 7          |
| 4.2.2. Difracción de Rayos X (DRX) . . . . .              | 7          |
| 4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . . | 10         |
| 4.2.4. Espectroscopía UV-Vis . . . . .                    | 10         |
| 4.2.5. Magnetometría . . . . .                            | 10         |
| <b>5. Resultados</b>                                      | <b>11</b>  |
| 5.1. Muestras Sintetizadas . . . . .                      | 11         |
| 5.2. Caracterización . . . . .                            | 11         |
| 5.2.1. Análisis Termogravimétrico . . . . .               | 11         |
| 5.2.2. Difracción de Rayos X . . . . .                    | 11         |
| 5.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .       | 11         |
| 5.2.4. Espectroscopía UV-Vis . . . . .                    | 11         |
| 5.2.5. Magnetometría . . . . .                            | 11         |
| <b>6. Conclusión</b>                                      | <b>12</b>  |
| <b>Bibliografía</b>                                       | <b>13</b>  |





# 1 Resumen

## 2 Introducción



# 3 Estado del Arte

## 3.1. Materiales Magnéticos y sus Propiedades

Debido a que se busca caracterizar las propiedades magnéticas de los materiales de interés en esta tesis, es necesario puntualizar algunas características de interés.

### 3.1.1. Magnetización

La magnetización ( $M$ ) de un volumen determinado se define como la suma de los momentos magnéticos contenidos dentro de éste. Representa la dirección y fuerza del campo magnético macroscópico resultante.

Ésta puede ser inducida por un campo magnético externo ( $H$ ), como se explicará es el caso de los materiales para y diamagnéticos, o ser producto de un orden intrínseco de los átomos que forman el material, como es el caso de los ferro, antiferro y ferrimagnéticos. Sin embargo, incluso en este último caso, el campo magnético externo sigue teniendo efecto en la magnetización.

A excepción únicamente del diamagnetismo, los materiales magnéticos dependen de la alineación de sus momentos de espín, lo cual se traduce en una dependencia de la magnetización y la susceptibilidad magnética en la temperatura, debido a que el ordenamiento de los momentos se ve afectado por el movimiento causado por la temperatura [1].

### 3.1.2. Susceptibilidad Magnética

Esta propiedad es una medida de la respuesta de un material a un campo magnético externo. Es la capacidad de un material de ser magnetizado al ser expuesto a un campo externo [1].

La susceptibilidad ( $\chi$ ) para materiales lineales e anisótropos se expresa a través de un tensor de 3x3, cuyas componentes  $\chi_{ii}$  describen la respuesta en cada eje principal, y las componentes  $\chi_{ij}$ ,  $i \neq j$  los acoplamientos entre diferentes direcciones de la magnetización y el campo magnético externo. Es decir, de forma general:

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\chi} \cdot \mathbf{H}$$

Si el material fuera además isótropo, esta relación se simplifica, debido a que ahora  $\chi_{ij} = \delta_{ij}\chi$ , con  $\delta_{ij}$  una delta de Kronecker. Por lo cual, se reemplaza el tensor  $\boldsymbol{\chi}$  con un escalar  $\chi$ :

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \iff \chi = \frac{M_i}{H_i}$$

Sin embargo, la relación entre la magnetización y el campo externo no siempre es lineal, sino que presenta comportamientos más complejos, lo cual da origen a fenómenos como la histéresis.

### 3.1.3. Tipos de Materiales Magnéticos

Clasificando a través de su respuesta a campos externos, podemos dividir los materiales en 5 tipos:

- **Diamagnéticos:** Cuando un material diamagnético es expuesto a un campo magnético externo, éste presenta una magnetización en el sentido opuesto, es decir,  $\chi < 0$ . Esta magnetización suele ser relativamente débil en comparación con otros fenómenos como el paramagnetismo o el ferromagnetismo [2].
- **Paramagnéticos:** Cuando un campo magnético ( $H$ ) actúa sobre un material, el momento magnético de cada uno de sus electrones tiende a alinearse de forma paralela o antiparalela al campo. Si todos los electrones están apareados, sus momentos magnéticos se cancelarán entre sí aún después de alinearse, sin embargo esta cancelación no ocurre en aquellos materiales que poseen un electrón desapareado, en este caso, antes de aplicar  $H$ , los momentos magnéticos individuales en el material apuntan en direcciones aleatorias, dando como resultado una magnetización nula, pero al exponer el material a un campo, estos momentos se alinean, dejando sin cancelar el que proviene del electrón desapareado, dando como resultado una magnetización en el mismo sentido, es decir,  $\chi > 0$ .
- **Ferromagnéticos:** De forma similar a los materiales paramagnéticos, éstos poseen una susceptibilidad positiva, sin embargo, poseen un orden magnético intrínseco, es decir,
- **Antiferromagnéticos:**
- **Ferrimagnéticos:**

### 3.1.4. Histéresis

La histéresis

## 3.2. Ortoferritas de Tierras Raras

### 3.2.1. Propiedades Magnéticas

### 3.2.2. Aplicaciones

## 4 Metodología

En este capítulo se describe el proceso de síntesis de ambas ortoferritas, así como las técnicas de caracterización utilizadas y las herramientas utilizadas para tratar los datos obtenidos a partir de éstas.

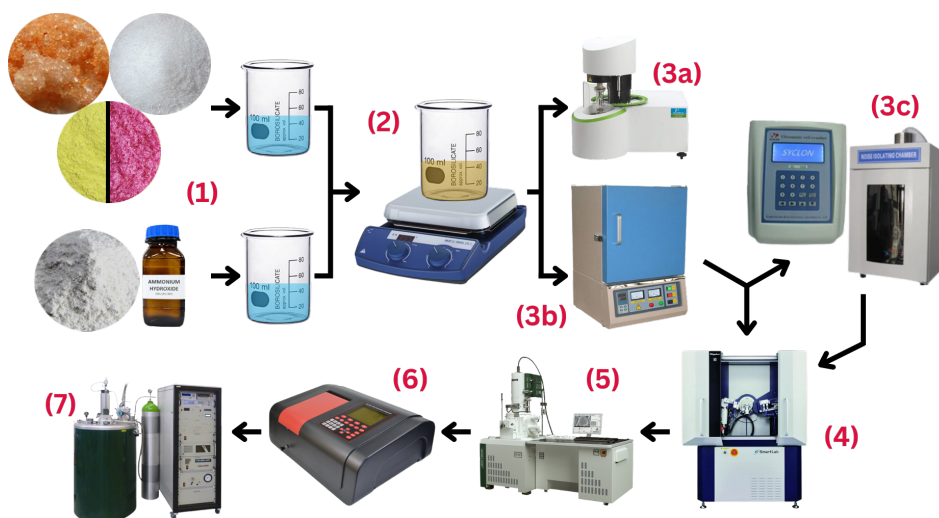


Figura 4.1: Diagrama de flujo del proceso de síntesis y caracterización seguido.

### 4.1. Síntesis

En el caso del  $\text{NdFeO}_3$  se utilizaron los reactivos  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (Nitrato de Hierro (III)),  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  (Nitrato de Neodimio (III)),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (ácido cítrico) y  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$  (EDTA), además de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Hidróxido de Amonio), que se utiliza para disolver el EDTA en agua, además de neutralizar el pH de la mezcla. Mediante una relación estequiométrica, se obtuvieron las cantidades que se muestran en la Tabla 4.1 por cada gramo de  $\text{NdFeO}_3$  sintetizado:

| Compuesto  | Masa    |
|--|---------|
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                       | 1.628g  |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$                       | 1.7665g |
| $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$                 | 0.774g  |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ | 1.1775g |

Tabla 4.1: Cantidad de cada compuesto necesaria para sintetizar 1g de  $\text{NdFeO}_3$ .

Por otro lado, para la síntesis del  $\text{SmFeO}_3$  se utilizaron los mismos reactivos a excepción

del  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ , el cuál fue sustituido por  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  (Nitrato de Samario (III)). La relación estequiométrica por cada gramo es la que se muestra en la Tabla 4.2:

| Compuesto  | Masa    |
|--|---------|
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                       | 1.5875g |
| $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$                       | 1.7465g |
| $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$                 | 0.755g  |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ | 1.1485g |

Tabla 4.2: Cantidad de cada compuesto necesaria para sintetizar 1g de  $\text{SmFeO}_3$ .

En cada caso, los reactivos se mezclaron en dos vasos de precipitados con 20ml de agua destilada cada uno, el EDTA y el hidróxido de amonio en un vaso y el resto de los compuestos en otro, como se observa en la Figura 4.1.1, se calentó el vaso que contenía EDTA a alrededor de  $60^\circ\text{C}$  mientras este se disolvía y posteriormente se añadió el contenido del otro vaso de precipitados. Posteriormente se comprobó que se tuviera un pH neutro y se subió la temperatura gradualmente hasta que la mezcla alcanzó alrededor de  $80^\circ\text{C}$ , lo cual se ilustra en la Figura 4.1.2, esto con el fin de que se combustionara. Finalmente, el producto de esta combustión se molió haciendo uso de un mortero.

Una muestra tomada hasta este paso de la síntesis por cada tierra rara se separó para realizar un análisis termogravimétrico, mostrado en la Figura 4.1.3a, del cual se hablará en una sección posterior.

El resto de muestras se calcinó por 12 horas, indicado en la Figura 4.1.3b haciendo uso de un horno BR-12N-3 de la marca Brother Furnace, con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  al subir la temperatura y 720 minutos constante en la temperatura objetivo. En cada muestra se utilizó una temperatura de calcinación distinta, ésta fue variada con intervalos de  $100^\circ\text{C}$  entre cada muestra, empezando en  $500^\circ\text{C}$  ( $600^\circ\text{C}$  en el caso del  $\text{SmFeO}_3$ ) y terminando en  $1000^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.1. Sonicación

Además de esto, se sintetizaron dos muestras adicionales de  $\text{NdFeO}_3$  calcinada a  $600^\circ\text{C}$  y  $\text{SmFeO}_3$  calcinada a  $700^\circ\text{C}$ , a estas se les sometió a un proceso de sonicación a 292W, una por 2h y otra por 4h, lo cual se muestra en la Figura 4.1.3c.

Esta técnica funciona a través de un generador electrónico que transforma una entrada de corriente alterna a una señal de 20kHz, la cual controla un convertidor piezoeléctrico para generar vibraciones mecánicas de alta frecuencia, las cuales son transmitidas a una punta ultrasónica la cual se sumerge en una solución que consiste en la muestra a sonicar y agua destilada. Las vibraciones de la punta generan burbujas microscópicas, en un fenómeno conocido como cavitación. Éstas, al colapsar, liberan una gran cantidad de energía, la cual es suficiente para romper las partículas en suspensión [3].

La potencia de sonicación está limitada por la punta utilizada, en este caso el fabricante indica que el máximo para la punta utilizada es el 45% de la potencia máxima del equipo, lo que equivale a 292W.

## 4.2. Caracterización

### 4.2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica de caracterización, cuyo equipo se observa en la Figura 4.1.3a, y un diagrama de su estructura en la Figura 4.2, consiste en pesar continuamente una muestra mientras se calienta, la cuál se encuentra en una atmósfera de gas inerte. Muchos sólidos experimentan reacciones que producen subproductos gaseosos, estos subproductos gaseosos se eliminan y se registran los cambios en la masa restante de la muestra. Mediante éste es posible encontrar la temperatura a la que ocurren distintas transformaciones en la sustancia, sean estas reacciones químicas, o cambios físicos, como la cristalización.

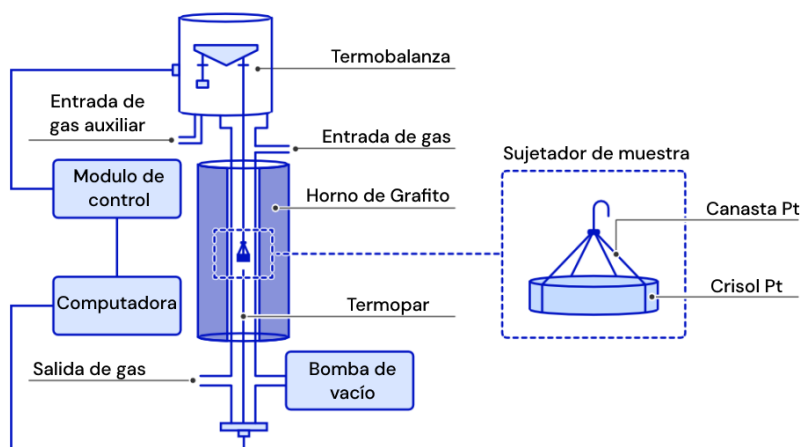


Figura 4.2: Diagrama de las partes que componen al equipo necesario para realizar un TGA. Adaptado de [4].

Los procesos que se observan mediante esta técnica pueden ser endo o exotérmicos, debido a que tienen un efecto en el cambio de temperatura del material, sin embargo, dado que esta técnica no mide directamente la energía térmica de la muestra, no es posible diferenciar entre estos procesos sólo con los datos obtenidos mediante esta técnica [5].

Sin embargo, es posible inferir información sobre la posible temperatura a la que ocurre la cristalización al comparar los datos obtenidos con la temperatura de los cambios que se espera ocurran en la muestra. En este caso, se espera que haya una combustión de la fase orgánica de la muestra entre los 100 y 200°C, mientras que la fase metálica es estable hasta temperaturas mucho más altas que las máximas alcanzadas por el equipo ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ), por lo que es posible asociar un proceso que ocurra a una temperatura mayor a 200°C a la cristalización.

### 4.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica, cuyo equipo se puede observar en la Figura 4.1.4 se basa en la interferencia constructiva que ocurre al irradiar una muestra cristalina con un haz de rayos X monocromáticos en ángulos que dependen de las fases que contenga la muestra. Funciona a través de un tubo de rayos catódicos que bombardea con electrones a un objetivo, los cuales, al tener

la energía suficiente, desplazarán los electrones más internos de los átomos del objetivo a niveles energéticos más altos, los cuales a su vez, al regresar al estado de menor energía liberan rayos X de una longitud de onda característica que depende el material objetivo utilizado, los cuales irradian la muestra que se quiere medir en un arreglo óptico como el que se ilustra en la Figura 4.3, lo cual brinda información sobre las fases contenidas en la muestra, como se explicará en las siguientes secciones [6].

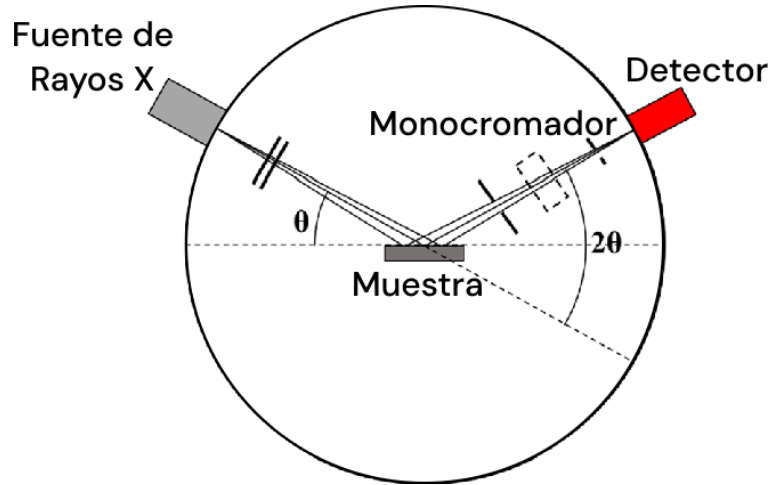


Figura 4.3: Arreglo óptico utilizado para la obtención de espectros de difracción de rayos X. Adaptado de [7]

#### 4.2.2.1. Estructura Cristalina

Los átomos y moléculas que conforman la mayoría de sólidos, como el cuarzo, la sal, los metales o los óxidos, se encuentran en un arreglo periódico regular, ésto se conoce como cristalinidad, y a la estructura periódica como estructura cristalina.

Pensando en cada átomo pertenecientes a un cristal como un punto, podemos expresar un cristal en 3 dimensiones como el conjunto de puntos que cumplen:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i$$

Donde  $\mathbf{a}_i$  son vectores no colineales que representan cada dirección del cristal, cuyo tamaño es la separación entre átomos en esa dirección, además,  $0 \leq n_i < N_i$  es un número entero, donde  $N_i$  es el tamaño máximo del cristal en esa dirección [8].

La estructura que forma esta construcción, incluyendo los ángulos entre cada vector  $\mathbf{a}_i$ , se conoce como red de Bravais. Existen sólo 14 posibles redes, como se puede ver en la Figura 4.4 las cuáles pueden definirse a través de su celda unitaria, que representa la unidad mínima del cristal que, al repetirse periódicamente en todas direcciones, genera el cristal entero.

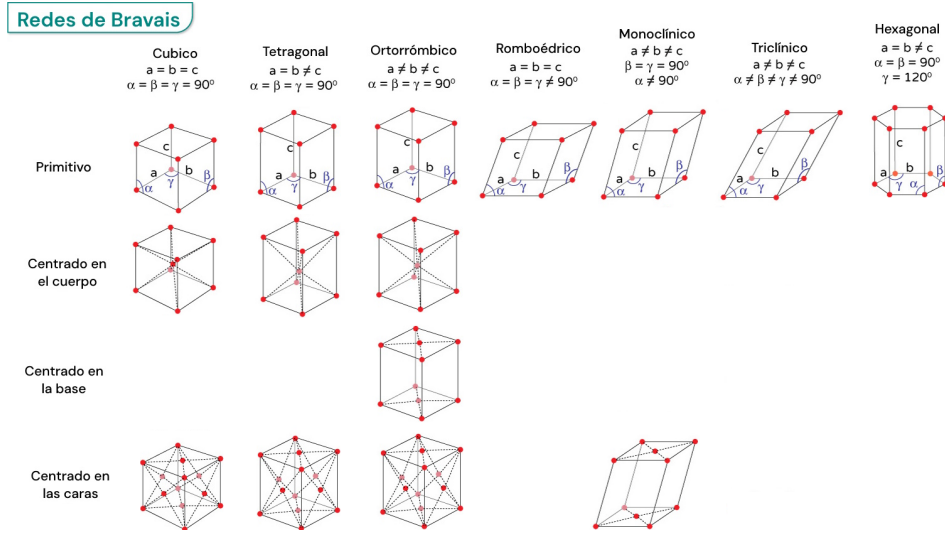


Figura 4.4: Redes de Bravais. Adaptado de [9].

Es posible expresar la orientación de cualquier plano que corte la estructura cristalina a través de los índices de Miller, éstos se obtienen a partir de las distancias entre el origen y los puntos en los que el plano intersecta a los ejes, expresado como fracciones de la distancia entre átomos en ese eje. Si se tomaran directamente estas distancias, no se podría tratar directamente con planos perpendiculares a los generados por los ejes, debido a que la intersección entre estos ocurre en el  $\infty$ , por esta razón, los índices de Miller se definen a través del recíproco de estas distancias, tomando 0 como recíproco de  $\infty$ , dando como resultado 3 números  $h, k, l$ , que se expresan como  $(hkl)$ , como se observa en la Figura 4.5a, si alguno fuese negativo, se escribe con una barra encima,  $(\bar{h}kl)$ . Finalmente, los 3 números obtenidos se multiplican por una constante para obtener el conjunto de enteros más pequeños generable con la menor cantidad de números negativos para ese trío de números, es decir,  $(102)$  es correcto, pero  $(204)$  o  $(\frac{1}{2}01)$  no lo es [10], un ejemplo de esta asignación puede verse en la Figura 4.5b.

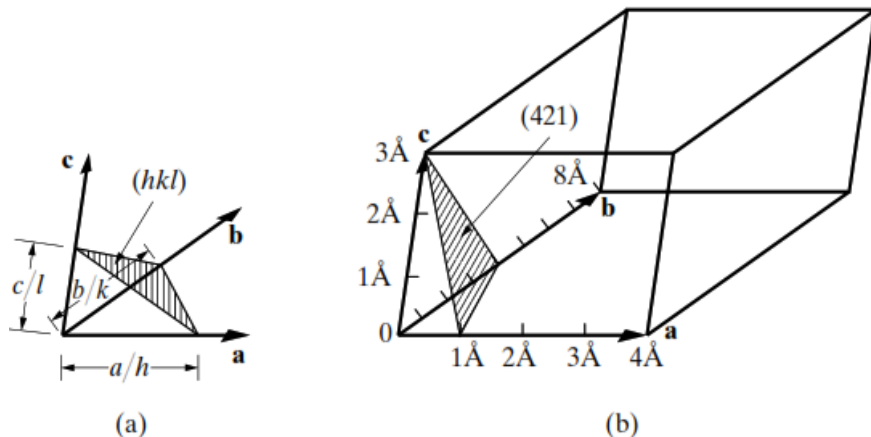


Figura 4.5: Asignación de índices de Miller. Tomado de [10].

#### 4.2.2.1.1 Ley de Bragg

#### 4.2.2.2. Modelado de Picos de Difracción

##### 4.2.2.2.1 Justificación Teórica

##### 4.2.2.2.2 Factores de Bondad

#### 4.2.2.3. Fórmula de Scherrer

### 4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

#### 4.2.3.1. Conceptos para el Análisis Estadístico

#### 4.2.3.2. Morfología

#### 4.2.3.3. EDS

### 4.2.4. Espectroscopía UV-Vis

#### 4.2.4.1. Método Tauc

### 4.2.5. Magnetometría

#### 4.2.5.1. Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica (SQUID)

##### 4.2.5.1.1 *Zero Field Cooling* y *Field Cooling*

##### 4.2.5.1.2 Mediciones Magnéticas Realizadas



# 5 Resultados

## 5.1. Muestras Sintetizadas

## 5.2. Caracterización

### 5.2.1. Análisis Termogravimétrico

### 5.2.2. Difracción de Rayos X

### 5.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido

#### 5.2.3.1. Morfología

#### 5.2.3.2. EDS

### 5.2.4. Espectroscopía UV-Vis

### 5.2.5. Magnetometría

#### 5.2.5.1. Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica

##### 5.2.5.1.1 M vs T

##### 5.2.5.1.2 $\chi$ vs T

##### 5.2.5.1.3 M v H

## 6 Conclusión

# Bibliografía

- [1] Coey, J. M., *Magnetism and magnetic materials*; Cambridge University Press: 2010.
- [2] Griffiths, D. J., *Introduction to electrodynamics*; Cambridge University Press: 2023, págs. 255-258.
- [3] Qsonica, L., *Sonicator ULTRASONIC PROCESSOR Part No. Q500 OPERATION MANUAL*, Rev. 4-16, págs. 7-8.
- [4] Measurlabs Thermogravimetric analysis <https://measurlabs.com/methods/thermogravimetric-analysis-tga/>.
- [5] Garcia-Herrera, L. F. Thermogravimetric analysis (TGA) [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Thermal\\_Analysis/Thermogravimetric\\_analysis\\_\(TGA\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_(TGA)).
- [6] Dutrow, B. y Clark, C. X-ray Powder Diffraction (XRD), [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html).
- [7] Jung, H.; Jeong, S.; Park, Y.; Shin, Y. y Jeong, H. X-ray Diffraction Analysis of Damaged Layer During Polishing of Silicon Carbide. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* **2023**, *24*, 25-32.
- [8] Ashcroft, N. W. y Mermin, N. D., *Solid State Physics*; Harcourt College Publishers: 1976, págs. 64-68.
- [9] ScienceFacts Bravais Lattice: Definition, Types, and Structure, 2024.
- [10] Cullity, B. D. y Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3.<sup>a</sup> ed.; Pearson: 2014.

# A Anexos