

**OBTENCIÓN POR SÍNTESIS QUÍMICA DE LA MANGANITA
 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$, Y EVALUACIÓN DE SU RESPUESTA COMO
MATERIAL MAGNETOCALÓRICO.**



VALERIA NASTAR CÓRDOVA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2018**

**OBTENCIÓN POR SÍNTESIS QUÍMICA DE LA MANGANITA
 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ Y EVALUACIÓN DE SU RESPUESTA COMO
MATERIAL MAGNETOCALÓRICO.**

VALERIA NASTAR CÓRDOVA

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniera Física**

Directora Dra. SONIA GAONA JURADO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2018**

Nota de aceptación

Directora

Dra. Sonia Gaona Jurado

Jurado

Mg. Luis Alfonso Vargas

Jurado

Dr. Diego Mauricio Sandoval

Fecha de Sustentación: Popayán, Noviembre 06 de 2018

RESUMEN

En la actualidad se ha prestado mucha atención a las manganitas del tipo $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$. (Con A siendo una tierra alcalina divalente) debido a su respuesta magnetocalórica a temperatura ambiente, además de sus propiedades magnéticas y eléctricas y su potencial en aplicaciones tecnológicas. En este trabajo se reportan los resultados de la obtención de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ por los métodos de síntesis química combustión y coprecipitación. El método combustión es un método rápido, fiable y eficaz para obtener polvos cerámicos, metálicos y vidrios; es un proceso muy simple a base de una reacción química rápida exotérmica para formar el producto deseado. A su vez, el método coprecipitación es un proceso de síntesis que permite obtener grandes cantidades de polvos cerámicos con propiedades reproducibles para su uso como producto industrial. Como resultado destacable, se obtuvo la fase pura de la manganita con respuesta magnética satisfactoria. La caracterización estructural se hizo mediante las técnicas espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, para determinar los grupos funcionales presentes en los polvos obtenidos y difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina del material obtenido. La caracterización morfológica se hizo por medio de microscopía electrónica de barrido SEM. A partir de la caracterización magnética se obtuvieron los parámetros de interés campo coercitivo, H_c , magnetización remanente, M_r , magnetización de saturación, M_s y la temperatura de transición ferromagnética-paramagnética, T_c .

Tabla de contenido

Índice de tablas	i
Índice de figuras	ii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
1.1. Estructura cristalográfica de las manganitas	4
1.2. Método de síntesis de manganitas	8
1.2.1. Método de coprecipitación	8
1.2.2. Método combustión	10
1.3. Caracterización estructural	11
1.3.1. Espectroscopía FT-IR	11
1.3.2. Difracción de rayos X	12
1.4. Caracterización morfológica	13
1.4.1. Microscopia electrónica	14
1.5. Respuesta magnética	15
1.5.1. Susceptibilidad magnética	15
1.5.2. Histéresis magnética	16
1.5.3. Magnetómetro de muestra vibrante	18
CAPÍTULO II: SINTESIS DEL SISTEMA $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$	21
2.1. Síntesis por el método coprecipitación controlada	24
2.2. Síntesis por el método combustión	29

CAPÍTULO III: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLOGICA DE POLVOS CERÁMICOS DE $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$	37
3.1. Muestras obtenidas por el método coprecipitación controlada.....	38
3.1.1. Efecto del pH.....	39
3.1.2. Efecto de la naturaleza de los precursores	46
3.1.3. Efecto de la temperatura de calcinación	53
3.2. Muestras obtenidas por el método combustión	57
3.3. Efecto del método de síntesis	69
3.4. Respuesta magnética de la manganita	76
Conclusiones	82
Referencias	85
Anexos	88
Anexo A	89
Anexo B	90
Anexo C	91

Indice de tablas

CAPÍTULO II: SINTESIS DEL SISTEMA $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$

Tabla 2.1. Precursores utilizados para la síntesis de LCBM.....	22
Tabla 2.2. Cantidad (gramos) de precursores para la obtención de 1 g de LCBM	23

CAPÍTULO III: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLOGICA DE POLVOS CERÁMICOS DE $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$

Tabla 3.1. Muestras utilizadas en las diferentes comparaciones.....	39
Tabla 3.2. Comparación de la composición teórica y experimental de la muestra 1 caracterizada por EDS	46
Tabla 3.3. Comparación de la composición teórica y experimental de la muestra 3 de LCBM caracterizadas por EDS	52
Tabla 3.4. Comparación de la composición teórica y experimental de la muestra 9 de LCBM caracterizadas por EDS	68
Tabla 3.5. Parámetros de la estructura de LCBM después del refinamiento Rietveld.....	74
Tabla 3.6. Resultados del análisis de Curie Weiss	78

Índice de figuras

CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Figura 1.1 Estructura cúbica ideal del óxido LaMnO_3 . Los cationes Mn se encuentran rodeados por los aniones O^{2-} formando un octaedro MnO_6 contenido en la celda cúbica en cuyas aristas se encuentra los cationes más voluminosos Lantano.	5
Figura 1.2 Representación de la celda unitaria romboédrica R 3c para el caso $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. Las flechas representan los desplazamientos de los aniones O^{2-}	7
Figura 1.3 Estructura ortorrómbica de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$	7
Figura 1.4 Curva de valoración potenciométrica: (1) Incremento del pH. (2) Formación de embriones. (3) Núcleos como unidad de crecimiento. (4) Partículas primarias. (5) Partículas secundarias.....	10
Figura 1.5 Espectro FT-IR de la muestra $\text{La}_{0.73}\text{Sr}_{0.27}\text{MnO}_3$. reportado en [10].12	
Figura 1.4 Difractograma de referencia de $\text{La}_{0.667}\text{Ca}_{0.291375}\text{Ba}_{0.041625}\text{MnO}_3$ de la base de datos del software Crystallographica Search Match[17]. PDF 96-153-3317	13
Figura 1.5 Curva de histéresis de materiales ferromagnéticos. Modificada de [18]......	17
Figura 1.6 Isoterma M vs H a diferentes temperatura de muestras $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ reportadas en la literatura por Ezaami [11]......	19
Figura 1.7 Curvas de magnetización vs temperatura.....	19
Figura 1.8 Gráfica de la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura de muestra $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ reportadas en la literatura por Ezaami[10].	20

CAPÍTULO II: SINTESIS DEL SISTEMA $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$

- Figura 2.1.** Cambio de pH de solución vs adición de NH_4OH . A medida que se agrega la base precipitante hay un cambio de color en la solución 24
- Figura 2.2.** Curva de valoración potenciométrica, pH vs mL de NH_4OH . (a) pH de saturación ($\text{pH}_{\text{sat}} = 9,52$), (a) pH de equivalencia ($\text{pH}_{\text{eq}} = 6.27$).....25
- Figura 2.3.** Muestras en plancha agitadora. De lado derecho la muestra a pH de saturación, de lado izquierdo la muestra a pH de equivalencia, después de 22 h de envejecimiento. 26
- Figura 2.4.** Cambio de pH de solución vs adición de NH_4OH 27
- Figura 2.5.** Curva de valoración potenciométrica, pH vs mL de NH_4OH . (a) pH de saturación ($\text{pH}_{\text{sat}} = 9,89$), (b) pH de equivalencia ($\text{pH}_{\text{eq}} = 8.21$)..... 27
- Figura 2.6.** Diagrama de flujo del método precipitación controlada..... 28
- Figura 2.7.** Solución translúcida inicial. 31
- Figura 2.8.** Cambio de pH de solución vs adición de NH_4OH . A medida que se agrega la base precipitante hay un cambio de color en la solución. 31
- Figura 2.9.** Curva de valoración potenciométrica, pH vs mL de NH_4OH . (a) pH de saturación ($\text{pH}_{\text{sat}} = 9,75$), (b) pH de equivalencia ($\text{pH}_{\text{eq}} = 5.22$)..... 32
- Figura 2.10.** Muestra a pH de saturación en plancha agitadora. (a) Muestra a 170°C (b) Resina formada después de 40 minutos en la plancha. 32
- Figura 2.11.** Cambio de pH de solución vs adición de NH_4OH . A medida que se agrega la base precipitante hay un cambio de color en la solución. 34
- Figura 2.12.** Resina formada después de 20 minutos en la plancha..... 34
- Figura 2.13.** Diagrama de flujo del método combustión en solución. 35
- Figura 2.14.** Resumen del capítulo de la metodología experimental..... 36

CAPÍTULO III: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLOGICA DE POLVOS CERÁMICOS DE $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$

- Figura 3.1** Espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a partir de cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y de bario. $T=1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. (a) Muestra 2, (b) Muestra 1. 40
- Figura 3.2** Espectro FT-IR en la región Z4 de muestras de LCBM obtenidas a partir de oxiclорuro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y de bario. $T=1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. (a) Muestra 2, pH_{eq}, (b) Muestra 1, pH_{sat}. 41
- Figura 3.3** Deconvolución de la región Z4 del espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a partir de cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y de bario. $T=1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. (a) Muestra 2, (b) Muestra 1 42
- Figura 3.4** Difractograma de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a partir de cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y de bario. $T=1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. (a) Muestra 1, (b) Muestra 2..... 43
- Figura 3.5** (a) Patrón de referencia de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ PDF: 00-014-1040, X'pert Highscore 2.0; (b) Difractograma DRX para la manganita $\text{La}(\text{OH})_3\text{Mn}_3\text{O}_4$ reportado por tal [ref]... 43
- Figura 3.6** Micrográficas SEM de muestra 1, obtenida por el método coprecipitación a partir de cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y de bario. $T=1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ a pH_{sat}..... 44
- Figura 3.7** Espectro EDS de muestra de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a partir de cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y de bario. $T=1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ a pH_{sat}.....45
- Figura 3.8** Espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación. pH_{sat},. $T=1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. (a) Muestra 3: Acetato de manganeso, nitrato de lantano, calcio y bario (b) Muestra 1: Cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y bario..... 47

Figura 3.9 Zona 4 (Z4: 1000-400 cm ⁻¹) de los espectros presentados en Figura 3.8.....	48
Figura 3.10 Deconvolución de espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a pH de saturación y T=1200°C/2h. (a) Muestra 3; (b) Muestra 1	49
Figura 3.11 Difractogramas de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación. pHsat,. T=1200°C/2h. (a) Muestra 3: Acetato de manganeso, nitrato de lantano, calcio y bario (b) Muestra 1: Cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y bario.	50
Figura 3.12 Micrográficas SEM de muestra 3 obtenida por el método coprecipitación a partir de Acetato de manganeso, nitrato de lantano, calcio y bario T=1200°C/2h a pHsat..	51
Figura 3.13 Espectro EDS de muestra 3, obtenida por el método coprecipitación a partir de acetato de Mn, nitrato de La, Ca y Ba. T=1200°C/2h a pHsat.....	52
Figura 3.14. Espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación. pHsat. Acetato de Mn, nitrato de La, Ca y Ba. (a) Muestra 4: T=900°C/2h, (b) Muestra3: T=1200°C/2h.	53
Figura 3.25 Zona 4 (Z4: 1000-400 cm ⁻¹) de los espectros presentados en Figura 3.12.....	54
Figura 3.16 Deconvolución de espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a pH de saturación. Acetato de Mn, nitrato de La, Ca y Ba. (a) T=900°C/2h, (b) T=1200°C/2h.	55
Figura 3.37 Difractogramas de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación. pHsat,. Con precursores Acetato de manganeso, nitrato de lantano, calcio y bario (a) Muestra 4 (b) Muestra 3.....	57

Figura 3.18. Espectro FT-IR de muestras LCBM obtenidas por el método combustión. pH_{sat} . A partir de nitrato de La, Ba, Ca y Mn. (a) Sin calcinar, (b) $T=800^{\circ}C/2h$, (c) $T=900^{\circ}C/2h$, (d) $T=1000^{\circ}C/2h$	58
Figura 3.19. Deconvolución de espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método combustión. pH_{sat} . A partir de nitrato de La, Ba, Ca y Mn. (a) Sin calcinar, (b) $T=800^{\circ}C/2h$, (c) $T=900^{\circ}C/2h$, (d) $T=1000^{\circ}C/2h$	61
Figura 3.20. Difractogramas de muestras LCBM obtenidas por el método combustión. pH_{sat} . A partir de nitrato de La, Ba, Ca y Mn. (a) $T=800^{\circ}C/2h$, (b) $T=900^{\circ}C/2h$, (c) $T=1000^{\circ}C/2h$, (d) $T=1100^{\circ}C$	62
Figura 3.21. Patron FT-IR de muestra LCBM obtenidas por combustión a partir de acetato de Mn y nitrato de La, Ba y Ca. $T=1200^{\circ}C/2h$. pH_{sat}	63
Figura 3.22. Deconvolución de espectro FT-IR de muestra de LCBM obtenida por combustión a partir de acetato de Mn y nitrato de La, Ba y Ca. $T=1200^{\circ}C/2h$. pH_{sat}	65
Figura 3.23. Difractograma de muestra de LCBM obtenidas a partir de acetato de Mn y nitrato de La, Ba y Ca. $T=1200^{\circ}C/2h$. pH_{sat} . por combustión.	65
Figura 3.24. Micrografías SEM de muestra de LCBM obtenidas a partir de acetato de Mn - Nitrato de La, Ca, Ba. $T=1200^{\circ}C/2h$ a pH_{sat} por (a) el método combustión. micrografías a 3 aumentos 2 K, 5 K y 10 K.	66
Figura 3.25. Espectro EDS de muestra 9 de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a partir de oxloruro de Mn - Acetato de La. $T=1200^{\circ}C/2h$ a pH_{sat}	67
Figura 3.26. Refinamiento Rietveld de los difractogramas de muestras de LCBM obtenidas a partir de acetato de Mn y nitrato de La, Ba y Ca. $T=1200^{\circ}C/2h$. pH_{sat} . (a) combustión, (b) coprecipitación	73

Introducción

Los óxidos metálicos vienen siendo objeto de estudio por parte de la comunidad científica ya que están ligados a algunos de los más importantes descubrimientos en el campo de la física-química del estado sólido. De particular interés dentro de estos óxidos está la familia de las perovskitas; existen perovskitas ferroeléctricas, ferromagnéticas, conductoras[1], lo que hace que sean considerados como materiales prometedores en dispositivos electrónicos, electrocerámicos, para el desarrollo de nuevos y mejores sensores y como catalizadores heterogéneos en diversos procesos químicos[2].

Un sistema particular entre las perovskitas son las manganitas. En los últimos años, el número de trabajos que aparecen en revistas científicas sobre las manganitas, con estequiometría genérica $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; \text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$), ha sido bastante extenso, en especial refiriéndose a las diferentes propiedades magnéticas, utilizando como método tradicional de síntesis el de reacción en estado sólido[3]–[5].

Este trabajo de investigación está dedicado a la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$, reportando su obtención y caracterización, haciendo énfasis en el estudio en la incidencia del método de síntesis y los parámetros involucrados en este (pH, naturaleza de los precursores, temperatura de calcinación); el avance del estudio se basó en el análisis de los resultados obtenidos a partir de las diferentes caracterizaciones estructural, morfológica y magnética.

Para la síntesis se utilizaron dos rutas químicas, coprecipitación y combustión, ya que las particularidades de estos métodos permiten manipulación de la estequiometría y se obtienen polvos monofásicos con resultados reproducibles.

El documento se organizó de acuerdo con el progreso de la investigación, partiendo de algunos fundamentos teóricos requeridos para el desarrollo, por tal razón en el **capítulo I** se encuentra la base teórica: sobre la estructura cristalina, los métodos de

síntesis (coprecipitación y combustión), las diferentes técnicas de caracterización (espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, difracción de rayos X y microscopia electrónica con EDS) y la respuesta magnética (Histéresis magnética, susceptibilidad magnética y magnetización). En el **capítulo II** se describe el proceso de síntesis, con las diferentes variaciones de los parámetros de interés. En el **capítulo III** se presentan los resultados de las diferentes caracterizaciones, haciendo comparaciones entre los resultados obtenidos variando los diferentes parámetros y concluyendo sobre el respectivo efecto; además de eso, se evalúa la respuesta magnética del material con base en el comportamiento de la muestra sometida a campo magnético y a cambios de temperatura. Finalmente, se presentan las conclusiones, involucrando tanto las respuestas a las preguntas que motivaron el trabajo, como aquellas que fueron surgiendo en el transcurso de la investigación.

En la parte final del documento se incluyen tres anexos con información que puede ser de interés para el lector: Anexo A, cálculos de las cantidades de los reactivos; Anexo B, cuadro que resume las diferentes muestras sintetizadas y comparadas, de acuerdo con el parámetro a analizar; Anexo C, propuestas y recomendaciones para trabajos futuros.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se expondrán los fundamentos teóricos del trabajo de grado, haciendo énfasis en la estructura cristalográfica de las manganitas, los métodos de síntesis para su obtención, la caracterización tanto estructural como morfológica que evidencia la obtención de la fase deseada, el tamaño de las partículas y su morfología y se incluye información sobre la caracterización magnética requerida para aplicaciones tales como la refrigeración magnética.

1.1. Estructura Cristalográfica de la Manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LCBM).

Para comprender el comportamiento tanto físico como químico de los óxidos metálicos, es necesario conocer la estructura cristalina; a su vez, el tipo de estructura que tome el óxido dependerá tanto de su estequiometría como el tamaño de sus átomos y de su tendencia a formar enlaces dobles P_{π} con el oxígeno[6].

Las manganitas poseen estructura *perovskita*. Las perovskitas son óxidos mixtos con estequiometría ABO_3 que generalmente son compuestos iónicos simples, donde A es usualmente un catión más grande que B[7].

Una de las características que distinguen a las perovskitas respecto a otras familias de óxidos, es la gran variedad de sustituciones que puede aceptar su estructura cristalográfica. El Ba, el K y los lantánidos son ejemplos de los aproximadamente 25 elementos que pueden ocupar el sitio A y son casi 50 elementos diferentes los que pueden ocupar el sitio B. Además de eso, ya que la perovskita tolera la presencia de vacancias en los sitios A o B, se pueden tener composiciones del tipo $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$, como es el caso de las manganitas estudiadas en esta investigación. Todas estas modificaciones estructurales le confieren a las perovskitas muchas de sus propiedades magnéticas y eléctricas[1].

En la figura 1.1. se muestra la estructura cúbica ideal del óxido LaMnO_3 , con estructura perovskita, donde el catión B (Mn) ocupa la posición central del cubo, los

cationes A (La) los vértices y los oxígenos las posiciones medias de las aristas. Respecto al oxígeno, el lantano presenta coordinación dodecaédrica, mientras que el manganeso presenta coordinación octaédrica. En esa estructura, el manganeso se encuentra rodeados de 6 aniones oxígeno, formando octaedros regulares MnO_6 de tal forma que el ángulo de enlace Mn-O-Mn es de 180° .

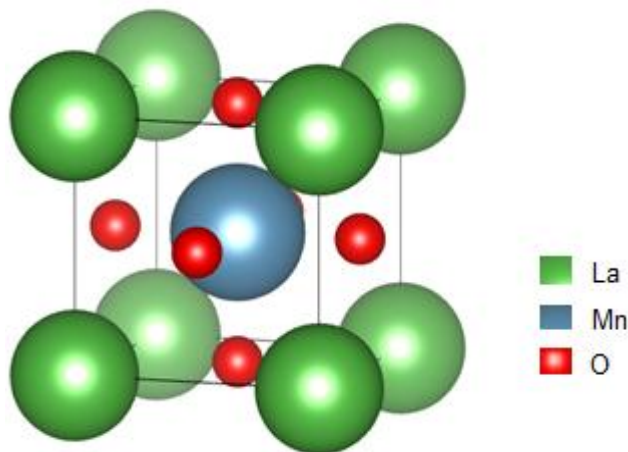


Figura 1.1 Estructura cúbica ideal del óxido LaMnO_3 . Los cationes Mn se encuentran rodeados por los aniones O^{2-} formando un octaedro MnO_6 contenido en la celda cúbica, en cuyas aristas se encuentran los cationes más voluminosos La.

En las perovskitas ideales, cuando los iones están en contacto, la distancia B-O es $a/2$, siendo a el parámetro de red y la distancia A-O es $\sqrt{2}a/2$, sin embargo, aunque suelen presentar esa estructura cubica a altas temperaturas, los compuestos sufren transiciones estructurales que reducen su simetría por debajo de una cierta temperatura. Para la perovskita de las que nos ocupamos en este trabajo, aparecen 3 distorsiones fundamentales[8]:

- ❖ Desplazamientos de los cationes de su posición de equilibrio.
- ❖ Distorsión de los octaedros BO_6 debido al efecto Jahn-Teller.
- ❖ Giro cooperativo de los octaedros BO_6 debido a un tamaño demasiado pequeño del catión A. Esta distorsión es muy importante a la hora de determinar el grupo espacial de simetría al que pertenece la perovskita; cuando un octaedro gira, causa el giro del resto de octaedros, por lo que todas

las combinaciones de giros posibles dan lugar a una cantidad de grupos espaciales.

Un requisito indispensable para que se pueda formar la estructura perovskita es que el catión B pueda soportar una coordinación octaédrica y el catión A una coordinación dodecaédrica, esto establece unos límites inferiores para los radios de A y B. Si $r_A < 0.90 \text{ \AA}$, este catión no puede acomodar 12 vecinos y aparece una estructura competitiva donde A y B tienen coordinación 6; por otro lado, si $r_B < 0.51 \text{ \AA}$, la distancia B-O no alcanza su estabilidad en coordinación octaédrica, por lo que estabiliza en una coordinación menor. Goldschmidt [9] caracterizó los límites de tolerancia de la estructura al tamaño de cationes a través de la siguiente expresión:

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \quad (1.1)$$

Donde t es conocido como el factor de tolerancia y r_A , r_B y r_O son los radios de los respectivos iones. La estructura cúbica ideal presenta un $t = 1$ y la estructura perovskita está presente en un rango $0.75 < t < 1$, así:

- Cuando $t < 1$ produce una compresión de los enlaces B-O, a la vez que los enlaces A-O se estiran, la estructura alivia esa tensión a través de un giro cooperativo de los octaedros BO_6 y, según el eje de la celda cúbica primitiva alrededor del cual se produce el giro de los octaedros, resulta un tipo de grupo espacial de simetría.
- Cuando $0.9 < t < 1$ el giro de los octaedros se produce alrededor del eje [111], dando lugar a una estructura romboédrica $R 3c$ como la que se muestra en la figura 2.
- Cuando $0.75 < t < 0.9$ el giro cooperativo de los octaedros tiene lugar alrededor del eje [110], lo que hace que se optimicen las distancias de enlace A-O, se reduzca el ángulo de enlace B-O-B y se produzca un alargamiento de la celda unitaria, dando lugar a una estructura ortorrómbica con grupo espacial de

simetría Pbnm, que es el caso del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ de este trabajo, que se observa en la figura 1.3.

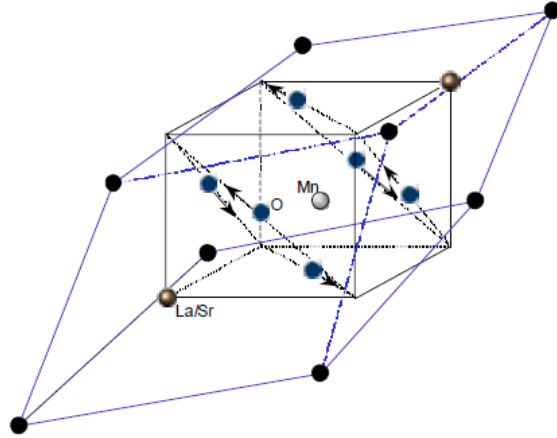


Figura 1.2. Representación de la celda unitaria romboédrica R 3c para el caso $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. Las flechas representan los desplazamientos de los aniones O^{2-} [1]

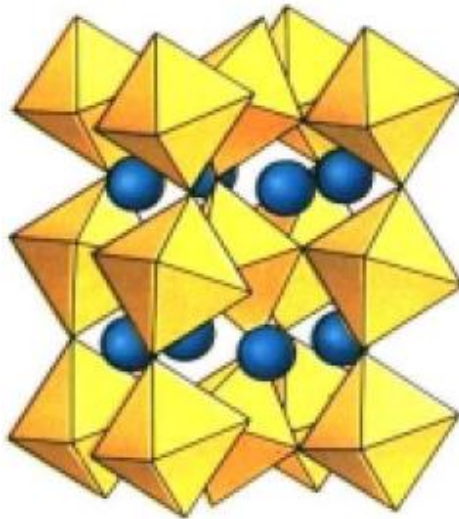


Figura 1.3 Estructura ortorrómbica de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ [1].

1.2. Métodos de Síntesis de Manganitas.

El método de síntesis desempeña un papel importante en las características finales del material obtenido. Existen variedad de métodos de síntesis de polvos cerámicos, todos con ventajas y desventajas, por lo que la selección de un método en particular depende de los requerimientos finales del material a obtener.

El método tradicional para la síntesis del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ es el de reacción en estado sólido y en los últimos tiempos ha sido usado el método sol-gel; resultados de estas síntesis son reportados por A. Ezaami y colaboradores[10] y F. Ayadi y colaboradores[11].

Con el fin de comparar la influencia del método de síntesis en el producto final, en esta investigación se usaron dos métodos de síntesis, que han sido ampliamente usados por los investigadores del grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca, los métodos precipitación controlada y combustión. Ambos métodos posibilitan un control sobre el tamaño de partículas, buena reproducibilidad y además de eso, se ajustan a los equipos y materiales disponibles dentro del laboratorio de CYTEMAC[12]. A continuación se da una descripción general de ambos métodos.

1.2.1. Método precipitación controlada.

El proceso general se basa en las reacciones que ocurren en soluciones acuosas (sal disuelta en solvente). Tales soluciones contienen los precursores (sales) elegidos en las cantidades estequiométricas preestablecidas. A la solución se le adiciona controladamente un agente precipitante (disolución básica) hasta que la solución se satura. Aunque actualmente se sigue investigando los fenómenos fisicoquímicos del proceso, se considera que este consta de tres etapas[6]:

En la primera etapa se producen complejos mediante la adición del agente precipitante a la solución precursora. En la segunda etapa se favorece la transformación de fase de los compuestos intermedios y se forman nuevas fases. En

la última etapa, mediante un tratamiento térmico adecuado se completa la transformación al sistema de interés.

En la síntesis, la formación de complejos intermedios inestables se controla con la información que arroja la curva de *valoración potenciométrica* del sistema, que además garantiza la reproducibilidad de los resultados. La valoración potenciométrica es la información que se determina a partir de un gráfico de volumen de base adicionada vs pH de solución; en ella se detectan dos puntos (o pHs) de interés:

- ✓ pH de saturación. Este pH determina el punto (vol. de base adicionada) en el que la precipitación termina.
- ✓ pH de equivalencia. Determina el punto en el que la cantidad de base adicionada corresponde a la cantidad estequiométrica de ácido que existe en la solución. Este punto se ubica de manera exacta utilizando la variación de la pendiente de la curva $\frac{d(pH)}{dV}$.

En la figura 1.4 se muestra una gráfica de la valoración potenciométrica registrando las zonas de interés[13]:

- ✓ Zona 1: En esta zona ocurre inicialmente un incremento leve del pH debido a la adición de la base precipitante (NH_4OH) y se da la neutralización de las especies químicas ácidas que hay en la solución.
- ✓ Zona 2: Hay un alto consumo de OH^- suministrado por la base precipitante (NH_4OH). En esta zona se presenta principalmente la formación de especies polinucleares como resultado del desarrollo de la condensación que experimentan las especies hidrolizadas. Las especies polinucleares que se han formado empiezan a interactuar y a formarse embriones de la fase sólida que no se disuelven.

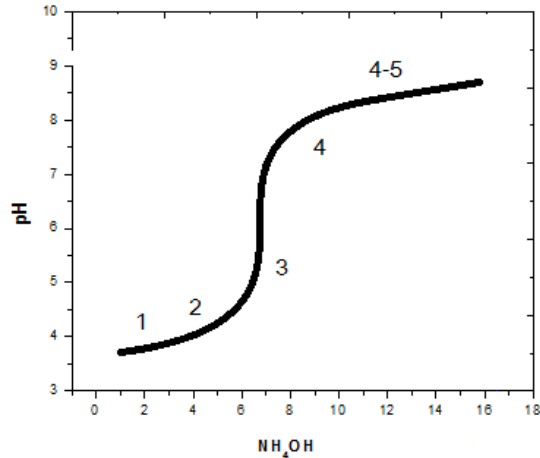


Figura 1.4 Curva de valoración potenciométrica: (1) Incremento del pH. (2) Formación de embriones. (3) Núcleos como unidad de crecimiento. (4) Partículas primarias. (5) Partículas secundarias.

- ✓ Zona 3: Ocurre un incremento abrupto del pH. En esta región la formación de los complejos, y por lo tanto de los núcleos de fase sólida, debe disminuir notablemente; la redisolución de las partículas es el proceso importante.
- ✓ Zona 4-5: Se presenta poca variación del pH, corresponde a la saturación del sistema. La base está débilmente ionizada y la formación de aglomerados es el fenómeno importante.

El método de precipitación controlada produce, en comparación con el de estado sólido, partículas finamente divididas y con morfología controlable[12].

1.2.2. Método Combustión.

Este método, desarrollado por Patil y colaboradores[14], se basa en una reacción de combustión auto-sostenida entre un combustible y un oxidante, normalmente un precursor metálico en forma de nitrato.

Cada uno de los reactivos se disuelven, se mezclan y se adiciona el combustible. La solución se precalienta a temperaturas moderadas (150-200°C), causando la evaporación de la fase acuosa hasta formar una resina, momento en el que la solución se auto enciende, aumentando la temperatura de manera muy rápida.

Posteriormente los polvos se someten a tratamiento térmico previamente estipulado, obteniéndose polvos finos con alto grado de cristalinidad y con la composición deseada.

La síntesis por combustión en solución es un proceso integral donde los óxidos deseados nuclean y crecen a partir del residuo de combustión. Patil[14] describe la solución en combustión como una reacción redox donde la gran exotermicidad de la reacción se atribuye a la oxidación, debido al oxígeno atmosférico de los grupos COO^- , N_2H_3^- , N_2H_5^+ o N_2H_4 presentes en los precursores, para formar CO_2 , H_2O y N_2 [15].

El método combustión ofrece como ventajas que es un proceso simple y rápido que utiliza equipos sencillos, además de que la composición estructural, homogeneidad y estequiometría de los productos finales puede ser controlada e involucra bajos costos de preparación, en comparación con el método cerámico convencional.

1.3. Caracterización estructural

Para evidenciar la obtención de la fase cristalina, es necesario someter las muestras a caracterización estructural. En este trabajo se usó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y difracción de rayos X.

1.3.1. Espectroscopia de FT-IR

La espectroscopia FT-IR es una técnica ampliamente utilizada para determinar las estructuras de moléculas según su vibración molecular, resultado de absorción de radiación infrarroja. El espectro vibracional de una molécula es único, por lo tanto es una característica de dicha molécula, es por eso que el espectro IR es usado como "huella dactilar" en la identificación de muestras.

Con el objetivo de determinar los grupos funcionales presentes en las muestras sintetizadas en esta investigación, se elaboraron unas pastillas conformadas por el compuesto a analizar y KBr (compuesto ópticamente transparente al IR). La mezcla

molida se distribuyó en el interior de un troquel y se prensó para obtener la pastilla, que se expuso a la radiación infrarroja con un barrido entre 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} en el espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR. Estas medidas fueron realizadas en la Universidad del Cauca, en el laboratorio de química dirigido por el Dr. Fernando Hernández.

Para el análisis de los diferentes espectros se compararon con los reportados en la literatura y en bibliografía especializada¹. Como ejemplo, en la figura 1.5 se presenta el espectro FT-IR de la muestra $\text{La}_{0.73}\text{Sr}_{0.27}\text{MnO}_3$ reportado por Soleymani y colaboradores en [16]

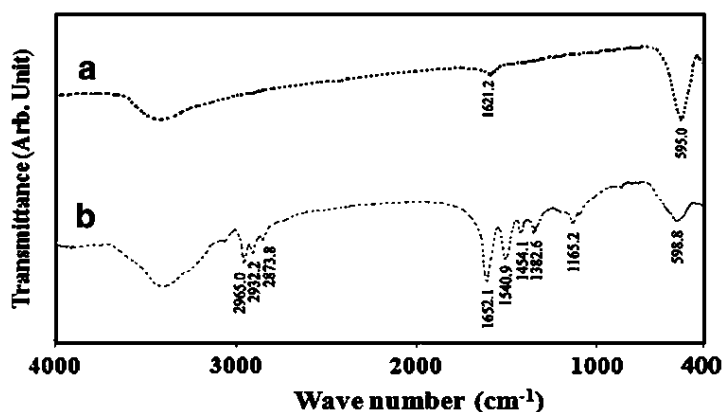


Figura 1.5. Espectro FT-IR de la muestra $\text{La}_{0.73}\text{Sr}_{0.27}\text{MnO}_3$ reportado por Soleymani en [16]. a) Muestra pura de LSMO b) PNIPAAm-co-AAm en nanopartículas de LSMO.

1.3.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica versátil que da información detallada acerca de la composición química y estructura cristalográfica de materiales. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la sustancia en estudio, lo que, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que pueden interpretarse según la ubicación de los átomos en el material. El fenómeno es fácilmente entendido con base en la ley de Bragg:

¹ Los artículos utilizados en cada caso se referencian en el capítulo III. Como bibliografía se acudió al libro *Infrared and Raman spectre of inorganic and coordination compounds* de Kazuo Nakamoto

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad n = 1,2,3 \dots \quad (1.2.)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina, y θ es el ángulo entre el haz incidente y la normal al plano de reflexión. Como la distancia interplanar es característica de cada red, esto permite identificar la fase y estructura cristalina, así como la composición atómica[12].

Las muestras obtenidas en esta investigación fueron caracterizadas usando el difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance con una radiación K α de Cu en un rango 2θ : 20-60° del Instituto Interdisciplinario de la Ciencia, de la Universidad del Quindío dirigido por la Dra. Liliana Tirado.

Para el análisis de los difractogramas se utilizó la base de datos del software Crystallographica Search Match[17]. Los patrones de difracción de referencia corresponden al PDF 96-153-3317 y se presentan en la figura 1.6.

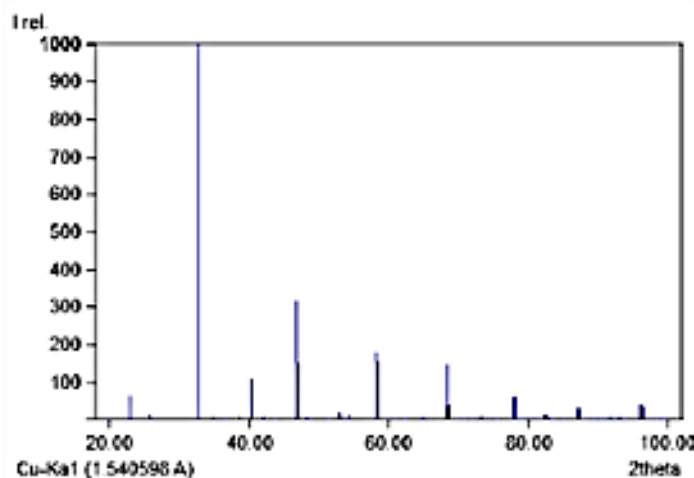


Figura 1.6. Difractograma de referencia de $\text{La}_{0.667}\text{Ca}_{0.291375}\text{Ba}_{0.041625}\text{MnO}_3$ de la base de datos del software Crystallographica Search Match[17]. PDF 96-153-3317

1.4. Caracterización morfológica.

Las propiedades de un material están fuertemente ligadas con el tamaño y la forma de las partículas constituyentes, así como con la uniformidad de ambos parámetros,

además, se sabe que tanto el pH de solución como la temperatura de calcinación influyen en ambos parámetros, por lo que es de interés hacer la respectiva caracterización morfológica.

1.4.1. Microscopía electrónica.

La Microscopía electrónica utiliza un haz de electrones para formar imágenes de objetos. Esta técnica permite estudiar la microestructura de pequeñas partículas, además de ofrecer una rápida información de la morfología de los elementos que componen la muestra. En particular, la microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar sobre una muestra un fino haz de electrones acelerado con energías de excitación desde 0.1 kV hasta 30 kV. El haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido que obedece a una trayectoria de líneas paralelas, la interacción del haz de electrones con la muestra produce diversas señales que son recibidas por distintos detectores, los cuales permiten la observación del material.

Con la incorporación del detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido, se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos que estén presentes en una muestra. A este análisis se le denomina espectroscopía en energía, EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy).

Cuando se usa el sistema dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes de dicho sistema dispersante a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. Así, la señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos, relacionada con la energía del fotón incidente. De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional de la misma área.

A las muestras obtenidas en esta investigación se les realizó análisis por microscopía electrónica de barrido en un equipo SEM Carl Zeiss EVO MA10. Las muestras se recubrieron con oro en un metalizador sputter Quorum; las observaciones se

realizaron en alto vacío empleando un detector de electrones secundarios (SE) y uno de electrones retrodispersados BSD. Además de eso, se utilizó el detector EDS OXFORD de silicio analítico ADD de estado sólido con ventana SATW para detección de elementos desde Be-Pu.

1.5. Respuesta magnética.

Para evaluar la respuesta magnética de los materiales existen diferentes técnicas analíticas, siendo las más utilizadas la medida de magnetización vs campo magnético externo aplicado (histéresis magnética), la medida de magnetización vs temperatura y la medida de susceptibilidad magnética vs temperatura. Para el análisis de estas técnicas se utilizan algunos conceptos.

1.5.1. Susceptibilidad magnética, χ

El comportamiento magnético de una sustancia se determina midiendo su magnetización (M) en el seno de un campo magnético (H), por lo tanto la susceptibilidad magnética se puede definir como el grado de magnetización que adquiere un material al ser sometido a un campo magnético. La susceptibilidad magnética se representa por el símbolo χ :

$$M = \chi H \quad (1.3)$$

El valor de la susceptibilidad puede ser positivo, si la magnetización refuerza el campo, o negativo, si se opone al campo. Los materiales paramagnéticos se caracterizan por tener un momento magnético neto que tiende a alinearse con el campo magnético externo, por lo que la susceptibilidad es positiva. Sin embargo, en ausencia de campo magnético y para $T > 0$ los espines apuntan en direcciones aleatorias de manera que sus contribuciones individuales se anulan (aleatoriedad térmica), dando como resultado una magnetización nula. Este comportamiento se resume en la Ley de Curie

$$\chi = \frac{c}{T} \quad c = \text{constante} \quad (1.4)$$

Aunque una mejor aproximación al comportamiento real de muchos materiales se obtiene a partir de la ecuación de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{c}{T - \theta} \quad \theta = \text{constante} \quad (1.5)$$

El caso de $\theta = 0$ corresponde a la situación cuando ley de Curie-Weiss es igual a la ley de Curie. Un θ diferente de 0 indica que hay una interacción entre momentos magnéticos vecinos y el material es únicamente paramagnético arriba de cierta temperatura de transición. Si θ es positivo, el material es ferromagnético debajo de la temperatura de transición (T_c). Si θ es negativo, el material es antiferromagnético debajo de la temperatura de transición (Temperatura de Neel, T_N), sin embargo, el valor de θ no está relacionado con esta temperatura. Debemos notar que esta ecuación es únicamente válida para materiales en estado paramagnético.

Para el caso de los materiales ferromagnéticos, los espines tienden a orientarse paralelamente, reforzándose entre sí y dando origen a momentos magnéticos intensos, por lo que el valor de la susceptibilidad es positivo y mayor que el de los paramagnéticos. Este comportamiento lo presentan sustancias con electrones desapareados en orbitales d y f que se acoplan con electrones desapareados de orbitales semejantes de átomos vecinos. La temperatura tiende a desordenar los espines, de forma que por encima de una temperatura, conocida como temperatura de Curie (T_c), el efecto cooperativo de los espines desaparece y el comportamiento del material es el típico de un paramagnético.

1.5.2. Histéresis magnética

La palabra histéresis significa remanencia, en este caso al someter un material ferromagnético a la acción de un campo magnético externo los espines electrónicos se acoplan dando como resultado una fuerte magnetización. Cuando el campo se

anula hay una cantidad de espines que se mantienen acoplados y la magnetización se mantiene, manifestándose un cierto nivel de inducción magnética, que recibe el nombre de magnetismo remanente.

En la figura 1.7 se presenta el aspecto de una curva de histéresis de un material ferromagnético, cuando es sometido a intensidades de campo magnético.

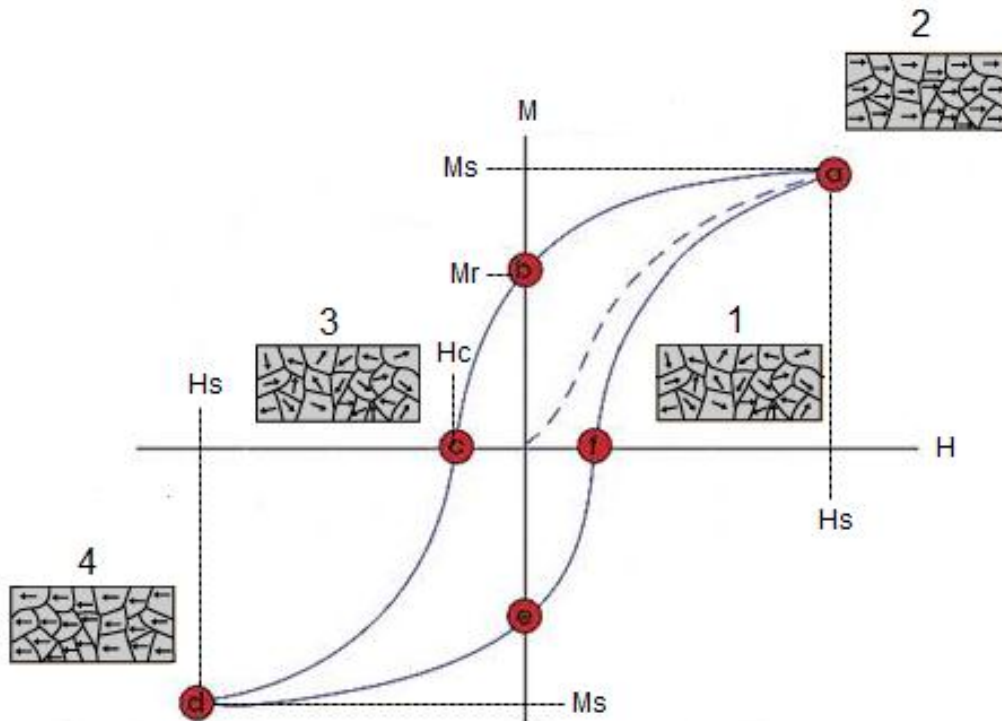


Figura 1.7. Curva de histéresis de materiales ferromagnéticos. Modificada de [18]

Como se observa, cuando el campo magnético externo es cero los dipolos del material están desalineados (1), dando una magnetización nula; al aumentar el campo los dipolos empiezan a orientarse en su dirección y el material tiene una magnetización neta. A un cierto valor del campo, conocido como campo de saturación (H_s) todos los dipolos se alinean (2), el material se satura y la magnetización llega a su valor máximo de saturación (M_s). Hasta ahí el comportamiento del material es similar al de los materiales paramagnéticos y anti ferromagnéticos. La diferencia se presenta cuando el campo magnético aplicado es

disminuido hasta cero, los materiales paramagnéticos y anti ferromagnéticos recorrerán el mismo camino que la curva de magnetización (recorrerá el camino inverso), en cambio en los materiales ferromagnéticos se evidenciará el comportamiento conocido como "memoria magnética": los dipolos conservarán una alineación preferente, haciendo que la disminución de la magnetización no acompañe la disminución del campo en la misma proporción que antes, hasta el punto que cuando el campo es nulo, el material mantendrá una cierta magnetización, conocida como magnetización remanente (M_r). Si se desea desmagnetizar totalmente el material será necesario invertir el sentido del campo magnético, al que se conoce como campo coercitivo (H_c), haciendo que se desalineen totalmente los dipolos (3). Finalmente, el ciclo se completará cuando este campo alcance su valor máximo, H_s , para saturar de nuevo el material[18].

1.5.3. Magnetómetro de muestra vibrante.

Esta técnica mide el momento magnético de una muestra cuando vibra en presencia de un campo magnético estático, con lo cual es posible determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. El principio de funcionamiento del VSM es la ley de Faraday, que establece que un campo magnético variable producirá un campo eléctrico. Para medir la imanación del material, se sitúa la muestra entre dos bobinas y se le hace vibrar con un movimiento armónico simple. A las muestras obtenidas en este trabajo de investigación se les realizó el análisis de la respuesta magnética en el sistema PPMS de Quantum design® en el cual se realizaron tres mediciones:

✓ Histéresis magnética

Se confirmó con la curva M vs H el estado ferromagnético de las muestras sintetizadas, aplicando un campo magnético de ± 20 kOe a temperatura de 200K, ambos valores se eligieron con base en reportes experimentales como el presentado en la figura 1.8, que presenta una gráfica M vs H para la saturación magnética del material de interés, es decir, la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ (ezaami y colaboradores)[10].

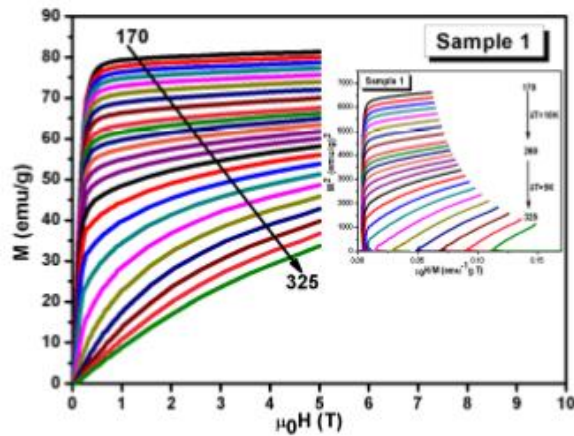


Figura 1.8. Isoterma M vs H a diferentes temperatura de muestras $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ reportadas en la literatura por Ezaami[10].

✓ Magnetización vs Temperatura

Con la curva M vs T de las muestras de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ obtenidas en este trabajo de investigación se determinó la temperatura de Curie, T_C , que es la temperatura a la cual un material ferromagnético sufre la transición de fase a paramagnético.

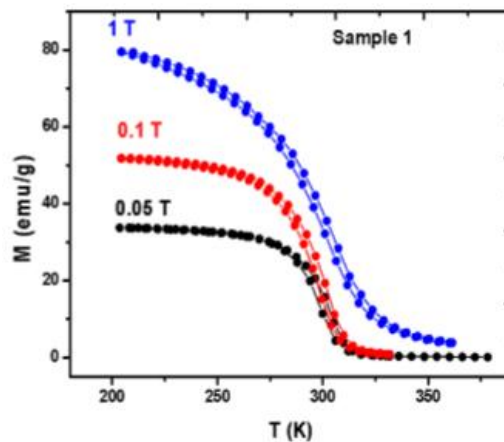


Figura 1.9. Curvas de magnetización vs temperatura de muestra $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ reportadas en la literatura por Ezaami [10].

Esta medida fue tomada aplicando un campo magnético de 1000 Oe en un rango de temperatura de 50K a 350K. En la figura 1.9 se muestra una gráfica M vs T de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ reportada en la literatura por Ezaami[10].

✓ Susceptibilidad magnética.

Esta medida fue tomada en un rango de temperatura de 150 K a 350 K sin campo magnético aplicado (14 Oe), con el fin de observar la transición de fase ferromagnética- paramagnética; además de eso fue posible encontrar varios parámetros y variables que se involucran dentro de la magnetización, tales como la constante de Curie, C , la constante de campo molecular, θ y el momento magnético efectivo experimental. En la figura 1.10 se muestra una gráfica del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura de la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ reportada en la literatura por Ezaami[10].

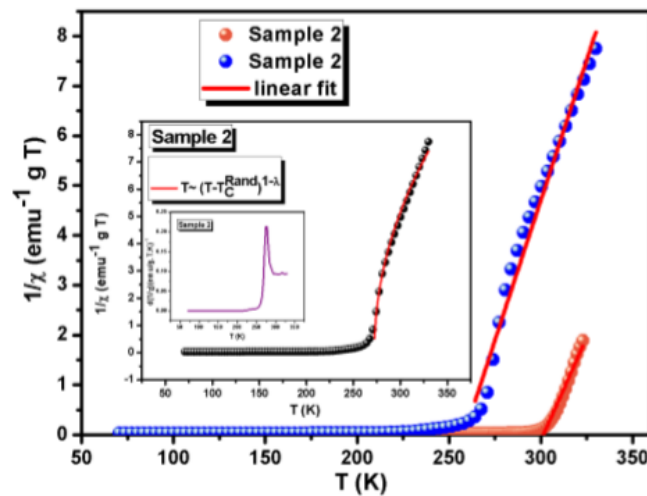


Figura 1.10. Gráfica de la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura de muestra $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ reportadas en la literatura por Ezaami[10].

CAPÍTULO II

Síntesis de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LCBM)

En este capítulo se presenta la descripción del proceso que se siguió para la obtención de polvos cerámicos de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$. Tal como se expresó en el capítulo I, se tomaron como métodos de síntesis precipitación controlada y combustión, además de eso, con el fin de comparar la influencia de los precursores en el producto final, se varió el precursor tanto para el manganeso como para el lantano; para el calcio y el bario se utilizaron precursores de naturaleza nitratos. La elección de la estequiometría, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$, se hizo teniendo en cuenta futuras investigaciones alrededor de la aplicación como materia prima en dispositivos de refrigeración magnética, de acuerdo con lo reportado en la literatura [10], [11].

En la tabla 2.1 se listan los precursores utilizados.

Tabla 2.1. Precursores utilizados para la síntesis de LCBM.

Nombre	Fórmula	Marca	Pureza
Acetato de manganeso	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma – Aldrich	99.8%
Cloruro de manganeso	MnCl_2	Sigma – Aldrich	99.8%
Nitrato de manganeso	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	AppliChem Panreac	98%
Nitrato hexahidratado de lantano	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	98%
Acetato hidratado de lantano	$\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma – Aldrich	99.8%
Nitrato tetrahidratado de calcio	$(\text{CaN}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	≥98%
Nitrato de Bario	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Baker Analyzed	99.8%

De acuerdo con la estequiometría, se determinó la cantidad de precursor necesaria para obtener 1 g de LCBM. Los cálculos correspondientes se muestran en el Anexo I y los respectivos resultados se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Cantidad (gramos) de precursores para la obtención de 1 g de LCBM.

Precursor		Método	
		Coprecipitación	Combustión
Lantano	Acetato 0,438 g	✓	-----
	Nitrato 1,3658 g	-----	✓
Calcio	Nitrato 0,2128 g	✓	✓
Bario	Nitrato 0,1178 g	✓	✓
Manganeso	Acetato 1,1044 g	✓	✓
	Cloruro 0,8918 g	✓	-----
	Nitrato 0,8064 g	-----	✓

Además de variar la naturaleza de los precursores empleados, se varió el pH de solución basándose en el proceso del método coprecipitación controlada, y se hizo un seguimiento con la temperatura de calcinación.

Antes de sintetizar se hizo como primera etapa, la prueba de disolubilidad para cada reactivo, que consistió en encontrar la mínima cantidad de solvente (agua o mezcla agua-ácido) que disuelve completamente la sal respectiva, así:

- Cloruro de manganeso en 5 mL de agua destilada.
- Acetato de manganeso en 7 mL de agua destilada.
- Nitrato de manganeso en 4 mL de agua destilada.
- Nitrato de bario en 5 mL de agua destilada.
- Nitrato de calcio en 2 mL de agua destilada.
- Acetato de lantano en una solución de agua destilada y ácido nítrico con relación 10:1 molar.
- Nitrato de lantano en 4 mL de agua destilada.

A continuación se presentan los procesos de obtención de los polvos cerámicos de LCBM, a partir de los dos métodos empleados.

2.1. Síntesis por el método de precipitación controlada.

Como ya se mencionó anteriormente, con el fin de comparar la influencia del pH en el producto final de los polvos de LCBM, esta síntesis se realizó variando los precursores de manganeso y de lantano, y utilizando nitratos para el calcio y el bario, tal como se explicita en la tabla 2.1. Debido a los detalles particulares durante la síntesis de cada muestra, a seguir se presenta el proceso realizado con los reactivos correspondientes.

✓ Muestra 1 y 2. Cloruro de manganeso, acetato de lantano.

Posterior a la disolución, se mezclan los precursores en continua agitación uno a uno en orden establecido (del más difícil de diluir al más fácil: acetato de lantano, nitrato de bario, nitrato de calcio y por último, Cloruro de manganeso) hasta obtener una solución translúcida.



(a) mL=9.5 pH=8,88



(b) mL=11.51 pH=9,11



(c) mL=13.5 pH=9,29



(d) mL=21 pH=9,52

Figura 2.1. Cambio de pH de solución vs adición de NH_4OH . Como se observa, a medida que se agrega la base precipitante hay un cambio de color en la solución.

Posteriormente, de acuerdo con lo expuesto en el ítem 1.2.1, se agrega lenta y controladamente la base precipitante (hidróxido de amonio, NH_4OH) a la solución, registrando los datos de pH vs mL de precipitante.

En la figura 2.1 se presentan fotografías del cambio de color debido a la adición de hidróxido de amonio. Se eligieron 4 fotografías que permiten observar el cambio de color de la mezcla a pH básico.

Los datos obtenidos son graficados y se presentan en la figura 2.2, a partir de la cual se determinan el pH de equivalencia y el pH de saturación del sistema.

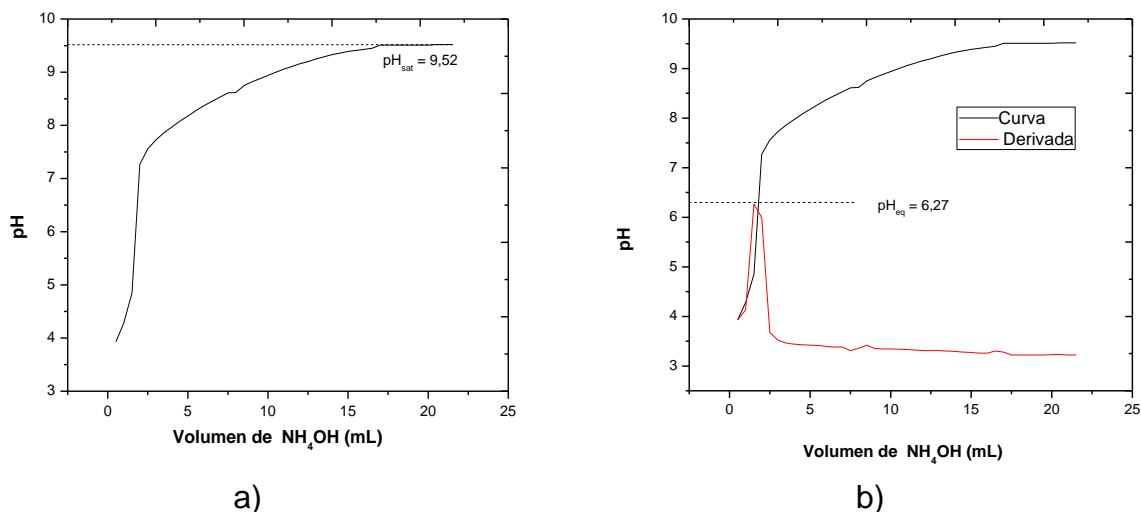


Figura 2.2. Curva de valoración potenciométrica, pH vs mL de NH_4OH . (a) pH de saturación ($\text{pH}_{\text{sat}} = 9.5$), (a) pH de equivalencia ($\text{pH}_{\text{eq}} = 6.3$)

Determinado el pH, la mezcla se llevó a una plancha a una temperatura de 120°C , hasta que secó completamente, tal como se observa en la Figura 2.3.



Figura 2.3. Muestras en plancha agitadora. De lado derecho la muestra a pH de saturación sin secar. De lado izquierdo la muestra a pH de equivalencia después de 22 h de envejecimiento.

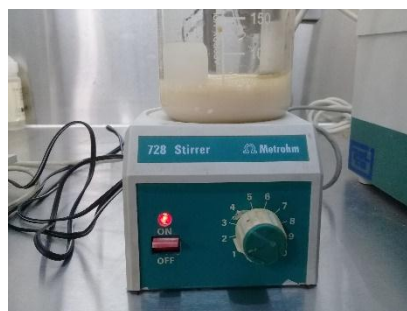
El producto obtenido a partir de ambos pH (dos muestras), se maceró con el fin de obtener polvos finos que, como etapa final, son sometidos a tratamiento térmico. En lo reportado por Ezaami[10], se obtuvieron muestras a 1200°C por 5 horas. Como se mencionó en el capítulo I, la elección de los parámetros para la síntesis depende de los requerimientos del producto final y de los recursos con los que se cuente, por lo que entre menos gasto de energía haya, la reproducibilidad del método será más factible, debido a esto, en este trabajo de investigación se eligió calcinar las muestras a 1200°C por 2 horas con una tasa de calentamiento de 3°C/min.

✓ **Muestra 3: Acetato de manganeso, nitrato de lantano.**

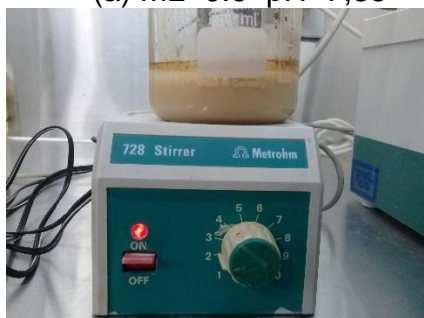
Con estos precursores, el orden de adición fue: nitrato de bario, acetato de manganeso, nitrato de lantano y por último, nitrato de calcio, en continua agitación hasta obtener la solución translúcida.



(a) mL=0.6 pH=7,85



(b) mL=2.4 pH=8,56



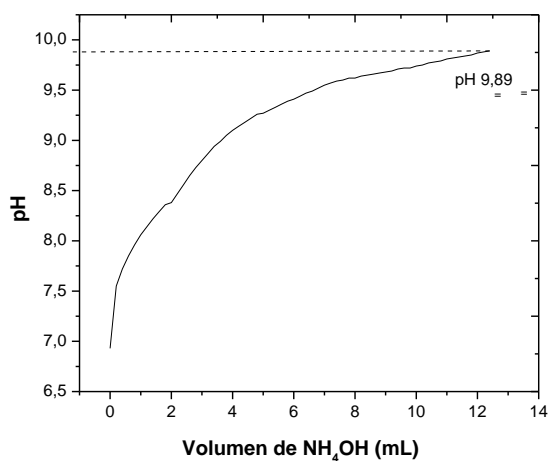
(c) mL=4.2 pH=9,14



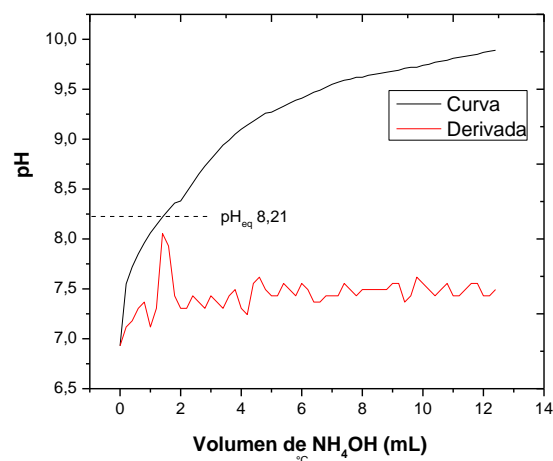
(d) mL=11,4 pH=9,89

Figura 2.4. Cambio de pH de solución vs adición de NH_4OH .

En la Figura 2.4 se muestran 4 fotografías que permiten observar el cambio de color de la mezcla a pH básico. Se registraron los datos de pH vs volumen (mL) de precipitante hasta alcanzar el pH de saturación que en este caso es de 9.9.



a)



b)

Figura 2.5. Curva de valoración potenciométrica, pH vs mL de NH_4OH . (a) pH de saturación ($\text{pH}_{\text{sat}} = 9.9$), (b) pH de equivalencia ($\text{pH}_{\text{eq}} = 8.21$)

En la figura 2.5 se presenta la curva de valoración respectiva, obteniéndose un pH de saturación igual a 9.9 y, a partir de la superposición de la derivada de la curva, se obtiene el valor de pH de equivalencia igual a 8.2.

Estas muestras se sometieron a calcinación a dos temperaturas: 1200°C por 2 horas y 900°C por 2 horas ambas con una tasa de calentamiento de 3°C/min, con el fin de conocer si es posible obtener polvos monofásicos a temperatura más baja que lo reportado por Ezaami[10].

En la figura 2.6 se muestra el esquema del método de precipitación controlada seguido para estas dos síntesis.

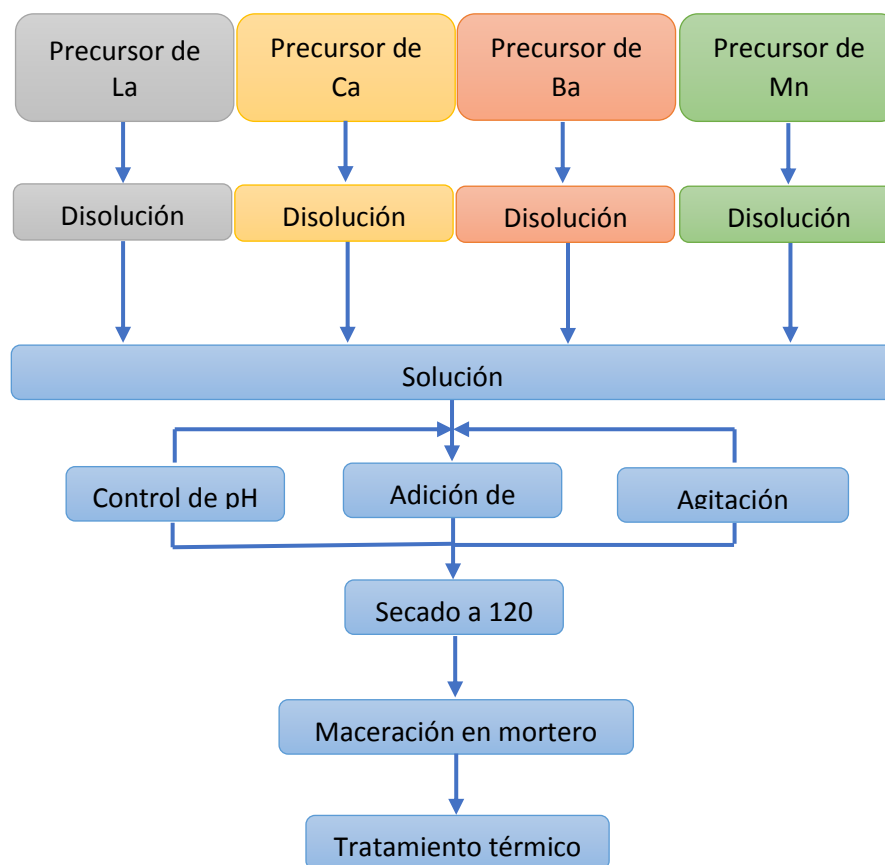


Figura 2.6. Diagrama de flujo del método precipitación controlada.

2.2. Síntesis por el método combustión en solución.

El proceso del método combustión en solución se detalla en el capítulo I. Una modificación seguida en todos los procesos desarrollados en el laboratorio de CYTEMAC es la adición de una base (hidróxido de amonio) a la mezcla de todos los reactivos hasta obtener un pH de saturación, generalmente elegido a partir de una curva de valoración potenciométrica, según lo descrito en el método de precipitación controlada, esto con el fin tener un control sobre la morfología y tamaño de las partículas, además de posibilitar una comparación directa entre los dos métodos en estudio.

En este método la elección del combustible es importante, entre las posibilidades están el tetraformato de triazina ($C_4H_{16}N_6O_2$), la hidrazida Maleica ($C_4H_4N_2O_2$), la carbohidrazida ($CO(N_2H_3)_2$), la sacarosa ($C_{14}O_{12}H_{20}$), la carbamida o más conocida como urea (CON_2H_4). Para este trabajo se eligió el ácido cítrico ($C_6H_8O_7H_2O$) de la marca CARLO ERBA Reagents. Además de eso, como se mencionó en el capítulo I, en principio, este método funciona muy bien con precursores nitratos dado su carácter oxidante y su baja temperatura de fundición. Por tal motivo para esta síntesis se utilizaron como precursores, nitratos y, con el fin de comparar resultados con los obtenidos por coprecipitación, se utilizó el acetato de manganeso en una de las muestras sintetizadas.

✓ Síntesis con nitratos.

El proceso experimental de esta síntesis empieza con el cálculo de la cantidad de ácido cítrico con que se trabajará. Para ello, se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$\sum[(Coef. de elem. reductores)(valencia)] + \sum[(Coef. de elem oxidantes)(valencia)] = 0 \quad (2.1)$$

La proporción molar oxidante/combustible ($f = o/c$) requerida para una mezcla estequiométrica se determina sumando el total de valencias que se oxidan y se reducen en el oxidante, y se divide entre la suma de valencias que se oxidan. El

oxígeno se considera como el único elemento oxidante; el carbono, el hidrogeno y los cationes metálicos son elementos que se reducen, mientras que el nitrógeno es neutro[15].

$$f = \frac{\text{Cantidad de nitratos}}{(-1)\text{Cantidad de combustibles}} \quad (2.2.)$$

Una mezcla es estequiométrica cuando f es igual a 1; es deficiente en combustible cuando $f > 1$ y es rica en combustible cuando $f < 1$.

Para el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ se calcula primero la valencia de los reactivos que contienen los cationes de interés y del combustible a utilizar, que en este caso es el ácido cítrico:

- ✓ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{La}^{+3}(\text{NO}^{-2}_3)_3 = [1 \times (+3)] + [9 \times (-2)] = -15$
- ✓ $(\text{CaN}_2\text{O}_6) \rightarrow \text{Ca}^{+2}\text{N}_2\text{O}^{-2}_6 = [1 \times (+2)] + [6 \times (-2)] = -10$
- ✓ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ba}^{+2}(\text{NO}^{-2}_3)_2 = [1 \times (+2)] + [6 \times (-2)] = -10$
- ✓ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Mn}^{+2}(\text{NO}^{-2}_3)_2 = [1 \times (+2)] + [6 \times (-2)] = -10$
- ✓ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \rightarrow \text{C}^{+1}_6\text{H}_8^{+1}\text{O}^{-2}_7 \quad \text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2} = [6 \times (+4)] + [8 \times (+1)] + [7 \times (-2)] = 18$

Se multiplica la cantidad estequiométrica del catión metálico por la respectiva valencia del nitrato, y se divide por x veces la valencia del ácido cítrico. Por ejemplo, de la fórmula estequiométrica, se requiere de 0.7 moles de La para obtener 1 mol de LCBM, y de acuerdo con los cálculos anteriores, la valencia del precursor de La es -15, por tanto, el primer término en la sumatoria del numerador en la ecuación 2.2 será $0.7 \times (-15)$. Igual para los demás elementos de la LCBM:

$$\frac{[0.7 \times (-15)] + [0.2 \times (-10)] + [0.1 \times (-10)] + [1 \times (-10)]}{(-1) \times 18x} = 1$$

$$x = 1,30 \text{ mol}$$

Siendo x la cantidad molar de ácido cítrico que se necesita para obtener 1 mol de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$.



Figura 2.7. Solución translúcida inicial

Calculada la cantidad de combustible necesaria se procede a obtener una solución translúcida disolviendo separadamente cada nitrato en la cantidad de solvente ya establecido; para el ácido cítrico se utilizaron 5 mL de agua destilada. Seguido a eso, en continua agitación se mezclan en la solución de ácido cítrico los precursores uno a uno, en el orden establecido (del más difícil de diluir al más fácil: nitrato de bario, nitrato de manganeso, nitrato de lantano y por último, nitrato de calcio) hasta obtener la solución translúcida de la

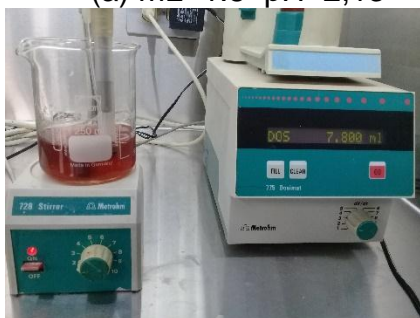
figura 2.7. Posteriormente, como ya se mencionó, se agrega lenta y controladamente la base precipitante (hidróxido de amonio, NH_4OH), registrando los datos de pH vs volumen (mL) de precipitante. Como se puede observar en la Figura 2.8, a medida que se agrega precipitante la mezcla sufre un cambio de color.



(a) mL=1.8 pH=2,13



(b) mL=7 pH=8,77



(c) mL=7.8 pH=8,96



(d) mL=16 pH=9,75

Figura 2.8. Cambio de pH de solución vs adición de NH_4OH . Como se observa, a medida que se agrega la base precipitante hay un cambio de color en la solución.

Luego, con los datos de pH vs volumen (mL) de base precipitante se construye la gráfica correspondiente, a partir de la cual se determina el pH de equivalencia y el pH de saturación del sistema, tal como se observa en la figura 2.9.

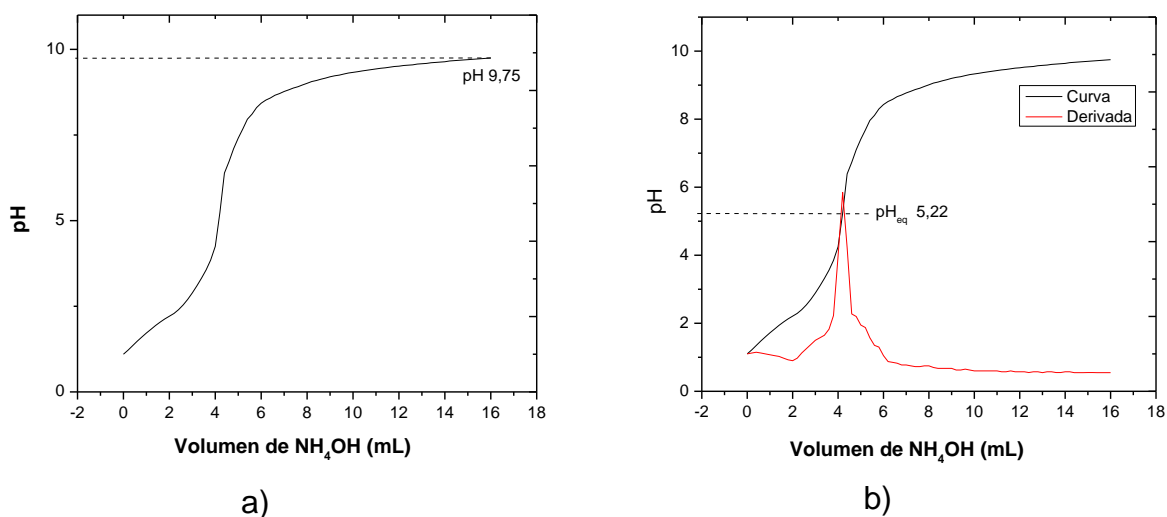


Figura 2.9. Curva de valoración potenciométrica, pH vs mL de NH_4OH . (a) pH de saturación ($\text{pH}_{\text{sat}} = 9.75$), (b) pH de equivalencia ($\text{pH}_{\text{eq}} = 5.20$)

Posteriormente las mezclas son llevadas a una plancha a una temperatura de 170°C (Figura 2.10.a), con el fin eliminar el exceso de solvente hasta formar la resina característica del método (Figura 2.10. b).

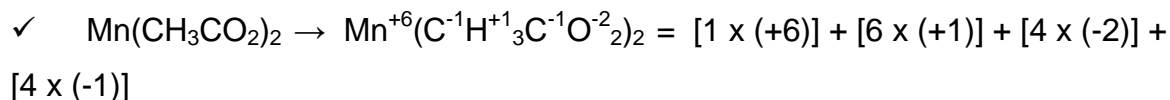


Figura 2.10. Muestra a pH de saturación en plancha agitadora. (a) Muestra a 170°C (b) Resina formada después de 40 minutos en la plancha.

Luego de eso la muestra es llevada a un horno hasta 600°C por dos horas con el fin de propiciar la combustión y la eliminación de material orgánico. La ceniza obtenida se macera con el fin de obtener polvos que, como etapa final, son sometidos a tratamiento térmico. Para este caso la muestra llevada a pH de saturación se calcinó a varias temperaturas (800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C) con el fin de analizar la evolución de la formación de la fase cristalina y la muestra a pH de equivalencia se calcinó a 1100°C, todas las muestras por 2 horas.

✓ **Síntesis con acetato de manganeso.**

Con el fin de comparar los dos métodos de síntesis utilizados en este trabajo de grado, se sintetizó por combustión una muestra utilizando acetato como precursor de manganeso (utilizado en la síntesis por precipitación controlada). Con el cambio en la naturaleza del precursor, es necesario volver a calcular la cantidad de combustible para la síntesis. Para ello se realizó el mismo procedimiento anterior, modificando solamente la valencia del acetato de manganeso:

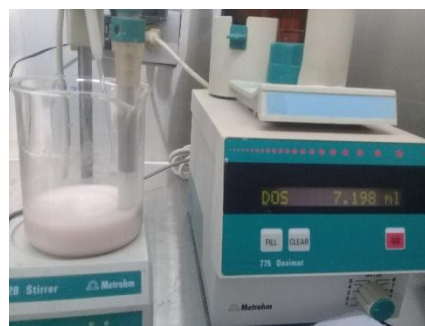


Repitiendo los cálculos se obtiene $x = 0,14$, que corresponde a la cantidad molar de ácido cítrico requerida para obtener 1 mol de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$.

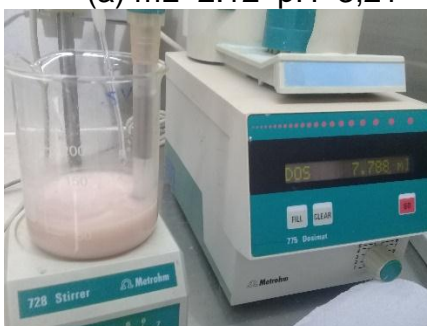
Posteriormente, se agrega lenta y controladamente la base precipitante (hidróxido de amonio, NH_4OH) a la solución registrando los datos de pH vs mL de precipitante hasta llevar la muestra a saturación (pH=8,57), como se puede observar en la Figura 2.11 que a medida que se agrega precipitante la mezcla sufre un cambio de color.



(a) mL=2.12 pH=3,21



(b) mL=7,198 pH=8,22



(c) mL=7.788 pH=8,48



(d) mL=8,022 pH=8,57

Figura 2.11. Cambio de pH de solución vs adición de NH_4OH . Como se observa, a medida que se agrega la base precipitante hay un cambio de color en la solución.

Siguiendo con el proceso, la mezcla es llevada a una plancha a una temperatura de 170°C , con el fin eliminar el exceso de solvente y que se forme la resina (Figura 2.12.), luego de eso la muestra es llevada al horno hasta 600°C por dos horas.



Figura 2.12. Resina formada después de 20 minutos en la plancha.

La ceniza obtenida al sacar la muestra del horno se macera con el fin de obtener polvos que, como etapa final, sean sometidos a tratamiento térmico. Para este caso

la muestra se calcinó a 1200°C por dos horas. En la figura 2.13. se muestra el esquema del método de combustión por solución.

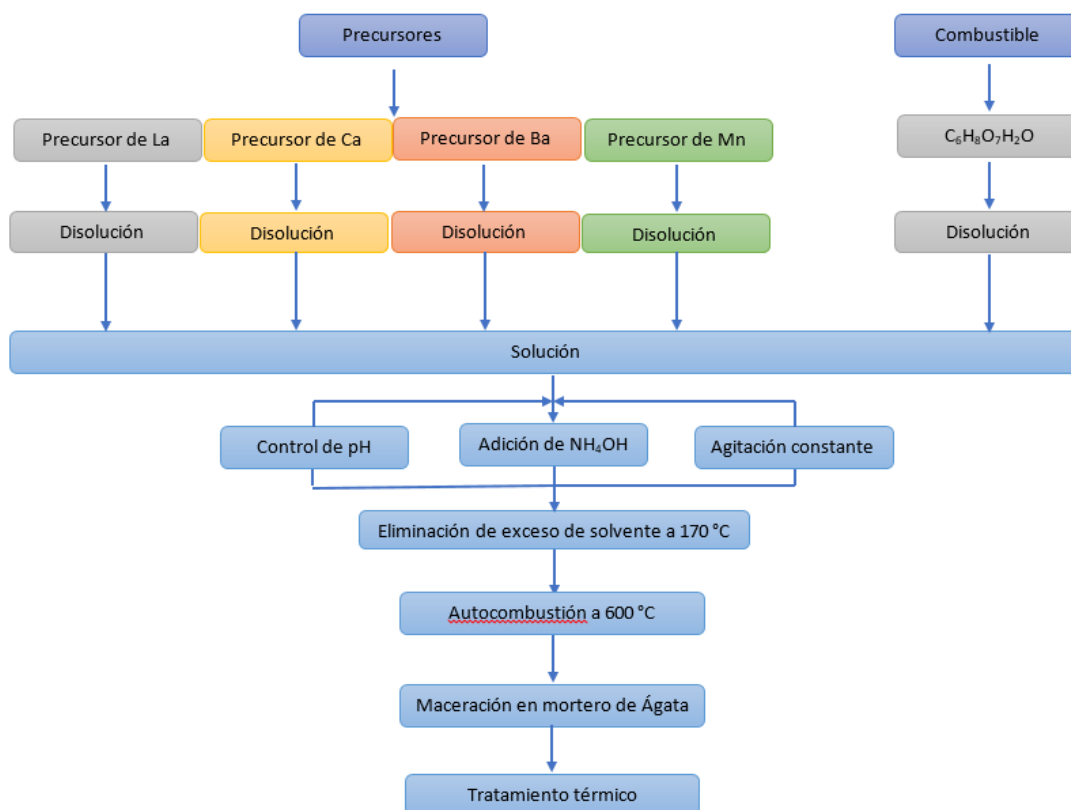


Figura 2.13. Diagrama de flujo del método de combustión en solución.

Para finalizar el capítulo de la metodología experimental, en la figura 2.14. se presenta un resumen de las muestras sintetizadas que se caracterizaron y cuyo análisis se presenta en el siguiente capítulo.

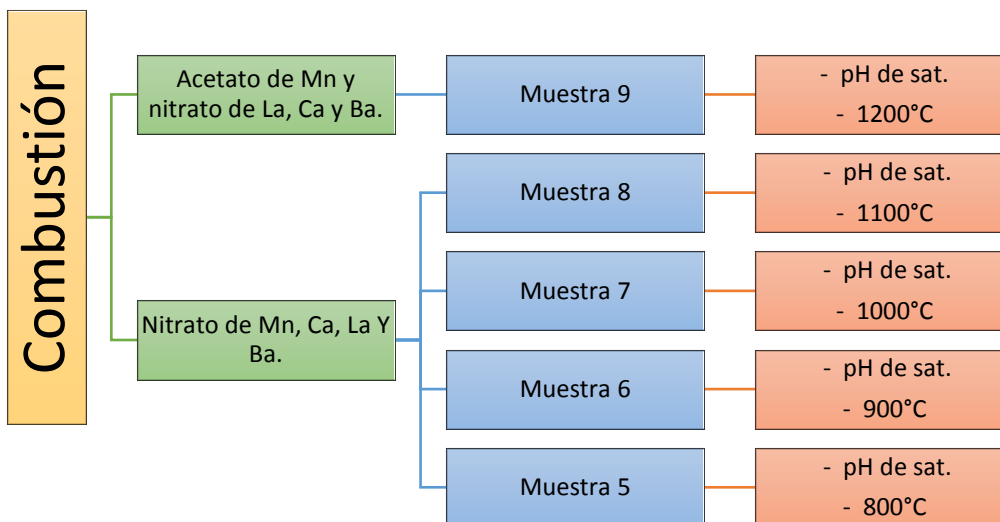
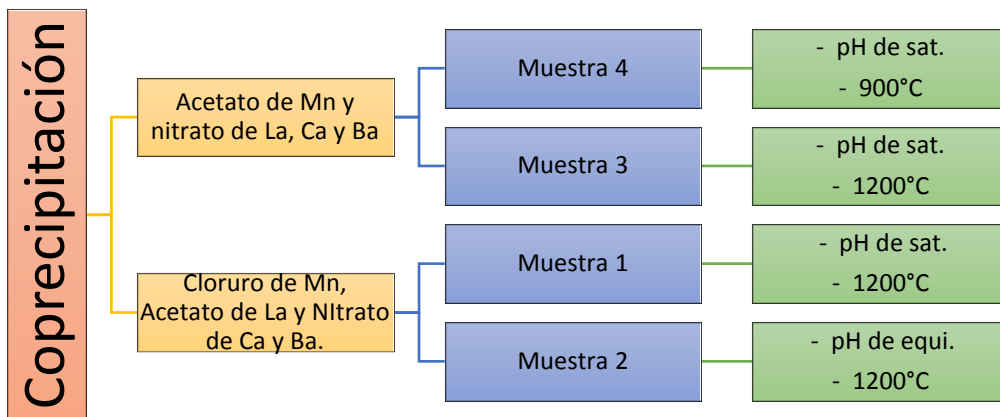


Figura 2.14. Resumen del capítulo de la metodología experimental.

CAPÍTULO III.

**Caracterización Estructural, Morfológica y
Magnética de Polvos Cerámicos de
 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LCBM).**

En este capítulo se presentan los diferentes resultados de las caracterizaciones (estructural, morfológica y magnética) de los polvos cerámicos de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LCBM) obtenidos tal como se describió en el capítulo II.

Los análisis permitieron comparar la eficiencia de los dos métodos de síntesis utilizados en esta investigación, la influencia de los precursores, de los pH manejados (saturación y equivalencia) y de la temperatura de calcinación para la obtención de polvos monofásicos, todo con el fin de estructurar la metodología más adecuada para la obtención de polvos cerámicos de LCBM.

Como se mencionó en el capítulo I, con el fin de observar los grupos funcionales presentes, comprobar la obtención de fase deseada y el grado de pureza, se realizó la caracterización estructural (FT-IR y DRX), para observar el tamaño y forma de las partículas constituyentes se efectuó la caracterización morfológica (SEM) y para evaluar la respuesta magnética del material se lo sometió a un campo magnético externo para así obtener medidas de magnetización vs temperatura, histéresis magnética y susceptibilidad magnética vs temperatura.

3.1. Muestras obtenidas por el método Coprecipitación.

Por el método coprecipitación se obtuvieron cuatro muestras que fueron comparadas con el fin de analizar y concluir sobre el efecto de cada parámetro de síntesis de interés en la investigación, es decir los precursores de Mn y La, el pH de solución y la temperatura de calcinación.

- ✓ **Muestra 1:** Precursores Cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de saturación. Temperatura de calcinación de 1200 °C por 2h.
- ✓ **Muestra 2:** Precursores Cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de equivalencia. Temperatura de calcinación de 1200 °C por 2h.

✓ **Muestra 3:** Precursores acetato de manganeso, nitrato de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de saturación. Temperatura de calcinación de 1200 °C por 2h.

✓ **Muestra 4:** Precursores acetato de manganeso, nitrato de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de saturación. Temperatura de calcinación de 900°C por 2h.

En la tabla 3.1 se especifica las muestras utilizadas en cada tipo de comparación.

Tabla 3.1. Muestras utilizadas en las diferentes comparaciones.

Muestra	M1	M2	M3	M4
Efecto del pH	X	X		
Efecto del precursor de Mn / La	X		X	
Efecto de la Temperatura de calcinación			X	X

3.1.1 Efecto del pH.

De acuerdo con la tabla 3.1, las muestras a comparar para concluir sobre el efecto del pH son Muestra 1 (a pH de saturación) y Muestra 2 (a pH de equivalencia). En la figura 3.1. se presentan los espectros FT-IR de las muestras con el respectivo análisis; la figura 3.1a para la muestra 2 y la figura 3.1b para la muestra 1. En el espectro se pueden identificar cuatro zonas relevantes que contienen bandas de interés:

- La banda ancha en la región de los 3400 cm^{-1} (**Z1**) está relacionada con modos vibracionales de tensión del grupo O-H el cual está asociado a moléculas de agua coordinadas con los iones metálicos, y a modos de vibración de La(OH).
- La región entre 3200 y 2500 cm^{-1} (**Z2**) se asigna a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los grupos C-H, presentes en los precursores de naturaleza acetato.
- En la región comprendida entre 800 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} (**Z3**) las bandas observadas están relacionadas a los modos de vibración de distintas moléculas que

son residuos de compuestos orgánicos intermediarios no descompuestos a la respectiva temperatura de calcinación.

- En la región (**Z4**) que está entre 400 cm^{-1} y 800 cm^{-1} aparecen las bandas características de los modos vibracionales de los enlaces metal-oxígeno que son los de interés en este trabajo.

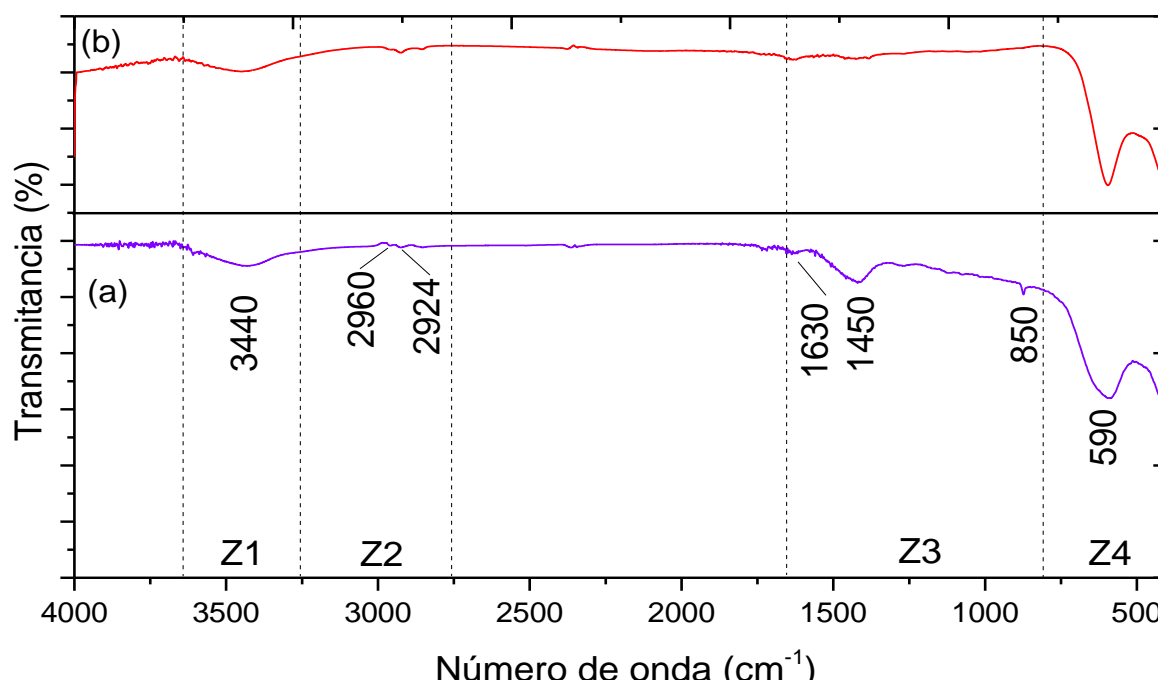


Figura 3.1 Espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a partir de Cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y de bario. $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. (a) Muestra 2, pH_{eq} , (b) Muestra 1, pH_{sat} .

Teniendo en cuenta que ambas muestras fueron calcinadas a $1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, la banda de O-H puede ser resultado de la condición higroscópica de las muestras debido al contacto de la muestra con el medio ambiente [19] y a las moléculas de agua adsorbidas por el KBr utilizado para la preparación de la pastilla. Se observa que hay una mínima presencia de vibraciones de enlaces C-H provenientes del precursor acetato de lantano, además de una pequeña banda a 1630 cm^{-1} presente por el enlace de hidrogeno del grupo hidroxilo $(\text{CaMn})(\text{OH})$ que está más definida en la

muestra 1. Las bandas entre 1380 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} son producto de las vibraciones de flexión de enlaces N-O (nitratos) provenientes de los precursores del bario y del calcio, además aproximadamente a $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ aparece una pequeña banda que en la muestra a pH de saturación no está, correspondiente a vibraciones de enlaces C-O que pueden ser atribuidos a que pequeñas fracciones de la muestra reaccionen con el dióxido de carbono presente en el ambiente[19]. Como se observa hay una diferencia tanto en la forma como en la amplitud de las bandas en las zonas Z1 y Z3, siendo que las bandas son más pronunciadas para la muestra obtenida a pH de equivalencia,

Esto podría ser atribuido a un efecto del pH sobre el tamaño de partícula, ya que a tamaños menores corresponde área superficial mayor, es decir, mayor capacidad de adsorción, lo que llevaría a intuir que el pH de equivalencia da como resultado partículas de menor tamaño.

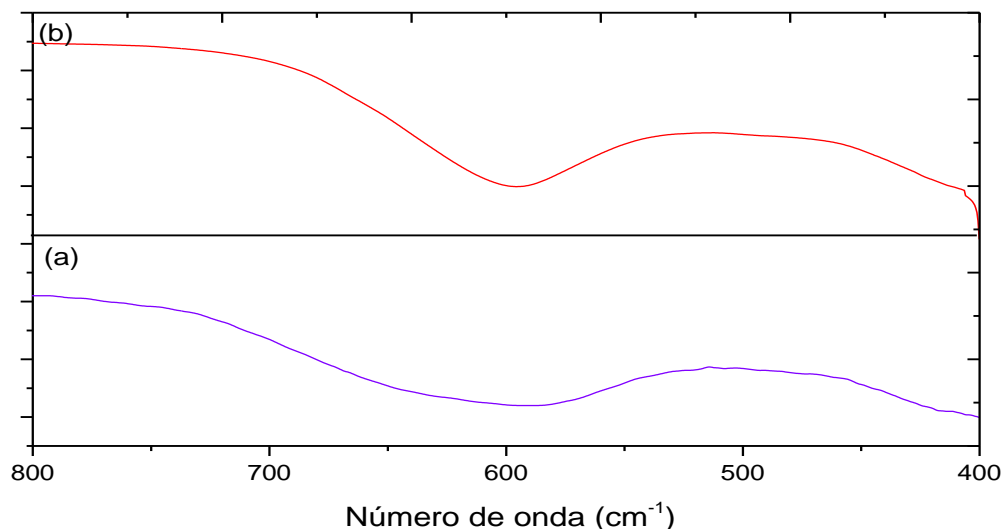


Figura 3.2. Espectro FT-IR en la región Z4 de muestras de LCBM obtenidas a partir de Cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y de bario. $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. (a) Muestra 2, pH_{eq} , (b) Muestra 1, pH_{sat}

En la figura 3.2. se muestra la región **(Z4)** comprendida entre 400 cm^{-1} a 800 cm^{-1} que se considera como la región de interés debido a que en este rango se presentan las bandas asociadas con los enlaces metal-oxígeno[20]. Se observa la influencia del pH siendo que en la banda de estiramiento en fase Mn-O se observa a $\sim 590\text{ cm}^{-1}$,

haciéndose más intensa y definida en la muestra 1 (pH_{sat}), además que a aproximadamente a 413 cm^{-1} se observa que se empieza a formar otra banda que puede ser la reportada en la literatura atribuida a un modo de flexión interna de octaedros MnO_6 (O-Mn-O)[20].

Para un mejor análisis se realizó el proceso de deconvolución de ambos espectros, aplicando la función de perfil tipo PseudoVoigt para obtener el ajuste con respecto al espectro original, esto se puede observar en la figura 3.3.

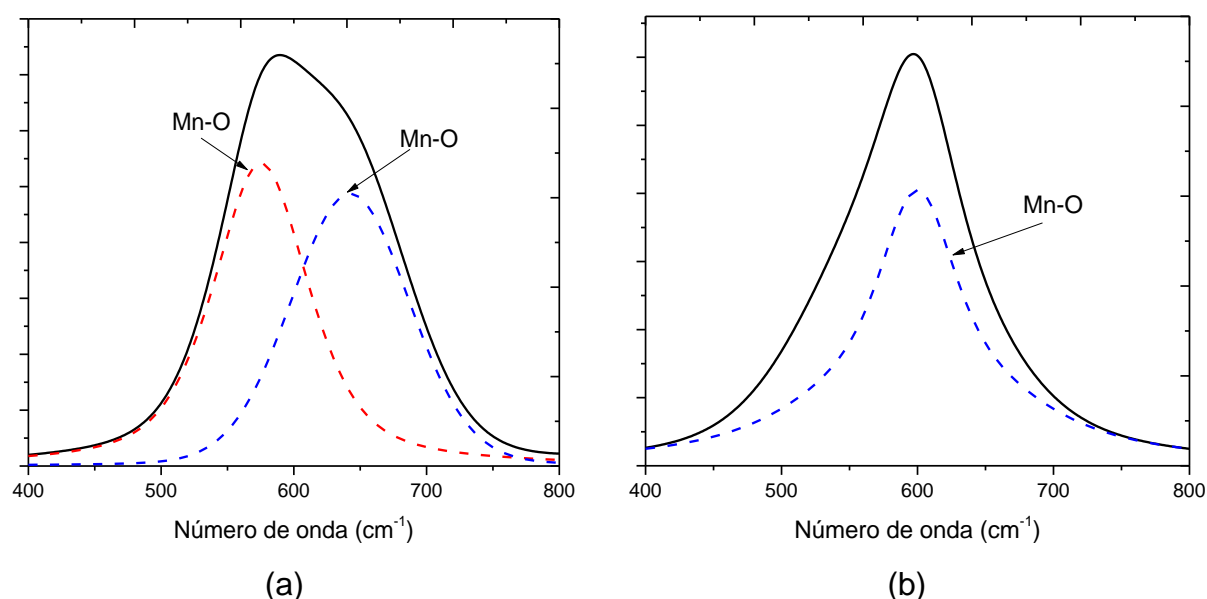


Figura 3.3 Deconvolución de la región Z4 del espectro FT-IR (a) Muestra 2, (b) Muestra 1.

En la figura 3.3.b se identifica una banda aproximadamente a 600 cm^{-1} , que se puede atribuir a las vibración estiramiento fuerte-ancha del enlace Mn-O; esta banda refleja la formación de la fase perovskita en la muestra[21]. Para la muestra 2 (figura 3.3a) se observa que la banda correspondiente al enlace Mn-O se compone de dos bandas la primera debil-ancha y la segunda fuerte-ancha, en números de onda aproximadamente de 670 cm^{-1} y 575 cm^{-1} que se pueden atribuir a dos diferentes forma de estiramiento el enlace Mn-O[20].

La comparación entre ambos espectros lleva a pensar que aun si para ambos pH se da la formación de la fase perovskita, para el pH de saturación hay menor (o ninguna) presencia de fases cristalinas secundarias. No obstante, para corroborar la

afirmación se sometieron las muestras a difracción de rayos X, DRX. En la figura 3.4 se observan los difractogramas de las dos muestras analizadas (diferente pH).

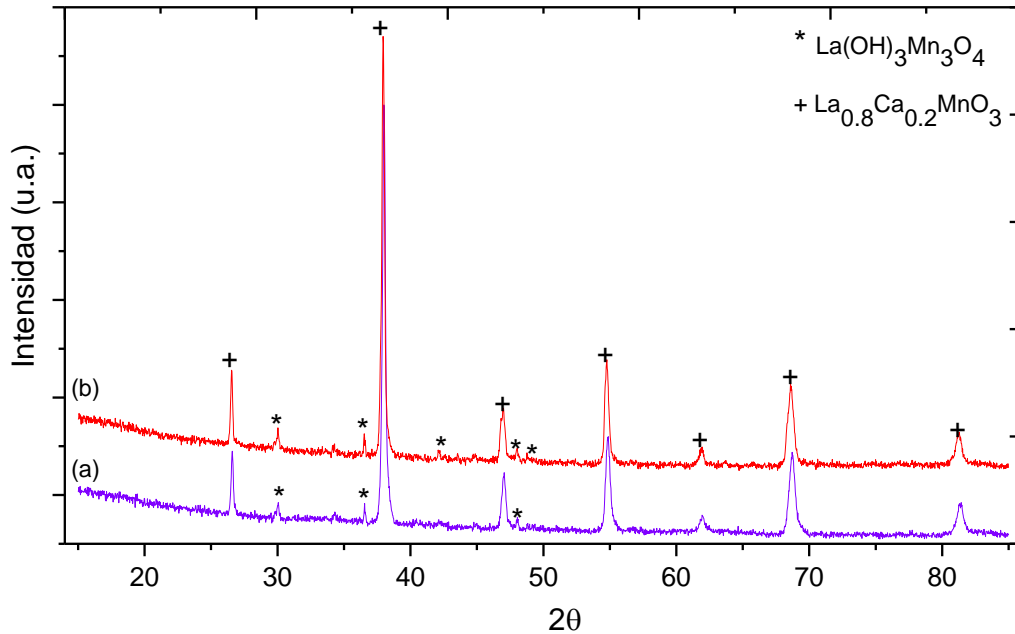
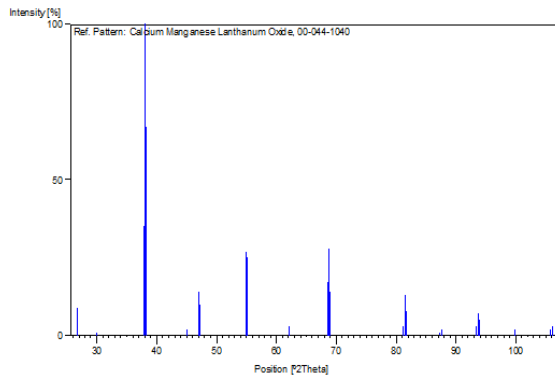
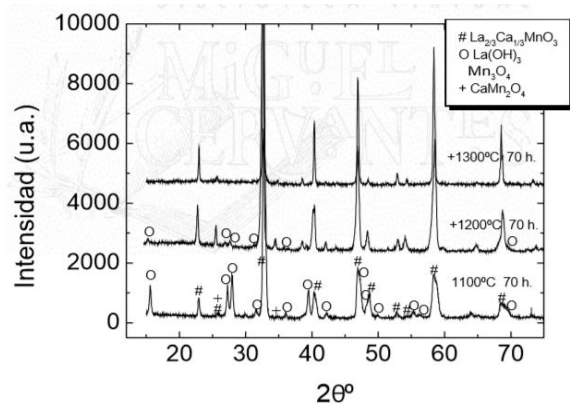


Figura 3.4. Difractograma de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a partir de Cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y de bario. $T=1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. (a) Muestra 1, pH_{sat} , (b) Muestra 2, pH_{eq} .

Como se observa, no hay presencia de picos asociados a la fase LCBM deseada, siendo que los picos de ambos difractogramas corresponden a la coexistencia de dos fases; la que se presenta con mayor porcentaje corresponde a la manganita de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, identificada con el software X'pert Highscore 2.0 (Figura 3.5a) y la otra corresponde a $\text{La}(\text{OH})_3\text{Mn}_3\text{O}_4$ reportada en la literatura [2].(Figura 3.5b.)



(a)



(b)

Figura 3.5 (a) Patrón de referencia de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ PDF: 00-014-1040, X'pert Highscore 2.0; (b) Difractograma DRX para la manganita $\text{La}(\text{OH})_3\text{Mn}_3\text{O}_4$ reportado en [1].

Ambos difractogramas presentan líneas finas propias de una buena cristalización, pero el difractograma correspondiente a la muestra 1 (Fig. 3.4.a) es un poco más “limpio”, lo que lleva a concluir que aún si la fase deseada no fue obtenida, las muestras sintetizadas a pH de saturación presentan un mejor resultado, tal como se previó con el análisis de FT-IR. Aun si no se obtuvo la fase deseada, se sometió la muestra 1 a caracterización morfológica a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS con el fin de evidenciar la presencia del Ba en la muestra, ya que no fue posible observarla por DRX. En la figura 3.6. se muestran las micrografías por microscopía electrónica de barrido para tres magnificaciones.

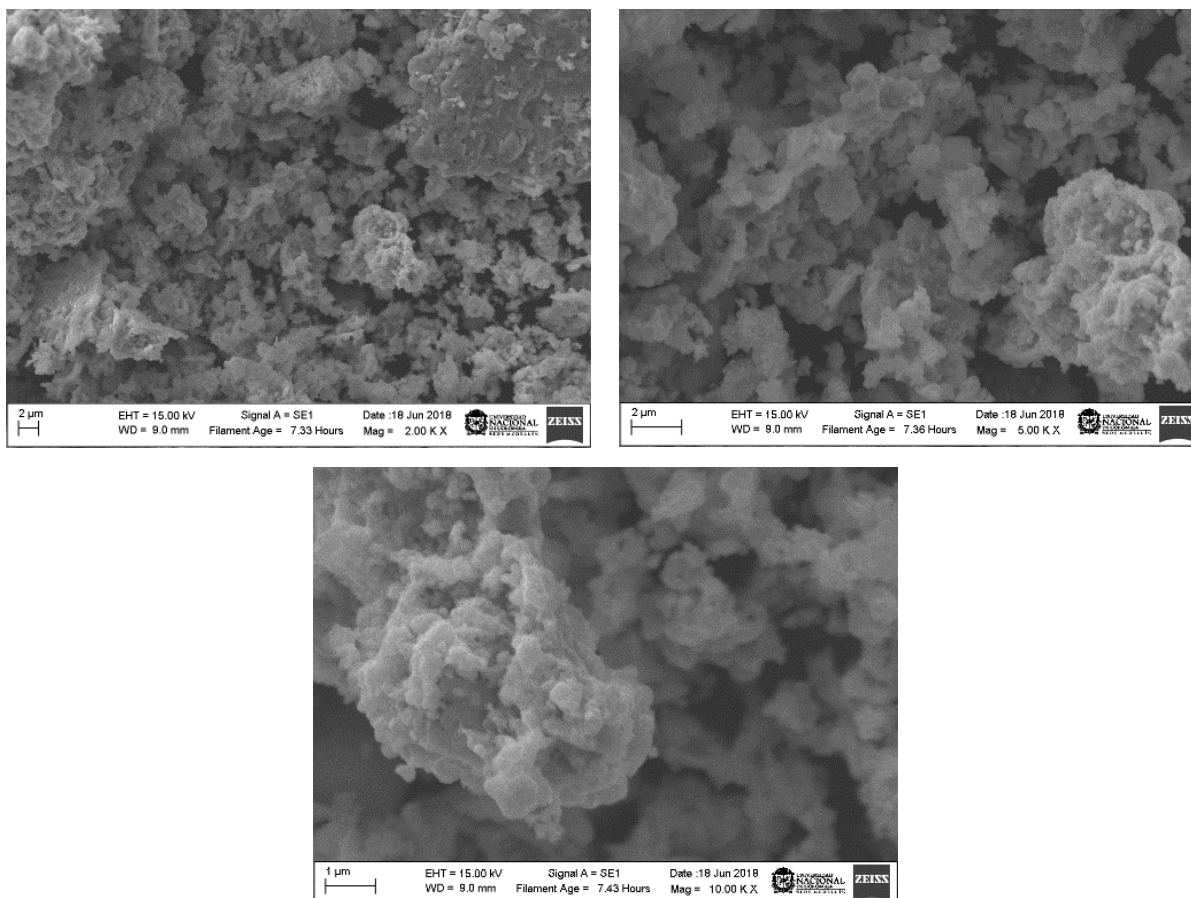
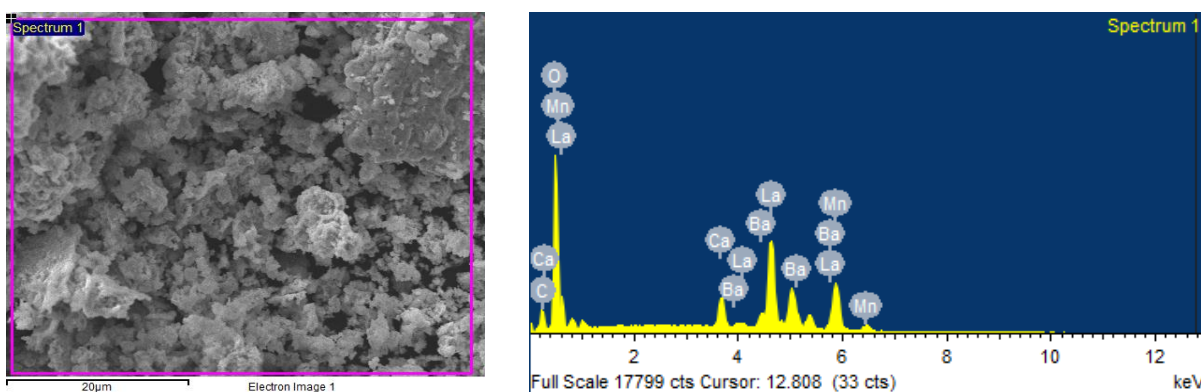


Figura 3.6. Micrografías SEM de muestra 1, obtenida por el método coprecipitación a partir de Cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y de bario. $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ a pH_{sat} .

En las tres micrografías se observan aglomerados de gran tamaño con morfología de partícula no definida y tamaño no distinguible, esto puede deberse a los siguientes factores:

- La alta temperatura de obtención, que pudo propiciar procesos de pre-sinterización.
- El área de superficie posibilitó que las muestras adsorbieran mucha agua ya que pasó un tiempo considerable entre la obtención de las muestras y la toma de las micrografías.

Con el fin de establecer un perfil de la composición de los polvos y confirmar la presencia de los elementos constitutivos de la muestra, en especial el Ba, se aplicó la espectrometría de dispersión de energía de rayos X, tal como se muestra en la figura 3.7.



<i>Elemento</i>	Peso porcentual experimental	Porcentaje atómico experimental
<i>C K</i>	4,05	13,77
<i>O K</i>	21,13	54
<i>Ca K</i>	3,51	3,58
<i>Mn K</i>	16,98	12,64
<i>Ba L</i>	6,49	1,93
<i>La L</i>	47,84	14,08

Figura 3.7. Espectro EDS de muestra 1 de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a partir de Cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y de bario. T=1200°C/2h a pH_{sat}.

En la figura 3.7 se puede observar que el perfil de la composición global de la muestra LCBM analizada posee impurezas de carbono, cuya presencia puede justificarse debido al tiempo que pasó entre la calcinación y dicha caracterización.

Tabla 3.2 Comparación de la composición teórica y experimental de la muestra de LCBM caracterizada por EDS.

<i>Elemento</i>	Peso porcentual teórico	Peso porcentual experimental	Porcentaje atómico teórico	Porcentaje atómico experimental
<i>C K</i>	0,00	4,05	0	13,77
<i>O K</i>	21,63	21,13	60	54
<i>Ca K</i>	3,61	3,51	4	3,58
<i>Mn K</i>	24,75	16,98	20	12,64
<i>Ba L</i>	6,18	6,49	2	1,93
<i>La L</i>	43,82	47,84	14	14,08

En los datos reportados en la tabla 3.2, generada con base en la información suministrada por la técnica y con la fórmula estequiométrica de la LCBM, se compara la correlación entre la composición química experimental y teórica de la muestra sintetizada.

A partir de estos resultados es evidente que existe una variación con respecto al valor esperado en la composición de los elementos. Mientras que para oxígeno, calcio y bario la diferencia entre valor experimental y teórico no es mayor que 0.5%, para el lantano la diferencia es de 4.02% y para el manganeso es de 7.77%.

3.1.2. Efecto de la naturaleza de los precursores.

De acuerdo con el análisis reportado por EDS, la muestra sintetizada presentó localmente una fuerte diferencia (respecto al valor teórico) en el peso porcentual de los iones manganeso y lantano; además los DRX no mostraron presencia de la fase deseada, sin embargo, a partir de la comparación de los difractogramas, es claro que la muestra obtenida a pH de saturación presentó mayor porcentaje de la fase próxima a la manganita deseada.

Lo anterior soporta el análisis del efecto de la naturaleza de los precursores de Mn y La en la obtención de polvos de LCBM a pH_{sat}, por lo que las muestras a comparar son:

- ✓ **Muestra 1:** Precursores **Cloruro** de manganeso, **acetato** de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de saturación. Temperatura de calcinación de 1200 °C por 2h
- ✓ **Muestra 3:** Precursores **acetato** de manganeso, **nitrato** de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de saturación. Temperatura de calcinación de 1200 °C por 2h.

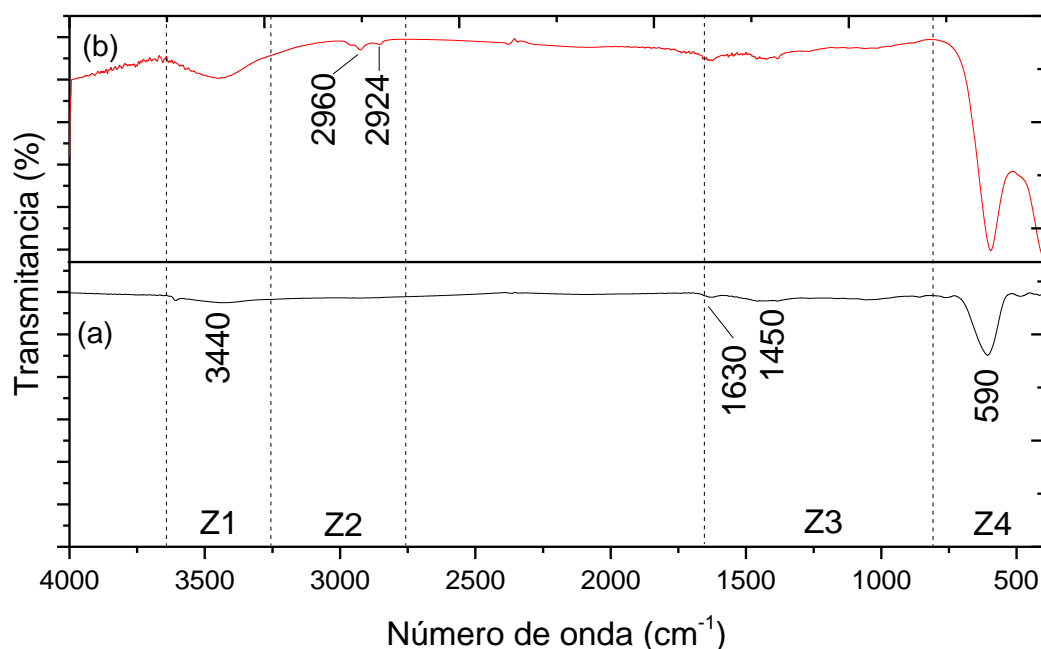


Figura 3.8. Espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación. $\text{pH}_{\text{sat.}}$. $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. (a) Muestra 3: Acetato de manganeso, nitrato de lantano, calcio y bario (b) Muestra 1: Cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y bario.

En la figura 3.8 se presenta la comparación del espectro FT-IR de la muestra 1 (Figura 3.1.b) con el espectro FT-IR de la muestra 3. Como se observa en la figura se identifican las mismas 4 regiones que la figura 3.1, por lo que en este y en los siguientes análisis sólo se presenta lo obtenido en la región de interés, es decir, la región (**Z4**) entre 400 cm^{-1} y 800 cm^{-1} , debido a que en este rango se presentan las vibraciones de enlaces metal-oxígeno[20]. Aunque cabe mencionar que para las 3 primeras regiones de la muestra 3, las bandas disminuyen considerablemente, siendo observables aún la banda a 3400 cm^{-1} lo que corrobora la condición higroscópica de las muestras, además la banda a 1630 cm^{-1} atribuida a enlace de

hidrogeno del grupo hidroxilo (CaMn)(OH) se atenúa por lo que se puede pensar que para esta muestra será posible encontrar la fase pura esperada.

Como se mencionó anteriormente, la región de interés está en número de onda inferior a 800 cm^{-1} (**Z4**) por lo que en la figura 3.9. se presenta el espectro únicamente en esta región. Aquí se puede observar la influencia de los precursores, donde la banda correspondiente al estiramiento de enlaces Mn-O que para la muestra 1 está a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ se corre a $\sim 608\text{ cm}^{-1}$ para la muestra 3 y se hace más amplia, a más de que para esta muestra es posible observar una banda aguda-muy débil a $\sim 480\text{ cm}^{-1}$ atribuida a la flexion o deformación de enlaces Mn-O-Mn, en el octaedro $[\text{MnO}_6]$, siendo posible observar más enlaces en el espectro de la muestra sintetizada con los nuevos precursores acetato de manganeso y nitrato de lantano.

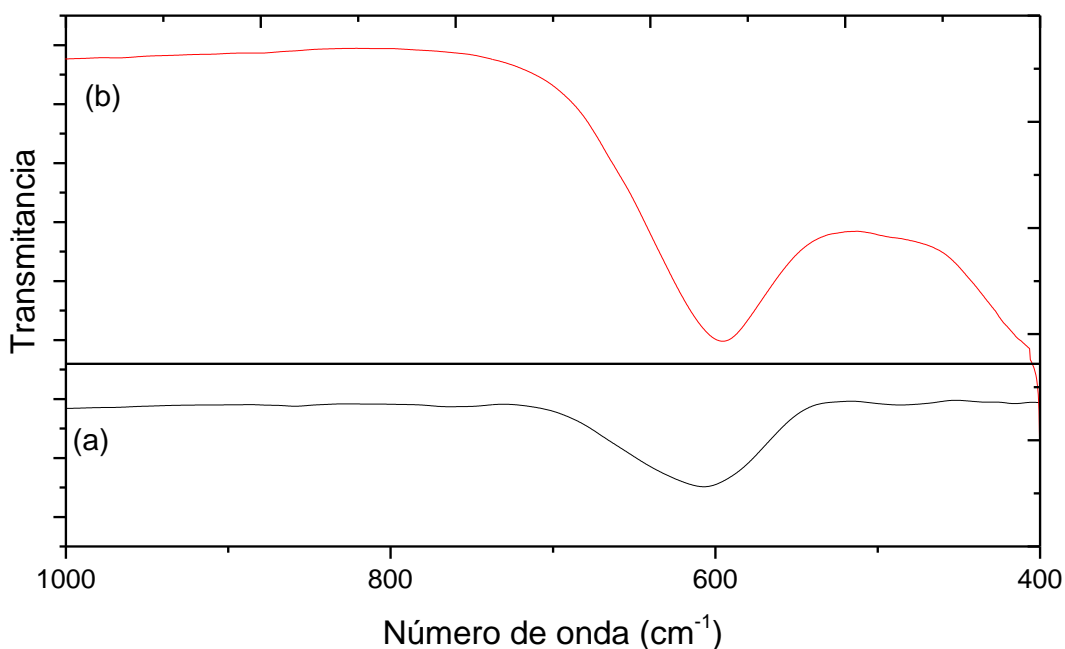


Figura 3.9 Espectro FT-IR en la región Z4 de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación. pH_{sat} . $T=1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. (a) Muestra 3: Acetato de manganeso, nitrato de lantano, calcio y bario (b) Muestra 1: Cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y bario.

Para un mejor análisis, se realizó el proceso de deconvolución a dicha muestra, para ello se aplicó la función de perfil tipo PseudoVoigt para obtener el ajuste con respecto al espectro original y se comparó con la deconvolución ya hecha (Figura 3.2.b) de la muestra 1.

Como se observa en la figura 3.10.a. aparecen bandas (425 cm^{-1} , 491 cm^{-1} , 608 cm^{-1} y 650 cm^{-1}) que corresponden a vibraciones de enlaces del cation manganeso con atomos de oxígeno. Para el caso de la banda debil-aguda a 425 cm^{-1} corresponde al modo flexión o deformación de enlaces O-Mn-O y la banda muy debil-aguda a 491 cm^{-1} a enlaces O-Mn-O. Para la banda fuerte-ancha correspondiente a 608 cm^{-1} se la atribuye al modo de estiramiento de enlaces Mn-O y la banda debil-anchoa a 650 cm^{-1} a enlaces Mn-O.

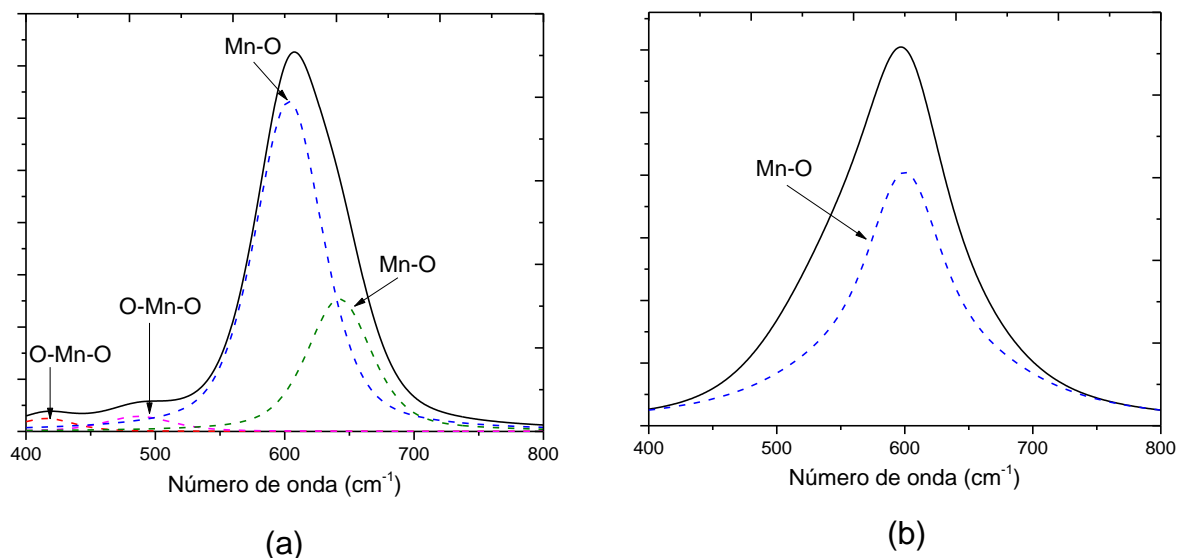


Figura 3.10 Deconvolución de espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a pH de saturación y $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. (a) Muestra 3; (b) Muestra 1.

Comparando este resultado con el ya analizado de la figura 3.10.b con una sola banda fuerte-ancha aproximadamente a 600 cm^{-1} , atribuida a la vibración estiramiento del enlace Mn-O permite observar que los modos vibracionales pueden verse fortalecidos en función de los precursores escogidos para la síntesis del material, lo que confirma que el cambio de los precursores altera la energía de enlace Metal-Oxígeno. Con el fin de confirmar lo dicho, se sometió la muestra 3 a difracción de rayos X y se comparó con el difractograma de la muestra 1 (figura 3.11.).

Se puede observar que el cambio de precursores favoreció la formación de la fase de la manganita en la estequiometría deseada, es decir, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$,

correspondiendo a lo reportado por Ezaami y colaboradores[10] y confirmado mediante la comparación del difractograma con la base de datos del software Crystallographica Search Match. El sistema cristaliza en la fase $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$, con simetría romboédrica y grupo espacial Pbnm según el CIF (Crystallographic Information File) número 1533316.

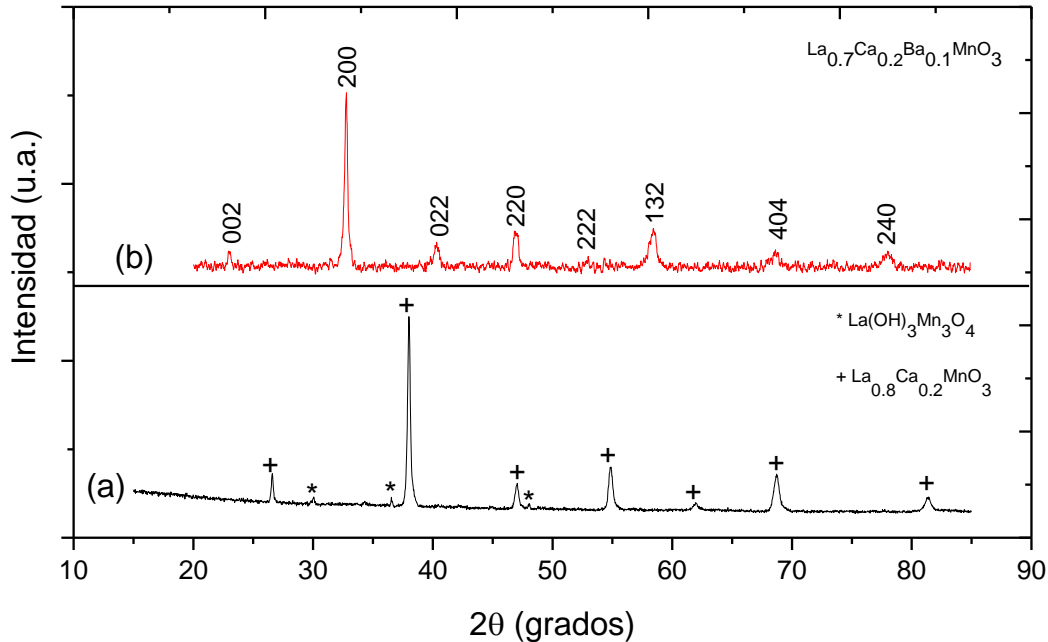


Figura 3.11 Difractogramas de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación. pHsat., $T=1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. (a) Muestra 3: Acetato de manganeso, nitrato de lantano, calcio y bario (b) Muestra 1: Cloruro de manganeso, acetato de lantano, nitrato de calcio y bario.

Posteriormente se realizó la caracterización morfológica haciendo SEM a la nueva muestra de LCBM sintetizada y se complementó con el análisis microelemental EDS con el fin de establecer el perfil de la composición de la muestra. En la figura 3.12. se muestran las microfotografías por microscopía electrónica de barrido para tres magnificaciones.

En las tres microfotografías se observó la formación de aglomerados duros causados por fenómenos de pre-sinterización debido a las altas temperaturas de calcinación.

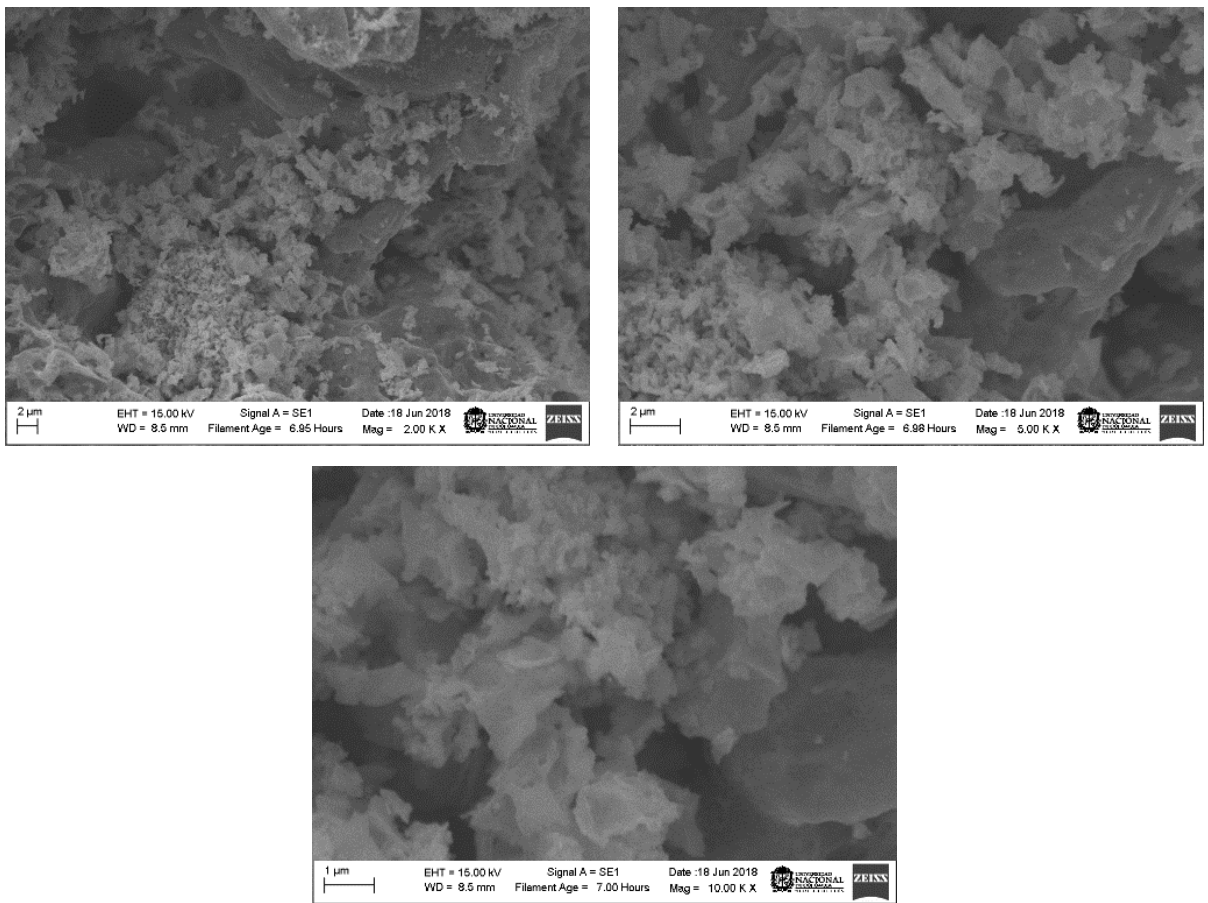
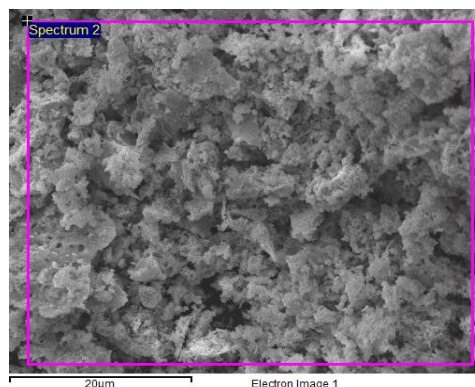
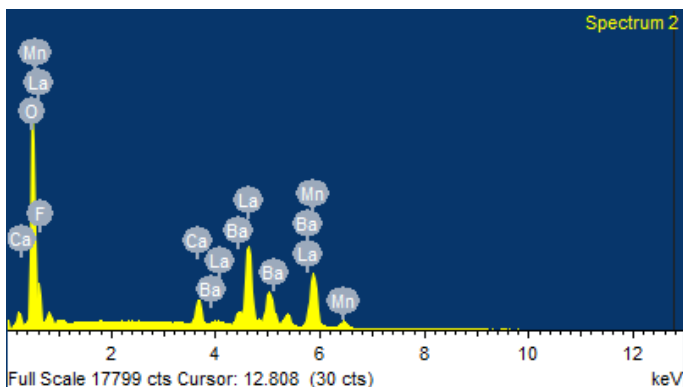


Figura 3.12 Micrografías SEM de muestra 3 obtenida por el método coprecipitación a partir de Acetato de manganeso, nitrato de lantano, calcio y bario T=1200°C/2h a pHsat.

Con el fin de establecer un perfil de la composición de los polvos y confirmar la presencia de los elementos constitutivos de la muestra, se realizó la espectrometría de dispersión de energía de rayos X, tal como se muestra en la figura 3.13.

En la figura 3.13 se observa de manera cualitativa la presencia de flúor, la cual puede deberse a contaminación de la muestra durante la calcinación puesto que cuando se sacó la muestra del horno, se descubrió que había sufrido un proceso de combustión que desbordó los polvos del crisol que los contenía. La demás líneas corresponden a los elementos esperados, lantano, calcio, bario, manganeso y oxígeno.



<i>Elemento</i>	Peso porcentual experimental	Porcentaje atómico Experimental
<i>FK</i>	1,01	2.18
<i>OK</i>	25,18	64,63
<i>Ca K</i>	3,03	3,11
<i>Mn K</i>	20,24	15,13
<i>Ba L</i>	6,70	2
<i>La L</i>	43,83	12,96

Figura 3.23 Espectro EDS de muestra 3, obtenida por el método coprecipitación a partir de acetato de Mn, nitrato de La, Ca y Ba. T=1200°C/2h a pH_{sat}.

En la tabla 3.3 se puede observar la información experimental suministrada y la información teórica, en este caso se confirma una mejor correlación entre la composición química teórica y la real que la que se presenta la muestra 1 (tabla 3.1), siendo que para los iones “problema”, es decir, Mn y La, la diferencia pasó del 7.77% al 4.51% para el ion Mn, y del 4.02% al 0,01% para el La.

Tabla 3.3 Comparación de la composición teórica y experimental de la muestra 3 de LCBM caracterizada por EDS.

<i>Elemento</i>	Peso porcentual teórico	Peso porcentual experimental	Porcentaje atómico teórico	Porcentaje atómico experimental
<i>FK</i>	0,00	1,01	0,00	2.18
<i>OK</i>	21,63	25,18	60	64,63
<i>Ca K</i>	3,61	3,03	4	3,11
<i>Mn K</i>	24,75	20,24	20	15,13
<i>Ba L</i>	6,18	6,70	2	2
<i>La L</i>	43,82	43,83	14	12,96

Lo anterior, unido a la obtención de la fase deseada, corrobora la importancia del efecto del análisis de los parámetros de síntesis.

3.1.3. Efecto de la temperatura de calcinación.

De los tres parámetros de síntesis planteados para análisis, es decir, precursores, pH y tratamiento térmico, se plantea hasta el momento que el pH óptimo es el de saturación y que los precursores acetato para el Mn y nitrato para La, Ca y Ba permiten la obtención de la fase pura. El paso siguiente es el análisis sobre la menor temperatura de obtención. Las muestras a comparar son:

- ✓ **Muestra 3:** Precursores acetato de manganeso, nitrato de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de saturación. Temperatura de calcinación de **1200 °C** por 2h.
- ✓ **Muestra 4:** Precursores acetato de manganeso, nitrato de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de saturación. Temperatura de calcinación de **900°C** por 2h.

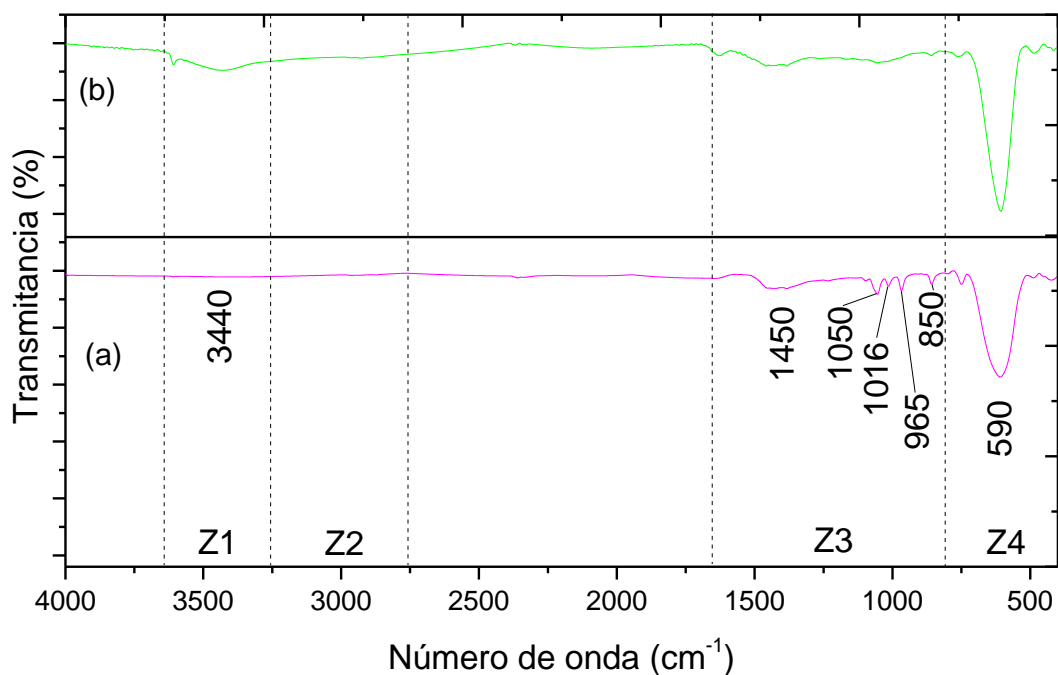


Figura 3.14. Espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación. pH_{sat}. Acetato de Mn, nitrato de La, Ca y Ba. (a) Muestra 4: T=900°C/2h, (b) Muestra3: T=1200°C/2h.

En la figura 3.14. se presenta la comparación de los espectros de las muestras 3 y 4. En este caso se observa que la muestra 3 presenta una banda a 3400 cm⁻¹ que no la

presenta la muestra 4, esto se puede justificar por los enlaces O-H que fueron adsorbidos por el KBr durante la toma de las muestras, puesto que el espectro FT-IR de la muestra 4 fue tomado primero que el de la muestra 3. Ambas muestras presentan una banda entre 1380 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} asociadas con vibraciones flexión de N-O (nitratos) producto de la naturaleza de los precursores[19]. Las diferentes bandas que aparecen entre 820 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} en el espectro de la muestra 4, corresponden a enlaces C-O que a 900°C no desaparecieron y que en el espectro de la muestra 3 calcinada a 1200°C aparecen levemente. Con respecto a la región con número de onda inferior a 800 cm^{-1} (**Z4**) se puede observar que la banda a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ se vuelve más definida para la muestra 3, para observar mejor esta región e identificar los modos vibracionales característicos del enlace metal-oxígeno se presenta la figura 3.15.

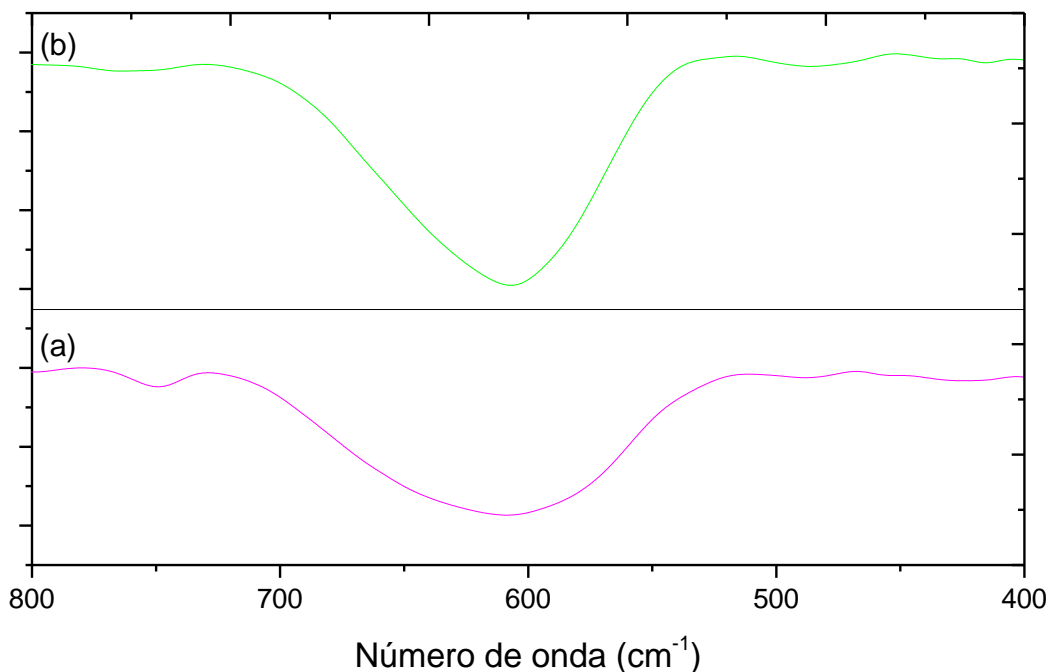


Figura 3.15 Zona 4 (Z4: $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) de los espectros presentados en Figura 3.14 de muestras LCBM obtenidas por el método coprecipitación. pH_{sat} . Acetato de Mn, nitrato de La, Ca y Ba. (a) Muestra 4: $T=900^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, (b) Muestra3: $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

En este caso se puede observar el efecto de la temperatura de calcinación, para ambos espectros se pueden identificar las mismas bandas, las de 420 cm^{-1} y 481 cm^{-1}

¹ corresponden a flexión o deformación de los enlaces O-Mn-O y la banda presente a 608 cm^{-1} se atribuye al modo de vibración estiramiento de enlaces Mn-O[20], finalmente la banda a 750 cm^{-1} no corresponde a enlaces metal-oxígeno, significando que puede pertenecer a enlaces orgánicos que desaparecen al aumentar la temperatura de calcinación puesto que aparece bien definida en el espectro de la muestra 4 y se atenúa en el del espectro 3.

Aun si la zona de interés del espectro no cambia radicalmente, se observa que las bandas del espectro de la muestra 4 son menos intensas que las de la muestra 3. Para realizar un análisis más amplio, se realizó el proceso de deconvolución al espectro de la muestra 4 aplicando la función de perfil tipo PseudoVoigt para obtener el ajuste con respecto al espectro original, y este fue comparado con la deconvolución ya hecha de la muestra 3. Esto se puede observar en la figura 3.16.

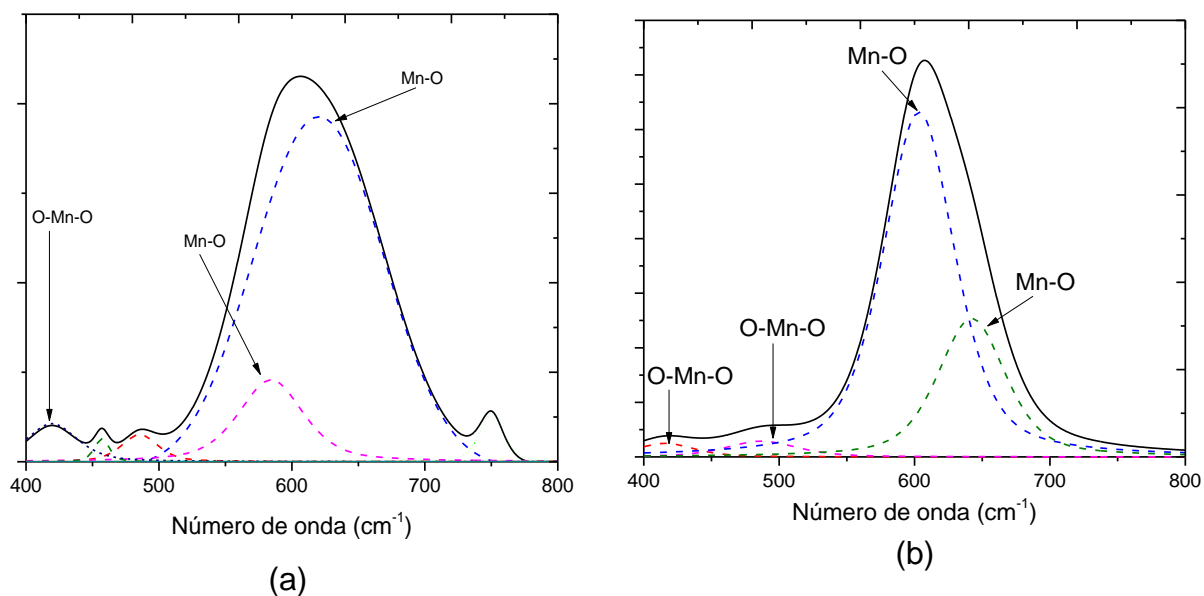


Figura 3.16 Deconvolución de espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a pH de saturación. Acetato de Mn, nitrato de La, Ca y Ba. (a) T=900°C/2h, (b) T=1200°C/2h

Para el caso de la banda debil-aguda a 425 cm^{-1} corresponde al modo flexión o deformación de enlaces O-Mn-O y la banda muy debil-aguda a 491 cm^{-1} a enlaces O-Mn-O. Para la banda fuerte-ancha correspondiente a 608 cm^{-1} se la atribuye al

modo de estiramiento de enlaces Mn-O y la banda debil-ancha a 650 cm^{-1} a enlaces Mn-O[20].

Como se observa en la figura 3.16a aparece la banda a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ compuesta por dos bandas correspondientes a modos de vibración de estiramiento de enlaces Mn-O, una fuerte-ancha a 623 cm^{-1} y otra shoulder a 590 cm^{-1} , que difieren de las bandas que componen la banda a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ de la figura 3.16b[20]. También aparecen 3 bandas correspondientes a modos de vibración de flexión o deformación de enlaces O-Mn-O, una banda débil-aguda aparece a 425 cm^{-1} , otra a 452 cm^{-1} que no corresponde a ningún modo de vibración, pero puede pensarse que esta banda, junto con la banda a 480 cm^{-1} forman con una temperatura de calcinación mayor la banda muy débil-aguda que se observa en la figura 3.16b a 491 cm^{-1} [20], finalmente a 750 cm^{-1} aparece una banda que no fue posible identificar pero que puede ser correspondiente a enlaces orgánicos que desaparecen al aumentar la temperatura de calcinación, puesto que en la figura 3.16b desaparece completamente. Lo anterior evidencia el efecto de la temperatura de calcinación, siendo que a 1200°C la estructura de la muestra ya está consolidada, aunque es claro que los enlaces metal-oxígeno se empiezan a formar a temperatura menor que la reportada por Ezaami y colaboradores[10].

Puesto que en ambas muestras aparece la banda que refleja la formación de fase perovskita, con el fin de observar si es posible obtener la fase deseada a temperatura menos que 1200°C , la muestra 4 (temperatura de calcinación 900°C) se sometió a difracción de rayos X y su difractograma se comparó con el de la muestra 3 (figura 3.17.).

En la figura 3.17 se observa que a 900°C se obtiene fase mayoritaria de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$, (figura 3.17.a) con leve presencia de una fase secundaria. Existe un desplazamiento regular de los picos hacia un ángulo inferior respecto al difractograma de la muestra calcinada 1200°C , es decir que el volumen de la celda unitaria es afectado por la temperatura de calcinación.

Ya que la muestra 4 no corresponde a polvos monofásicos de LCBM, no se sometió a caracterización morfológica, lo que habría podido corroborar la hipótesis de formación de aglomerados por altas temperaturas de calcinación.

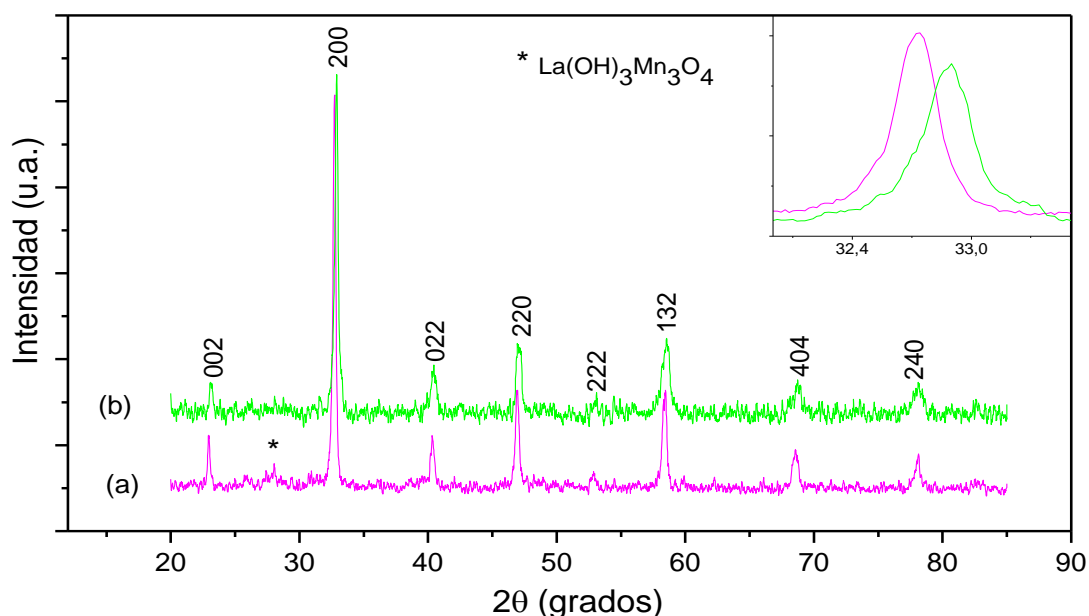


Figura 3.17 Difractogramas de muestras de LCBM obtenidas por el método coprecipitación. pH_{sat} . Con precursores Acetato de manganeso, nitrato de lantano, calcio y bario (a) Muestra 4 (b) Muestra 3

3.2. Muestras obtenidas por el método Combustión.

Por el método combustión se hicieron seis muestras cuyas caracterizaciones fueron comparadas con el fin de analizar y concluir sobre el efecto de cada parámetro de síntesis de interés en la investigación. El proceso es similar al seguido para las muestras obtenidas por el método coprecipitación.

De acuerdo con las características básicas del método de combustión en solución, generalmente se eligen como precursores sales nitratos, ya que facilitan la combustión, por lo tanto, el primer paso fue sintetizar muestras de LCBM con este tipo precursores, con el pH que mejor resultado dio con el método coprecipitación y a diferentes temperaturas de calcinación. La nomenclatura a usar corresponde a las siguientes muestras:

- ✓ **Muestra 5:** Precursores nitrato de manganeso, nitrato de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de saturación. Temperatura de calcinación de **800 °C** por 2h
- ✓ **Muestra 6:** Precursores nitrato de manganeso, nitrato de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de saturación. Temperatura de calcinación de **900 °C** por 2h.
- ✓ **Muestra 7:** Precursores nitrato de manganeso, nitrato de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de saturación. Temperatura de calcinación de **1000 °C** por 2h
- ✓ **Muestra 8:** Precursores nitrato de manganeso, nitrato de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de saturación. Temperatura de calcinación de **1100 °C** por 2h.

3.2.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.

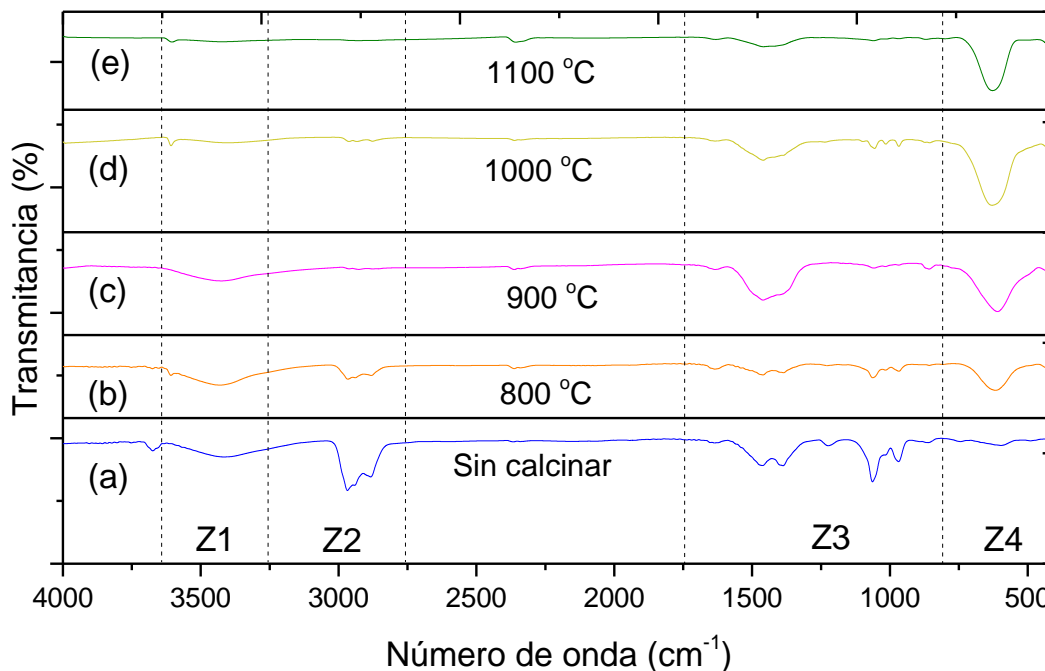


Figura 3.18. Espectro FT-IR de muestras LCBM obtenidas por el método combustión. pH_{sat}. A partir de nitrato de La, Ba, Ca y Mn. (a) Sin calcinar, (b) T=800°C/2h, (c) T=900°C/2h, (d) T=1000°C/2h, (e) T=1100°C/2h

En la figura 3.18. se muestra la evolución térmica de los espectros FT-IR para las muestras sintetizadas con los precursores nitrato (de La, Ba, Ca y Mn). Se presenta el espectro de la muestra sin calcinar y los correspondientes a 800°C, 900°C, 1000°C y 1100°C, todos por dos horas.

Nuevamente, se identifica en todos los espectros las mismas cuatro regiones relevantes analizadas con las muestras sintetizadas por el método coprecipitación. Se observa que la banda a 3400 cm^{-1} correspondiente a enlaces O-H va disminuyendo paulatinamente conforme aumenta la temperatura de calcinación, indicando así que la presencia de moléculas de agua son tanto residuos del método de síntesis que van desapareciendo conforme aumenta la temperatura de calcinación, como enlaces debido al contacto de la muestra con el medio ambiente. Lo mismo ocurre en la región entre 3200 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} asignada a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los grupos C-H, estos enlaces están presentes por algún precursor, puesto que son enlaces orgánicos esta banda es muy intensa en el espectro de la muestra sin calcinar y prácticamente desaparece a 900°C. Algo parecido ocurre con las bandas entre 1380 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} asignadas a modos de vibración flexión de N-O (nitratos) que inicialmente están ambas muy definidas y conforme aumenta la temperatura de calcinación estas se convierten en una sola banda a 1000°C aunque sin desaparecer, siendo estos enlaces residuos de los precursores utilizados para la síntesis, al igual que las bandas entre 820 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} que son pequeñas fracciones de la resina que se forma antes de la autocombustión, Mn_2O_3 , que reaccionan con el dióxido de carbono presente en el ambiente y que conforme aumenta la temperatura de calcinación la banda disminuye intensidad. Como ya se ha mencionado, en la región **(Z4)** aparecen las bandas de interés, características de los modos vibracionales de los enlaces metal-oxígeno, se evidencia en el espectro como se va formando la banda a ~600 cm^{-1} y haciendo más definida con el aumento de la temperatura de calcinación. Para poder identificar mejor todas las bandas que aparecen en esta región, se presenta en la figura 3.19 los espectros FT-IR entre 400 cm^{-1} y 800 cm^{-1} .

En la figura 3.19 se observa como en el espectro de la muestra sin calcinar aún no hay formación de la banda característica de las perovskitas ($\sim 600\text{ cm}^{-1}$) correspondiente a enlaces de estiramiento Mn-O y a una temperatura de calcinación de 800°C esta banda se empieza a formar intensificándose conforme aumenta la temperatura de calcinación, lo mismo sucede con la banda a 423 cm^{-1} asignada a modos de vibración de flexión o deformación de enlaces O-Mn-O.

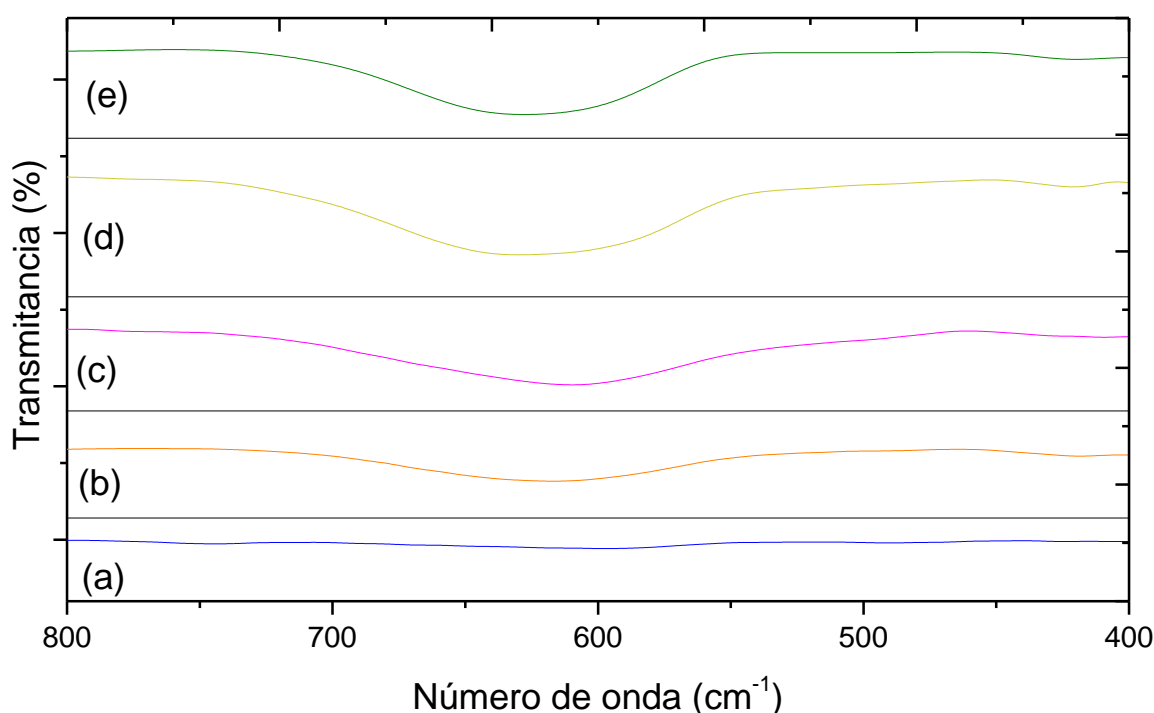


Figura 3.19. Espectro FT-IR de Zona 4 (Z4: $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) de los espectros presentados en la Figura 3.18.

Para un mejor análisis se realizó el proceso de deconvolución de cada espectro, aplicando la función de perfil tipo PseudoVoigt para obtener el ajuste con respecto al espectro original, esto se puede observar en la figura 3.20.

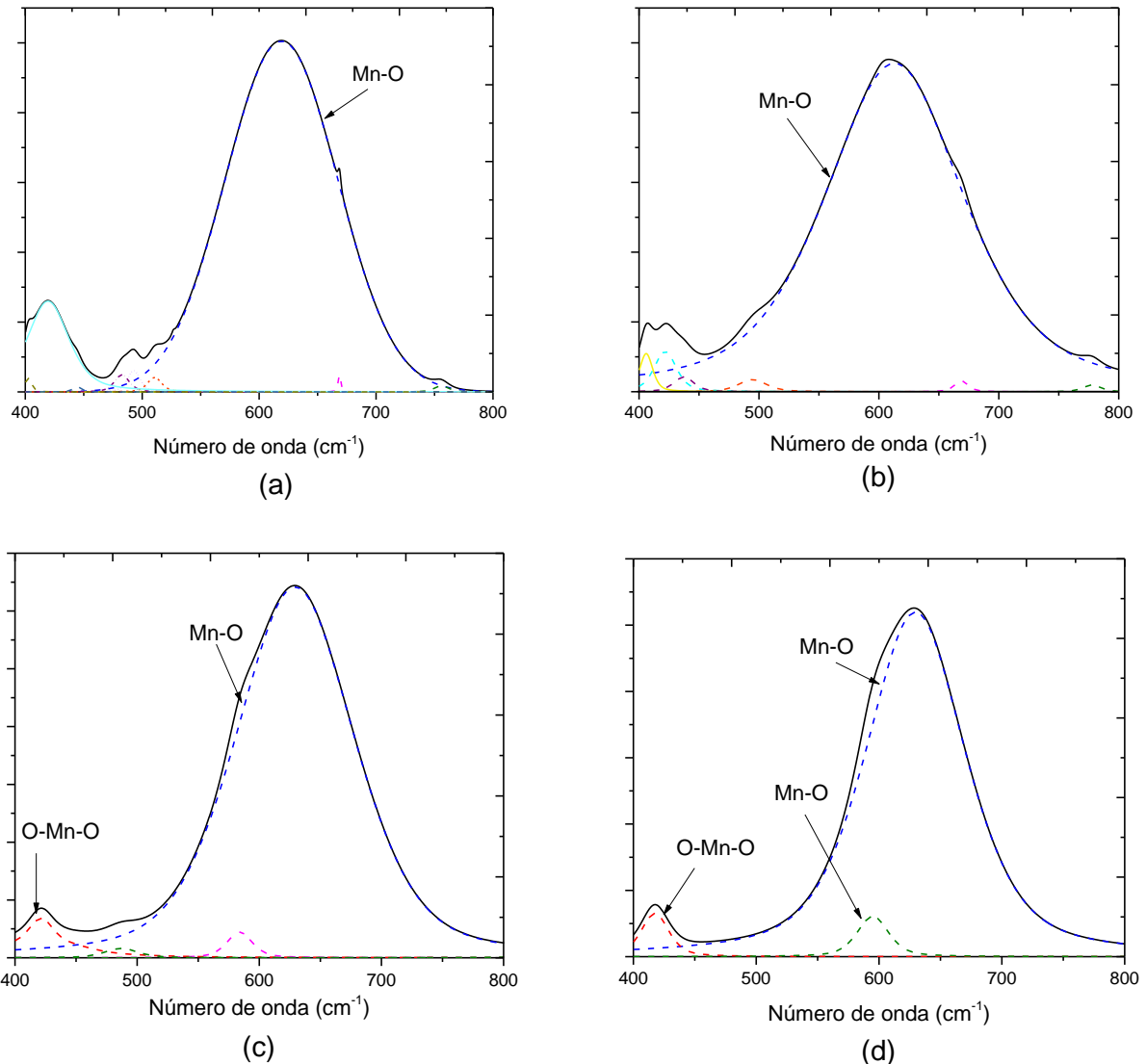


Figura 3.19. Deconvolución de espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas por el método combustión. pH_{sat} . A partir de nitrato de La, Ba, Ca y Mn. (a) $T=800^{\circ}C/2h$, (b) $T=900^{\circ}C/2h$, (c) $T=1000^{\circ}C/2h$, (d) $T=1100^{\circ}C/2h$.

Como se observa en la figura 3.19a. que corresponde a la deconvolución del espectro FT-IR de la muestra de LCBM calcinada a una temperatura de $800^{\circ}C$, la banda a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$, característica de la formación de la estructura perovskita y asignada a vibraciones de alargamiento de enlaces Mn-O[19] ya se ha formado, aunque a 660 cm^{-1} aparece una pequeña banda que al aumentar la temperatura de calcinación a $100^{\circ}C$ desaparece completamente (figura 3.19c y 3.19d), significando que corresponde a la vibración de algún enlace que no es propio de la manganita, sucediendo lo mismo con la banda situada entre 700 cm^{-1} y 800 cm^{-1} . Las bandas

que están entre los 400 cm^{-1} y los 530 cm^{-1} , no corresponden a ninguna vibración de enlace específico, sino más bien es el comienzo de la vibración de flexión o deformación de los enlaces O-Mn-O (a 425 cm^{-1} banda débil-aguda y a 491 cm^{-1} banda muy débil-aguda que desaparece en la muestra calcinada a 1100°C).

Quedando en claro el efecto de la temperatura de calcinación en la formación de estructura esperada. Como paso siguiente en la caracterización estructural se sometieron las muestras a difracción de rayos X. Los difractogramas se muestran en la figura 3.20.

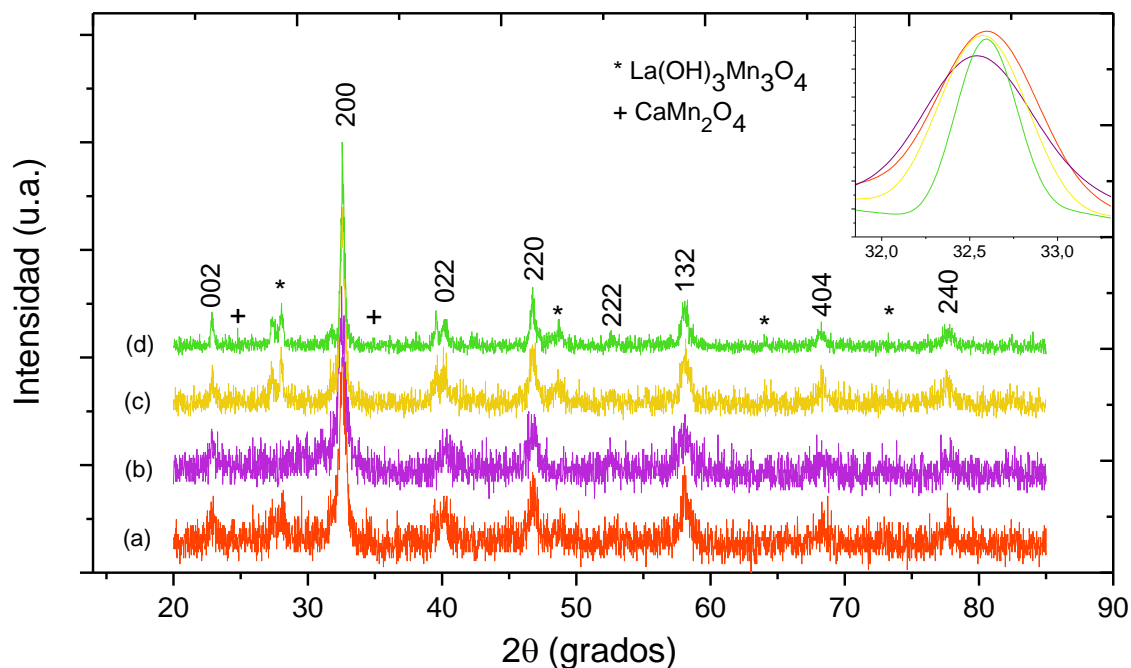


Figura 3.20. Difractogramas de muestras LCBM obtenidas por el método combustión. pH_{sat} . A partir de nitrato de La, Ba, Ca y Mn. (a) $T=800^\circ\text{C}/2\text{h}$, (b) $T=900^\circ\text{C}/2\text{h}$, (c) $T=1000^\circ\text{C}/2\text{h}$, (d) $T=1100^\circ\text{C}$.

En la figura 3.20 se presenta la evolución de los patrones de difracción de rayos X de la muestra de LCBM a través de las diferentes temperaturas de calcinación. A pesar de que los difractogramas presentan amorficidad, desde 800°C se puede identificar los principales picos que indican la formación de la estructura perovskita de la manganita deseada ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$). A medida que aumenta la temperatura se

nota que la fase se va consolidando, haciendo los picos más notorios. En el aumento de la gráfica se puede evidenciar la evolución del pico de mayor intensidad, siendo que, como era de esperar, a medida que la temperatura aumenta se hace más fino. No obstante, aun en el difractograma de la muestra calcinada a 1100 °C se evidencia presencia de la fase secundaria, que puede ser consecuencia del proceso de síntesis debido a que el horno se precalentó a 300°C, lo que ocasionó una muy rápida combustión del material ocasionando un gradiente de temperatura. Debido a ello se decidió sintetizar una última muestra de LCBM con los mejores resultados obtenidos por coprecipitación, es decir:

✓ **Muestra 9:** pH de saturación. Precursores acetato de manganeso, nitrato de lantano, nitrato de calcio, nitrato de bario. Temperatura de calcinación 1200°C por 2h.

En la figura 3.21. se presenta el espectro FT-IR de la muestra.

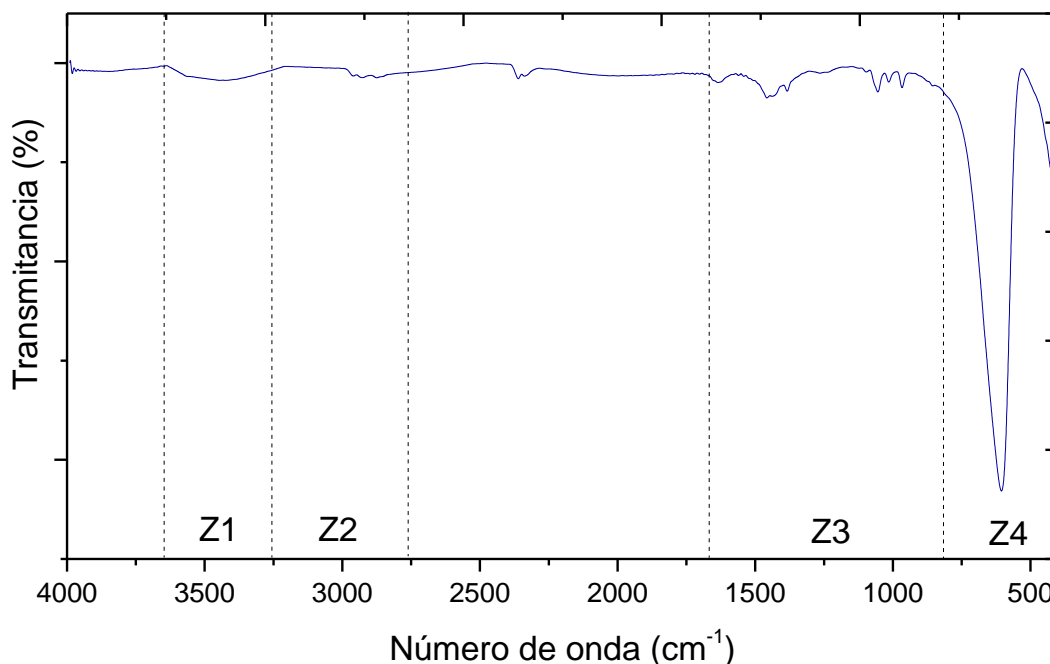


Figura 3.21. Patron FT-IR de muestra 9 de LCBM obtenida por combustión a partir de acetato de Mn y nitrato de La, Ba y Ca. T=1200°C/2h. pH_{sat}

Como se observa en la región Z1, la banda que aparece a 3400 cm⁻¹ corresponde a vibraciones de los enlaces O-H producto del contacto de la muestra con el medio ambiente y a las moléculas de agua adsorbidas por el KBr utilizado para la

preparación de la pastilla, además de eso en la región Z2 se puede observar que hay una mínima presencia de vibraciones de enlaces C-H provenientes del precursor acetato de lantano, además de una pequeña banda a 1630 cm^{-1} presente por el enlace de hidrogeno del grupo hidroxilo (CaMn)(OH). Las bandas entre 1380 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} son producto de las vibraciones de flexión de enlaces N-O (nitratos) provenientes de los precursores del lantano, bario y del calcio, además aproximadamente aparecen 3 bandas entre 900 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} aparecen unas pequeñas bandas correspondientes a vibraciones de enlaces C-O que pueden ser atribuidos a que pequeñas fracciones de la muestra reaccionen con el dióxido de carbono presente en el ambiente. Con respecto a la región con número de onda inferior a 800 cm^{-1} (**Z4**) se puede observar que la banda a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ está muy bien definida. Para observar mejor esta región e identificar los modos vibracionales característicos del enlace metal-oxígeno se presenta la figura 3.22.

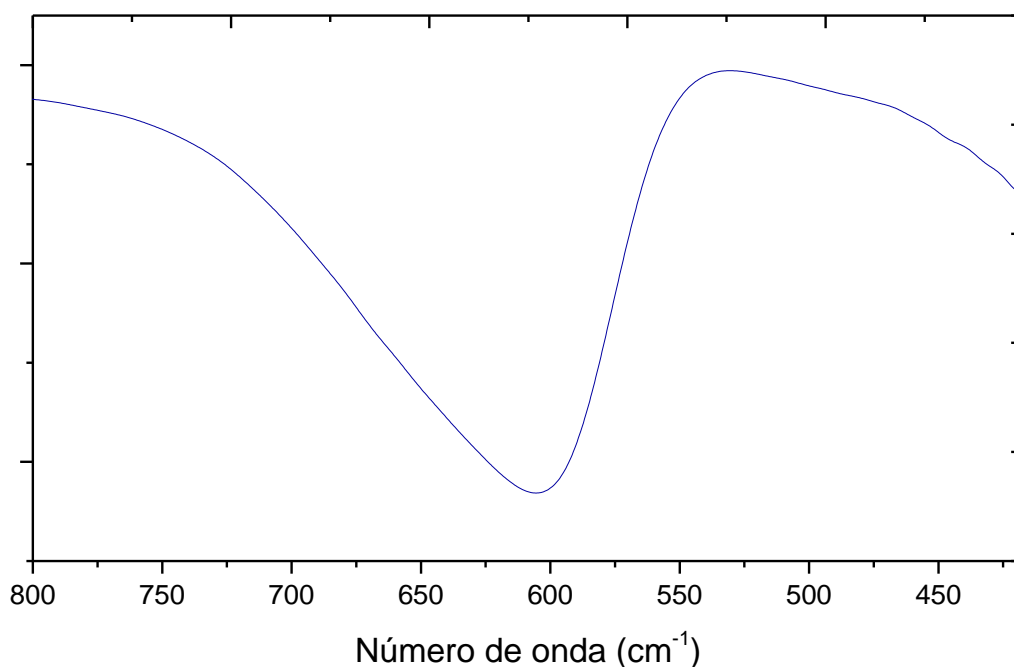


Figura 3.22. Espectro FT-IR de Zona 4 (Z4: $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) del espectro presentado en la Figura 3.21.

En la figura 3.22. se muestra la región (**Z4**) comprendida entre 400 cm^{-1} a 800 cm^{-1} que se considera como la región de interés. Se observa que la banda de estiramiento en fase Mn-O a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$, es intensa y definida. Por lo tanto, para realizar un mejor

análisis, se realizó el proceso de deconvolución a la muestra de LCBM sintetizada por combustión, para ello se aplicó la función de perfil tipo PseudoVoigt, esto se puede observar en la figura 3.23.

En la figura 3.23. se identifica una banda fuerte-ancha aproximadamente a 600 cm^{-1} , que se puede atribuir a las vibración estiramiento del enlace Mn-O; esta banda refleja la formación de la fase perovskita en la muestra[21].

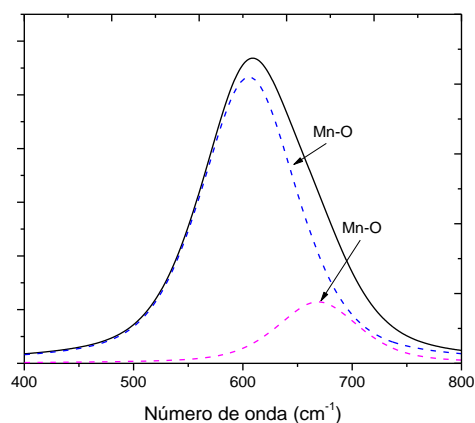


Figura 3.23. Deconvolución de espectro FT-IR de muestra 9 de LCBM obtenida por combustión a partir de acetato de Mn y nitrato de La, Ba y Ca. $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. pH_{sat} .

Se observa que dicha banda se compone de dos bandas debil-ancha y fuerte-ancha en números de onda aproximadamente de 670 cm^{-1} y 607 cm^{-1} , respectivamente. Para conocer las fases presentes en la muestra se obtuvo el DRX (figura 3.24)

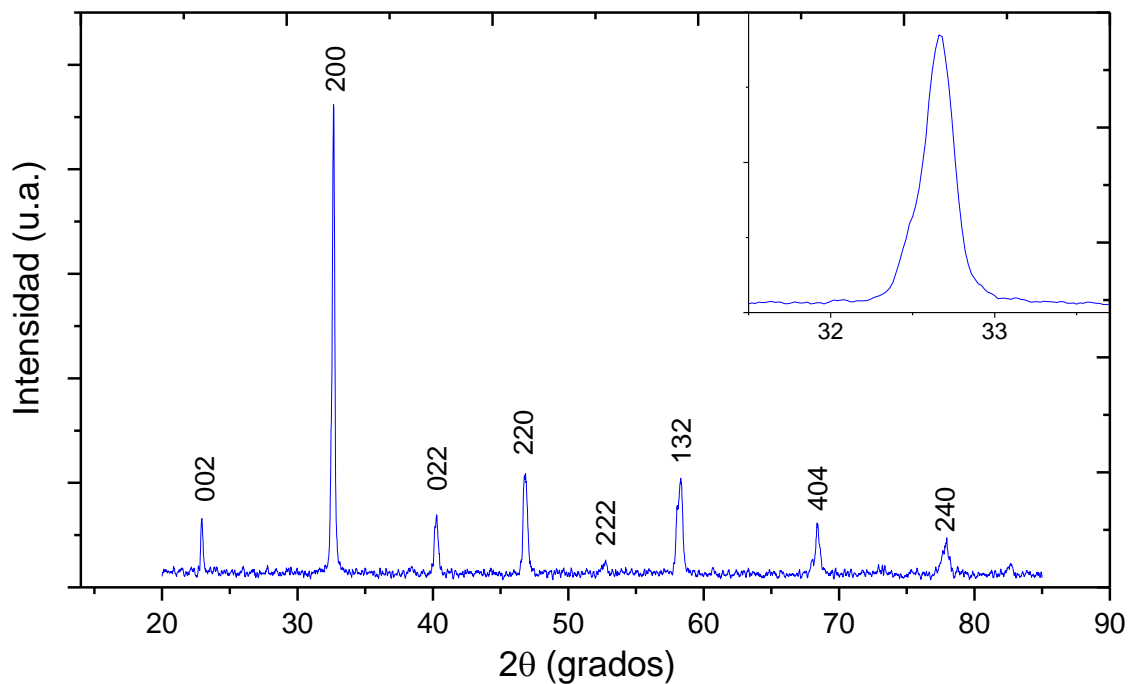


Figura 3.24. Difractograma de muestra 9 de LCBM obtenidas por combustión y pH_{sat} , a partir de acetato de Mn y nitrato de La, Ba y Ca. $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

Se puede observar que el cambio de precursores favoreció la formación de la fase pura de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$, correspondiendo a lo reportado por Ezaami y colaboradores[10] y confirmado mediante la comparación del difractograma con la base de datos del software Crystallographica Search Match. El sistema cristaliza en la fase $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$, con simetría romboédrica y grupo espacial Pbnm según el CIF (Crystallographic Information File) número 1533316. Esto se puede deber a que al contener precursor de naturaleza acetato la autocombustión se hizo más lenta provocando una mejor distribución de cationes.

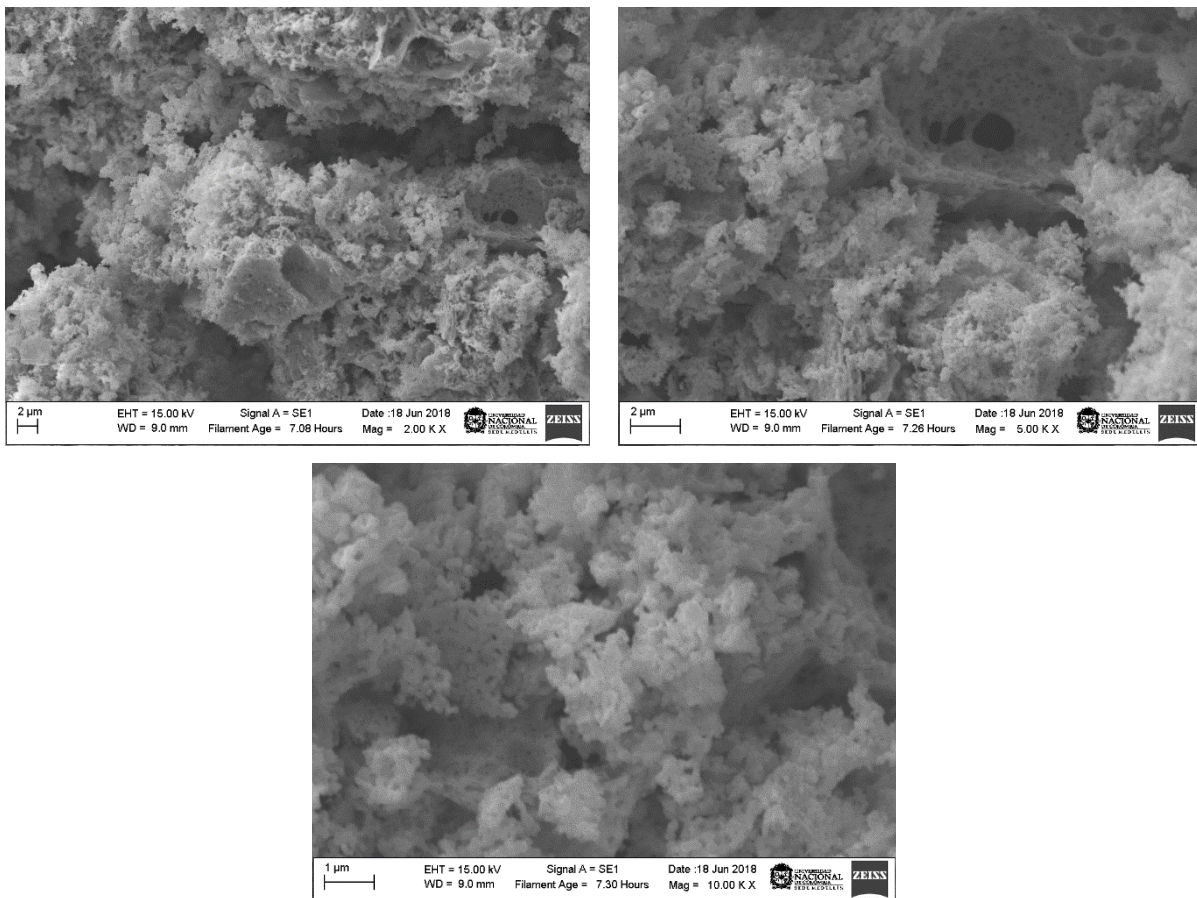
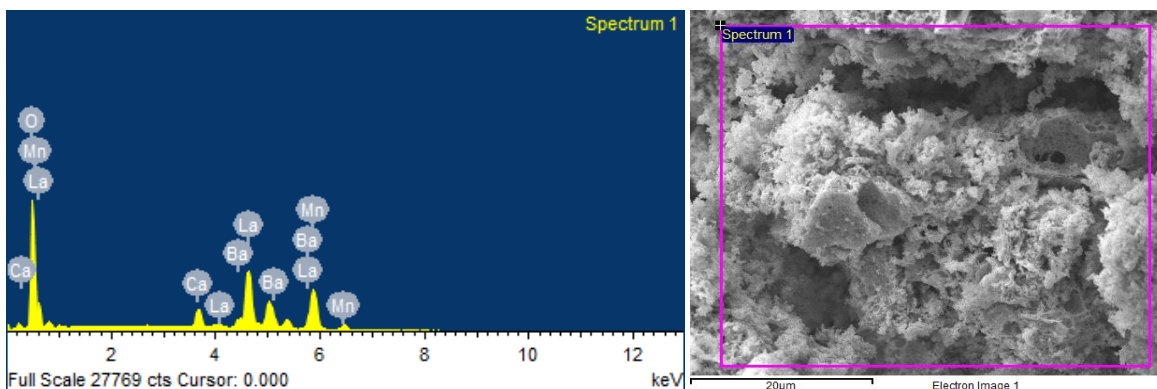


Figura 3.25. Micrografías SEM de muestra de LCBM obtenidas por el método combustión a partir de acetato de Mn - Nitrato de La, Ca, Ba. $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ a pH_{sat} .

Posteriormente se realizó la caracterización morfológica haciendo SEM junto con el análisis microelemental EDS a la muestra de LCBM sintetizada por este método. En la figura 3.25 se muestra las micrografías por microscopía electrónica de barrido para tres magnificaciones.

Como se observa a partir de la comparación de las micrografía de magnificación 10 K (Fig 3.25b), la ruta de síntesis combustión permitió la formación de partículas con uniformidad en morfología y tamaño, aunque aun se observan los aglomerados con apariencia esponjosa e irregular, esto es común para materiales sintetizados por este método[22]. Seguido de eso, el estudio por microscopía electrónica de barrido se complementó con el análisis por microsonda EDS, con el fin de establecer un perfil composicional de la muestra. En la figura 3.26. se muestran los resultados.



<i>Elemento</i>	Peso porcentual experimental	Porcentaje atómico experimental
<i>O K</i>	21,81	61,24
<i>Ca K</i>	3,27	3,67
<i>Mn K</i>	21,92	17,92
<i>Ba L</i>	6,08	1,99
<i>La L</i>	46,92	15,18

Figura 3.26. Espectro EDS de muestra 9 de LCBM obtenidas por el método coprecipitación a partir de oxloruro de Mn - Acetato de La. T=1200°C/2h a pH_{sat}.

En términos cualitativos se destaca que la muestra no posee ningún tipo de impurezas y las líneas emitidas corresponden a los elementos esperados de lantano, calcio, bario, manganeso y oxígeno. Los resultados consignados en la tabla 3.4 de la composición química teórica y la experimental, evidencia que el método combustión arroja valores más próximos a los teóricos, siendo que para el manganeso, que presenta la mayor diferencia entre teoría y experimento para el método coprecipitación (4.02%), la diferencia ahora es de 2,8 %.

Tabla 3.4. Comparación de la composición teórica y experimental de la muestra 9 de LCBM caracterizada por EDS.

<i>Elemento</i>	Peso porcentual teórico	Peso porcentual experimental	Porcentaje atómico teórico	Porcentaje atómico experimental
<i>O K</i>	21,63	21,81	60	61,24
<i>Ca K</i>	3,61	3,27	4	3,67
<i>Mn K</i>	24,75	21,92	20	17,92
<i>Ba L</i>	6,18	6,08	2	1,99
<i>La L</i>	43,82	46,92	14	15,18

3.3. Efecto del método de síntesis.

Para concluir sobre el método de síntesis, se realizó la comparación entre las muestras sintetizadas utilizando los parámetros que mejores resultados dieron, es decir:

- ✓ **Muestra 3:** Precursores **acetato** de manganeso, **nitrato** de lantano, nitrato de calcio y nitrato de bario. pH de saturación. Temperatura de calcinación de 1200 °C por 2h.
- ✓ **Muestra 9:** pH de saturación. Precursores acetato de manganeso, nitrato de lantano, nitrato de calcio, nitrato de bario. Temperatura de calcinación 1200°C por 2h

En la figura 3.27 se presenta la comparación del espectro FT-IR de la muestra 3 (Figura 3.8.a) con el espectro FT-IR de la muestra 8 3 (Figura 3.21).

Como se observa en la figura la banda a 3400 cm^{-1} de la muestra 3 está un poco más definida, lo que se puede deber a que la muestra estuvo más tiempo en contacto con el medio ambiente, además la banda a 1630 cm^{-1} atribuida a enlace de hidrogeno del grupo hidroxilo $(\text{CaMn})(\text{OH})$ se atenúa más para la muestra 9, lo que corrobora que hubo una mejor distribución de cationes permitiendo encontrar la fase pura de la muestra.

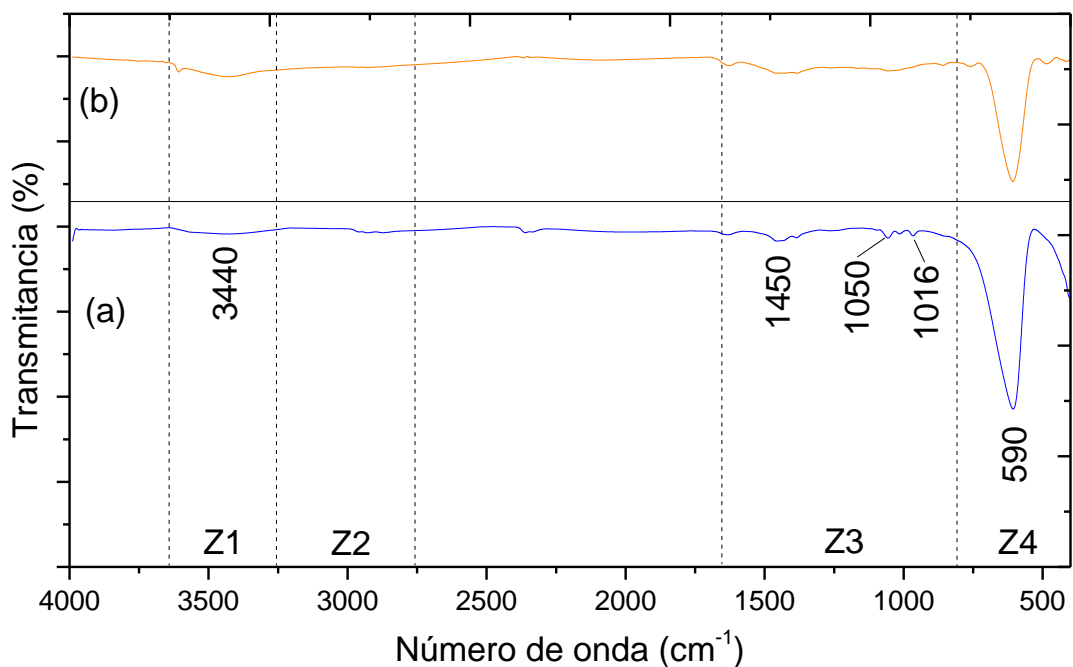
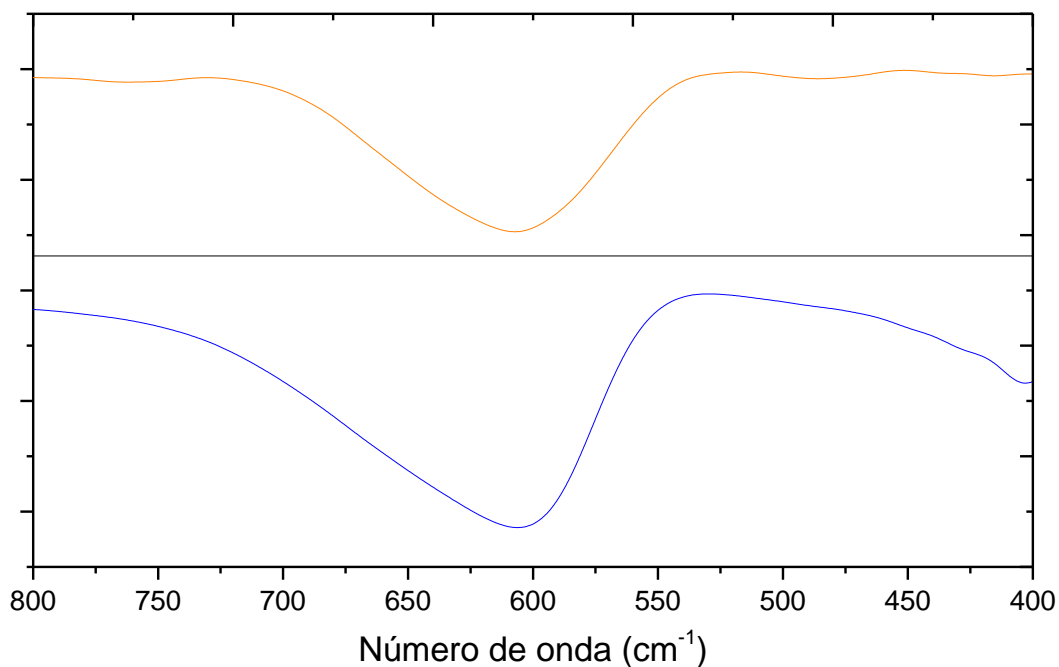


Figura 3.27. Espectro FT-IR de muestras de LCBM obtenidas a $\text{pH}_{\text{sat.}}$, $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. Con precursores: Acetato de manganeso, nitrato de lantano, calcio y bario (a) Muestra 9: Combustión (b) Muestra 3: Coprecipitación.

Las bandas entre 1380 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} son producto de las vibraciones de flexión de enlaces N-O (nitratos) provenientes de los precursores del lantano, bario y del calcio, que en ambos espectros aparecen, también a aproximadamente 900 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} aparecen unas pequeñas bandas correspondientes a vibraciones de enlaces C-O que pueden ser atribuidos a que pequeñas fracciones de la muestra reaccionen con el dióxido de carbono presente en el ambiente mientras se formaba la resina. Con respecto a la región con número de onda inferior a 800 cm^{-1} (**Z4**) se puede observar que la banda a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ está mejor definida para la muestra 9, además de ser más intensa. Para observar mejor esta región e identificar los modos vibracionales característicos del enlace metal-oxígeno se presenta la figura 3.28.



Figura_3.28. Espectro FT-IR de Zona 4 (Z4: 800-400 cm^{-1}) del espectro presentado en la Figura 3.27.

Como se mencionó anteriormente, la región de interés está en número de onda inferior a 800 cm^{-1} (**Z4**) por lo que en la figura 3.28. se presenta el espectro únicamente en esta región. Aquí se puede observar la influencia del método de síntesis, donde la banda correspondiente al estiramiento de enlaces Mn-O que está a $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ se hace más amplia e intensa para la muestra 9 sintetizada por combustión en comparación con la muestra 3 que fue sintetizada por coprecipitación, a más de que para la muestra 9 posiblemente a números de onda cercanos a 400 cm^{-1} se empieza a formar otra banda correspondiente a vibraciones de flexión o deformación de enlaces O-Mn-O, que si bien aparecen en el espectro de la muestra 3, estos presentan un corrimiento con respecto a los reportados en la literatura[20], pero entonces, para realizar un mejor análisis, se realizó el proceso de deconvolución a la muestra de LCBM sintetizada por combustión, para ello se aplicó la función de perfil tipo PseudoVoigt, esto se puede observar en la figura 3.29.

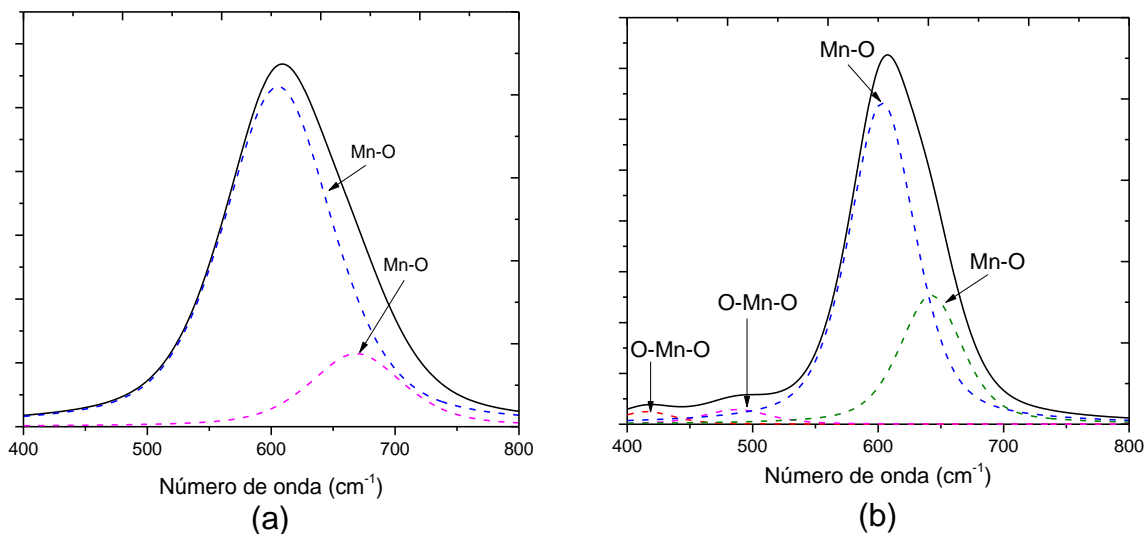


Figura 3.29 Deconvolución de espectro FT-IR de las muestras de LCBM obtenidas a pH de saturación. T=1200°C/2h. Precusores: Acetato de Mn, nitrato de La, Ca y Ba. (a) Combustión, (b) Coprecipitación.

Como se observa en la figura 3.29 en ambas deconvoluciones aparece la banda a 608 cm^{-1} atribuida al modo de estiramiento de enlaces Mn-O, compuesta de dos bandas, una fuerte-ancha a 600 cm^{-1} y la otra debil-ancha a 650 cm^{-1} . Sin embargo en la figura 3.29b correspondiente a la deconvolución de la muestra de LCBM sintetizada por coprecipitación, aparecen dos bandas que corresponden a modos de flexión o deformación de los enlaces O-Mn-O, es posible que el cambio del espectro surjan por la diferencia de métodos de síntesis utilizados.

Como paso siguiente en el análisis sobre el efecto de los métodos de síntesis, se comparo los difractogramas de ambas muestras tal como se presentan en la figura 3.30.

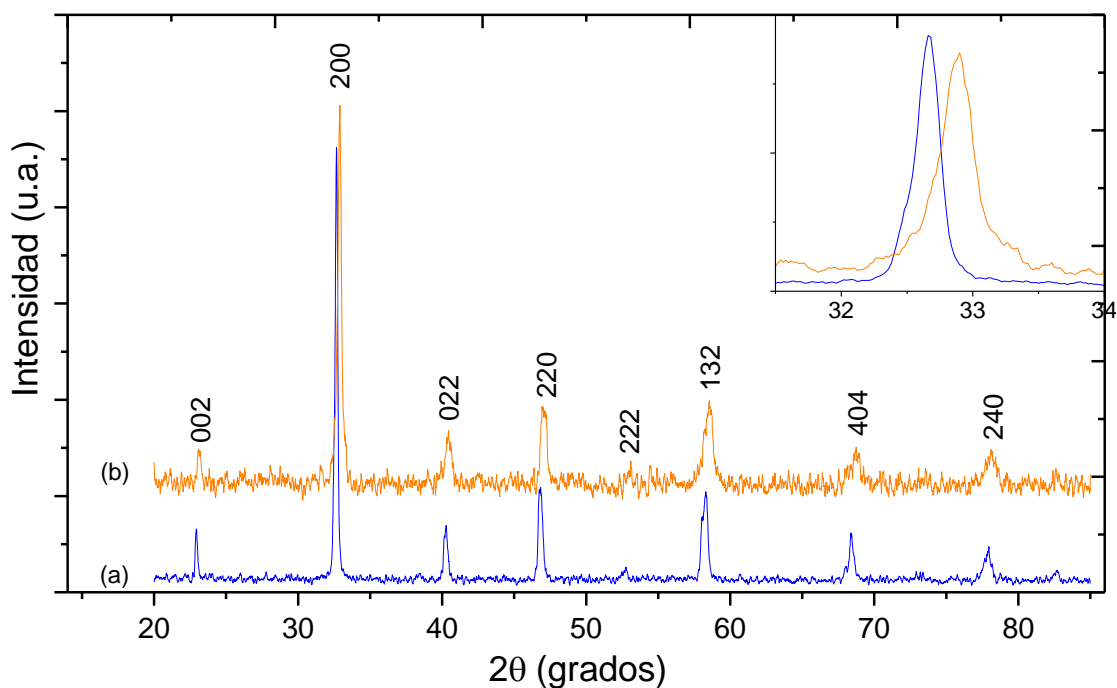


Figura 3.30. Difractogramas de muestras de LCBM obtenidas a $\text{pH}_{\text{sat.}}$, $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. Con precursores: Acetato de manganeso, nitrato de lantano, calcio y bario (a) Muestra 9: Combustión (b) Muestra 3: Coprecipitación.

Se observa en este caso, que para ambas muestras se obtiene fase mayoritaria de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$, aunque el difractograma de la muestra sintetizada por el método combustión presenta picos más finos, indicando que se alcanza una mejor cristalización de la fase con este método de síntesis, además, en el zoom de la gráfica, se puede evidenciar que el pico es más fino en el difractograma de la figura 3.30a, indicando así, que el volumen de la celda unitaria en este caso se verá afectado por el método de síntesis, para corroborar esto, los difractogramas fueron refinados por el método Rietveld, usando el programa FullProf (figura 3.31.), los resultados de los parámetros estructurales se muestran en la tabla 3.5.

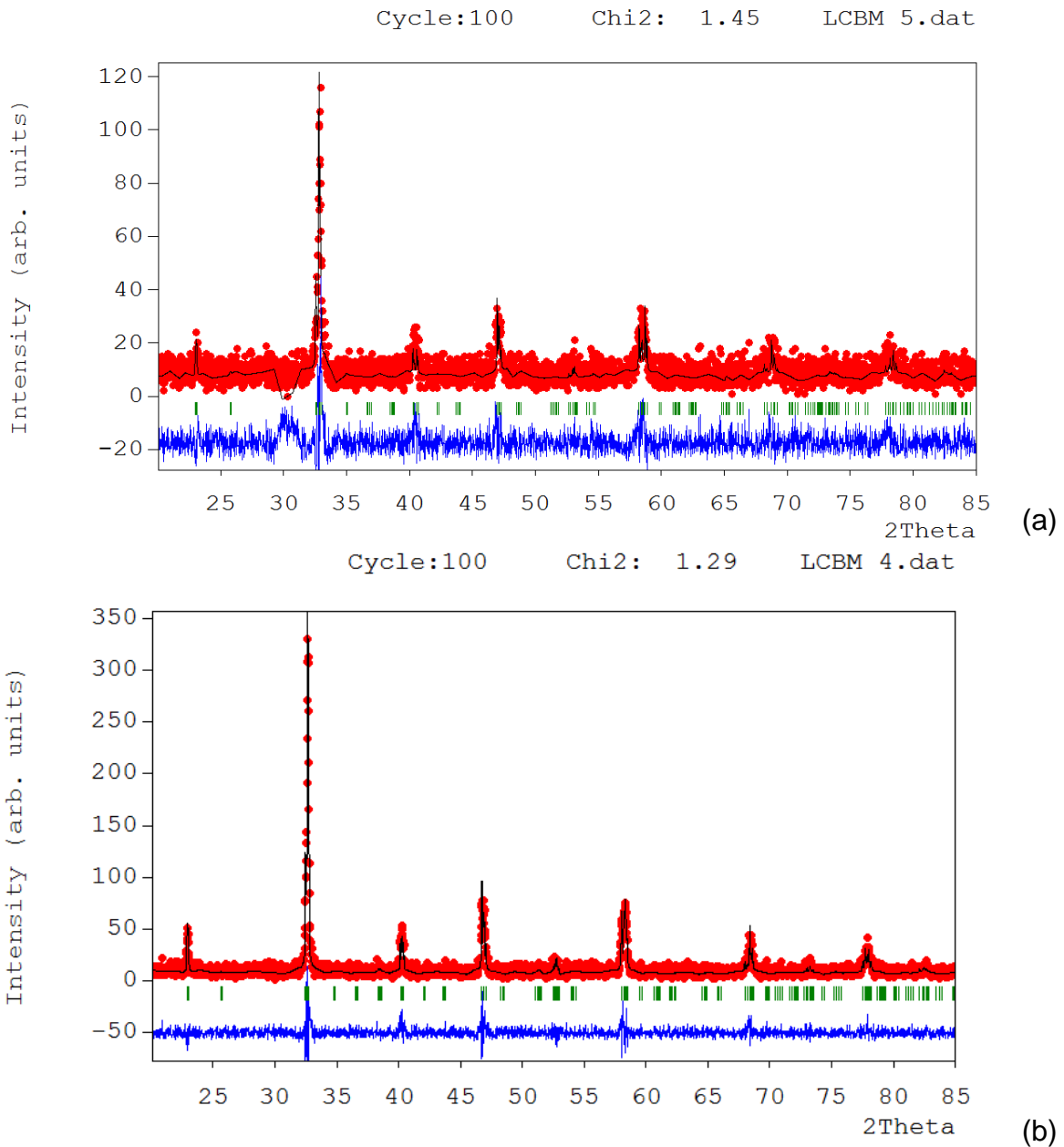


Figura 3.31. Refinamiento Rietveld de los difractogramas de muestras de LCBM obtenidas a partir de acetato de Mn y nitrato de La, Ba y Ca. $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. pH_{sat} . (a) coprecipitación, (b) combustión.

Tabla 3.5. Parámetros de la estructura de LCBM después del refinamiento Rietveld

		LCBM	LCBM	LCBM
		(Coprecipitación)	(Combustión)	(Ezaami[10])
Grupo espacial		Pbnm	Pbnm	Pbnm
a (Å)		5.496004	5.510787	5.507
b (Å)		5.437203	5.476593	5.473
c (Å)		7.701860	7.739273	7.727
V (Å)		230.15383	233.5739	232.95
La/Ca/Ba	x	0.997	x	0.99672
	y	0.016	y	0.00742
	z	0.25	z	0.25
Mn	x	0.5	x	0.5
	y	0	y	0
	z	0	z	0
O_(I)	x	0.726	x	0.735
	y	0.264	y	0.27
	z	0.034	z	0.034
O_(II)	x	0.051	x	0.054
	y	0.484	y	0.494
	z	0.25	z	0.25
χ^2		1.45		1.6

La diferencia entre ambas estructuras es sutil: el volumen de celda cambia. De este modo, se puede establecer que la composición experimental de la muestra está estrechamente en concordancia con la estequiometría teórica y con el patrón de DRX de referencia, demostrando que el método de síntesis combustión utilizado para la síntesis de muestras de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ es más efectivo que el método coprecipitación aunque en una mínima diferencia.

A partir de los datos obtenidos del ajuste se generó la estructura de las muestras. Se las puede observar en la figura 3.32.

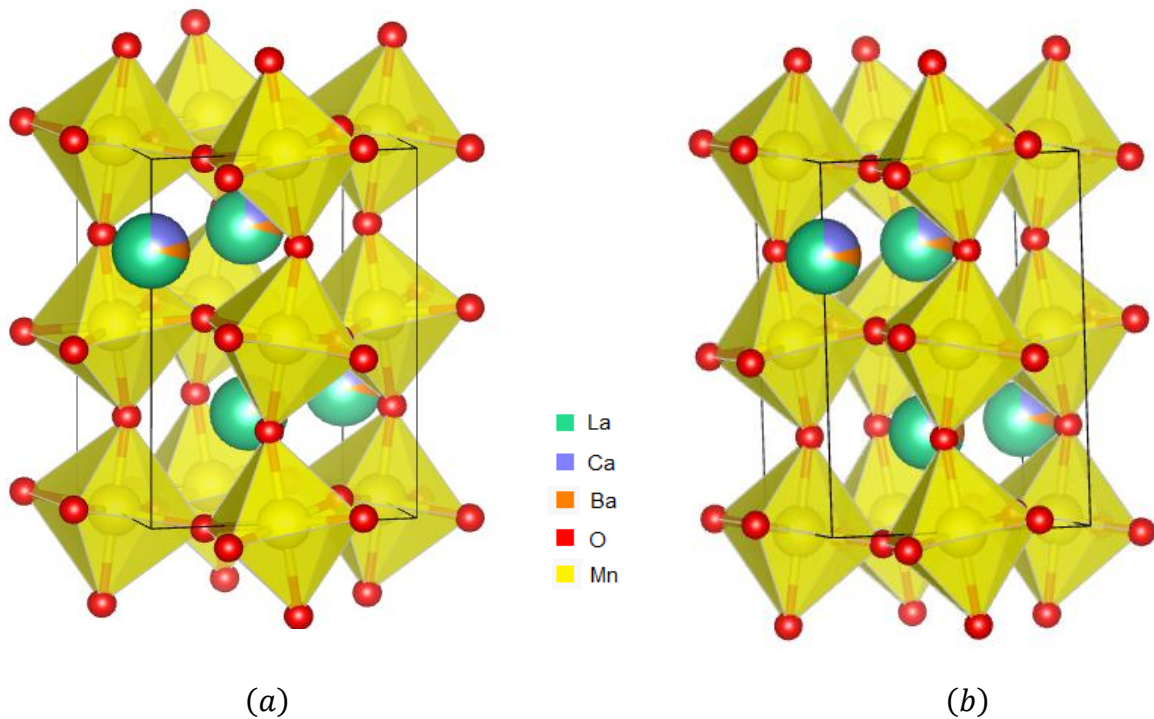


Figura 3.32. Estructuras de las muestras de LCBM generadas a partir de los resultados del refinamiento Rietveld.

Como se mencionó anteriormente, la diferencia es mínima, por lo que no es posible observar a simple vista las diferencias en el volumen, que provocan una diferencia en la distancia de enlaces Mn-O y en el ángulo de enlaces O-Mn-O que para la figura 3.32a es de 1.9162 Å y 89.52 grados y para la figura 3.32b es de 1.9831 Å y 88.89 grados.

En el Anexo B se presenta un esquema de las diferentes muestras sintetizadas y las respectivas comparaciones que se hizo para cada parámetro analizado.

3.4. Respuesta magnética de la manganita LCBM.

De acuerdo con los resultados de las diferentes caracterizaciones hechas a las muestras de LCBM, es posible entregar un último reporte metodológico (a partir de la comparación sobre el efecto de los métodos de síntesis), con miras a la obtención de polvos cerámico de LCBM monofásicos, añadiendo la

respuesta magnética del material para potenciales aplicaciones tecnológicas, tales como la refrigeración magnética. Como la muestra que presentó mejores resultados estructurales y morfológicos es la muestra 9², se decidió evaluar su respuesta magnética.

Como se está trabajando con un material que presenta ordenamiento ferromagnético[10], se debe observar el comportamiento de la magnetización del material con la temperatura, como se muestra en la figura 3.27. A partir de esta gráfica es posible obtener la temperatura de Curie, T_c , haciendo uso de la curva de $\frac{dM}{dT}$ tal como se observa en el gráfico.

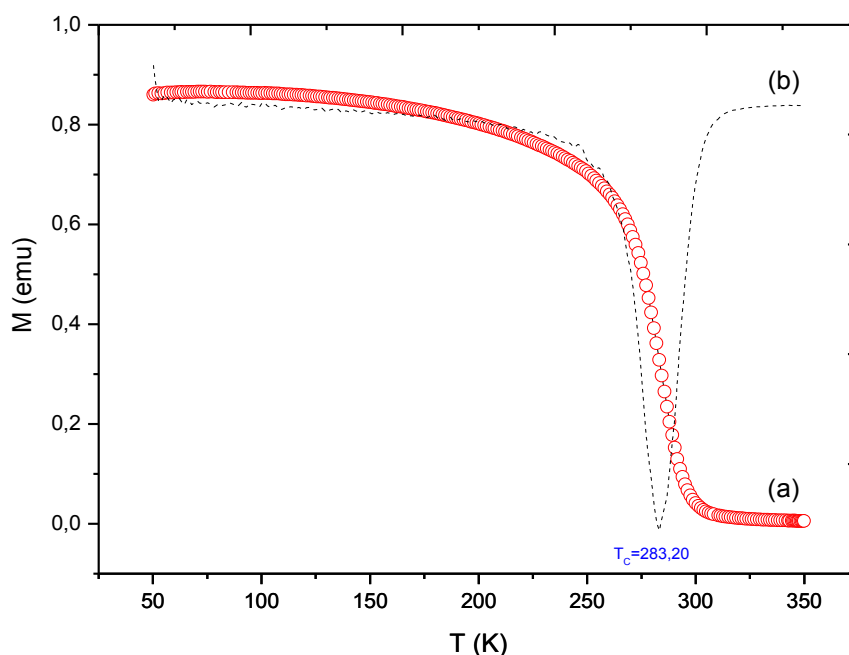


Figura 3.27. (a) Variación de la magnetización vs temperatura de la muestra 9 de LCBM obtenida por combustión a partir de acetato de Mn y nitrato de La, Ba y Ca. $T=1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. pH_{sat} . (b) Derivada de la gráfica M vs T.

El comportamiento de la muestra es el esperado. A 50K presenta la mayor magnetización, que varía levemente en un amplio rango de temperatura, siendo que

² Muestra 9: combustión, acetato de Mn – nitrato de La, pH de saturación, T de calcinación 1200°C

entre 50K y 225K ($\Delta T=175K$) la magnetización pasa de 0.8610 emu/g a 0.7620 emu/g ($\Delta M=0.099$ emu), mientras que en el rango entre 225K y 325K ($\Delta T=100K$) la magnetización pasó de 0.7620 emu a 0.0074 emu ($\Delta M=0.7546$ emu). Estos resultados muestran el carácter ferromagnético de la muestra, ya que a “bajas temperaturas” el efecto térmico de desorden sobre los momentos magnéticos, que llevaría a disminuir considerablemente la magnetización, es vencido por el efecto de cooperación magnética. A su vez, para “altas temperaturas” se observa que el efecto térmico supera al efecto magnético. Por otro lado, de acuerdo con la figura, la temperatura de transición para la muestra es de T_c de 283 K, es decir, en el intervalo tomado como “alta temperatura” el material sufrió la transición ferromagnética-paramagnética, lo que se ve reflejado en la fuerte disminución de la magnetización.

Respecto a lo reportado por Ezaami y colaboradores[10], la T_c para la muestra LCBM sintetizada por molienda de bolas de alta energía fue de 230 K, es decir, para la muestra obtenida en esta investigación se aumentó la temperatura en 53 K (23% de aumento).

Puesto que la muestra presenta una transición de fase de ferromagnética-paramagnética, se tomaron las medidas de la susceptibilidad magnética. En la Figura 3.28 se muestra la variación de la inversa de la susceptibilidad $1/\chi$ en función de la temperatura bajo un campo aplicado de 14 Oe.

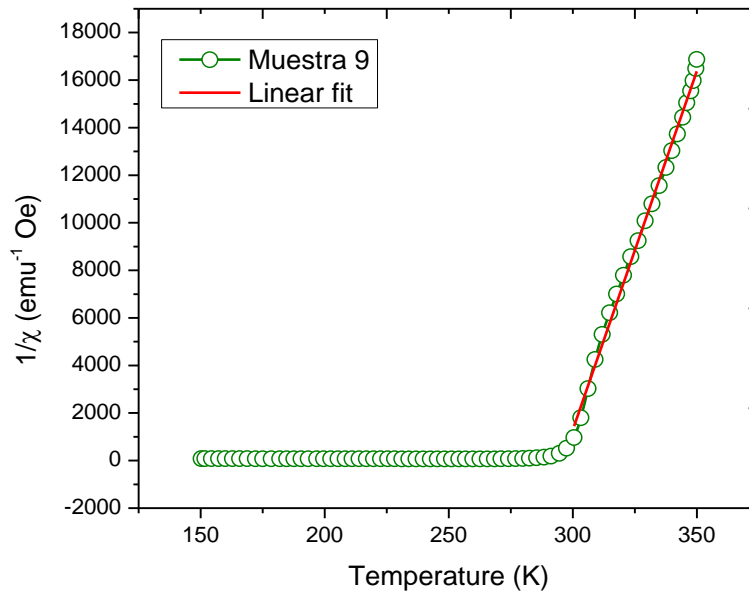


Figura 3.28. Curva de temperatura en función de la inversa de la susceptibilidad, la línea roja representa la linealización de la región paramagnética.

En la figura se observa la diferencia del comportamiento de la susceptibilidad en la región ferromagnética respecto a la región paramagnética. En la región paramagnética son válidas las ecuaciones (1.2) y (1.3), por lo cual se pudo determinar a partir de los datos de la linealización los valores de los parámetros C y θ consignados en la tabla 3.6, donde C es la constante molar de Curie y θ es la temperatura Weiss.

Tabla 3.6. Resultados del análisis de Curie Weiss

H (Oe)	C (μ_B K/Oe)	θ (K)
14	3,35	295,3

Posteriormente, con el fin de confirmar el comportamiento ferromagnético, se realizó medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado. En la figura 3.29 se muestra la histéresis magnética de la muestra 9.

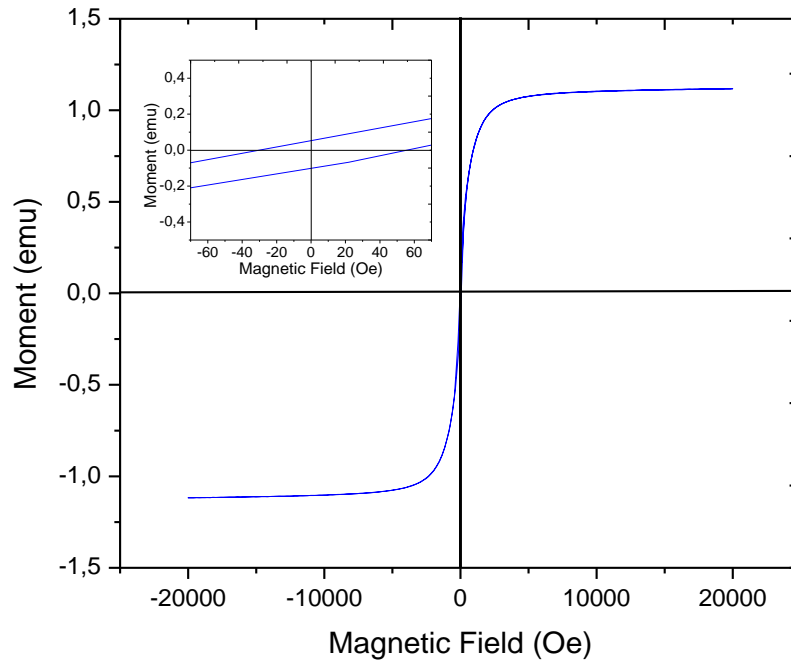


Figura 3.29. Curva de la histéresis magnética de la muestra tomado a $T=200\text{K}$

Como se observa, es claro el comportamiento “histéresis magnética” con un campo coercitivo de 86,25 Oe, magnetización remanente de 0,084 emu. Es de resaltar que la medida fue tomada a 200K, lo que demuestra el alto grado de interacción magnética entre momentos individuales, que supera el efecto de aleatoriedad térmica.

Además, en la figura 3.30 se presenta la magnetización de saturación, con un valor de 1,1 emu y obtenida para un campo tan pequeño como tanto, típico de los materiales ferromagnéticos.

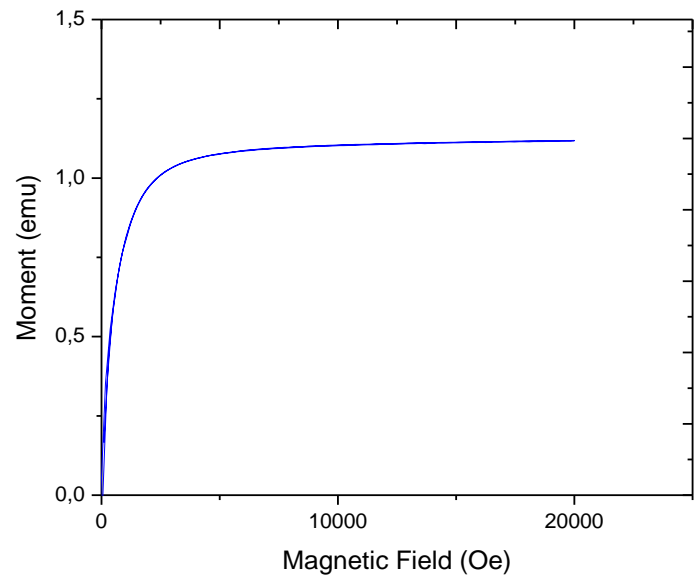


Figura 3.30. Curva de magnetización de saturación de la muestra 9

Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron polvos de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LCBM) por los métodos de síntesis química combustión y coprecipitación. Los polvos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, difracción de rayos X, microscopia electrónica, y además de eso se evaluó la respuesta magnética del material. Durante el desarrollo de la investigación surgieron novedades y resultados que condujeron a diferentes conclusiones.

Para exponer de forma estructurada las conclusiones, se hará una clasificación de acuerdo con la etapa analizada dentro de la investigación:

✓ **Acerca del proceso de síntesis:**

1. Respecto a los precursores: Por ambos métodos de síntesis y utilizando como precursores acetato de manganeso, nitrato de lantano, calcio y bario, a una temperatura de calcinación de 1200 °C por 2h se obtuvieron muestras monofásicas de LCBM, mientras que usando como precursores nitratos, siempre se obtuvieron fases no deseadas. Lo anterior va en contravía de lo que expone la teoría del método combustión, según la cual los precursores adecuados son los nitratos. Una explicación puede darse con base en que el proceso se hizo haciendo un precalentado inicial del horno a 300°C, lo que ocasionó una muy rápida combustión del material ocasionando un gradiente de temperatura que dio como resultado la formación de la fase deseada junto con fases secundarias.

2. Respecto al pH de solución. Las muestras obtenidas a pH de equivalencia presentan bandas de FT-IR no esperadas, que no aparecen en la muestra a pH de saturación. A su vez, las muestras a pH de equivalencia presentan más fases secundarias, lo que llevó a concluir que el pH tiene un efecto sobre la microestructura del material, siendo el pH de saturación el indicado en la obtención de polvos monofásicos.

3. Respecto al método de síntesis: Como se afirmó, con ambos métodos se obtuvieron resultados similares, no obstante, a partir de las diferentes caracterizaciones se puede observar que la muestra sintetizada por combustión tiene

mejores resultados. Esto puede deberse a que hubo una mejor uniformidad en la distribución de cationes.

4. Respecto a la temperatura de calcinación. La muestra tratada a la mayor temperatura de calcinación dio los mejores resultados respecto a la obtención de fase única, sin embargo en las micrografías quedó claro que hubo procesos de pre-sinterizado que dieron como resultado aglomerados duros.

✓ **Acerca de la caracterización magnética:**

5. La caracterización magnética muestra un comportamiento ferromagnético-paramagnético, con una temperatura de Curie T_c , cercana a la temperatura ambiente, lo cual es muy prometedor en potenciales aplicaciones tecnológicas como la refrigeración magnética.

6. La temperatura de Curie T_c , obtenida para la muestra de LCBM sintetizada en este trabajo de investigación es más alta que la reportada por Ezaami y colaboradores[10] para la misma muestra de LCBM sintetizada por bolas de alta energía, indicando así la influencia que tiene el método de síntesis en las propiedades del material.

✓ **Acerca de la experiencia en el trabajo de investigación:**

7. Todo el proceso de síntesis y calcinación de las muestras de LCBM fueron realizadas en el laboratorio del grupo CYTEMAC del departamento de física de la Universidad del Cauca, lo cual me permitió conocer personas que tienen un amplio conocimiento sobre los métodos de síntesis y que este conocimiento es transmitido a todos los que deciden trabajar en el laboratorio, permitiendo así una retroalimentación entre todos.

8. Para la realización de este trabajo de investigación, se consultaron varias fuentes de información, lo que me permitió entender y adquirir admiración sobre la dedicación que requiere la investigación científica.

Referencias

- [1] J. Francisco and R. Fernández, “Magnetotransporte y resonancia de Spin electrónico en Manganitas,” Universidad de Santiago de Compostela, 2001.
- [2] L. C. Moreno Aldana, “Preparación y caracterización de perovskitas de cobalto y manganeso por los métodos citrato y atomización pirolítica (Spray Pyrolysis),” *Dep. Química. Univ. Nac. Colomb.*, p. 218, 2014.
- [3] Q. Shu, J. Zhang, J. Liu, and M. . Zhang, “Solid-state Reaction for Preparation of Lanthanum Manganite,” *High Temp. Mater. Process.*, vol. 24, no. 3, pp. 169–174, 2011.
- [4] N. Astik, S. Patil, P. Bhargava, and P. K. Jha, “Synthesis and characteristic of nanocrystalline La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ manganites by solid state reaction route,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1728, 2016.
- [5] J. Chakhalian *et al.*, “Magnetism at the interface between ferromagnetic and superconducting oxides,” *Nat. Phys.*, vol. 2, pp. 244–248, 2006.
- [6] J. E. Rodriguez Paez, *Sintesis de oxidos de interes industrial*, Universida. Popayan, 2013.
- [7] J. D. R. Tilley, *Perovskites Structure-Properties Relationships*, John Wiley., vol. 1. United Kingdom, 2015.
- [8] A. M. Glazer, “Acta crystallographica,” vol. 28 Parte I, no. Seccion B, 1972.
- [9] V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lundl, and W. Zachariasen, “VII Skrifter Norske Videnskaps-Akad.,” *I. Mat. Naturv K. I*, vol. 2, 1926.
- [10] A. Ezaami, E. Sellami-Jmal, I. Chaaba, W. Cheikhrouhou-Koubaa, A.

- Cheikhrouhou, and E. K. Hlil, "Effect of elaborating method on magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ manganite," *J. Alloys Compd.*, vol. 685, pp. 710–719, 2016.
- [11] F. Ayadi *et al.*, "Preparation of nanostructured $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ceramics by a combined sol-gel and spark plasma sintering route and resulting magnetocaloric properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 381, pp. 215–219, 2015.
- [12] W. A. Molano Gabalán, "OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{-yFeyO}_6$ (SBNF)," Universidad del Cauca, 2011.
- [13] A. Montenegro, M. S. Castro, and J. E. Rodríguez-Páez, "Nanopartículas de SnO_2 Obtenidas por el Método de Precipitación Controlada," *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 26, pp. 51–60, 2006.
- [14] K. Patil, S. T. Aruana, and T. Mimani, "Combustion synthesis an update, current opinion in solid state and material science," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 507–512, 2002.
- [15] "[Combustión en solución]." [Online]. Available: Recuperado en tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21693/Capitulo2.pdf.
- [16] M. Soleymani, M. Edrissi, and A. M. Alizadeh, "Thermosensitive polymer-coated $\text{La}_{0.73}\text{Sr}_{0.27}\text{MnO}_3$ nanoparticles: Potential applications in cancer hyperthermia therapy and magnetically activated drug delivery systems," *Polym. J.*, vol. 47, no. 12, pp. 797–801, 2015.
- [17] GbR Crystal Impact, "Crystallographica Search-Match." 1997.
- [18] M. O. Rios, "Curva de histeresis," 2012. [Online]. Available: <http://centrobioenergetica.squarespace.com/magnetismo/2012/4/15/curva-de-histeresis.html>.
- [19] E. Hernández, V. Sagredo, and G. E. Delgado, "Synthesis and magnetic characterization of LaMnO_3 nanoparticles.," *Rev. Mex. Física*, vol. 61, no.

June, pp. 166–169, 2015.

- [20] SUBBA RAO GV and RAO CNR, “Infrared and Electronic Spectra of Rare Earth Perovskites. Ortho- Chromites, -Manganites and - Ferrites,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 24, no. 4, pp. 436–444, 1970.
- [21] F. A. Miller and C. H. Wilkins, “Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions,” *Anal. Chem.*, vol. 24, no. 8, pp. 1253–1294, 1952.
- [22] A. E. Ramírez, N. J. Solarte, L. H. Singh, J. A. H. Coaquira, and S. Gaona J., “Investigation of the magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ synthesized by the Pechini and combustion methods,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 438, pp. 100–106, 2017.

ANEXOS

ANEXO A.

Para los cálculos de la cantidad en gramos de reactivos a usar en la síntesis de 1 gramo de LCBM, se hace a través de la siguiente relación:

$$m_{\text{precursor (gramos)}} = \left(\frac{\text{moles del catión en LCBM}}{\text{gramos/mol de LCBM}} \right) \left(\frac{\text{gramos/mol del precursor}}{\text{moles del catión en el precursor}} \right) \quad (\text{A.1})$$

Para aplicar la ecuación A.1. es necesario tener en cuenta que 1 mol de LCBM pesa 221,92 gramos/mol, además de eso en la tabla A.1 se presenta el resto de información sobre los precursores utilizados.

Tabla A.1. gramos/mol de precursores utilizados para la síntesis de LCBM.

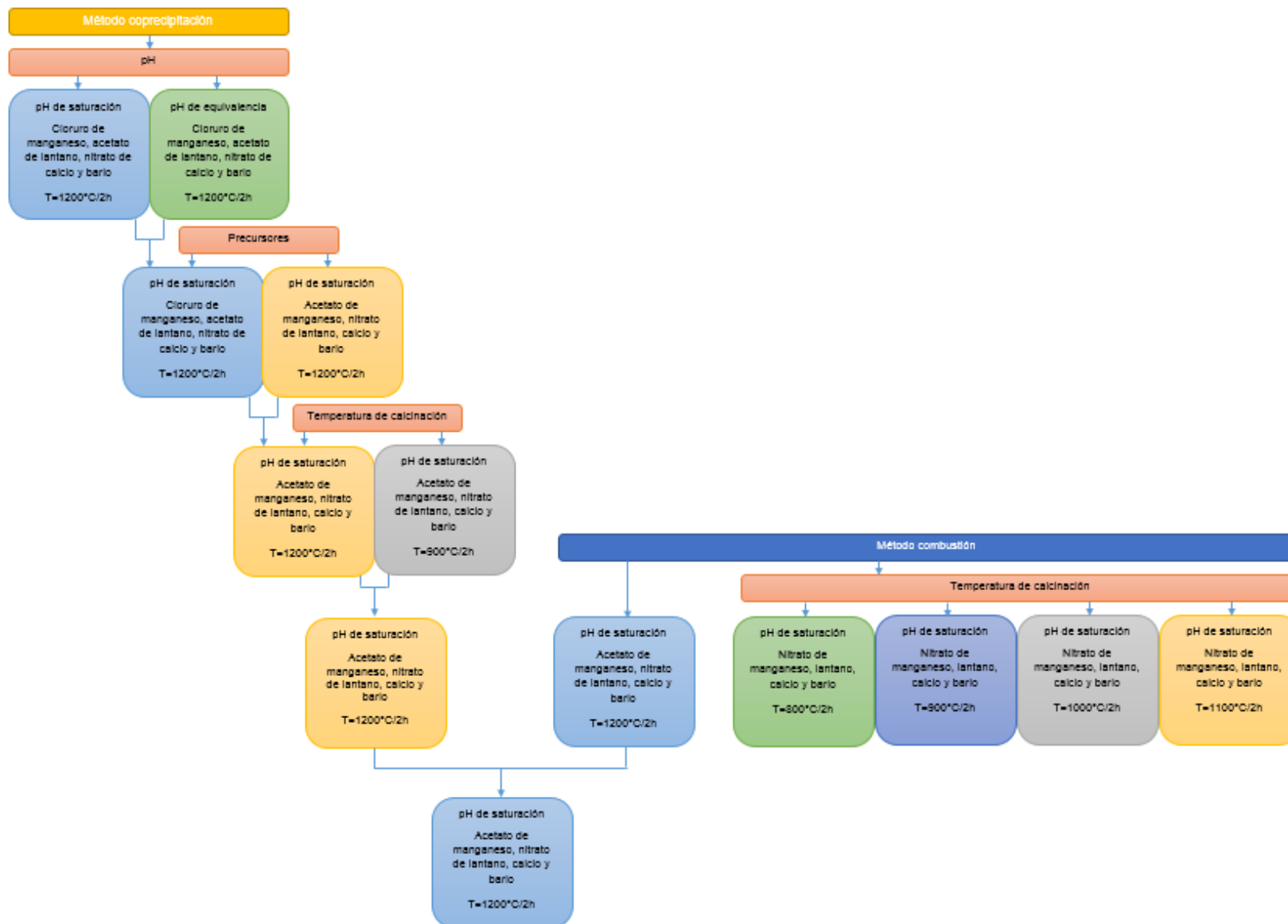
Precursores		gramos/mol del precursor
Acetato de manganeso	(CH ₃ CO ₂) ₂ Mn 4H ₂ O	245,08
Cloruro de manganeso	MnCl ₂	493,07
Nitrato de manganeso	(NO ₃) ₂ Mn 4H ₂ O	178,94
Nitrato hexahidratado de lantano	La(NO ₃) ₃ 6H ₂ O	433,01
Acetato hidratado de lantano	(CH ₃ CO ₂) ₃ La H ₂ O	316,03
Nitrato tetrahidratado de calcio	(CaN ₂ O ₆) 4H ₂ O	236,14
Nitrato de Bario	Ba(NO ₃) ₂	261,33

A partir de la información anterior y aplicando la ecuación A.1. se calculó los gramos de precursores necesarios para sintetizar 1 gramos de LCBM, que se resume en la siguiente tabla A.2.

Tabla A.2. Cantidad (g) de precursores calculado para la obtención de LCBM

Catión	Moles de catión	Precursor	Gramos necesarios
La	0.7	La(NO ₃) ₃ 6H ₂ O	1,3658
		(CH ₃ CO ₂) ₃ La H ₂ O	0,9969
Ca	0.2	(CaN ₂ O ₆) 4H ₂ O	0,2128
Ba	0.1	Ba(NO ₃) ₂	0,1178
Mn	1	(CH ₃ CO ₂) ₂ Mn 4H ₂ O	1,1044
		MnCl ₂	2,2219
		(NO ₃) ₂ Mn 4H ₂ O	0,8064

ANEXO B



ANEXO C

Propuestas y Recomendaciones para Trabajos Futuros.

- ❖ Con el fin de evitar los procesos de sinterización que se dieron en las muestras debido a la alta temperatura de calcinación, una propuesta futura es hacer un análisis termogravimétrico de modo que se pueda reducir la temperatura de obtención de las muestras.
- ❖ Además de eso, mediciones de espectroscopia Mössbauer permitirían obtener una respuesta magnética del material, que podría usarse para analizar de una forma detallada la estructura de la manganita LCBM, como el análisis de las variaciones en los sitios intersticiales en su estructura.
- ❖ Después de eso realizar un análisis exhaustivo sobre el efecto magnetocalórico que posee las muestras con el fin de evaluar su potencial para aplicaciones tecnológicas como la refrigeración magnética.
- ❖ Posteriormente, se haría un estudio de la sinterización en donde se hagan pastillas a diferentes presiones para obtener la mejor densidad, además si fuese posible un estudio estructural y morfológico a los polvos antes del proceso de sinterización, para evitar poros en la pastilla gracias a una buena densificación.
- ❖ Con lo anterior y haciendo nuevamente un análisis del efecto magnetocalórico de las pastillas, se lograra obtener un comparativo entre los efectos del prensado y sus efectos en las propiedades magnéticas, todo esto con el fin de poder concluir sobre la mejor opción para aplicaciones tecnológicas.
- ❖ Sería de interés hacer una comparación de muestras, iniciando con una sin dopaje de bario, y otras con variación de este, para observar el cambio en el comportamiento magnético.