



**SÍNTESIS Y PROCESAMIENTO DE POLVOS CERÁMICOS
DEL SISTEMA Pr-Sr/Ca-Mn-O PARA OBTENER
MATERIALES CON PROPIEDADES DE
MAGNETORRESISTENCIA GIGANTE**

SANDRA VIVIANA BRICEÑO PEREZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2009**

**SÍNTESIS Y PROCESAMIENTO DE POLVOS CERÁMICOS DEL SISTEMA
Pr-Sr/Ca-Mn-O PARA OBTENER MATERIALES CON PROPIEDADES DE
MAGNETORRESISTENCIA GIGANTE**

SANDRA VIVIANA BRICEÑO PEREZ

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial
para optar por el título de Ingeniera Física

Director

Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ-PÁEZ
Grupo CYTEMAC – Departamento de Física

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2009**

Notas de aceptación

Director _____

Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Jurado _____

Dra. Claudia Fernanda Villaquirán

Jurado _____

Dr. Gilberto Bolaños Pantoja

Fecha de sustentación: Diciembre 14 de 2009

Madre...

Por ti y para ti es este triunfo,

Eres mi ejemplo personal a seguir hoy y siempre!!

Agradecimientos

Haber llegado al momento en el que estoy escribiendo estas líneas es una sensación muy difícil de reproducir con palabras. Es una mezcla de nostalgia y alegría. Nostalgia tal vez porque se termina una etapa muy linda, llena de buenos momentos y que siempre voy a recordar. Alegría por haber cumplido con el objetivo propuesto y por la nueva etapa que se aproxima. Este pequeño espacio tiene por objeto agradecerles a quienes contribuyeron de alguna u otra forma al trabajo. Sin exagerar estoy segura en afirmar que gran parte de este trabajo se debe al aporte de cada una de las personas que figuran en los próximos renglones.

Primero y antes que nada, a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A mi madre, la mas hermosa y generosa del mundo, quien me ha brindado su amor, su apoyo, su dedicación constante y su esfuerzo incansable para darme siempre lo mejor y formarme como un ser integral. Su esfuerzo se convirtió en su triunfo y el mío, porque gracias a ella soy quien soy hoy en día. Me siento realmente orgullosa de ser su hija... Gracias de todo corazón.

A Javier Ardila, mi padrino, quien ha sido como un padre para mí. Gracias por su apoyo incondicional en todo momento, por su cariño y por estar siempre pendiente de mí, por sus sabios consejos, por confiar en mi, en mis capacidades, por enseñarme que siempre es posible lograr lo que se quiere y por ser esa persona con la que puedo contar siempre.

A mis hermanos Alejandra, Gina y Francisco para que siempre tengan en cuenta que todo lo que nos proponamos en la vida lo podemos lograr si trabajamos fuerte y continuamente con rectitud y dedicación, sigan adelante, para que mis éxitos de hoy sean los suyos mañana y siempre. Los quiero muchísimo. Gracias por haberme acogido como parte de su familia, por brindarme todo su cariño y compartir conmigo los mejores momentos de mi niñez.

A Fredy Andrés Sánchez, mi novio, por todo su amor, su apoyo incondicional y sincero, porque a pesar de la distancia, sus palabras de aliento, su cariño y la alegría que me brinda me da la fortaleza necesaria para seguir adelante y no desfallecer hasta lograr mis metas.

A Luna, por ser mi compañía, por la felicidad que me brinda cuando llego a casa y la alegría que me transmite con sus locuras.

.A toda mi familia, abuelos, tíos y primos por su cariño y su constante apoyo.

Al profe Jorge Rodríguez, mi director, por su paciencia infinita, su voto de confianza permanente, su apoyo incondicional y las largas discusiones sobre resultados, por guiarme y enseñarme mil cosas valiosas para la realización de este trabajo y para la vida. Luego de varios años de trabajar juntos lo volvería a elegir como director, y no solo por sus cualidades profesionales sino también por las humanas.

A la profe Sonia Gaona por la colaboración brindada durante todo este trabajo y sobre todo en ésta última etapa, por aportar siempre sus conocimientos, por la disposición permanente para la discusión de resultados y por atender mis dudas y consultas.

A los jurados Claudia Villaquirán y Gilberto Bolaños, por sus aportes y sugerencias y por su buena voluntad para revisar este trabajo en tiempo record.

Al Doctor Gilberto Bolaños y su grupo de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca (FISBATEM), por facilitarme sus equipos para las medidas de magnetorresistencia, especialmente a Lina Jaller y Francisco Bonilla por su amabilidad, su disposición, su paciencia y su colaboración, aún cuando yo no estaba en el laboratorio.

Al Doctor Álvaro Mariño y a su grupo de superconductividad y nuevos materiales de la universidad Nacional sede Bogotá, en especial a Paula Garcés por su ayuda con las medidas eléctricas y magnéticas y por hacer grata mi estadía en su laboratorio.

A la unidad de microscopia de la Universidad del cauca, quien hizo posible la realización de una de las etapas de este proyecto, en especial a la señorita Patricia Mosquera por su incondicional atención y valiosas enseñanzas.

A los profesores del departamento de física por transmitirme todos sus conocimientos durante todos estos años porque de una u otra forma influyeron en mi formación académica y profesional.

A Alejandra Montenegro, por su amistad, por colaborar con parte de la caracterización estructural, por aguantar que siempre la molestara con mil favores, caracterizaciones, artículos, dudas y demás... por estar siempre dispuesta a ayudarme y por responder siempre mis mails. Por enseñarme que aquel que saca la mejor nota no es necesariamente el que mas aprende.

A Humar Ávila por su valiosa amistad, por sus valiosos consejos, por hacer mas grata mi estadía en el laboratorio, por sus enseñanzas y por que a pesar de que ahora no se encuentra en el país aún resuelve mis dudas y mis preguntas.

A mis compañeros del grupo CYTEMAC por el tiempo compartido en el laboratorio y por lo que pude aprender de cada uno de ellos.

A mis amigos y compañeros de toda la carrera, Camilo Sánchez, Edison Rivera, Leonardo Salazar, Paola Córdoba, Nathalie Cerón, Claudia Fernández, Carlos Andrade y Carlos Andrés Méndez por todos esos buenos y malos momentos que pasamos juntos, por las tardes de estudio, las traspasadas antes del parcial y por permitir que hoy me lleve los mejores recuerdos de la universidad.

A Claudia Fernández, "Clau", mencionada en el párrafo anterior, pero a quien quiero agradecerle de manera especial su amistad, realmente fue un placer trabajar en su compañía durante toda la carrera, gracias por escucharme en todo momento, por sus consejos, por sus aportes y sugerencias en el laboratorio, por alegrarme con su risa y por ser ejemplo de dedicación y perseverancia.

A mi amiga de SIEMPRE, Andrea Carolina Paredes por su valiosa amistad, por estar conmigo en las buenas y en las malas y por los miles de gratos momentos compartidos.

A mis amigos Darío Molina y Jairo Gutiérrez por su valiosa amistad, su colaboración, por sus palabras de aliento, especialmente finalizando esta etapa, por hacerme reír, por escucharme y por su constante motivación para seguir adelante con mis propósitos.

A mis compañeros del programa de Ingeniería Física, con los que compartí cada etapa de mi formación.

A la universidad del Cauca, el programa de ingeniería Física y el personal docente y administrativo del departamento de Física por brindarme las herramientas académicas y humanas necesarias para mi formación profesional.

Es difícil no quedar en deuda con alguien, después de muchos años de vivencias y aprendizaje en este lugar, es imposible hacer una enumeración y no ser injusto. Así que, gracias a todos aquellos a quien no menciono por lo extensa que sería la

lista pero que de una u otra forma contribuyeron a mi formación profesional y al feliz termino de este trabajo.

A TODOS...
¡¡¡MIL GRACIAS!!!

Con Cariño
Sandra Viviana Briceño Pérez

Resumen

Los óxidos de manganeso de tierras raras, conocidos como manganitas, han sido ampliamente estudiados en los últimos años debido a sus interesantes propiedades eléctricas y magnéticas, especialmente por su efecto de magnetorresistencia. Estos materiales tienen aplicaciones en desarrollos tecnológicos como sistemas de almacenamiento magnético de información, sensores magnéticos, válvulas de espín y en el desarrollo de la magneto electrónica, también son utilizadas como cátodo en las celdas de combustión de electrolito sólido, sensores de oxígeno y en electrocatálisis.

Dadas las exigencias y requerimientos actuales, sobre las características de las materias primas, se ha desarrollado una gran variedad de métodos de síntesis, con el fin de obtener partículas con tamaño, distribución de tamaño y morfología adecuados, que permitan obtener un material con propiedades físicas, eléctricas y magnéticas específicas para cada aplicación.

En este trabajo de grado se presenta la síntesis, el procesamiento y la caracterización eléctrica y magnética de manganitas de praseodimio obtenidas por el Método Pechini, dopadas con calcio o estroncio, se obtuvieron muestras con las siguientes composiciones: $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ y $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$

Los polvos obtenidos se caracterizaron utilizando ATD/TG con el fin de elegir el tratamiento térmico más adecuado para obtener los óxidos de interés, Con base en estos resultados se estructuró la rampa de tratamiento térmico más adecuada que garantizó la completa eliminación del agua y de los compuestos orgánicos, garantizando la obtención de los polvos cristalinos de las manganitas de Pr-Ca/Sr-Mn-O. Se utilizó difracción de rayos X para determinar las fases cristalinas

presentes en los polvos cerámicos, en los difractogramas de las muestras estudiadas se encontró la presencia de la fase del óxido de interés además de una fase espuria de óxido de praseodimio Pr_6O_{11} . Por medio del método Rietveld a los difractogramas se encontraron los parámetros de red, el sistema cristalino, el grupo espacial, se determinaron los tamaños de cristalito, las densidades y el porcentaje de fase de cada muestra.

Para conocer la morfología y el tamaño de partícula de las muestras en polvo, se utilizó microscopía electrónica de transmisión. En las fotografías obtenidas se encontró que las muestras tienen tamaño nanométrico y que hay la formación de aglomerados de partículas.

La compactación de los polvos obtenidos se realizó utilizando prensado uniaxial. Los sólidos obtenidos fueron prensados a 152MPa, y sinterizados a 1200°C durante dos horas y se realizaron pruebas de absorción de agua para determinar la porosidad presente en la muestra.

Finalmente, se realizó la caracterización eléctrica y magnética de las pastillas conformadas con el material sintetizado, para ello se obtuvieron curvas de resistividad eléctrica (ρ) y susceptibilidad magnética (χ), en función de la temperatura, a partir de las curvas se pudieron determinar las temperaturas de transición eléctricas y magnéticas de cada muestra estudiada. Por último, se estudió el efecto de magnetorresistencia gigante presente en las muestras por medio de curvas de porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado, donde se encontró que las muestras sintetizadas por el método Pechini tienen un bajo porcentaje de magnetorresistencia, debido a las fases secundarias presentes en la muestra y a la baja densificación obtenida en el procesamiento cerámico.

Estructura de este trabajo

Este trabajo de grado esta dedicado a la síntesis, el procesamiento y la caracterización eléctrica y magnética de manganitas de praseodimio obtenidas por el Método Pechini, dopadas con calcio o estroncio. A lo largo de los seis capítulos se presentan al lector, las herramientas teóricas necesarias y los principales resultados obtenidos con su respectiva discusión e interpretación.

En le capitulo 1, se dan a conocer los motivos y las principales inquietudes que impulsaron a la realización de este trabajo, así como los objetivos planteados.

En el capitulo 2, se muestran aspectos generales de las manganitas y de su importancia tecnológica y científica y los métodos de síntesis comúnmente utilizados para su obtención. Se hace una descripción detallada del método Pechini y del procedimiento seguido para la obtención de las manganitas de praseodimio. Después, se muestran los resultados y el análisis de las diferentes caracterizaciones realizadas a los polvos obtenidos.

En el capitulo 3, se describe el estudio realizado para determinar los parámetros mas adecuados en el proceso de obtención de las muestras en verde de los polvos obtenidos y de sinterización de las piezas. Además, se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de absorción de agua realizada a las piezas conformadas para determinar la cantidad de porosidad presente en las muestras.

En el capitulo 4, se hace una breve descripción teórica de los sistemas trabajados y se muestran los resultados y los análisis de la caracterización eléctrica y magnética realizada a las piezas conformadas.

En el capítulo 5, se brinda la información necesaria acerca del fenómeno de magnetorresistencia y de las posibles aplicaciones de materiales que presentan este fenómeno y se dan a conocer los resultados del efecto de magnetorresistencia obtenidos en las muestras sintetizadas.

Finalmente, en el capítulo 6 se presentan algunas ideas de posibles trabajos futuros que permitan optimizar los resultados obtenidos en este trabajo.

El trabajo incluye en la parte final los anexos A y B, donde se presentan dos trabajos adicionales que surgieron en el desarrollo del presente trabajo de grado. El anexo A muestra la síntesis y caracterización estructural del óxido de manganeso utilizado como precursor de las manganitas de Praseodimio y el anexo B presenta la síntesis, el procesamiento y la caracterización de manganitas de lantano del sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

Índice general

	Pág
1. Introducción	26
1.1. Justificación.....	27
1.2. Planteamiento del problema.....	29
1.3. Objetivos.....	30
1.3.1. Objetivo general	
1.3.2. Objetivos específicos	
2. Síntesis de polvos cerámicos del sistema Pr-Ca/Sr-Mn-O	31
3. Procesamiento cerámico de las manganitas.....	81
4. Caracterización eléctrica y magnética de las manganitas de praseodimio.....	103
5. Efecto de magnetorresistencia gigante en las manganitas de praseodimio.....	128

ANEXOS

Índice de anexos

	Pág
ANEXO A: Síntesis de óxidos de manganeso.	143
ANEXO B: Síntesis, procesamiento cerámico y caracterización eléctrica y magnética de las manganitas de lantano.	157
ANEXO C: Divulgación de resultados.	182
ANEXO D: Trabajos Futuros.	185

Índice de Figuras

Figura 2.1	Estructura de la perovskita ideal y posiciones cristalográficas de los distintos iones.	34
Figura 2.2	Distorsión ortorrómbica resultante por el giro de los octaedros	37
Figura 2.3	Etapas del método Pechini utilizado en la obtención de las manganitas de praseodimio	45
Figura 2.4	Esquema general de un análisis: (a) Térmico Diferencial y (b) Termogravimétrico	47
Figura 2.5	Curvas de ATD/TG correspondientes a los polvos cerámicos P5C5 obtenidos por PCH	48
Figura 2.6	Curvas de ATD/TG correspondientes a los polvos cerámicos P5S5 obtenidos por PCH	49
Figura 2.7	Rampa de tratamiento térmico para la obtención de manganitas de Praseodimio dopadas con Ca o Sr	50
Figura 2.8	Espectros de IR de muestras del sistema P5C5, precalcinaada (a) y tratada térmicamente durante dos horas a: 600 °C (b), 700 °C (c), 800 °C (d) y 900 °C (e)	53
Figura 2.9	Espectros de IR de la muestra P6C4 obtenida por PCH, precalcinaada (a) y tratada térmicamente durante dos horas a 600°C (b), 700°C (c), 800 °C (d) y 900 °C (e)	53
Figura 2.10	Espectros de IR de la muestra P5S5 obtenida por PCH, precalcinaada (a) y tratada térmicamente durante dos horas a 600°C (b), 700°C (c), 800 °C (d) y 900 °C (e)	55
Figura 2.11	Espectros de IR de muestras del sistema P6S4, precalcinaada (a) y calcinaada durante dos horas a 600 °C (b), 700 °C (c), 800 °C (d) y 900 °C (e)	56

<i>Figura 2.12</i>	Esquema de la difracción de rayos X sobre la red cristalina de un sólido	56
<i>Figura 2.13</i>	Difractogramas de la muestra del sistema P5C5 obtenida por PCH y tratada térmicamente a 600 °C (a), 700 °C (b) y 900 °C (c)	59
<i>Figura 2.14</i>	Difractogramas de la muestra del sistema P6C4 obtenida por PCH y calciadas a 600 °C (a), 700 °C (b) y 900 °C (c) . .	60
<i>Figura 2.15</i>	Refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las muestras del sistema P5C5 calcinadas a: 700 °C (a) y 900 °C (b)	61
<i>Figura 2.16</i>	Refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las muestras del sistema P6C4 calcinadas a: 700 °C (a) y 900 °C (b)	63
<i>Figura 2.17</i>	Difractogramas de rayos X de la muestra del sistema P5S5 obtenida por PCH y calcinadas a: 600 °C (a), 700 °C (b) y 900 °C (c)	64
<i>Figura 2.18</i>	Difractogramas de rayos X de la muestra P6S4 obtenida por el método Pechini y calcinada a: 600 °C (a), 700 °C (b) y 900 °C (c)	65
<i>Figura 2.19</i>	Refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de la muestra del sistema P5S5 calcinada a: 700 °C (a) y 900 °C (b)	66
<i>Figura 2.20</i>	Refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de la muestra del sistema P6S4 calcinada a: 700 °C (a) y 900 °C (b)	67
<i>Figura 2.21</i>	Refinamiento Rietveld realizado al difractograma de la muestra del sistema P6S4 calcinada a 1050 °C durante dos horas	68
<i>Figura 2.22</i>	Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra P6ES4 obtenida por el método Pechini y calcinada a 1050°..	70

Figura 2.23	Difractograma de rayos X correspondientes a la muestra P5ES5 obtenida por el método Pechini y calcinada a 1050 °C	71
Figura 2.24.	Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-2010	72
Figura 2.25	Fotografías obtenidas con MET de polvos de: P5C5_7 (a), P6C4_7 (b), P5S5_ 7 (c) y P6S4_7 (d), obtenidos por el método Pechini y tratados térmicamente a 700 °C durante 2 horas.	74
Figura 3.1	Técnicas de conformado utilizados para fabricar piezas cerámicas	84
Figura 3.2.	Troquel del prensado uniaxial	85
Figura 3.3.	Esquema del prensado uniaxial con efecto simple (a) y efecto doble (b)	85
Figura 3.4	Etapas para la conformación de piezas por prensado uniaxial	86
Figura 3.5	Curva de densidad en función de la presión aplicada para pastillas conformadas por polvos de los sistemas P5C5_7 (a) y P6C4_7 (b), sintetizados por el método Pechini	88
Figura 3.6	Curva de densidad en función de la presión aplicada a pastillas conformadas por polvos de los sistemas P5S5_7 (a) y P6S4_7 (b) sintetizados por el método Pechini.	89
Figura 3.7	Procesos de sinterización.	91
Figura 3.8	Representación de las tres etapas del modelo básico de sinterización basado en dos esferas (a) estado inicial, (b) estado intermedio y (c) estado final	92
Figura 3.9	Programa de calentamiento utilizado para la sinterización de las pastillas conformadas con polvos cerámicos de los sistema Pr- Ca(Sr)-Mn-O	93

Figura 3.10.	Curvas de densidad en función de la temperatura de sinterización para pastillas conformadas por polvos de los sistemas P5C5_7 (a) y P6C4_7 (b) sintetizados por el método Pechini	94
Figura 3.11	Curva de densidad vs temperatura para pastillas conformadas por polvos de los sistemas P5S5_7 (a) y P6S4_7 (b) sintetizados por el método Pechini	96
Figura 3.12	Curva de densidad en función del tiempo de sinterización a una temperatura de 1200°C, para pastillas de los sistemas (a) P5C5_7 y (b) P6C4_7.	97
Figura 3.13.	Curva de densidad en función del tiempo de sinterización a una temperatura de 1200°C, para pastillas de los sistemas P5S5_7 (a) y P6S4_7 (b)	98
Figura 4.1	Comparación de la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética para sustancias: (a) paramagnéticas que cumplen la ley de Curie, (b) ferromagnéticas y (c) antiferromagnética	107
Figura 4.2	Esquema de la configuración electrónica en presencia del campo cristalino octaédrico del Mn ⁺³ y el Mn ⁺⁴	110
Figura 4.3	Mecanismo de doble intercambio entre iones Mn ³⁺ y Mn ⁴⁺ mediado por el O ²⁻ , propuesto por Zener en 1951.	112
Figura 4.4.	Relación entre las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas.	113
Figura 4.5	Método de medición de las cuatro puntas	116
Figura 4.6	Curvas de Resistividad en función de la temperatura para muestras de los sistemas Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ (P5C5_7) y Pr _{0.6} Ca _{0.4} MnO ₃ (P6C4_7)..	117
Figura 4.7	Curvas de Resistividad en función de la temperatura para muestras de los sistemas Pr _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃ (P5S5_7) y	118

	$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (P6S4_7)	
Figura 4.8	Curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para muestras de los sistemas $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (P5C5_7) y $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (P6C4_7)	119
Figura 4.9	Curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para muestras de los sistemas $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (P5S5_7) y $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (P6S4_7)	120
Figura 4.10	Curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para muestras $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (P6S4_7), con un campo AC constante de 800 A/m, variando el campo DC . . .	121
Figura 4.11	Superposición de las curvas de susceptibilidad magnética y la resistividad en función de la temperatura, correspondientes a muestras del sistema $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (P5C5_7)	122
Figura 4.12	Superposición de las curvas de susceptibilidad magnética y la resistividad, en función de la temperatura, correspondientes a muestras del sistema $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (P6C4_7)	122
Figura 4.13	Superposición de las curvas de susceptibilidad magnética y la resistividad en función de la temperatura, correspondientes a muestras del sistema $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (P5S5_7)	123
Figura 4.14	Superposición de las curvas de susceptibilidad magnética y la resistividad en función de la temperatura, correspondientes a muestras del sistema $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (P6S4_7)	123
Figura 5.1	Efecto magnetorresistivo en una estructura multicapa Fe/Cr, sin campo aplicado (a) y con campo (b)	134
Figura 5.2.	Efecto de Magnetorresistencia (T=4.2K) para multicapas del sistema $(\text{Fe/Cr})_n$, con una intensidad del campo magnético	

	aplicado de 10 kG = 1 Tesla.	135
Figura 5.3	Curva del porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético obtenida para la muestra P5C5, a temperaturas de 120, 180 y 250 K	136
Figura 5.4	Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético obtenida para la muestra P6C4, a temperaturas de 100, 180 y 250 K	137
Figura 5.5	Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético obtenida para la muestra P6S4, a temperaturas de 170, 230 y 270 K	138
Figura 5.6	Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético obtenida para la muestra P5S5, a temperaturas de 120, 200 y 250 K	139
Figura A.1	Curva de valoración potenciométrica obtenida para la solución 0.1M de $MnCl_2 + 4H_2O$	149
Figura A.2	Curva de valoración potenciométrica obtenidas para soluciones con diferentes concentraciones de $MnCl_2 + 4H_2O$	150
Figura A.3	Espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras sólidas: precipitado secado en una estufa a 120°C (a), muestra lavada cinco veces con etanol + 0.05M de dietilamina (b) y tratada térmicamente a 600 °C (c)	151
Figura A.4	Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas del sistema con manganeso: sin lavado ni tratamiento térmico (a), 5 lavados con etanol + 0.1M de dietilamina (b) y con los 5 lavados y tratada térmicamente a 600 °C. (c)	152
Figura A.5	Fotografías obtenidas con MET para las muestras sólidas: precipitada con NH_4OH (a), lavada cinco veces y sin tratamiento térmico (b) y lavada cinco veces y tratada térmicamente a 600 °C durante 24 horas. (c)	154

Figura B.1	Etapas del método Pechini para obtener polvos cerámicos de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	161
Figura B.2	Curvas de ATD/TG correspondientes a los polvos cerámicos de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenidos por PCH	163
Figura B.3	Espectros de IR de la muestra del sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenida por PCH y sometida a diferentes tratamientos térmicos	164
Figura B.4	Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra sólida obtenida por PCH, precalcínada (a) y tratada térmicamente a 600 °C durante dos horas (b)	166
Figura B.5	Refinamiento Rietveld realizado al difractograma de la figura A.4 correspondiente a para la muestra del sistema L5C5, tratada térmicamente a 600°C	166
Figura B.6	Fotografía obtenida con MET de los polvos de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenidos por el método Pechini y tratados térmicamente a 600°C durante 2 horas	168
Figura B.7	Fotografías obtenidas con MEB de la muestra del sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ sintetizada por PCH y tratada térmicamente a 600°C durante dos horas	168
Figura B.8	Curva de densidad en función de la presión aplicada para conformar pastillas con polvos del sistemas L5C5 sintetizados por el método Pechini	169
Figura B.9	Curva de densidad en función de la temperatura para pastillas conformadas por polvos del sistema L5C5	171
Figura B.10	Curva de densidad en función del tiempo de sinterización a una temperatura de 1200°C para pastillas del sistema L5C5.	171
Figura B.11	Curva de resistividad en función de la temperatura, sin campo magnético aplicado, para $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	174
Figura B.12	Curva de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, bajo la aplicación de un campo AC constante	176

	de 800 A/m, correspondiente a la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. .	
<i>Figura B.13</i>	Superposición de las curvas que ilustran el comportamiento eléctrico y magnético de la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	176
<i>Figura B.14</i>	Curva del porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético correspondiente a la muestra L5C5, obtenidas a las temperaturas de 100, 125, 160 y 250 K	177

Índice de tablas

<i>Tabla 2.1</i>	Radios iónicos de los iones de interés para esta trabajo	36
<i>Tabla 2.2</i>	Reactivos utilizados para la obtención de manganitas de Praseodimio.	43
<i>Tabla 2.3</i>	Composición de los sistemas de Pr-Ca/Sr-Mn-O obtenidos por el método Pechini en este trabajo.	45
<i>Tabla 2.4</i>	Principales bandas presentes en los espectros IR correspondientes a las muestra P5C5 y P6C4 obtenidas por PCH y calcinadas a diferentes temperaturas	54
<i>Tabla 2.5</i>	Principales bandas presentes en los espectros IR correspondientes a las muestra P5S5 y P6S4 obtenidas por PCH y calcinadas a diferentes temperaturas	56
<i>Tabla 2.6</i>	Datos extraídos del refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las muestras P5C5_7 y P5C5_9	62
<i>Tabla 2.7</i>	Datos extraídos del refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las muestras P6C4_7 y P6C4_9	62
<i>Tabla 2.8</i>	Datos extraídos del refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las muestras P5S5_7 y P5S5_9.	66
<i>Tabla 2.9</i>	Datos extraídos del refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las muestras P6S4_7 y P6S4_9	68
<i>Tabla 2.10</i>	Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestras P6S4 calcinada a 1050 °C durante 2 horas ..	69
<i>Tabla 3.1</i>	Valores de densidad obtenidos para piezas conformadas con polvos de diferentes composiciones sintetizados por el método Pechini y sinterizados a 1200 °C durante 2 horas . .	100
<i>Tabla A.1</i>	Principales bandas de los espectros FTIR correspondientes	151

a las muestras sólidas sin lavar secada en una estufa a 120°C, lavada tres veces con etanol-dietilamina y tratadas térmicamente a 600°C

<i>Tabla B.1</i>	Reactivos utilizados para la obtención de manganitas de Lantano	160
<i>Tabla B.2</i>	Principales bandas presentes en los espectros IR correspondientes a la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenidas por PCH calcinadas a diferentes temperaturas	165
<i>Tabla B.3</i>	Datos extraídos del refinamiento Rietveld para la muestra L5C5	167

Capítulo 1

Introducción

Justificación

El desarrollo tecnológico ha impulsado nuevos desafíos como obtener materiales que presenten nuevas prestaciones debido a sus peculiares características o que permitan la miniaturización de los sistemas existentes, como memorias de tamaño cada vez más reducido para el almacenamiento y procesamiento de gran cantidad de datos. En ese sentido los óxidos mixtos de manganeso con estructura perovskita han suscitado gran interés en la comunidad científica nacional e internacional.

Los óxidos metálicos mixtos con estructura perovskita han sido estudiados desde hace más de 50 años. Esta estructura ofrece un amplio grado de flexibilidad química lo que permite encontrar variadas composiciones químicas con esta estructura cristalina.

En las últimas décadas se ha puesto énfasis en el estudio de los óxidos mixtos de manganeso con esa estructura, genéricamente llamados manganitas, debido a que sus propiedades magnéticas y eléctricas resultan atractivas tanto desde el punto de vista tecnológico, así como de la investigación básica.

En estos compuestos se han descubierto nuevos fenómenos como el de magnetorresistencia gigante, entendida como la disminución de la resistencia eléctrica por aplicación de un campo magnético, y la aparición de memoria magnética no volátil en sistemas que muestran coexistencia de fases submicrónicas con ordenamiento ferromagnético (conductoras) con zonas que presentan orden de carga (aislantes). Debido a estas propiedades estos óxidos se consideran buenos candidatos para potenciales aplicaciones en el procesamiento de datos y el almacenamiento de información, así como su uso en cátodos para celdas de combustible. Diversas ventajas que se distinguen alrededor de estos, entre las que cuenta: miniaturización, larga vida y bajo costo.

El esfuerzo por entender el origen de estos fenómenos ha dado lugar a un gran número de publicaciones referidas a perovskitas con distinta composición química en las que es posible encontrar algún catión con valencia mixta (Mn, Co, Fe, etc.), en ellas existe una gran correlación entre las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas, además, entre las variables a considerar también debe tenerse en cuenta el tamaño de las partículas.

La gran diversidad de aplicaciones que presentan las manganitas ha incentivado el desarrollo de diversas técnicas de síntesis que permitan obtener sólidos con propiedades específicas para cada aplicación. Un factor determinante de las características del dispositivo final es la ruta seguida para la obtención del material. Diferentes métodos de preparación dan como resultado una variedad de microestructuras y por lo tanto variación de las propiedades.

Es por esto que principal motivación de este proyecto de trabajo de grado es la de conocer más sobre el fenómeno y la tecnología de estos materiales. Los resultados de este trabajo pretenden aportar en esta temática e incentivar a otros grupos de investigación del país a trabajar sobre este tema y motivar a las empresas colombianas para que consideren la fabricación de materiales con GMR como una buena alternativa.

Planteamiento Del Problema

El efecto de la magnetorresistencia gigante (GMR) ha sido un tema de gran interés de investigación para físicos e ingenieros, a nivel académico e industrial, debido a la física que involucra este fenómeno y al enorme potencial tecnológico en las industrias de grabación magnética, de almacenamiento de información y como sensores.

En este proyecto de grado se sinterizaron y procesaron materiales que presentan magnetorresistencia gigante con el fin de adquirir experiencias y conocimiento sobre los mismos. Para ello fue necesario dar respuesta a algunos aspectos de la síntesis de estos materiales, tales como: ¿Cuáles eran los valores adecuados de temperatura y concentración de los precursores, y la naturaleza de los mismos, para obtener un polvo cerámico con tamaño y morfología de partícula apropiada? Con relación al procesamiento cerámico, ¿Cuáles eran las condiciones óptimas de prensado, la temperatura y el tiempo de tratamiento de las muestras para obtener un dispositivo útil?, y ¿Cuál era la relación que existe entre las características microestructurales y las propiedades eléctricas y magnéticas que presenta un material con magnetorresistencia gigante?

Estas son algunas de las principales inquietudes a las se logró dar respuesta durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Objetivos

Objetivo General:

- ★ Sintetizar y procesar polvos cerámicos nanométricos del sistema Pr-Sr/Ca-Mn-O para obtener materiales que presenten magnetorresistencia gigante.

Objetivos Específicos:

- ★ Optimizar el método de precursor polimérico (Pechini) para obtener polvos cerámicos nanométricos que permitan conformar materiales que presenten el efecto de magnetorresistencia gigante. Para ello se determinaran los valores adecuados de los parámetros de síntesis tales como temperatura, concentración y naturaleza de los precursores y pH del sistema.
- ★ Determinar las condiciones óptimas para el procesamiento cerámico de los polvos obtenidos por el método de Pechini, considerando el prensado, la temperatura de sinterización y el tiempo de tratamiento que permita obtener una buena densificación de las muestras.
- ★ Caracterizar eléctrica y magnéticamente los dispositivos conformados a partir del sistema Pr-Sr/Ca-Mn-O obtenido.

Capítulo 2

*Síntesis de polvos
Cerámicos del sistema
Pr-Sr/Ca-Mn-O*

Capítulo 2

Síntesis de polvos cerámicos del sistema Pr-Ca/Sr-Mn-O

	Pág
2.1. Aspectos generales de las manganitas.	33
2.1.1 Estructura cristalina.	33
2.1.2 Importancia científica y tecnológica de las manganitas.	37
2.2. Síntesis de las manganitas de Pr.	38
2.2.1 Métodos de obtención de manganitas.	38
2.2.2 Método de precursor polimérico.	41
2.2.3 Proceso de obtención de los sistemas Pr-Ca/Sr-Mn-O.	42
2.3. Caracterización de los polvos cerámicos sintetizados.	46
2.3.1 Análisis térmico diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG)	46
2.3.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.	50
2.3.3 Difracción de rayos X.	57
2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión.	71
2.4. Conclusiones.	75
2.5. Referencias.	76

2.1 Aspectos generales de las manganitas

Los óxidos de manganeso, conocidos como manganitas, son uno de los sistemas de la materia condensada más estudiados en los últimos años, no sólo por sus potenciales aplicaciones tecnológicas sino por los fenómenos que ellos presentan y que son de interés para la ciencia [1,2]

Los fenómenos tan novedosos que ellos presentan están relacionados con la fuerte interrelación entre sus propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales. Una de sus propiedades, de particular interés, es la magnetorresistencia gigante la cual se manifiesta como una gran disminución de la resistividad eléctrica cerca de la temperatura de Curie (T_C), en presencia de un campo magnético, fenómeno que genera grandes posibilidades de aplicaciones tecnológicas. [1-3]

En las secciones siguientes se hará una descripción mas detallada de las características estructurales de las manganitas y de los diferentes métodos utilizados para la obtención de estos compuestos.

2.1.1 Estructura cristalina

Las manganitas presentan una estructura cristalina tipo perovskita (figura 2.1), cuya fórmula general es $A_{1-x}B_xMnO_3$, donde A es un Lantánido como La, Pr, Nd, Sm cuyo estado de oxidación es generalmente +3 o una tierra alcalina divalente como Ca, Ba o Sr. En el sitio B de la perovskita se pueden utilizar diferentes metales de transición de valencia mixta, como Mn, Fe, Mo, Re, W, Cr, Co, Ni, etc [1,4,5]. En el presente caso, el metal de transición, que ocupa el sitio B, es siempre un ion manganeso (Mn), el cual le confiere el nombre de *manganitas* a esta gran familia de óxidos y los cationes utilizados en el sitio A de la manganita son Pr y Ca o Sr.

El arreglo espacial de los cationes en las perovskitas es como muestra la figura 2.1. La base de la estructura está formada por octaedros de oxígeno conectados por los vértices. En los espacios entre los octaedros se encuentra el sitio A (Pr, Ca, Sr) con coordinación 12 y en el centro de los octaedros está el sitio del Mn (sitio B) con coordinación 6.

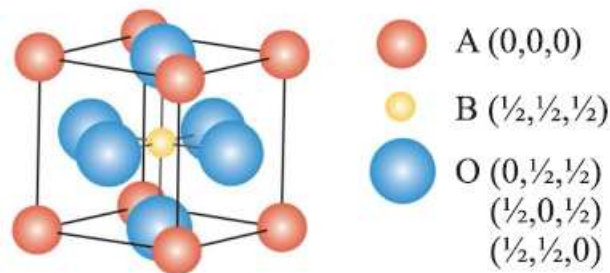


Figura 2.1 Estructura de la perovskita ideal y posiciones cristalográficas de los distintos iones [1].

Los óxidos de Mn de valencia mixta pueden ser considerados como una solución sólida de los compuestos PrMnO_3 y $(\text{Ca/Sr})\text{MnO}_3$ con valencias formales $\text{Pr}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ y $(\text{Ca/Sr})^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$, por lo que es conveniente escribir la fórmula general como $\text{Pr}_{1-x}(\text{Ca/Sr})_x\text{MnO}_3$. De esta manera la sustitución parcial de los cationes A (con valencia 3+) por cationes B (con valencia 2+), conduce a que el Mn pueda presentar valencia mixta, (3+ y 4+), para garantizar la neutralidad eléctrica del compuesto [1] donde el nivel de dopaje (x) determina las fracciones correspondientes: $\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x$.

Numerosos factores influyen en las propiedades físicas de estos compuestos, siendo algunos de ellos: el dopaje (x), el radio medio del ion en el sitio A, $\langle r_A \rangle$ (condicionado por los tamaños de A y B), y la estequiometría del oxígeno. Considerando la estructura de la figura 2.1, compacta y formada por esferas rígidas de radio igual a los radios iónicos (r_A , r_B y r_O), por cuestiones geométricas se satisface la siguiente igualdad [1,5]:

$$d(A - O) = \sqrt{2} * d(B - O) \quad (2.1)$$

donde $d(A-O) = r_A+r_O$ y $d(B-O) = r_B+r_O$ son las distancias entre los oxígenos y los distintos cationes.

En la mayoría de los casos en los que se obtienen compuestos químicamente estables esto no se cumple estrictamente, lo cual hace que la estructura cristalina se encuentre distorsionada y la perovskita deje de ser cúbica [5]. Dependiendo del tipo de distorsión, la celda será romboédrica ($R3c$), tetragonal ($I4/mcm$) u ortorrómbica ($Pnma$, $Pbnm$). Estas distorsiones son fundamentalmente de tres tipos:

- Desplazamientos de los cationes respecto a su posición de equilibrio debido a la sustitución de los iones del sitio A.
- Distorsión de los octaedros $[MnO_6]$, debido, por ejemplo, al efecto Jahn Teller, que será mas ampliamente estudiado en el capítulo 4.
- Giro de los octaedros $[MnO_6]$ al reducirse el tamaño de la cavidad ocupada por el catión del sitio A.

Goldschmidt [1,4] definió el término “factor de tolerancia, t ”, este parámetro predice qué tipo de distorsiones tendrá el sistema debido a la diferencia de tamaños de los iones, tomando como referencia la estructura ideal.

$$t = \frac{d(A - O)}{\sqrt{2} * d(B - O)} \quad (2.2)$$

el cual se puede expresar en términos de los radios iónicos:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * r_B + r_O} \quad (2.3)$$

En el caso en que la estructura de la perovskita sea cúbica, y el empaquetamiento sea compacto, considerando la ecuación (2.1) se cumple que $t = 1$. Si r_A decrece la celda tenderá a una estructura romboédrica ($0.96 < t < 1$), cuando $t < 0.96$ la estructura tenderá a una ortorrómbica, en ella el ángulo B-O-B (θ) se desviará de 180° y dará origen a que los octaedros BO_6 se inclinen y roten [6]. La estabilidad de la estructura perovskita está comprendida en el intervalo $0.78 < t < 1.05$. En la tabla 2.1 se muestran los radios iónicos de los iones que resultan de interés para este trabajo.

Tabla 2.1 Radios iónicos de los iones de interés para esta trabajo [1]

Ion	Sitio que ocupa	Radio iónico (Å)
La^{3+}	A	1.216
Pr^{3+}	A	1.179
Ca^{2+}	A	1.180
Sr^{2+}	A	1.27
Mn^{3+}	B	0.645
Mn^{4+}	B	0.530
O^{2-}	O	1.40

Lo que sucede en general es que el radio iónico del sitio A es pequeño comparado con el espacio disponible. Por ejemplo, para un dopaje intermedio $x = 0.5$, el valor óptimo $t_F = 1$ se obtendría con $r_A = 1.41 \text{ \AA}$, valor bastante superior a los radios iónicos típicos de los cationes del sitio A. Debido entonces a que este sitio no es completamente ocupado por los cationes ($t_F < 1$), lo que ocurriría es que la estructura se distorsiona de manera que los oxígenos circundantes tratan de ocupar ese lugar. Esto hace que los ángulos de las ligaduras Mn-O-Mn ya no sean de 180° sino que son menores, al mismo tiempo que la simetría de la estructura disminuye, pasando a ser tetragonal u ortorrómbica entre otras. Por ejemplo, los compuestos $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ con $\langle r_A \rangle = 1.27 \text{ \AA}$ y $t_F = 0.9337$ y el $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ con $\langle r_A \rangle = 1.180 \text{ \AA}$ y $t_F = 0.918$ son ortorrómbicos, grupo espacial $Pnma$ [7-9] al igual que el $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ con $\langle r_A \rangle = 1.198$ y $t_F = 0.924$. Como se verá más adelante, estas distorsiones influyen fuertemente sobre las propiedades físicas de los compuestos.

En la figura 2.2 se muestra la celda unitaria del $A_{1-x}B_xMnO_3$, con distorsión de la celda cúbica. En la primera capa se encuentran los iones MnO_2 y en la segunda capa los iones $A_{1-x}B_xO$. Estas distorsiones provocan cambios en las propiedades debido a que los “ordenamientos” estructurales generan ciertas características eléctricas y magnéticas locales.

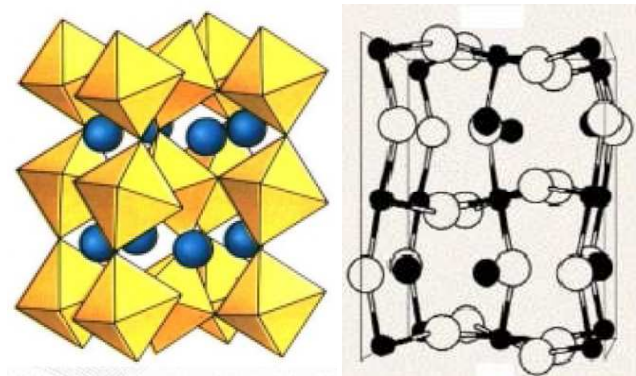


Figura 2.2 Distorsión ortorrómbica resultante por el giro de los octaedros [2,5]

2.1.2 Importancia científica y tecnológica de las manganitas

Los estudios sistemáticos de las manganitas de lantánidos con valencia mixta, han mostrado la importancia del estado medio de oxidación del ion manganeso en estos sistemas [10,11], evidenciando, además la gran importancia tecnológica de estos óxidos que presentan mezcla de valencias; estos compuestos han sido propuestos con muy buenos candidatos para la fabricación de cátodos en celdas de combustibles de estado sólido [12-15]. Cuando las manganitas del sistema $A_{1-x}B_xMnO_3$ se utilizan con este fin, los grandes retos están relacionados con el compromiso entre los requerimientos electroquímicos e ingenieriles, sin mencionar los costos. Por otra lado, aunque los óxidos con estructura perovskita no han encontrado todavía aplicación como catalizadores comerciales, hay que reconocer que existe una adecuada correlación entre su estructura y sus propiedades catalíticas, una clara dependencia de sus propiedades con el método de preparación y la posibilidad de sintetizarlas considerando demandas catalítica

específicas; lo anterior convierte a estos óxidos en modelos prototipos a considerar para su uso en procesos catalíticos. Estos se han utilizado en diferentes reacciones catalíticas tales como [16,17]: oxidación de CO, oxidación de hidrocarburos y compuestos oxigenados, reducción de NO, hidrogenación e hidrogenólisis de hidrocarburos, hidrogenación de CO y CO₂, reducción de SO₂, electrocatálisis y fotocatalisis, entre otras.

Recientemente, la observación experimental de altísimos valores de magnetorresistencia en perovskitas de manganeso con valencia mixta, ha provocado que este tipo de materiales pase a primer plano en la investigación científica, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. La posible aplicación de estos fenómenos en la industria electrónica ha sido una de las principales motivaciones para justificar el gran esfuerzo desarrollado en esta dirección. Las principales aplicaciones tecnológicas de estos materiales están relacionadas con su uso como sensores de campo magnético, los cuales juegan un papel importante en muchos mercados comerciales y en actividades científicas de investigación. Entre las aplicaciones concretas se pueden citar su uso en medidores de campo magnético, cabezales para lectura de discos magnéticos o en los micrófonos magnetorresistivos [18].

2.2 Síntesis de las manganitas de praseodimio dopadas

2.2.1 Métodos de obtención de manganitas de Praseodimio

Las propiedades físicas, eléctricas, mecánicas, magnéticas etc., que presenta un material están determinadas por las rutas de síntesis empleadas para obtenerlo. Así, por ejemplo, los defectos estructurales que frecuentemente controlan muchas de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, y su concentración está determinada en gran medida, por el método de síntesis utilizado para obtener el material.

En general, estos métodos se clasifican, según las características del proceso a utilizar, como reacciones en estado sólido o en vía húmeda. La reacción en estado

sólido, de los diferentes cationes, requiere de una distribución uniforme de las especies atómicas para obtener un producto homogéneo y con la garantía de que todas las reacciones han ocurrido. La molienda y el tamizado, normalmente empleados para obtener una buena mezcla, suelen introducir cierto grado de contaminación. Adicionalmente hay que considerar los problemas asociados al proceso tales como presencia de aglomerados fuertemente ligados, crecimiento anormal del grano, fases no deseadas y poca reproducibilidad. Otro inconveniente de la reacción en estado sólido es que para obtener un alto grado de pureza química se requiere más de un tratamiento químico y físico, con moliendas intermedias a temperaturas y tiempos cada vez mayores, tal que los productos obtenidos son polvos que presentan un gran tamaño de cristalito.

Las características del polvo cerámico pueden mejorarse utilizando métodos químicos de síntesis, que permiten obtener mezclas más uniformes y homogéneas con baja segregación de cationes al completar la reacción, reduciéndose, además la temperatura de calcinación y disminuyéndose la intensidad de molienda, lo que permite obtener un tamaño de cristalito menor. Esto puede ser ventajoso si se considera que para ciertas potenciales aplicaciones, grabación magnética o catálisis, por ejemplo, son necesarios tamaños de partícula pequeño; dentro de estos métodos de síntesis se destacan los de mecanoquímica, sol-gel y coprecipitación, entre otros.

En el caso concreto de las manganitas se suele observar una gran variedad de microestructuras, lo que ocasiona diferencias en sus propiedades eléctricas y magnéticas en muestras con una misma composición pero sintetizadas por distintos métodos. Esto ha llevado a desarrollar diferentes métodos de síntesis con el fin de obtener este tipo de óxidos, buscando obtener una mayor pureza de los productos, minimizar los tiempos y temperaturas involucradas en los tratamientos térmicos, garantizando la reproducibilidad de las características físico químicas de los mismos. En la actualidad, los métodos más utilizados para sintetizar polvos cerámicos de óxidos con valencia mixta de manganeso son: reacción en estado

sólido [19-21], sol gel [22], coprecipitación [23], método hidrotermal [24], combustión [12].

Específicamente Guiblin y colaboradores [20] obtuvieron muestras policristalinas de $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ por el método convencional de reacción en estado sólido, mediante la mezcla en proporciones estequiométricas de Pr_6O_{11} , CaO y MnO_2 , que posteriormente fueron calcinados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas. Los polvos fueron prensados isostáticamente y sinterizados a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas en aire. Los resultados indican que el material presenta única fase y la estructura es tipo perovskita ortorrómbica con grupo espacial Pnma.

Koubaa y sus colaboradores [21] también utilizaron este método para obtener muestras cerámicas de $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$. Para ello mezclaron Pr_6O_{11} , SrCO_3 and MnO_2 de 99.99 % de pureza, mezcla que fue calcinada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60h. El material obtenido fue posteriormente prensado y sinterizado a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, por 60 horas. La difracción de rayos X reveló que todas las muestras obtenidas presentaron fase única y cristalizaron en el sistema ortorrómbico con grupo espacial Pbnm.

Por otro lado, óxidos de manganeso con fórmula química $\text{Pr}_{0.46}\text{Ca}_{0.54}\text{MnO}_3$ fueron sintetizados por el método sol-gel por Jung y colaboradores [22]. Las muestras fueron tratadas térmicamente entre $500 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 h, y los polvos fueron mezclados en metanol durante 12 h; el material obtenido fue prensado isostáticamente y sinterizado a 1400°C durante 3 h. El análisis Rietveld de los difractogramas mostró que los polvos obtenidos eran puros y presentan estructura cúbica, con un parámetro de red $a=3.8191\text{ \AA}$.

Los anteriores trabajos ilustran los pocos estudios que se han realizado con manganitas de praseodimio ya que los sistemas mas estudiados han sido las manganitas de lantano dopadas con calcio o estroncio, para las que se tiene una amplia información en la literatura, tanto de los diferentes métodos utilizados para

su síntesis como para su caracterización. Por esta razón, buscando realizar un trabajo novedoso se estudió la obtención de manganitas de praseodimio, sistema Pr-Ca/Sr-Mn-O, por el método de precursor polimérico (Pechini).

2.2.2 Método de Precursor Polimérico (Pechini)

El método de “precursor polimérico”, denominado Pechini, fue presentado por primera vez en 1967 por el americano Maggio Pechini para preparar óxidos puros y homogéneos [25]. En el método Pechini se propicia la polimerización de una solución acuosa de etilenglicol, un ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico) y los iones metálicos disueltos como sales, considerando que esta mezcla cumple con la composición estequiométrica deseada para el producto final. Básicamente, el proceso consiste en la formación de quelatos (fijación química del catión a la molécula orgánica) entre los cationes presentes en el sistema y el ácido cítrico que posteriormente, por calentamiento, experimentarían polimerización (a través de reacciones de poliesterificación de los quelatos) generando una resina viscosa; la resina retiene la homogeneidad, a escala atómica, de los iones del sistema debido a su alta viscosidad. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza por calcinación a temperaturas relativamente bajas, entre 500 y 650°C, para eliminar totalmente la fase orgánica, y romper el polímero, obteniéndose de esta forma óxidos con partículas finas y una adecuada composición química predeterminada que es controlada, de manera precisa, durante el proceso [26].

Se considera que la segregación de los cationes, que suele ocurrir durante la hidrólisis en el método de precipitación, es menos pronunciada en el proceso Pechini por la baja movilidad que tienen los cationes en la red polimérica, dada la alta viscosidad de la misma. Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación y/o precipitación en la solución debido a que los cationes se fijan a la resina, permitiendo tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea obtener. Considerando los anteriores

aspectos del proceso, en general ventajas, se pueden sintetizar óxidos mixtos multi-componentes con las siguientes características: alta pureza similar a los precursores de partida, homogeneidad en el sistema a escala atómica y un tamaño de partícula pequeño, del orden de cientos de Å.

Una condición importante para sintetizar materiales es distribuir adecuadamente el precursor en el sistema, con el fin de que la estequiometría de los óxidos finales sea la planeada. Las características mencionadas del proceso son realmente ventajas frente a otros métodos de síntesis de óxidos multi-componentes complejos, teniendo en cuenta la importancia que tiene obtener un precursor homogéneo con elementos dopantes bien distribuidos homogéneamente.

Concretamente, la síntesis de las manganitas utilizando el método Pechini ha sido poco empleado [27,28] a pesar de que es un método que posee múltiples ventajas, tal como lo indican los resultados obtenidos en otros sistemas [26, 29,30].

2.2.3 Proceso de obtención de los sistemas Pr-Ca/Sr-Mn-O

En la literatura se encuentra amplia información sobre las manganitas de lantano dopadas con calcio o estroncio obtenidas por diferentes métodos, principalmente por reacción en estado sólido [31-34], no obstante poco se reporta sobre la obtención de manganitas de praseodimio. Por otro lado, el método de precursor polimérico Pechini ha sido poco empleado en la obtención de estos compuestos. Por tal razón y con el objetivo de conocer más la metodología a seguir en la síntesis de manganitas de praseodimio, en especial, para determinar los parámetros iniciales y tener un referente más adecuado de comparación, se sintetizaron manganitas de lantano por el método Pechini. En el anexo B de este documento se reportan el procedimiento seguido para su obtención y los resultados obtenidos.

La obtención de los sistemas de Pr-Ca/Sr-Mn-O se realizó utilizando el método Pechini, ligeramente modificado, tomando como precursores sales de los cationes de interés, entre ellos los acetatos de calcio y estroncio que se comportaron muy bien durante la preparación de manganitas de lantano (Ver anexo B). Los reactivos utilizados se describen en la tabla 2.2.

Inicialmente, los acetatos de los correspondientes cationes fueron disueltos en 50 ml de agua acidulada con 0.1N de ácido nítrico, en recipientes separados y en las cantidades adecuadas para garantizar la estequiometría del compuesto final. La relación Etilenglicol:Ácido Cítrico utilizada fue 4:1, asegurando que para cada grupo funcional del ácido cítrico pueda producirse el proceso de esterificación [26].

El ácido cítrico fue mezclado, mediante agitación magnética, con el Etilenglicol a una temperatura de 70 °C. Después de dejar enfriar la mezcla, totalmente homogénea, se le añadió lentamente cada una de las soluciones acuosas que contenían los acetatos de los cationes de interés y por último el óxido de manganeso sintetizado previamente en el laboratorio (ver anexo A).

Tabla 2.2 Reactivos utilizados para la obtención de manganitas de Praseodimio

PRECURSOR	MARCA	FORMULA	PUREZA (%)
Acetato de Praseodimio	Pr(CH ₃ CO ₂) ₃	Sigma - Aldrich	99,90
Acetato de Calcio	Ca(CH ₃ COO) ₂	Carlo Erba	99
Acetato de estroncio	(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Sr	Aldrich	99.0
Oxido de Manganeso	Mn ₃ O ₄	Sintetizado en el laboratorio	
Acido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Merck	99,50
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Fisher Scientific	99.9
Hidróxido de Amonio	NH ₄ OH	Baker Analyzed	28.0
Acido Nítrico	HNO ₃	Merk	65

Como una variante al método Pechini estándar, se adicionó NH_4OH al sistema, a una velocidad de 0.01 ml/seg utilizando un dosificador (Metrohm Dosimat 685), esto con el fin de llevar la solución hasta pH básico (Pechini básico), que para el presente caso fue pH 9. Es necesario tener cuidado durante la adición del NH_4OH para evitar la posible precipitación de los cationes.

La disolución que se obtuvo al adicionar el NH_4OH se llevó lentamente hasta 130°C , para favorecer el proceso de esterificación, hasta que se formó una resina viscosa de color oscuro. Al aumentar la temperatura, la resina pasó por varias etapas: eliminación de agua ($\sim 100^\circ\text{C}$), formación del poliéster ($150\text{--}180^\circ\text{C}$) y estabilización del material como resina polimerizada, con la correspondiente expulsión de gases, productos del proceso, y la evaporación parcial de los solventes. El proceso de poliesterificación se desarrolló y dió como resultado la formación de “una espuma” y burbujas, "puffing", que fue conveniente mantenerla, a una temperatura adecuada, durante un tiempo determinado, para obtener una resina esponjosa. La resina obtenida inicialmente se pre-calcinó a $\sim 350^\circ\text{C}$, durante 24 h, para eliminar la fase carbonosa y favorecer la formación de un oxicarbonato intermedio del compuesto. Al final de esta etapa, se obtuvo una resina oscura, porosa y lo suficientemente blanda que se pulverizó utilizando un mortero de ágata. Esta muestra pre-calcinada fue sometida a tratamientos térmicos, entre 600 y 900°C , para eliminar el material orgánico restante.

En la figura 2.3 se muestra el diagrama que ilustra el proceso de síntesis utilizado para obtener los compuestos de Pr-Sr/Ca-Mn-O.

Los compuestos de manganitas de praseodimio sintetizados utilizando el proceso Pechini (figura 2.3), con diferentes estequiometrías, se indican, en la tabla 2.3. Adicionalmente se indica la nomenclatura utilizada para cada una de ellas que facilitó su referencia en el estudio realizado.

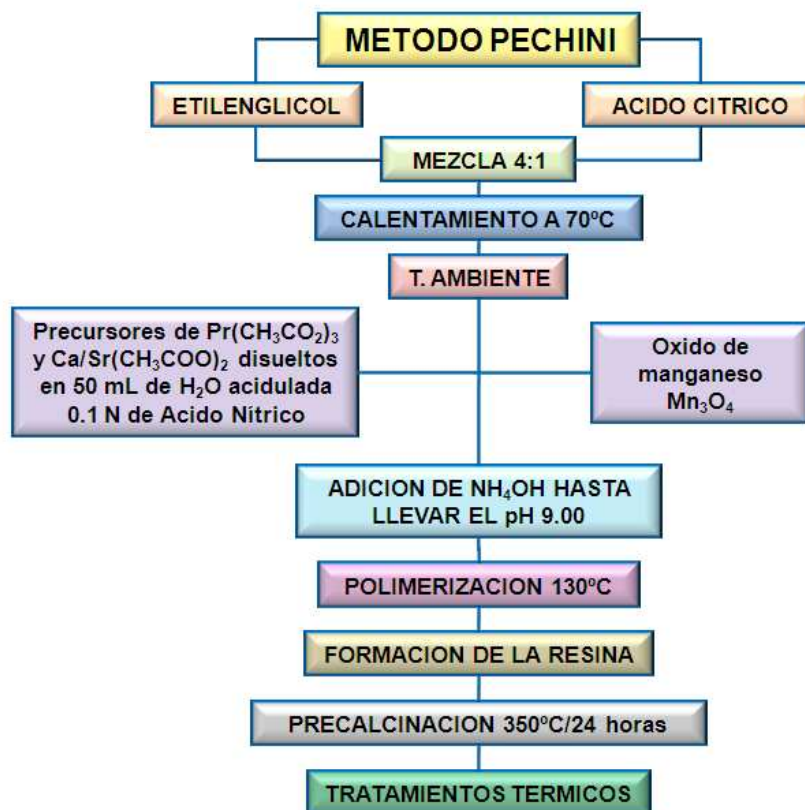


Figura 2.3 Etapas del método Pechini utilizado en la obtención de las manganitas de praseodimio

Tabla 2.3 Composición de los sistemas de Pr-Ca/Sr-Mn-O obtenidos por el método Pechini en este trabajo.

Estequiometria	Nomenclatura	Composición		
		(% Molar)		
		Pr	Ca	Sr
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	P5C5	50	50	-----
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	P5S5	50	-----	50
$\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$	P6C4	60	40	-----
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	P6S4	60	-----	40

2.3 Caracterización de los polvos cerámicos sintetizados

Con el fin de identificar y conocer la estructura de los polvos sintetizados por el método Pechini se utilizaron varios métodos de caracterización.

2.3.1 Análisis térmico diferencial ATD y Termogravimétrico TG

El análisis térmico diferencial, comúnmente denominado **(ATD)** es una técnica que permite conocer el comportamiento de una muestra al tratarse térmicamente, información que se obtiene al medir la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia, en función de la temperatura, cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente, el programa de calentamiento implica someter la muestra y el material de referencia, a un incremento lineal de la temperatura con el tiempo. La diferencia de temperatura ΔT entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) se registra y se representa como función de la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial, tal como el que se muestra en la figura 2.4 (a). El ATD permite determinar el rango de estabilidad de cualquier material o la temperatura a la cual un material podría calentarse para que experimente un cambio específico [35].

En el análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmosfera controlada, en función de la temperatura o el tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa, o del porcentaje de masa de la muestra, en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica y presenta un comportamiento como se ilustra en la figura 2.4 (b). La variación de masa puede ser ocasionada por una pérdida o una ganancia de masa.

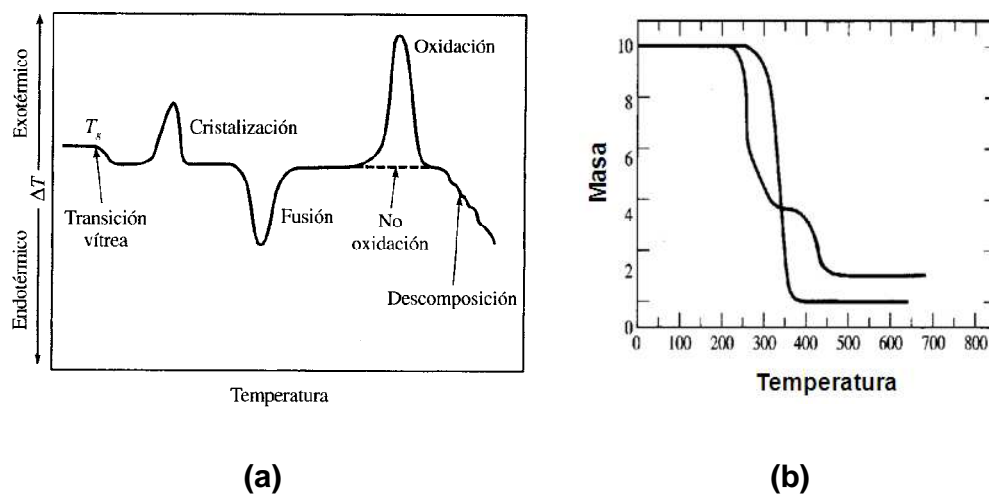


Figura 2.4 Esquema general de un análisis: (a) *Térmico Diferencial* y (b) *Termogravimétrico*.

En este trabajo, se realizaron análisis térmicos (ATD/TG) de los polvos sintetizados con el fin de elegir el tratamiento térmico más adecuado para obtener los óxidos de interés, considerando los procesos fisicoquímicos que ocurren en las muestras cuando son sometidas a la acción de la temperatura. Los ensayos de ATD/TG se realizaron utilizando un termo analizador diferencial DTA-50 Shimadzu, en una atmósfera de aire seco con flujo de 7 L/min y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. A continuación se indican los resultados del análisis térmico realizado a los diferentes sistemas de interés.

Muestras de Manganitas Pr-Ca

En la figura 2.5 se indican las curvas de ATD/TG obtenidas para el polvo precalcinado del sistema P5C5. Si se considera la variación de la pendiente en la curva de TG se observan 2 regiones significativas. La primera comprendida entre 24 – 300 °C, con una pérdida de peso de 8.60%, que debe corresponder a la deshidratación de la muestra y a la formación de un compuesto tipo oxicarbonato tal como ha sido reportado para otros sistemas [36], y la última entre 300 y 650 °C,

con una pérdida de peso del 50.81%, asociada al proceso de calcinación completa de la fase orgánica presente en la muestra.

En el intervalo de temperatura entre 300 y 450 °C, la curva de ATD presenta un fuerte evento exotérmico como consecuencia de complejas reacciones de descomposición/oxidación y eliminación de fases orgánicas, especialmente de posibles carbonatos intermedios. La correspondiente pérdida total de peso, al final del proceso (~40 %), se debe, además, a la evaporación del exceso de solvente y a productos de las reacciones de oxidación del polímero precursor. Por encima de 650°C la pérdida de peso es prácticamente nula y ya se contaría en la muestra con los óxidos de interés,

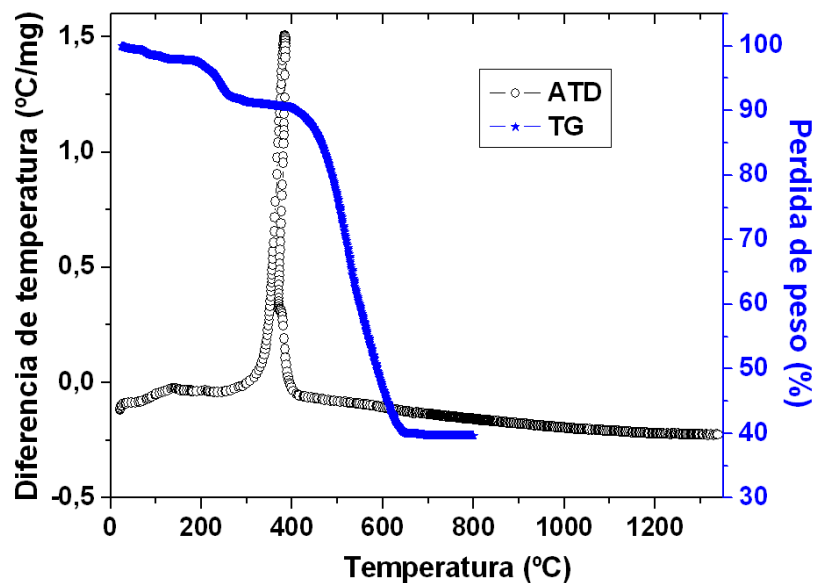


Figura 2.5 Curvas de ATD/TG correspondientes a los polvos cerámicos P5C5 obtenidos por PCH.

Las curvas de ATD/TG de las muestras P6C4 son muy similares a las indicadas en la figura 2.5 por lo cual no se colocaron en el texto.

Muestras de Manganitas Pr-Sr

El polvo pre-calcinado del sistema P5S5 presenta un comportamiento muy similar a las manganitas de praseodimio dopadas con Calcio (figura 2.5) tal como lo indican las curvas de ATD/TG que se muestran en la figura 2.6. Hay una gran pérdida de peso que comienza en ~300 °C y termina en 650 °C, donde la muestra alcanza un peso constante después de perder, aproximadamente, un 40% de su valor inicial. Esta gran pérdida de peso está asociada a un pico exotérmico ubicado en 384 °C, en la curva de ATD, que representa la eliminación de los compuestos orgánicos existentes en la muestra y a la cristalización de la fase perovskita. Las curvas de ATD/TG de las muestras P6S4 son similares a las mostradas en la figura 2.6

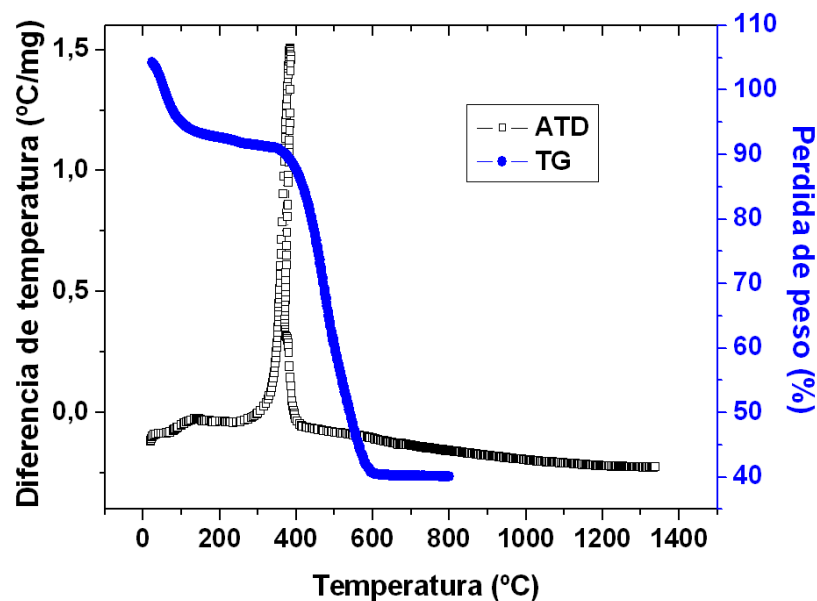


Figura 2.6 Curvas de ATD/TG correspondientes a los polvos cerámicos P5S5 obtenidos por PCH.

Del análisis de las curvas de ATD y TG (figuras 2.5 y 2.6), de los sistemas estudiados, puede deducirse que a temperaturas inferiores a 650 °C se produce la deshidratación y se eliminación de gran cantidad del material orgánico. Con base

en estos resultados se estructuró la rampa de tratamiento térmico más adecuada que garantizó la completa eliminación del agua y de los compuestos orgánicos, garantizando la obtención de los polvos cristalinos de las manganitas de Pr-Ca/Sr-Mn-O. En la figura 2.7 se muestra el programa del tratamiento térmico utilizado.

A las diferentes muestras de interés, se les realizaron tratamientos térmicos a 600, 700, 800 y 900 °C, durante dos horas, con el fin de estudiar la evolución de las fases cristalinas presentes en cada muestra. Para nombrar estas muestras, a la nomenclatura expuesta en la tabla 2.2 se le agregó un guion bajo seguido de la temperatura de calcinación, por ejemplo P5C5_6, P6S4_9, etc.

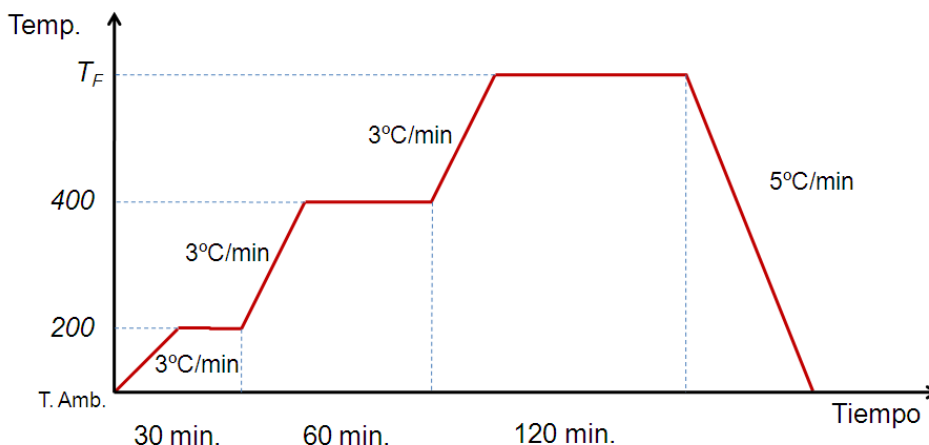


Figura 2.7 Rampa de tratamiento térmico para la obtención de manganitas de Praseodimio dopadas con Ca o Sr.

2.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Tanto desde el punto de vista instrumental, como de sus aplicaciones, es conveniente dividir la región infrarroja (IR) en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopía infrarroja se basan en el

empleo del infrarrojo medio ($4000-600\text{ cm}^{-1}$) ya que puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional [35].

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales de vibración). Para que un modo vibracional en una molécula sea activa en el IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente que ella posee, por lo que cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, esta es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de la radiación que incide sobre una muestra permite determinar el tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en ella. La espectroscopia de absorción en el infrarrojo es sumamente útil para determinar cualitativamente la presencia de compuestos orgánicos en una muestra, y permite deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales [37].

La técnica de transformada de Fourier supuso una revolución en la espectroscopía en general y particularmente en este tipo de espectroscopía, permitiendo la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas, las ventajas del FTIR son básicamente dos: mejorar la resolución de los espectros y obtener mayor sensibilidad [35].

En este trabajo se utilizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) para determinar los grupos funcionales existentes en las fases sólidas que se obtuvieron durante el proceso de síntesis. Los espectros fueron tomados utilizando con un espectrofotómetro FTIR Nicolet Model IR200 spectrometer y se adquirieron acumulando 32 análisis con una resolución de 16 cm^{-1} en el rango entre 4000 y 400 cm^{-1} . Las muestras se prepararon mezclando los sólidos en polvo, resultado del proceso de síntesis con KBr (Fischer 99.9%) y los resultados obtenidos se indican a continuación.

Muestras de Manganitas dopadas con Calcio

En la Figura 2.8 se observan los espectros IR correspondiente a la muestra P5C5, de la resina precursora, sometida a diferentes tratamientos térmicos. En todos los espectros aparece una banda a 3756 cm^{-1} que corresponde a los enlaces de tipo O-H, debidos a la presencia de agua, tanto del polímero precursor como la absorbida por el *KBr*. La muestra precalcina P5C5 presenta una banda ancha en 3402 cm^{-1} que puede ser el resultado del solapamiento de bandas del enlace O-H y del NH_4^+ , debido a la presencia de agua en la muestra y a la adición de hidróxido de amonio, NH_4OH , durante el proceso de síntesis. Las bandas entre 3000 y 2800 cm^{-1} hacen evidente la presencia de material orgánico en la muestra debido a los enlaces del tipo C-H y C-O. La banda a 2360 cm^{-1} está relacionada con la vibración de tensión del CO_2 y las de 1388 , 1411 y 1488 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales del grupo carboxilo $[\text{COO}]^-$ provenientes del ácido cítrico. A 1072 cm^{-1} se observa una banda que se puede asociar al modo vibracional del grupo CH_3 proveniente del $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ y la de 848 cm^{-1} corresponde a una combinación de contribuciones de los enlaces de tipo CO y O-C=O. Las bandas a bajas frecuencias en el espectro IR, $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, se pueden asociar a los enlaces metal-oxígeno M-O (M=Mn), propios de la estructura perovskita. Así, por ejemplo, las bandas a 555 y 429 cm^{-1} ponen en evidencia la presencia de los enlaces Mn-O-Mn y la presencia del Mn^{3+} en coordinación octaédrica, respectivamente [38].

También, es posible observar que después de realizar los diferentes tratamientos térmicos, hasta 900°C , los espectros no sufren mayores variaciones, muchas de las bandas ya identificadas se mantienen presentes, aunque disminuyen su intensidad con el aumento de la temperatura como es el caso de las bandas entre 3000 y 2800 cm^{-1} y en especial las bandas entre $1380\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a los compuestos de carbono, principalmente al grupo Carboxilo. En los espectros de P5C5_6 y P5C5_7 se observa una banda en 1745 cm^{-1} ,

correspondiente al grupo COOH, que disminuye su intensidad considerablemente en los espectros de las muestras tratadas a 800 y 900°C. También se observa una banda en 1427 cm⁻¹, con un hombro en 1465 cm⁻¹ como producto del desdoblamiento de la banda ancha a 1481 cm⁻¹ que aparece en el espectro de la muestra precalcificada P5C5.

En los espectros de las muestras calcificadas entre 600 y 900°C la banda a ~555 cm⁻¹ que aparecía también en la muestra precalcificada se desplazó hacia mayores números de onda ~594 cm⁻¹ mientras que la banda de 429 cm⁻¹ se desplazó hacia menores números de onda (< 400 cm⁻¹) y no es visible en el espectro.

En el espectro de la muestra P5C5_9, el hombro a 1427 cm⁻¹ y las bandas a 1026 y 872 cm⁻¹, que correspondían a grupos del carbono, ya no son evidentes.

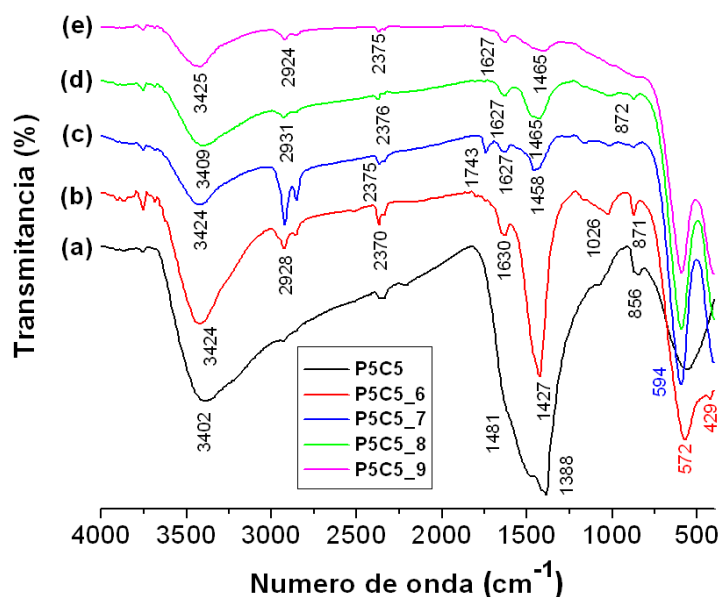


Figura 2.8 Espectros de IR de muestras del sistema P5C5, precalcificada (a) y calcificada durante dos horas a 600 °C (b), 700 °C (c), 800 °C y (d), 900 °C.

Como se observa en la figura 2.9 los espectros IR del sólido obtenido de P6C4 y de muestras correspondientes a los diferentes tratamientos térmicos, son muy similares a los espectros correspondientes a la muestra P5C5 (figura 2.8). En la tabla 2.4 se indica la asignación de grupos funcionales a las bandas presentes en

los espectros IR de las muestras P5C5 y P6C4, precalcinadas y calcinadas a diferentes temperaturas.

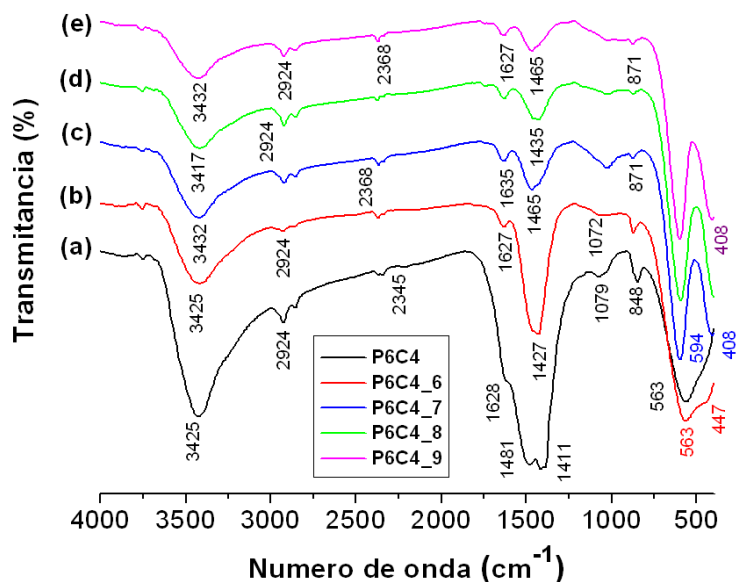


Figura 2.9 Espectros de IR de la muestra P6C4 obtenida por PCH, precalcinada (a) y calcinada durante dos horas a 600 °C (b), 700 °C (c), 800 °C (d) y 900 °C (e).

Tabla 2.4 Principales bandas presentes en los espectros IR correspondientes a las muestra P5C5 y P6C4 obtenidas por PCH y calcinadas a diferentes temperaturas [37,38].

Sin T.T	600°C	700°C	800°C	900°C	Grupo funcional
3756	3756	3756	3756	3756	OH
3386	3425	3424	3409	3425	NH ₂ , O-H
2931	2924, 2861	2924, 2854	2931, 2861	2924, 2854	(CH ₃)
2345	2368	2368	2376	2375	CO ₂
-----	1743	1743	-----	-----	COOH
-----	1627	1627	1627	1627	H-N-H
1388,1411, 1481	1465	1458	1465	1411,1465	[COO ⁻]
	1427	1427	1427	-----	CH ₃
1072	1026	1018	1026	-----	(CH ₃)
848	871	872	872	-----	CO, O-C=O
555	570	594	594	594	Mn-O-Mn
429	424	401	401	401	Mn ³⁺ en coord. octaédrica

Muestras de Manganitas dopadas con estroncio

En las figuras 2.10 y 2.11 se muestran los espectros de los sólidos de las muestras P5S5 y P6S4 sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Los espectros no muestran variaciones significativas respecto a los de las manganitas de praseodimio dopadas con calcio (figuras 2.8 y 2.9) que se analizaron anteriormente (tabla 2.4), las bandas y la respectiva asignación de grupos funcionales se muestra en la tabla 2.5.

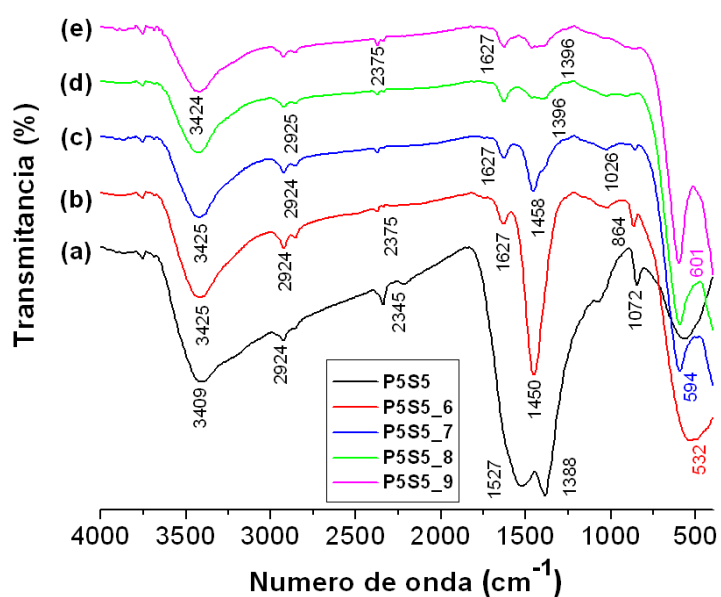


Figura 2.10. Espectros de IR de la muestra P5S5 obtenida por PCH, precalcina (a) y calcinada durante dos horas a 600 °C (b), 700 °C (c), 800 °C (d) y 900 °C (e).

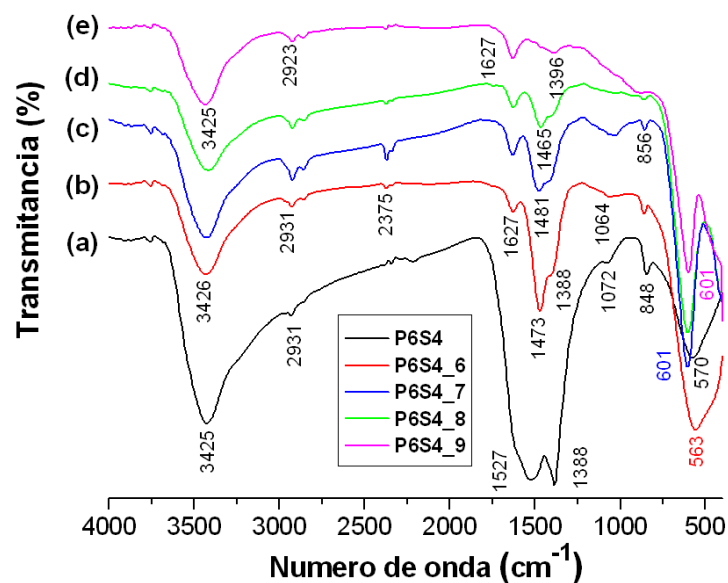


Figura 2.11. Espectros de IR de muestras del sistema P6S4, precalcina (a) y calcinada durante dos horas a 600 °C (b), 700 °C (c), 800 °C y (d), 900 °C (e).

Tabla 2.5 Principales bandas presentes en los espectros IR correspondientes a las muestra P5S5 y P6S4 obtenidas por PCH y calcinadas a diferentes temperaturas [38,39].

Sin T.T	600°C	700°C	800°C	900°C	Grupo funcional
3756	3756	3756	3756	3756	OH
3409	3425	3425	3425	3425	NH ₂ , O-H
2924,2854	2924,2854	2924,2854	2925,2854	2924,2862	(CH ₃)
2345	2375	2375	2376	2375	CO ₂
-----	1627	1627	1627	1627	H-N-H
1527,1388	1450	1458,1388	1465,1396	1465,1396	[COO]
1072	1026	1026	-----	-----	(CH ₃)
848	864	864	-----	-----	CO, O-C=O
555	532	594	594	594	Mn-O-Mn
-----	-----	< 401	< 401	< 401	Mn ³⁺ en coordinación octaédrica

2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada en el análisis de muestras sólidas. El fundamento de la técnica se basa en la interferencia producida por un cristal en un haz de rayos X. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones, a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones dadas por la Ley de Bragg (Ecuación 2.4); esta ley relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado, tal que:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2.4)$$

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 los rayos incidentes y los planos de dispersión. En la figura 2.12 se muestra un esquema del proceso de difracción de rayos X.

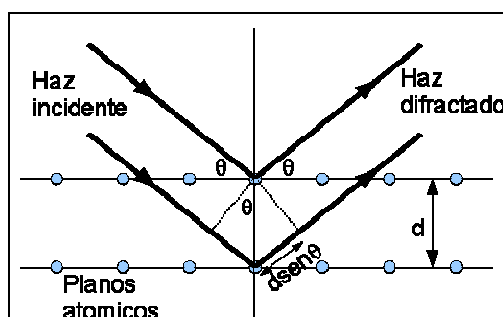


Figura 2.12 Esquema de la difracción de rayos X sobre la red cristalina de un sólido.

Cada compuesto sólido presenta una estructura interna muy propia caracterizada por cierta disposición de los átomos, moléculas o iones, que dan origen a una estructura amorfa o cristalina. Debido a esto, la interacción entre los rayos-X y el material genera un patrón de difracción característico de cada compuesto.

La difracción de rayos X es una técnica de vital importancia para la caracterización de materiales, ya que proporciona abundante información sobre la estructura atómica de los materiales, es un método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre las fases cristalinas presentes en una muestra sólida, identificar parámetros de la celda unitaria, simetría del grupo espacial, índices de Miller y también es posible determinar el tamaño promedio del cristalito, mediante la ecuación de Scherrer [39]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.5)$$

donde “ k ” es la constante de Scherrer ($k=0.9$), “ λ ” la longitud de onda empleada en el análisis de DRX (1.5418Å), “ θ ” es el ángulo donde se encuentra el pico más alto del difractograma, para nuestro caso el pico (110) y “ β ” es el ancho del pico justo a la altura media del mismo.

Los difractogramas de rayos X de las distintas muestras estudiadas se tomaron en el laboratorio de caracterización de materiales del instituto Balseiro-San Carlos de Bariloche/Argentina. El equipo empleado para tal fin fue un difractómetro marca Philips PW1700, utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), en un rango de barrido entre $20^\circ - 70^\circ$ (2θ). Por otro lado, el programa *Crystallographica Search Match*, que contiene los patrones de DRX recopilados de una gran variedad de compuestos, permitió identificar las fases presentes en los sólidos obtenidos, a continuación se muestran los resultados.

Análisis de las muestras de Manganitas dopadas con Ca

Las muestras sólidas del sistema Pr-Ca/Sr-Mn-O obtenidas por Pechini, tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, fueron caracterizadas con difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes en estos polvos cerámicos. En la figura 2.13 se presentan los difractogramas de rayos X obtenidos

para el sistema P5C5 y que fueron tratados térmicamente a 600 (a), 700 (b) y 900°C (c).

En la figura 2.13 (a) se observa que el polvo del sistema P5C5 tratado térmicamente a 600 °C, durante dos horas, es amorfo mientras que en los difractogramas de las muestras P5C5_7 y P5C5_9, figuras 2.13 (b) y (c) respectivamente, se pueden observar dos fases cristalinas muy bien cristalizadas: Una fase mayoritaria de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (PDF 89-795) y una segunda fase de Pr_6O_{11} (PDF 42-1121). Al aumento de la temperatura de calcinación, los picos se vuelven más intensos y agudos, lo que indica que la muestra esta mejor cristalizada.

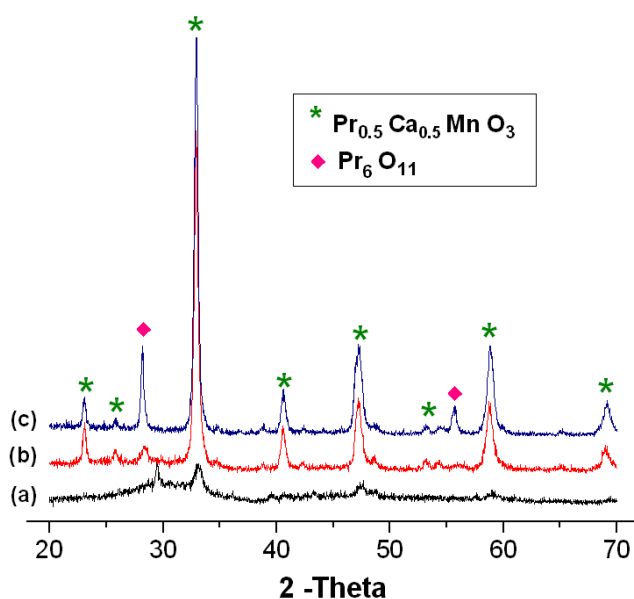


Figura 2.13 Difractogramas de la muestra del sistema P5C5 obtenida por PCH y calcinadas a 600 °C (a), 700 °C (b) y 900 °C (c).

En la figura 2.14 (a-c) se observan los difractogramas de muestras sólidas del sistema P6C4 de los sólidos calcinados a 600 °C (a) 700 °C (b) y 900 °C (c). La muestra calcinada a 600 °C es amorfa y las tratadas térmicamente a 700 y 900 °C presentaron una mezcla de dos fases $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (PDF 89-795) y Pr_6O_{11}

(PDF 42-1121), similar a lo que se encontró en las muestras del sistema P5C5 (figura 2.13).

Con el fin de conocer con mayor precisión algunos aspectos estructurales importantes de los sólidos sintetizados tales como: parámetros de red, grupo espacial, tipo de estructura cristalina, posiciones atómicas, densidad y tamaño de cristal, y cuantificar las fases cristalinas presentes en las muestras, se realizó refinamiento Rietveld a los difractogramas, utilizando para ello el programa MAUD (Material Análisis Using Diffraction), un software muy eficaz para analizar los espectros de difracción y que contiene todas las herramientas necesarias para obtener una caracterización completa de las muestras a analizar.

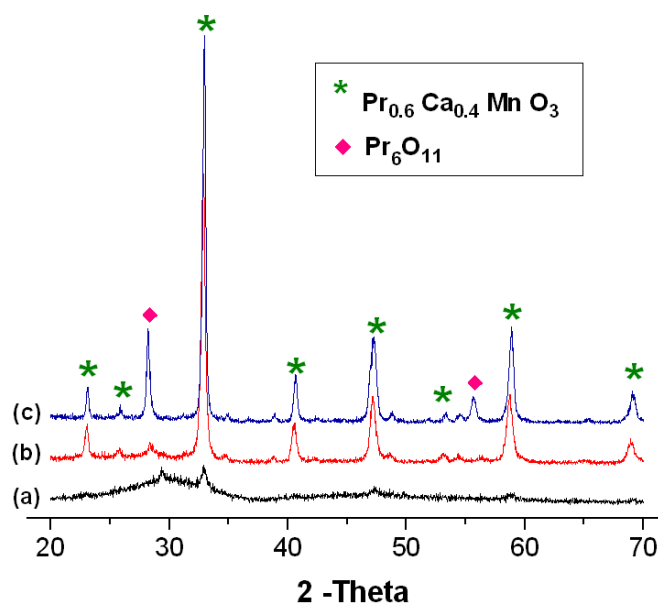


Figura 2.14 Difractogramas de la muestra del sistema P6C4 obtenida por PCH y calcinadas a 600 °C (a), 700 °C (b) y 900 °C (c).

Los resultados de refinamiento Rietveld, para el sólido P5C5 calcinado a 700 y 900 °C se muestra en la figura 2.15. En la tabla 2.6 se presentan datos del refinamiento correspondiente a la muestra P5C5. Tal como se vio en los difractogramas de la figura 2.13, las muestras presentan una mezcla de fases, una

fase mayoritaria de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ del 98.24% y una fase espuria de Pr_6O_{11} del 1.76%, la celda de la fase principal es ortorrómbica, grupo espacial $Pnma$; tal como se había predicho en la sección 2.1.1 con el factor de tolerancia de Goldsmith, los parámetros de red, aunque son diferentes, no presentan cambios apreciables con la temperatura. Con relación al tamaño de cristalito, este aumentó de 380.03 a 547.99 Å cuando se incremento la temperatura de calcinación de 700 a 900 °C. Los residuos del refinamiento se encuentran dentro del rango permitido para garantizar un óptimo resultado.

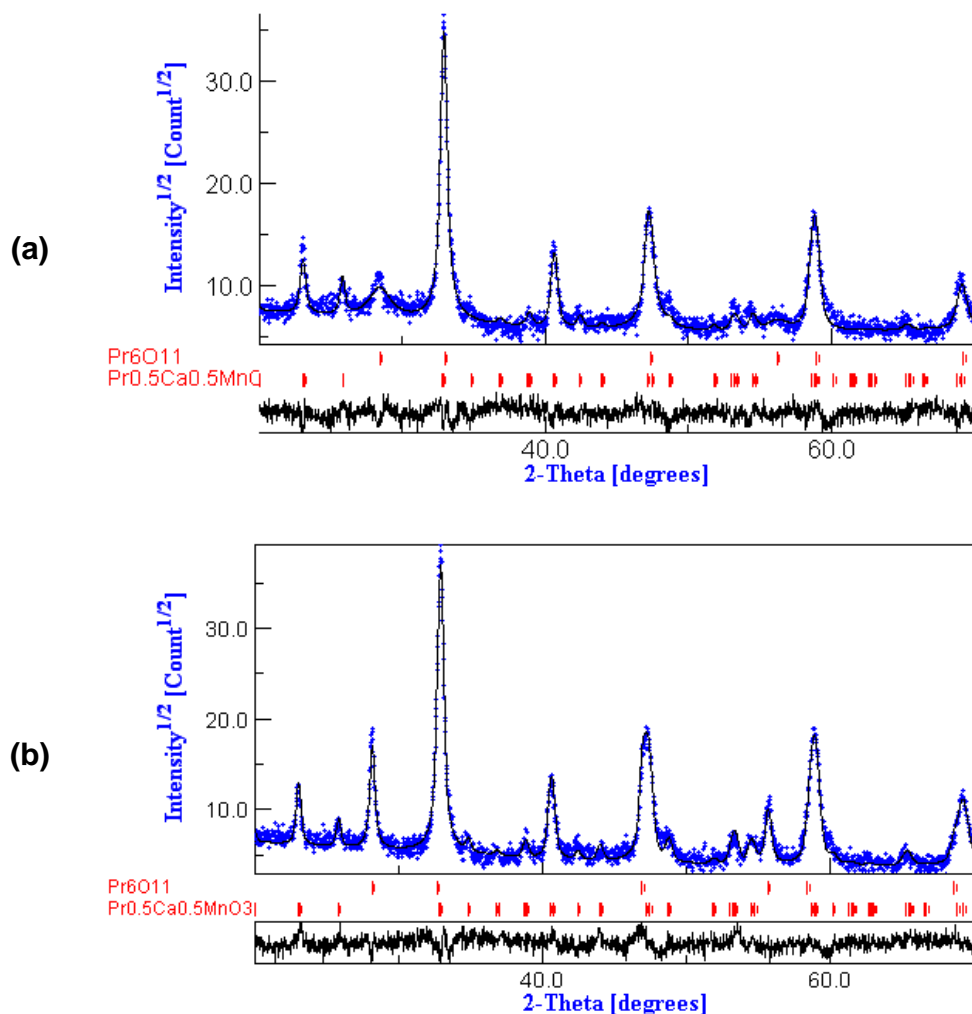


Figura 2.15 Refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las muestras del sistema P5C5 calcinadas a: 700 °C (a) y 900 °C (b).

Tabla 2.6. Datos extraídos del refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las muestras P5C5_7 y P5C5_9.

	P5C5_7		P5C5_9	
% Fases	Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ 98.24	Pr ₆ O ₁₁ 1.76	Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ 97.86	Pr ₆ O ₁₁ 2.14
Parámetros de red	a= 5.4605 b= 7.6629 c= 5.4662	a= 5.4254	a=5.4593 b= 7.6597 c= 5.4297	a= 5.4745
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Cúbico	Ortorrómbico	Cúbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>	<i>F3-3M</i>	<i>Pnma</i>	<i>F3-3M</i>
Tamaño de cristalito	380.03 Å	-----	547.99 Å	-----
Densidad	6.5317	-----	6.5450	-----

En la figura 2.16 se muestra el refinamiento Rietveld para los difractogramas de las muestras del sistema P6C4 que fueron sometidos a tratamientos térmicos a 700 °C (a) y 900 °C (b). En la tabla 2.7 se muestran los parámetros obtenidos con el refinamiento, los patrones de difracción no presentaron mayores variaciones respecto al sistema P5C5 ni tampoco con el aumento de la temperatura de calcinación. La fase principal fue Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ tanto para la P6S4_7 como para la P6S4_9, con un 98% aproximadamente. El tamaño de cristalito aumentó considerablemente con el incremento de la temperatura.

Tabla 2.7. Datos extraídos del refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las muestras P6C4_7 y P6C4_9.

	P6C4_7		P6C4_9	
% Fases	Pr _{0.6} Ca _{0.4} MnO ₃ 98.14	Pr ₆ O ₁₁ 1.86	Pr _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ 97.48	Pr ₆ O ₁₁ 2.52
Parámetros de red	a=5.4659 b= 7.6817 c= 5.4407	a= 5.4308	a=5.4497 b= 7.6596 c= 5.4317	a= 5.4711
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Cúbico	Ortorrómbico	Cúbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>	<i>F3-3M</i>	<i>Pnma</i>	<i>F3-3M</i>
Tamaño de cristalito	458.72 Å	-----	790.45 Å	-----
Densidad	6.50355	-----	6.55253	-----

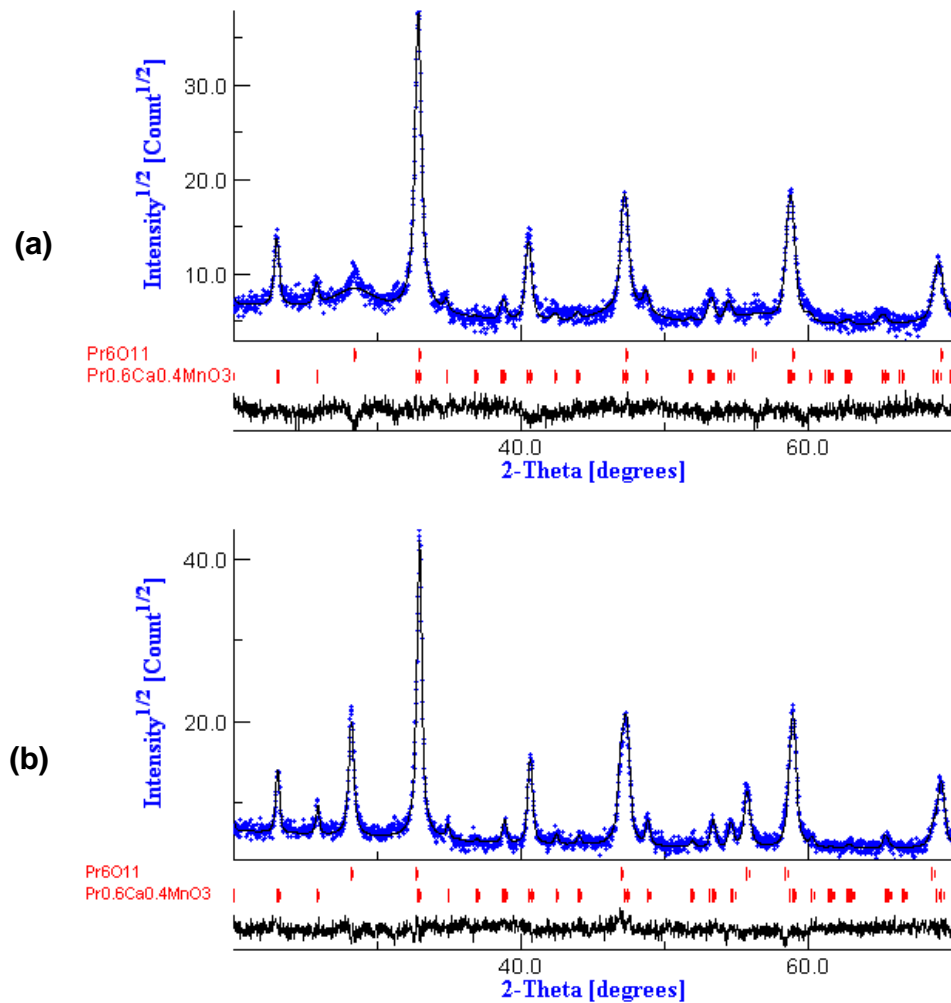


Figura 2.16 Refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las muestras del sistema P6C4 calcinadas a: 700 °C (a) y 900 °C (b).

Análisis de las muestras de Manganitas dopadas con Sr

Los difractogramas de rayos X correspondientes a muestras del sistema P5S5, obtenidas por Pechini y calcinadas a diferentes temperaturas, se muestran en la figura 2.17 (a-c), donde se puede ver que las fases cristalinas $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (PDF 89-787) y Pr_6O_{11} (PDF 42-1121) están presentes en los difractogramas de las muestras P5S5_7 y P5S5_9, figuras 2.17 (b) y (c) respectivamente, mientras que la tratada a 600°C es amorfa (Figura 2.17(a)).

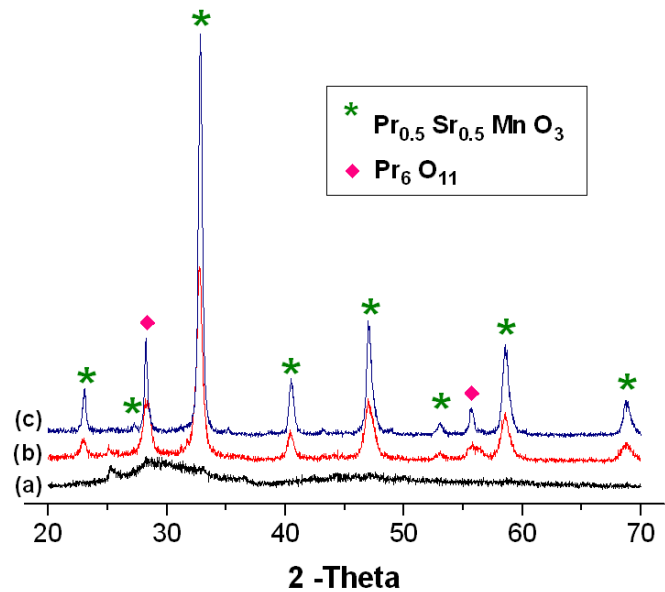


Figura 2.17 Difractogramas de la muestra del sistema P5S5 obtenida por PCH y calciadas a: 600°C (a), 700 °C (b) y 900 °C (c).

En la figura 2.18 se muestran los difractogramas de rayos X que corresponden a sólidos del sistema P6S4. Como se puede apreciar no existen mayores cambios respecto al sistema anterior (figura 2.17), el sólido tratado térmicamente a 600 °C es amorfo y los tratados a 700 y 900 °C presentan la combinación de las fases $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (PDF 87-929) y Pr_6O_{11} (PDF 42-1121).

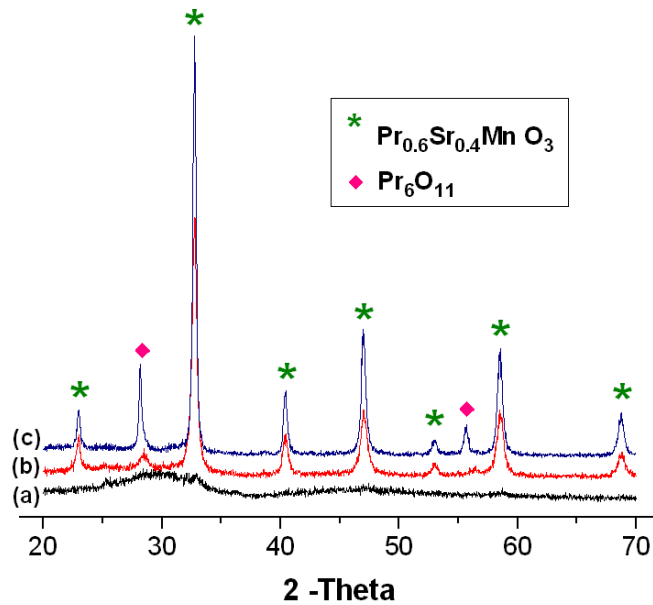


Figura 2.18 Difractogramas de rayos X de la muestra P6S4 obtenida por el método Pechini y calcinada a: 600°C (a), 700°C (b) y 900°C (c).

El refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las figuras 2.17 y 2.18 dieron como resultado lo que se indica a continuación. En el análisis realizado a la muestra P5S5_7, figura 2.19 (a), se puede observar que al igual que los sistemas dopados con calcio (figuras 2.15 y 2.16), estas muestras también presentaron una mezcla de fases, cuya fase principal es el $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (PDF 81-821), 97.48%, una fase secundaria Pr_6O_{11} (PDF 42-1121), con un 2.52%. Los parámetros de red de la celda unitaria fueron $a= 5.4614 \text{ \AA}$, $b= 7.6897 \text{ \AA}$ y $c= 5.48250 \text{ \AA}$ con estructura ortorrómbica, la densidad obtenida para la fase principal fue de 6.5723 g/cm^3 , con un tamaño de cristalito de 239.27 \AA ; al aumentar la temperatura de calcinación a 900°C, muestra P5S5_9, figura 2.19 (b), la fase principal siguió siendo la misma aunque su porcentaje disminuyó a 96.29%, los parámetros de red no presentaron modificaciones significativas mientras que el tamaño de cristalito, como era de esperarse aumento al aumentar la temperatura de calcinación. Los datos obtenidos del refinamiento realizado a estas dos muestras se presentan en la tabla 2.8.

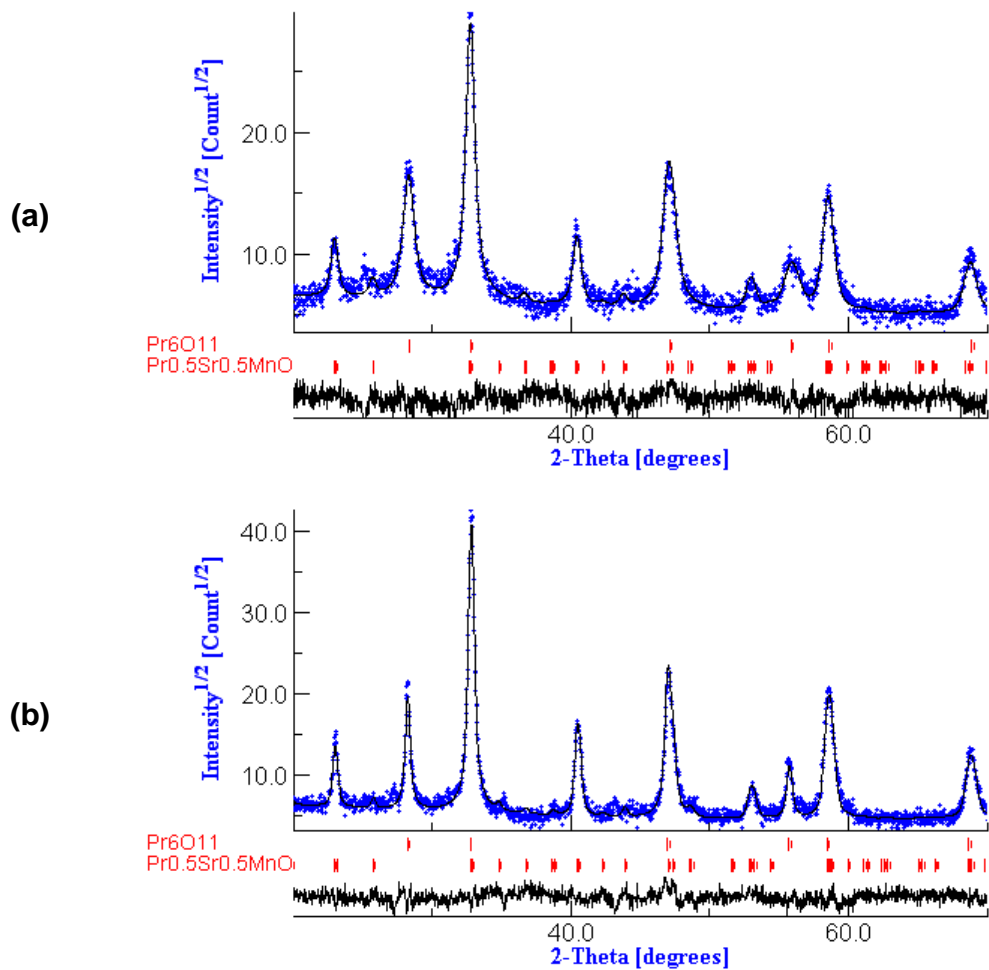


Figura 2.19 Refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de la muestra del sistema P5S5 calcinada a: 700 °C (a) y 900 °C (b).

Tabla 2.8. Datos extraídos del refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las muestras P5S5_7 y P5S5_9.

	P5S5_7		P5S5_9	
	Pr _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	Pr ₆ O ₁₁	Pr _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	Pr ₆ O ₁₁
% Fases	97.48	2.52	96.28	3.719
Parámetros de red	a= 5.4614 b= 7.6897 c= 5.48250	a= 5.4506	a=5.4712 b=7.6823 c= 5.4633	a= 5.4698
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Cúbico	Ortorrómbico	Cúbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>	F3-3M	<i>Pnma</i>	<i>F3-3M</i>
Tamaño de cristalito	239.27765	-----	790.45 Å	-----
Densidad	6.5723	-----	6.55253	-----

Para las muestras P6S4_7 y P6S4_9 el refinamiento de sus difractogramas se muestra en la figura 2.20. La fase principal fue $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ pero, al igual que las otras muestras también presentó una fase secundaria de Pr_6O_{11} . La muestra calcinada a 700 °C presentó un porcentaje de fase principal del 98.01% pero al aumentar la temperatura de calcinación a 900 °C este porcentaje disminuyó a 96.28%. Los parámetros de red no presentaron cambios significativos entre una temperatura y otra pero el tamaño de cristalito si varió de 281.81 Å a 579.94 Å. Los datos obtenidos del refinamiento se presentan en la tabla 2.9.

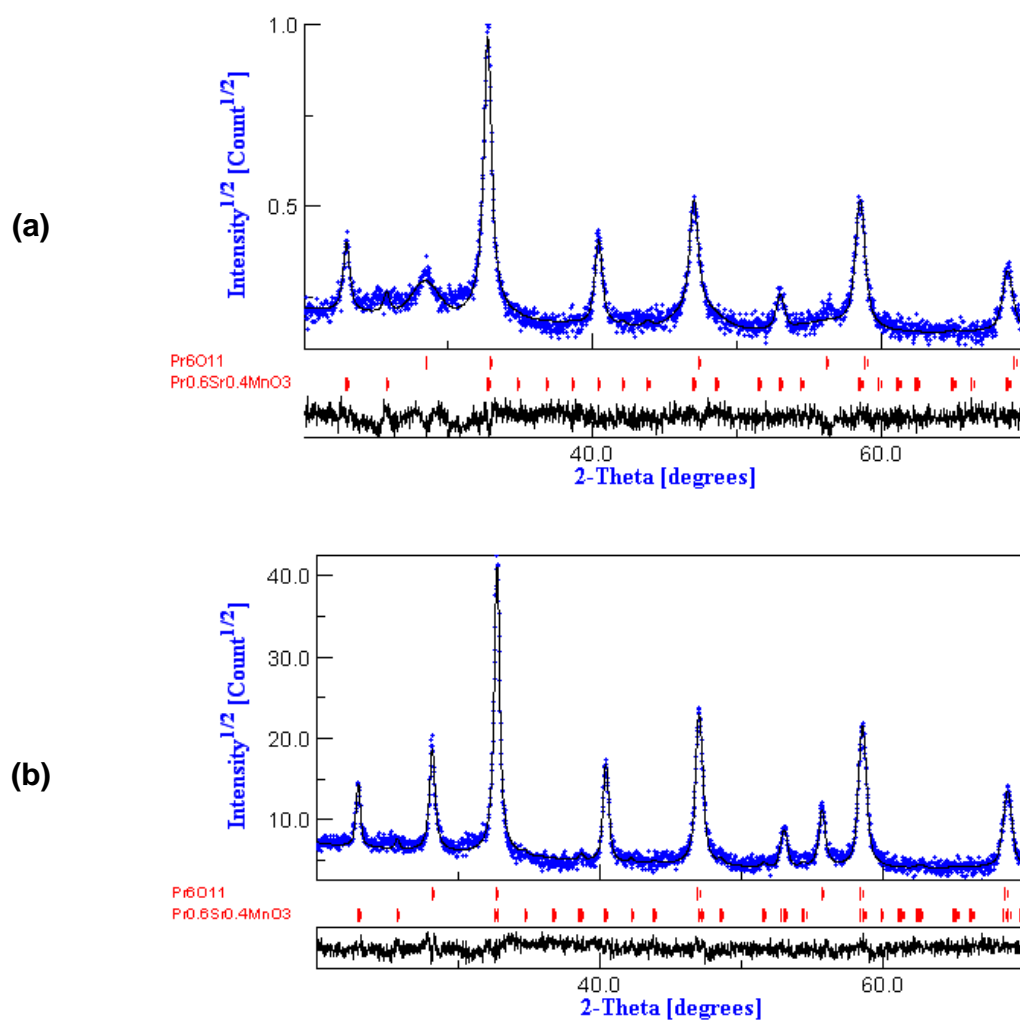


Figura 2.20 Refinamiento Rietveld para la muestra del sistema P6S4 calcinada a: 700 °C (a) y 900 °C (b).

Tabla 2.9. Datos extraídos del refinamiento Rietveld realizado a los difractogramas de las muestras las muestras P6S4_7 y P6S4_9.

% Fases	P6S4_7		P6S4_9	
	Pr _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ 98.09	Pr ₆ O ₁₁ 1.91	Pr _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ 96.21	Pr ₆ O ₁₁ 3.79
Parámetros de red (Å)	a = 5.4533 b = 7.7320 c = 5.4511	a = 5.4229	a = 5.4797 b = 7.7046 c = 5.4592	a = 5.4743
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Cúbico	Ortorrómbico	Cúbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>	<i>F3-3M</i>	<i>Pnma</i>	<i>F3-3M</i>
Tamaño de cristalito	281.81683 Å	-----	579.94305 Å	-----
Densidad	6.583	-----	6.41428	-----

Según los datos obtenidos del refinamiento Rietveld realizado a cada uno se los difractogramas de las muestras tanto de los sistemas dopados con calcio como con estroncio, se ha podido ver que el aumento de la temperatura de calcinación hace que disminuya el porcentaje de la fase principal presente en la muestra. Para corroborar esta información, la muestra P6S4 se trató térmicamente a 1050 °C durante dos horas; en la figura 2.21 se ilustra el refinamiento Rietveld del difractograma de esta muestra y en la tabla 2.10 se indican los datos obtenidos.

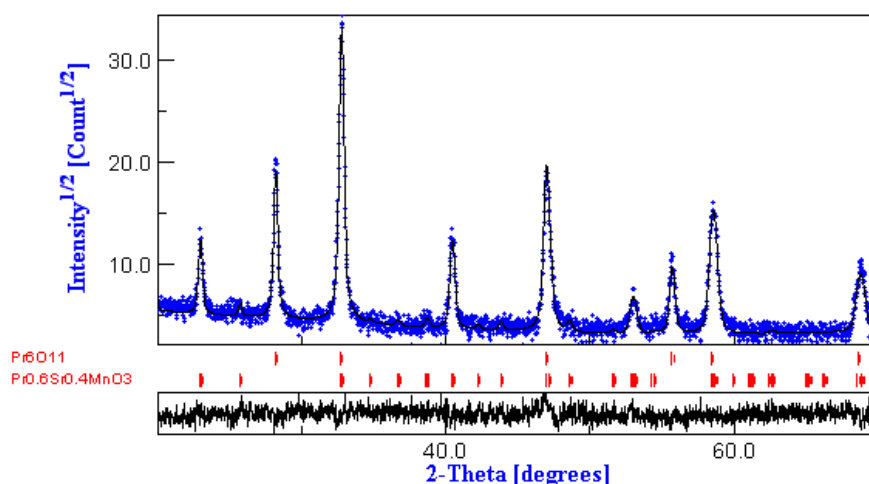


Figura 2.21 Refinamiento Rietveld difractograma correspondiente a la muestra del sistema P6S4 calcinada a 1050°C durante dos horas.

Tabla 2.10 Datos extraídos del refinamiento Rietveld del difractograma de la muestras P6S4 calcinada a 1050 °C durante 2 horas.

	P6S4_1050	
% Fases	Pr _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃ 94.94	Pr ₆ O ₁₁ 5.06
Parámetros de red (Å)	a = 5.4758 b = 7.6974 c = 5.455	a= 5.4710
Sistema cristalino	Ortorrómico	Cúbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>	<i>F3-3M</i>
Tamaño de cristalito	953.0723 Å	-----
Densidad	6.42603	-----

Evidentemente al aumentar la temperatura de calcinación a 1050 °C el porcentaje de la fase principal disminuyó a 94.94%, la estructura cristalina siguió siendo ortorrómbica y los parámetros de red variaron muy poco, el tamaño de cristalito aumentó a 953.07 Å y los picos de difracción fueron mucho mas agudos lo que indicó una mejor cristalización de la muestra.

Hasta este momento no se había logrado obtener la fase pura, para ninguno de los sistemas trabajados, por esta razón se preparó una muestra P5S5 con exceso de estroncio buscando favorecer la formación de la fase principal y no del óxido de praseodimio. Los resultados obtenidos se indican a continuación.

Para obtener la muestra con exceso de Sr, que se denominó P6ES4, se realizó el mismo procedimiento descrito en la sección 2.2.3, pero se adicionó una cantidad de acetato de estroncio ~4% mayor a la cantidad estequiométrica inicialmente utilizada. En la figura 2.22 se muestra el difractograma del sólido P6ES4 tratado térmicamente a 1050 °C, donde aún es evidente la presencia de dos fases cristalinas: Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, como fase principal y Pr₆O₁₁ como fase secundaria.

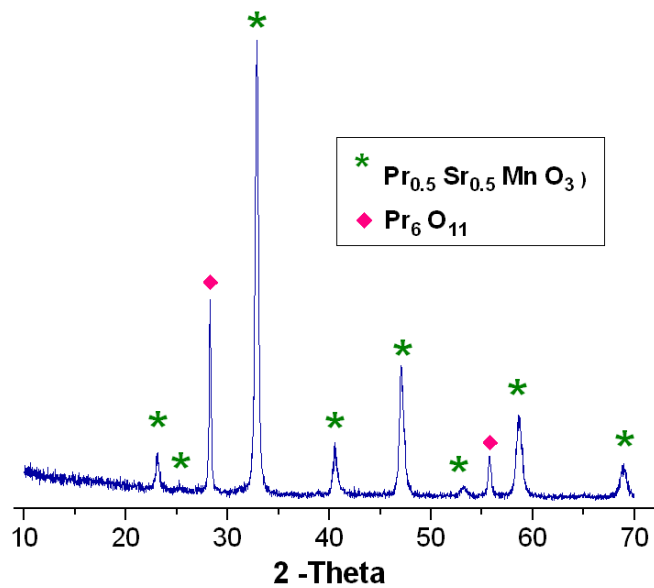


Figura 2.22 Difractograma de rayos X correspondientes a la muestra P6ES4 obtenida por el método Pechini y calcinada a 1050 °C.

Utilizando el mismo procedimiento anterior también se preparó una muestra P5S5 rica en praseodimio (P5ES5) para conocer que ocurría para esta condición; se le realizó tratamiento térmico a 1050 °C para favorecer la concentración de estos cationes. En la figura 2.23 se muestra el difractograma de este sólido donde se observa nuevamente la presencia de las dos fases cristalinas, $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ y Pr_6O_{11} .

Debido a que no fue posible obtener la fase pura para ninguno de los sistemas trabajados anteriormente, se decidió continuar el trabajo con los sólidos P5C5, P6C4, P5S5 y P6S4 tratados térmicamente a 700 °C ya que a esta temperatura de calcinación la reactividad del material es alta y en las muestras se tiene un alto porcentaje de la fase de interés y menor tamaño de cristalito, características que pueden favorecer la obtención de materiales con adecuadas propiedades eléctricas y magnéticas del material. Se deja para trabajos futuros la obtención de la fase pura del sistema Pr-Ca/Sr-Mn-O como se indica en el Anexo D.

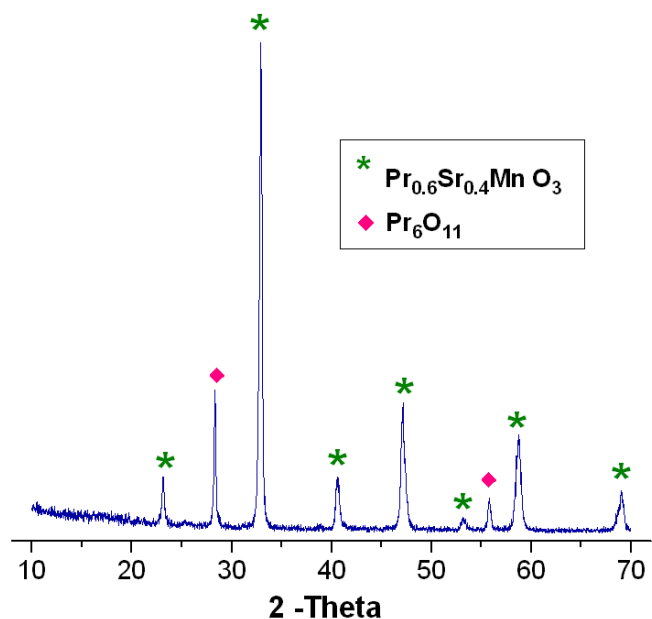


Figura 2.23 Difractograma de rayos X correspondientes a la muestra P5ES5 obtenida por el método Pechini y calcinada a 1050 °C.

2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una de las técnicas más utilizadas para estudiar la morfología de las partículas, sus dimensiones y el estado de aglomeración de la muestra. En el microscopio electrónico de transmisión (MET) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones, con densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura

cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra [40].

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones.

Las micrografías obtenidas por MET, que se presentan en este trabajo, fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-1200 (Fig. 2.24) de la unidad de microscopia electrónica, UME, de la Universidad del Cauca.



Figura 2.24. Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-2010.

Los polvos cerámicos obtenidos fueron macerados en un mortero de ágata y disueltos en etanol. Luego se usó ultrasonido para romper los aglomerados de partículas primarias y lograr una mejor homogenización de las mismas. Finalmente se depositó una pequeña cantidad de muestra sobre una rejilla de cobre recubierta con una delgada membrana transparente (0.5 g de FORMVAR en 50 mL de cloroformo) como soporte para las mismas.

Muestras de Manganitas dopadas con calcio

En la figura 2.25 se ilustra la morfología y el tamaño de partícula de las muestras en polvo, obtenida por el método Pechini, dopadas con calcio y tratadas térmicamente a 700 °C durante 2 horas. En la figura 2.25 (a) que corresponde a la muestra P5C5_7, se pueden observar aglomerados conformados por partículas primarias, el tamaño de estas partículas primarias oscila entre 5-20 nm, y presenta una morfología predominante esferoidal aunque también se observan algunas partículas en forma de aguja. En la figura 2.25 (b) se muestra la fotografía de la muestra P6C4_7 en ella se observan partículas esferoidales de menor tamaño entre 3 – 5 nm que a su vez conforman aglomerados de aproximadamente 10 – 20 nm, debido al transporte de masa que ocurre durante el tratamiento térmico a que fue sometida.

Muestras de Manganitas dopadas con Estroncio

En la figura 2.25 (c) y 2.25 (d) se muestran las micrografías obtenidas por MET para los sistemas dopados con estroncio y tratados térmicamente a 700°C durante dos horas. La figura 2.25 (c) corresponde a la muestra P5S5_7 en ella se puede observar partículas de morfología esferoidal con un tamaño aproximado entre 5 – 10 nm. La fotografía del sistema P6S45_7 se muestra en la figura 2.25 (d), donde se observa también una dispersión y tamaño de partícula similar a la fotografía anterior. En las dos fotografías es evidente la formación de aglomerados de partículas debido a que durante el proceso de calcinación las partículas al ser tan pequeñas y por lo tanto tan reactivas, interactúan entre si formando enlaces sólidos entre ellas (cuellos).

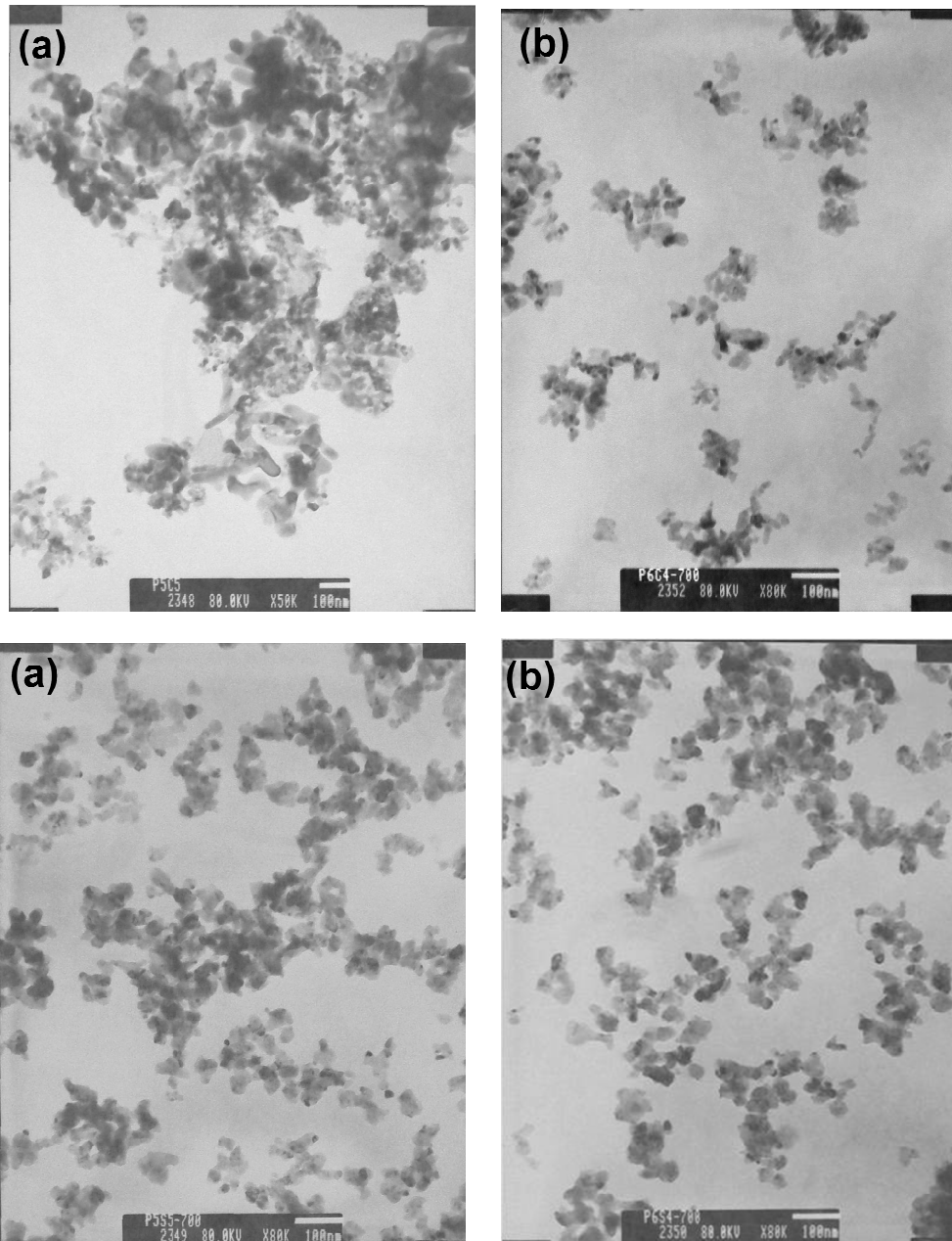


Figura 2.25 Fotografías obtenidas con MET de polvos de: P5C5_7 (a), P6C4_7 (b), P5S5_ 7 (c) y P6S4_7 (d), obtenidos por el método Pechini y tratados térmicamente a 700 °C durante 2 horas.

2.4 Conclusiones

Después de sintetizar polvos cerámicos del sistema Pr-Ca/Sr-Mn-O por el método Pechini y analizar los resultados obtenidos se puede concluir que:

Las muestras sintetizadas por el método Pechini, P5C5, P6C4, P5S5 y P6S4 eran amorfas hasta los 600 °C las muestras fueron amorfas y al tratarlas térmicamente a 700 y 900 °C cristalizaba la fase de interés, además de la presencia de una fase espuria de P_6O_{11} que no fue posible eliminar.

Los datos obtenidos del refinamiento Rietveld realizado a cada uno de los difractogramas de las muestras, tanto para las dopadas con calcio como con estroncio, se pudo observar que el aumento de la temperatura de calcinación disminuía el porcentaje de la fase principal presente en la muestra, y además aumentaba el tamaño de cristalito.

Se decidió continuar el trabajo con los sólidos P5C5, P6C4, P5S5 y P6S4 tratados térmicamente a 700°C ya que a esta temperatura de calcinación la reactividad del material es aún alta y las muestras presentaban un alto porcentaje de la fase de interés y menor tamaño de cristalito. Se deja para trabajos futuros la obtención de la fase pura del sistema Pr-Ca/Sr-Mn-O, tal como se indica en el anexo D.

Finalmente, la caracterización con microscopía electrónica de transmisión puso en evidencia el tamaño nanométrico de las partículas y la formación de aglomerados, esto último, debido a que durante el proceso de calcinación, al ser tan pequeñas las partículas y por lo tanto tan reactivas, interactúan entre si formando enlaces sólidos entre ellas (cuellos).

2.5 Referencias

1. Dagotto. E., *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*. Springer-Verlag, 2002. p. 9-20, 393-402.
2. Schwartz. M., "Encyclopedia of Smart Materials". New York: John Wiley & Sons, Inc, 2002. p. 202-213, 503-519.
3. Rao. R., Raveau B., *Transition Metal Oxides*. 2 Ed. Canadá: Wiley-vch. 1998. p. 300-313
4. Yang Y., *Dynamical Mean-Field Theory for Manganites*. Doctoral thesis in natural sciences. Universidad de Stuttgart. Faculty of Mathematics and Physics, 2007.
5. Chapman. J., *Phase Coexistence in Manganites*. A Dissertation submitted for the Degree of Doctor of Philosophy. Cambridge: University of Cambridge. Churchill College.
6. Tokura Y., Tomioka Y., "Colossal magnetoresistive manganites". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. Vol. 200, p. 1-23.
7. Damay F., Martin C., Hervieu M., Maignan A., Raveau B., André G., and Bourée F., "Structural transitions in the manganite $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ ". J. Magn. Magn. Mater., 1998. Vol. 184, p. 71-82.
8. Krupicka S., Marysko M., Jirák Z., and Hejtmánek J., "Details of structural and magnetic transitions in $Pr_{0.5}Ca_{0.5-x}Sr_xMnO_3$ perovskites". J. Magn. Magn. Mater., 1999. Vol. 206, p. 45-67.
9. Niebieskikwiat D. and Sánchez R.D., "Correlation between thermoelectric properties and magnetic phases in the charge-ordered $Pr_{0.5}Sr_{0.5-x}Ca_xMnO_3$ ". J. Magn. Magn. Mater., 2000. Vol. 221, p. 285-292
10. Coey J. M. D., Viret M., "Mixed-valence manganitas". Advances in Physics, 1999. Vol. 48, p. 167- 293.
11. Habermeier H.U., "Physics and application potential of epitaxial strain in doped rare earth manganitas". Physica B., 2002. Vol. 321, p. 9-17.

- Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ manganite*". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. Vol. 310, p. e237–e239.
22. Jung M.W., Tao J., Kriven W.M., Schneider J., "Preparation and characterization of praseodymium calcium manganate". Materials Chemistry and Physics, 2003. Vol. 78, p. 778–784.
 23. Uskokovic V., Drofenik M., "Four novel co-precipitation procedures for the synthesis of lanthanum-strontium manganites". Materials and Design., 2004. Vol. 28, p. 667–672.
 24. Wang Z.Q., Gao F., Wang K.F., Yu H., Ren Z.F., Liu J.-M., "Synthesis and magnetic properties of Pr_{0.57}Ca_{0.43}MnO₃ nanoparticles". Materials Science and Engineering B, 2007. Vol. 136, p. 96–100.
 25. Pechini M.P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, US Patent No. 3,330,697. Julio 11. 1967.
 26. Mosquera A., Rodríguez-Páez J.E., "Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de SnO₂ utilizando el método Pechini: estudio de la conformación de la resina". Bol. Soc. Esp. Ceram., 2008. Vol. 47, p. 278-286
 27. Melo D. M., Borges F. M., Ambrosio R. C., Pimentel P. M., Da Silva C. Melo A.F., "XAFS characterization of La_{1-x}Sr_xMnO_{3±d} catalysis prepared by Pechini's method". Chemical Physics, 2006. Vol. 322. p. 477–484.
 28. Siwach P.K., Prasad R., Gaur A., Singh H.K., Varma G.D., Srivastava O.N., "Microstructure-magnetotransport correlation in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃", Journal of Alloys and Compounds, 2007. Vol. 443, p. 26–31.
 29. Fernández C, Rivera E. Rodríguez-Páez J.E., "Conformación de dispositivos termistores con coeficiente positivo de temperatura (PTCR)", Trabajo de grado. Facultad de ciencias naturales y exactas de la educación. Universidad del Cauca. 2008.

30. Campo D., Rodríguez-Páez J.E., “Efecto del método de síntesis sobre las propiedades mecánicas del óxido de circonio”, Trabajo de grado. Facultad de ciencias naturales y exactas de la educación. Universidad del Cauca. 2009.
31. Walha I., Ehrenberg H., Fuess H., Cheikhrouhou A., “Structure and magnetic properties of lanthanum and calcium-deficient $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ manganites”. Journal of Alloys and Compounds, 2007. Vol. 433, p. 63–67.
32. Awana V.P.S., Tripathi R., Balamurugan S., Kumara A., Dogra A., Kishan H.. “Thermal hysteresis in electrical transport of charge ordered $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ manganites”. Journal of Alloys and Compounds, 2009. Vol. 475, p. L13–L16.
33. Zhu J.L., Yu R.C., Li F.Y., Jin C.Q., Zhang Z., “The structure and properties of the manganate with nominal composition $La_{1.0}Ca_{2.0}Mn_2O_7$ ”. Materials Science and Engineering, 2002. Vol. B95, p. 19-23.
34. Shen X., Xu G., Shao C., Cheng C., “Temperature dependence of infrared emissivity properties of $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3$ ”, Journal of Alloys and Compounds, 2009. Vol. 474, p. 375–377.
35. Skook D., Holler F., Nieman T., “Principios de análisis instrumental”. España: McGRAW Hill, 2001. p. 409-452, 860-869.
36. Duran P., Capel F., Gutierrez D., Tartay I., Bañares M.A., Moure C., “Metal citrate polymerized complex thermal decomposition leading to the synthesis of $BaTiO_3$: effects of the precursor structure on the $BaTiO_3$ formation mechanism”, J. Mater. Chem., 2001. Vol. 11, p. 1-10.
37. Nakamoto K., “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 4ta Ed. New York (EE.UU): John Wiley & Sons INC., 1986.
38. Gibot P., Laffont L., “Hydrophilic and hydrophobic nano-sized Mn_3O_4 particles”, J. Solid State Chem., 2007. Vol. 180, p. 695–701.
39. Cullity B.D., “Elements of X – Ray Diffraction”. Addison – Wesley Publ. Co. 1978.

40. D. Williams, C. Carter, "*Transmission Electron Microscopy*". A textbook for Materials Science. New York. Plenum Press. Vol. 4. (2000).

Capítulo 3

*Procesamiento cerámico
de las manganitas del sistema
Pr-Ca/Sr-Mn-O*

Capítulo 3

Procesamiento cerámico de las manganitas

	Pág
3.1. Introducción	83
3.2. Conformado cerámico: Obtención de las piezas en verde.	83
3.2.1 Prensado uniaxial.	84
3.2.2 Obtención de las piezas en verde de las manganitas de Praseodimio	86
3.3. Sinterización de las piezas conformadas del sistema Pr-Ca/Sr-Mn-O.	90
3.3.1 Aspectos generales de la sinterización	90
3.3.2 Sinterización de las muestras prensadas.	92
3.4. Pruebas de absorción de agua.	99
3.5. Conclusiones.	101
3.6. Referencias.	102

3.1 Introducción

La funcionalidad de los materiales cerámicos depende mucho de su composición química y atómica y su microestructura, las cuales determinan sus propiedades. En este contexto se requiere establecer un mayor control sobre el procesamiento del material con el fin de obtener la estructura de los granos, las fases en las fronteras de grano y la distribución de poros necesarias para la fabricación de los materiales requeridos para las diferentes aplicaciones. Es por esto que el procesamiento cerámico es una de las etapas determinantes para obtener la densidad y la microestructura requerida de acuerdo a la funcionalidad del material. El procesamiento cerámico es sinónimo de densificación y está dividido en dos eventos muy importantes:

- ★ El conformado de la pieza en verde
- ★ Sinterización.

3.2 Conformado cerámico: Obtención de las piezas en verde

El conformado cerámico es muy importante a la hora de determinar las características microestructurales de la pieza en verde ya que los defectos que se introduzcan durante el procesamiento en general, no se pueden eliminar fácilmente durante la sinterización, es por esto que para garantizar objetos de calidad es necesario que las piezas en verde tengan forma, dimensiones y superficie con características adecuadas que den lugar a un aumento de su densidad y, por lo tanto, a una mejora de sus propiedades mecánicas, una resistencia adecuada para el manejo de las piezas y una microestructura determinada (porcentaje de porosidad, distribución de tamaño de poros, tamaño de grano, etc.) [1,2,3]. Algunas de las técnicas utilizadas en la conformación de materiales cerámicos se indican en la figura 3.1



Figura 3.1 Técnicas de conformado utilizados para fabricar piezas cerámicas

El prensado consiste en compactar y conformar simultáneamente, un polvo cerámico o material granular. Para ello se confina el material en un molde rígido y se aplica una presión elevada para lograr la compactación. El prensado es el proceso de conformado más ampliamente usado por motivos de productividad, rapidez, facilidad de automatización y la capacidad de producir piezas dentro de un amplio rango de tamaños y formas, estrechas tolerancias y baja contracción durante el proceso de secado [2]. La presión aplicada varía en el intervalo de 20 hasta 300 MPa; las presiones bajas se utilizan comúnmente para la conformación de piezas fabricadas a partir de materiales arcillosos, mientras que altas presiones son necesarias para conformar los materiales cerámicos técnicos [1].

Existen dos tipos de prensado: uniaxial e isostático. El método de conformado que se empleó en este trabajo para la conformación del material en verde, utilizando los polvos obtenidos por Pechini, fue el prensado uniaxial.

3.2.1 Prensado uniaxial

El prensado uniaxial consiste en aplicar presión en una única dirección sobre un material en polvo confinado en una matriz metálica, o troquel (Figura 3.2), hasta conseguir la compactación del polvo cerámico. La pieza así conformada adquiere

la forma de la matriz y las superficies con las que se aplica la presión. Si el espesor de la pieza que se desea conformar es pequeño, y su geometría simple, la carga se puede aplicar en un solo sentido, figura 3.3 (a). Por el contrario para conseguir piezas de gran espesor y geometría compleja, con uniformidad de compactación, es indispensable que el prensado se realice en los dos sentidos [3] (Figura 3.3 (b)).

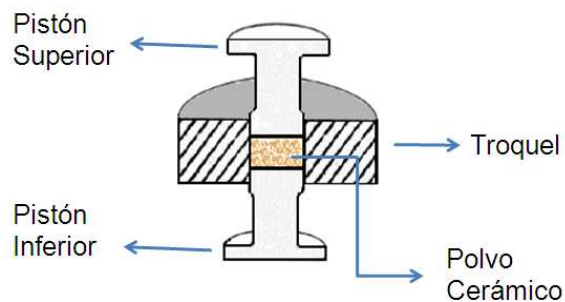


Figura 3.2. Troquel del prensado uniaxial

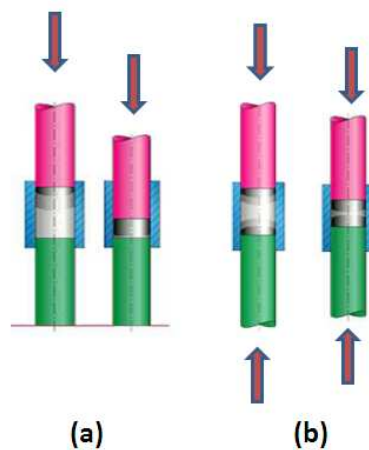


Figura 3.3. Esquema del prensado uniaxial con efecto simple (a) y efecto doble (b)

En la figura 3.4 se muestra un esquema donde se indican las diferentes etapas que deben seguirse para realizar un prensado unidireccional: (a) llenado del molde con el polvo cerámico, (b) introducción el pistón superior del troquel, (c) aplicación la presión y (d) extracción de la pieza en verde.

Para obtener cerámicos compactos, con alta densidad, es necesario tener en cuenta algunas consideraciones:

- Llenar todas las partes del interior del troquel con la cantidad exacta de polvo y de forma uniforme (mediante vacío).
- Garantizar que la densidad del compacto debe ser lo más homogénea posible en todas las zonas del interior del troquel.
- Determinar el valor de presión más adecuado para evitar la laminación, "end-capping" [3] en la parte superior de la pieza.
- Estimar una relación altura - diámetro baja, para evitar grandes diferencias de densidad en las piezas.
- Extraer las muestras a contra-presión para evitar grietas y fisuras.

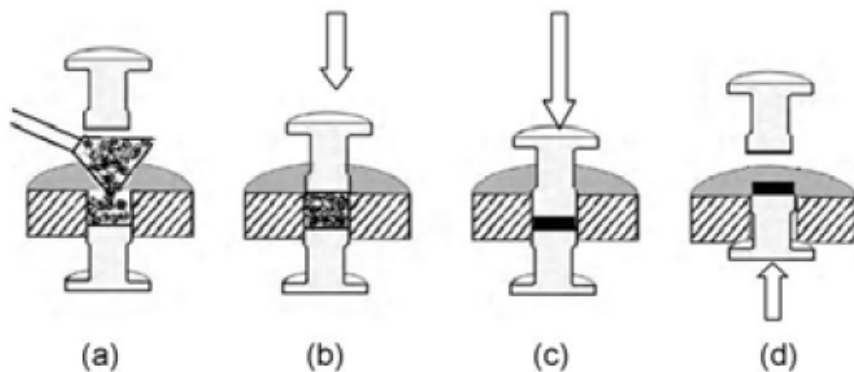


Figura 3.4 Etapas para la conformación de piezas por prensado uniaxial

3.2.2 Obtención de las piezas en verde de las manganitas de Praseodimio

Para conformar los polvos cerámicos de las diferentes composiciones obtenidos por Pechini, y tratados térmicamente a 700°C, se utilizó el prensado uniaxial. Para ello se usó una prensa (Carver 4350L) y un troquel de 13 mm de diámetro en forma de cilindro. El llenado del troquel con el polvo se realizó utilizando una bomba de vacío para garantizar una adecuada distribución del material en el volumen del troquel y la eliminación de aire comprimido.

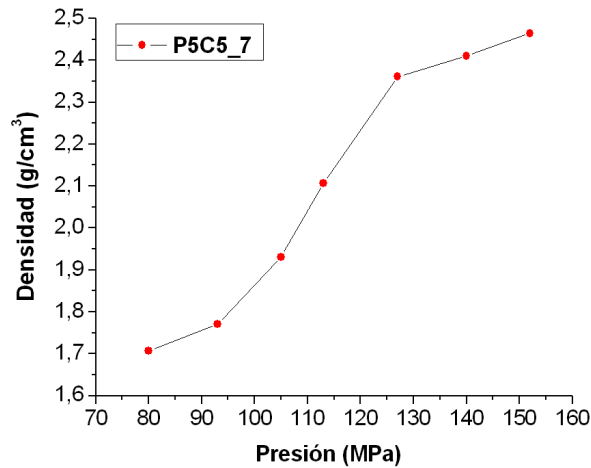
Se realizaron las curvas de prensado, densidad en función de la presión aplicada para cada una de las composiciones de interés, con el fin de determinar la presión óptima que debería aplicarse para obtener piezas en verde con buena densificación. La densidad de todas las muestras en “verde” se calculó a partir del valor del peso de la pieza cilíndrica obtenida, medida en una balanza analítica Adventurer-Ohaus, y las dimensiones de la misma para hallar su volumen, utilizando la siguiente ecuación:

$$D = \frac{m}{\pi dh/4} \quad (3.1)$$

donde, “d” representa el diámetro de la pastilla y “h” la altura de la misma. Estas medidas se hicieron con la ayuda de un tornillo micrométrico, por lo menos diez veces consecutivas, registrando al final el promedio obtenido para cada medida. En la figura 3.5 se muestran las curvas de prensado obtenidas para las piezas conformadas con polvos del sistema Pr-Ca-Mn-O sintetizados por el método Pechini.

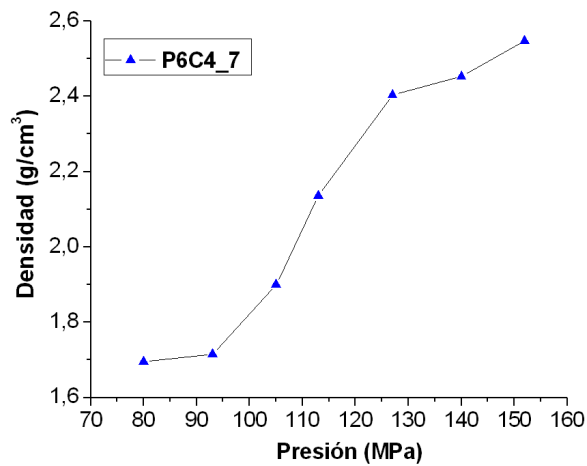
Debido a las limitaciones de la prensa utilizada, la máxima presión aplicada fue de 152 MPa, sin embargo a dicha presión no se alcanzó una condición de “saturación” de la densidad (igual valor de la densidad independiente del valor de la presión aplicada) y que permita, por lo tanto determinar la presión más adecuada para obtener la máxima densidad en verde del material. En la figura 3.5 (a) se presenta la curva de prensado en verde del polvo del sistema P5C5_7. Entre las presiones de 93-127 MPa la densidad crece considerablemente debido al reordenamiento de las partículas y a la reducción del espacio ocupado por los vacíos; por encima de 127MPa de presión la variación de la densidad fue pequeña. El mayor valor de la densidad en verde obtenida fue del 38% de la densidad teórica.

La curva de densidad en función de la presión aplicada para las pastillas obtenidas con los polvos del sistema P6C4_7 se muestra en la figura 3.5 (b); la máxima densidad obtenida, en este caso también fue para la presión de 152MPa y corresponde a un 40% de la densidad teórica.



Densidad (g/cm ³)	Presión (MPa)
1,706	80
1,771	93
1,930	105
2,106	113
2,360	127
2,410	140
2,464	152

(a)

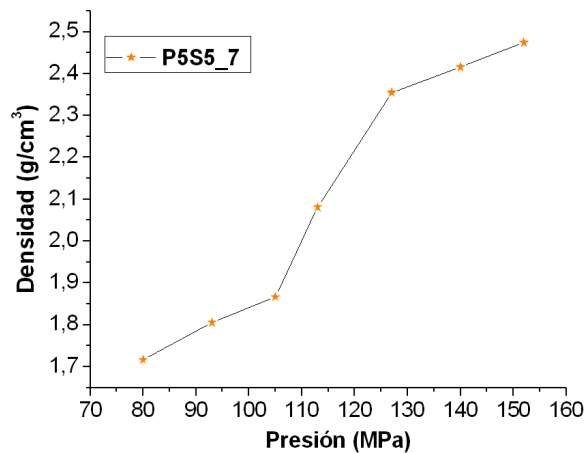


Densidad (g/cm ³)	Presión (MPa)
1,695	80
1,715	93
1,899	105
2,135	113
2,403	127
2,452	140
2,546	152

(b)

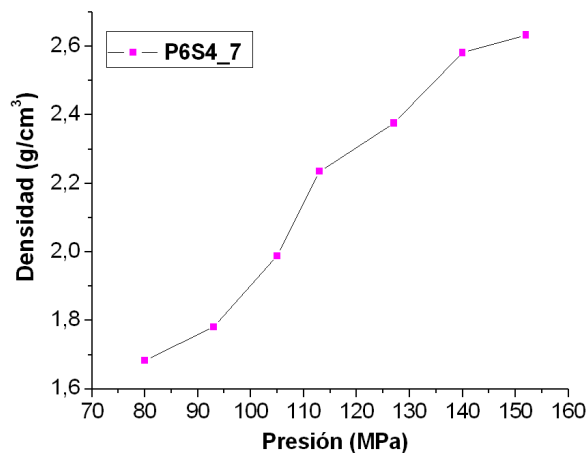
Figura 3.5 Curva de densidad en función de la presión aplicada para pastillas conformadas por polvos de los sistemas P5C5_7 (a) y P6C4_7 (b), sintetizados por el método Pechini.

En la figura 3.6 se muestran las curvas de prensado correspondientes a las pastillas conformadas con los polvos obtenidos por Pechini de los sistemas dopados con estroncio (Pr-Sr-Mn-O): (a) P5S5_7 y (b) P6S4_7. La mayor densidad para las piezas se obtuvo para 152 MPa, presión máxima aplicada por la prensa aunque no se pudo considerar como óptima. La densidad máxima de las pastillas compactadas se aproxima al 40% de la densidad teórica.



Densidad (g/cm ³)	Presión (MPa)
1,716	80
1,805	93
1,866	105
2,081	113
2,354	127
2,416	140
2,474	152

(a)



Densidad (g/cm ³)	Presión (MPa)
1,683	80
1,781	93
1,988	105
2,235	113
2,376	127
2,581	140
2,633	152

(b)

Figura 3.6 Curva de densidad en función de la presión aplicada a pastillas conformadas por polvos de los sistemas P5S5_7 (a) y P6S4_7 (b) sintetizados por el método Pechini.

En general, las curvas de prensado (figuras 3.5 y 3.6) muestran un aumento gradual de la densidad a medida que aumenta la presión aplicada, debido, principalmente a un reordenamiento de las partículas y al rompimiento de los aglomerados presentes en la muestra.

Las densidades obtenidas para los diferentes sistemas conformados, en este trabajo, son relativamente bajas, debido a varias razones:

- ✓ La presión aplicada no es la óptima para conformar las piezas en verde con su más alta densificación.
- ✓ La fricción entre las partículas del polvo cerámico y la superficie del troquel impiden que la presión aplicada a las superficies de la pieza sea integralmente transmitida, de manera uniforme, a todas las regiones de la pieza, lo que genera gradientes de densidad en los cuerpos conformados e impide alcanzar más altas densidades, por ejemplo del 60%-70% de la teórica. [3]
- ✓ El desgaste del troquel utilizado lo que provoca variación en las dimensiones de la pieza.
- ✓ La presencia de laminaciones, grietas y fisuras en la parte externa de las piezas durante su extracción del molde.

3.3 Sinterización de las piezas conformadas del sistema Pr-Ca/Sr-Mn-O

3.3.1 Aspectos generales de la sinterización

La sinterización es un proceso donde se favorece la unión de las partículas y la densificación de la pieza conforma con ellas, reduciéndose su porosidad, cuando se le aplica al sistema un tratamiento térmico inferior a la temperatura de fusión [4]. Durante este tratamiento, las partículas se unen dando origen a cuellos entre ellas, la pieza se contrae y se elimina la mayor parte del volumen vacío, porosidad,

que resulta del empaquetamiento físico inicial de las partículas de polvo. La sinterización habitualmente concluye antes de que toda la porosidad se elimine y por lo tanto antes de que se alcance el valor de densidad teórico. Una adecuada sinterización no sólo es garantía de una mayor densificación de la pieza sino de una microestructura adecuada si se procede de manera conveniente [5].

Durante el proceso de sinterización se produce una reducción del área superficial de las partículas mediante dos procesos que pueden favorecer esta disminución: el crecimiento de las partículas y la densificación, tal como se muestra en la figura 3.7.

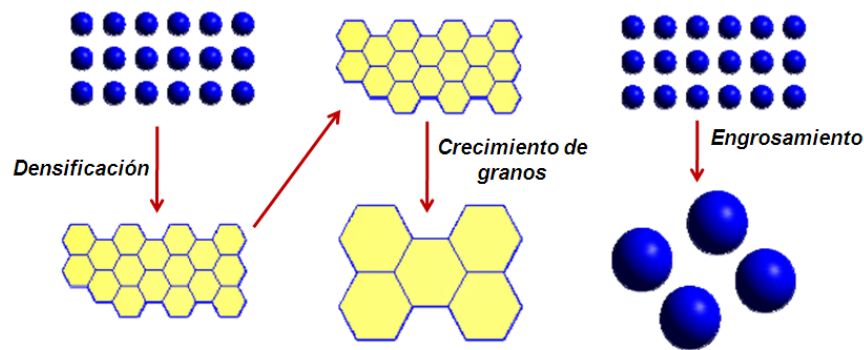


Figura 3.7 Procesos de sinterización [4].

Las teorías de sinterización en estado sólido toman como hipótesis condiciones ideales entre las que se destaca la que considera un tamaño homogéneo de partícula, con puntos de contacto que sinterizan isotérmicamente, Considerando un modelo básico de sinterización basado en partículas esféricas [2,4], este proceso puede dividirse en tres etapas, tal como se muestra en la figura 3.8 [3,4,5].

Estado inicial. Etapa donde se producen los contactos entre las partículas y comienza el crecimiento de los cuellos. En este estado se empiezan a formar los límites de grano entre las partículas en crecimiento y los compactos no sufren aún contracciones importantes.

Estado intermedio. En esta etapa los “granos” empiezan a crecer y se establecen canales entre los poros. En esta etapa se produce la mayor densificación y cambio microestructural. Esta etapa finaliza cuando empiezan a aparecer poros aislados y los límites de grano forman una red continua.

Estado Final. En esta última etapa del proceso, los poros aislados pueden localizarse en los límites de grano, en la unión de tres o cuatro granos o bien quedarse atrapados dentro de los granos. Es la etapa más importante de la sinterización ya que determina las propiedades del material.

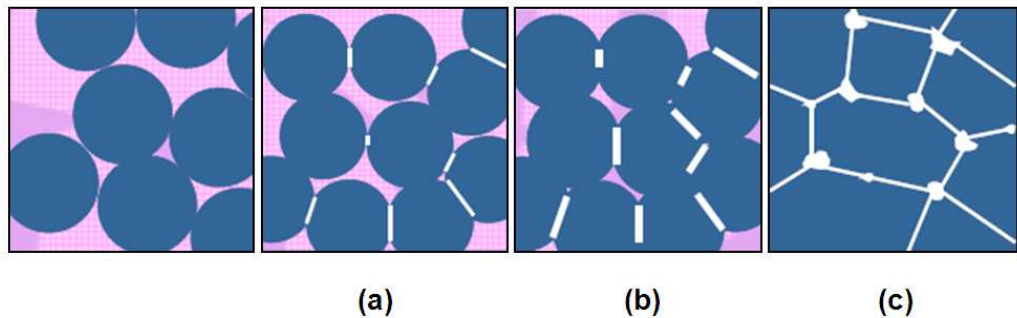


Figura 3.8 Representación de las tres etapas del modelo básico de sinterización basado en dos esferas (a) estado inicial, (b) estado intermedio y (c) estado final [4].

El proceso de sinterización de una pieza se puede estudiar y analizar utilizando mediciones de la variación de su densidad, la contracción que ella puede experimentar, y relacionando el tamaño de cuello, entre granos, y su área superficial para diferentes temperaturas.

3.3.2 Sinterización de las muestras prensadas

Una vez conformado el material en verde, utilizando una presión de 152 MPa según los parámetros determinados en las curvas de prensado, se llevó a cabo el proceso de sinterización. Para determinar las condiciones más adecuadas de sinterización se realizaron curvas de densidad en función de la temperatura para

determinar la temperatura de sinterización más adecuada para cada una de las composiciones de las manganitas de interés (tabla 2.2). Para ello las pastillas fueron sometidas a tratamientos térmicos entre 850 y 1250 °C, durante dos horas, para favorecer su densificación. El programa de calentamiento utilizado para sinterizar las piezas, en este trabajo, se esquematiza en la figura 3.9, Este programa de calentamiento considera una parada en 200°C, durante 30 minutos, para favorecer la eliminación de agua adsorbida por la muestra y una parada en 400°C, durante 90 minutos, para garantizar la remoción de residuos orgánicos; estas rampas de calentamiento se realizaron a una velocidad de 3°C/min para evitar la formación de grietas en las pastillas durante la eliminación del vapor de agua y el CO₂, principalmente. Finalmente, la muestra se llevó a la temperatura de sinterización de interés durante 1 hora, a una velocidad de 5°C/min. Una vez terminado el proceso de calentamiento se procedió a pesar la pastilla y medir sus dimensiones para determinar su densidad, utilizando para ello la misma metodología empleada para las pastillas en verde (sección 3.2.1).

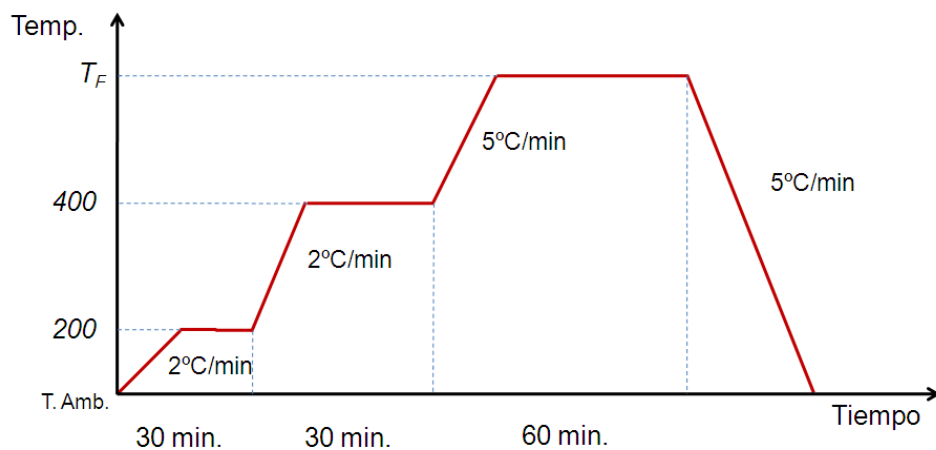


Figura 3.9 Programa de calentamiento utilizado para la sinterización de las pastillas conformadas con polvos cerámicos de los sistema Pr- Ca(Sr)-Mn-O (tabla 2.2).

En las figuras 3.10 (a) y 3.10 (b) se muestran las curvas de sinterización obtenidas para los sistemas P5C5_7 y P6C4_7, respectivamente; en las tablas adjuntas, a cada gráfica, se muestran los valores de densidad obtenidos para cada temperatura. La máxima temperatura de sinterización utilizada fue 1200°C ya que las piezas tratadas a 1250°C se curvaron y presentaron laminación en la superficie, por lo que no fueron consideradas en el estudio de sinterización.

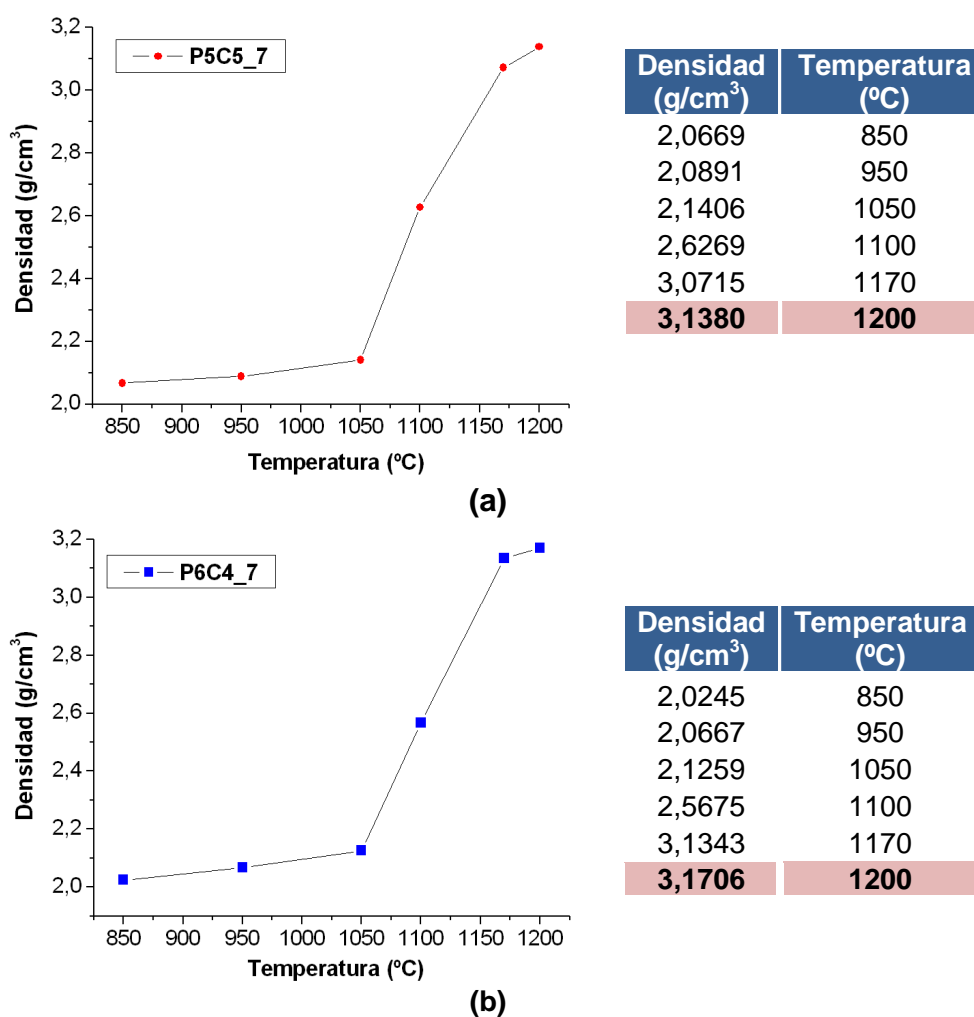
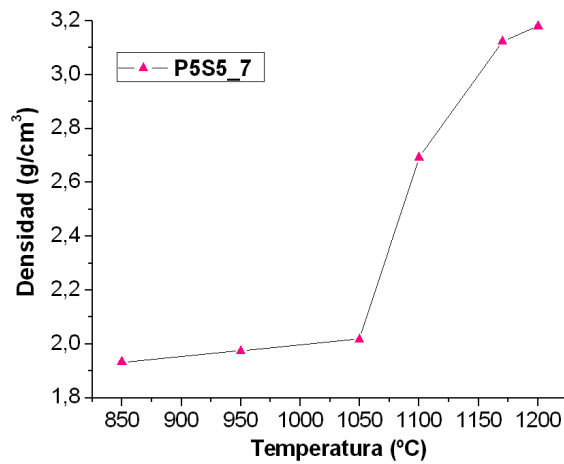


Figura 3.10. Curvas de densidad en función de la temperatura de sinterización para pastillas conformadas por polvos de los sistemas P5C5_7 (a) y P6C4_7 (b) sintetizados por el método Pechini.

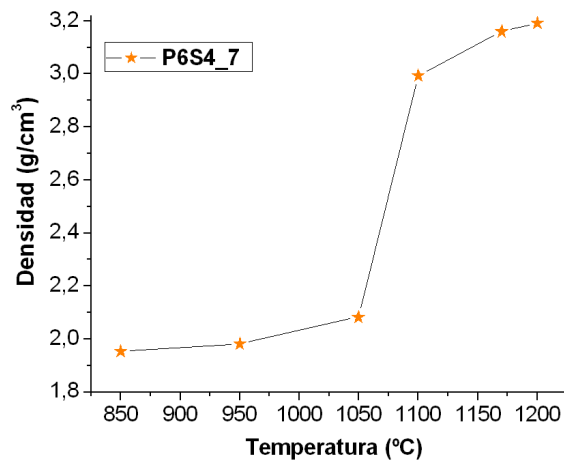
Las curvas de sinterización indican que la densidad de las piezas sufrieron un gran aumento en el rango de temperaturas de sinterización por encima de 1050°C. Para temperaturas menores a 1050°C las muestras conformadas no presentaron cambios considerables en la densidad sin embargo, por encima temperatura, se observó un cambio brusco de densidad y por lo tanto una disminución apreciable en el volumen de la pastilla, contracción del material, lo que indica que a esta temperatura la muestra comienza a densificar de manera importante. Entre 1170 y 1200 °C se formó una fase líquida que se hizo evidente por la mancha negra que dejó la pastilla sobre la pieza de alúmina que se colocó como soporte, para sinterizar la muestra en el horno. El mayor valor de densidad se obtuvo para las pastillas sinterizadas a 1200°C, durante 1 hora, aunque dicho valor fue bajo, ya que solo corresponde a un 50% de la densidad teórica (6,4 g/cm⁻³), aproximadamente.

En la figura 3.11 se muestran las curvas de densidad en función de la temperatura de sinterización obtenidas para las piezas conformadas con polvos del sistema Pr-Sr-Mn-O, para las dos composiciones estudiadas: (a) P5S5_7 y (b) P6S4_7. Las variaciones en la densidad fueron muy similares a las de la figura 3.10: entre 850 – 1050°C no se presentó mayor variación en la densidad y a partir de este último valor de temperatura la densidad de la muestra aumentó considerablemente, acompañada de una disminución en el volumen de la pieza. A 1200°C se obtuvo el mayor valor de densidad y correspondió al 50% del valor teórico de la densidad.



Densidad (g/cm ³)	Temperatura (°C)
1,9324	850
1,9754	950
2,0181	1050
2,6919	1100
3,1244	1170
3,1801	1200

(a)



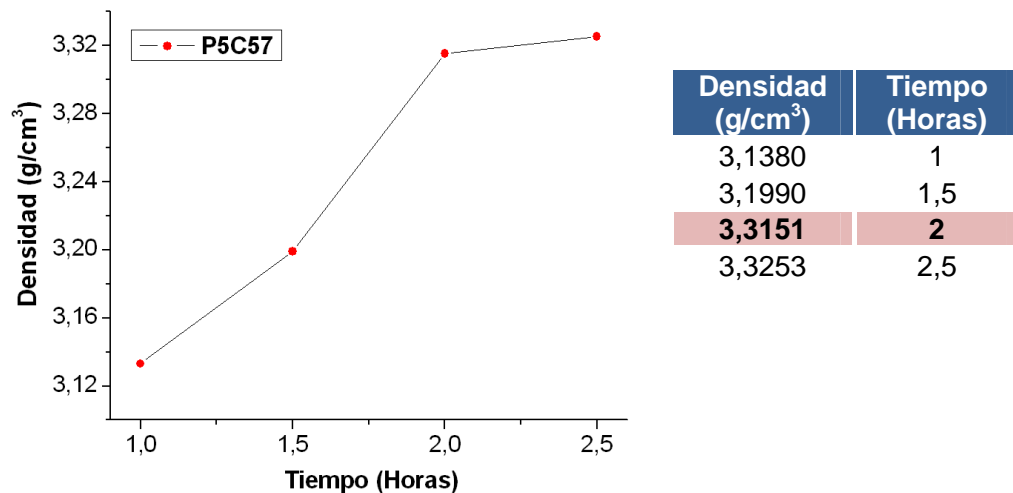
Densidad (g/cm ³)	Temperatura (°C)
1,9531	850
1,9811	950
2,0831	1050
2,9933	1100
3,1594	1170
3,1923	1200

(b)

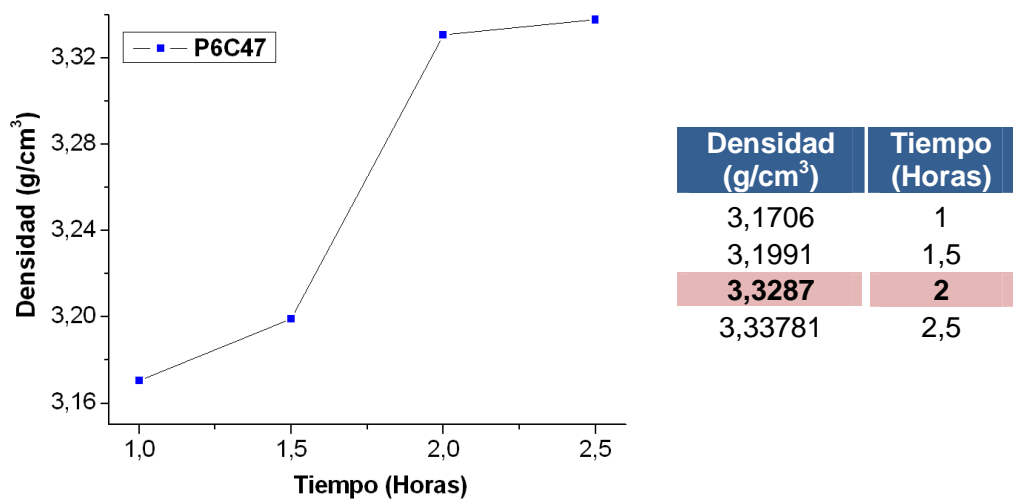
Figura 3.11 Curva de densidad vs temperatura para pastillas conformadas por polvos de los sistemas P5S5_7 (a) y P6S4_7 (b) sintetizados por el método Pechini.

Una vez determinado que 1200°C es la temperatura más adecuada de sinterización, para todas las muestras conformadas de polvos de los sistemas Pr-Ca(Sr)-Mn-O, obtenidos por Pechini y calcinados a 700°C, se procedió a determinar el tiempo de sinterización de las piezas. Para ello se eligieron tiempos de sinterización desde 1 hora hasta 2.5 horas, manteniendo el programa de calentamiento de la figura 3.9. Según las curvas de densidad en función del

tiempo, sinterizadas a 1200°C, se determinó que tanto para las muestras conformadas con polvos cerámicos del sistema Pr-Ca-Mn-O, figura 3.12, como para las piezas conformadas con los sólidos del sistema Pr-Sr-Mn-O, figura 3.13, el tiempo más apropiado de sinterización era 2 horas, considerando que las tratadas a 2.5 horas no presentaron mayores cambios.

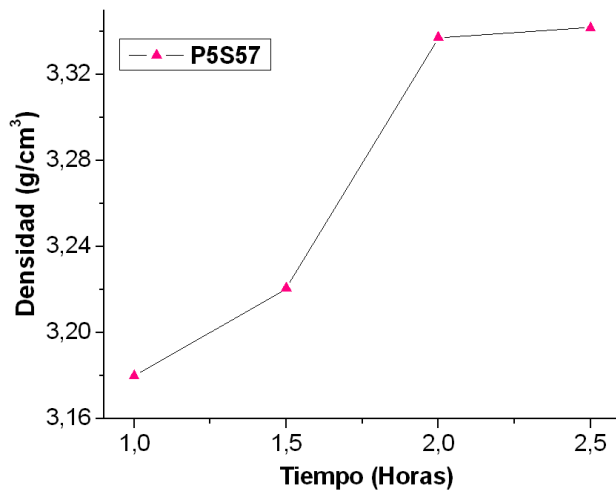


(a)



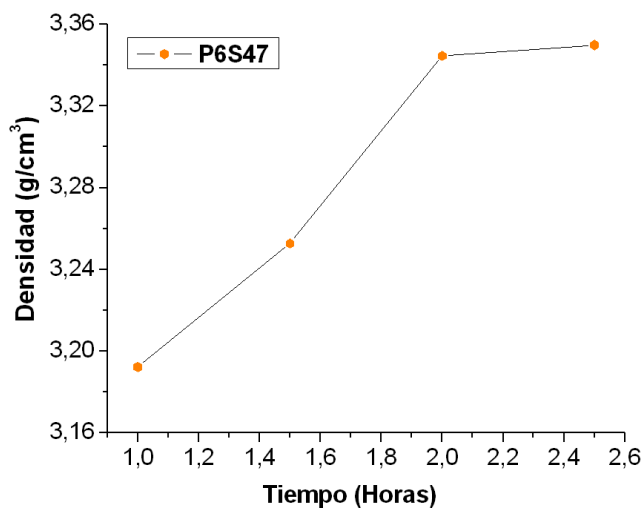
(b)

Figura 3.12. Curva de densidad en función del tiempo de sinterización a una temperatura de 1200°C, para pastillas de los sistemas P5C5_7 (a) y P6C4_7 (b).



Densidad (g/cm ³)	Tiempo (Horas)
3,1801	1
3,2206	1,5
3,3370	2
3,3418	2,5

(a)



Densidad (g/cm ³)	Tiempo (Horas)
3,1923	1
3,2528	1,5
3,3445	2
3,3498	2,5

(b)

Figura 3.13. Curva de densidad en función del tiempo de sinterización a una temperatura de 1200°C, para pastillas de los sistemas P5S5_7 (a) y P6S4_7 (b).

Con base en todos los resultados obtenidos a partir de las curvas de prensado y de sinterización las piezas de todos los sistemas trabajados se sinterizaron a 1200°C durante dos horas.

3.4 Pruebas de absorción de agua

Muchas de las características de los materiales conformados dependen de su porosidad. Para tener una idea del porcentaje de porosidad de las pastillas se utilizaron ensayos de absorción de agua. La absorción de agua es la cantidad de agua que una pieza puede absorber y que se deposita principalmente en su poros; por lo tanto es de esperar que a mayor porosidad, mayor absorción de agua [6].

A las pastillas que presentaron la mayor densidad, es decir aquellas que fueron sinterizadas a 1200°C durante dos horas, se les aplicó el método de inmersión en agua para estimar su porosidad. Esta prueba se realizó de la siguiente manera: la pastilla, previamente sinterizada, se pesó utilizando la balanza analítica y se sumergió en agua destilada durante de 24 horas. Pasado este periodo de tiempo se secó superficialmente la pastilla con un papel absorbente, sin aplicar presión, y se pesó nuevamente. Con los datos del peso obtenido antes y después de la prueba se halló el porcentaje de absorción utilizando la siguiente relación [6]:

$$\% \text{ Absorción} = \frac{M_{24H} - M_0}{M_0} \quad (3.2)$$

donde M_{24H} es el peso de la muestra después de 24 horas y M_0 el peso inicial de la pastilla.

Cuando las pastillas se sumergieron en el agua se presentaron burbujas en el seno de la misma indicando el desplazamiento de aire por el agua debido a la presencia de poros abiertos en la muestra. En la tabla 3.1 se indican los valores de las densidades obtenidas para cada muestra después del proceso de sinterización, así como el porcentaje de densidad respecto a la densidad teórica y el porcentaje de absorción de agua, y que de acuerdo con los resultados obtenidos de la prueba de inmersión da una idea de la porosidad presente en cada muestra.

La baja densidad obtenida para las piezas conformadas con polvos de diferente composición obtenidas por el método Pechini, y sinterizadas a 1200°C, durante dos horas, se puede justificar considerando dos aspectos: la primera puede ser el desgaste que tenía el troquel utilizado durante el proceso de prensado, lo que impidió que se realizara una disposición del polvo, en su volumen, de una forma uniforme lo que provocó gradientes de densificación en el polvo compactado, con zonas de mayor y menor porosidad, lo que provocó, durante su sinterización, distorsiones en la pieza. Por otro lado, como segundo aspecto a resolver, la presencia de aglomerados duros en el polvo sintetizado ocasiona el atrapamiento de poros en su interior tal que, durante la densificación sufrirían una mayor contracción que el material que lo rodea y daría lugar a poros de gran tamaño. Ocurrirían, por lo tanto. Dos etapas de sinterización con diferentes cinética: una sinterización intra-aglomerados, muy rápido, y una íter-aglomerados, mas lenta, lo que ocasionaría las grandes diferencias de contracción internas en la pieza, y por lo tanto, la generación de una gran porosidad. No hay que destacar la posibilidad de que ocurra un proceso tipo “Ostwald ripening” donde los poros grandes pueden crecer a expensas de los pequeños. Esto último puede justificar el alto porcentaje de absorción de agua por parte de la muestra, en otras palabras su alta porosidad.

Tabla 3.1 Valores de densidad obtenidos para piezas conformadas con polvos de diferentes composiciones sintetizados por el método Pechini y sinterizados a 1200 °C durante 2 horas.

Muestra	Densidad obtenida (g/cm ³)	% de densidad respecto a la teórica	% de absorción de agua
P5C5_7	3,3151	51.8	15.96
P6C4_7	3,3287	52.01	16.13
P5S5_7	3,3370	52.2	15.02
P6S4_7	3,3445	52.4	13.80

3.5 Conclusiones

El estudio de conformado cerámico de los polvos de Pr-Ca/Sr-Mn-O, obtenidos por el método Pechini, permitió determinar que los parámetros de presión, temperatura y tiempo de sinterización más adecuados para conformar las piezas son, respectivamente: 152 MPa y 1200°C, durante dos horas. Utilizando estas condiciones se lograron al final del proceso densidades de ~50% del valor teórico, lo cual es un valor muy bajo de densidad. Este resultado se puede justificar considerando que la presión aplicada no fue la más adecuada para obtener un material en verde con mayor densificación y por otro lado la presencia de aglomerados duros en los polvos cerámicos que durante la densificación generaron poros de gran tamaño. La existencia de estos aglomerados, en los polvos sintetizados, favorece que ocurra tanto sinterización intra-aglomerados como sinterización inter-aglomerados, proceso que tienen diferentes cinéticas y por lo tanto diferentes velocidades de contracción, lo que generaría gran porosidad.

Se requiere, por lo tanto, realizar un trabajo futuro para eliminar los aglomerados presentes en el polvo cerámico sintetizado y un estudio más cuidadoso de la sinterización de estas piezas para determinar cuando predomina un proceso u otro, intra o inter aglomerados, y con base en estos resultados estructurar un programa de sinterización mas adecuado, que disminuya el efecto de los problemas mencionados.

3.6 Referencias

1. Moulson A. J y Herbert J. M. *Electroceramics*. 2 Ed. New York: John Wiley, 2003. p. 101 -120.
2. Carter C. Barry, Norton M. Grant. *Ceramic Materials, Science and Engineering*. Springer, 2007. p. 412-414, 427-440.
3. Ring. T. *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*. USA: Academic Press, 1996. p. 609 -674.
4. Moreno R. *Estudio y preparación de barbotinas de cerámicas técnicas avanzadas oxídicas mediante el molino de atrición* Trabajo de grado Ingeniero de materiales. Barcelona. Universidad autónoma de Barcelona. Escuela técnica superior de ingeniería. Departamento Física de Materiales II. 2007.
5. Rahaman M. N. "*Ceramic Processing and sintering*". 2 Ed. New York: Marcel Dekker, 2003. P 425-503.
6. Radeva V. "*Adaptando el método de Arquímedes para determinar las densidades y porosidades de muestras pequeñas de cerámica*". En: Ciencia y sociedad, 2006. Vol. XXXI, No 4. p. 565-585.

Capítulo 4

*Caracterización eléctrica y
magnética de las manganitas
de Praseodimio*

Capítulo 4

Caracterización eléctrica y magnética de las manganitas de praseodimio

	Pág
4.1. Materiales Magnéticos	105
4.1.1 Susceptibilidad	105
4.1.2 Diamagnetismo y Paramagnetismo	106
4.1.3 Ferromagnetismo	107
4.1.4 Antiferromagnetismo	108
4.2. Propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas	108
4.2.1 Estructura electrónica de las manganitas	108
4.2.2 Modelos teóricos	108
4.2.2.1 Efecto Jahn Teller	111
4.2.2.2 Doble intercambio	111
4.2.2.3 Orden de Carga	112
4.3. Breve descripción de los sistemas estudiados.....	113
4.4. Determinación de las Propiedades eléctricas de las manganitas de Praseodimio	115
4.4.1 Método de Van Der Paw	115
4.4.2 Caracterización eléctrica	116
4.5. Comportamiento magnético de las manganitas de praseodimio.....	118
4.5.1 Caracterización Magnética.....	118
4.6. Conclusiones.....	125
4.7. Referencias	127

4.1 *Materiales magnéticos*

Las propiedades magnéticas de los materiales se originan, principalmente, en el movimiento de los electrones, tal que los campos y fuerzas magnéticas son generados por el espín de los electrones y su movimiento orbital alrededor del núcleo [1]. De acuerdo a la respuesta que presentan los materiales, ante la aplicación de un campo magnético, estos se pueden clasificar en: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos. Para caracterizar los materiales considerando sus propiedades magnéticas, se utiliza el concepto de susceptibilidad magnética.

4.1.1 *Susceptibilidad magnética*

El campo magnético neto producido, considerando tanto el campo magnético aplicado (\mathbf{H}_0) así como el efecto magnético del material (\mathbf{M} magnetización), se denomina inducción magnética \mathbf{B} y esta relacionado con estos parámetros a través de la siguiente relación:

$$B = H_0 + 4\pi M \quad (4.1)$$

El comportamiento magnético de una sustancia se determina midiendo su magnetización en el seno de un campo magnético, por lo tanto la susceptibilidad magnética se puede definir como el grado de magnetización que adquiere un material al colocarlo en presencia de un campo magnético. La susceptibilidad magnética volumétrica se representa por el símbolo χ , y no tiene dimensiones, tal que [1]

$$M = \chi H \quad (4.2)$$

donde M es la magnetización del material (la intensidad del momento magnético por unidad de volumen) y H la intensidad del campo magnético externo aplicado.

El valor de la susceptibilidad puede ser positivo, si la magnetización de la muestra refuerza el campo, o negativo, si se opone al campo.

4.1.2 Materiales Diamagnéticos:

Son aquellos materiales en los que sus átomos no tienen momento magnético resultante; debido a esto no pueden interactuar magnéticamente. Los materiales diamagnéticos presentan una susceptibilidad magnética negativa muy débil, del orden de $\chi=10^{-6}$.

4.1.3 Materiales Paramagnéticos

Los materiales paramagnéticos se caracterizan por tener un momento magnético neto que tiende a alinearse con el campo externo, por lo que la susceptibilidad paramagnética es positiva del orden de 10^{-6} a 10^{-2} y la magnetización $M \neq 0$. Sin embargo, en ausencia de un campo magnético externo los espines individuales apuntan en direcciones diversas, de manera que sus contribuciones individuales se anulan dando como resultado una magnetización nula. Este comportamiento se resume en la ley de Curie [1]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (4.3)$$

donde C es una constante. En la figura 4.1(a) se indica como varía la susceptibilidad magnética con la temperatura. Una mejor aproximación al comportamiento real de muchos sistemas se obtiene a partir de la ecuación de Curie-Weiss [1]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (4.4)$$

donde θ es otra constante. A baja temperatura, los sistemas se apartan del comportamiento descrito por la ley de Curie [1].

4.1.4 Materiales ferromagnéticos

Ferromagnetismo y antiferromagnetismo son comportamientos que precisan de la cooperación de muchos átomos en un sólido. En un sustancia ferromagnética, los espines tienden a orientarse paralelamente, reforzándose entre si y dando origen a momentos magnéticos intensos. Este comportamiento lo presentan sustancias con electrones desapareados en orbitales “d” o “f” que se acoplan con electrones desapareados de orbitales semejantes de átomos vecinos [2]. La temperatura tiende a desordenar los espines, de forma que por encima de una temperatura, denominada de Curie, el efecto cooperativo de los espines desaparece y el comportamiento del material es el típico de un material paramagnético, tal como se ilustra en la figura 4.1 (b). Por debajo de la temperatura de Curie, T_c , los electrones se mantienen acoplados y la magnetización se mantiene incluso cuando el campo desaparece. La magnetización no es proporcional al campo y la susceptibilidad, que es positiva y tiene valores entre 10^3 y 10^{11} , es más grande que para los otros materiales y sí depende del campo.

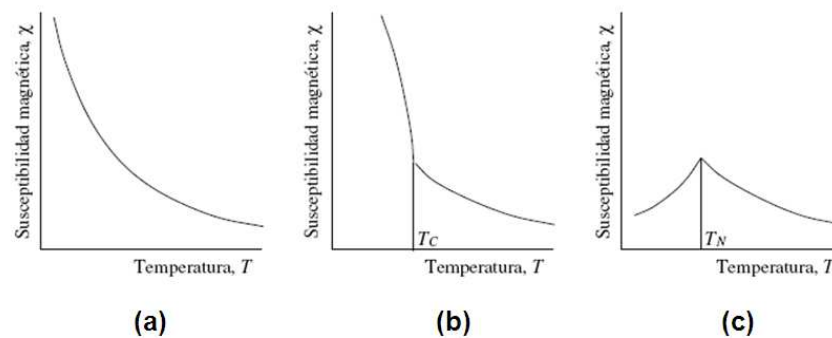


Figura 4.1 Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para sustancias: (a) paramagnéticas que cumplen la ley de Curie, (b) ferromagnéticas y (c) antiferromagnética [1].

4.1.5 Materiales antiferromagnéticos

Los materiales antiferromagnéticos tienen un estado natural en el cual los espines atómicos de átomos adyacentes son opuestos, de manera que el momento magnético neto es nulo [2]. En condiciones normales es muy difícil que el material se magnetice. Por encima de una temperatura crítica, llamada temperatura de Neel, T_N , el material antiferromagnético se torna paramagnético, dando como resultado una disminución de la susceptibilidad magnética. (Figura 4.1 (c)).

4.2 Propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas

Las manganitas son sistemas ampliamente estudiados por las propiedades magnéticas y de transporte electrónico que presentan, la interacción electrón-red juega un papel determinante en las variadas y complejas estructuras magnéticas y electrónicas que estos compuestos presentan, lo que genera una gran potencialidad de aplicación tecnología para estos materiales. La magnetorresistencia gigante (MRG) que presentan estos compuestos fue explicada en un principio sobre la base de un mecanismo de doble intercambio de electrones acoplados ferromagnéticamente entre iones Mn^{3+} y Mn^{4+} [3]. Sin embargo, investigaciones recientes [4,5,6] han puesto de manifiesto la importancia que tienen otros efectos sobre esta propiedad de las manganitas, desatancándose entre ellas la distorsión Jahn Teller (JT), que al parecer controla las diversas transiciones de fase estructurales, magnéticas y electrónicas de estos óxidos.

4.2.1 Estructura eléctrica de las manganitas

En la estructura perovskita ideal de las manganitas (sección 2.1.1), cada ion Mn experimenta un campo eléctrico cristalino debido a la presencia de iones negativos (O^{2-}) a lo largo de los ejes x, y, z, los cuales forman un octaedro con el ión Mn en

el centro (el ión manganeso se encuentra en coordinación octaédrica con 6 átomos de oxígeno). [7]

Como se mencionó en la sección anterior, las fracciones relativas de Mn^{3+} y Mn^{4+} están determinadas por el % de dopado de cationes divalentes. Para $x=0$ solo se tiene Mn^{3+} , cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$. El efecto de reemplazar al catión +3 del sitio A por otro con carga +2, en una cantidad x introduce una fracción “ x ” de huecos en el sitio del Mn generando una fracción x de Mn^{4+} cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$. Ya que los fundamentos de la física de las manganitas se justifican con base en los electrones del Mn, es importante describir la estructura de niveles del Mn^{3+} y Mn^{4+} .

Cuando se consideran cationes Mn^{3+} o Mn^{4+} aislados, los 5 niveles “3d” se encuentran degenerados en energía. La fuerte interacción Hund de los orbitales 3d hace que los electrones ubicados en estos orbitales se acoplen conformando el máximo estado de espín total posible ($S_{tot} = 2$ o $S_{tot} = 3/2$ para Mn^{3+} o Mn^{4+} , respectivamente) [7]. Sin embargo, cuando se considera a estos cationes inmersos en el sólido dentro de los octaedros de oxígeno, la fuerte repulsión Coulombiana ejercida por los iones O^{2-} , campo eléctrico cristalino (C.C) sobre los electrones 3d afecta drásticamente este esquema [6]

.Estos orbitales se pueden dividir en dos grupos: tres orbitales tipo t_{2g} de menor energía, ya que sus lóbulos apuntan hacia los intersticios entre oxígenos vecinos, y dos orbitales del tipo e_g que apuntan sus orbitales en la dirección de la coordinación octaédrica [6]. Un esquema de este efecto se muestra la figura 4.2.

La diferencia de energía entre ambos niveles se denomina gap de campo cristalino (Δ_{cc}), que es del orden de 1.5eV [4].

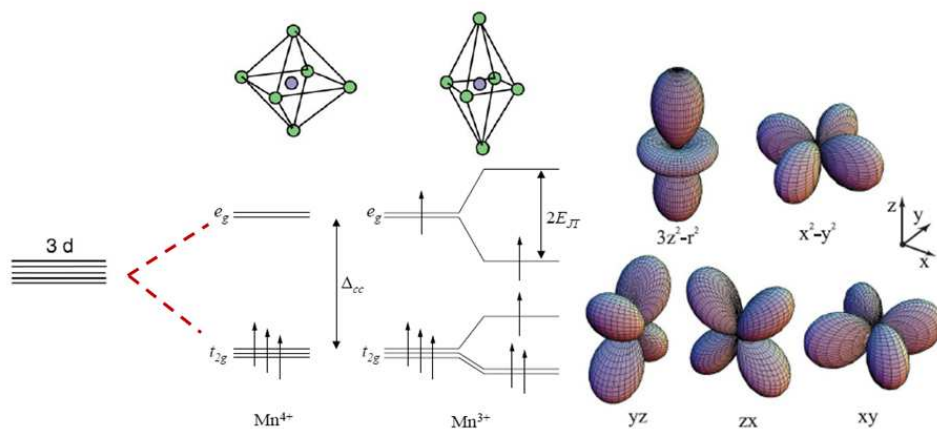


Figura 4.2 Esquema de la configuración electrónica en presencia del campo cristalino octaédrico del Mn^{3+} y el Mn^{4+} [7].

Tanto en el Mn^{3+} como en el Mn^{4+} , los tres orbitales t_{2g} se encuentran totalmente ocupados con tres electrones, cuyos espines están acoplados dando origen a un espín total $S = 3/2$ por causa de la interacción Hund. En el caso del Mn^{3+} el electrón adicional ocupa uno de los orbitales e_g , con su espín paralelo al espín $3/2$ de los electrones t_{2g} , como muestra la figura 4.2. Este electrón e_g puede moverse a lo largo del cristal mediante el mecanismo del doble intercambio entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} vecinos a través del ion O^{2-} .

Además del campo cristalino y la interacción Hund, los iones Mn^{3+} son afectados por el denominado Jahn-Teller, que modifica una vez más el esquema de los niveles de energía (figura 4.2)

4.2.2 Modelos teóricos

Debido a la complejidad de la estructura y de las interacciones magnéticas, entre los constituyentes de las manganitas, no existe todavía una teoría que describa satisfactoriamente el mecanismo que produce este efecto, no obstante, existen modelos que explican en primera aproximación este efecto.

4.2.2.1 Efecto Jahn – Teller

La separación de orbitales mencionada anteriormente (figura 4.2), para el Mn^{4+} , da lugar a un Mn rodeado por seis oxígenos en una estructura octaédrica regular. Sin embargo en el caso del Mn^{3+} existe un fuerte acoplamiento del electrón en el orbital e_g con la red, por lo tanto aparece un nuevo esquema de energía de los orbitales dando lugar a un octaedro distorsionado, debido al desdoblamiento de los niveles de los orbitales e_g ; a este fenómeno se le denomina *efecto Jahn-Teller* [4-6].

4.2.2.2 Doble intercambio

El primer modelo teórico que explicó la correlación entre las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas se debe a C. Zener [8], modelo posteriormente formalizado por Anderson y Hasegawa en 1955 [9]. Las propiedades magnéticas de las manganitas están gobernadas por interacciones de intercambio entre los espines del ión de Mn. Estas interacciones son relativamente grandes entre los espines de dos manganesos separados por un oxígeno, y están controladas por la superposición entre los orbitales d de los manganesos y p del O. Este mecanismo fue denominado doble intercambio (DE) e involucra el movimiento de los electrones e_g entre Mn vecinos con distinta valencia, +3 y +4, mediada por el oxígeno del enlace. Tal como se muestra en la figura 4.3, la degeneración de los estados $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ y $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ permitiría una transferencia simultánea del electrón e_g del Mn^{3+} al O^{2-} y de un electrón 2p del O^{2-} al Mn^{4+} , provocando un transporte neto de carga [3].

Las interacciones entre iones de igual valencia son de superintercambio y dependen de la configuración orbital. Generalmente las interacciones $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ son antiferromagnéticas (AF) mientras que las interacciones $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ pueden ser tanto AF como ferromagnéticas (FM).

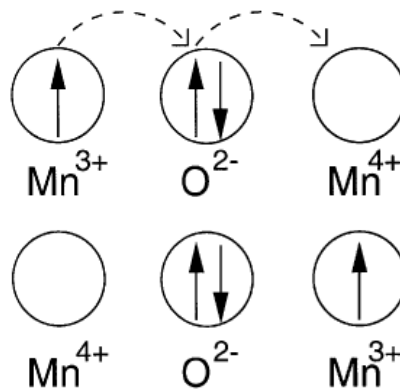


Figura 4.3 Mecanismo de doble intercambio entre iones Mn^{3+} y Mn^{4+} mediado por el O^{2-} , propuesto por Zener en 1951 [4,5,7]

4.2.2.3 Orden de carga

Desde el punto de vista químico, las manganitas que presentan mezcla de valencia son compuestos desordenados, donde los cationes Mn^{3+} y Mn^{4+} están distribuidos al azar en la red. A pesar de ello, para ciertas y determinadas condiciones de temperatura, dopaje, etc., estos cationes se ordenan de manera coherente a lo largo de grandes distancias. Esta condición, en el que la red cristalina presenta la carga ordenada, se conoce como estado con ordenamiento de carga (CO).

En las manganitas el estado CO es un ingrediente muy interesante ya que, a diferencia del ferromagnetismo (FM) que está asociado al carácter metálico, el CO está asociado a un comportamiento aislante. Esta situación, en la cual la carga se encuentra ordenada, puede estar asociada a un estado paramagnético (PM) o a uno antiferromagnético (AFM).

4.3 Breve descripción de los sistemas estudiados

Las manganitas presentan un comportamiento metálico en la fase ferromagnética y un comportamiento aislante en la fase paramagnética [7], La figura 4.4 esquematiza el comportamiento típico de estos materiales, donde se muestra la transición para-ferromagnético en la curva de la magnetización en función de la temperatura, donde la correspondiente temperatura de Curie (T_C) coincide con la temperatura de transición conductor (c)-aislante (I), en el punto de inflexión de la transición, en la grafica de resistividad en función de la temperatura. Las temperaturas críticas, experimentales, van desde 100 K hasta 500 K. En el punto de la transición, la resistividad presenta un pico muy abrupto que desaparece progresivamente cuando se aplican campos magnéticos del orden de los teslas [10].

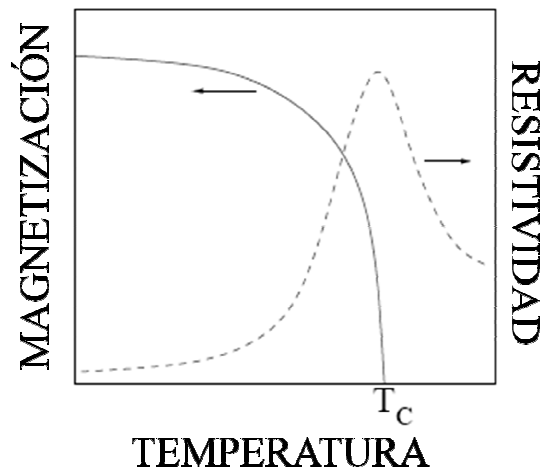


Figura 4.4. Relación entre las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas [10]



Según la literatura, y de acuerdo a trabajos previos realizados en este tema [11-14] se conoce que el $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ no muestra propiedades ferromagnéticas

metálicas en todo el rango de la concentración de Ca, debido a que estas manganitas tienen tamaño promedio de radio iónico pequeño de los iones Pr y Ca $\langle r_A \rangle$. Estos estados aislantes son consecuencia de la aparición de un estado de orden de orbitales, originado por la distorsión J-T, que se puede combinar también con la aparición de un estado de ordenamiento de carga (CO). A diferencia del orden FM, que está asociado a la deslocalización de la carga, estos estados aislantes suelen estar acompañados por un orden antiferromagnético o paramagnético. En 1985 Jirák et al. [12] realizaron un estudio muy cuidadoso, utilizando difracción de neutrones y transporte, del $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Los resultados mostraron que para $x \sim 3/8$ el material es esencialmente AFM y aislante, lo opuesto al comportamiento exhibido por las manganitas de La dopadas con Ca y Sr [14]. Por otro lado, mientras que la estructura cristalina a temperatura ambiente del $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ es poco distorsionada, romboédrica con grupo espacial R3c y ángulos Mn-O-Mn superiores a 166° [11], las manganitas de Pr-Ca tienen estructura ortorrómbica, grupo Pnma para cualquier concentración de calcio, con ángulos Mn-O-Mn de aproximadamente 155° . La gran distorsión estructural del $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ estaría relacionada con la estabilización de las distorsiones JT.

Se ha encontrado que el $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ tiene una transición de orden de carga en $T_{\text{CO}} \sim 260\text{K}$ y una transición paramagnética-antiferromagnética a $T_{\text{N}} \sim 180\text{K}$. [15]

$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

En 1992 Knizek et al. [16] y más recientemente Tomioka et al. [17] mostraron que las manganitas del tipo $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ exhiben dos transiciones. La primera del estado paramagnético aislante (PMI) al ferromagnético metálico (FMM), aproximadamente a 270K , y la segunda del estado FMM a antiferromagnético aislante (AMFI), alrededor de 140K . Según estos autores la primera transición es atribuida al mecanismo de doble intercambio mientras que la segunda transición estaría asociada al fenómeno de ordenamiento de carga, de las especies Mn^{3+} y Mn^{4+} , sobre la red. [18-20]

Las temperaturas a las cuales ocurren las diferentes transiciones son fuertemente influenciadas por factores relacionados con la síntesis de las manganitas, tales como la composición y la temperatura, así como por la aplicación del campo magnético externo.

4.4 Determinación de las Propiedades eléctricas de las manganitas de praseodimio

4.4.1 Método de Van Der Paw

La técnica de Van Der Pauw es utilizada para la determinación de resistividad y portadores de carga en semiconductores [21]. Es llamada también técnica de cuatro puntas o técnica de cuatro esquinas. Por lo general, esta técnica se utiliza en muestras en forma de películas delgadas.

Este método permite la medida de la resistividad de una muestra plana, que cumpla con los siguientes requisitos

- a) Los contactos están en el perímetro de la muestra
- b) Los contactos son suficientemente pequeños
- c) La muestra tiene un espesor y una composición homogénea

Van Der Paw demostró que sobre una muestra de forma arbitraria, sobre la cual se depositan 4 contactos que cumplen con las condiciones anteriores, la resistividad estaría dada por la expresión [21]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (4.5)$$

Este método permite eliminar la resistencia de los contactos en el material los cuales pueden alterar la medida dando lugar a valores de “ ρ ” con alto porcentaje de error.

4.4.2 Caracterización eléctrica

Después de determinar las condiciones más adecuadas de prensado y de sinterización de las pastillas, se realizaron medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, utilizando el método estándar de las cuatro puntas. Las medidas se realizaron en el laboratorio de Bajas Temperaturas (FISBATEM) de la Universidad del Cauca. Para ello se empleó una fuente de corriente KETHLEY 2400, con resolución de 50pA, y un nanovoltímetro digital KETHLEY 182, con una resolución de 1nV disponiéndose de la forma como se muestra en la figura 4.5. Los contactos en la muestra, o electrodos, se depositaron utilizando pintura de plata. Además se utilizó un crióstato en circuito cerrado de helio, que permitió variar la temperatura entre 10-300K, con un control de temperatura LAKESHORE 330 y una sensibilidad de 50mK La resistividad de la muestra se obtuvo por medio de la ecuación 4.5.

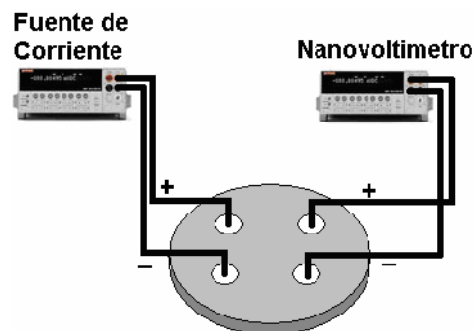


Figura 4.5 Método de medición de las cuatro puntas.

A continuación se muestran las curvas de resistividad en función de la temperatura obtenidas para las pastillas conformadas de las diferentes composiciones de manganitas de praseodimio, cuya materia prima fue obtenida por el método Pechini.

En la figura 4.6 se muestran las curvas de resistividad en función de la temperatura, obtenidas a *campo magnético cero*, para manganitas de praseodimio dopadas con calcio de los sistemas P5C5_7 y P6C4_7, prensados a 152 MPa y

sinterizados a 1200°C durante 2 horas. Las medidas se hicieron calentando la muestra desde 80 hasta 300 K, siguiendo el sentido que indican las flechas en la gráfica, para el calentamiento y toma de datos.

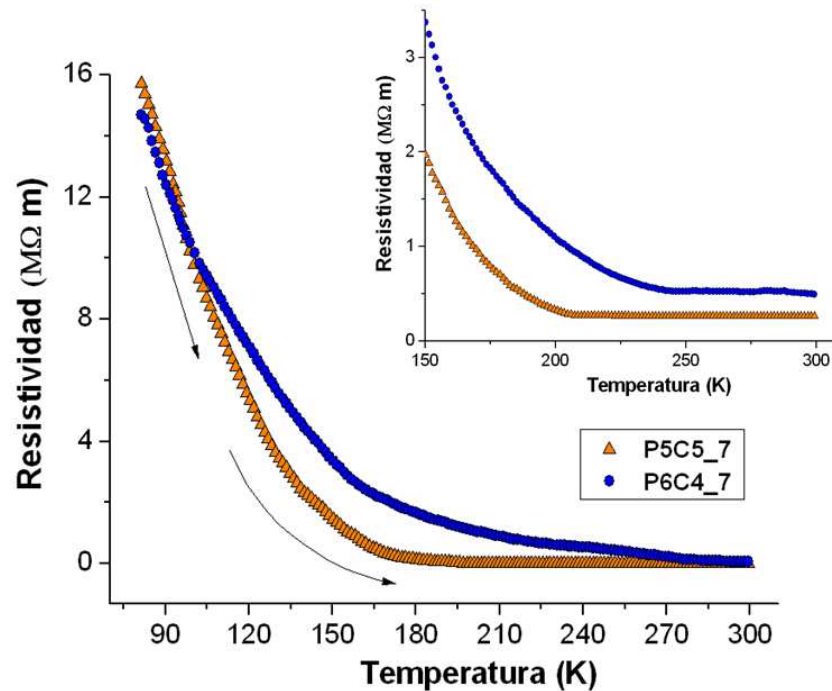


Figura 4.6 Curvas de Resistividad en función de la temperatura para muestras de los sistemas $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (P5C5_7) y $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (P6C4_7).

Las curvas indican que las muestras son aislantes en todo el rango de temperaturas, tal que a bajas temperaturas, por debajo de 150 K, presentan una alta resistividad del orden de los Mega ohmios*metro.

En la figura 4.7 se indican las curvas de resistencia en función de la temperatura, para las muestras P5S5_7 y P6S4_7. Calentando la muestra desde 80 hasta 300K, se observa que a medida que la temperatura aumenta la resistividad del material se incrementa hasta alcanzar un valor máximo a una cierta temperatura T, comportamiento típico de un material conductor; por encima de esta temperatura, y a medida que esta sigue aumentando, se puede ver que la

resistividad disminuye, mostrando que el material presenta un comportamiento semiconductor. Las temperaturas de transición T_{C-S} fueron de 180 K para la muestra P5S5 y de 240 K para P6S4. Los valores de resistividad para estas muestras son bajos.

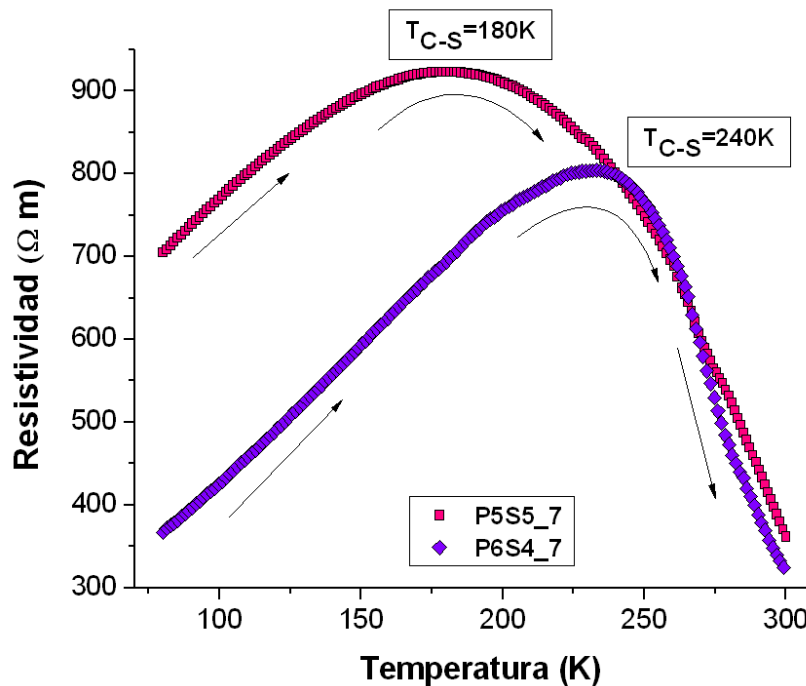


Figura 4.7 Curvas de Resistividad en función de la temperatura para muestras de los sistemas $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (P5S5_7) y $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (P6S4_7).

4.5 Comportamiento magnético de las manganitas de praseodimio

4.5.1 Caracterización magnética

Para las medidas de susceptibilidad se utilizó un susceptómetro marca Lakeshore 7000 Series, del laboratorio del grupo de superconductividad y nuevos materiales de la universidad Nacional sede Bogotá. Las muestras caracterizadas fueron sólidos en polvo de los diferentes sistemas obtenidos por Pechini, calcinados a 700 °C. Para realizar estos ensayos se utilizó una frecuencia de 20 Hz, con un campo AC aplicado de 800 A/m, en un rango de temperatura de 80 K a 300 K.

En la figura 4.8 se muestran las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las muestras P5C5_7 y P6C4_7. En ellas se puede apreciar una transición antiferromagnética-paramagnética a $T_N=170$ K, para P5C5_7, y a $T_N=150$ K para P6C4_7. Para $T < T_N$ la susceptibilidad aumenta a medida que la temperatura se incrementa poniendo en evidencia un comportamiento antiferromagnético del material. Por otro lado, para $T > T_N$, la susceptibilidad χ es inversamente proporcional a la temperatura, χ disminuye con el incremento de la temperatura, indicando un comportamiento paramagnético del material. Cuando se aumentó el contenido de praseodimio, muestra P6C4, la temperatura de transición se desplazó hacia valores más bajos, $T_N=150$ K, resultado que esta de acuerdo con lo que indica el diagrama de fases magnético reportado por C. Martin y colaboradores para este compuesto [22].

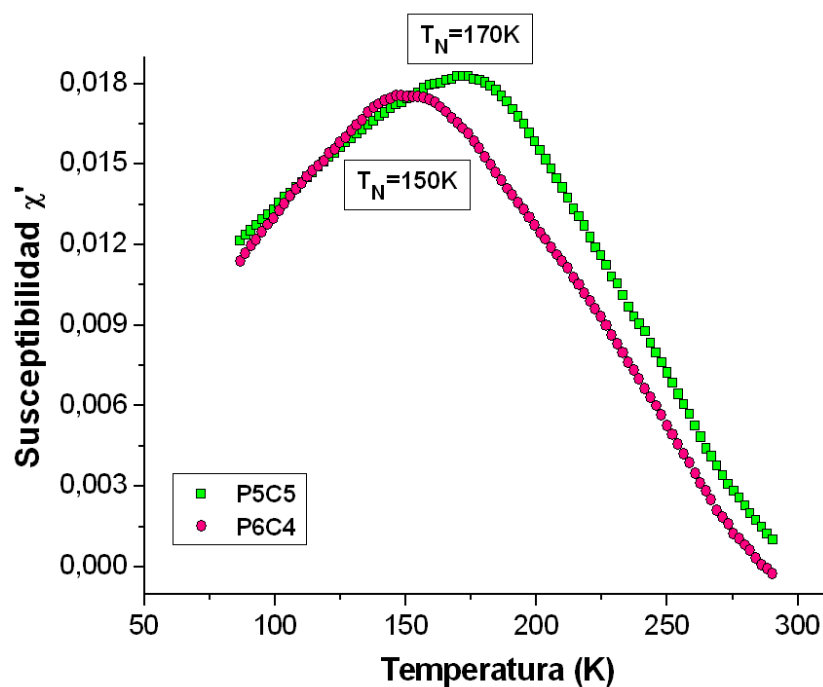


Figura 4.8 Curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para muestras de los sistemas $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (P5C5) y $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ (P6C4).

En la figura 4.9 se ilustran las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura obtenidas para las muestras P5S5_7 y P6S4_7. En estas curvas, figura 4.9, se observa que durante el proceso de calentamiento las muestras presentan dos transiciones magnéticas: una transición antiferromagnética (AFM)-Ferromagnética (FM) a $T_N=140$ K y una transición ferromagnética-paramagnética (PM) a $T_C\approx 230$ K, para la muestra P5S5_7, y $T_N=170$ K y $T_C\approx 240$ K para la muestra P6S4_7.

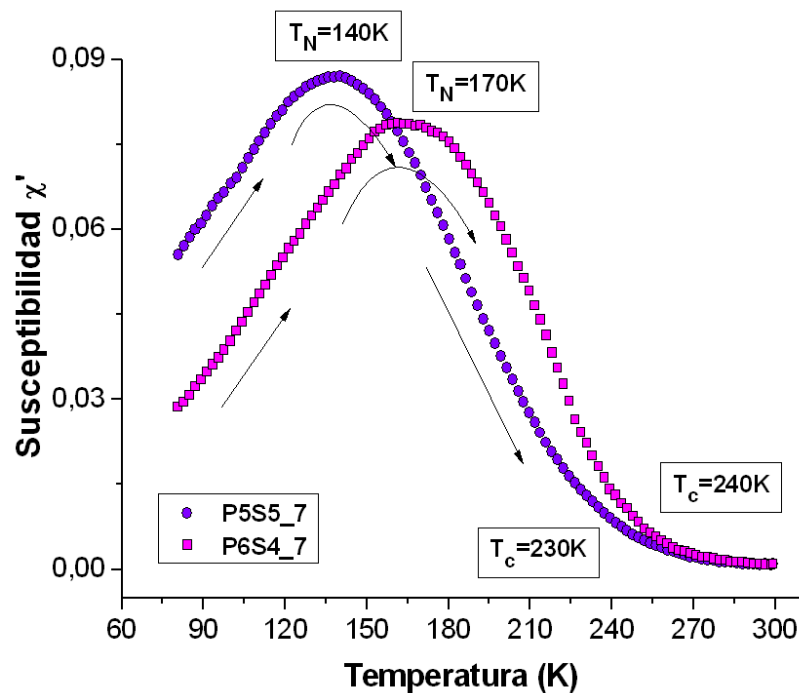


Figura 4.9 Curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para muestras de los sistemas $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (P5S5_7) y $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (P6S4_7).

Para la muestra P6S4 se obtuvieron curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, con un campo AC constante de 800 A/m y se varió el campo DC. Las medidas se realizaron para campos DC de 800, 500 y 200 A/m y los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.10. Observando cuidadosamente estas curvas se puede concluir que al variar el campo DC las temperaturas de las transiciones antiferromagnética-ferromagnética y ferromagnética-paramagnética no varían, sin embargo, los valores de la susceptibilidad magnética disminuyen ligeramente.

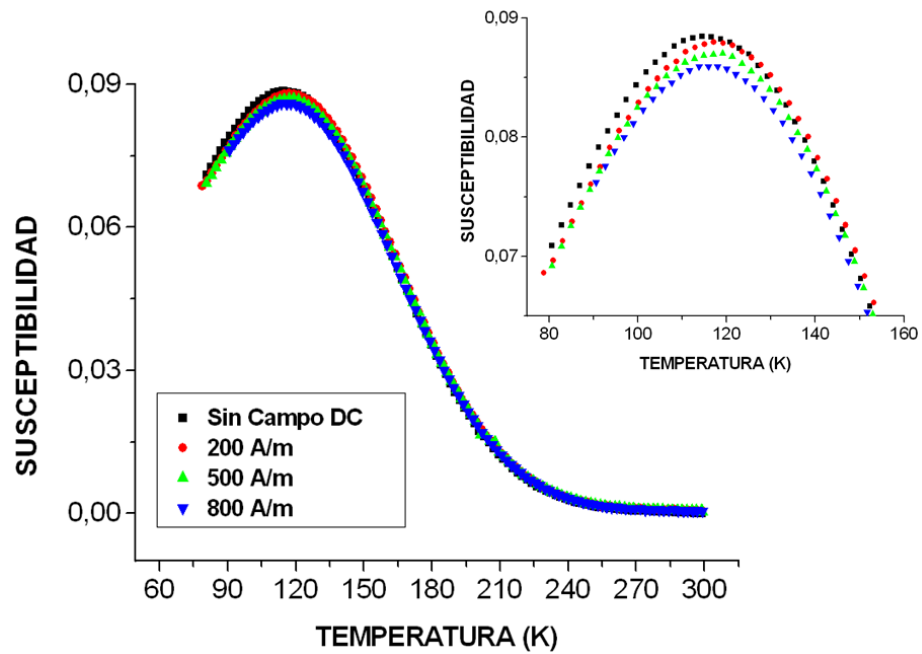


Figura 4.10 Curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para muestras $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (P6S4_7), con un campo AC constante de 800 A/m, variando el campo DC.

La superposición de los resultados eléctricos y magnéticos de las muestras estudiadas P5C5_7, P6C4_7, P5S5_7 y P6S4_7, se muestran en las figuras 4.11 a 4.14, respectivamente.

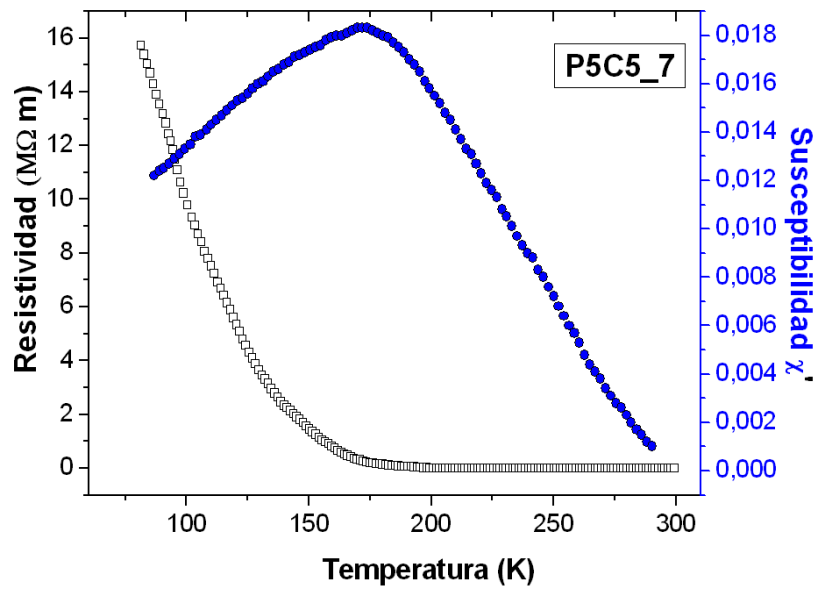


Figura 4.11 Superposición de las curvas de susceptibilidad magnética y la resistividad en función de la temperatura, correspondientes a muestras del sistema $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (P5C5_7).

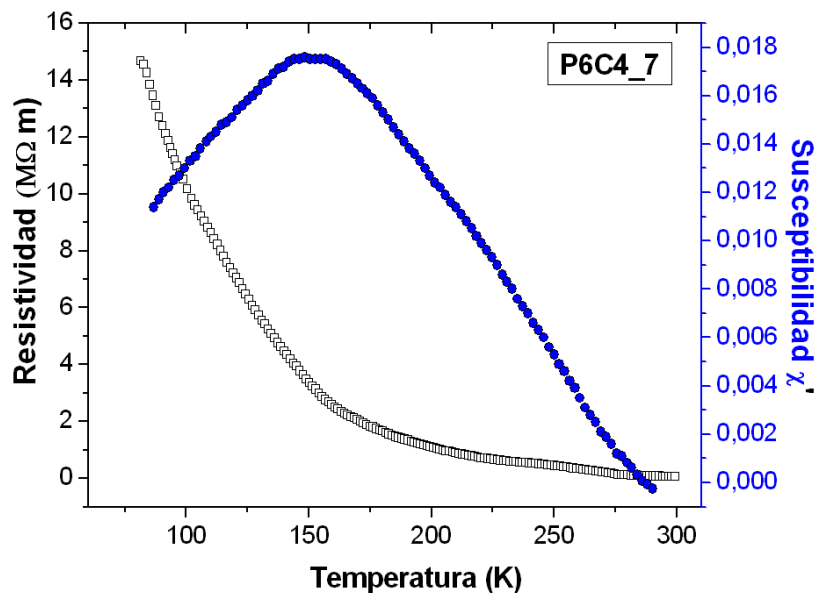


Figura 4.12 Superposición de las curvas de susceptibilidad magnética y la resistividad, en función de la temperatura, correspondientes a muestras del sistema $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ (P6C4_7).

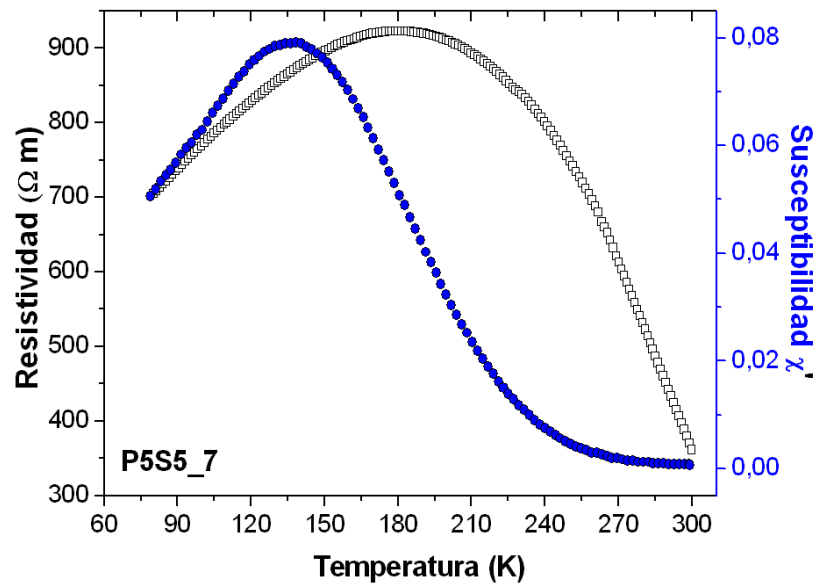


Figura 4.13 Superposición de las curvas de susceptibilidad magnética y la resistividad en función de la temperatura, correspondientes a muestras del sistema $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (P5S5_7).

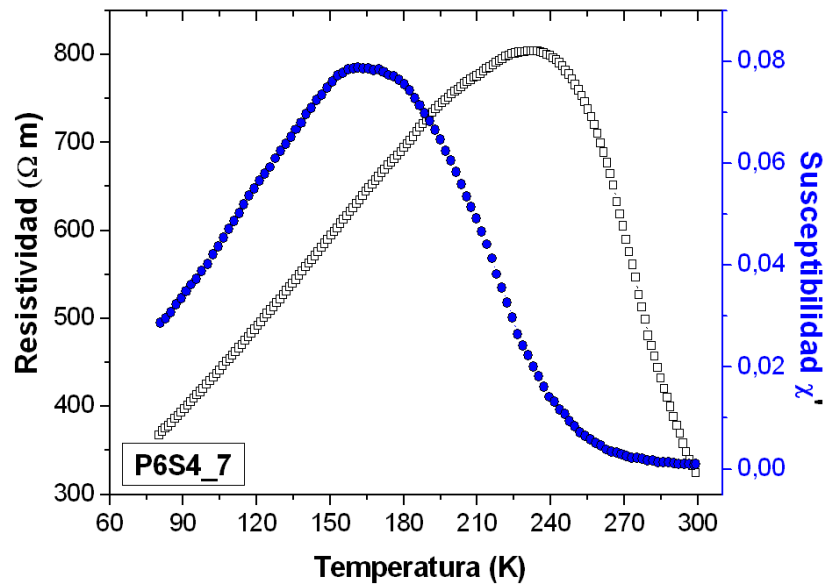


Figura 4.14 Superposición de las curvas de susceptibilidad magnética y la resistividad en función de la temperatura, correspondientes a muestras del sistema $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (P6S4_7).

Estudios previos, realizados a manganitas de praseodimio dopadas con calcio y estroncio, indican que la transición ferromagnética - paramagnética y la transición metal-semiconductor se encuentran aproximadamente a la misma temperatura [17,18]. Como se observó en los resultados obtenidos en este trabajo, figuras 4.11 a 4.14, las temperaturas de transición magnética coinciden con las reportadas en la literatura, no así, las temperaturas de transición eléctrica son diferentes a las reportadas, por lo tanto las temperaturas de transición eléctrica y magnética no coinciden. Según los resultados obtenidos de los DRX, figuras 2.13 a 2.20 del capítulo 2, las muestras aquí caracterizadas eléctrica y magnéticamente no presentan una fase pura del compuesto de interés, en ellas está presente una fase espuria de óxido de praseodimio Pr_6O_{11} . Por otro lado, los resultados obtenidos, al procesar cerámicamente los polvos sintetizados (capítulo 3), indican que las pastillas conformadas presentaron una baja densificación. Tanto el primero con el último resultado permitirían justificar la diferencia que se da entre las temperaturas de transición eléctrica reportadas en la literatura y las obtenidas en esta investigación, y la no coincidencia de las temperaturas de transición eléctrica y magnética en las muestras.

Las conclusiones anteriores se ven reforzadas por los resultados obtenidos por la autora, en el trabajo paralelo que realizó sobre manganitas de lantano, en los que se obtuvo la fase pura y resultados equivalentes a los reportados en la literatura, tanto para las temperaturas de transición eléctrica como magnética, confirmando también la coincidencia en temperatura para ambas transiciones. Los detalles y resultados de este trabajo paralelo se presentan en el anexo B.

4.6 Conclusiones

Los resultados obtenidos, en las curvas de resistividad en función de la temperatura para las manganitas de los sistemas Pr-Ca-Mn-O obtenidos por el método Pechini, prensados a 152 MPa y sinterizados a 1200°C durante dos horas, mostraron que sin la aplicación de un campo magnético externo las muestras presentaron un comportamiento aislante en todo el rango de temperatura en el cual se realizó la medición, resultados que coinciden con los obtenidos por otros autores para muestras del mismo sistema. Por otro lado, las curvas de susceptibilidad magnética, obtenidas para estas mismas muestras, presentaron una transición antiferromagnética-paramagnética a una temperatura de Neel $T_N = 170$ K, para P5C5_7, y a $T_N = 150$ K, para P6C4_7, temperaturas que coinciden con las reportadas en la literatura.

Por otro lado, las curvas de resistividad en función de la temperatura obtenidas para las manganitas dopadas con estroncio, P5S5_7 y P6S4_7, mostraron que las transiciones eléctricas conductor-semiconductor ocurrieron a temperaturas mayores que a las reportadas por otros autores en muestras del mismo sistema; este comportamiento se puede deber a la presencia del óxido de praseodimio Pr_6O_{11} como fase espuria en las muestras, y a la baja densificación obtenida en las mismas al finalizar el procesamiento cerámico. Sin embargo, las transiciones magnéticas obtenidas para estas muestras, en las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura aplicando un campo AC constante de 800 A/M, coinciden con las reportadas en la literatura, lo que indica que las muestras obtenidas en este trabajo, a pesar de que presentan esta fase espuria y baja densificación, presentaron el comportamiento magnético característico de estos compuestos. Esto indica que el comportamiento eléctrico de las muestras de manganitas es el que más se ve afectado por la microestructura que ellas presenten, más concretamente la presencia de porosidad, en mayor o menor grado, y de fases espurias.

4.7 Referencias

1. Cullity B. D., Graham C. D. *Introduction to magnetic materials*. Canadá. John Wiley & Sons Inc., 2009. p. 87-172.
2. Buschow K. H. J. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York. kluwer academic publishers, 2003. p 19-41.
3. Haifeng L. *Synthesis of CMR manganites and ordering phenomena in complex transition metal oxides*. RWTH Aachen University. Tesis de doctorado. 2008.
4. Yang Y., *Dynamical Mean-Field Theory for Manganites*. Universidad de Stuttgart. Tesis de doctotado. 2007.
5. Dagotto E., Hotta T., and Moreo A., “Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation”. *Phys. Rep.*, 2001. Vol. 344. p. 1-153.
6. Jimenez R. Mariño A. “Magnetorresistencia colosal en manganitas del tipo $La_{1-x}D_xMnO_3$ ”. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* Vol. XXVI, No 99. p. 207-211.
7. Zener C., *Phys. Rev.*, 1951. Vol. 82, p. 403.
8. Anderson P. W. y Hasegawa H., *Phys. Rev.*, 1955. Vol. 100, p. 675.
9. Dagotto E., *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*. Springer-Verlag, 2002. p. 393-402.
10. Calderón M.J. *Magnetic and electric properties of systems with colossal magnetoresistance*. Universidad Autónoma de Madrid. Tesis de doctorado en ciencias físicas. 2001.
11. Hwang H.Y., Cheong S-W., Radaelli P.G., Marezio M., and Batlogg B., *Phys. Rev. Lett.*, 1995. Vol. 75. p.914.
12. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, Dlouha M., and Vratislav S., *J. Magn. Magn. Mater.*, 1985. p. 53, 153.

13. Cao G., Zhang J., Wang S., Yu J., Jing C., Cao S., Shen X., “*Reentrant spin glass behavior in CE-type AFM $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ manganite*”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006. Vol. 301. p. 147–154.
14. Awana V.P.S., Tripathi R., Balamurugan S., Kumara A., Dogra A., Kishan H., “*Thermal hysteresis in electrical transport of charge ordered $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ manganites*”. Journal of Alloys and Compounds, 2009. Vol. 475. p. L13–L16.
15. Mori S., Katsufuji T., Yamamoto N., “*Microstructure related to charge and orbital ordering in $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$* ”. Physical review B, 1999. Vol. 59, No 21. P. 13 573-13 576.
16. Knizek K., Jirak Z., Pollert E., Zounova F., Vratislav S., Journal Solid State Chem., 1992. Vol. 100. p 292.
17. Tomioka Y., Asamitsu A., Moritomo Y., Kuwahara H., Tokura Y., Phys. Rev. Lett., 1995. Vol. 74. P. 5108.
18. Kawano H., Kajimoto R., Yoshizawa H., Tomioka Y., Kuwahara H., Tokura Y., Phys. Rev. Lett., 1997. Vol. 78. p. 4253.
19. Damay F., Martin C., Hervieu M., Maignan A., Raveau B., Andre G., Boure F., “*Structural transitions in the manganite $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$* ”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998. Vol. 184. p. 71–82.
20. Shimizu K., Boujelben W., Cheikh-Rouhou A., Pierre J., Joubert J.C., “*NMR study of magnetic properties of $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.2 < x < 0.5$)*”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004. Vol. 272–276. p. 432–433.
21. Van der Paw, L.J. “*A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellar of arbitrary shape*”, 1958. Vol. 13 (1). p. 1-9.
22. Martin C., Maignan A., Hervieu M., and Raveau B., “*Magnetic phase diagrams of $L_{1-x}A_xMnO_3$ manganites $L=Pr, Sm; A=Ca, Sr$* ”. Physical Review B, 1999. Vol. 60, No 1. p. 12191-12199.

Capítulo 5

*Efecto de Magnetorresistencia
Gigante en las manganitas de
Praseodimio*

Capítulo 5

Efecto de Magnetorresistencia gigante en las manganitas de Praseodimio

	Pág
<i>5.1.</i> Fenómeno de magnetorresistencia.	130
<i>5.2.</i> Descubrimiento de la magnetorresistencia gigante.	132
<i>5.2.1</i> Conceptos físicos básicos sobre la magnetorresistencia gigante (GMR).	133
<i>5.3.</i> Propiedad de magnetorresistencia en las muestras obtenidas	135
<i>5.4.</i> Conclusiones	140
<i>5.5.</i> Referencias	141

5.1 Fenómeno de Magnetorresistencia

Desde el descubrimiento de sistemas que permiten el almacenamiento de información en medios magnéticos, la investigación en materia condensada dio especial importancia a este fenómeno, tratando de obtener materiales que fueran buenos “almacenadores” y “lectores magnéticos”. Uno de los importantes descubrimientos, resultado de esta investigación, es el denominado fenómeno de “magnetorresistencia”, relacionado con la capacidad de algunos materiales de cambiar su resistencia eléctrica en presencia de campos magnéticos. Actualmente existe una gran variedad de dispositivos comerciales basados en este fenómeno, como por ejemplo las cabezas lectoras de los discos duros, sensores de campo magnético y chips de memorias magnéticas, entre otros.

El fenómeno de magnetorresistencia fue descubierto por William Thomson en 1857, consiguiendo una disminución de un 5% en la resistencia eléctrica de hierro y níquel. Desarrollos posteriores permitieron grandes avances alcanzándose reducciones de resistencia hasta un 600 %. Es por esto que el fenómeno recibe diferentes denominaciones dependiendo del porcentaje de variación de resistencia eléctrica que se consiga. Así, se acuñaron los términos “magnetorresistencia gigante”, o GMR por sus siglas en inglés (Giant Magnetoresistance), “magnetorresistencia colosal”, o CMR (Colossal MagnetoResistance) y “magnetorresistencia de efecto túnel” o TMR (Tunnel Magnetoresistance Effect).

El porcentaje de cambio en la resistencia eléctrica debido a la aplicación de un campo magnético se calcula mediante la expresión [1]:

$$MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} * 100\% \quad (5.1)$$

donde $R(H)$ y $R(0)$ son las resistencias con campo magnético (H) aplicado y campo cero, respectivamente, y MR es el porcentaje de la resistencia eléctrica del material bajo la aplicación del campo H .

Según el sentido de la variación se puede hablar de magnetorresistencia positiva, en el caso en que el aumento del campo magnético provoque un aumento de la resistencia del material y magnetorresistencia negativa para la situación contraria.

Esta variación, en los valores de la resistencia eléctrica de un sistema puede estar asociada a distintos fenómenos físicos. Hay diferentes clases que son propiciadas por distintos mecanismos [1]: La magnetorresistencia ordinaria (OMR) se observa en los metales, es positiva y típicamente inferior al 1 %, y la magnetorresistencia anisotrópica (AMR) que solo ocurre en ferromagnetos, observándose al cambiar la dirección del campo magnético con respecto a la corriente y puede ocasionar hasta un 20 % de variación de la resistencia. Posteriormente nuevos efectos fueron descubiertos: la magnetorresistencia gigante (GMR) que se manifiesta, principalmente, en sistemas de multicapas metálicas ferromagnéticas separadas por capas metálicas no ferromagnéticas y puede llegar hasta un 100% de variación de la resistencia, a baja temperatura, y presentar valores considerables a temperatura ambiente. Este fenómeno también ha sido observado en manganitas, compuestos que poseen una alta correlación entre sus propiedades eléctricas y magnéticas [2]. En estos materiales, el espín del electrón involucrado en el transporte eléctrico mantiene su orientación al pasar de un átomo de manganeso al otro. Esto explica la gran disminución de la resistencia eléctrica frente a la aplicación de un campo magnético. Debido a que en todos los casos, disminuye la resistencia con la aplicación del campo magnético, según la ecuación (5.1), los valores de MR son siempre negativos en este caso. En los 90 este fenómeno fue denominado magnetorresistencia colosal (CMR), por llegar a porcentajes de magnetorresistencia hasta del 600%. Este fenómeno también ha sido observado en otras estructuras como: las manganitas con estructura pirocloro, espinelas de cromo, compuestos y hexaboruros de europio y calcogenuros de plata.

Otros nuevos efectos, aún no estudiados a profundidad, son [2]: La magnetorresistencia túnel (TMR) que se observa en sistemas multicapas metálicas ferromagnéticas, separadas por capas aislantes muy delgadas, y suele

ser superior en magnitud a la GMR; la magnetorresistencia extraordinaria (EMR) que surge por la aplicación de un campo magnético a una estructura formada por dos capas de material magnético separadas por una delgada capa aislante y la magnetorresistencia muy grande (VLMR) que presenta un incremento en la magnetorresistencia del orden del 100% en semiconductores no magnéticos, con inhomogeneidades metálicas embebidas, a temperatura ambiente y ante un campo aplicado de 500 G [2]. El efecto de VLMR se ha observado en materiales homogéneos y es similar al efecto GMR que se describe a continuación.

5.2 Descubrimiento de la GMR

La mayoría de los metales presentan una pequeña magnetorresistencia positiva que puede llegar al 2-3 %, tal es el caso de los sensores magnéticos de Permalloy ($\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$) [2] utilizados en discos rígidos de computadoras. Sin embargo, a finales de la década de los 80, Albert Fert y sus colaboradores [3], observaron que puede conseguirse una magnetorresistencia mucho mayor al aplicar un campo magnético a materiales formados por capas metálicas magnéticas (Fe) y capas metálicas no magnéticas (Cr), dispuestas alternativamente; ellos lograron juntar treinta capas cuyo espesor era de unos pocos átomos (del orden de los nm). Dada la magnitud del efecto, hasta cien veces más grande que la magnetorresistencia observada hasta ese momento en aleaciones magnéticas, se denominó magnetorresistencia gigante (GMR) [2].

Simultáneamente, el grupo de Peter Grünberg [4] investigaba el mismo fenómeno pero sus resultados fueron menos espectaculares y por lo tanto más discutidos. El grupo alemán observó una variación de la resistencia, en una estructura de solo tres capas, dos de hierro y una de cromo, de solo el 10%. Esto fue consecuencia de que habían realizado la medición alternando pocas capas de hierro y cromo, y no porque se tratara de un fenómeno diferente.

En el año de 2007, **Albert Fert** y **Peter Grünberg** recibieron el Premio Nobel de Física por el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR) que permitió revolucionar el mundo de la informática utilizando un fenómeno que ha permitido aumentar la capacidad de almacenamiento de los discos duros y así minimizar su tamaño.

El descubrimiento de la GMR revolucionó la ciencia de los materiales y muchos de sus efectos se encontraron en otros materiales de carácter semi-metálico que poseen grandes porcentajes de magnetorresistencia. Ejemplos de estos materiales son los óxidos de manganeso con estructura pirocloro [5], hexaboruros de europio (EuB_6) [6,7], espinelas basadas en Cr [8] y perovskitas dobles, por ejemplo el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [9]. Más recientemente han aparecido dióxidos de cromo (CrO_2) semi- metálicos que también presentan dicho fenómeno [10] y se ha obtenido respuesta magnetorresistente en películas delgadas de óxido de vanadio [11].

5.2.1 Conceptos físicos básicos sobre la magnetorresistencia gigante (GMR)

En películas delgadas estructuradas en forma de capas alternadas ferromagnéticas y no magnéticas, el principio físico de la GMR tiene como base la dependencia de la resistividad eléctrica de los electrones en un metal magnético, por ejemplo el Cr, con la dirección del espín del electrón, que puede ser paralelo o antiparalelo al momento magnético de la capa ferromagnética, por ejemplo de Fe, tal como se observa en la figura 5.1

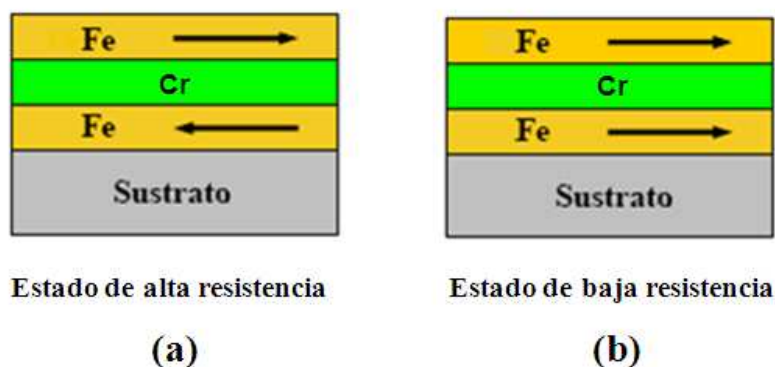


Figura 5.1 Efecto magnetorresistivo en una estructura multicapa Fe/Cr, sin campo aplicado (a) y con campo (b).

Cuando el campo es nulo, las dos capas ferromagnéticas tienen una magnetización antiparalela puesto que están sometidas a un acoplamiento ferromagnético débil entre ellas. Bajo el efecto de un campo magnético externo, las magnetizaciones respectivas de las dos capas se alinean y la resistencia de la multicapa cae de manera súbita.

De los resultados de Fert [3] quedó claro que la resistencia eléctrica de multicapas magnéticas metálicas se reducía a menos de la mitad de su valor inicial cuando se le aplicaba un campo magnético suficientemente grande. En la figura 5.2 se muestra un gráfico del trabajo de Fert, en 1988, que indica la variación de la resistencia eléctrica al modificar el campo magnético para multicapas del sistema $(\text{Fe/Cr})_n$, el fenómeno se ilustra para tres espesores de Cr diferentes, manteniendo constante el espesor de la capa de Fe. Se puede observar que al lado derecho ($>H_S$, donde H_S es el campo de saturación) y al lado izquierdo ($< -H_S$); la magnetización de todas las capas de Fe son paralelas al campo magnético aplicado. Para campos magnéticos menores, las capas de Fe están magnetizadas antiparalelamente. Además, se puede apreciar que para esta estructura en multicapas de Fe/Cr la disminución de la resistencia alcanza casi el 50%. (figura 5.2).

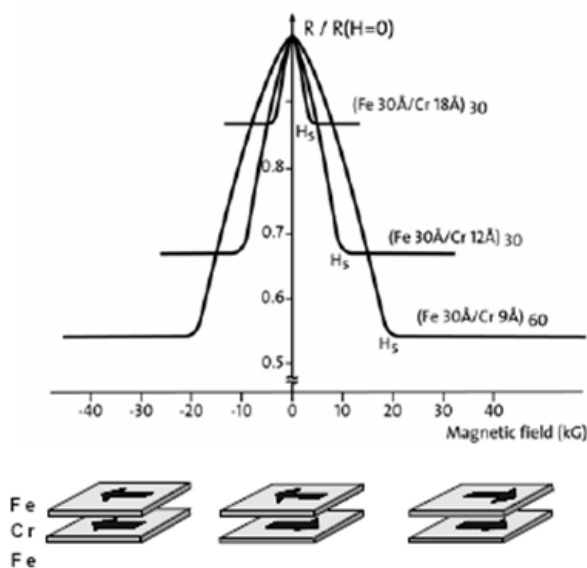


Figura 5.2. Efecto de Magnetorresistencia ($T=4.2K$) para multicapas del sistema $(Fe/Cr)_n$, con una intensidad del campo magnético aplicado de $10\text{ kG} = 1\text{ Tesla}$. [7]

5.3 Propiedad de magnetorresistencia en las muestras obtenidas

Los valores de porcentaje de magnetorresistencia en las muestras conformadas en este trabajo, fueron hallados a partir de las curvas de resistencia en función del campo magnético aplicado a una temperatura constante, utilizando la ecuación 5.1. El equipo empleado se encuentra en el laboratorio de bajas temperaturas de la universidad del Cauca.

Muestras de manganitas de Pr dopado con calcio

En la figura 5.3 se observan las curvas de porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético correspondientes a muestras conformadas del sistema P5C5_7 y que fueron tomadas a tres temperaturas diferentes; 120K, 180K y 250 K. En la tabla adjunta se indican los porcentajes de magnetorresistencia obtenidos para cada temperatura. En la gráfica se puede observar que la muestra P5C5_7 presenta un efecto de magnetorresistencia negativo del 17% a una temperatura de 180 K, temperatura más cercana a la temperatura de transición antiferromagnética-paramagnética, considerando los resultados obtenidos para

esta muestra en la caracterización magnética de la sección 4.4.3 (figura 4.8). Para 120 K se obtiene un porcentaje de magnetorresistencia del 12% y del 8% para 250 K, siendo esta última temperatura la que más se aleja de la transición ($T=180$ K),

Las curvas de porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado para la muestra P6C4_7 se ilustran en la figura 5.4; en la tabla adjunta a esta gráfica se resumen los porcentajes obtenidos para cada temperatura. El comportamiento observado es muy similar a la de la muestra anterior (figura 5.3).

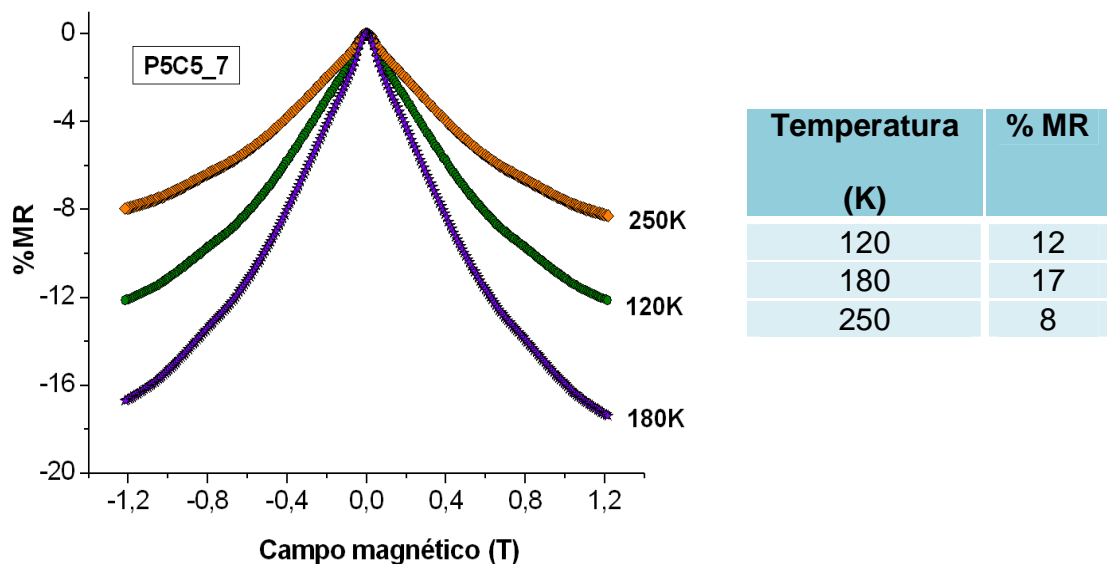


Figura 5.3 Curva del porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado obtenida para la muestra P5C5, a las temperaturas de 120, 180 y 250 K.

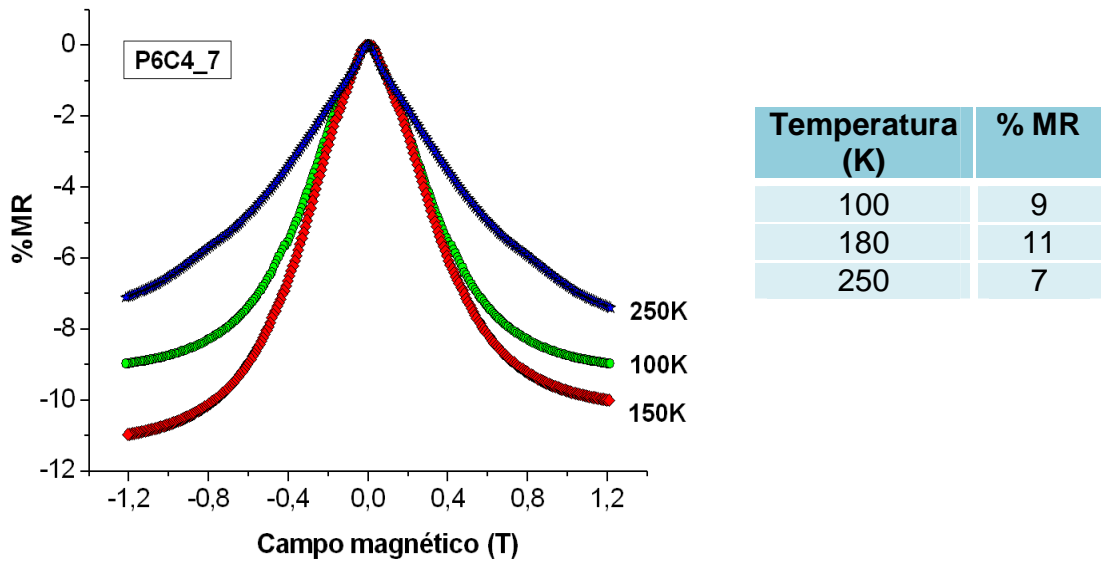


Figura 5.4 Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado obtenida para la muestra P6C4, a las temperaturas de 100, 180 y 250 K.

Muestras de manganitas de Pr dopado con estroncio

Los resultados del porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado para la muestra P6S4_7 se presentan en la figura 5.5; la tabla adjunta a la gráfica, indica que el porcentaje de magnetorresistencia más alto, 13%, se obtiene para la temperatura más cercana a la transición antiferromagnética-paramagnética, $T_N=230K$, que presenta esta muestra (figura 4.9). Para una temperatura $T=170K$ ($T < T_N$) se obtiene un 11.5% de magnetorresistencia y para $T=270K$ ($T > T_N$) un 10%.

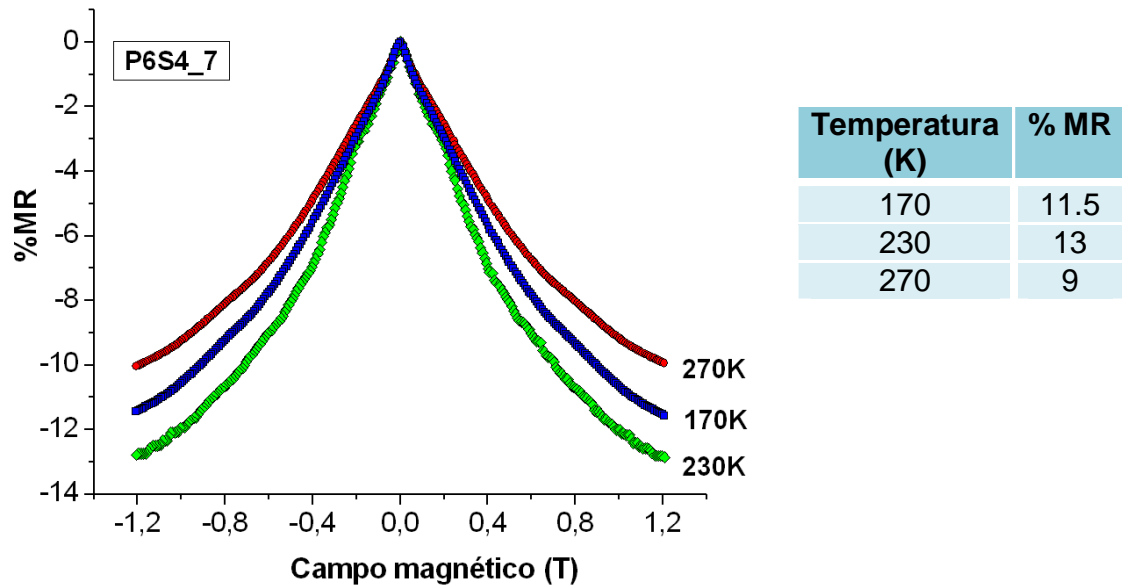
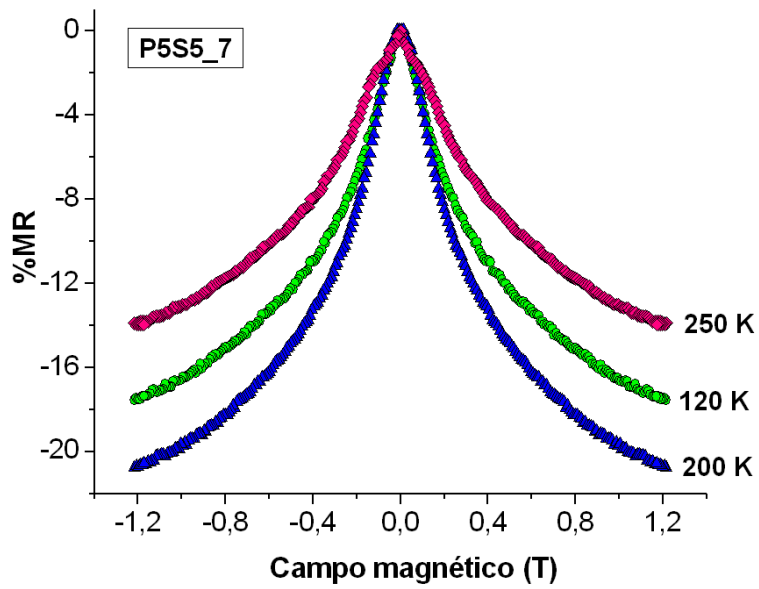


Figura 5.5 Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado obtenida para la muestra P6S4_7, a temperaturas de 170, 230 y 270 K

Resultados similares se obtuvieron para la muestra P5S5_7, tal que las curvas de porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado se indican en la figura 5.6.

El mayor porcentaje de magnetorresistencia, 21%, se obtuvo para la muestra P5S5_7, a una temperatura de 200 K que corresponde a la transición antiferromagnética - ferromagnética observada en las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura obtenida para esta muestra (figura 4.9 de la sección 4.4.3).



Temperatura (K)	% MR
120	17
200	21
250	14

Figura 5.6 Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado obtenida para la muestra P5S5_7, a temperaturas de 120, 200 y 250 K

5.4 Conclusiones

Las curvas de porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado revelan que las muestras sintetizadas por el método Pechini, prensadas a 152 MPa y sinterizadas a 1200°C durante dos horas, presentan magnetorresistencia negativa con bajos porcentajes entre 7 y 17% para las de Pr-Ca y entre 9 y 21% para Pr-Sr.. Estos bajos porcentajes pueden ser atribuidos a la presencia de fases espurias en las muestras y a la baja densificación obtenida en el procesamiento cerámico. Además hay que considerar que las muestras conformadas en este trabajo fueron en “bulk” no en película que son las que presentan mayor % de magnetorresistencia. Indudablemente la microestructura, porosidad, bordes de grano, tamaño de grano, etc., tendrá un gran efecto sobre la funcionalidad de material, tema a investigar en el futuro (efecto de la microestructura de las muestras sobre a magnetorresistencia).

Para todas las muestras, el mayor porcentaje de magnetorresistencia se presenta a la temperatura de transición magnética, para valores por encima y por debajo de esta temperatura el porcentaje de magnetorresistencia disminuye. Aunque los porcentajes obtenidos para las muestras analizadas en este trabajo, manganitas de praseodimio, no tienen altos porcentajes de magnetorresistencia, como sí se obtuvieron para las manganitas de lantano (anexo B), se esperaría que al obtener la fase pura en el material y al optimizando el procesamiento se obtengan porcentajes de magnetorresistencia más altos.

5.5 Referencias

1. Rao R., Raveau B., *Transition Metal Oxides*. 2^{da} Ed. Canadá. Wiley-vch, 1998. p. 300-313.
2. Schwartz M.. *Encyclopedia of Smart Materials*. New York. John Wiley & Sons, Inc., 2002. p. 503-519.
3. Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Etienne P, Creuzet G., Friederich A., Chazelas J., “*Giant magnetoresistance in Fe/Cr (001) superlattices*”. *Physical Review Letters*, 1988. Vol. 61. p. 2472-2475.
4. Binash G., Grünberg P., Saurenbach F., and Zinn W., “*Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*”. *Phys. Rev. B*, 1989. Vol. 39. p. 4828 – 4830.
5. Senis R., Martinez B., Fontcuberta J., Cheikh-Rouhou W., Strobel P., Bordet P., Pernet M., Nuñez-Regueiro M.. “*Magnetoresistance in $Tl_2Mn_2O_7$ pyrochlore: magnetic and charge density effects*”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000. Vol.211. p. 259-265.
6. Súllo S., Prasad I., Aronson M.C., Sarrao J.L., Fisk Z., Hristova H., Lacerda A.H., Hundley M.F., Vigliante A. and Gibbs D.. “*Structure and magnetic order of EuB_6* ”. *Phys. Rev. B*, 1998. Vol. 57. p. 5860.
7. Batko, Batková M., Flachbart K., Macko D., Konovalova E.S., Paderno Y. B., “*Electrical resistivity of doped EuB_6 down to 50 mK*”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995. Vol. 140. p. 1177-1178.
8. Kamihara Y., Matobaa M., Kyomen T., Itoh M., “*Magnetoresistance in spinel-type $Mg_xCu_{1-x}Cr_2S_4$* ”. *Solid State Communications*, 2004. p. 247-251.
9. Sarma D.D., Sampathkumaran E.V., Ray S., Nagarajan R., Majumdar S., Kumar A., Nalini G., Guru Row T.N.. “*Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide, Sr_2FeMoO_6* ”. *Solid State Communications*, 2000. Vol.114. p. 465-468.

10. Bang-J., Sheng J., Zhen-Ya L., "The effect of remanence on the magnetoresistance in CrO₂ powder compacts". Physics Letters A, 2006. Vol. 353. p. 349-354.
11. Guerrero A., Bolaños G., Gaona S. Heiras J., "*Efecto del Contenido de Oxígeno en el Comportamiento Magnetorresistivo de Películas Delgadas de Óxidos de Vanadio*". Revista Colombiana de Física, 2008. Vol. 40. No. 1. p 23-25.

Anexo A

*Síntesis y caracterización de
óxidos de manganeso*

Anexo A

Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso

	Pág
<i>A.1.</i> Síntesis de óxidos de manganeso.	145
<i>A.1.1</i> Proceso de obtención.	145
<i>A.1.2</i> Valoración potenciométrica.	147
<i>A.2.</i> Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos.	150
<i>A.2.1</i> Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) . .	150
<i>A.2.2</i> Difracción de rayos X (DRX).	152
<i>A.2.3</i> Microscopia electrónica de transmisión (MET).	153
<i>A.3.</i> Conclusiones.	155
<i>A.4.</i> Referencias.	156

A.1 Síntesis de óxidos de manganeso

Siendo el manganeso el elemento más importante en los compuestos de interés para este trabajo, se planteó la necesidad de conocer un poco sobre la génesis de la síntesis de sus óxidos.

A.1.1 Proceso de obtención

Para la síntesis de polvos nanométricos de manganitas se requería contar con precursores que facilitaran la obtención de partículas con un tamaño y forma predeterminados, para conocer que sucede específicamente con el óxido de manganeso, se procedió a obtenerlo en el laboratorio utilizando una ruta química que permitiera el control de las variables de interés. Con base en la experiencia desarrollada en el laboratorio CYTEMAC, relacionado con la obtención de diferentes óxidos, se sabe que el método precipitación controlada [1] es adecuado para los requerimientos expuestos, por lo que se eligió como método de síntesis para obtener el óxido de manganeso. Las etapas que se siguieron durante el proceso fueron las siguientes:

★ Elección del precursor de manganeso:

Dentro de las ofertas del mercado, los sulfatos y los cloruros son los más comunes y baratos. De los dos, y con base en la información recolectada, el proceso de lavado es más eficiente con los cloruros [2], por tal razón se eligió trabajar con cloruro de manganeso tetrahidratado (II) ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 98% Carlo Erba).

★ Elección de la concentración de disolución del precursor elegido y del pH de mezcla.

Se prepararon disoluciones de 0.1M y 0.05 M de cloruro de manganeso, en 300 ml de una solución 0.1N de HNO_3 , agitando continuamente hasta obtener un sistema

totalmente transparente (estructura ideal de líquido). Posteriormente, para determinar las diferentes etapas que ocurren en el sistema durante la adición del precipitante (NH_4OH , marca Mallinckrodt al 26% en este caso), definir el valor de pH adecuado para la obtención del óxido de Manganeso y poder garantizar la reproducibilidad del proceso y las características finales del producto, se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica del sistema, es decir se graficó el valor del pH en función del volumen del precipitante (figura A.1 y A.2).

Para ello, se adicionó a cada disolución de interés hidróxido de amonio (NH_4OH) a una velocidad de 0.047 ml/s, utilizando para ello un dosificador DOSIMAT 775 - METROHM, manteniendo en agitación continua el sistema a 400 r.p.m. El equipo utilizado para determinar la variación de los valores de pH del sistema fue el pH metro 744 – METROHM; se graficaron los cambios de pH en función del volumen de NH_4OH adicionado (Figuras A.1 y A.2).

★ ***Elección del solvente del lavado.***

Una vez escogidos los parámetros más adecuados de concentración de la solución y pH de precipitación, se procedió a realizar el “proceso de lavado” del precipitado obtenido, esto con el fin de eliminar los cloros de la disolución. Este proceso involucra las siguientes actividades: Redispersión controlada de la suspensión coloidal en una solución de dietil-amina 0.05 M, un periodo de envejecimiento del sistema a temperatura ambiente y finalmente un filtrado o eliminación del mayor volumen del solvente del sistema, obteniéndose un sólido húmedo que se vuelve a dispersar en una solución de dietilamina.

Una vez obtenida la suspensión coloidal, en las condiciones pre-determinadas anteriormente, se dejó envejecer durante 24 horas, pasado este periodo de tiempo se midió su valor de pH y se volvió a llevar al valor de 10.5, pH de precipitación, adicionándole hidróxido de amonio si el pH era menor que este valor o ácido nítrico si el pH era mayor. Posteriormente se filtró el sistema utilizando un filtro de

membrana porosa de vidrio. El sólido húmedo obtenido del filtrado se redispersó en la solución 0.05M de dietilamina, preparada en 300 ml de agua destilada, y se dejó envejecer nuevamente por 1 día. Al solvente eliminado con el filtrado se le adicionó nitrato de plata (AgNO_3), si la disolución se tornaba de un color “blancuzco” esto indicaba que aún había presencia de cloruros, por lo que era necesario repetir el proceso de lavado. El procedimiento se repitió cinco veces sin lograr eliminar completamente los cloros, por lo que se procedió a hacer los lavados utilizando etanol como solvente, en el proceso de dispersión, y siguiendo los mismos pasos descritos anteriormente. Con este solvente al cabo de tres lavados se logró eliminar completamente los cloros del sólido húmedo, sin embargo se realizaron dos lavados más para asegurar completamente la no presencia del cloro en la muestra.

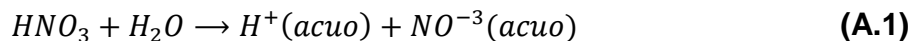
El sólido obtenido al finalizar el proceso de lavado con agua y etanol, se secó en una estufa a 120°C durante 24 horas, posteriormente se maceraron en un mortero de ágata, para eliminar los aglomerados, y finalmente se sometieron a un tratamiento térmico a 600°C , durante 1 hora, y a su caracterización.

Después de describir cómo se realizó el proceso de síntesis del óxido de manganeso queda la inquietud sobre qué sucedió en el interior del sistema. A continuación se analiza lo que pudo ocurrir en el seno de la solución durante la adición del NH_4OH .

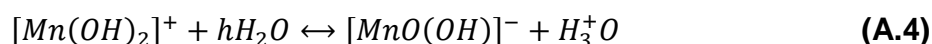
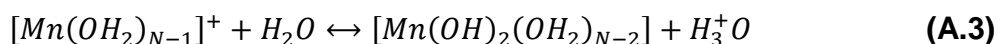
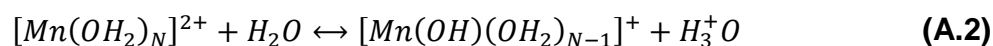
A.1.2 Valoración potenciométrica

En la figura A.1 se muestra la curva de valoración potenciométrica obtenida para la solución 0.1M de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 0.1N de HNO_3 . Si se considera la variación de la pendiente de la curva de valoración se pueden identificar tres regiones bien definidas.

En la región A, la variación del pH es muy lenta indicando que hay un alto consumo de OH⁻ debido a la gran concentración de H⁺. Esta alta concentración de H⁺ tiene dos posibles fuentes: la disociación del HNO₃, que se adicionó inicialmente a la solución:



y/o las reacciones de hidrólisis que ocurren en el sistema y que se pueden expresar mediante las reacciones A.2-A.3 [3]:



Además, en la región A deben producirse reacciones de condensación que favorecerían la formación de especies mono y polinucleares, cuya unión permitiría la formación de embriones de la fase sólida. En la región B se presenta un cambio abrupto en la pendiente de la curva, indicando que las reacciones de hidrólisis y condensación no son tan importantes y que se comienzan a consolidar los núcleos. Al crecer los núcleos, las partículas primarias comienzan a ser evidentes experimentalmente por la formación de un precipitado en el seno de la disolución. En la región C se presenta la saturación del sistema con iones OH⁻ y la sedimentación del sólido.

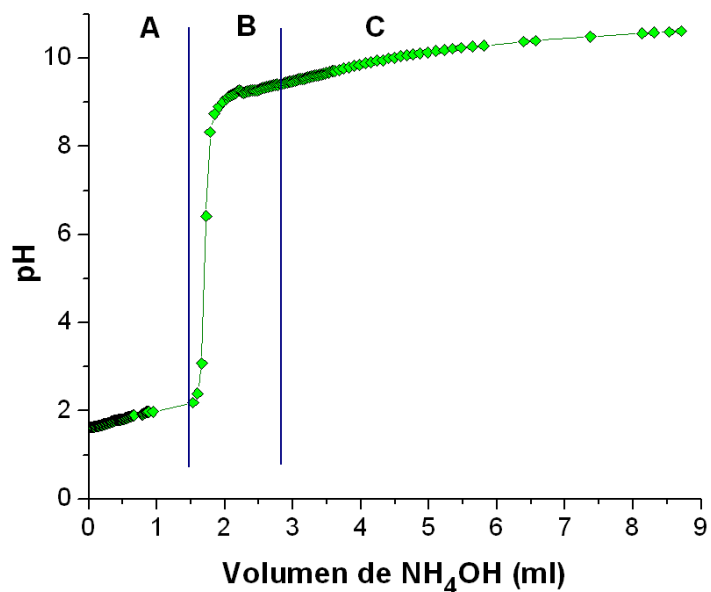


Figura A.1 Curva de valoración potenciométrica obtenida para la solución 0.1M de $MnCl_2 + 4H_2O$.

Como se puede ver en la figura A.2, curva potenciométrica de la solución 0.05M, también son evidentes las tres regiones descritas anteriormente; no hay diferencias notables entre las dos curvas de valoración salvo que la región A es más extensa para el sistema que tiene mayor concentración de precursor, ya que se necesita un mayor volumen de la base NH_4OH para neutralizar el H^+ que existe en la solución. No obstante, con la molaridad 0.1M se obtiene mayor cantidad de óxido de manganeso, razón por la cual se eligió como concentración para trabajar. De la curva de valoración también se eligió el pH de mezcla. En general, hay dos pH de interés, el de saturación y el de equivalencia, ver figura A.1, se obtiene un valor de 10.5 para el pH de saturación y 6.42 para el de equivalencia. Para asegurar la no reversibilidad del proceso de formación de partículas con tamaño y forma determinada se eligió trabajar con el pH de saturación, es decir, 10.5.

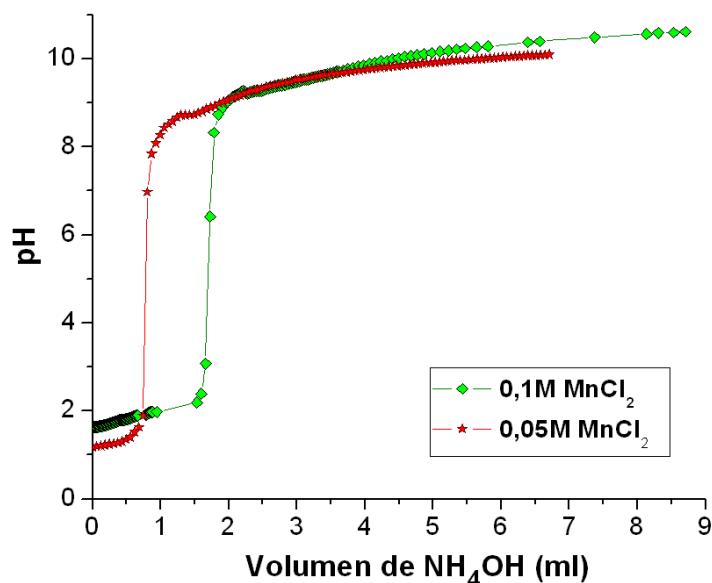


Figura A.2 Curva de valoración potenciométrica obtenidas para soluciones con diferentes concentraciones de $MnCl_2 + 4H_2O$.

A.2 Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos

A.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en los polvos cerámicos obtenidos en las diferentes etapas del proceso de síntesis, se utilizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). En la figura A.3 se muestran los espectros IR correspondientes a muestras sólidas lavadas con etanol más 0.1 M de dietilamina, tanto del precipitado como de la muestra obtenida después del lavado y tratada térmicamente a 600 °C. En la tabla A.1 se indica la asignación de grupos funcionales a las principales bandas que aparecen en los espectros, donde se destaca la presencia de enlaces Mn-O y del grupo OH. Las bandas ubicadas entre 416 y 424 cm^{-1} ponen en evidencia la existencia del Mn^{3+} en coordinación octaédrica, las localizadas entre 513 y 534 cm^{-1} del Mn-O en un ambiente octaédrico y las ubicadas entre 581 y 622 cm^{-1} son atribuidas al modo

vibracional del Mn-O en sitios tetraédricos. De acuerdo con la literatura [4-6] las bandas indicadas son características del Mn_3O_4 y Mn_2O_3 y $MnOOH$.

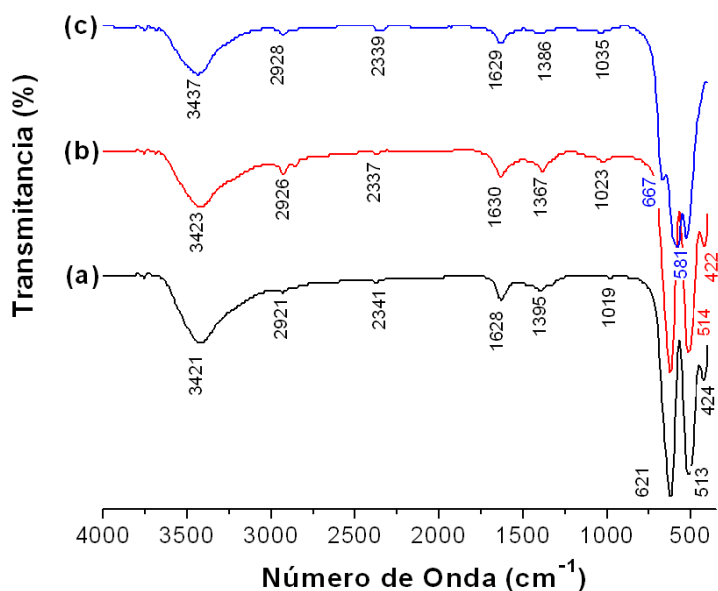


Figura A.3 Espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras sólidas: precipitado secado en una estufa a 120°C (a), muestra lavada cinco veces con etanol + 0.05M de dietilamina (b) y tratada térmicamente a 600 °C (c).

Tabla A.1 Principales bandas de los espectros FTIR correspondientes a las muestras sólidas sin lavar secada en una estufa a 120°C, lavada tres veces con etanol-dietilamina y tratadas térmicamente a 600°C.

ν (cm ⁻¹) Sin Lavar	ν (cm ⁻¹) Quinto Lavado	ν (cm ⁻¹) T.T 600°	GRUPOS FUNCIONALES
424	422	-----	Mn ₃ ⁺ en coord. octaédrica
513	514	527	Mn-O en coord. octaédrica
621	622	581	Mn-O en coord. tetraédrica
-----	-----	667	Mn ₂ O ₃
1395	1367	1366	[NO ₃] ⁻
1628	1630	1629	H – N – H
2341	2337	2339	CO ₂
2921	2926	2928	C-H
3421	3423	3437	O – H, NH ₄ ⁺

A.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Con el fin de identificar las fases cristalinas presentes en los sólidos obtenidos antes y después del lavado con etanol durante la síntesis de los óxidos de manganeso, se utilizó difracción de rayos X (DRX). En la figura A.4(a)-(c) se ilustran los difractogramas de la muestra precipitada con NH_4OH y secada en una plancha calefactora a 120°C : (a) sin lavado ni tratamiento térmico, (b) con 5 lavados, (c) con los 5 lavados y tratada a 600°C durante 1 hora.

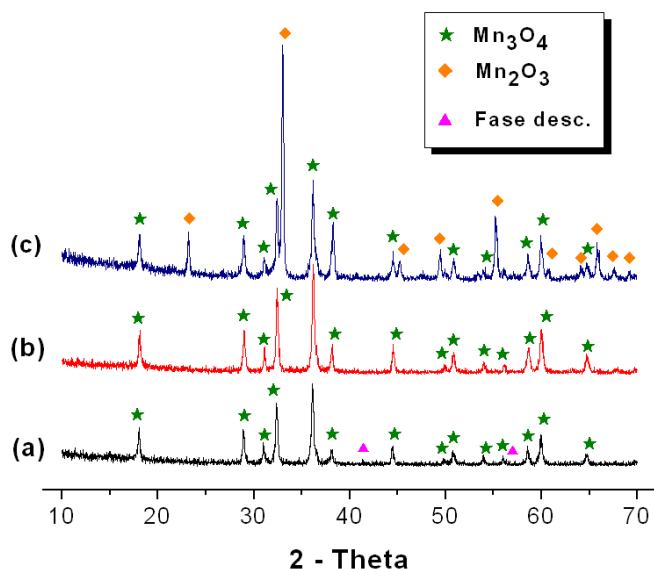


Figura A.4 Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas del sistema con manganeso: sin lavado ni tratamiento térmico(a), 5 lavados con etanol + 0.1M de dietilamina (b) y con los 5 lavados y tratada térmicamente a 600°C . (c)

Como se observa, en las tres muestras aparece el óxido de manganeso Mn_3O_4 , no obstante, en la muestra sin lavado, además de la presencia de cloros (evidenciada con la prueba con nitrato de plata), se evidencia existe la presencia de una fase desconocida (figura A.4 (a)). Por otro lado, en el difractograma de rayos X correspondiente a la muestra del quinto lavado, y tratada térmicamente a 600°C ,

coexiste otra fase de óxido de manganeso, Mn_2O_3 (figura A.4 (c)). En el difractograma correspondiente a la muestra con 5 lavados, sin tratamiento térmico (figura A.4 (b)) solo se evidencia la presencia del Mn_3O_4 . Para evitar la presencia de dos óxidos de manganeso, se decidió no tratar térmicamente la muestra lavada 5 veces con la solución etanol-dietilamina.

A.2.3 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Se utilizó Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) para conocer la morfología y el tamaño de las partículas que constituyen el sólido. En la figura A.5 se observan las fotografías obtenidas con MET de las muestras sólidas del sistema de manganeso secadas en una plancha calefactora a $120^{\circ}C$; en la figura A.5 (a) se muestra el precipitado sin lavado ni tratamiento térmico. En esta fotografía se observa el predominio de partículas con morfología esferoidal y algunas con forma acicular que pueden corresponder a la fase desconocida presente en esta muestra; las partículas con forma esferoidal, según la literatura [4,6], pueden corresponder al Mn_3O_4 . Se observa que las partículas tienen un tamaño de aproximadamente 10-12 nm. La figura A.5 (b) corresponde a la muestra después de ser lavada cinco veces sin tratamiento térmico. Como se puede ver, las partículas son esferoidales con presencia de lados agudos y con tamaño nanométrico. En la fotografía A.5 (c) se muestra el sólido y el tratado térmicamente a $600^{\circ}C$ durante 24 horas. En el se evidencia la formación de aglomerados debido a los procesos de transporte de masa que ocurren durante el tratamiento térmico; al ser tan pequeñas las partículas interactúan entre si formando enlaces sólidos o cuellos.

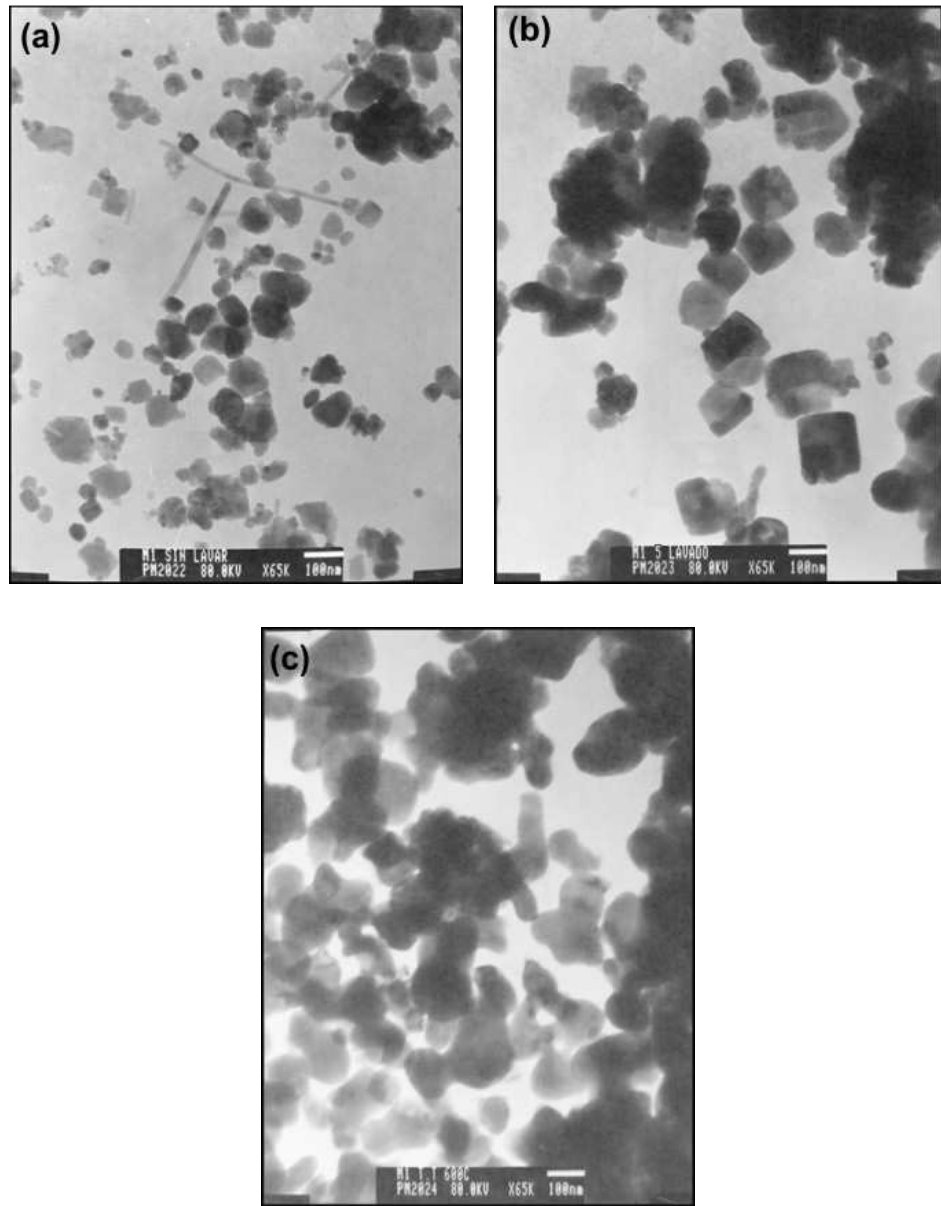


Figura A.5 Fotografías obtenidas con MET para las muestras sólidas: precipitada con NH_4OH (a), lavada cinco veces y sin tratamiento térmico (b) y lavada cinco veces y tratada térmicamente a 600 °C durante 24 horas. (c)

A.2 Conclusiones

Considerando los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

Se obtuvieron óxidos de manganeso nanométrico por el método de precipitación controlada. A partir del análisis de los resultados de las diferentes caracterizaciones se seleccionaron las siguientes condiciones para la obtener el Mn_3O_4 :

La concentración a utilizar, más adecuada sería 0.1M ya que es un parámetro que no influye en el proceso de formación y crecimiento de las partículas; esta molaridad es la conveniente para obtener mayor cantidad del óxido de manganeso de interés. El pH de mezcla debe ser de 10.5, equivalente al de saturación. Para eliminar los cloros, el lavado más eficiente es con etanol 5 veces. Finalmente, para obtener la fase única de Mn_3O_4 no se requieren tratamientos térmicos.

A.3 Referencias

1. Ávila H., “*Síntesis y caracterización de polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co obtenidos a través de los métodos co-precipitación y precursor polimérico*”, Trabajo de grado. Facultad de ciencias naturales y exactas de la educación. Universidad del Cauca. 2003.
2. Montenegro Hernández A., Castro M. S., Rodríguez Páez J. E. “*Efecto del lavado con etilendiamina sobre las propiedades de las nanopartículas de óxido de estaño*” Bol. Soc. Esp. Ceram., 2007. Vol. 46 No.4, p. 177-183.
3. Baes C. F., Mesmer R. E. “*The Hydrolysis of cations*”, New York (EE.UU): John Wiley & Sons INC.,1976. p. 219-224.
4. Zhang Y. C., Qiao T., Hu X. Y., “*Preparation of Mn₃O₄ nanocrystallites by low-temperature solvothermal treatment of γ -MnOOH nanowires*”, Journal of Solid State Chemistry, 2004. Vol. 177, p. 4093–4097.
5. Han Y., Chen F., Zhong Z., Ramesh K., Widjaja E., Chen L., “*Synthesis and characterization of Mn₃O₄ and Mn₂O₃ nanocrystals on SBA-15: Novel combustion catalysts at low reaction temperatures*”, Catalysis Communications, 2006. Vol. 7, p. 739–744.
6. Gibot P., Laffont L., “*Hydrophilic and hydrophobic nano-sized Mn₃O₄ particles*”, J. Solid State Chem.,2007. Vol. 180, p. 695–701.

Anexo B

*Síntesis, procesamiento cerámico y
caracterización eléctrica y
magnética de las
manganitas de Lantano*

Anexo B

Síntesis, procesamiento cerámico y caracterización eléctrica y magnética de las manganitas de Lantano

	Pág
B.1. Síntesis de manganitas de lantano.	160
B.1.1 Proceso de obtención.	160
B.1.2 Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos.	162
B.1.2.1 Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico (ATD/TG).	162
B.1.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR))	163
B.1.2.3 Difracción de rayos X (DRX).	165
B.1.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB).	167
B.2. Procesamiento cerámico de manganitas de Lantano.	169
B.2.1 Obtención de las muestras en verde	169
B.2.2 Sinterización de las muestras prensadas	170
B.2.3 Pruebas de absorción de agua.	170
B.3. Caracterización eléctrica y magnética de la manganita $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenida	172
B.3.1 Aspectos generales del sistema trabajado	172
B.3.2 Caracterización eléctrica de las manganitas de lantano conformadas en este trabajo.	173
B.3.3 Caracterización magnética de las manganitas de lantano.	173

B.4.	Efecto de Magnetorresistencia Gigante.	177
B.5.	Conclusiones.	179
B.6.	Referencias.	181

B.1 Síntesis de manganitas de Lantano

B.1.1 Proceso de obtención de manganitas de Lantano

Con el fin de tener un referente de trabajo, adicional a lo que se encuentra en la literatura, se sintetizó, conformo y caracterizó una muestra de La-Ca-Mn-O, que es el sistema más estudiado.

La obtención de manganitas de lantano dopada con calcio se realizó mediante el método Pechini, siguiendo la metodología utilizada para las manganitas de praseodimio tal como se indicó en la sección 2.2 de este trabajo, El sistema que se analizó fue el $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (L5C5) y los reactivos que se utilizaron para su síntesis fueron los que se indican en la tabla B.1.

Tabla B.1 Reactivos utilizados para la obtención de manganitas de Lantano

PRECURSOR	MARCA	FORMULA	PUREZA (%)
Acetato de Lantano	$\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	Sigma - Aldrich	99,90
Acetato de Calcio	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Carlo Erba	99
Acetato de estroncio	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Sr}$	Aldrich	99.0
Oxido de Manganeso	Mn_3O_4	Sintetizado en el laboratorio	
Acido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Merck	99,50
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Fisher Scientific	99.9
Hidróxido de Amonio	NH_4OH	Baker Analyzed	28.0
Acido Nítrico	HNO_3	Merk	65

Se partió de una mezcla de ácido cítrico y etilenglicol, en una relación de masa 4:1 que se calentó a 70 °C manteniendo el sistema en agitación constante, para favorecer la disolución del ácido cítrico en el polialcohol, obteniéndose un sistema totalmente transparente que se dejó enfriar hasta temperatura ambiente a condiciones normales de presión y humedad.

Simultáneamente, el acetato de lantano ($\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$) y el acetato de calcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) se disolvieron, por separado, en 50 ml de agua acidulada con 0.1

N de ácido nítrico, manteniéndolos en continua agitación (400 r.p.m.). Estas soluciones se adicionaron separadamente a la mezcla de ácido cítrico y etilenglicol, junto con el óxido de manganeso Mn_3O_4 en estado sólido que fue obtenido previamente tal como se indicó en el anexo A de este documento; la mezcla se mantuvo en agitación para garantizar una mezcla uniforme en la misma. Posteriormente se adicionó NH_4OH , a una velocidad de 0.01 ml/seg con el fin de llevar la mezcla hasta un pH básico (Pechini básico), que para el presente caso fue de 9.00, garantizando que no se forme precipitado en el sistema; la solución obtenida se calentó $130\text{ }^\circ\text{C}$, bajo agitación constante, para eliminar el solvente y favorecer las reacciones de poliesterificación. Al final de este proceso se obtuvo una resina de color negro que se calcinó en una estufa a $350\text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas. El sólido resultante denominado “precalcinado”, se maceró utilizando un mortero de ágata. Finalmente, el polvo obtenido se sometió al tratamiento térmico requerido para eliminar la fase orgánica y obtener la fase pura deseada. En la figura B.1 se muestra el diagrama que ilustra el proceso utilizado.

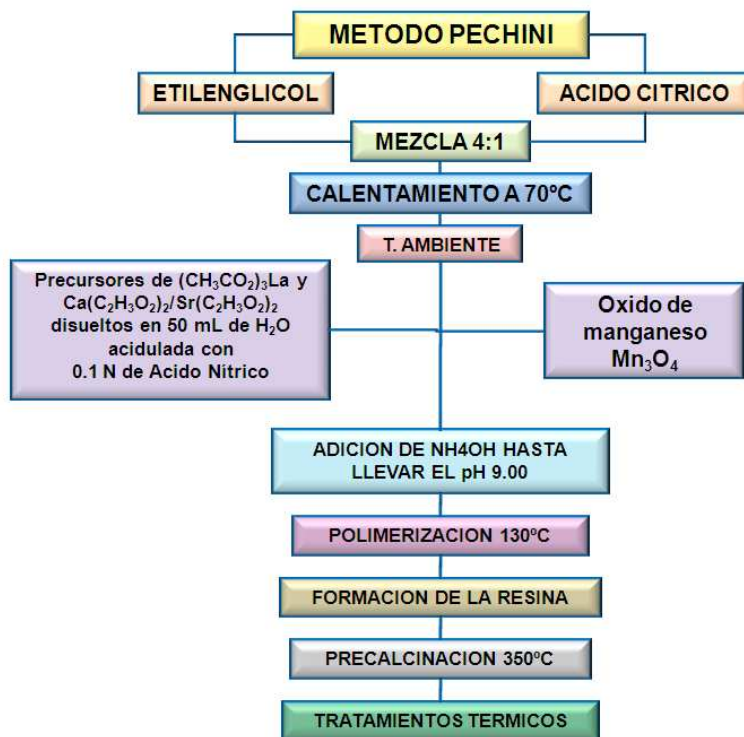


Figura B.1. Etapas del método Pechini para obtener polvos cerámicos de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$

B.1.2 Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos

B.1.2.1 Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico (ATD/TG)

Se realizaron análisis térmicos (ATD/TG) a los polvos sintetizados con el fin de determinar que eventos fisicoquímicos ocurren durante su tratamiento térmico y con base en los resultados elegir el tratamiento térmico adecuado para obtener el óxido mixto de interés. En la figura B.2 se indican las curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra obtenida. Como se observa, hay una gran pérdida de peso que comienza a los $\sim 300^{\circ}\text{C}$ y termina a los 600°C , donde la muestra alcanza un peso constante de aproximadamente un 3% de su valor inicial. A esta gran pérdida de peso está asociado un pico exotérmico ubicado a 350°C en la curva de ATD, figura B.2, y que correspondería a la eliminación de los compuestos orgánicos existentes en la muestra y a la cristalización de los óxidos. La mayor pérdida de masa que se observa en la curva de TG, figura B.2, presenta variación de su pendiente, indicando dos procesos: la formación de un compuesto tipo oxicarbonato, entre ~ 380 y 450°C , y la calcinación completa de la fase orgánica entre 450 y 600°C tal como se ha observado en otros sistemas [1]

De la figura B.2 se puede concluir que el tratamiento térmico a que se debe someter este sistema para obtener el óxido mixto de interés debe ser a 600°C ya que por encima de esta temperatura no se observa ningún evento térmico. Por lo anterior, los polvos cerámicos obtenidos se trataron a 600 , 700 , 800 y 900°C durante 2 horas con el fin de analizar la evolución de las fases presentes y la obtención de la fase pura deseada, es decir el $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

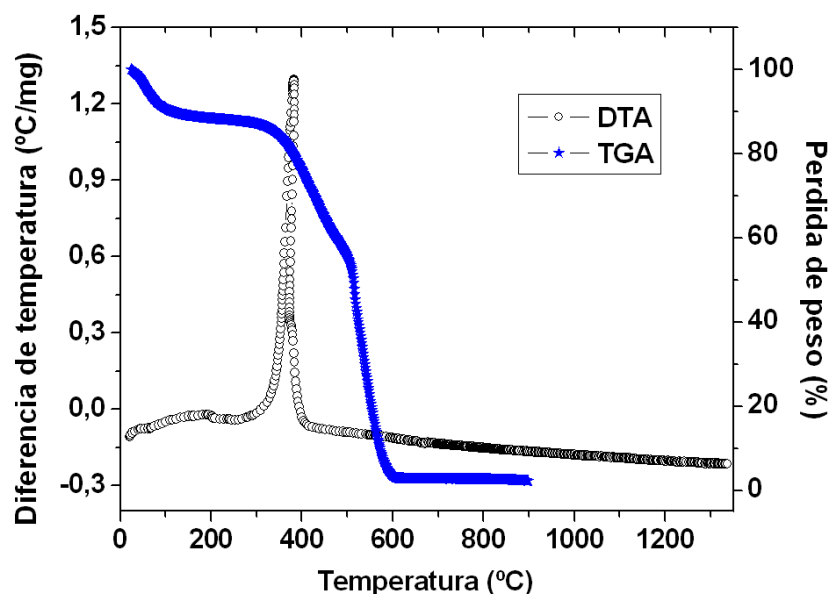


Figura B.2 Curvas de ATD/TG correspondientes a los polvos cerámicos de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenidos por PCH.

B.1.2.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Se usó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) para determinar los grupos funcionales existentes en las fases sólidas que se obtuvieron durante el proceso de síntesis; los espectros muestran en la figura B.3. Después de analizar los espectros, en la tabla B.2 se resume la asignación que se hizo de los grupos funcionales a las bandas presentes.

En los espectros de la figura B.3 se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de calcinación se intensifica la banda en $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$ que pone en evidencia la existencia del Mn^{3+} en coordinación octaédrica. Las bandas entre 550 y 600 cm^{-1} son características de los enlaces Mn-O-Mn [2]. Por otro lado, la banda a 3756 cm^{-1} corresponde a los enlaces de tipo O-H, debidos a la presencia de agua, así como la absorbida por el KBr. La muestra sin tratamiento térmico presenta una banda ancha en 3417 cm^{-1} que puede ser el resultado del

solapamiento de las bandas correspondientes a los grupos funcionales O-H y del NH_4^+ [3], debidos a la presencia de agua en la muestra y a la adición de hidróxido de amonio NH_4OH durante el proceso de síntesis. Las bandas entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a los grupos C-H y C-O [3] pierden intensidad a medida que aumenta la temperatura de calcinación. Un comportamiento similar presenta la banda ubicada a $\sim 1411\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los modos vibracionales del grupo carboxilo $[\text{COO}]^-$, provenientes del ácido cítrico, y la banda a 1072 cm^{-1} asociada al modo vibracional del grupo CH_3 , proveniente del $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$, que a partir del tratamiento a 700°C desaparece al igual que la banda a $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la combinación de enlaces de tipo CO y O-C=O [3].

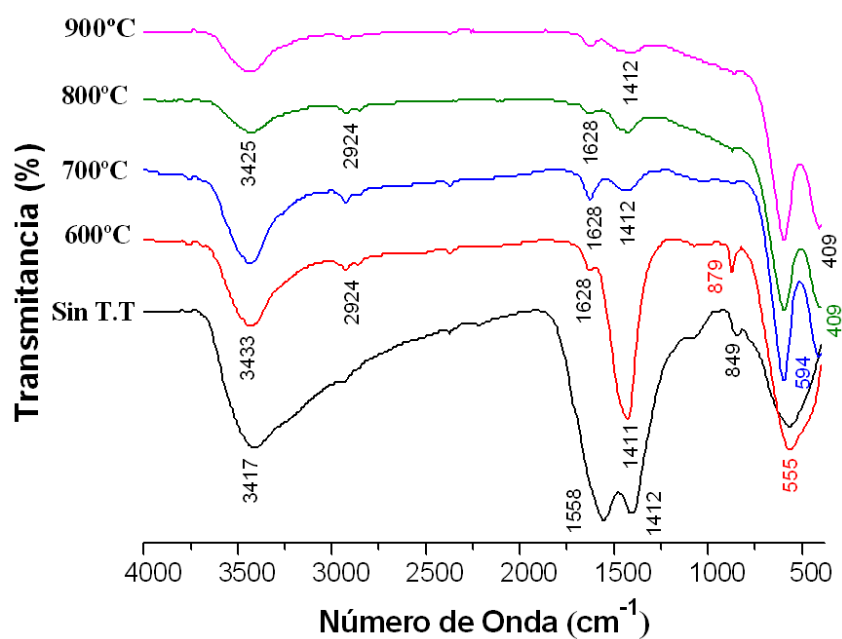


Figura B.3 Espectros de IR de la muestra del sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenida por PCH y sometida a diferentes tratamientos térmicos.

Tabla B.2. Principales bandas presentes en los espectros IR correspondientes a la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenidas por PCH calcinadas a diferentes temperaturas.

Sin T.T	600°C	700°C	800°C	900°C	Grupo funcional
3756	3756	3756	3756	3756	O-H
3417	3433	3440	3425	3425	O-H +NH ₂
2931,2860	2924,2862	2927,2846	2924,2854	2924,2846	(CH ₃)
2376	2376	2376	2376	2376	CO ₂
1558	1628	1628	1628	1626	H-N-H
1412	1427	1427	1427	1412	[COO ⁻]
1065	1072	-----	-----	-----	(CH ₃)
849	879	-----	-----	-----	CO + O-C=O
571	555	594	602	594	Mn-O-Mn
-----	427	417	409	409	Mn ³⁺ en coordinación octaédrica

B.1.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras también fueron caracterizadas con difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos. En la figura B.4 se indican los difractogramas de rayos X obtenidos.

Se observa en la figura B.4 (a) que el polvo obtenido, sin tratamiento térmico, es amorfo, mientras que el tratado a 600°C durante 2 h horas, figura B.4 (b), presenta como única fase cristalina el $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (PDF 89-793).

El refinamiento Rietveld realizado al difractograma de la figura B.4 (b) se muestran en la figura B.5. Según los datos obtenidos del refinamiento, que se muestran en la tabla B.3, la fase cristalina presenta una estructura perovskita con simetría ortorrómbica y grupo espacial $Pnma$, los parámetros de red serían $a=5.4118\text{Å}$, $b=7.6232\text{Å}$, $c=5.4625\text{Å}$, con un tamaño de cristalito de 284.3Å . El valor de la densidad obtenido (5.6714 g/cm^{-3}) coincide con el valor teórico (5.6789 g/cm^{-3}). Los residuos del refinamiento se encuentran dentro del rango permitido para garantizar un óptimo resultado.

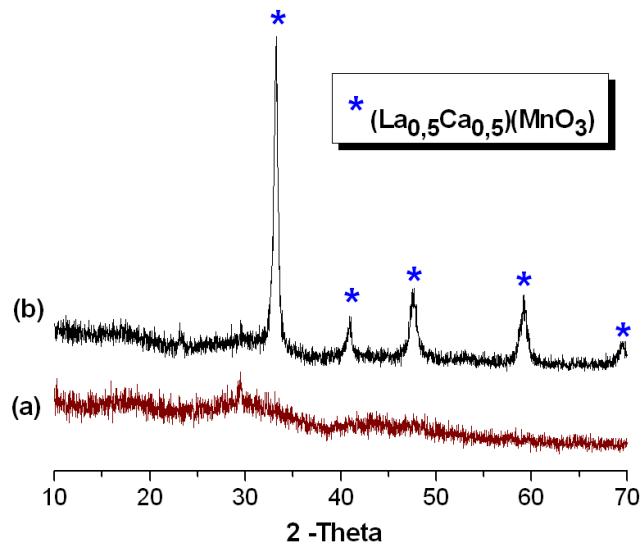


Figura B.4 Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra sólida obtenida por PCH, precalcinada (a) y tratada térmicamente a 600 °C durante dos horas (b).

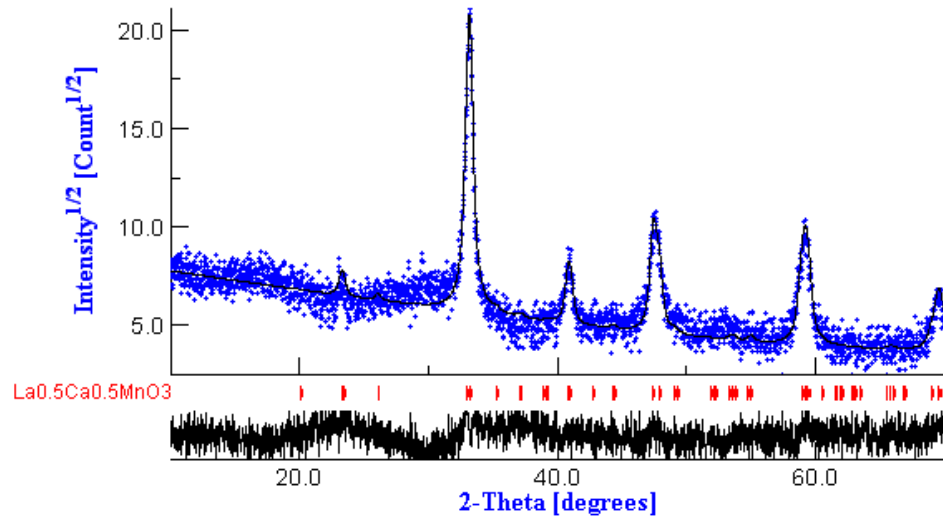


Figura B.5. Refinamiento Rietveld realizado al difractograma de la figura A.4 correspondiente a para la muestra del sistema L5C5, tratada térmicamente a 600°C.

Tabla B.3. Datos extraídos del refinamiento Rietveld para la muestra L5C5.

Residuos del refinamiento	
% Fases	La _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ 100 %
Parámetros de red (Å)	a = 5.4118 b = 7.6232 c = 5.4625
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>
Tamaño de cristalito	284.3 Å
Densidad	5.67142

B.1.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB)

Con el fin de conocer la morfología y el tamaño de partícula de los polvos dopados con calcio sintetizados se realizó microscopia electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB). En la figura B.6 se observa la fotografía obtenida con MET de los polvos tratados a 600°C durante 2 horas. En la micrografía se observan partículas de tamaño nanométrico < 200 nm, con morfología esferoidal.

En la figura B.7 se observan las fotografías obtenidas con MEB, a diferente magnificación. En las fotografías es evidente la formación de aglomerados de apariencia blanda, con un tamaño de 30-50 µm, conformados por partículas primarias de tamaño < a 200 nm, que fácilmente se podrían romper utilizando molienda; la distribución de tamaño de las partículas de los polvos calcinados es muy heterogénea.

Con los resultados obtenidos se puede concluir. En primer lugar, se obtuvieron buenos resultados utilizando por lo que serían los acetatos los precursores más adecuados a utilizar en otros sistemas. A pesar de que el método Pechini requiere de la previa disolución de los precursores, se observó que la adición del óxido de manganeso en estado sólido da buen resultado por lo que se sugiere utilizarlo en esta condición, y no como una sal de manganeso en futuros procesos de síntesis.

Los tratamientos térmicos a los que se sometieron estos sistemas fueron adecuados favoreciendo la eliminación de la fase orgánica y la obtención del óxido de interés. El proceso de síntesis utilizado garantiza la obtención de polvos nanométricos del sistema La-Ca-Mn-O.

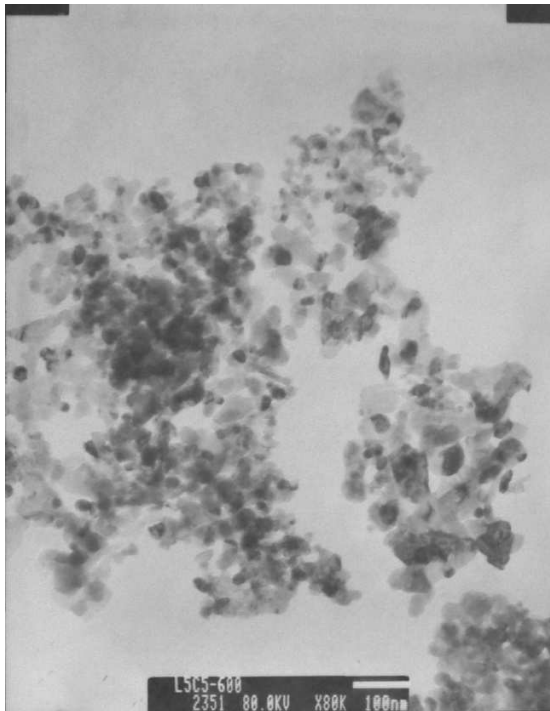


Figura B.6. Fotografía obtenida con MET de los polvos de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenidos por el método Pechini y tratados térmicamente a 600°C durante 2 horas.

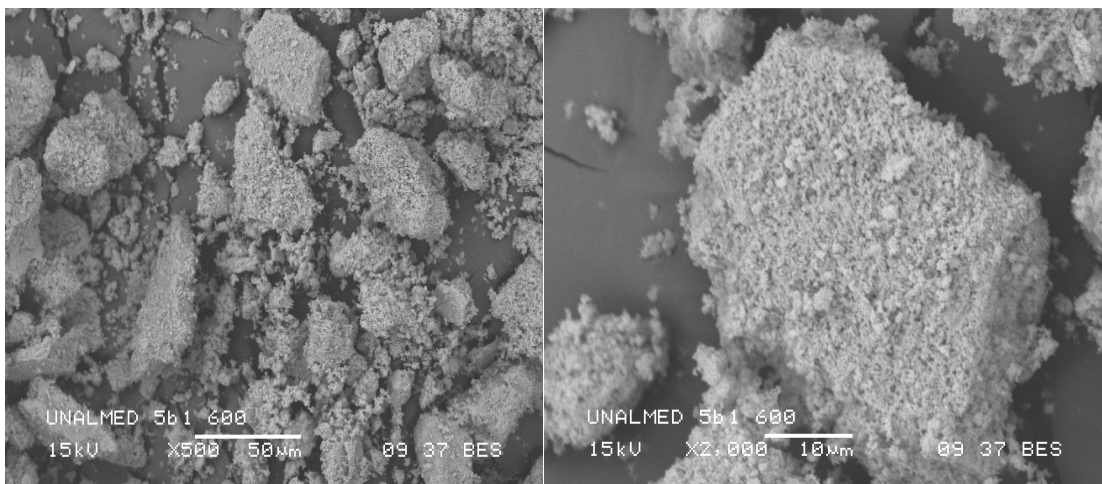


Figura B.7 Fotografías obtenidas con MEB de la muestra del sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ sintetizada por PCH y tratada térmicamente a 600°C durante dos horas.

B.2 Procesamiento Cerámico de las manganitas de Lantano

B.2.1 Obtención de las muestras en verde

Para conformar los polvos cerámicos del sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, obtenidos por Pechini y tratados térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$, se utilizó el prensado uniaxial (sección 3.2.1), empleando para ello una prensa hidráulica marca Carver 4500 L y un troquel metálico de 13 mm de diámetro.

Con el fin de determinar las condiciones para obtener una óptima densidad de la muestra “en verde”, se obtuvieron las curvas que registraban el cambio de la densidad de la pieza con la presión aplicada (curvas de prensado). En la figura B.8 se muestra la curva de prensado para piezas conformadas con los sólidos sintetizados en este trabajo.

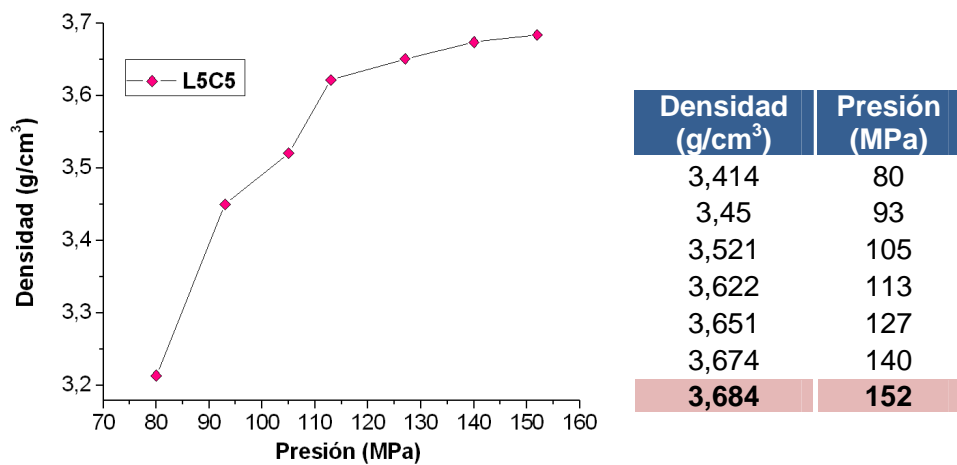


Figura B.8. Curva de densidad en función de la presión aplicada para conformar pastillas con polvos del sistemas L5C5 sintetizados por el método Pechini.

La densidad de las muestras en “verde” se calculó utilizando la ecuación 3.1. Los datos registrados corresponden al promedio de diez medidas consecutivas realizadas a la muestra con un tornillo micrométrico.

La máxima densidad en verde se obtuvo para las pastillas conformadas con polvos del sistema L5C5 a una presión de 152 MPa, que es la máxima presión que se puede aplicar con la prensa utilizada. La densidad creció considerablemente entre las presiones de 80-113 MPa debido, principalmente, al reordenamiento de los granos y a la reducción del espacio ocupado por los poros; a partir de este último valor de presión la variación de la densidad fue pequeña. El mayor valor de la densidad obtenida correspondió al ~ 65% de la densidad teórica (5.679 g/cm^{-3}).

B.2.2 Sinterización de las muestras prensadas

Una vez conformado el material en verde, utilizando la presión de 152 MPa se realizaron curvas de densidad en función de la temperatura de sinterización para determinar la temperatura más adecuada para este proceso. Las piezas conformadas fueron sometidas a tratamientos térmicos entre 850 y 1250 °C, durante una hora para favorecer su densificación. El programa de calentamiento utilizado fue el que se mostro en la figura 3.9. La curva y los datos obtenidos se indican en la figura B.9 y su tabla adjunta. La mayor densidad se obtuvo para una temperatura de 1200°C, valor que corresponde aproximadamente al 73.5% del valor teórico. Es importante mencionar que la temperatura de 1250°C no se consideró porque a esta temperatura la pastilla se deformó y se rompieron sus bordes.

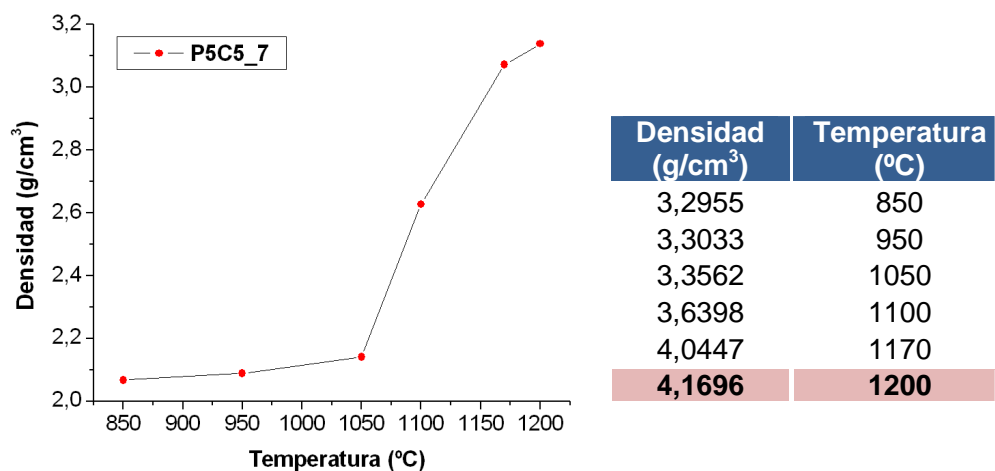


Figura B.9. Curva de densidad en función de la temperatura para pastillas conformadas por polvos del sistema L5C5.

Una vez determinado que 1200°C era la temperatura más adecuada para sinterizar las pastillas conformadas con polvos del sistema L5C5, obtenidos por Pechini y calcinados a 600°C, se obtuvieron las curvas de densidad en función del tiempo a temperatura constante (1200°C). Este procedimiento se realizó para tiempos entre 1 y 2.5 horas. En la figura B.10 se muestran las curvas obtenidas y los datos se presentan en la tabla adjunta a la gráfica.

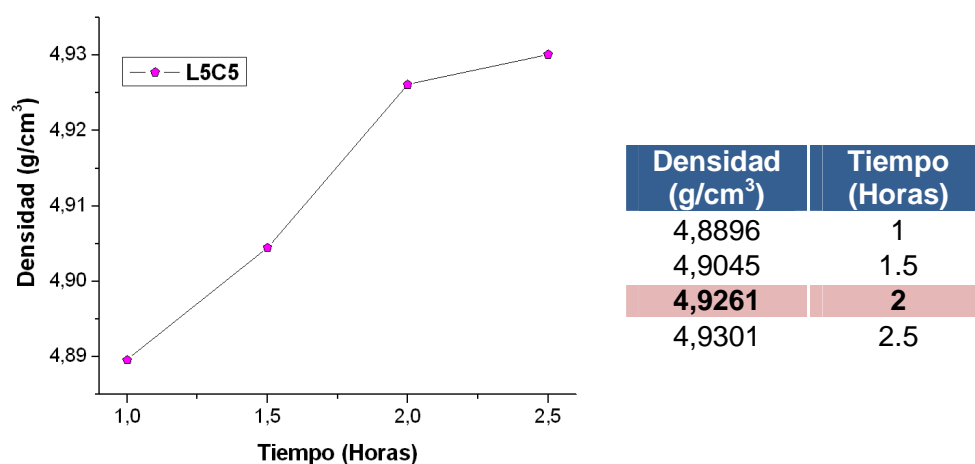


Figura B.10. Curva de densidad en función del tiempo de sinterización a una temperatura de 1200°C para pastillas del sistema L5C5.

Con base en la figura B.10 se pudo determinar que el tiempo de sinterización más apropiado para que las pastillas del sistema L5C5 alcanzaron su máxima densificación fue de 2 horas ya que el valor de densidad obtenido correspondió al 87% del valor teórico. Aunque este valor sigue siendo un porcentaje bajo se puede ver que incrementando el tiempo de sinterización se podrían obtener piezas con mayor densificación.

B.2.3 Pruebas de absorción de agua

Las pastillas sinterizadas a 1200°C durante 2 horas fueron sometidas al ensayo de inmersión en agua para estimar de manera indirecta, a través del porcentaje de absorción de agua la porosidad presente en la muestra. Para ello se registró el valor del peso inicial de la pastilla, luego se sumergió en agua destilada, dejándola allí por 24 horas. Transcurrido este tiempo se sacó la pieza, se secó superficialmente y se volvió a pesar la balanza analítica. Con los valores registrados del peso inicial y final de la pastilla, se aplicó la ecuación 3.2 y se obtuvo que el porcentaje de absorción de agua por la muestra era de aproximadamente 10%. La porosidad de la muestra, puesta en evidencia por la absorción de agua, puede ser debida a que la presión aplicada a la hora de conforma el material en verde era la óptima.

B.3 Caracterización eléctrica y magnética de la manganita $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenida

B.3.1 Aspectos generales del sistema trabajado

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ posee un rico diagrama de fases en el cual paramagnetismo (P), ferromagnetismo (F), antiferromagnetismo (AF) y ordenamiento de carga (CO) están determinados por la temperatura T y el porcentaje de dopaje x [4]. En general, el radio iónico medio y el desorden catiónico juegan papeles

determinantes en las propiedades físicas de las manganitas. El transporte eléctrico está fuertemente correlacionado con las propiedades magnéticas siendo en general tipo semiconductor la fase P, metálica la fase F y aislante la CO. Gracias a esta correlación, las manganitas suelen presentar el fenómeno de magnetorresistencia (MR) negativa [5].

Para $x=0$ el compuesto es un aislante antiferromagnético por debajo de 140 K y la totalidad del manganeso se encuentra como Mn^{+3} . Al aumentar x se introducen huecos e_g por la presencia del Mn^{+4} en el material. La presencia simultánea de Mn^{+3} y Mn^{+4} favorece la conducción a través del mecanismo de doble intercambio (DE) entre estos iones. Por ejemplo, el compuesto con $x=1/2$ presenta una serie de transiciones de fase en función de T , pasando de una fase **P** a una **F**, a la temperatura T_{Curie} , para luego entrar en la fase **CO** en T_{co} , que coincide con la aparición del **AF** ($T_{co}=T_{Neél}$). El ordenamiento de carga está correlacionado con un ordenamiento de los iones Mn^{+3} y Mn^{+4} en la red que puede ser destruido introduciendo desorden sustitucional tanto en el sitio del Mn como en el sitio La/Ca; la aplicación de campos magnéticos moderados también ocasiona una ruptura del ordenamiento de carga [5].

Walha y colaboradores [4] estudiaron el comportamiento magnético en manganitas del sistema $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Ellos encontraron que esta manganita exhibía una transición paramagnética – ferromagnética a $T_c \approx 230K$ seguida de una transición ferromagnética- antiferromagnética, con ordenamiento de carga (AFM-CO) a $T_N \approx 150K$.

B.3.1 Caracterización Eléctrica de las manganitas de lantano conformadas en este trabajo

Las mediciones de resistividad, sin campo magnético aplicado, fueron realizadas entre las temperaturas de 30 y 300 K utilizando el método de las cuatro puntas,

descrito en la sección 4.4.2, en muestras previamente prensadas y sinterizadas bajo los parámetros óptimos que se encontraron en el procesamiento cerámico descrito en el anexo B.

La variación de la resistividad ρ en función de la temperatura para la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ calcinada a 600°C , prensada 152MPa y sinterizada a 1200°C durante dos horas, se presenta en la figura B.11.

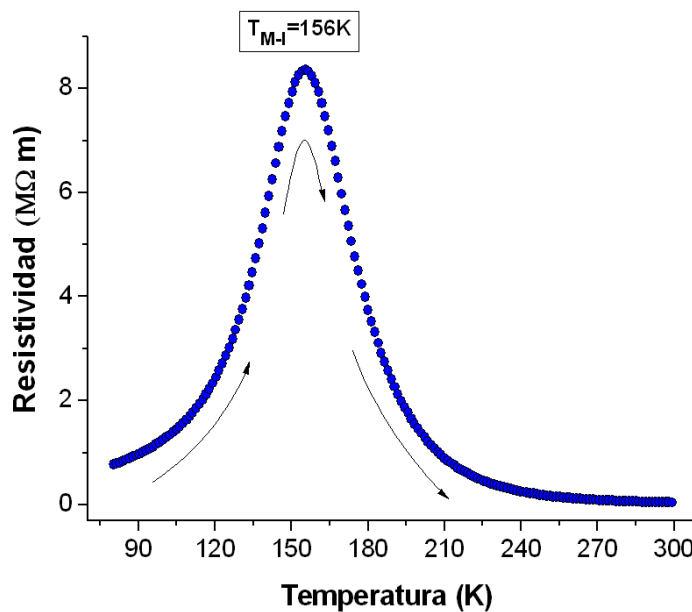


Figura B.11 Curva de resistividad en función de la temperatura, sin campo magnético aplicado, para $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

De la gráfica anterior se observa que para la secuencia de calentamiento de la muestra, indicado por las flechas en la gráfica, la resistividad eléctrica de la misma aumenta a medida que aumenta la temperatura, su comportamiento es típico de un material conductor hasta alcanzar un valor máximo aproximadamente de $8\text{ M}\Omega^*$, a una temperatura $T_{C-I}=156\text{K}$. Por debajo de esta temperatura, la resistividad eléctrica disminuye con el aumento de la temperatura, lo que indica que el material presenta un comportamiento semiconductor.

B.3.3 Caracterización Magnética de las manganitas de lantano

Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron con un susceptómetro, marca Lakeshore 7000 Series, a muestras en polvo del sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenidos por Pechini y calcinados a 600°C . Para ello se utilizó una frecuencia de 20 Hz, y se le aplicó a la muestra un campo AC constante de 800 A/m en el rango de temperatura entre 80 y 300K. Las medidas se realizaron en condiciones de calentamiento, es decir, se aplicó el campo magnético constante a la temperatura de 80 K y se comenzó a medir la susceptibilidad mientras se aumentaba la temperatura.

En la figura B.12 se muestra la curva de susceptibilidad magnética como función de la temperatura, para un campo magnético constante, correspondiente a la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. En la curva se observan dos transiciones magnéticas importantes: la primera, una transición del estado antiferromagnético al ferromagnético a $T_N \approx 160\text{K}$, donde la susceptibilidad aumentó con la temperatura y una segunda transición, a $T_c \approx 230\text{K}$ asociada al cambio de estado ferromagnético-paramagnético, donde la susceptibilidad decreció con el aumento de la temperatura según la ley Curie-Weiss (Ecuación 4.4); para valores de $T > T_c$, la susceptibilidad disminuyó muy lentamente con la temperatura. Las flechas en la grafica indican que los datos se tomaron calentando la muestra.

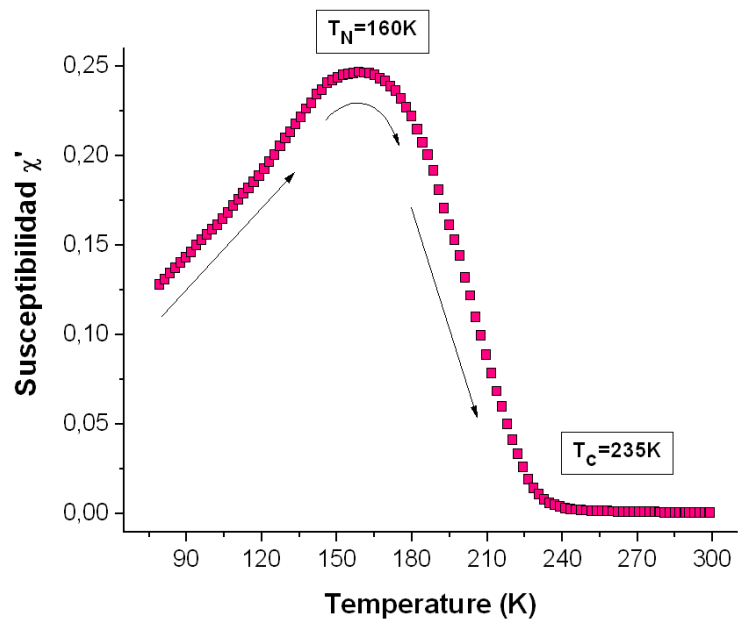


Figura B.12 Curva de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, bajo la aplicación de un campo AC constante de 800 A/m, correspondiente a la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

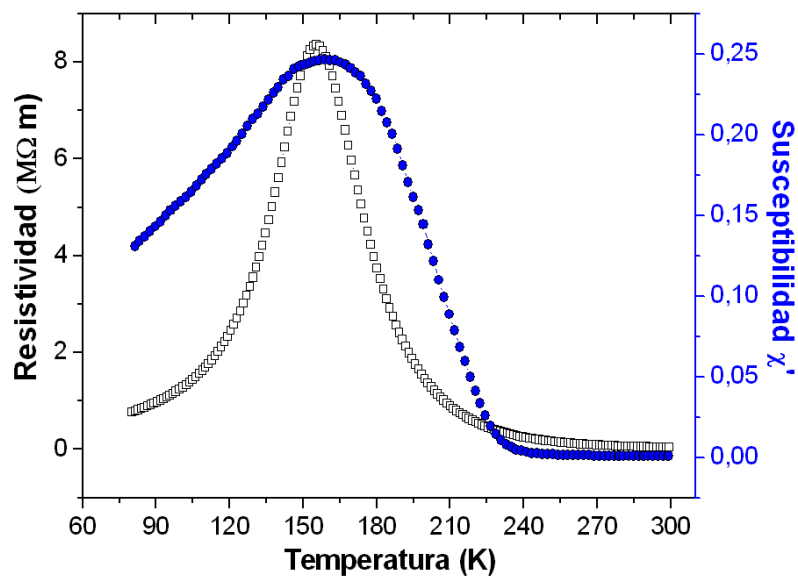


Figura B.13 Superposición de las curvas que ilustran el comportamiento eléctrico y magnético de la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

En la figura B.13 se ilustra la superposición del comportamiento eléctrico y magnético que presenta para la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, en ella se puede apreciar que las temperaturas de transición eléctrica y magnética, indicada por cada curva, coinciden.

B.4 Efecto de Magnetorresistencia Gigante

Los valores de porcentaje de magnetorresistencia para la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ fueron determinados a partir de las curvas de resistencia eléctrica en función del campo magnético obtenidas a una temperatura T constante, utilizando para ello la ecuación 5.1. Las curvas obtenidas para el porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado, a temperaturas constantes de 100, 125, 160 y 250 K, se muestran en la figura B.14. En la tabla adjunta a la gráfica se resumen los resultados obtenidos.

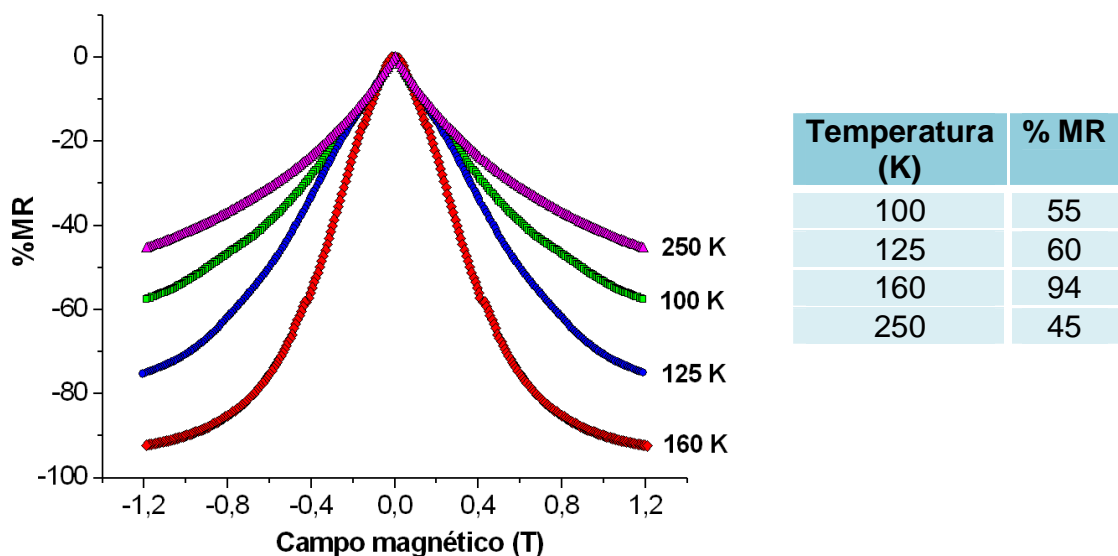


Figura B.14 Curva del porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético correspondiente a la muestra L5C5, obtenidas a las temperaturas de 100, 125, 160 y 250 K.

Como se observa en la figura B.14, la manganita sintetizada presenta un efecto de Magnetorresistencia Gigante, del 94%, a 160 K valor que corresponde a la temperatura de transición conductor-aislante. Para temperaturas por debajo y por encima de 160 K, el porcentaje de magnetorresistencia disminuye a medida que se aleja de la temperatura de transición T_{C-I} : para 250, 125 y 100 K se obtuvieron porcentajes del 45, 60 y el 55%, respectivamente. Se esperaría que para valores de temperatura mayores a 280K el efecto de magnetorresistencia gigante sea muy bajo o casi insignificante, ya que a estas temperaturas el material es paramagnético.

Estudios realizados a manganitas del sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [4,5] indican que es común encontrar porcentajes de magnetorresistencia del 100% para regiones cercanas a la temperatura de transición metal-aislante, resultados que coinciden con los resultados obtenidos en este trabajo.

B.5 Conclusiones

Utilizando el método Pechini se sintetizaron materiales en polvo del sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ con tamaño nanométrico. El control de los parámetros de síntesis permitió obtener polvos cerámicos con características predeterminadas, en tamaño y forma de partícula, garantizando la reproducibilidad del proceso de síntesis. Los resultados de DRX muestran que la fase cristalina deseada, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, se obtiene a temperaturas bajas, 600 °C, en comparación con las reportadas en la literatura [4-6]. Además, el tamaño de cristalito de esta muestra es muy pequeño tal como se concluye de los datos obtenidos del refinamiento Rietveld.

Del estudio sobre procesamiento cerámico realizado a las muestras sintetizadas por el método Pechini, se determinó que los parámetros óptimos de sinterización, para el $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, eran: 152 MPa de presión y un tratamiento térmico a 1200°C durante dos horas. La densidad medida a la muestra sinterizada fue del 87% de la densidad teórica, valor relativamente bajo que se puede deber a que la presión de 152 MPa, no era la más adecuada para garantizar una buena densidad en verde. La prueba de absorción de agua, que mostro un porcentaje de absorción del 10%, aproximadamente, poniendo en evidencia, de forma indirecta, la presencia de porosidad en la muestra.

Las respuestas eléctrica y magnética que presentan las muestras conformadas en este trabajo fueron las que se esperarían para un material con ésta composición; las temperaturas de transición eléctrica y magnética coinciden con las reportadas en la literatura, y se obtuvieron porcentajes de magnetorresistencia cercanos al 100%. Además, se pudo observar que las transiciones antiferromagnética-ferromagnética, en la curva de susceptibilidad magnética, y la transición metal-aislante en la curva de resistividad coinciden en la misma temperatura $T=T_c=T_{c-I}=160\text{K}$, y es a esta temperatura donde se encuentra el máximo de

porcentaje de magnetorresistencia de la muestra. Se esperaría que al optimizar el procesamiento cerámico de la muestra en trabajos futuros se obtengan respuestas eléctricas y magnéticas aún mejores.

B.6 Referencias

1. Duran P., Capel F., Gutierrez D., Tartay I., Bañares M.A., Moure C., “*Metal citrate polymerized complex thermal decomposition leading to the synthesis of BaTiO₃: effects of the precursor structure on the BaTiO₃ formation mechanism*”, J. Mater. Chem., 2001. Vol. 11, p. 1-1.
2. Gibot P., Laffont L., “*Hydrophilic and hydrophobic nano-sized Mn₃O₄ particles*”, J. Solid State Chem., 2007. Vol. 180, p. 695–701.
3. Nakamoto K., “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, 4ta Ed. New York (EE.UU): John Wiley & Sons Inc., 1986.
4. Walha I., Ehrenberg H., Fuess H., Cheikhrouhou A., “*Structure and magnetic properties of lanthanum and calcium-deficient La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ manganites*”. Journal of Alloys and Compounds, 2007. Vol. 433, p. 63–67.
5. Awana V.P.S., Tripathi R., Balamurugan S., Kumara A., Dogra A., Kishan H., “*Thermal hysteresis in electrical transport of charge ordered La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ manganites*”. Journal of Alloys and Compounds, 2009. Vol. 475, p. L13–L16.
6. Zhu J.L., Yu R.C., Li F.Y., Jin C.Q., Zhang Z., “*The structure and properties of the manganate with nominal composition La_{1.0}Ca_{2.0}Mn₂O₇*”. Materials Science and Engineering, 2002. Vol. B95, p. 19-23.

Anexo C

Divulgación de resultados

Anexo C

Divulgación de Resultados

El trabajo de investigación ha sido presentado en diferentes eventos de carácter investigativo:

- ★ **Evento:** IV Congreso internacional de Materiales.
Lugar y Fecha: Pereira, Septiembre 10 - 14 de 2007.
Título: “Efecto de la naturaleza del solvente de lavado durante la obtención de óxido de manganeso nanométrico”. Sandra V. Briceño P, J. E. Rodríguez-Páez.
Modalidad: Póster.

- ★ **Evento:** XLVII Congreso anual de la Sociedad Española de cerámica y vidrio
Lugar y Fecha: Oviedo (España), Noviembre 2008.
Título: Caracterización eléctrica y magnética de manganitas de la forma $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenida por el método Pechini. Sandra V. Briceño, G. Bolaños, J. E. Rodríguez-Páez.
Modalidad: Póster.

- ★ **Evento:** X Congreso Iberoamericano de metalurgia y materiales IBEROMET.
Lugar y Fecha: Cartagena de Indias, Octubre 13 - 17 de 2008.
Título: $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenida por el método Pechini. Sandra V. Briceño, G. Bolaños, J. E. Rodríguez-Páez.
Modalidad: Póster.

Además se presentaron tres artículos en revistas nacionales e internacionales:

- ★ Sandra V. Briceño P, J. E. Rodríguez-Paéz. Efecto de la naturaleza del solvente de lavado en la obtención de óxido de manganeso nanométrico. Revista Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre de 2007.
- ★ Sandra V. Briceño, G. Bolaños, J. E. Rodríguez-Paéz. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenida por el método Pechini. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 469-476
- ★ Sandra V. Briceño, G. Bolaños, J. E. Rodríguez-Paéz. Caracterización eléctrica y magnética de manganitas de la forma $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenida por el método Pechini. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. (EN REVISION).

Anexo D

Trabajos Futuro

Anexo D

Trabajos Futuros

6.1. Obtención de la fase pura del sistema Pr-Sr/Ca-Mn-O

- ★ Realizar los diagramas de fase y observar como se modifica cada uno de estos al trabajar con materia prima sinterizada por rutas químicas.
- ★ Considerar el uso de otros precursores, por ejemplo, oxalato de Praseodimio.

6.2. Optimizar la densificación de las muestras

- ★ Utilizar Presión Isostática para la obtención de las piezas en verde.
- ★ Sinterización – Realizar estudios de sinterabilidad de la materia prima, utilizando dilatometría.

6.3. Estudiar el comportamiento eléctrico de las manganitas de Praseodimio sintetizados por Pechini considerando la conducción mixta que puede presentar.

- ★ Considerar otras aplicaciones de las manganitas de Praseodimio sintetizadas por Pechini, tales como:
 - ★ Conductor mixto
 - ★ Electrodo de pilas de combustión
 - ★ Sensor de gases