

2 quim



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TERMOCROMISMO EN MANGANATOS DE ESTRONCIO Y BARIO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
ERNESTO PICHARDO PEDRERO



DIRECTOR DE TESIS: DR. JESUS L. HEIRAS AGUIRRE.

1998

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

262845





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVANZANDO
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Termocromismo en Manganatos de Estroncio y Bario"

realizado por PICHARDO PEDRERO ERNESTO

con número de cuenta 9052286-4 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. JESUS LEONARDO HEIRAS AGUIRRE

Propietario

M. EN C. RAUL WAYNE GOMEZ GONZALEZ

Propietario

DR. HECTOR OCTAVIO MURRIETA SANCHEZ

Suplente

DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS

Suplente

M. EN C. MARIA ASUNCION CASTELLANOS ROMAN

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

P.A.

Agradecimientos.

Agradezco a:

A mi familia, por el apoyo incondicional que me han brindado siempre.

Al Dr. Jesús L. Heiras A., por la dirección de este trabajo, por su gran apoyo, sus consejos y principalmente por su amistad.

A Faby, por su impulso, consejos y cariño.

A Mónica Gil, por su motivación, gracias a la cual este trabajo logró ser terminado.

A Ana Olivia, por su orientación y apoyo moral.

Al Dr. Hector Murrieta, al M. en C. Raúl W. Gómez G., al Dr. L. Enrique Sansores C., a la M. en C, María A. Castellanos R. por la revisión, opinión y corrección de este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por permitirme hacer uso de sus instalaciones.

A la I.Q. Leticia Baños L., IIM-UNAM, por su ayuda en la obtención de los difractogramas de rayos X.

Al M. en C. José Guzmán M., IIM-UNAM, por su ayuda en la obtención de los patrones de difracción de electrones y de las imágenes topográficas utilizando los microscopios electrónicos, así como por la obtención de los análisis químicos por EDS.

Al Dr. Roberto Escudero D., IIM-UNAM, por su ayuda en la obtención de los diagramas de magnetización.

A la Química Carmen Vázquez R., IIM-UNAM, por su ayuda en la realización de las medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Al Dr. Jesús Siqueiros B., Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM, Ensenada B.C., por la ayuda brindada en la realización de las mediciones de reflectancia y absorbancia, difracción de electrones y elipsometría, así como en la interpretación de los resultados correspondientes y en el análisis de los datos de fotoluminiscencia.

Al M. en C. M. Pérez, Universidad de Sonora en Hermosillo, por su ayuda en la obtención de las medidas de fotoluminiscencia a diferentes temperaturas.

Al M. en C. Raúl W. Gómez G., Fac. de Ciencias, por su ayuda en la obtención de los espectros de infrarrojo a diferentes temperaturas.

A la M. en C. Virginia Fuentes N. por su ayuda para entender la estructura de los compuestos estudiados.

A Sarita, por toda la ayuda dada en la búsqueda de artículos de investigación y de libros en la biblioteca del IIM-UNAM.

Al Ing. Fernando Silvar G. y al Sr. Manuel Saldaña C. por el constante abastecimiento de nitrógeno líquido producido en el licuefactor del IIM-UNAM, a Luis Fernando Pérez, IIM-UNAM, por su ayuda en todo lo relacionado a cómputo así como a los trabajadores del taller del IIM-UNAM por la ayuda prestada al fabricar piezas para poder realizar algunos experimentos.

A mis compañeros del laboratorio de películas delgadas de óxidos cerámicos superconductores, M. en C. Oscar Blanco A., M. en C. Edgar I. Sánchez R, Fís. Rosa E. Díaz S. y Alma R. Heredia V. por su compañía, sugerencias y apoyo dados durante la realización de este trabajo.

ÍNDICE.

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. EL COLOR	3
1.1. Color	3
1.1.1. Concepto de Color	3
1.1.2. Características del Color	5
1.2. Producción y Cambios de Color	6
1.2.1. Causas del Color	6
1.2.2. Diferentes Cambios de Color	18
1.3. Termocromismo	19
1.3.1. Definición de Termocromismo	19
1.3.2. Materiales que Presentan Termocromismo	20
1.3.3. Cambio de Color a Bajas Temperaturas	22
CAPÍTULO 2. MATERIALES CERÁMICOS	23
2.1. Perovskitas	25
2.1.1. Estructura y Propiedades de las Perovskitas	25
2.1.2. Materiales Tipo Perovskita	27
2.2. ¿Qué es un Óxido Cerámico?	28
2.3. Óxidos Cerámicos a Base de Manganeso	28
2.4. Antecedentes del SrMnO_3 y del BaMnO_3	29
2.5. Características Generales de los Manganatos de Sr y de Ba	30
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS CERÁMICOS SrMnO_3 Y BaMnO_3	32
3.1. Reacción en Estado Sólido	32
3.2. Preparación de las Muestras	34
3.3. Prueba de Termocromismo. Enfriamiento con Nitrógeno Líquido	36
3.4. Técnicas Experimentales de Caracterización	37
3.4.1. Transmitancia y Reflectancia Espectrales	37

3.4.2. Fotoluminiscencia	38
3.4.3. Difracción de Rayos X	38
3.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	39
3.4.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	40
3.4.6. Resistencia Eléctrica vs. Temperatura	41
3.4.7. Elipsometría Espectroscópica	42
3.4.8. Susceptibilidad Magnética	43
3.4.9. Espectroscopía Infrarroja	44
3.4.10. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	46
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
4.1. Análisis Óptico de las Propiedades Termocrómicas	47
4.1.1. Reflectancia y Absorbancia Espectrales	48
4.1.2. Fotoluminiscencia	49
4.2. Análisis Estructural	52
4.2.1. Patrón de Difracción de Electrones Utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	52
4.2.2. Patrón de Difracción de Rayos X	56
4.3. Análisis de Superficie	63
4.3.1. Imágenes Topográficas Utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	63
4.3.2. Análisis Químico de la Superficie	64
4.4. Fenómenos de Transporte	66
4.4.1. Medición Resistencia Eléctrica vs. Temperatura	66
4.4.2. Medición de la Función Dieléctrica vs. Temperatura	70
4.4.3. Susceptibilidad Magnética	71
4.5. Otros Análisis	72
4.5.1. Espectroscopía Infrarroja	72
4.5.2. Mediciones de Flujo de Calor por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	74
CONCLUSIONES	76
REFERENCIAS	80

“Cuando puedes medir lo que estás diciendo, y expresarlo en números, tú conoces algo acerca de eso; pero cuando no lo puedes medir, cuando no lo puedes expresar en números, tu conocimiento es de un tipo escaso e insatisfactorio; puede ser el inicio del conocimiento, pero has, escasamente, en tus propios pensamientos, avanzado al estado de la ciencia.”(Lord Kelvin, 1883).

INTRODUCCIÓN

Una de las inquietudes que ha tenido el hombre a lo largo de su existencia ha sido explicar el cómo funcionan y el porqué son así las cosas que lo rodean. Esto lo ha llevado a desarrollar diversas actividades, las que cada vez son mas especializadas, para poder justificar esta inquietud.

Actualmente muchas de estas inquietudes las estudia la ciencia a través de sus diferentes disciplinas o áreas de especialización. Una de estas disciplinas es la Física, la cual trata de explicar muchos de los fenómenos naturales que el hombre ha observado. En el área de los materiales, o mejor dicho, en el área de la Ciencia de los Materiales, la Física ha hecho importantes aportaciones, ya que se ha dedicado a estudiar propiedades estructurales y de comportamiento de los materiales en sus diversas formas.

Muchos de los materiales que el hombre a hecho de manera artificial, es decir, que no se encuentran en la naturaleza, presentan características no sólo insospechadas sino sorprendentes. Un ejemplo de esto es la propiedad peculiar que presentan los materiales cerámicos SrMnO_3 y BaMnO_3 al ser enfriados a bajas temperaturas; la característica que sorprende es que su color cambia.

El fenómeno de cambio de color con temperatura, alentó la inquietud de tratar de encontrar el porqué se da el cambio. Este intento de entender y explicar el fenómeno, es el objetivo principal de este trabajo.

Este fenómeno es muy interesante e inquietante debido a que no es algo que se presente comúnmente en los materiales cerámicos; el fenómeno se observa con mayor frecuencia en otro tipo de materiales, principalmente en polímeros, que tienen características físicas y químicas fundamentalmente distintas a los cerámicos; esto hace que este trabajo sea aún mas interesante.

Para poder cumplir con el objetivo mencionado, el trabajo se organizó de la siguiente manera:

- En el Capítulo 1 se describen las causas que producen color y como puede cambiar.

- En el Capítulo 2 se describe a los materiales cerámicos; que son y que tipo de estructura presentan; además se habla brevemente sobre materiales que tienen estructuras y composiciones semejantes a la de los compuestos aquí estudiados.
- En el Capítulo 3 se habla acerca de la técnica utilizada para sintetizar y sinterizar estos materiales; además se hace una descripción general de las técnicas que se utilizaron para caracterizar los compuestos donde se menciona en que consiste cada una y porqué se usaron.
- En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas y
- Finalmente, en las Conclusiones se hace una descripción del análisis efectuado a los resultados y una interpretación de los mismos en relación a la pregunta de si dan o no información acerca de la causa del cambio de color.

Capítulo 1

El Color

Usualmente el primer contacto que se tiene con un objeto es mediante la vista; la apariencia es muy importante tanto que con un simple primer contacto uno se forma una idea acerca de lo que se tiene enfrente, y se sabe que la primera impresión es muy difícil de cambiar; se dice que no hay una segunda oportunidad para hacer una buena primera impresión. El color, por ser una característica de la apariencia de los objetos, es un aspecto importante de ellos; desde el punto de vista de la ciencia de los materiales es importante, ya que el color de los objetos se debe a las propiedades internas de la materia.

Debemos hablar del color porque es una propiedad, una característica de los objetos y, por tanto, a partir del color se puede obtener información de las características y propiedades internas de la materia. Dado que el objetivo de este trabajo es estudiar al cambio de color que se presenta en los óxidos a base de manganeso cuando se enfrían, se deben conocer diferentes aspectos del color: qué es, qué es lo que lo produce y por qué hay objetos de diferentes colores e incluso transparentes.

1.1. Color

1.1.1. Concepto de Color

Empecemos por examinar a que se refiere uno cuando habla del color. El término *color* es usado para describir al menos tres aspectos sutiles diferentes de una realidad:

- Primero, describe una propiedad física de un objeto, como en: "el pasto *verde*".
- Segundo, describe una característica de los rayos de luz, como en: "el pasto refleja eficientemente *la luz verde (de una o unas longitudes de onda específicas)* mientras absorbe la luz de los otros colores mas o menos completamente".

- Tercero, describe una clase de sensaciones: "es la interpretación que da el cerebro a la manera específica con la cual el ojo percibe selectivamente la luz reflejada por el pasto, lo que da como resultado la *percepción del verde*".

Una definición de color, dada por Dean B. Judd, uno de los pioneros de la ciencia del color, es:

"El color es aquel aspecto de la apariencia de los objetos y luces que depende de la composición espectral de la energía radiante y de la distribución espacial y temporal que tiene la luz que llega a la retina del ojo."^[1]

Esta definición está dada en términos de la luz que llega al ojo proveniente de un objeto, pero la interpretación de ese color depende del observador, por lo que el color va a ser definido dependiendo de "cómo" se está viendo al objeto y de quien lo observa; por tanto la noción de color aunque es aparentemente algo muy sencillo, es en realidad un fenómeno que no es fácil de comprender y que depende del observador.

Hablar del color en los términos coloquiales presenta serias dificultades, ya que ésta manera de definirlo es subjetiva, pues depende tanto del observador como de las condiciones de iluminación*. El ojo humano es extremadamente sensible a la percepción de colores; la sensibilidad del ojo varía grandemente con la longitud de onda de la luz percibida, además, los efectos visuales no solo dependen de la distribución de los coeficientes de la absorción espectral, sino también de la sensibilidad del receptor. En otras palabras, la sensibilidad varía de individuo a individuo; sabemos que hay personas que son mas sensibles a unos colores que a otros e incluso hay personas que pueden ver colores que otras no pueden. Esto se debe no solo a las características físicas del individuo sino también a antecedentes culturales: en algunos casos para un grupo de personas de una misma comunidad hay colores que no "existen", esto es, dos colores diferentes pueden ser para ellos el mismo color. Hay personas que no tiene una visión "normal"^f como son los que tienen daltonismo, además se sabe que la sensibilidad de la vista generalmente disminuye con la edad ^[2].

En asuntos cotidianos se habla del color en los términos anteriores, en donde la precisión en la descripción de un color no es importante, pero cuando se trata de hacer una explicación

* Recuérdese, por ejemplo, el dicho popular que dice: "De noche todos los gatos son pardos".

^f Se escribe "normal" debido a que es muy difícil definir qué es normal. Se considera que un 96% de la población tiene vista "normal", y un 4% tiene vista considerada como "anormal".

detallada de la propiedad física de un objeto como lo es el color, se requiere una definición mas precisa y universal ^[2].

Para la medición del color, se ha desarrollado un aparato llamado Colorímetro, que mide la cantidad de luz que es absorbida o reflejada para cada longitud de onda por la muestra estudiada; con un colorímetro se obtiene el espectro de la luz emitida por el objeto del que se quiere precisar su color; el aparato da una medida de la intensidad de las longitudes de onda principales de la luz de emisión y le asigna un código numérico, que es una medida cuantitativa del color del objeto ^[3]. Esto es posible debido a que cada color está formado por una combinación de diferentes colores puros (se llama colores puros a aquellos que constan de luz de una sola longitud de onda). Entonces, un color puede estar formado por luz de una o varias longitudes de onda diferentes mezcladas, como es el caso del color blanco; se puede tener un número muy grande de combinaciones, es decir, un número, en principio, casi infinito de colores posibles ^[1].

1.1.2. Características del Color

El color es una propiedad física importante de los objetos ya que la vista es una de las principales maneras de percibir a la materia. Lo que hace que un objeto se vea es la luz que refleja mas la que produce. La luz reflejada proviene de alguna fuente de iluminación que puede ser natural como el sol o artificial como una lámpara. Cuando los objetos son iluminados reflejan sólo una parte de la luz que les llega, absorbiendo el resto; en unos casos el color del objeto es producido por la combinación de las longitudes de onda de la luz reflejada y en otros casos es esta combinación mas la luz emitida por el propio cuerpo.

Otra característica que tiene el color es que influye psicológicamente en el observador, ya que éste se forma una primera idea acerca de lo que está viendo y esta primera idea influye definitivamente sobre el trato futuro que se le dará al objeto. Si la primera impresión causó curiosidad sobre el observador, él se va a preocupar en estudiarlo más a fondo para tratar de entender cómo es el objeto; o bien si esa impresión no causó ninguna curiosidad, el objeto difícilmente será estudiado.

La característica mas relevante para este trabajo es el hecho de que el color puede dar información importante sobre las propiedades físicas del objeto observado; su sola apariencia puede dar una idea del tipo de material del que se trata, por ejemplo, si es un material sólido o no, su brillo puede indicar si es metálico o no, etc.; por otro lado, si el color cambia al someter al objeto a algún cambio externo, como a un cambio de presión, de temperatura, del tipo de luz con la que se está iluminando, etc., es indicio de que el material está sufriendo algún cambio en sus propiedades internas, ya sean químicas o físicas.

1.2. Producción y Cambios de Color

El color es una propiedad que se presenta en general en todo lo que se ve, aunque es una propiedad que puede cambiar. El color es producido de diversas maneras y depende de muchos factores como se verá a continuación.

1.2.1. Causas del Color

K Nassau ^[1] propone que el color es producido por 15 causas diferentes, las cuales se pueden clasificar en 5 grupos descritos a continuación de acuerdo a las propiedades o fenómenos físicos que lo producen:

- I.- Color debido a vibraciones y excitaciones simples de los átomos o moléculas.
- II.- Color producido por transiciones energéticas que involucran efectos en el campo de ligadura entre los átomos.
- III.-Color debido a transiciones entre orbitales moleculares.
- IV.-Color debido a transiciones que involucran cambios en las bandas de energía.
- V.- Color producido por efectos propios de la óptica física y de la óptica geométrica como son dispersión, interferencia, etc.

1. Color Producido por Incandescencia. Al elevar la temperatura de un objeto se emite radiación electromagnética en el intervalo de la luz visible; esta luz está compuesta por una o varias longitudes de onda dándole al objeto un color característico. El intervalo de colores producido por la incandescencia va desde negro hasta azul-blanco pasando a través de rojo, naranja, amarillo, verde y blanco. El color de la luz emitida depende de la temperatura que tenga el objeto, esto es, depende de la energía térmica que se le suministre; a mayor energía suministrada, mayor temperatura. Esto se debe a que al suministrarle mas energía aumenta la amplitud de las vibraciones de los átomos que conforman al objeto (también puede aumentar la frecuencia de vibración). Esto es descrito por la fórmula de la radiación de Planck o de la radiación de cuerpo negro (ec. 1.1), que relaciona la densidad espectral de la energía con la frecuencia y con la temperatura ⁽⁴⁾:

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.1)$$

en donde $u(\nu)$ es la densidad de energía, ν es la frecuencia de la vibración, h la constante de Planck, c la velocidad de la luz, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

La ecuación 1.1 nos indica que la densidad de energía aumenta si la frecuencia y la temperatura aumentan; entonces, se tiene que al aumentar la temperatura la luz emitida por el cuerpo va a ser de mayor energía; por la ecuación de Planck para la energía (ec. 1.2)

$$E = h\nu \quad (1.2)$$

va a ser de mayor frecuencia. La longitud de la onda de la luz emitida está relacionada directamente con la frecuencia mediante la relación:

$$\lambda = c/\nu \quad (1.3)$$

indicando que, a mayor frecuencia la luz emitida va a ser de menor longitud de onda, siempre y cuando el haz de luz no cambie de medio. Esta relación nos permite hablar de frecuencia o de longitud de onda como equivalentes, aunque cuando se habla de luz de un color específico se piensa mas frecuentemente en longitud de onda que en frecuencia.

Las ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.3 nos permiten entonces decir que, a mayor temperatura del cuerpo, la luz emitida va a ser de menor longitud de onda y por tanto de mayor energía. El color producido por incandescencia se puede observar en un foco (lámpara incandescente), en una lámpara de arco de carbón, etc.

2. Color Producido por Excitaciones de Gases. Un gas que es excitado al suministrarle energía, puede emitir luz. Esto se debe a que esa energía es absorbida por los electrones de las últimas capas de los átomos que conforman al gas los que son excitados y pasan a un nivel de mayor energía; por el principio de la mínima energía, los electrones regresan a su nivel energético inicial, el cual tiene una configuración energética más estable, de manera que pierden la energía que se les suministró ya sea en forma de calor o emitiendo un fotón. Si emite un fotón, éste va a tener la energía exacta que necesita perder el electrón para regresar a su estado energético inicial siguiendo a la ecuación de Planck para la energía (ec. 1.2):

$$E = h\nu \quad (1.2)$$

Como la frecuencia se relaciona directamente con la energía mediante la ecuación 1.2, el fotón emitido va a tener una frecuencia correspondiente a esa energía. El color de la luz que emite el gas corresponde a la frecuencia (o longitud de onda) de la luz emitida.

El color producido por la excitación de gases se encuentra, por ejemplo, en las lámparas de vapor de mercurio (como las utilizadas en el alumbrado público), en las lámparas de neón, de argón, en algunos láseres como el de Helio-Neón, etc.

3. Color Producido por Vibraciones y Rotaciones. En general se considera al movimiento electrónico en moléculas con núcleos fijos, pero siendo estrictos estos núcleos están en movimiento relativo, el cual puede ser vibracional o rotacional.

Los núcleos de las moléculas se encuentran en un movimiento oscilatorio relativo entre sí, como si estuvieran conectados por resortes. Estas oscilaciones tienen asociados niveles vibracionales de energía, de la forma:

$$E_v = (v + 1/2)h\omega_0 \quad (1.4)$$

donde v es un entero no negativo y ω_0 es la frecuencia natural de vibración de la molécula. Los niveles de energía vibracional se encuentran mucho más cercanos entre sí

que lo que lo están los niveles electrónicos, por lo que estos niveles se encuentran entre cada uno de los niveles electrónicos como si fueran subniveles de los mismos.

El movimiento el de rotación es aquel que presenta la molécula con respecto a su centro de masa. La energía asociada a estas rotaciones está cuantizada, dado que depende del momento angular de la molécula, siendo de la forma:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} \lambda(\lambda + 1) \quad (1.5)$$

donde I es el momento de inercia con respecto al eje perpendicular de giro de la molécula y λ es el número cuántico de momento angular de la molécula. La energía de rotación es mucho menor que la energía cinética de traslación (del orden de kT), por lo que a temperatura ambiente hay muchas moléculas en estados rotacionales excitados. La separación de los niveles de rotación es mucho menor que la de los de vibración, por lo que estos niveles se encuentran entre los niveles vibracionales.

Al tener la molécula mas estados de energía disponibles, los electrones pueden ocupar mas estados que los que podrían ocupar si se tuviesen a los átomos aislados o si las moléculas no se movieran, ocasionando entonces que puedan realizarse transiciones entre estos nuevos estados. Usualmente la combinación de las transiciones entre estos tres tipos de estados, los vibracionales, los rotacionales y los electrónicos, hace que se produzca algún color al poder la molécula absorber luz con alguna energía que de tener sólo los niveles electrónicos sería imposible.

Usualmente se produce color si la molécula está vibrando y rotando como en el caso del yodo, del bromo y del cloro gaseosos. También estas vibraciones y rotaciones producen el color azul de las flamas de gas y algunos de los colores de la atmósfera. Hay casos en los que el color es producido únicamente por vibración de las moléculas, situación poco usual, como es en el caso del azul del agua y del hielo en grandes cantidades. La molécula del agua aislada es incolora debido a que los modos de vibración de la molécula, que son tres, tienen asociada una frecuencia que está en el infrarrojo; cuando la molécula está rodeada por otras formando un volumen grande, cada átomo de hidrógeno de la molécula forma un enlace con el átomo de oxígeno de otra molécula, además del enlace que ya tenía con el oxígeno de la molécula a la que pertenece; estos enlaces del hidrógeno crean un entrecruzamiento entre dos moléculas de agua, creando un reforzamiento del enlace con respecto al de la molécula aislada. Esto produce un espectro de absorción complejo, consistente en una serie de bandas estrechas y fuertes en

el infrarrojo, las cuales se vuelven débiles conforme se acercan al visible, quedando un número significativo de bandas de absorción en el rojo, que tienen como complemento al azul, que es el color del agua y del hielo en grandes volúmenes, como se aprecia en algunas albercas que tienen el fondo blanco, en los lagos que tienen el fondo de arena muy clara, en los glaciares, en los témpanos grandes y en los icebergs.

Grupo II

Color Producido por Transiciones que Involucran Efectos del Campo de Ligadura entre los Átomos

4. Color Causado por Compuestos que Contienen Metales de Transición. Hay compuestos que son incoloros como el cloruro de sodio, el diamante y el corundum (Al_2O_3 , cristalino). Son incoloros debido a que la última capa electrónica de sus átomos está totalmente llena (todos los electrones están apareados); el hecho de estar totalmente llena implica que para sacar a un electrón del nivel en el que se encuentra se le tiene que suministrar mucha energía; si se ilumina el material con luz visible, los fotones que llegan al material no poseen suficiente energía para excitar a los electrones debido a que la energía de los mismos es menor que la necesaria para sacar al electrón de su estado inicial; esto ocasiona que la luz atraviese al material sin que haya interacción con él.

La producción del color en estos compuestos inorgánicos se logra cuando se le agregan al material iones metálicos que sustituyen a alguno de los átomos del compuesto, siempre y cuando el tamaño de ambos sea semejante para no producir distorsiones apreciables en la red. Estos iones metálicos tienen electrones no apareados en el orbital d o en el f , con lo que al entrar en la red van a quedar electrones no apareados en alguno de los orbitales creando estados accesibles diferentes a los ya existentes, disminuyendo la brecha de energía del material con lo que puede absorber luz visible, ya que los fotones de la luz visible tienen una energía necesaria para excitar a los electrones no apareados. El nivel al que pueden pasar es controlado por el número, la simetría y la fuerza del campo de los enlaces. Los colores producidos son relativamente débiles debido a que las transiciones involucradas al no ser permitidas por las reglas de selección son indirectas. Cambios pequeños en los enlaces pueden producir cambios apreciables en el color, como

ocurre en la turquesa, en algunos pigmentos, en algunos tipos de fluorescencia y en algunos láseres. En materiales como el rubí y la esmeralda, una pequeña cantidad de éstas impurezas produce el color; en estos materiales la impureza es cromo que sustituye a algunos átomos de aluminio en ambos compuestos. El ion de cromo que sustituye al aluminio tiene una configuración electrónica $3d^3$ a diferencia del aluminio que es $3p$, lo que ocasiona que los tres electrones de la capa $3d$ queden no apareados en el compuesto, ocasionando que puedan ser fácilmente excitados pasando a otro nivel de energía al absorber luz el material.

Los compuestos en los que el metal de transición está en gran cantidad, alrededor del 40% siendo un elemento esencial, se dice que está coloreado a si mismo o coloreado idiocromáticamente. Si la cantidad del metal de transición es muy pequeña, alrededor del 1%, éste entra como impureza, con lo que el material está coloreado alocromáticamente.

Grupo III

Color Debido a Transiciones entre Orbitales Moleculares

5. Color en Compuestos Orgánicos. Las moléculas orgánicas grandes y muy complicadas pueden absorber luz si tienen enlaces que dejen libres a algunos electrones, esto es, que tengan orbitales semillenos como ocurre en los compuestos orgánicos que tienen metales de transición. También pueden absorber luz si tienen un sistema conjugado de enlaces simples y dobles alternados que tengan acoplados un electrón donador y grupos aceptores, en donde la luz es absorbida excitando a los electrones a subir a los niveles de energía que involucran a los orbitales moleculares. Esto cubre a la mayoría de los colores biológicos, incluyendo las coloraciones de los animales y vegetales, así como los colorantes naturales y sintéticos, como es el tinte azul índigo que se conoce desde hace más de 4000 años, utilizado por los egipcios para colorear a las momias, y es el mismo que se utiliza actualmente para colorear a la mezclilla, el colorante rojo que es usado desde los aztecas obtenido de las cochinillas o el color azul utilizado por los Mayas^[5]el que actualmente sigue estando muy presente en sus construcciones.

Los tintes orgánicos son usados para fabricar láseres que se pueden sintonizar en una banda muy amplia de frecuencias de emisión debido a que presentan una banda ancha de fluorescencia que cubre una parte significativa del espectro visible. La fluorescencia se debe a que absorben luz y emiten en una longitud de onda menor debido a decaimientos indirectos.

6. Color Producido por Transferencia de Carga. En este caso la producción del color se debe a que se produce la transferencia de un electrón entre dos iones de metales de transición de valencia variable que forman parte del compuesto, produciendo un cambio temporal en la valencia de ambos iones; la transferencia de carga produce absorciones excepcionalmente intensas de luz ya. Los colores producidos son generalmente café, azul oscuro o negro debido a la transferencia de carga de intervalencia. El zafiro azul es un ejemplo donde el color es producido por la transferencia de carga de intervalencia, ya que si tenemos un cristal de corundum (Al_2O_3), que es incoloro, para que presente el color azul característico del zafiro se le tiene que agregar una pequeña cantidad de titanio y de hierro, que son los metales de transición que producen el nuevo color ya que entre ellos ocurre la transferencia de carga; ésta es una transferencia de carga heteronuclear. Puede producirse también una transferencia de carga homonuclear, que es cuando la transferencia ocurre entre dos átomos de un mismo metal de transición en diferentes estados de valencia; un ejemplo es cuando ocurre la transferencia entre Fe^{2+} y Fe^{3+} en la magnetita. Otra forma de presentar nuevas coloraciones es cuando se tiene la transferencia entre anión-anión o cualquier donador y aceptor de electrones, como es en los cromatos, los permanganatos, el lapis lázuli, etc.

Grupo IV

Color Debido a Transiciones que Involucran Cambios en las Bandas de Energía

7. Color en Metales. Cuando se piensa en un metal, dos propiedades vienen inmediatamente a la mente: la apariencia metálica (lustre metálico y alta reflectividad) y la alta conductividad eléctrica que disminuye al aumentar la temperatura.

La alta conductividad térmica y eléctrica, así como la alta reflectividad en los metales se deben al hecho de que existen estados electrónicos vacíos en la banda de energía esencialmente a cualquier energía por encima del nivel de Fermi. Al incidir luz sobre la superficie de un metal ésta es altamente absorbida porque tiene energía suficiente para excitar a los electrones y producir corrientes eléctricas en la superficie del metal; dichas corrientes circulan de manera aleatoria por lo que la corriente total es cero además de que decaen inmediatamente reemitiendo la luz fuera del metal, ocasionando que el metal presente una alta reflectividad produciéndole el color metálico. El color varía de un metal a otro debido a que cada metal tiene un índice de refracción complejo (N) diferente por tener un coeficiente de absorción ($n\kappa$) distinto (ec. 1.6):

$$N = n(1 + i\kappa) \quad (1.6)$$

donde n es el índice de refracción real que es el más conocido principalmente por la óptica. La reflectividad porcentual del material, que depende del coeficiente de absorción, está dada por (ec. 1.7):

$$R = 100 \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (1.7)$$

8. Color en Semiconductores Puros. Hay materiales como el silicio, el permanganato de potasio y el yodo sólido, entre otros, que tienen apariencia metálica pero que no son metales, los cuales presentan una conductividad que no disminuye al aumentar la temperatura. Esta apariencia metálica se debe a que estos materiales tienen, al igual que los metales, una alta reflectividad (ec. 1.7) al tener superficies altamente absorbentes de la luz, o sea, tienen una κ grande. Aquí se incluyen aquellos que muchos creen que son metales como el grafito y la pirita (el oro de los tontos).

En otros materiales que son aislantes y semiconductores, el color se debe a que existe una brecha en la estructura de bandas entre la banda de valencia completamente llena y la de conducción completamente vacía, de manera que al llegar luz al material son excitados los electrones de la banda de valencia pasando a la de conducción. El color del material depende del tamaño de la brecha ya que si ésta es de mayor energía que la de los fotones de la luz visible, los electrones no van a ser excitados por lo que la luz atraviesa el material sin interactuar con él, como ocurre con el diamante; si la brecha es muy pequeña, i.e. de menor energía que la de los fotones de la luz, toda la luz es

absorbida y el material se ve negro. La secuencia de colores va desde negro hasta incoloro pasando por rojo, naranja y amarillo; es negro si la brecha es menor a 1.6 eV como ocurre en la mayoría de los semiconductores e incoloro si es mayor de 3.0 eV ya que la luz roja corresponde a 1.6 eV y el violeta a 3.0 eV. Si la brecha es de un tamaño intermedio, el color está dado precisamente por la luz que fue absorbida, ya que se ve del color de la luz que logró atravesar al material.

9. Color en Semiconductores Envenenados o Activados. En este caso, el mecanismo por el cual se produce el color es el mismo que en los semiconductores puros, sólo que al agregarle impurezas que sustituyan a algunos átomos en la red cristalina se producen estados accesibles en la brecha energética, por lo que puede haber transiciones no permitidas en el material puro que involucran menor energía, dependiendo de la impureza que se le agregue; estos nuevos estados producen que haya absorción de luz de longitud de onda que era imposible ocurriera en el material sin contaminantes. Un ejemplo de estos materiales es el diamante con impurezas de nitrógeno y de boro, ocasionando que el color de éste sea otro y no incoloro.

10. Centros de Color. Los centros de color se forman por la presencia de cargas positivas y negativas puntuales en la red cristalina del material de tal forma que la carga total del material es cero. Estas concentraciones de carga se deben a la presencia de defectos dentro del cristal, ya sea por el desplazamiento de iones fuera de su posición de equilibrio ocupando sitios intersticiales con la respectiva creación de vacancias o por la sustitución de algún átomo de la red por otro con menos electrones en su capa externa y un ion positivo extra para conservar la neutralidad eléctrica de todo el cristal. Estas variaciones locales de la carga crean nuevos estados de energía accesibles para los electrones, los cuales al ser excitados ya sea por la intensa radiación solar por periodos largos de tiempo o por radiación ultravioleta o rayos gamma van a ocupar esos nuevos estados. Si el material con las variaciones locales de carga no es radiado se muestra incoloro o con el color propio del material puro y sin defectos. Al radiarse los electrones son excitados ocupando estos nuevos estados con lo que pueden absorber luz visible, creando al centro de color. Un ejemplo de esto es el cristal de cuarzo (SiO_2) al que se le sustituye un átomo de silicio (Si^{4+}) por uno de aluminio (Al^{3+}) e hidrógeno (H^+) para conservar la neutralidad. Al estar el aluminio ocupando el lugar de silicio el átomo de oxígeno vecino a él va a poder perder un electrón debido a que no está apareado por la

presencia del aluminio, el cual va a emigrar hasta el hidrógeno ionizado. Esto produce que el oxígeno quede con una carga menor quedando estados desocupados los cuales *absorben luz*.

Un ejemplo de los centros de color se ve en el vidrio antiguo que estuvo sometido a la intensa luz solar de los desiertos por periodos muy largos de tiempo, ocasionando que adquirieran un tono púrpura. Los centros de color desaparecen si el material es sometido a alta temperatura; los electrones que quedaron atrapados en un estado excitado regresan a su estado inicial que es de menor energía. Algunos centros de color actúan de manera inversa, i.e., son formados en la oscuridad como puede ser por el sometimiento del material a cambios externos intensos como son presión o temperatura y desaparecen con la presencia de luz muy intensa. La coloración producida por los centros de color tiene una apariencia similar a la producida en los materiales que tienen metales de transición en donde no existe la formación de las concentraciones de electrones.

Grupo V

Color Producido por Efectos Propios de la Óptica Física y Geométrica

11. Color Producido por Refracción Dispersiva y por Polarización. La refracción dispersiva o simplemente dispersión se refiere al cambio en la trayectoria que sufre un haz de luz de varias longitudes de onda al entrar a un medio diferente del que se encuentra. El índice de refracción de un material depende de la longitud de onda de la luz incidente, demostrado por Newton cuando hizo pasar un rayo de luz blanca por un prisma y ésta se descompuso en rayos de todos los colores. El color generado por dispersión se logra al hacer pasar un haz de luz por prismas, lentes, piedras preciosas pulidas, etc. para producir colores como el del “rubí de fuego”, por las gotas de agua dispersas en la atmósfera para producir el arcoiris, por el hielo para producir halos y arcos y en la atmósfera para producir el rayo verde¹⁶.

¹⁶ El rayo verde es un fenómeno atmosférico que se produce al atardecer, debido a que conforme el sol va desapareciendo en el horizonte, la atmósfera actúa como lente haciendo que la luz del sol se descomponga en los diferentes colores ya que conforme el sol va desapareciendo en el horizonte el ángulo de incidencia de la luz en la atmósfera va cambiando dándole al cielo distintas coloraciones. El rayo verde es muy interesante y hermoso debido a que sólo se ve durante un instante en cada atardecer y muy poca gente lo ha visto. La mayoría de los que lo han visto son alpinistas.

Dado que la luz es una onda electromagnética, es una onda transversal; las direcciones de vibración de los vectores eléctrico y magnético son perpendiculares a la dirección de propagación, en vez de ser paralelos a ella, como ocurre en las ondas longitudinales. La luz polarizada es aquella en la que el vector de propagación y el vector del campo eléctrico forman un plano llamado el plano de vibración, esto es, el vector del campo eléctrico está orientado en una sola dirección. La luz polarizada crea color al involucrar interferencia debido a que esta luz es reflejada de manera diferente por algunos cuerpos, viéndose con un nuevo color.

12. Color Producido por Dispersión y Efectos no Lineales. La dispersión se refiere al hecho de que los rayos de luz que inciden sobre un material transparente no van a seguir todos la misma trayectoria debido a que las moléculas del material los desvían a diferentes ángulos. Hay dos tipos de dispersión: (1) las que conservan la longitud de onda del haz inicial en los haces dispersados, como son la dispersión de Rayleigh, la de Mie y la de Tyndall y (2) en la que los haces dispersados cambian de longitud de onda como ocurre en la dispersión Raman. La dispersión de Rayleigh es aquella en la que la intensidad del haz difractado varía como el inverso de la longitud de onda a la cuarta potencia y generalmente se conoce como la dispersión azul, dado que el haz dispersado tiene un color predominante azul. Ejemplos de la dispersión de Rayleigh se ve en el color azul intenso de los ojos de algunos niños, en el color azul del cielo, en el rojo del atardecer y en una gran variedad de colores de algunas partes de animales que son azules, verdes y púrpuras como los ojos y el caparazón de insectos. La dispersión de Mie ocurre cuando las partículas dispersoras son del mismo tamaño o ligeramente mayores que la longitud de onda del haz incidente, lo que da generalmente luz blanca, aunque a veces da color azul, como ocurre en el poco usual color azul de la luna. La dispersión de Tyndall es la que se produce cuando se tienen partículas mas pequeñas que la longitud de onda del haz incidente, con lo que la dispersión varía fuertemente con la longitud de onda, siendo el azul el mas dispersado y el rojo el menos dispersado; un ejemplo de esta dispersión se da cuando al iluminar un vaso con leche muy diluida con luz blanca producida con una lámpara de destello (flash) se observa que la luz que sale en la misma dirección que la incidente es de color rojiza, mientras que la que sale perpendicular a la incidente es azulosa.

Cuando la dispersión involucra efectos no lineales produciendo la dispersión inelástica, la luz dispersada es diferente de la inicial, ya que al cambiar su energía se pueden

producir cambios en la longitud de onda, como ocurre en la dispersión Raman; incluso se puede producir un duplicamiento en la frecuencia de la onda o la generación de un subarmónico como ocurre en algunos minerales como el $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, el cual si es iluminado con luz de 1060 nm de un láser de niobio produce una luz de color verde de 530 nm.

13. Color Producido por Interferencia. Si dos haces de luz coherente de la misma longitud de onda se superponen, interfieren entre si; la interferencia es constructiva si al superponerse las amplitudes de ambos haces se suman por estar en fase produciendo un patrón luminoso de luz; de manera similar, la interferencia es destructiva si las fases de ambos haces están a 90° entre si, restándose las amplitudes produciendo un patrón oscuro. Si la superposición es de dos haces monocromáticos de diferente longitud de onda, la interferencia produce franjas oscuras y luminosas dependiendo de la fase y la frecuencia de ambos haces. Si los dos haces son de luz blanca, la interferencia produce las series de color de Newton, las cuales se ven como una sucesión de órdenes de colores. Estas sucesiones de colores se observan en una película delgada de jabón o en una fina capa de aceite sobre agua, dándoles colores característicos dependiendo del espesor de la película de jabón o del aceite.

La interferencia es usada para obtener mediciones de precisión en interferómetros, para reflexión y transmisión de color en filtros de interferencia, en recubrimientos antirreflejantes y en el análisis fotoelástico de los esfuerzos. La interferencia produce también el color tornasolado en los vidrios viejos y el color en un gran número de películas delgadas de estructuras biológicas como son los capullos de la mariposas y sus alas, los colores de los cuerpos de los escarabajos, etc.

14. Color Producido por Difracción. El término difracción es usado para describir el comportamiento de la luz cuando tiene una propagación rectilínea e interactúa con algún objeto; el borde del objeto hace que el frente de onda de la luz sea interrumpido ocasionando que la luz se curve alrededor del borde produciendo un patrón de difracción; el patrón formado no es más que la interferencia producida por el mismo haz al girar en torno del borde, ya que cada haz de luz recorre una distancia diferente. Esta interferencia es la que produce el cambio de color si el haz de luz que se difractó era blanco. Se debe notar que la interferencia en todos los variados fenómenos en los que

existe no involucra necesariamente a la difracción, mientras que la difracción involucra necesariamente a la interferencia. Como ejemplos se tiene que la difracción resulta en franjas de color alrededor y dentro de las sombras de objetos pequeños, en la aureola boreal, en las nubes tomasoladas y sobre todo cuando se tienen muchas partículas pequeñas como es en las nubes y en la niebla; el ópalo tiene rejillas de difracción producidas por su estructura, las que producen su juego de color. Algunos animales tienen en la superficie rejillas de difracción y otros tienen capas de rejillas de colesterol que producen sus colores tomasolados.

La difracción es muy usada en espectroscopía, en donde las rejillas de difracción son usadas para generar un espectro *normal*, esto es, el espectro con los colores del arcoiris.

1.2.2. Diferentes Cambios de Color

Como ya se describió anteriormente, hay diversas formas de producir color; entre dichas maneras están las que crean al color debido al cambio de propiedades físicas como es en un cambio en los niveles de energía de los electrones de los átomos que conforman a dicho material, al darle o quitarle energía. Los mecanismos para cambiar los niveles de energía accesibles pueden lograrse al agregar o quitar al material impurezas, al irradiarlo con luz, al calentarlo, al enfriarlo, al someterlo a una presión externa, etc.

También se puede producir color en los objetos al cambiar sus propiedades superficiales, como al pulirlo, esmerilarlo, rayarlo, recubrirlo con algún material transparente, con lo que se cambian sus propiedades ópticas de reflexión, refracción, difracción, etc.

En este trabajo nos enfocaremos en el cambio de color producido por un cambio en la temperatura, específicamente, por enfriamiento, dado que es el fenómeno que presentan los materiales en estudio además de la descripción general de los mismos.

1.3. Termocromismo

1.3.1. Definición de Termocromismo

El termocromismo se define como “El cambio de color producido por un cambio en la temperatura del material”, al calentarlo o al enfriarlo.

Lo primero que se puede pensar acerca de una posible causa del termocromismo es que cuando se cambia la temperatura de un material se puede producir un cambio en la distancia interatómica por dilataciones o contracciones de la red modificándose las constantes de red, como ocurre en el compuesto formado por 10% de Cr_2O_3 y 90% de Al_2O_3 , que de rojo pasa a gris a 400°C y a verde a una temperatura un poco mayor que esa. Si se calienta a una temperatura mucho mayor, el material, por incandescencia, va a emitir luz roja.

El hecho de que cambien las constantes de red al cambiar la temperatura no es la única causa del termocromismo ya que uno puede pensar que entonces el color de los materiales cambiaría siempre que se tuviera un cambio en la temperatura, pero esto no ocurre.

El termocromismo puede ser reversible o irreversible. Es reversible cuando al cambiar la temperatura de T_1 a T_2 el color del material cambia de C_1 a C_2 y al regresarlo a T_1 el color regresa a C_1 . El termocromismo irreversible es el que se presenta cuando al someter una muestra a un cambio de temperatura presenta un cambio de color pero al regresarlo a su temperatura inicial, el color de la muestra ya no regresa al inicial.

Actualmente el interés en este fenómeno ha hecho que se sinteticen muchos materiales termocrómicos ya que tienen aplicaciones prácticas; tal es el caso del Cu_2HgI_4 , que cambia de rojo a temperatura ambiente a negro a 70°C , a rojo a 160°C y a rojo oscuro a 220°C , presentando termocromismo reversible, que se utiliza como termómetro en sistemas donde el acceso físico resulta difícil. Como ejemplo de un material que presenta termocromismo irreversible está el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, que cambia de rosa a temperatura ambiente a violeta a 120°C , a color turquesa a 170°C y a negro alrededor de 230°C , manteniendo el color correspondiente al color de la temperatura mayor. Este ejemplo involucra cambios

estructurales irreversibles, por lo que son utilizados en marcadores y pinturas usados como indicadores de temperatura⁽¹⁾.

Existen también polímeros que presentan termocromismo, entre los que se encuentran el Z-(3-tiencil)-etilo butano sulfato que cambia de azul alrededor de 0°C a rojo a una temperatura de alrededor de 30°C, presentando un cambio en su estructura debido a una rotación en las cadenas de enlace. Otros polímeros termocrómicos son las polianilinas, las que se emplean como colorantes en algunos juguetes, vasos, tazas, etc., presentando el cambio alrededor de temperatura ambiente.

Pocos materiales cerámicos presentan termocromismo; entre ellos están algunos semiconductores, como es el $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$, que cambia de amarillo a negro debido a que presenta un cambio de fase estructural tan radical que ocasiona que el material explote. Otro cerámico es el VO_2 en película delgada, que presenta una transición de semiconductor a metal. Dentro de las cerámicas termocrómicas se encuentran también el $\text{SrTiO}_3 + \text{Cr}$, el Li_3MnO_3 , el BaMnO_3 y el SrMnO_3 ⁵; el cambio de color las tres últimas cerámicas se presenta a bajas temperaturas.

1.3.2. Materiales que Presentan Termocromismo

El termocromismo es un fenómeno que se presenta en diversos materiales y ha sido estudiado por diferentes investigadores. En la tabla 1.1 se presenta un resumen de las principales características de algunos materiales termocrómicos.

⁵ Estos dos últimos compuestos son que he estudiado para presentar este trabajo.

Composición	Color Inicial	Color Final	Temp. de Transición.	Causa	Autores	Tipo de Material
$Sm_{1-x}Gd_xS$	Amarillo	Negro(Explota)	-163°C	Cambio de fase Estructural	Jayaraman ^[9]	Semiconductor-metal
$SrTiO_3+Cr$			1100°C	Aparición de defectos	Lebedeva ^[9]	Cerámico
Z-(3-tiencil)-etilo butano sulfato	Azul	Rojo	Temperatura ambiente (27°C)	Cambio de estructura electrónica debido a rotación en las cadenas	Saloneck ^[9]	Polimero conductor
Polianilinas (esmeraldina semioxidada)	Naranja	Verde	>27°C	Excitación molecular	Masters ^[10]	Polimero semiconductor
Polianilinas (Pernigranilina oxidada)	Naranja	Rojo	<27°C	Repulsión de los anillos fenilo de la cadena polimérica	Masters ^[10]	Polimero semiconductor
Películas delgadas de VO_2 y de Li_3VO_3	Negro	Gris metálico	57°C	Transición semiconductor-metal	Khan ^[11]	Semiconductor
Polidiacetileno			23°C-130°C	Trans. de fase de 1er orden produce cambio en la red	Sandman ^[12]	Polimero termocrómico
10% Cr_2O_3 , 90% Al_2O_3	Gris	Verde	>402°C	Expansión de la red	Nassau ^[1]	Cerámico
Cu_2HgI_4	Negro Rojo Rojo oscuro	Rojo Rojo oscuro Negro	70°C 160°C 220°C	Cambio en los niveles de energía	Nassau ^[1]	Cerámico
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Rosa Violeta Turquesa	Violeta Turquesa Negro	120°C 170°C 230°C	Cambios irreversibles en la estructura	Nassau ^[1]	Compuesto Orgánico
Li_2MnO_3	Rojo Oscuro	Rojo claro	?	?	Morales, Piña ^[19]	Cerámico
$SrMnO_3$	Negro	Morado	?	?	Morales, Piña ^[19] ; Heiras, Pichardo ^[20]	Cerámico
$BaMnO_3$	Café oscuro verdoso	Verde Claro	?	?	Morales, Piña ^[19] ; Heiras, Pichardo ^[20]	Cerámico

Tabla 1 I: Breve descripción de algunos materiales termocrómicos

En esta tabla se muestran algunos ejemplos de materiales que presentan termocromismo con unas de sus propiedades y los autores que los han investigado. Se muestra que los óxidos de manganeso y el $Sm_{1-x}Gd_xS$ son los únicos materiales que cambian de color a bajas temperaturas, dentro de los cuales los óxidos de manganeso son los únicos óxidos cerámicos que presentan este fenómeno, razón de la importancia de este trabajo.

1.3.3. Cambio de Color a Bajas Temperaturas

El termocromismo es un fenómeno físico que se puede presentar a cualquier temperatura, ya sea mayor que la temperatura ambiente o a bajas temperaturas; tal y como es en los materiales que se estudian en este trabajo. Los manganatos de estroncio y bario requieren ser enfriados a temperaturas criogénicas, ya sea utilizando algún tipo de refrigerador o con algún líquido criogénico como el nitrógeno líquido; la temperatura del nitrógeno líquido a presión atmosférica es de 77K (-196°C), que es muy baja comparada con la temperatura ambiente 300K (27°C).

Los fenómenos criogénicos son aquellos que se producen a muy bajas temperaturas; se definen como bajas temperaturas a aquellas que son mucho menores que la temperatura ambiente, temperaturas que en la Tierra sólo son alcanzables recurriendo a algún sistema de enfriamiento; las temperaturas criogénicas generalmente son menores o iguales que la temperatura del nitrógeno líquido (77K). El termocromismo en los manganatos estudiados es un fenómeno criogénico.

Las muestras de manganato de estroncio cambian de un color negro-gris oscuro, con un ligero tinte rojizo, a temperatura ambiente, a un color morado después de haberse enfriado hasta la temperatura del nitrógeno líquido y las de manganato de bario cambian de un color café-gris a temperatura ambiente a un color verde claro a la mencionada temperatura; en ambos materiales el cambio de color se produce en todo el material de manera uniforme y es un proceso reversible, ya que al calentarlos a temperatura ambiente el color regresa al que tenía antes de enfriarse.

Capítulo 2

Materiales Cerámicos

Hasta hace algunas décadas, las cerámicas estaban relacionadas con una técnica empírica, conocida como alfarería **. Los alfareros obtenían su materia prima de una fuente única con objeto de mantener sus propiedades y características uniformes; además, los productores de cerámicas no cambiaban ningún detalle del procesamiento y manufactura ya que los sistemas usados eran sumamente complejos y tan poco comprendidos que no podían predecir los efectos debidos a un cambio. Actualmente muchos procesos son ya bien conocidos y la técnica empírica, en gran medida, va gradualmente desapareciendo ^[13] para ser reemplazada por una técnica fundamentada científicamente.

Actualmente se considera que nos encontramos en la “Tercera era de los Cerámicos”. De acuerdo con esta visión, la primera era está caracterizada por productos porosos con base en arcilla; la segunda era se inició con la invención de la “verdadera porcelana densa” (China); la tercera apareció cuando el hombre empezó a comprender y a dominar los procesos para obtener cerámicas con características específicas. Gracias al avance de la ciencia en lo referente a materiales o, mejor dicho, el inicio y desarrollo de la ciencia de materiales y se puede ubicar principalmente en este siglo.

La cerámica es una de las más antiguas actividades técnicas del hombre. Antes de que pudiera trabajar metales y tejer textiles, de que usara armas y herramientas de hueso y piedra y de que usara ropas de cuero y piel, el hombre ya había empezado a hacer porcelana primitiva, lo que se corrobora con las más antiguas reliquias de las eras prehistóricas, que son precisamente piezas o fragmentos de cerámicas cocidas con el calor del sol.

Las cerámicas probablemente vieron la luz del día poco después de que el hombre aprendió a hacer fuego; con este descubrimiento se dio cuenta de que podía hacer vasijas con barro cocido, que es el material principal para hacer vasijas hoy día. Muchos cerámicos han

** La alfarería al igual que la cerámica se refieren a lo mismo, es decir, son sinónimos. Aquí se hace la distinción porque actualmente, en la investigación uno se refiere a cerámicos como a aquellos materiales que son realizados con técnicas muy desarrolladas y no como un arte empírico, y la alfarería se sigue considerando como la fabricación, hasta cierto punto empírica, de artefactos de barro y arcilla.

recibido diferentes nombres dependiendo del lugar del que proviene el barro con el que son fabricados, por ejemplo, el barro de bauxita de Missouri junto con la kaolinita producen la alúmina de Missouri ^[14].

Dado que la fabricación de las cerámicas es una de las actividades que el hombre ha realizado desde los inicios de la civilización, el interés por entender los procesos y mecanismos de producción de estos materiales lo llevó a desarrollar la ciencia e ingeniería de cerámicas, que es uno de los más excitantes esfuerzos que el hombre ha realizado. Los productos de la industria moderna de la cerámica involucran todas las facetas de la vida moderna del hombre.

La evolución de los cerámicos desde su inicio con la fabricación de ollas y vasijas hasta la creación de los componentes electrónicos modernos ha ampliado el término “cerámica” a tal punto que actualmente es algunas veces utilizado para referirse a todos los materiales de componentes inorgánicos no metálicos ^[15].

Actualmente nos encontramos en el inicio de la fase de crecimiento de la industria avanzada de cerámicas; el entendimiento y desarrollo de los materiales cerámicos es explotado en diversas áreas y han aparecido aplicaciones completamente nuevas. El campo de las cerámicas ha influido y ha sido influenciado por otros campos, principalmente campos dentro de la ciencias, como la química, la física, la metalurgia, la medicina y la ingeniería mecánica ^[16].

A todo esto, uno se pregunta: ¿Qué son las cerámicas?. Como respuesta se puede dar el concepto aceptado por diversas asociaciones norteamericanas (la Sociedad Americana de Cerámicas, el Instituto Nacional de Ingenieros en Cerámica, el Consejo Educacional de Cerámica, la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales entre otras) que dice:

“El concepto de cerámicas se refiere a aquellos artículos sólidos que tienen como componente esencial materiales inorgánicos y del tipo no metálicos que son sometidos a temperaturas elevadas durante su proceso y manufactura”.

Esta definición incluye no solamente a materiales como alfarería, porcelanas, refractarios, abrasivos, cementos y vidrios, sino también materiales magnéticos no metálicos, ferroeléctricos, cristales simples naturales y artificiales, vidrios-cerámicas y una gran variedad de otros productos que no existían hasta hace relativamente poco tiempo, como

son los óxidos cerámicos desarrollados para aplicaciones tecnológicas específicas como en la electrónica ^[15], ^[17]. Estrictamente hablando, esta definición no está completa del todo porque no incluye a todos los materiales que se consideran actualmente como cerámicos, pues no todos requieren de un tratamiento térmico para obtenerse, como lo es el barro crudo o el cemento, aunque dar una definición exacta de un cerámico es muy difícil, se puede considerar, de manera mas general, que:

Los cerámicos son compuestos que constan de dos o más elementos con enlaces iónicos o covalentes, conteniendo en muchos casos oxígeno y que pueden formar estructuras cristalinas.

Los análisis de cerámicos muestran que generalmente constan de una mezcla de fases cristalinas y de vidrios, cada una de muchas diferentes composiciones, usualmente porosos, en una amplia variedad de proporciones y arreglos. Dentro de las cerámicas, un grupo muy importante es el de las perovskitas.

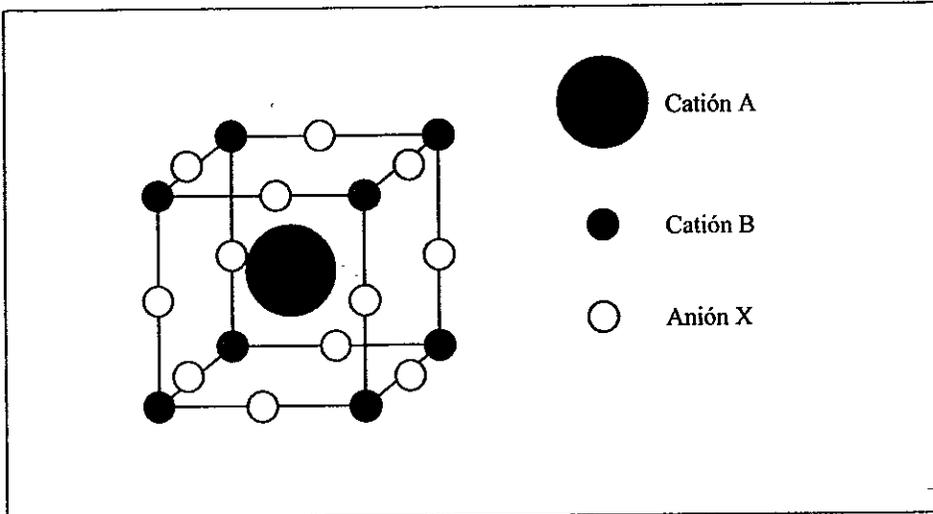
2.1. Perovskitas

Las perovskitas deben su nombre al mineral titanato de calcio (CaTiO_3) descubierto por el mineralólogo ruso Aleksevich Von Perovski, quien lo llamó perovskita y fue descrito en la década de 1830 por el geólogo Gustav Rose. Posteriormente se llamó perovskita a todos los compuestos que tienen una estructura análoga a la del titanato de calcio. Éstos son materiales formados por la combinación de elementos metálicos con elementos no metálicos, usualmente el oxígeno ^[18].

2.1.1. Estructura y Propiedades de las Perovskitas

La perovskita ideal está descrita por la fórmula ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos y X es un anión no metálico; su estequiometría es 1:1:3. La estructura ideal de la perovskita es cúbica, en donde el catión A (el mas grande), ocupa el centro del cubo; el catión B (el

mas pequeño) ocupa los ocho vértices del cubo; y el anión X ocupa la parte media de las doce aristas del cubo, como se puede ver en la figura 2.1.



Las perovskitas ideales siguen esta configuración; hay una gran cantidad de elementos que pueden combinarse formando así un sinnúmero de perovskitas ideales. Los elementos de los grupos I, II y los de las tierras raras pueden ocupar la posición A. La posición B puede ser ocupada por aproximadamente 50 elementos, principalmente metales y la posición X puede ser ocupada tanto por oxígeno, azufre como por halógenos.

Algunas de las perovskitas ideales tienen todos los sitios atómicos llenos con enlaces iónicos, covalentes o ambos entre ellos, por lo que los electrones se mueven con mucha dificultad en su interior convirtiéndolas en muy buenos aislantes eléctricos; además, estos enlaces que son muy fuertes, hacen que las perovskitas sean muy resistentes al marcado (tienen una dureza muy alta), sean muy difíciles de deformar, sean poco dúctiles y resistentes a la fundición (es decir, refractarias).

2.1.2. Materiales Tipo Perovskita

El término perovskita se ha generalizado de tal forma que se aplica no sólo a los materiales que tienen una estructura perovskita ideal, sino a todos aquellos materiales que mantienen una estequiometría ABX_3 , además de incluir a aquellos que tienen exceso o deficiencia del anión X, teniendo la forma $ABX_{3-\delta}$, que están envenenados con algún otro elemento que sustituya a alguno de los cationes presentando una estequiometría $AB_{1-\delta}C_\delta X_3$. Existen muchos materiales que son perovskitas no ideales ya que no poseen una estructura cúbica debido a que alguno o algunos de los átomos que la forman son o muy grandes o muy pequeños con respecto al tamaño que deberían tener para formar una estructura cúbica; en este caso se producen deformaciones en la red que pueden llegar a cambiarla a tetragonal, ortorrómbica o hexagonal (fig. 2.2) ^[13].

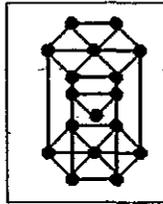


Fig 2.2. Estructura hexagonal.

Los materiales que cumplen con éstas características se conocen como materiales tipo perovskita. Dentro de éstos se encuentran los óxidos cerámicos, de los cuales muchos no tienen una estructura cúbica, como los cupratos superconductores, así como la ilmenita que tiene una estructura hexagonal. Como no todas las perovskitas tienen una estructura cúbica compacta, ya que también pueden presentar una estructura hexagonal compacta, se puede decir que la estructura perovskita es una estructura compacta que tiene cationes y aniones grandes junto con cationes pequeños cumpliendo con la fórmula ABX_3 ^[14].

2.2 ¿Qué es un Óxido Cerámico?

Los óxidos cerámicos son materiales compuestos que constan de uno o más metales además del oxígeno que para obtenerse deben ser sometidos a altas temperaturas, como la alúmina; la alúmina, como muchos otros óxidos cerámicos, resiste muy altas temperaturas, por lo que se utiliza para fabricar crisoles entre otras aplicaciones. Actualmente, las aplicaciones de los óxidos cerámicos son múltiples; en el caso de la electrónica actual, los óxidos cerámicos semiconductores son los materiales principales. También hay otro tipo de óxidos cerámicos que son superconductores y que han hecho que se desarrolle, de manera muy importante, un campo de estudio de la Física que es la Superconductividad de Alta Temperatura Crítica.

Los óxidos cerámicos presentan estructuras de diferentes tipos, entre las cuales la tipo perovskita es una de las más comunes y de mayor importancia debido al estudio teórico que existe sobre ella y a su aplicabilidad tecnológica ^[19]. Los óxidos cerámicos con estructura perovskita siguen la fórmula general ABO_3 ^[20].

2.3 Óxidos Cerámicos a Base de Manganeso

A finales de los años 70 y durante los años 80 se comprobó que los óxidos cerámicos tipo perovskita $AMnO_3$, con A una tierra rara o un alcalinoterreo, son conductores de electricidad, tienen interesantes propiedades magnéticas y sirven como catalizadores ^[21]. Existen muchos materiales basados en este tipo de cerámicas que fueron desarrollados por sus propiedades interesantes como el $SrMnO_3$, que es antiferromagnético y aislante ^[22] y el $BaMnO_3$. A estos óxidos de manganeso se hicieron sustituciones del catión principal por otros elementos para envenenarlos obteniendo otros como el $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, que es un buen catalizador ^{[23], [24], [25], [26]}.

2.4 Antecedentes del SrMnO₃ y del BaMnO₃

Después del descubrimiento, en 1986, de que ciertos óxidos cerámicos son materiales superconductores con alta temperatura crítica, diversos investigadores se dieron a la tarea de encontrar otros óxidos cerámicos que fueran superconductores con mejores propiedades (como temperatura crítica mas alta, mayor densidad de corriente crítica, etc.) y así entender el mecanismo por el cual estos materiales son superconductores ^[27]; para lograr esto, algunos investigadores se basaron en los superconductores de alta temperatura crítica ya conocidos como lo fue el YBa₂Cu₃O_{7-x}, al cual se sustituyeron algunos de sus elementos por otros. En un caso se intentó la sustitución del ytrio por manganeso y la del bario por estroncio; al enfriar el compuesto obtenido con nitrógeno líquido para probar si era superconductor se encontró que no lo era, encontrándose en cambio que cambiaba de color, fenómeno que hasta entonces no se había observado en este tipo de materiales. Al ver que no era superconductor se caracterizó para conocer su composición encontrándose que, a diferencia de lo que se esperaba (que era MnSr₂Cu₃O_{7-x}), el material producido fue SrMnO₃+CuO. Como constaba de dos compuestos se sintetizaron ambos de manera independiente con lo que se comprobó que el compuesto que presenta el cambio de color al enfriarse con nitrógeno líquido es el SrMnO₃ y no el CuO. Posteriormente al SrMnO₃ se le sustituyó el estroncio por otros iones alcalinos y alcalinoterreos encontrándose que el compuesto BaMnO₃ presenta también un cambio de color ^[28].

Anteriormente al descubrimiento del cambio de color en estos compuestos al enfriarlos, algunos investigadores reportaron algunas características sobre los mismos, entre ellos:

Kuroda et al ^[29], estudiaron la fase SrMnO_{3-x} concluyendo que tiene un arreglo hexagonal denominado fase α , y que presenta una posible transformación polimórfica conforme se incrementa la temperatura asociada con un cambio brusco en la conductividad eléctrica.

En otro trabajo, Kuroda et al. ^[30], mencionan también que la estructura del SrMnO₃ es hexagonal, con parámetros de red $a = 5.454\text{Å}$ y $c = 9.092\text{Å}$, siendo isoestructural a la del BaMnO₃, reportando además distancias de enlace para la unión Mn-O y Mn-Mn de 1.87Å y 2.49Å respectivamente, siendo éstas mas cortas con respecto a los parámetros de red que las

que se esperarían para la estructura que presentan; ésto se debe a que las interacciones metal-metal son a través del traslape de orbitales d.

Battle et al. ⁽³¹⁾ realizaron un estudio de las propiedades magnéticas de los manganatos de estroncio (SrMnO_3), concluyendo que esta estructura se estabiliza con cationes de alto estado de oxidación y que contiene una gran cantidad de aniones en los sitios vacantes; estos manganatos presentan la característica común a las perovskitas de tener un empaquetamiento compacto esencialmente en las capas SrO_3 , con el metal de transición ocupando los huecos octaédricos entre las capas que pueden ser apiladas en arreglos cúbicos o hexagonales, y en algunos casos, mezclas de éstas. En los manganatos de SrMnO_3 , establecieron también que su estructura es hexagonal, pero con parámetros de red: $a=5.449\text{Å}$ y $c=9.078\text{Å}$ diferentes a los reportados anteriormente.

Hay que resaltar que, en ninguno de los trabajos mencionados se hace referencia al termocromismo.

2.5. Características Generales de los Manganatos de Sr y de Ba

Resumiendo, los manganatos de estroncio y bario tienen las siguientes características:

- Los manganatos de estroncio y bario son materiales óxidos cerámicos,
- La fórmula de estos compuestos es SrMnO_3 y BaMnO_3 ,
- Tienen una composición estequiométrica 113,
- Son materiales tipo perovskita dada su estequiometría,
- No son superconductores,
- Presentan termocromismo a bajas temperaturas (del orden de la temperatura del nitrógeno líquido (77K)),
- El manganato de estroncio cambia de un color gris oscuro con un ligero tinte violeta a uno morado y el de bario cambia de un color gris oscuro-café a uno verde.

De las principales características de estos compuestos cabe destacar como la más sobresaliente el presentar termocromismo a bajas temperaturas debido a que este fenómeno no se encuentra en otros materiales cerámicos. Este cambio de color fue la razón principal que motivó el estudio de estos óxidos de manganeso. Para poder tratar de determinar el

mecanismo por el cual presentan termocromismo, se caracterizaron utilizando diversas técnicas experimentales, con lo que se conoció mas acerca de sus características principales, lo que se presenta a continuación.

Capítulo 3

Metodología Experimental: Síntesis y Caracterización de los Óxidos Cerámicos SrMnO₃ y BaMnO₃

3.1. Reacción en Estado Sólido

El método más usado para preparar óxidos policristalinos es el de reacción en estado sólido, que consiste en hacer una mezcla de los diferentes reactivos a usar en forma de polvos de alta pureza (>99%) muy finos (principalmente óxidos y carbonatos) (pesados previamente para obtener una estequiometría deseada); posteriormente se somete esa mezcla a un tratamiento térmico específico (evitando que el material se funda), suficiente para lograr una reacción completa, de manera que el producto final tenga una densificación y textura óptimas además de la fase deseada.

El proceso de mezclado de los polvos es muy crítico, ya que la microestructura y las propiedades finales del compuesto ya reaccionado dependen mucho del proceso de pulverizado y mezclado de los polvos, así como del tratamiento térmico que se les dé. Los principales problemas que se pueden encontrar si el proceso no se lleva a cabo de manera correcta son: inhomogeneidad, no uniformidad en términos del tamaño y forma de los granos que conforman al material, impurezas, multifases y no reproducibilidad. Este método requiere ser optimizado en términos del mezclado de los componentes, la elección de los reactivos, la composición, la pureza y la humedad de los mismos ^[32]. Si el reactivo es higroscópico, se debe secar metiéndose en una mufla a unos 300°C para así asegurarse de que las muestras no contengan agua de cristalización; si no se seca el reactivo, el resultado final podría no ser el esperado, ya que se podría tener la formación de otras fases, una reacción incompleta, la contaminación con otros reactantes o la presencia de aglomerados en los polvos calcinados que produce una alta porosidad y propiedades mecánicas pobres ^[14].

Usualmente los compuestos no reaccionan a temperatura ambiente o lo hacen muy lentamente, por lo que para que la reacción se complete se requiere calentar la mezcla de polvos a la temperatura necesaria para que se realice la descomposición de los reactivos, que usualmente es del orden de 700°C a 1500°C y menor que la temperatura de fusión.

En la reacción intervienen tanto factores cinéticos que determinan la velocidad de la reacción como termodinámicos que determinan si es posible que la reacción se realice tomando en consideración los cambios en la energía libre. Las reacciones en estado sólido dependen en gran parte de: el arreglo cristalino de los constituyentes químicos en el cristal (por ejemplo que una cara de un octaedro tenga únicamente átomos de un solo tipo que reaccionan “en forma directa” con otro tipo de átomos), de la estructura, de los defectos, del tamaño de los iones, de la temperatura, de la atmósfera (presión y gas utilizado) y de la irradiación a que se le someta.

Este tipo de reacciones son generalmente difíciles de realizar debido a que comúnmente el tamaño de los granos de los reactivos muchas veces es muy grande, con lo que el contacto entre ellos ocurre en una área muy pequeña y como la reacción se realiza únicamente en la región en donde existe contacto entre las partículas de los diferentes reactivos, se disminuye el número de lugares donde puede ocurrir la nucleación; la nucleación en ocasiones no es favorable porque existen diferencias estructurales entre los reactantes, ocasionando que muchos enlaces se rompan; los iones emigran sólo cuando son sometidos a muy altas temperaturas que es cuando adquieren la suficiente energía térmica para saltar de su posición en la red y difundirse a través de la interfase hacia otra partícula o grano ^[33].

Las reacciones en estado sólido pueden ser de cinco tipos diferentes: ^[34]

a) Sólido \longrightarrow Producto

Ej.: Reacciones de descomposición, deshidratación y polimerización.

b) Sólido + Gas \longrightarrow Producto

Ej.: Oxidación de la mayoría de los metales.

c) Sólido + Sólido \longrightarrow Producto

Ej.: Formación de óxidos y/o carbonatos.

d) Sólido + Líquido \longrightarrow Producto

Ej.: Reacciones de intercalación.

e) Reacciones en superficie sólida.

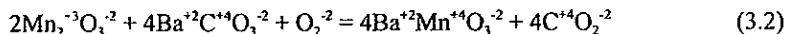
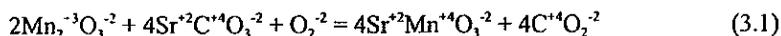
Ej.: Descomposición de hidrocarburos usando zeolitas y la fabricación de películas delgadas por espurreo catódico reactivo.

En estos tipos de reacciones se puede tener uno o mas de los procesos de adsorción o desorción de gas, reacción química a escala atómica o la nucleación de una nueva fase.

3.2. Preparación de las Muestras

El proceso utilizado para preparar las muestras de manganatos es el método estándar de reacción química en estado sólido, debido a su simplicidad, para lo cual se siguieron los siguientes pasos:

1.- Se calcula el peso en gramos de los reactivos iniciales, realizando para ello el cálculo estequiométrico que involucra los reactivos que se van a utilizar; en este caso son Mn_2O_3 , y $BaCO_3$ ó $SrCO_3$ tomando en cuenta las reacciones esperadas, como se muestra en las ecuaciones 3.1 y 3.2:



2.- Se pesan los reactivos previamente deshidratados utilizando para ello una balanza analítica de alta precisión, ya que es de suma importancia que se pese la cantidad exacta de cada uno de los reactivos para asegurar una reacción completa y obtener únicamente la fase deseada.

3.- Se colocan los polvos de los reactivos ya pesados en un mortero de ágata donde se mezclan y muelen hasta obtener un tamaño de grano muy fino. Entre mas fino y mas uniforme sea la mezcla se obtendrá un mejor producto.

4- Después la mezcla ya molida se coloca en un crisol que resista alta temperatura (de alúmina o de platino) y se somete a un tratamiento térmico a presión atmosférica al aire para que los compuestos reaccionen; para nuestros compuestos se encontró que el tratamiento óptimo involucra las siguientes etapas en la mufla:

Tiempo	Temperatura
3hrs	350° C
3hrs	650° C
24hrs	850° C
3hrs	650° C
3hrs	350° C

Se utilizó una rampa de 10°C/hr tanto para el calentamiento como para el enfriamiento.

5.- Una vez completada la reacción, las muestras son sacadas de la mufla para que se enfrien hasta temperatura ambiente. Se procede a sinterizarlas de la siguiente manera: el polvo se vuelve a moler en el mortero de ágata y se pastilla utilizando una “pastilladora” de acero con el diámetro deseado (en éste caso se escogió 1 cm de diámetro). Se le aplica una presión de 650 Kg/cm² durante un minuto y, después de sacar la pastilla del molde, se coloca en un crisol plano para someterse a un nuevo tratamiento térmico a 950°C durante 24 hrs con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10°C/hr.

El proceso debe ser muy riguroso en cuanto a los tiempos enfriamiento y a las temperaturas en cada estadía ya que de otra manera las muestras se pueden romper o no se completa la reacción.

6.- Se observa el color de las muestras obtenidas; las de manganato estroncio un color gris oscuro con un ligero tinte rojizo y las de manganato de bario deben presentar un color gris oscuro con una ligera tonalidad café.

Se observó que si el proceso térmico no se realizaba de manera rigurosa, el manganato de bario presentaba un color verde a temperatura ambiente después de sacarlo de la mufla, situación que se presentó en varias ocasiones por lo que se le denominó “fase verde”.

Se intentó sintetizar otros manganatos siguiendo el mismo procedimiento y conservando la estequiometría para probar si es posible encontrar mas materiales cerámicos que presenten termocromismo a bajas temperaturas. Tanto el estroncio como el bario pertenecen al grupo II de la tabla periódica denominado el grupo de alcalinoterreos, por lo que se utilizó al calcio como sustituyente del estroncio o del bario; además se utilizaron también como sustituyentes al sodio y al potasio a pesar de que estos pertenecen al grupo uno, siendo posible utilizarlos porque son elementos que fácilmente forman compuestos similares a los

que se producen con metales del grupo II. No se logró obtener la fase deseada en ninguno de estos tres compuestos.

3.3 Prueba de Termocromismo: Enfriamiento con Nitrógeno Líquido

Para observar el cambio de color, se enfrían las muestras sumergiéndolas en nitrógeno líquido (77K); en la práctica se colocan las muestras en un recipiente que sea buen aislante térmico y se vierte un poco de nitrógeno líquido; al enfriar se debe observar que el color cambia para ambos manganatos. Si se obtuvo fase verde en el manganato de bario, al enfriarse no presenta cambio de color, por lo que es una fase no termocrómica del mismo.

Se observó también visualmente el cambio de color utilizando para ello un crióstato de vidrio transparente (fig. 3.1) el cual tiene en su interior un termopar tipo T (cobre-constantan) en el cual se colocan las muestras junto al termopar para poder observar el cambio de color y poder determinar de manera cualitativa la temperatura a la cual se efectúa el cambio. Para enfriar las muestras se sumerge el crióstato en nitrógeno líquido, cuidando de evacuarlo previamente y ponerle una atmósfera inerte en su interior para tener un buen intercambio de calor y evitar que tenga agua y ésta se congele con el enfriamiento impidiendo ver la muestra. La inmersión en nitrógeno líquido se efectuó de manera paulatina para que la muestra se enfriara lentamente y se pudiera considerar que alcanzó equilibrio térmico con respecto al termopar y poder así tomar una lectura de la temperatura al momento de ver el cambio en el color.

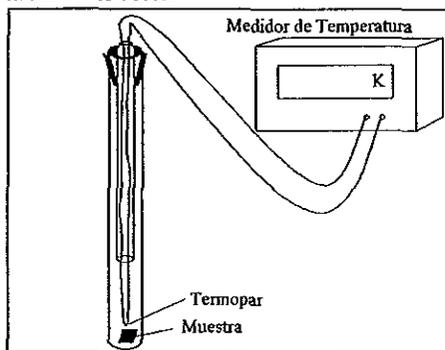


Fig. 3.1. Crióstato de vidrio para enfriar las muestras y realizar las observaciones visuales de las mismas.

3.4. Técnicas Experimentales de Caracterización

En este apartado se da una muy breve descripción de cada una de las técnicas empleadas para la caracterización de las muestras.

Las técnicas de caracterización utilizadas son:

1. Elipsometría espectroscópica.
2. Transmitancia y reflectancia espectrales.
3. Difracción de rayos-X.
4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).
5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).
6. Medición de la resistencia eléctrica como función de la temperatura.
7. Medición de susceptibilidad magnética.
8. Espectroscopía infrarroja.
9. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Con estas técnicas se determinaron las propiedades estructurales, topografía y calidad de la superficie, así como las propiedades eléctricas, magnéticas y electrónicas para tratar de explicar el mecanismo responsable del cambio de color.

3.4.1. Transmitancia y Reflectancia Espectrales

Esta técnica se utiliza para medir los coeficientes de absorción, de reflexión y de transmisión de luz de una muestra. *Consiste en irradiar a la muestra, la cual debe estar previamente pulida, con un haz de luz monocromática con una intensidad fija y conocida y medir la intensidad del haz reflejado y del haz transmitido.* Esta técnica permite determinar las longitudes de onda que son absorbidas, además determinar si la muestra es excitada por la luz con la que se irradia al medir la emisión de luz.

3.4.2. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia consiste en irradiar a la muestra a estudiar con luz monocromática comprendida en el intervalo que va desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, detectando a su vez la luz que ésta emite. El objetivo de irradiar a las muestras con luz en el intervalo mencionado es detectar transiciones electrónicas de baja energía.

Al irradiar a los materiales con luz se les suministra energía que hace que los electrones de las últimas capas de los átomos que los conforma se exciten, pasando a un estado de mayor energía. Al dejar de radiar los electrones van a desexcitarse perdiendo la energía que adquirieron, la cual se pierde en forma de luz o de calor.

Con la técnica de fotoluminiscencia uno puede detectar los espectros de emisión y de absorción, con los que se puede determinar la energía de excitación del material y conocer entonces las transiciones energéticas que ocurren en el mismo ^[35].

3.4.3. Difracción de Rayos-X ^[36]

La técnica de difracción de rayos-X consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos-X sobre la muestra a analizar; estos rayos interactúan con los átomos de la red cristalina del sólido y son difractados de acuerdo con la llamada ley de difracción de Bragg (Ec. 3.3):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

donde n es el orden de la reflexión, λ la longitud de onda de los rayos incidentes, d la distancia entre planos atómicos paralelos al plano al que se le hace incidir el haz y θ es el ángulo de incidencia del haz.

Los rayos al ser dispersados por la muestra forman un patrón de difracción (llamado de Laue) el cual puede ser impreso en una placa fotográfica o recolectado por un detector de rayos X y procesado por una computadora. El patrón de difracción consta de una serie de

líneas luminosas, cada una de ellas formada por interferencia constructiva entre haces de rayos que son difractados por planos cristalográficos de la muestra siempre que se cumple la condición (3.3). Cada patrón de difracción es característico del sistema cristalino del que provienen y sirve para identificarlo. El patrón de difracción de rayos-X también sirve para determinar si se tiene una sola fase o fase pura en el compuesto. Cuando se obtiene un patrón muy bien definido, i.e., cuando las líneas son muy delgadas e intensas, se puede medir las constantes de red del material, determinar su estructura y se puede identificar la fase o las fases cristalinas presentes.

El método utilizado en este trabajo es el llamado método de polvos. Se utilizaron los difractómetros marca Siemens modelos D500 y D5000, que utilizan como haz monocromático de rayos-X a la línea de emisión k_{α} del cobre (longitud de onda de 1.5406Å). Una vez realizada la corrida, se hace el análisis de los datos utilizando para ello el software Diffrac-AT V 3.2 Siemens por Socabin, 1993; con las líneas de emisión encontradas, se puede saber cuales son los elementos o compuestos que se tienen en la muestra analizada, además de que se puede comparar el espectro de emisión con los espectros conocidos existentes en la base de datos del equipo ^[40]; con la ley de Bragg y las líneas de emisión, se determinan los parámetros de red.

3.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz colimado y monocromático de electrones acelerados con una gran diferencia de potencial (~100 Kv.) a una muestra muy delgada del material que se desea estudiar. Sirve para estudiar estructuralmente a la muestra con mucho detalle ya que se pueden formar imágenes topográficas (con una resolución del orden de la longitud de onda del haz de electrones incidente) al detectar los electrones que son reflejados por el material, formando con ellos una imagen con una amplificación de hasta 500,000X sobre una pantalla fosforescente. Si se detectan a los electrones que se transmiten a través del material se puede determinar la estructura cristalina del mismo, ya que se puede lograr que, en condiciones apropiadas, el haz se difracte ya que los átomos de la red actúan como una red de difracción para los electrones, produciendo un patrón de difracción que es la imagen en el espacio recíproco de la red cristalina de la muestra.

Conociendo la energía del haz de incidencia y la distancia que existe entre la muestra y la placa fotográfica, se conoce la amplificación de la imagen e identificando el plano cristalográfico que se está viendo y midiendo las distancias entre los puntos del patrón de difracción, se puede calcular con mucha exactitud la distancia entre los planos cristalográficos, conociendo así los parámetros de red de la muestra. Además, con estos datos se identifica la estructura cristalina y el grupo espacial al que pertenece el cristal en cuestión.

Los patrones de difracción de electrones se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo 120EX.

3.4.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica, al igual que la de microscopía electrónica de transmisión, utiliza un haz de electrones colimados que se hacen incidir sobre la muestra a estudiar, pero en este caso el haz no atraviesa a la muestra, sino que sólo es reflejado, como si se tratara de un haz de luz en un microscopio óptico, ya que la muestra es muy gruesa y el ángulo de incidencia del haz es generalmente pequeño.

La técnica de reflexión de electrones por microscopía electrónica de barrido consiste en hacer un barrido topográfico con un haz de electrones de 2 a 10 keV de energía enfocado sobre la superficie y detectar simultáneamente a los electrones reflejados por la misma. Las variaciones locales en la intensidad de los electrones reflejados producen variaciones en la corriente generada en el detector, la que, a través de una pantalla óptica electrónica, genera una imagen topográfica de la superficie con una amplificación de hasta 50,000X. Los electrones que llegan al detector provenientes de la muestra no son únicamente los que ésta reflejó, sino que, como parte de los electrones incidentes son absorbidos, los átomos superficiales del material van a reemitir electrones para conservar su energía interna; estos electrones son llamados electrones Auger, los que se utilizan para hacer un análisis químico cuantitativo de la composición superficial, el cual se realiza al detectar los electrones Auger que son emitidos por la muestra, ya que la energía de los electrones Auger emitidos es particular para cada elemento, i.e. cada elemento emite electrones Auger con energías características. La colisión de electrones con el material puede generar emisión de rayos X.

Las imágenes de la superficie así como el análisis químico se obtuvieron con un microscopio electrónico marca Leica Cambridge 440.

3.4.6. Resistencia Eléctrica vs. Temperatura

Como el comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la temperatura depende del tipo de material del que se trate, ya sea un aislante, un semiconductor, un metal o un superconductor, al hacer mediciones de ésta en el material de estudio, se puede determinar que tipo de material es en cuanto a sus propiedades eléctricas.

Si el material es un aislante, el valor de la resistencia a temperatura ambiente va a ser muy alta y si se enfría el material, la resistencia se va a incrementar de manera exponencial. Si es un semiconductor, el comportamiento de la resistencia es igual que en el aislante, con la diferencia en el valor de la misma a temperatura ambiente, la cual va a ser mucho menor. Si es un metal, la resistencia varía linealmente con la temperatura, por lo que cuanto menor sea la temperatura tanto menor va a ser la resistencia. En los superconductores, la variación es prácticamente lineal, siguiendo un comportamiento como el de los metales, con la diferencia de que desde el cero absoluto hasta una temperatura específica, llamada temperatura crítica, hasta ahora menor que la ambiente, la resistencia eléctrica tiene un valor de cero.

La técnica para medir el comportamiento de la resistencia con la temperatura consiste en colocar cuatro electrodos sobre la muestra, siguiendo una geometría determinada (usualmente en forma lineal o de cruz) (fig. 3.1) y conectar dos de los electrodos a una fuente de corriente y medir la diferencia de potencial entre los otros dos electrodos. Para hacer la medición de la resistencia como función de la temperatura de la muestra, se coloca un medidor de temperatura sobre la muestra, que puede ser una resistencia de platino o un termopar, dependiendo de cual sea el intervalo de temperaturas en el que se va a medir. Si se va a medir enfriando, la muestra se coloca en un crióstato que puede ser de vidrio o en una sonda especial, dependiendo del equipo del que se disponga, y se enfría, ya sea utilizando un refrigerador criogénico o sumergiéndola en algún líquido criogénico, como el helio o el nitrógeno líquidos; se toman las lecturas de la variación de la resistencia (V / I)

conforme varía la temperatura, para posteriormente graficar esos datos y determinar su comportamiento. El equipo utilizado para medir la resistencia de los materiales como función de la temperatura consta de una sonda de medición colocada dentro de un criostato de vidrio, fabricada para realizar las mediciones, la cual tiene insertado un termopar tipo T (cobre-constantan), el cual sirve para monitorear la temperatura; para medir la resistencia de las muestras se aplicó una diferencia de potencial creado con una fuente programable de voltaje marca Keithley modelo 230 midiéndose la corriente que circulaba por la muestra con un electrómetro/multímetro de muy alta sensibilidad marca Keithley modelo 619.

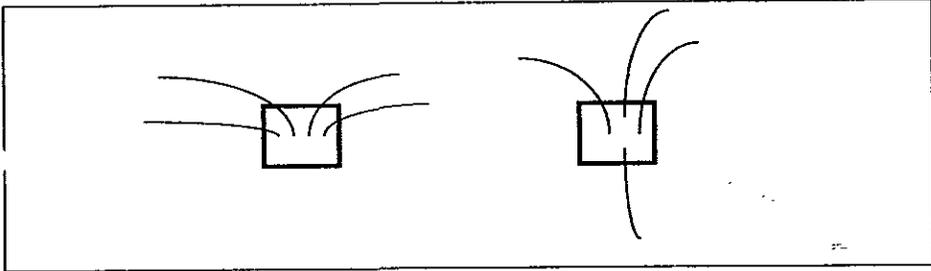


Fig. 3.1. Diferentes geometrías para colocar los electrodos sobre las muestras para tomar mediciones de R vs. T

3.4.7. Elipsometría Espectroscópica

La elipsometría es una técnica óptica para la caracterización y la observación de eventos en una interface o película entre dos medios y está basada en la medición de la transformación o cambio de polarización que ocurre cuando un haz de luz polarizada es reflejado o transmitido por la interface o película.

La elipsometría puede ser definida como la medición del estado de polarización de un vector de onda polarizado, de donde se obtiene información acerca del sistema óptico que modifica dicho estado de polarización.

La elipsometría espectroscópica es aquella que se usa para determinar las propiedades ópticas de un material en bulto o en película delgada por mediciones elipsométricas como función de la longitud de onda.

De los cambios en la polarización se puede obtener el índice de refracción complejo del sistema estudiado, $N = n(1 + i\kappa)$, donde κ es conocida como el índice de atenuación y la cantidad $n\kappa$ como el coeficiente de absorción (ver capítulo 1 sección 1.2.1 - 7. Color en Metales) y a su vez se puede relacionar el índice de refracción complejo con la función dieléctrica $\hat{\epsilon}$ compleja, la cual tiene la forma:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \quad (3.4)$$

donde σ es la conductividad del material y ω es la frecuencia; la relación entre la función dieléctrica y el índice de refracción es:

$$N^2 = \mu \hat{\epsilon} \quad (3.5)$$

donde μ es la permeabilidad del material ^[41].

El equipo utilizado para la obtención de los datos de la función dieléctrica de los materiales es un Elipsómetro Espectroscópico marca Jovin Yvon.

3.4.8. Susceptibilidad Magnética

La susceptibilidad magnética es la cantidad adimensional que relaciona a la magnetización M de un material con el vector del campo magnético H aplicado al mismo. La relación que existe entre estas dos cantidades se cumple para una extensa clase de materiales, en los que el comportamiento de M al variar H es aproximadamente lineal. Si el material es isotrópico así como lineal¹, la magnetización se relaciona con la intensidad del campo magnético de acuerdo a la ecuación 3.6,

$$M = \chi_m H \quad (3.6)$$

¹ Si el material es anisotrópico pero lineal, la ecuación 3.4 se sustituye por unas relaciones tensoriales

$$M_x = \chi_{m11} H_x + \chi_{m12} H_y + \chi_{m13} H_z,$$

etc. En estas circunstancias, M no tiene necesariamente el mismo sentido que H . Aquí veremos sólo casos isotrópicos.

donde χ_m es la susceptibilidad magnética. Esta cantidad nos indica el tipo de material del que se trata magnéticamente hablando, ya que si χ_m es positiva, el material es paramagnético y si es negativa, el material es diamagnético. Existe otra clase de materiales, los ferromagnéticos, que son aquellos que pueden presentar una magnetización permanente, en los cuales la magnetización no tiene un comportamiento lineal como función del campo, por lo que la ec. 3.6 no se aplica a esta clase de materiales, ya que tienen χ_m no constante. [37]

La susceptibilidad magnética se determina al medir el cambio en la magnetización del material sometido a un campo magnético externo variable conocido. Se puede determinar el comportamiento de los materiales conforme varía la temperatura, con lo que se puede determinar si al variar la temperatura cambian sus propiedades magnéticas.

El equipo utilizado fue un magnetómetro de SQUID Quantum Design.

3.4.9. Espectroscopía Infrarroja

La radiación electromagnética en el infrarrojo es utilizada como una técnica experimental de caracterización debido a que la interacción de la radiación infrarroja con la materia puede proveer importantes pistas sobre la estructura molecular. Generalmente se considera que las moléculas están formadas por esferas rígidas conectadas entre si con resortes, donde las esferas rígidas son los átomos que las conforman. La absorción de la radiación infrarroja pone a la molécula en movimiento vibracional o rotacional o en una combinación de ambos. Similarmente, la emisión de radiación infrarroja está acompañada por una disminución de la frecuencia y/o amplitud de la vibración o de la rotación. Sólo ciertas frecuencias discretas de vibración o de rotación son permitidas, y esas frecuencias corresponden a las de la radiación absorbida o emitida.

Una molécula de N átomos puede tener $3N-6$ modos fundamentales o normales de vibración. Cada uno de esos modos tiene asociada una energía del estado fundamental de la forma:

$$E=1/2(h\nu) \quad (3.7)$$

En general, se pueden excitar modos vibracionales con mayor energía:

$$E=(n+1/2)h\nu \quad (3.8)$$

donde $n= 1, 2, 3, \dots$ (entero positivo). No todos los modos normales pueden ser excitados por la absorción de radiación. Hay reglas de selección determinadas por la simetría de las moléculas.

La técnica consiste en irradiar a la muestra con luz infrarroja de diferentes energías detectándose la luz que es transmitida; se obtiene un espectro que indica el tipo de movimiento que presentan las moléculas; esto es, en el espectro se observan las frecuencias de la radiación absorbida, que son las que corresponden con las frecuencias de vibración o rotación molecular, movimientos producidos por la interacción de la radiación infrarroja con la materia. Conociendo la distribución geométrica de los átomos en cada molécula y sus masas, con las frecuencias vibracionales observadas se pueden calcular las constantes de fuerza de los enlaces interatómicos, con lo que se conoce el tipo de enlace presente entre las moléculas del compuesto.

El espectro de absorción y de emisión de infrarrojo en función de la longitud de onda de un compuesto es una característica única del mismo, por lo que es usado, además de para conocer los tipos de enlaces entre sus moléculas, como una técnica para identificar compuestos ^[42].

Los espectros de infrarrojo se pueden obtener a distintas temperaturas de la muestra; si se comparan los espectros de un mismo compuesto a diferentes temperaturas, se puede determinar si hay algún cambio en los enlaces de sus moléculas ^[38]. El equipo utilizado fue un Espectrómetro marca Nicolet modelo 800 FT-IR y una Estación de Trabajo espectral marca Nicolet modelo 680 DSP para analizar la información obtenida.

3.4.10. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) ^[43]

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que hace un análisis térmico del material en estudio. En particular, la técnica de DSC sirve para medir el cambio en la entalpía del sistema como función de la temperatura dH/dT . Una manera de saber si en un material sus propiedades internas se modifican al cambiar su temperatura, es midiendo la cantidad de calor que éste absorbe o libera, es decir, medir su flujo de calor.

Esta herramienta se utiliza debido a que los fenómenos físicos, químicos y biológicos van generalmente acompañados de un efecto térmico, el cual, si se conoce precisamente, tiene una importancia práctica y teórica considerable, ya que permite calcular los cambios de la energía calorífica del proceso y con eso los diagramas de fase del fenómeno estudiado.

Al utilizar DSC se calculan los cambios de la energía calorífica para encontrar si se presenta un cambio en la estructura de las moléculas o una reacción, es decir, si presenta equilibrio químico o algo que produzca un cambio en la cantidad de calor de las mismas. Si no se presenta algún cambio en las muestras, el flujo de calor decae de manera constante conforme la temperatura disminuye.

El equipo utilizado fue un calorímetro DSC marca TA Instruments modelo 2910.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos al analizar las muestras se presentan a continuación agrupados de acuerdo con el tipo de caracterización realizada; entre ellas se encuentran los análisis ópticos, estructurales, de superficie, de propiedades electrónicas y de propiedades magnéticas.

4.1. Análisis Óptico de las Propiedades Termocrómicas

El cambio de color que se observa a simple vista en los manganatos debido al enfriamiento de temperatura ambiente a la del nitrógeno líquido, es para los manganatos de estroncio, de color gris oscuro con tinte violeta presentado a temperatura ambiente a morado-violeta a la temperatura del nitrógeno líquido. Para los manganatos de bario se observa el cambio de café grisáceo a temperatura ambiente a verde claro al enfriarlos. Los manganatos de calcio, potasio y sodio, no presentaron cambio de color al ser enfriados con nitrógeno líquido.

Para estudiar a las muestras con técnicas ópticas, se midió la intensidad y longitud de onda de la luz que transmiten, reflejan y emiten al ser irradiados con luz de diferentes longitudes de onda, además de las observaciones realizadas a simple vista mientras se enfriaban monitoreando simultáneamente la temperatura.

Las observaciones a simple vista se realizaron colocando a las muestras en un crióstato de vidrio transparente con helio en su interior, el cual cuenta con un termopar tipo T (cobre-constantan) para monitorear la temperatura, colocado junto a la muestra. Estas observaciones se hicieron para determinar la temperatura aproximada a la cual se da el cambio de color, viéndose que éste comenzaba a cambiar a una temperatura alrededor de 200K para ambas muestras. Estas observaciones sirvieron para determinar únicamente el orden de magnitud de la temperatura del cambio, porque la incertidumbre de la medición era muy grande debido a que el instrumento de medición eran los ojos del observador. Para poder tener un resultado cuantitativo a este respecto es necesario realizar las mediciones con un colorímetro.

4.1.1. Reflectancia y Absorbancia Espectrales

Se iradió una muestra pulida de SrMnO_3 a temperatura ambiente, con luz monocromática comprendida en el intervalo del visible al ultravioleta; simultáneamente a la irradiación se midió la intensidad de la luz que reflejaba y absorbía.

Los resultados de las medidas de reflectancia, presentados en la figura 4.1, muestran una tendencia a incrementar la reflexión conforme la longitud de onda de la luz de irradiación disminuye, encontrándose que para el intervalo de longitudes de onda utilizado hay un máximo alrededor de 310 nm. Para longitudes de onda entre 450 y 600 nm. el valor de la reflectancia es menor al 2%; la muestra reflejó luz visible únicamente de longitudes de onda comprendidas en el intervalo de 400 a 450 nm, correspondiente a luz violeta.

Al analizar los resultados, se tiene que la región en la que las muestras absorben la mayor cantidad de luz es en el visible, reflejando únicamente luz violeta y luz ultravioleta, la cual es la que mas reflejó. Este resultado indica que efectivamente el color de las muestras de manganato de estroncio a temperatura ambiente corresponde a gris muy oscuro dado que casi no reflejan luz visible y el ligero tono violeta que tienen se debe precisamente a la luz violeta que reflejan.

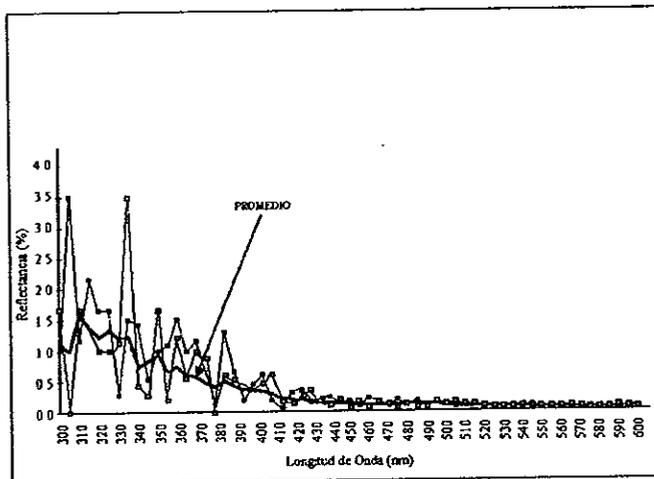


Fig. 4.1. Espectro de la luz reflejada de una muestra de SrMnO_3 . La línea continua indica el promedio de las mediciones realizadas.

Se midió la luz absorbida por la muestra de SrMnO_3 en el intervalo de 0.5 a 4.1 eV (1500 a 275 nm) a temperatura ambiente; los datos obtenidos se grafican en la figura 4.2, donde se presenta el coeficiente de absorción vs. la energía del fotón. Al analizar esta curva, se obtiene que existe una brecha de energía del orden de 1.61 eV, considerando las transiciones de banda indirecta que sugieren las dos pendientes de la curva. La curva no presenta una discontinuidad indicativa de la existencia de una brecha debido a que las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, en donde los efectos térmicos son los responsables de la suavización de la misma.

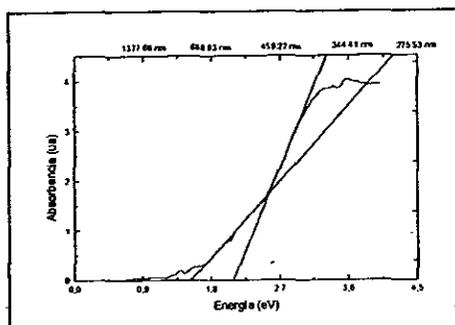


Fig. 4.2. Absorbancia vs. la energía del fotón de irradiación para SrMnO_3

4.1.2. Fotoluminiscencia

Se midió la fotoemisión de luz de ambos manganatos a diferentes temperaturas, desde 220K hasta 20K, al ser irradiados con luz monocromática ultravioleta de diferente longitud de onda. En las figuras 4.3 y 4.4 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de ambos compuestos para una sola longitud de onda de excitación. Se muestran únicamente estos espectros debido a que de todos los espectros obtenidos, éstos son los que presentaron una mayor intensidad de luz de emisión además de ser en los que se distingue mejor los máximos de emisividad. El intervalo de la luz usada para excitar está comprendido entre 270 y 400 nm.

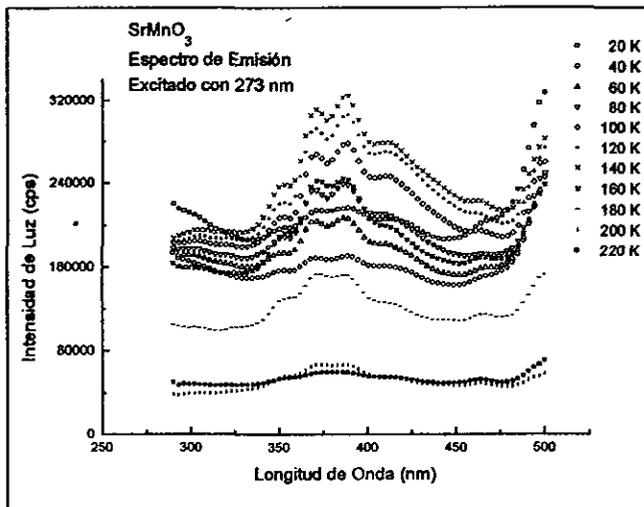


Fig. 4.3 Gráfica de Fotoluminiscencia para SrMnO₃ tomado a diferentes Temperaturas.

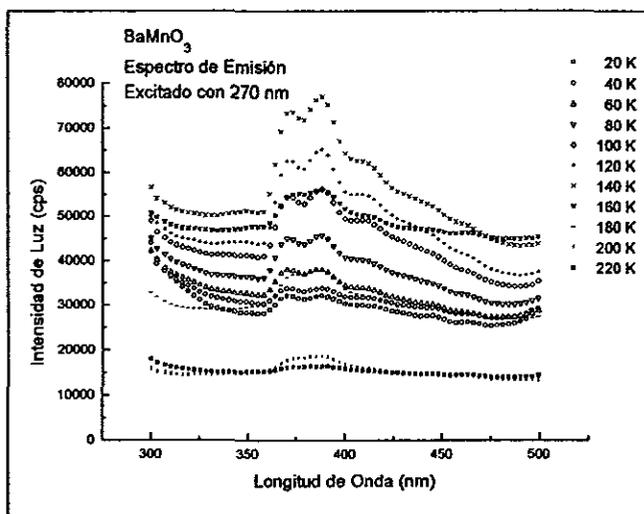


Fig. 4.4. Gráfica de Fotoluminiscencia para BaMnO₃ tomado a diferentes Temperaturas

Se observa que el espectro de emisión es muy similar para ambos compuestos; dichos espectros presentan un cambio en la intensidad de la emisión conforme se cambia la temperatura de la muestra, encontrándose un máximo a 140K, el cual disminuye hasta casi desaparecer a 20K, indicando que las transiciones energéticas son mas favorables a 140K,

esto es, a esa temperatura el material es mas fácilmente excitado a niveles en los cuales al desexcitarse emite mayor cantidad de luz. La emisión de luz se presenta en un intervalo de temperaturas en el que la intensidad de la emisión cambia de un valor muy pequeño a un máximo para después desaparecer gradualmente dentro de ese intervalo, indicando que el color que presentan a bajas temperaturas no aparece de manera abrupta. El hecho de que la emisión de luz desaparece a bajas temperaturas señala que las muestras pueden sufrir algún cambio en alguna propiedad interna que induzca que las transiciones energéticas no sean favorables para la excitación usada.

Para determinar de manera exacta la temperatura a la cual existe mayor excitación, y por lo tanto mayor emisividad, se graficó como función de la temperatura la intensidad de cada uno de los máximos de cada una de las gráficas (figs. 4.5 y 4.6), en donde se observa claramente el incremento en la intensidad de la emisión conforme se disminuye la temperatura hasta llegar a 140 K, a partir de donde la intensidad disminuye hasta prácticamente desaparecer a bajas temperaturas. Si se observa la intensidad correspondiente a 20 K, se encuentra que ésta se incrementa, pero comparando estos resultados con los presentados en las fig. 4.3 y 4.4, a 20 K la emisión prácticamente no presenta picos. Este comportamiento probablemente se deba a que a esa temperatura, como se verá mas adelante, la muestra de SrMnO_3 presenta un cambio en su comportamiento magnético.

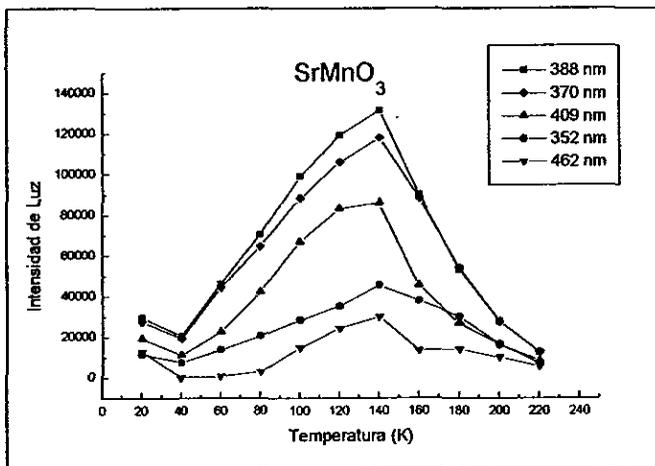


Fig. 4 5. Gráfica de la máxima emisividad para SrMnO_3 como función de la temperaturas.

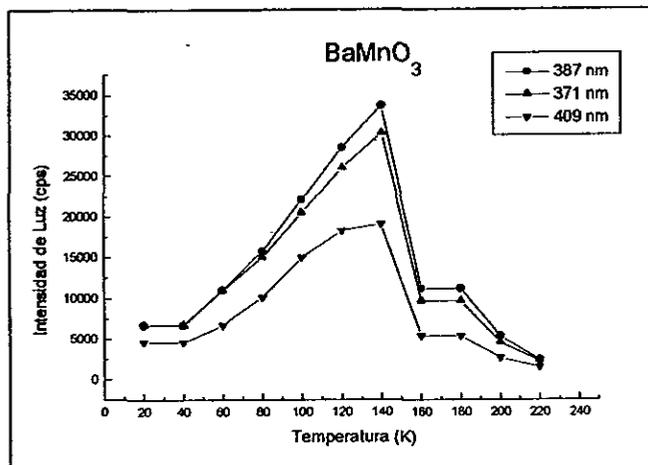


Fig. 4 5. Gráfica de la máxima emisividad para SrMnO₃ como función de la temperaturas

4.2. Análisis Estructural

Para determinar el tipo de estructura que tienen los manganatos de estroncio y de bario, conocer los parámetros de red y para saber si las muestras sufren o no un cambio estructural al ser enfriadas a una temperatura menor que la del cambio de color, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X y de electrones tanto a temperatura ambiente como a una temperatura cercana a la del nitrógeno líquido.

4.2.1. Difracción de Electrones Utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se obtuvo el patrón de difracción de electrones de las muestras de manganato de estroncio y manganato de bario utilizando un microscopio electrónico de transmisión. En la Fig.4.7 se muestran los patrones de difracción obtenidos para el SrMnO₃ para dos direcciones diferentes.

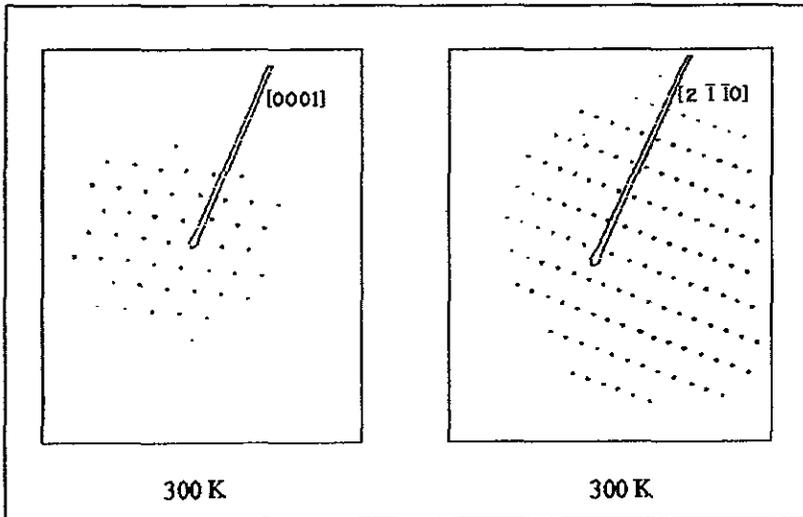


Fig. 4.7. Patrón de difracción de SrMnO_3 para dos direcciones distintas tomado con TEM.

En la figura 4.8 se muestran los patrones de difracción del BaMnO_3 para dos direcciones diferentes.

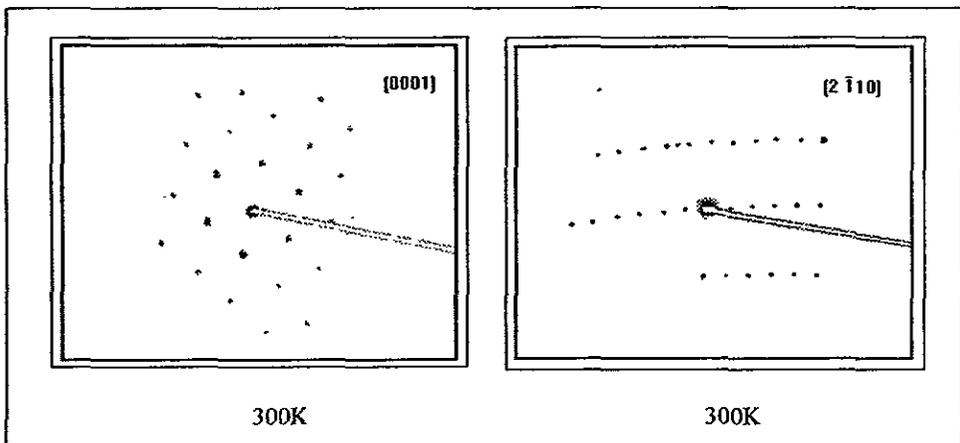


Fig. 4.8. Patrón de difracción de BaMnO_3 para dos direcciones distintas tomado con TEM

Ambos patrones se utilizaron para identificar a los planos cristalográficos de los compuestos para así poder determinar el tipo de estructura de la que se trata. Se encontró que la

estructura de ambas es hexagonal, lo que se aprecia en los patrones de difracción tomados en las direcciones [0001], ya que para una estructura hexagonal, los puntos del patrón de difracción de electrones tiene un arreglo hexagonal.

Después de determinar que ambas estructuras son hexagonales, se procedió a medir los parámetros de red, utilizando para ello la distancia entre dos de los puntos de difracción de alguno de los patrones obtenidos (D) y los datos del equipo utilizado, como son la constante de cámara o distancia entre el patrón de difracción y la cámara (L) y la longitud de onda del haz (λ) que se obtiene a partir del potencial eléctrico con el que se acelera el haz de electrones, que fue de 100kV; la ec. 4.1 relaciona al potencial de aceleración de los electrones con la longitud de onda asociada a los mismos, con la que se obtiene $\lambda = 0.037\text{Å}$.

$$\lambda = \frac{h}{\left[2mV_e \left(1 + eV_e / 2mc^2\right)\right]^{1/2}} \quad (4.1)$$

donde h es la constante de Plank, m la masa del electrón, V_e el potencial de aceleración de los electrones, e la carga del electrón y c la velocidad de la luz.

Como se encontró que la estructura es hexagonal, la relación de la distancia entre planos cristalográficos, d , con los índices de Miller h k y l asociados con la dirección tomada para la difracción y los parámetros de red a y c es:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

La distancia interplanar d se obtiene de la ecuación 4.3:

$$d = \frac{2\lambda L}{D} \quad (4.3)$$

siendo D la distancia entre dos máximos opuestos en el patrón de difracción, λ la longitud de onda del haz utilizado y L la constante de cámara usada, que en este caso fue 80.0cm.

Utilizando las relaciones anteriores y los patrones de difracción de dos direcciones diferentes para cada compuesto se calcularon los parámetros de red a y c .

Para el SrMnO_3 se utilizaron los patrones de los planos $[0001]$ y $[\bar{1}100]$.

Para encontrar el parámetro de red c , nos conviene utilizar la dirección $[0001]$, donde:

$$h = 0; k = 0; l = 1.$$

Con lo que al sustituir estos valores de los índices de Miller en la ecuación 4.1. tenemos que $c = d$.

Para encontrar d utilizamos la ecuación 4.2, donde $D = 6.6$ mm, con lo que obtenemos que $d = 8.97\text{Å}$, por lo tanto, $c = 8.97\text{Å}$.

Para encontrar el parámetro de red a , nos conviene utilizar la dirección $[\bar{1}100]$, donde:

$$h = 1; k = -1; l = 0.$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación 4.1. obtenemos que:

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d \quad (4.3)$$

De 4.2. con $D = 12.5$ mm se encuentra que $d = 4.74$ Å y con 4.3 se obtiene $a = 5.47\text{Å}$.

Para el BaMnO_3 se utilizaron los patrones con la dirección $[0001]$ y $[\bar{2}100]$

Con un procedimiento similar al anterior, utilizando la dirección $[0001]$ donde:

$$h = 0; k = 0; l = 1,$$

obtenemos que $c = d$ al sustituir en la ecuación 4.1 y utilizando 4.2 con $D = 12.0$ mm obtenemos que $d = 4.93\text{Å}$, por lo que $c = 4.93\text{Å}$.

Para encontrar el parámetro de red a , nos conviene utilizar la dirección $[\bar{2}100]$ donde:

$$h = 2; k = -1; l = 0,$$

de donde, usando 4.1 se tiene que:

$$a = 2d \quad (4.4)$$

Utilizando la ecuación 4.2 con $D = 21.0$ mm, obtenemos que $d = 2.82\text{Å}$ y sustituyendo en 4.4 encontramos que $a = 5.64\text{Å}$.

4.2.2. Patrón de Difracción de Rayos-X

Se obtuvieron los difractogramas de rayos-X, los que se muestran en las figs. 4.9 y 4.10. Se aprecia que los dos compuestos estudiados tienen una estructura altamente cristalina y la fase presentada en cada uno era la buscada, lo que se demuestra con el hecho de que los picos están bien definidos, siendo muy angostos y concuerdan con las líneas de comparación (líneas punteadas) obtenidas de la base de datos del equipo^[39], además de que el fondo es de baja intensidad y se atribuye a ruido propio de la medición y no a la presencia de material amorfo.

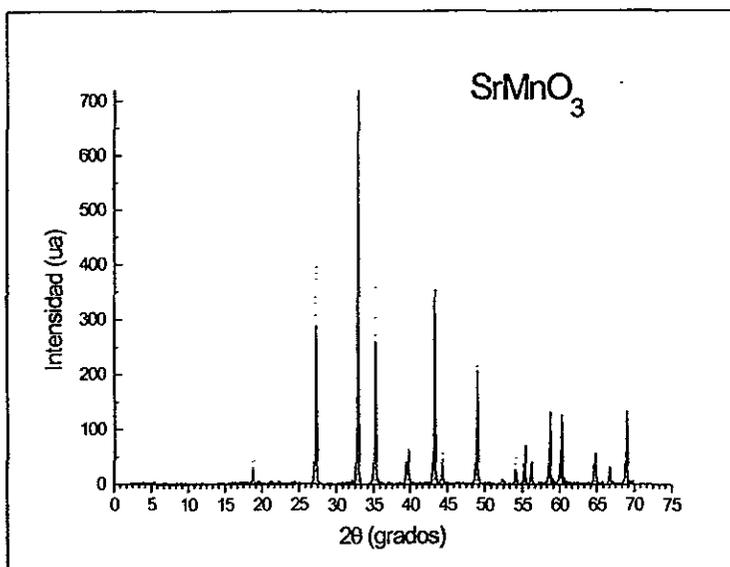


Fig. 4.9. Difractograma de rayos X del SrMnO₃

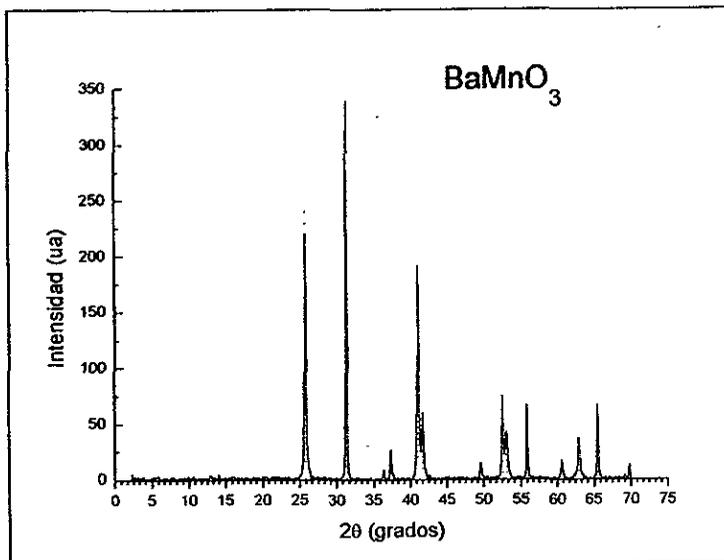


Fig. 4.10. Difractograma de rayos X del BaMnO_3

Se obtuvo el difractograma de rayos X del BaMnO_3 a baja temperatura (84K) presentado en la fig. 4.11, encontrándose que el patrón es exactamente igual que el obtenido a temperatura ambiente, por lo que se demuestra que no hay un cambio estructural debido al cambio en la temperatura, por lo que el cambio de color no se debe a un cambio estructural.

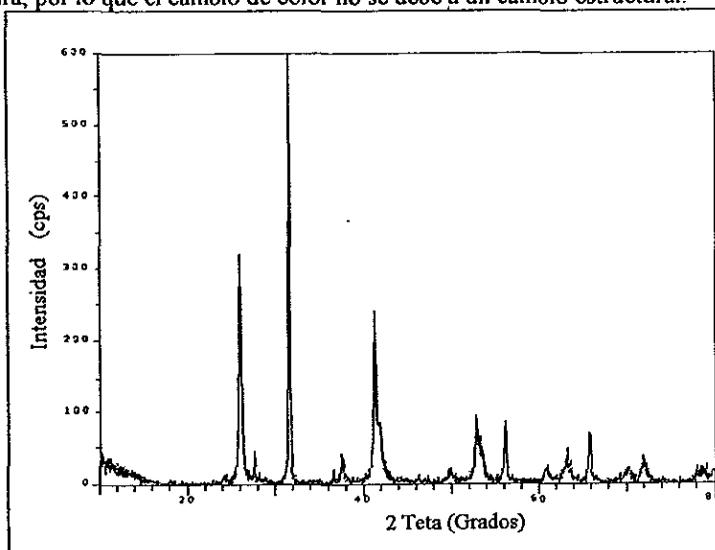


Fig. 4.11. Difractograma de rayos X del BaMnO_3 tomado a 84K.

En las tablas 4.1a y 4.1b se presenta una comparación de la posición de los máximos principales encontrados en los difractogramas con los reportados en la base de datos^[39].

SrMnO₃		Datos de la Base^[39]		Datos obtenidos del Difractograma	
2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	h k l	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	
18.789	43.2	1 0 0	18.8	30	
27.233	396	1 0 2	27.3	290	
32.840	720	1 1 0	32.9	720	
35.193	360	1 0 3	35.2	260	
39.673	64.8	0 0 4	39.8	60	
43.189	360	2 0 5	43.2	350	
44.210	57.6	1 0 4	44.2	40	
48.902	216	2 0 3	48.9	210	
54.07	50.4	1 0 5	54.1	30	
55.292	72	2 1 2	55.3	70	
56.193	43.2	2 0 4	56.2	40	
58.630	100.8	3 0 0	58.8	130	
60.172	122.4	2 1 3	60.2	130	
64.724	50.4	2 0 5	64.8	60	
66.613	28.8	2 1 4	66.8	30	
68.872	100.8	2 2 0	68.9	130	

Tabla 4.1a: Comparación entre el ángulo 2θ de los picos obtenidos con los datos de la base dada para el SrMnO₃

BaMnO₃		Datos de la Base^[39]		Datos obtenidos del Difractograma	
2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	h k l	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	
25.803	240	1 0 1	25.8	220	
31.373	300	1 1 0	31.4	340	
36.389	9	2 0 0	36.4	10	
37.329	27	0 0 2	37.3	25	
41.069	180	2 0 1	41.1	190	
41.705	90	1 0 2	41.8	60	
49.501	18	1 1 2	49.5	15	

52.572	75	2 1 1	52.5	70
53.092	54	2 0 2	53.1	40
55.833	51	3 0 0	55.9	70
60.603	18	1 0 3	60.6	20
62.974	45	2 1 2	63.0	40
65.454	54	2 2 0	65.5	70

Tabla 4 2b: Comparación entre el ángulo 2θ de los picos obtenidos con los datos de la base dada para el BaMnO_3

Con estas tablas se comprueba que, dado que todos los picos obtenidos coinciden con los de las tablas con una variación menor a $\pm 0.2^\circ$ sin faltar ni sobrar ninguno de los picos principales, los dos compuestos obtenidos presentan una sola fase y no tienen contaminantes de otros elementos o compuestos.

Con los ángulos de los picos de mayor intensidad de los difractogramas se determinaron los parámetros de red de los compuestos utilizando la ley de Bragg (ec. 3.3) y la d se relaciona con los índices de Miller correspondientes al plano de la reflexión mediante la ec. 4.2. El procedimiento seguido es descrito a continuación:

Se determinan los ángulos correspondientes a los picos de mayor intensidad midiéndolos directamente del difractograma obtenido; con la ley de Bragg se determina la distancia interplanar correspondiente a la reflexión escogida y utilizando los datos de las tablas 4.1a o 4.1b dependiendo del compuesto a estudiar, se asocian los índices de Miller correspondientes a la reflexión obtenida para cada ángulo. Utilizando la ec. 4.2 y los datos obtenidos se calculan los parámetros de red de cada compuesto. Conviene utilizar planos de reflexión de bajos índices, como por ejemplo el (1 0 0) o el (0 0 1) para poder determinar fácilmente los parámetros de red

Para el SrMnO_3 se utilizaron los picos del difractograma con ángulos 18.8° y 27.3° . Utilizando la ley de Bragg y los datos de las tablas 4.1a y 4.1b, se obtuvo que: para la reflexión al ángulo $2\theta = 18.8^\circ$, $d_{hkl} = 4.72\text{\AA}$ e índices asociados 1 0 0; para la reflexión al ángulo $2\theta = 27.3^\circ$, $d_{hkl} = 3.27\text{\AA}$ e índices 1 0 2.

Sustituyendo en la ec. 4.2 los valores de d_{hkl} e índices de Miller asociados a la reflexión del ángulo $2\theta = 18.8^\circ$ se obtiene que $a = 5.45\text{\AA}$; sustituyendo los valores correspondientes a la reflexión al ángulo $2\theta = 27.3^\circ$ obtenemos que $c = 9.08\text{\AA}$.

Para el BaMnO_3 se utilizaron los picos del difractograma con ángulos 31.4° y 41.7° . Utilizando la ley de Bragg y los datos de las tablas 4.1a y 4.1b, se obtuvo que: para la reflexión al ángulo $2\theta = 31.4^\circ$, $d_{hkl} = 2.85\text{\AA}$ e índices asociados 1 1 0; para la reflexión al ángulo $2\theta = 41.7^\circ$, $d_{hkl} = 2.16\text{\AA}$ e índices 1 0 2.

Sustituyendo en la ec. 4.2 los valores de d_{hkl} e índices de Miller asociados a la reflexión del ángulo $2\theta = 31.4^\circ$ se obtiene que $a = 5.70\text{\AA}$; sustituyendo los valores correspondientes a la reflexión al ángulo $2\theta = 41.7^\circ$ obtenemos que $c = 4.82\text{\AA}$.

Estos valores y los obtenidos por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se muestran en la tabla 4.2a y 4.2b para su comparación:

SrMnO_3	TEM	Rayos-X	Diferencia %
a	5.47 \AA	5.45 \AA	0.4%
c	8.97 \AA	9.08 \AA	1.2%

Tabla 4.2a. Comparación de los parámetros de red obtenidos para el SrMnO_3 utilizando TEM y Rayos-X.

BaMnO_3	TEM	Rayos-X	Diferencia %
a	5.64 \AA	5.70 \AA	1.0%
c	4.93 \AA	4.82 \AA	2.2%

Tabla 4.2b. Comparación de los parámetros de red obtenidos para el BaMnO_3 utilizando TEM y Rayos-X.

De estos resultados, debido a que el error entre los valores para los parámetros de red obtenidos por TEM como por difracción de rayos-X es pequeño, se puede asegurar que los valores obtenidos para los parámetros de red son correctos, además de que se pueden verificar al compararlos con los reportados en la base de datos del equipo de rayos X, que son:

Para el SrMnO_3 : $a = 5.4490\text{\AA}$ y $c = 9.0804\text{\AA}$

Para el BaMnO_3 : $a = 5.5990\text{\AA}$ y $c = 4.8170\text{\AA}$

donde los valores obtenidos son muy cercanos.

Es importante mencionar que existe una diferencia muy apreciable en el parámetro de red c de ambos compuestos, lo que no es de esperarse debido a que los dos materiales son muy semejantes ya que la estructura de ambos es la misma y sólo cambia uno de sus iones, en un caso estroncio y en otro bario; ambos iones pertenecen a la familia de los alcalinoterreos por lo que presentan la misma configuración electrónica final y el radio iónico de ambos es

semejante, siendo un poco mayor el del bario, lo que explica el que el parámetro a del BaMnO_3 sea mayor que el del SrMnO_3 . Por esta razón es de esperarse que el parámetro c del compuesto de bario fuera mayor, pero no es así ya que en la estructura del manganato de estroncio existe un acomodo diferente en uno de los planos, por lo que la estructura del compuesto de estroncio es un apilamiento de planos A-B-C-A en lugar del apilamiento de planos A-B-A como ocurre en el manganato de bario. La estructura del manganato de estroncio se puede ver como un apilamiento de dos estructuras del tipo de la del de bario. Esto se corrobora con los patrones de difracción de rayos X en donde se tiene que para el SrMnO_3 existe un mayor número de picos que en el del BaMnO_3 . La estructura del SrMnO_3 se conoce como estructura 4H, mientras que la del BaMnO_3 como 2H. H indica que es hexagonal y el número indica el número de iones del elemento principal contenidos en la celda unitaria. El acomodo general de los iones dentro de la celda unitaria es semejante para ambos compuestos. En la fig 4.12 se muestra un esquema del acomodo de los átomos dentro de la celda unitaria para el SrMnO_3 .

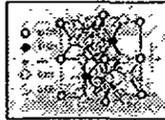


Figura 4.12. Modelo Estructural de SrMnO_3

De los difractogramas de rayos-X se encontró que los manganatos de estroncio y de bario tienen una composición estequiométrica sin deficiencia ni exceso de oxígeno, ya que los picos de los difractogramas correspondientes para ambos materiales tanto deficientes como con exceso de oxígeno se encuentran desplazados con respecto a los de los materiales con la estequiometría completa.

Con la determinación del tipo de estructura que tienen ambos compuestos, que es hexagonal tipo perovskita, y a la obtención de los parámetros de red, se identificó la posición en la estructura de cada uno de los iones. Si se representa a la estructura hexagonal como aquella en la que los átomos se acomodan formando planos A y B ocupando el menor espacio posible, los iones de estroncio o de bario, según sea el caso, se acomodan en las aristas de los hexágonos que se aprecian cuando se ve a la estructura en la dirección $[0001]$; los iones de oxígeno se acomodan a la mitad de los lados que unen a las aristas del hexágono y los manganos ocupan dos de los sitios intersticiales octaedrales de la celda unitaria de la estructura. En la figura 4.13 se muestra la estructura tipo perovskita 2H (con H = hexagonal) en la dirección $[010]$ para el manganato de bario. Cabe notar que en esta

dirección se observa el plano (010), el cual no contiene ningún oxígeno, por lo que no aparece en la figura. Para el SrMnO_3 , el apilamiento de los átomos es igual que para el BaMnO_3 , con la diferencia de que presenta un plano desplazado 60° con respecto al correspondiente al del compuesto de bario.

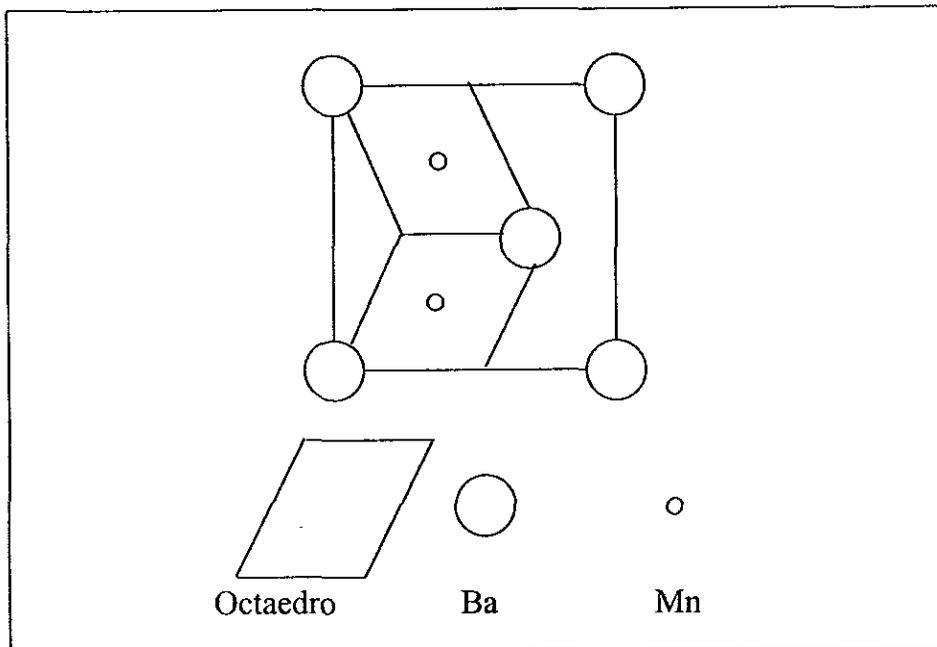


Figura 4.13 Modelo Estructural de BaMnO_3 (2H) proyectado a lo largo de la dirección [010] en la celda unitaria hexagonal ^[40].

De los manganatos de calcio, sodio y potasio se obtuvieron los difractogramas de rayos-X, en los que se encontró que no se logró formar la fase deseada (perovskita u otra monofásica) en ninguno de los tres debido a que los reactivos de los que se partió (carbonatos en todos los casos) son altamente higroscópicos y a pesar de haber sido desecados previamente al momento de pesar las cantidades necesarias para cada uno. En resumen, el agua fue un factor negativo en todo el proceso. Los resultados obtenidos no fueron los esperados puesto que no se pudieron encontrar nuevos óxidos cerámicos termocrómicos, por lo que queda abierto este punto para trabajos posteriores.

4.3. Análisis de Superficie

Se analizó la superficie de ambos compuestos para determinar la forma, tamaño y distribución de los granos que forman al material; se realizó el análisis químico superficial del manganato de bario, tanto de la fase termocrómica como de la verde, utilizando los electrones Auger emitidos por cada compuesto al ser irradiados con electrones de alta energía, para comparar la cantidad de cada uno de los elementos componentes en ambas fases.

4.3.1. Imágenes Topográficas Utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizó la observación de la superficie de las muestras utilizando un microscopio electrónico de barrido para determinar la forma y la estructura de grano y con ello determinar la homogeneidad de las muestras. En la fig. 4.14 se muestra una fotografía de la superficie de una muestra de BaMnO_3 , en donde se pueden apreciar diferentes granos por medio del cambio en la orientación de la red cristalina del material.

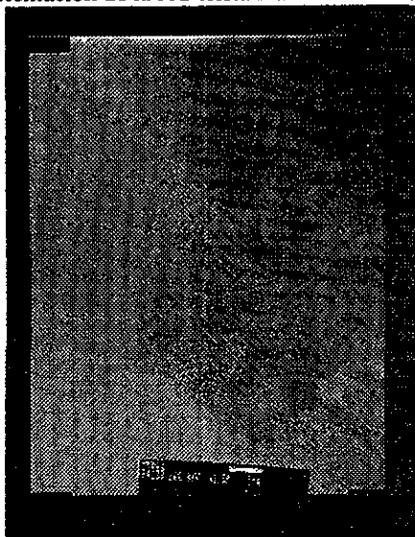


Fig. 4.14 Superficie del BaMnO_3 , tomada con SEM

Al observar las imágenes de la superficie se encontró que los tamaños de grano es regular, esto es, los tamaños no varían grandemente entre si. Tienen un tamaño aproximado de 5 μm cada uno para ambos compuestos. En la figura 4.15 se muestra una fotografía de la superficie del manganato de estroncio.

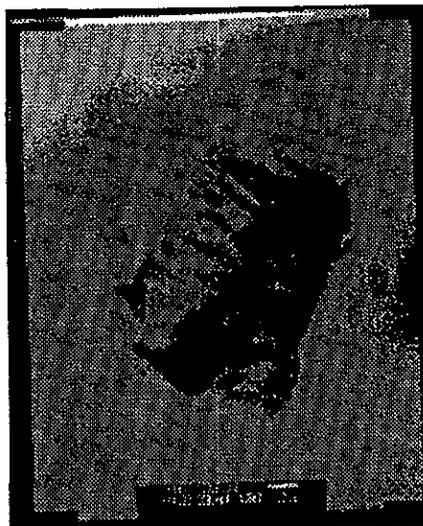


Fig. 4.15. Superficie del SrMnO_3 tomada con SEM

4.3.2. Análisis Químico de la Superficie

Al estar sintetizando muestras de BaMnO_3 se obtuvieron unas muestras que presentaron un color verde a temperatura ambiente, como se mencionó en el capítulo 3, las cuales al enfriarse no mostraban un cambio aparente en su color. Se observaron con el microscopio electrónico de barrido para comparar la forma y tamaño de los granos con los del manganato de bario termocrómico encontrándose que los granos de la fase verde presentaban el mismo tamaño que los de la fase termocrómica pero la forma no era tan definida ni regular teniendo la apariencia mas de un material amorfo que el de uno cristalino. Al hacer el análisis químico se obtuvo que ambas muestras tenían la misma composición a pesar de que por rayos-X se encontró que la muestras verdes presentaban una mezcla de fases, entre ellas la BaMnO_3 ,

pero no se logró aislar la fase verde, por lo que no se pudo determinar cual es la fase responsable del color verde.

A las muestras de BaMnO_3 termocrómicas y con fase verde se les hizo un análisis químico cuantitativo utilizando para ello el espectrómetro EDS del microscopio electrónico de barrido, obteniendo los resultados que se muestran en las figuras 4.16 y 4.17.

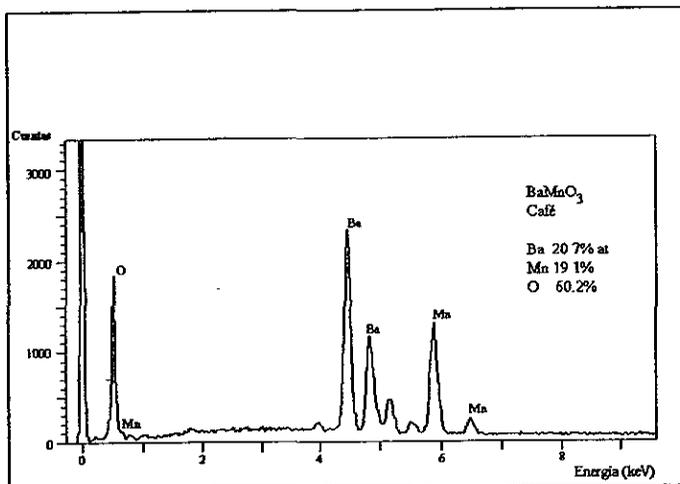


Fig. 4.16. Microanálisis para el BaMnO_3 Fase Termocrómica.

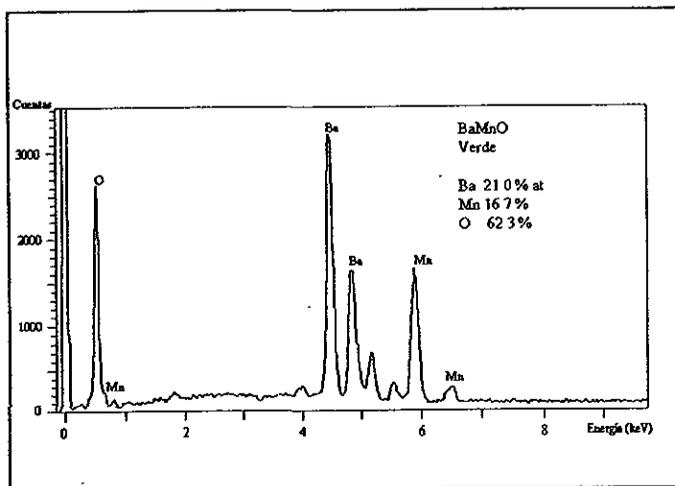


Fig. 4.17. Microanálisis para el BaMnO_3 Fase Verde

Del microanálisis se encontró que ambas muestras presentan la misma composición en peso, lo que indicó que el compuesto verde no estaba contaminado y probablemente se trataba de otra fase.

Se realizó también el análisis químico a las muestras de SrMnO_3 encontrándose el resultado mostrado en la figura 4.18, en la cual se observa que la composición estequiométrica es la correcta. En los manganatos de estroncio siempre se encontró la fase pura.

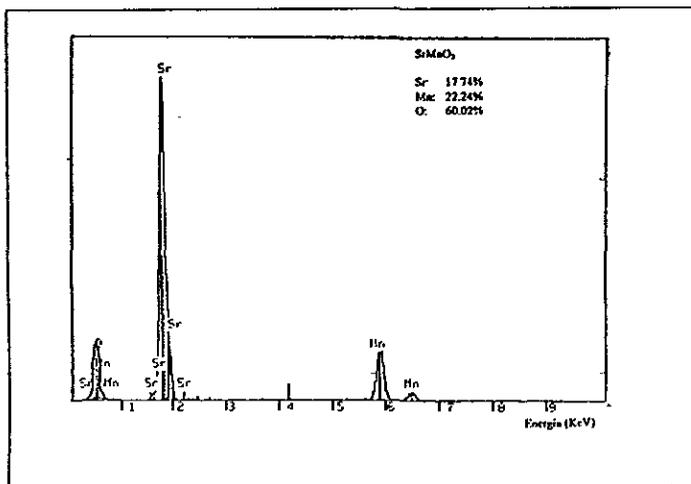


Fig. 4.18. Microanálisis para el SrMnO_3

4.4. Fenómenos de Transporte

4.4.1. Medición de la Resistencia Eléctrica vs Temperatura

Se midió la resistencia eléctrica vs. temperatura a las muestras de manganato de estroncio y manganato de bario; los resultados se presentan en las figuras 4.19 y 4.20 para el SrMnO_3 y para el BaMnO_3 respectivamente. Se encontró que ambos materiales presentan un comportamiento típico de un material semiconductor a temperaturas mayores que 200K; por el valor de la resistencia, ambos materiales son aislantes. A temperaturas menores de 200K

el comportamiento de la resistencia presenta un cambio muy notorio para ambas muestras al dejar de incrementarse exponencialmente y pasar a un valor prácticamente constante. Este comportamiento anómalo indica la posible existencia de una brecha de energía en el material.

El cambio en el comportamiento de la resistencia puede estar asociado con el cambio de color debido a que ambos son fenómenos electrónicos. Lo que sugiere esto es que la temperatura a la que se da el cambio en el comportamiento de la resistencia está en el mismo intervalo que la del cambio de color.

El comportamiento de la resistencia presenta, además del cambio en el comportamiento típico de un material semiconductor, una histéresis con respecto a la temperatura, dependiendo de si se mide enfriando la muestra hasta la temperatura de nitrógeno líquido o si se mide calentándola desde bajas temperaturas hasta la ambiente.

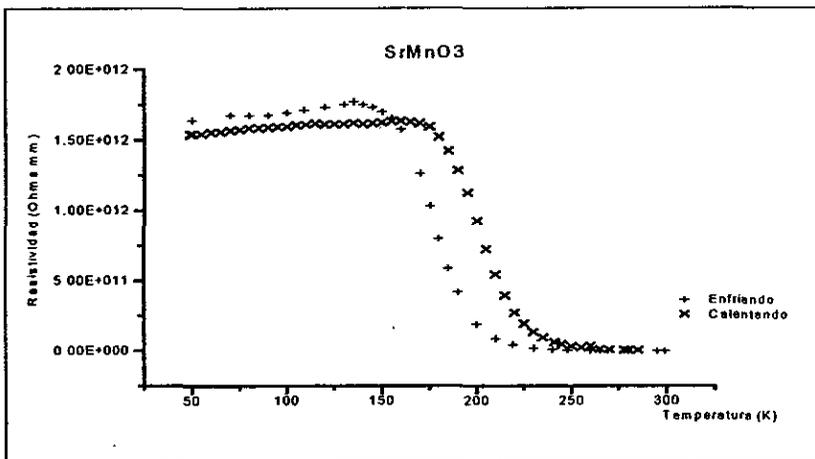


Fig. 4.19. Gráfica del comportamiento eléctrico del SrMnO₃.

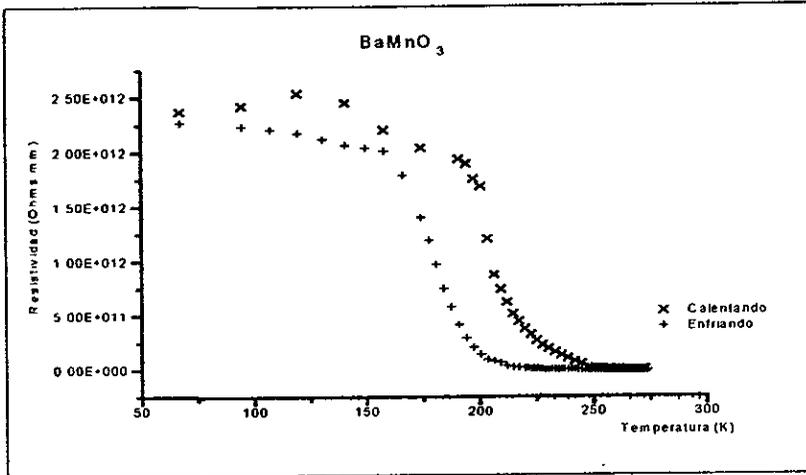


Fig. 4 20 Gráfica del comportamiento eléctrico del BaMnO₃

En ambas gráficas se ve claramente el comportamiento de histéresis de la resistencia como función de la temperatura.

Debido al cambio abrupto en la pendiente del comportamiento de la resistencia, se puede determinar la brecha de energía involucrada en el cambio, para lo cual conviene graficar \ln Resistencia vs $1/T$ como se muestra en las figuras 4.21 y 4.22.

Sabemos que para un material semiconductor, la conductividad eléctrica se relaciona con la temperatura mediante la ecuación

$$\sigma = C \exp (-E_g / 2 k_B T) \quad (4.5)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, E_g la energía asociada al proceso, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura y C una constante. Despejando a la energía tenemos que

$$E_g = -2 k_B T (\ln \sigma - \ln C) \quad (4.6)$$

Por otro lado, sabemos que

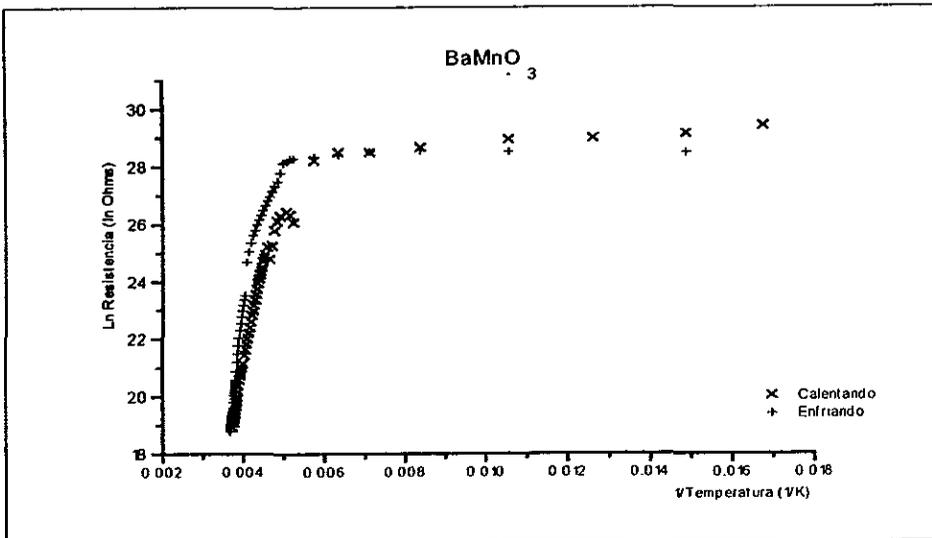
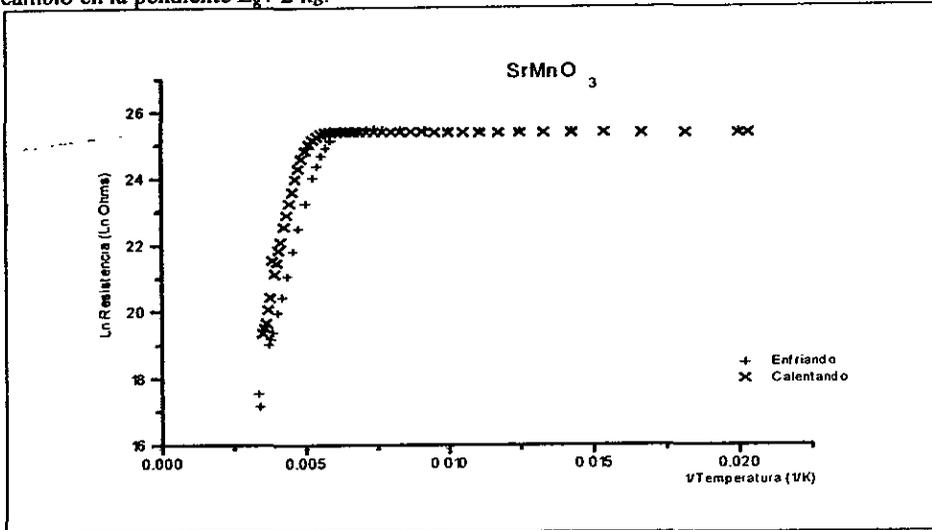
$$R = A / \sigma \quad (4.7)$$

donde A es una constante.

Sustituyendo σ en la ecuación 4.6, tenemos que

$$\ln R = E_g / (2 k_B T) + \text{cte} \quad (4.8)$$

La ecuación 4.8 relaciona la energía con la resistencia y la temperatura. De las gráficas de $\ln R$ vs. $1/T$ para ambos compuestos, se puede encontrar la brecha de energía al medir el cambio en la pendiente $E_g / 2 k_B$.



Se encontró que la temperatura de transición en ambos casos se encuentra en el intervalo de 180K a 200K, con la presencia de una posible brecha de alrededor de 0.4 eV.

4.4.2. Medición de la Función Dieléctrica como Función de la Temperatura

Se utilizó la técnica de elipsometría espectroscópica^[41], para conocer como varía la función dieléctrica como función de la longitud de onda para el manganato de estroncio, obteniendo los resultados que se muestran en la fig. 4.23. Del comportamiento de la parte imaginaria, ϵ_y , se observa que existe una fuerte absorción alrededor de 300 nm y para mayores longitudes de onda se observa que la absorción decae rápidamente. Para la parte real, ϵ_r , la muestra presenta un comportamiento típico de las cerámicas dieléctricas. No se obtuvieron mediciones de elipsometría para los manganatos de bario debido a la fragilidad que presentan estas muestras, por lo que fue imposible desvastarlas lo suficiente para realizar las medidas. Esto indica que los manganatos de bario tienen propiedades mecánicas pobres.

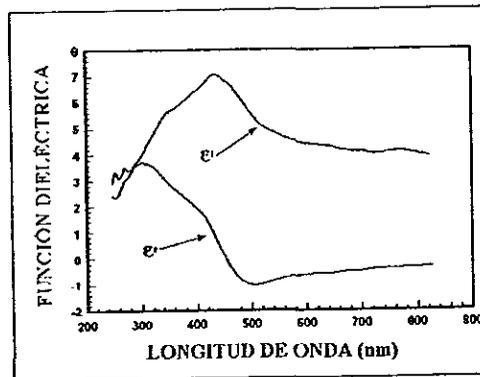


Fig. 4.23. Parte real y parte imaginaria de la función dieléctrica para el SrMnO₃.

4.4.3. Susceptibilidad Magnética

Se midió la susceptibilidad magnética de las muestras de manganato de estroncio y de bario y se encontró que a la temperatura a la que se espera que ocurra el cambio de color (entre 150K y 200K), el comportamiento de la susceptibilidad de ambas muestras no muestra variación alguna, su comportamiento es el típico de un dieléctrico. Sin embargo, se encontró que presentan un cambio interesante a una temperatura muy baja, alrededor de 10K, lo que puede iniciar alguna transición a esa temperatura, la cual se va a estudiar posteriormente, pero no se asocia con el cambio de color. (Figs. 4.24 y 4.25).

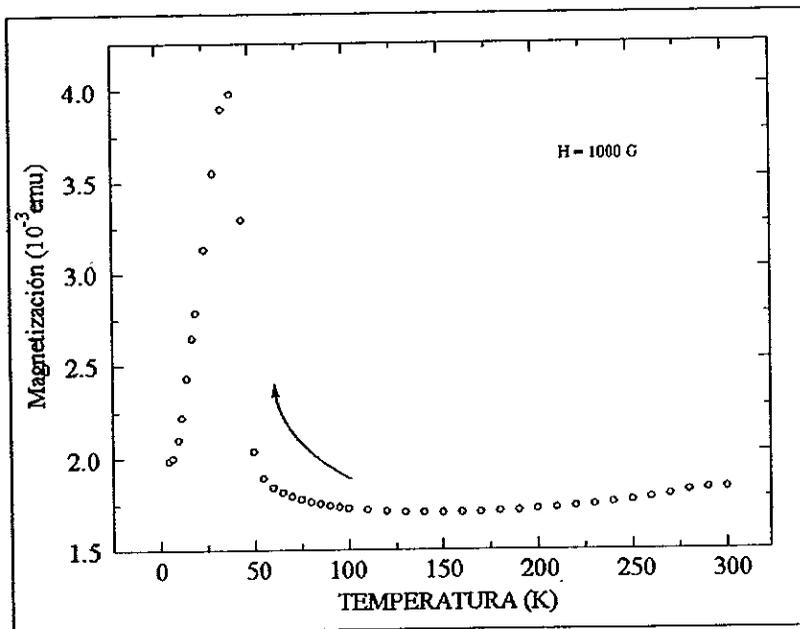


Fig. 4.24. Gráfica de magnetización vs. temperatura para el SrMnO₃

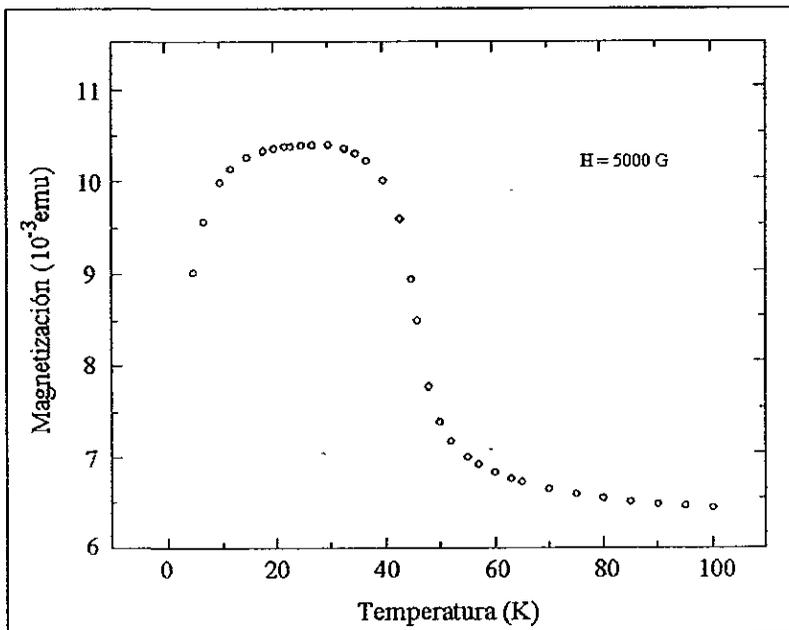


Fig. 4 25. Gráfica de magnetización vs. temperatura para el BaMnO_3 .

4.5. Otros Análisis

4.5.1 Espectroscopía Infrarroja

Esta técnica se utilizó debido a que cada compuesto tiene un espectro de transmisión de infrarrojo determinado, por lo que si las muestras en estudio sufren un cambio en su estructura o en el tipo de enlace de las moléculas que lo conforman cuando presentan el cambio de color, los espectros obtenidos al bajar la temperatura junto con los obtenidos a temperaturas mayores a la de la transición nos podrían dar pistas contundentes acerca del mecanismo que produce el cambio de color

Como se puede observar en las figuras 4.26 y 4.27, los espectros obtenidos para SrMnO_3 a temperatura ambiente (300K) y a 90K no difieren, por lo que ésto nos indica que las vibraciones de las moléculas se mantiene sin sufrir un cambio aun cuando se observa el cambio de color, por lo que los enlaces no se alteran y la estructura molecular se mantiene igual^[42].

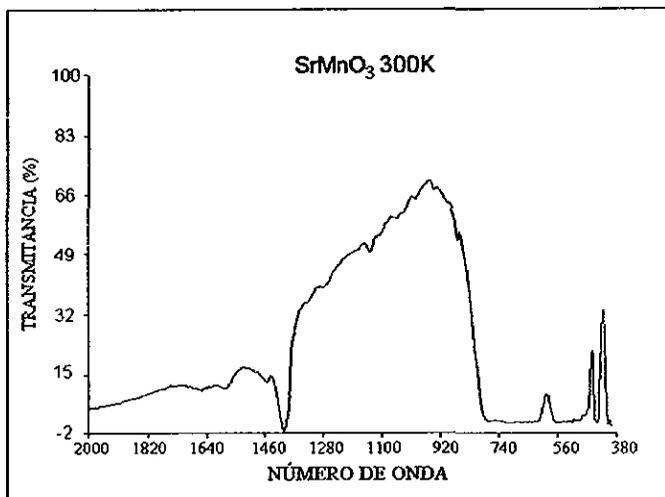


Fig. 4 26. Espectro de infrarrojo para el SrMnO_3 a temperatura ambiente

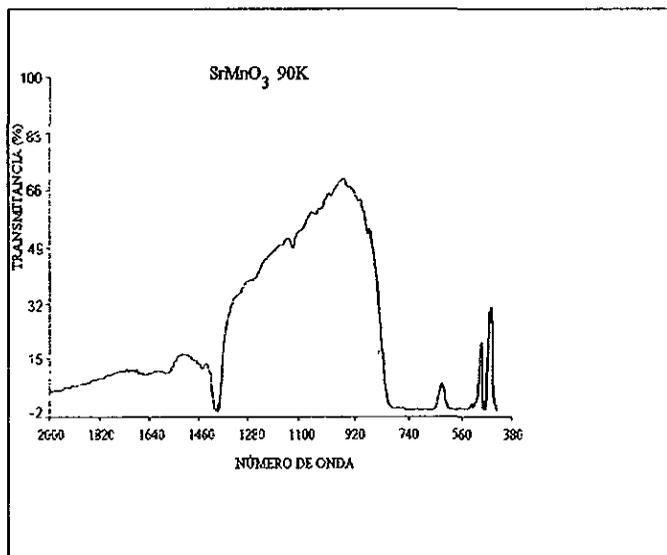


Fig. 4 27. Espectro de infrarrojo para el SrMnO_3 a 90K.

4.5.2 Mediciones de Flujo de Calor por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizó el estudio de Calorimetría Diferencial de Barrido para determinar si las muestras presentan un cambio en el flujo de calor, con lo que se podría demostrar si es que presentan un cambio en la estructura molecular. En la fig. 4.28 se muestra el resultado obtenido para el manganato de estroncio en donde se ve claramente que no existe ningún cambio significativo en la curva del flujo de calor⁴³, indicando así que durante el proceso de enfriamiento la estructura se mantuvo sin alteraciones, es decir, las muestras no presentan transiciones estructurales o de un apreciable cambio de entalpía. Cerca de cero grados celsius se observa un pequeño cambio que se puede atribuir a algún pequeño contenido de agua en las muestras, siendo ésta otra prueba mas de que el cambio de color no está asociado a un cambio estructural del material.

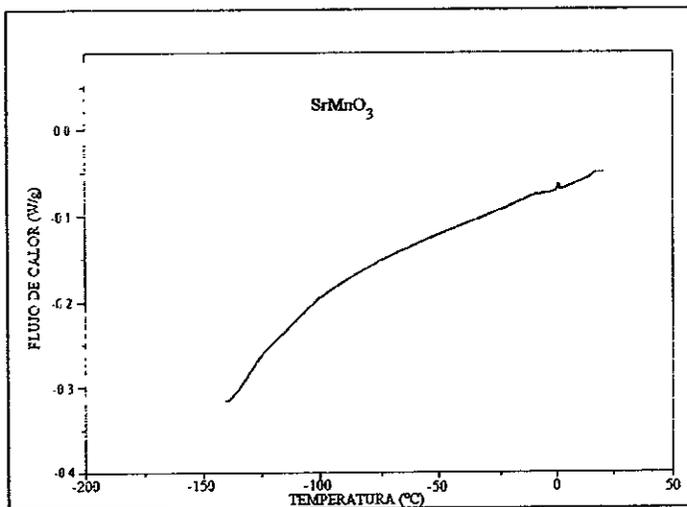


Fig. 4.28. Gráfica del flujo de calor vs. temperatura para SrMnO₃.

En la fig. 4.29 se muestra el resultado para el manganato de bario, el cual presenta un comportamiento análogo al del manganato de estroncio, por lo que éste tampoco presenta transiciones estructurales.

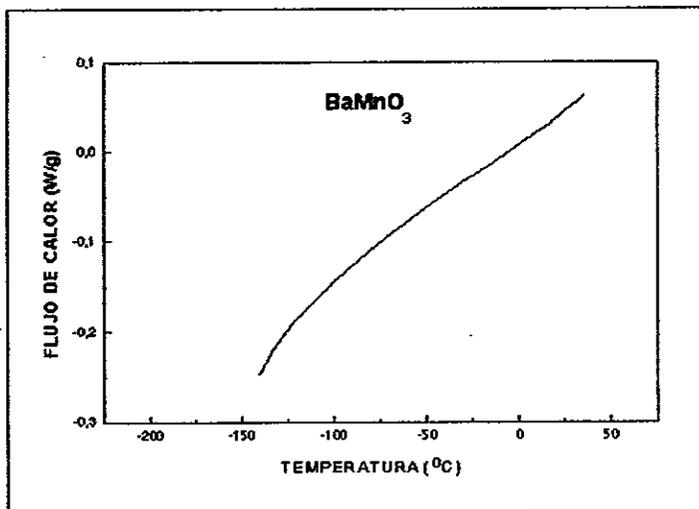


Fig. 4.29. Gráfica del flujo de calor vs. temperatura para BaMnO_3 .



Conclusiones

En este trabajo se presenta una descripción de algunas propiedades y características de los manganatos de estroncio y de bario; de su caracterización se obtiene información acerca de la posibles causas del cambio de color y permite precisar cuales no son causas del mismo, con lo que se termina esta sección cumpliéndose el objetivo de esta tesis. Además, se encontraron características muy interesantes en ambos materiales que no están necesariamente relacionadas con el cambio de color, pero que dan lugar a que este estudio se continúe en otras direcciones.

Del análisis de la información obtenida y presentada en este trabajo se concluye lo siguiente:

Caracterización Óptica:

- Las muestras de manganato de estroncio presentan un cambio de color negro con un ligero tinte violeta a temperatura ambiente a color violeta a bajas temperaturas.
- Las muestras de manganato de bario cambian de un color café-grisaseo a temperatura ambiente a verde a bajas temperaturas.
- El cambio de color de ambos manganatos se inicia a los 200K según observaciones visuales. De las mediciones de fotoluminiscencia se encontró que ambas muestras presentan un espectro de emisión de luz violeta cuando son excitadas con luz ultravioleta; la intensidad de la fotoemisión cambia de acuerdo a la temperatura a la que se encuentren, siempre y cuando la temperatura sea menor a 200K, ya que para temperaturas mayores es prácticamente nula, confirmando las observaciones visuales; la intensidad de la luz fotoemitida llega a un valor máximo a 140K disminuyendo luego conforme la temperatura sigue descendiendo hasta desaparecer a 20K. Una confirmación adicional requiere utilizar un colorímetro capaz de medir desde temperatura ambiente hasta la temperatura del nitrógeno líquido. Estas mediciones se realizarán próximamente ya que actualmente se está colaborando con el laboratorio de rayos-X de la Facultad de Química, que cuenta con un colorímetro al que se le adaptará un dispositivo para enfriar las muestras.

A muy bajas temperaturas (menor de 20 K) la fotoemisión de luz cambia su comportamiento, con lo que se concluye que probablemente a bajas temperaturas ambos materiales sufren algún tipo de cambio no estudiado en este trabajo, pero queda como un punto de interés para continuar con su caracterización.

- De las mediciones de reflectividad a temperatura ambiente en muestras de manganato de estroncio con luz de diferentes longitudes de onda, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, se concluye que las muestras reflejan mas luz violeta y ultravioleta, absorbiendo el resto de los colores, lo que indica que el color que se observa a temperatura ambiente es efectivamente gris oscuro con un ligero tinte violeta, incluso no perceptible por todas las personas; el color gris oscuro proviene de la absorción de casi toda la luz visible.
- De los resultados de las mediciones de absorbancia de luz de diferentes longitudes de onda se concluye que el manganato de estroncio presenta transiciones energéticas directas (brecha de 2.25 eV) e indirectas (brecha de 1.61 eV), presentando un comportamiento típico de un semiconductor extrínseco.

Caracterización Estructural:

- De los resultados obtenidos de los patrones de difracción de electrones obtenidos por TEM así como de los de difracción de rayos-X, se concluye que los manganatos de estroncio y bario son *materiales óxidos cerámicos con estructura tipo perovskita hexagonal* y que se logró determinar la posición en la estructura de cada uno de los iones; se concluye además que los parámetros de red encontrados son los que se presentan en la tabla C.1; en el primer renglón son los determinados por difracción de rayos X y en el segundo por difracción de electrones.

SrMnO ₃		BaMnO ₃	
a	c	a	c
5.47 Å	8.97 Å	5.64 Å	4.93 Å
5.45 Å	9.08 Å	5.70 Å	4.82 Å

Tabla C.1. Parámetros de red a y c para ambos manganatos

- De la diferencia tan grande en el parámetro de red c de ambos materiales se concluye que la estructura del manganato de estroncio presenta un duplicamiento con respecto a la del manganato de bario ocasionado por el corrimiento de uno de los planos formados por estroncio y oxígeno.
- De el cociente de los parámetros de red c/a se obtuvo la relación de compactibilidad para ambos manganatos, siendo para el manganato de estroncio 1.65 y para el de bario 0.86, las que al compararlas con la de la estructura hexagonal compacta ideal, que es $c/a = 1.63$, se nota que el manganato de estroncio presenta una estructura hexagonal compacta y el manganato de bario no. La no compacticidad de la estructura del manganato de bario puede ser la razón por la cual presenta propiedades mecánicas muy pobres (se desmorona muy fácilmente).
- De los espectros de difracción de electrones realizados a bajas temperaturas obtenidos para el manganato de estroncio, se encontró que la estructura no cambia, conservando a bajas temperaturas tanto su forma hexagonal como sus parámetros de red iguales a los que presenta a temperatura ambiente, concluyéndose que el cambio de color no se debe a un cambio estructural.
- Del difractograma de rayos X tomado a baja temperatura (84 K) del $BaMnO_3$, que no presenta ningún cambio en la posición de los máximos con respecto del obtenido a temperatura ambiente, se verifica que no presenta ningún cambio estructural, por lo que el cambio de color no se debe a un cambio de este tipo.
- De la comparación de los resultados de espectroscopía infrarroja obtenidos a temperatura ambiente y a baja temperatura, se concluye que el manganato de bario no sufre ningún cambio en los enlaces moleculares, no siendo ésta la causa del cambio de color.
- De los resultados de las mediciones de flujo de calor por DSC se concluye que en el intervalo de temperatura ambiente a 150K ambos manganatos no presentan cambio en la estructura molecular.

Caracterización de las Propiedades de Transporte:

- De los estudios de las propiedades electrónicas se observa que ambos manganatos presentan una muy alta resistencia eléctrica a temperatura ambiente, mostrando un comportamiento típico de un semiconductor al medir la variación de la resistencia vs. temperatura, lo que además provee una medición de la brecha energética de 0.4 eV; por los altos valores de la resistencia a temperatura ambiente se concluye que ambos materiales son dieléctricos, lo que se corrobora con la parte imaginaria de la función dieléctrica, que a temperatura ambiente presenta un comportamiento típico de un cerámico dieléctrico. A temperaturas menores de 200K el comportamiento de la resistencia como función de la temperatura presenta un cambio muy apreciable al dejar de incrementarse; el hecho de que cambie tan notoriamente el comportamiento eléctrico indica que existe un cambio en los niveles energéticos de los electrones o en su población, cambio que parece estar asociado con el cambio de color.
- De las mediciones de susceptibilidad magnética se muestra que no hay cambio en las propiedades magnéticas de los compuestos a la temperatura del cambio de color, por lo que se concluye que las propiedades magnéticas no están relacionadas con el cambio de color. Se presentan cambios a temperaturas muy bajas tal como se presentan en fotoluminiscencia.

Finalmente, como conclusión final se tiene que, como es bien conocido, el manganeso tiene diferentes estados de oxidación (+2, +3, +4, +5 y +7), por lo que es posible que en ambos compuestos el manganeso trabaje con diferentes valencias, siendo ésta la causa del cambio de color, además de que cuando el manganeso trabaja con valencia +7 adquiere un color violeta. Se han eliminado varias causas posibles del cambio de color, lo que nos permite determinar con mayor precisión la dirección de los trabajos futuros de investigación.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Referencias

1. K. Nassau, *The Physics and Chemistry of Color, The Fifteen Causes of Color*, Edit. John Willey & Sons, Nueva York, 1983.
2. A. Berger S., *Practical Color Measurements. A Primer for the Beginner, A Reminder for the Expert*, Edit. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1994.
3. G. Wyszecki, W. S. Stiles, *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*, 2a Edición, Edit. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1982.
4. A. Beiser, *Conceptos de Física Moderna*, Edit. Mc graw Hill, Nueva York, 1985.
5. M. J. Yacamán, L. Rendón, J. Arenas y M. C. Serra Puche, *Science* **273**, 223, (1996).
6. Y. Perelman, *Física Recreativa*, Edit. MIR, Moscú, 1969.
7. A. Jayaraman, E. Bucher, P. D. Dernier y L. D. Longinotti, *Phys. Rev. Let.* **31**, [11], 700, (1973).
8. N.N. Lebedeva, A. G. Arushanov, A. Kh. Zeynally, *Physica B* **154**, [2], 209, (1989).
9. W. R. Salaneck, O. Inganas, J. O. Nilsson, J. E. Osterholm, *Synt. Metals* **28**, [1-2], 451, (1989).
10. J. G. Masters, J. M. Ginder, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Journal of Chem. Phys.* **96**, [6], 4768, (1992).
11. K. A. Khan, M. S. Raman Khan, *Pramana* **38**, [4], 389, (1992).
12. D. J. Sandman, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **189**, 273, (1990).
13. W. D. Kingery, H. K. Somen, D. R. Uhlman, *Introduction to Ceramics*, Edit. John Wiley & Son, Nueva York, 1976.
14. E. Ryshkewitch, D. W. Richerson, *Oxide Ceramics, Physical, Chemistry and Technology*, Segunda Edición, Edit. General Ceramics, Inc., New Jersey, 1985.
15. A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics*, Edit. Chapman & Hall, Londres, 1992.
16. P.A. Psaras y H. D. Langford, *Advancing Materials Research*, Edit. National Academy Press, Washington, 1987.
17. L. S. O'Bannon, *Dictionary of Ceramic Science and Engineering*, Edit. Plenum Press, Nueva York, 1984.
18. R. M. Hazen, *Sci. Am.* **288**, [6], 74, (1988).
19. J. L. Morales Cruz, *Síntesis y estudio Inicial de Termocroismo a Baja Temperatura en Perovskitas de Manganeso*, Tesis, Fac. De Química, UNAM, México, 1994.

20. A. J. Dekker, *Solid State Physics*, Edit. Prentice Hall, New Jersey, 1957.
21. M. Kertesz, I. Riess, D.S. Tannhauser, R. Langapape y F.J. Rohr, *Journal of Solid State Chemistry* **42**, 125, (1982).
22. A. Yoshiasa, Y. Inoue, F. Kanumaru y K. Koto, *Journal of Solid State Chemistry* **86**, 75, (1990).
23. T. Nitadory, S. Kurihara y M. Misono, *Journal of Catalysis* **98**, 221, (1986).
24. S. Louis Raj, B. Viswanathan, S. Srinivasan. *Journal of Catalysis* **75**, 185, (1982).
25. P. K. Gallagher, D.W. Johnson jr. y E. M. Vogel, *Journal of American Ceramic Society* **60** [1 y 2], 28, (1977).
26. Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda y O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **134**, [11], 2656, (1987).
27. A. C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Segunda Edición, Edit. Pergamon Press, Oxford, 1985.
28. E. Pichardo P., J. L. Heiras, G. Pacheco, J. M. Siqueiros y R. Machorro, "Thermochroism in Manganates of Strontium and Barium", Trabajo presentado en el XXXVII Congreso Nacional de Física, Publicado en el Suplemento del Bol. Soc. Mex. Fis. 8-3, México, (1994).
29. K. Kuroda, K. Shinozaki, K. Uematsu, N. Mizutani y M. Kato, *Journal of the American Ceramic Society* **63**, [1, 2], 109, (1980).
30. K. Kuroda, N. Ishizawa, N. Mizutani y M. Kato, *Journal of Solid State Chemistry* **38**, 297, (1981).
31. P. D. Battle, Y. C. Gibb y C. W. Jones, *Journal of Solid State Chemistry* **74**, 60, (1988).
32. A. C. Vajpei, G. S. Upandhyaya, *Power Processing of High Tc Oxide Superconductors and their properties*, Edit. Trans Tech, Suiza 1992.
33. R. West Anthony, *Solid State Chemistry and its Applications*, Edit. John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 1989.
34. C. N. R. Roo y J.G. Balakrisnan, *New Directions in Solid State Chemistry*, Edit. Cambridge Solid State Series, Cambridge, 1986.
35. K. D. Mielenz, *Optical Tradiation Measurements, Measurements of Photoluminescence*, Edit. Academic Press, Nueva York, 1982.
36. M. Alonso, E. J. Finn, *Física, Vol. 3: Fundamentos Cuánticos y Estadísticos*, Edit. Addison Wesley Iberoamericana, Wilmington, Delaware, EUA 1986.
37. J. R. Reitz y F. J. Mildford, *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*, Edit. UTEHA México 1981.

38. R. A. Smith, F. E. Jones y R. P. Chasmar, *The Detection and Measurements of Infrared Radiation*, Edit. Clarendon Press, Oxford, 1960.
39. Database PDF-1 y PDF-2 del JCPDS-ICDD, 1991.
40. H. Shibahara, *Journal of Solid State Chemistry* **81**, 40, (1989).
41. R. M. A. Azzam, N. M. Bashahara, *Elipsometry and Polarized Light*, Edit. North Holland publishing company, Oxford 1979.
42. J. E. Stewart, *Infrared Spectroscopy, Experimental Methods and Techniques*, Edit. Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 1970.
43. E. Calvet, H. Prat, *Récents Progrès en Microcalorimétrie*, Edit. Monographies Dunod, París, 1958.