

00550

**UNAM**  
**POSGRADO**



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUIMICAS

ESTUDIO EN MANGANITAS DE ESCANDIO, NEODIMIO  
E YTRIO.

**T E S I S**  
PARA OPTAR POR GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**  
P R E S E N T A :  
**Q. CITLALI ROMAN LOPEZ**

TUTOR: M EN C. MARIA A. CASTELLANOS ROMAN.



2004



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.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

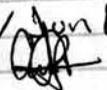
**JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA PARA EVALUAR ESTA TESIS:**

**Presidente**            **Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez.**  
**Vocal**                **Dra. Elizabeth Chavira Martínez.**  
**Secretario**         **Dr. Alberto Ramiro Sandoval Jiménez.**  
**1<sup>er</sup>. Suplente:**      **Dr. David Enrique Ruiz Trejo.**  
**2<sup>o</sup>. Suplente:**     **Dr. Gustavo Tavizón Alvarado.**

El presente trabajo de investigación se realizó en el laboratorio de Rayos X de la División de Estudios de Posgrado, en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

**Sustentante:**

**Q. Citlali Román López.**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.  
NOMBRE: CITLALI ROMÁN LÓPEZ.  
FECHA: 16/ Jun / 09  
FIRMA: 

**Tutora:**

**M. en C. María A. Castellanos Román.**

### **Nuestro agradecimiento a:**

A CONACYT por el apoyo económico recibido a través de una beca-crédito.

Al Dr. Raul valenzuela por su apoyo en las medidas e interpretación de resultados del comportamiento magnético de los compuestos sintetizados.

Al Dr. Roberto Escudero por las mediciones de Susceptibilidad magnética.

A Q.I. Cecilia Salcedo por su ayuda en los experimentos de Difracción de Rayos-X.

Al I.Q. Iván Puente Lee por su ayuda en la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido.

Al Técnico Carlos Flores por su ayuda en el estudio realizado por Microscopía Electrónica de Transmisión.

A los proyectos DGAPA-UNAM PAPIIT, IN105102 y IN110800.

A todo el personal de la biblioteca del Posgrado de la Facultad de Química por todo su apoyo con material y libros.

A mi asesora por todas sus enseñanzas y al jurado por sus contribuciones.

*Dedico este trabajo a Dios y a toda la gente que amo: Mi esposa Omar, mis padres, hermanos, sobrinos, amigos, compañeros.*

**ESTUDIO EN MANGANITAS DE  
ESCANDIO, NEODIMIO E  
YTRIO.**

**LOS RESULTADOS PARCIALES OBTENIDOS HAN SIDO PRESENTADOS  
EN LOS SIGUIENTES FOROS.**

**CONGRESOS NACIONALES**

Síntesis, Caracterización y Propiedades Magnéticas de  $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ . Encuentro de Química Inorgánica. Cuernavaca, Morelos. México 13/07/03

**CONGRESOS INTERNACIONALES.**

Síntesis de una manganita de litio e ytrio. XXV Congreso Latinoamericano de Química. Cancún, Quintana Roo. México. 22-26/09/02.

Magnetic properties of hexagonal  $Y_{1-x}Li_xMnO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.18$ ) solid solutions. Symposium "Spin valves" of the International Conference on Magnetism. Roma, Italy. 01/08/03.

Deposition of Silver nanoparticles on Yttrium Manganese Oxide powders. Symposium MM "Amorphous and Nanocrystalline Metals" on the Fall Meeting 2003 of the Materials Research Society. Boston MA. U.S.A. 1-5/12/03.

**PUBLICACIONES.**

C.Roman, M.A.Castellanos and D. Diaz. Materials Research Society. Symposium Proceedings Volume 806. "Amorphous and Nanocrystalline Metals". Editors R.Busch et al. pp.195-200. 2004.

# INDICE.

	Pag.
INTRODUCCIÓN.	VI
OBJETIVOS.	VIII
<b>I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.</b>	
I.A. QUIMICA DE LOS ELEMENTOS.	2
I.A.a. Escandio.	2
I.A.b. Ytrio	3
I.A.c. Neodimio.	4
I.A.d. Litio.	5
I.A.e. Manganeso.	6
I.B. OXIDOS DE MANGANESO.	7
I.C. MANGANITAS.	8
I.D. MANGANITAS DE TIERRAS RARAS.	10
I.D.a. $\text{ScMnO}_3$	11
I.D.a.1. Estructura Cristalina.	11
I.D.a.2. Propiedades.	12
I.D.b. $\text{YMnO}_3$	13
I.D.b.1. Estructura Cristalina.	13
I.D.b.2. Propiedades.	14
I.D.c. $\text{NdMnO}_3$	15
I.D.c.1. Estructura Cristalina.	15
I.D.c.2. Propiedades.	16
I.E. SÍNTESIS POR GEL-COMBUSTIÓN.	17
I.F. SÍNTESIS POR EL MÉTODO CERÁMICO.	17
I.G. SOLUCIONES SÓLIDAS.	18
I.H. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	19
I.H.a. Método de Polvos.	19

I.I. REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS POR EL MÉTODO DE RIETVELD.	20
I.J. FUNDAMENTOS DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	21
I.K. FUNDAMENTOS DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	23
I.L. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	24
I.M. ANÁLISIS DE SUPERFICIE POR EL MÉTODO BRANAUER, EMMETT AND TELLER (BET)	26
I.N. FENÓMENOS MAGNÉTICOS.	26
I.Ñ. NANOPARTICULAS DE PLATA	29
<b>II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	
II.A. EQUIPOS, MATERIAL Y REACTIVOS.	33
II.B. ÓXIDOS DE MANGANESO.	35
II.C. SÍNTESIS POR EL MÉTODO CERÁMICO.	35
II.D. SÍNTESIS POR GEL-COMBUSTIÓN.	36
II.E. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX): MÉTODO DE POLVOS.	37
II.F. DETERMINACIÓN DE DENSIDAD. MÉTODO DEL PICNÓMETRO.	38
II.G. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.	39
II.H. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	39
II.I. MEDIDAS DEL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO.	40
II.J. SÍNTESIS Y DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOBRE LA MANGANITA DE YTRIO.	40
<b>III. RESULTADOS Y ANÁLISIS.</b>	
III.A. ÓXIDOS DE MANGANESO.	42
III.A.a. Difracción de Rayos X.	42

III.A.b. Microscopía Electrónica de Barrido.	49
III.A.c. Microscopía Electrónica de Transmisión.	56
III.A.d. Diagrama de Fases.	60
III.B. MANGANITAS DE TIERRAS RARAS.	61
III.B.a. ScMnO <sub>3</sub>	61
III.B.a.1. Solución Sólida: Sc <sub>0.9</sub> Li <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> .	65
III.B.a.2. Microscopía Electrónica: Sc <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> ; 0 ≤ x ≤ 0.1.	67
III.B.a.3. Espectroscopia Infrarroja: Sc <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> ; 0 ≤ x ≤ 0.1.	70
III.B.b. YMnO <sub>3</sub>	72
III.B.b.1. Soluciones sólidas: Y <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> ; 0 ≤ x ≤ 0.18.	76
III.B.b.2. Microscopía Electrónica de Y <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> 0 ≤ x ≤ 0.1.	80
III.B.b.3. Espectroscopia Infrarroja de Y <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> 0 ≤ x ≤ 0.18	83
III.B.c. NdMnO <sub>3</sub> .	86
III.B.c.1. Soluciones Sólidas: Nd <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> ; 0 ≤ x ≤ 0.15.	90
III.B.c.2. Microscopía Electrónica de Nd <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> , 0 ≤ x ≤ 0.1.	94
III.B.c.3. Espectroscopia Infrarroja de Nd <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> , 0 ≤ x ≤ 0.15.	97
III.C. LEY DE VEGARD Y MECANISMO DE FORMACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS Ln <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	99
III.D. MEDIDAS DEL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO	101
III.C.a. Susceptibilidad Magnética.	101
III.C.b. Curvas de Histéresis.	113
III.E. COMPOSITO NANOPARTICULAS DE PLATA/MANGANITA DE YTRIO	122
<b>IV. CONCLUSIONES.</b>	131
<b>REFERENCIAS</b>	134

## INTRODUCCIÓN

A través de la historia es posible observar la importancia que los materiales han tenido en la vida del hombre. Si bien los primeros materiales que utilizó fueron aquellos que estaban a su alcance, materiales naturales, éstos fueron rápidamente modificados y adaptados a sus necesidades. En la etapa que estamos viviendo, gracias al descubrimiento de los rayos X y sus aplicaciones, al conocimiento de las estructuras cristalinas, al uso de métodos de síntesis adecuados, así como al conocimiento de relaciones composición-estructura- microestructura y propiedad, en principio, es posible elaborar materiales hechos a la medida de nuestras necesidades.

Los óxidos metálicos constituyen la clase de materiales más sorprendente, con una amplia diversidad de propiedades. Exhiben una variedad de fenómenos tales como la ferroelectricidad, ferromagnetismo, superconductividad entre otras. Las manganitas son óxidos metálicos de fórmula general  $\text{LnMn}_x\text{O}_y$ , Ln: tierra rara, cuya importancia se debe a su interesante comportamiento bajo la acción de campos magnéticos relativamente pequeños.

En este trabajo se presenta, en particular, el estudio de las manganitas de la siguiente composición:  $\text{ScMnO}_3$ ,  $\text{YMnO}_3$  y  $\text{NdMnO}_3$ , las cuales son interesantes por su comportamiento magnético. De la misma manera se informa sobre la síntesis y caracterización de nuevas soluciones sólidas a través del dopaje con litio en las siguientes estequiometrias:  $\text{Sc}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.1$ ;  $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.18$ ;  $\text{Nd}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.15$ . Se busca que la sustitución de los iones  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  o  $\text{Y}^{3+}$  por los iones de  $\text{Li}^+$  pueda resultar en nuevas relaciones estructurales que conduzcan a nuevas propiedades eléctricas y que se afecten las propiedades magnéticas de estos

compuestos a baja temperatura, así de esta manera estaremos en posibilidad de diseñar un nuevo material para un uso determinado.

El comportamiento magnético de las manganitas en estudio fue analizado con medidas de la variación de la magnetización variando el campo magnético externo a 5K , así como de la variación de la susceptibilidad magnética variando la temperatura con un campo de 100 Oe.

Dada la escasa información reportada sobre el tema de los óxidos de manganeso, se realizó un estudio de la composición, estructura y microestructura de los mismos, aplicando un tratamiento térmico en atmósfera de aire a intervalos de tiempo constante entre 300-1100 °C. Con la información recabada se construyó un diagrama de fases.

La investigación en sistemas cerámicos que incluyen coloides inorgánicos es un tema de estudio que presenta un incremento drástico en la investigación, esta área se clasifica dentro de los nanomateriales. Lo que se busca es encontrar nuevas propiedades de acuerdo a las nuevas características de los sistemas en estudio. Nuestra incursión en esta área se realizó con el estudio de un sistema de nanopartículas de plata depositadas sobre una matriz de  $YMnO_3$  policristalino. Se realizó la síntesis de las nanopartículas de plata así como su deposición sobre la manganita de ytrio.

Se realizó la caracterización de todas las fases obtenidas como producto por medio de Difracción de Rayos X de polvos , Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión, Densidad Picnométrica, Refinamiento por el método de Rietveld, Análisis superficial por el método BET y Espectroscopia Infrarroja.

## OBJETIVOS.

⇒ Los objetivos generales del presente trabajo son:

- Realizar la síntesis de las manganitas de escandio, neodimio e ytrio.
- Caracterizar los productos obtenidos con las técnicas accesibles y que nos aporten información destacada.
- Comparar resultados y si es posible establecer relaciones.

⇒ De lo anterior se desprenden los siguientes objetivos específicos.

- Establecer las nuevas condiciones de síntesis para  $\text{LnMnO}_3$  (Ln: Sc, Nd, Y).
- Estudiar la posible formación de soluciones sólidas de  $\text{LnMnO}_3$  al dopar con  $\text{Li}^+$ .
- Identificar y caracterizar las fases encontradas por difracción de rayos X de polvos.
- Refinar las fases de  $\text{LnMnO}_3$  por el método de Rietveld.
- Estudiar la microestructura de las diferentes manganitas obtenidas como producto.
- Analizar el comportamiento magnético de las manganitas  $\text{LnMnO}_3$ , a través de mediciones de Susceptibilidad Magnética vs Temperatura y Magnetización vs Campo magnético externo.
- Preparar, caracterizar y estudiar propiedades magnéticas del sistema combinado  $\text{YMnO}_3$ /nanopartículas de Ag.

# **I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

## I. A. QUÍMICA DE LOS ELEMENTOS

Se presenta a continuación una serie de fundamentos e información obtenida de los diferentes elementos que forman las manganitas en estudio para posteriormente relacionar la química que presentan con resultados obtenidos experimentalmente.

### I.A.a. Escandio

El escandio se ha extraído de los minerales: Tortveitita ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), Bazzita ( $\text{Be}_3\text{Sc}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ), Kolbeckita ( $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) entre otros (1). Tiene una abundancia en la corteza terrestre de 25 ppm, se presenta en compuestos inorgánicos en un estado de oxidación 3+ y tiene el radio iónico más pequeño de la serie de los lantánidos (2).

Propiedad	Sc
Número atómico	21
Peso atómico	44.9
Configuración electrónica	$[\text{Ar}]3d^14s^2$
Energía de ionización I(kJ/mol)	633.1
Energía de ionización II(kJ/mol)	1235
Energía de ionización III(kJ/mol)	2388
Electronegatividad de Pauling	1.3
Radio iónico (N.C. 6)/ Å	0.82
$E^\circ/\text{V}$ para $\text{M}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{M}_{(\text{s})}$	-2.077
Punto de fusión (°C)	1539
Punto de ebullición(°C)	2748

Tabla I.1. Propiedades físicas y químicas del escandio.

**I.A.b.Ytrio**

El ytrio tiene una abundancia de 31 ppm en las rocas de la corteza terrestre, se aísla de minerales de lantano. Aunque no es una tierra rara, su química es muy similar a los elementos que forman este grupo. Presenta importancia reciente en algunos campos de la electrónica: la ferrita  $Y_3Fe_5O_{12}$  se emplea como filtro en radares de microondas y es la base de los fósforos usados para producir el color rojo en las pantallas de televisión; el aluminato de ytrio,  $Y_3Al_5O_{12}$ , se utiliza como gema para sustituir al famoso diamante Cartier (2).

Propiedad	Y
Número atómico	39
Peso atómico	88.9
Configuración electrónica	$[Kr]4d^15s^2$
Energía de ionización I(kJ/mol)	600
Energía de ionización II(kJ/mol)	1180
Energía de ionización III(kJ/mol)	1980
Electronegatividad de Pauling	1.2
Radio iónico (N.C. 6)/ Å	0.90
$E^\circ/V$ para $M^{3+} + 3 e^- \rightarrow M_{(s)}$	-2.372
Punto de fusión (°C)	1530
Punto de ebullición(°C)	3264

Tabla I.2. Propiedades físicas y químicas del ytrio.

**I.A.c. Neodimio.**

Los lantánidos, entre los que se encuentra el neodimio, comprenden un grupo grande de elementos que presentan propiedades similares a las que encontró J. Gadolin en 1794 al aislar el ytrio y el lantano, son metales muy electropositivos que presentan alta reactividad. Esta última característica depende aparentemente del radio atómico del mismo, a mayor radio se observa una mayor reactividad. Se caracterizan por la prevalencia de un estado de oxidación 3+ como resultado de la estabilización de diferentes orbitales al aumentar la carga nuclear efectiva, al eliminar sucesivamente electrones de un átomo neutro de esta familia se estabilizan los orbitales en el siguiente orden:  $4f > 5d > 6s$  (2).

Propiedad	Nd
Número atómico	60
Peso atómico	144.24
Configuración electrónica	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Energía de ionización I(kJ/mol)	530
Energía de ionización II(kJ/mol)	1034
Energía de ionización III(kJ/mol)	2128
Electronegatividad de Pauling	1.14
Radio iónico III (N.C. 6)/ Å	0.98
E°/V para $M^{3+} + 3 e^- \rightarrow M_{(s)}$	-2.43
Punto de fusión (°C)	1024
Punto de ebullición(°C)	3027

Tabla I.3. Propiedades físicas y químicas del neodimio.

**I.A.d.Litio**

Los metales alcalinos, dentro de éstos el litio, forman un grupo de elementos extremadamente reactivos. El litio presenta un comportamiento químico “anómalo”, que se refleja en propiedades especiales de sus compuestos, estas diferencias se deben al tamaño pequeño de éste comparado con el resto de la familia de los alcalinos. El litio muestra una conducta química similar a la del magnesio: Los valores de radio iónico son 0.76 Å y 0.72 Å para  $\text{Li}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  respectivamente, mientras que el de  $\text{Na}^+$  es 1.02 Å. Los compuestos  $\text{LiOH}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  son mucho más solubles que los correspondientes de Na y K. Los puntos de fusión y ebullición de los haluros de los metales alcalinos decrecen al aumentar la separación internuclear de los iones, con la notable excepción de las sales de litio. Estos hechos se explican en términos del aumento en la interacción anión-anión, así como de una contribución pequeña de un enlace covalente entre el litio y el haluro (2,3).

Propiedad	Li
Número atómico	3
Peso atómico	6.94
Configuración electrónica	$[\text{He}]2s^1$
Energía de ionización (kJ/mol)	520.1
Radio iónico (N.C. 6)/ Å	0.76
$E^\circ/V$ para $\text{M}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{M}(\text{s})$	-3.03
Punto de fusión (°C)	180.5
Punto de ebullición(°C)	1347

Tabla I.4. Propiedades físicas y químicas del litio.

**I.A.e. Manganeseo.**

El manganeso es el elemento más electropositivo y más reactivo que cualquiera de sus vecinos en la Tabla Periódica. El manganeso, en su estado metálico, después de cierta temperatura es ferromagnético. Existe en cuatro formas alotrópicas,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ; la forma  $\alpha$  es estable a temperatura ambiente y el  $\gamma$ -Mn sufre una transición a  $\alpha$ -Mn a condiciones de temperatura y presión ordinarias. No es particularmente reactivo en aire, reacciona con oxígeno para formar  $Mn_3O_4$  y con nitrógeno para dar  $Mn_3N_2$ .

En los compuestos de manganeso conocidos hasta el momento, los números de oxidación más comunes son: 7, 4 y 2, sin embargo existen compuestos estables con el ión  $Mn^{3+}$  (2).

Propiedad	Mn
Número atómico	25
Peso atómico	54.9
Configuración electrónica	$[Ar]3d^54s^2$
Energía de ionización I (kJ/mol)	717.3
Energía de ionización II (kJ/mol)	1509
Energía de ionización III (kJ/mol)	3248
Energía de ionización IV (kJ/mol)	4940
Energía de ionización V (kJ/mol)	6990
Electronegatividad	1.5
Radio iónico III (N.C. 6)/ Å	0.58 (a.e), 0.64 (b.e.)
$E^\circ/V$ para $M^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow M_{(s)}$	-0.283
Punto de fusión (°C)	1244
Punto de ebullición(°C)	2060

Tabla I.5. Propiedades físicas y químicas del manganeso.

## I. B. ÓXIDOS DE MANGANESO.

De la información conseguida durante la revisión bibliográfica exhaustiva para el manganeso y sus óxidos no se encontró ningún diagrama de fases que relacionara directamente la composición con la temperatura, sin embargo sí se reportan datos sobre la manera de obtener los diferentes óxidos del manganeso ( $Mn_xO_y$ ). Como se puede observar en la figura I.1, a partir de diferentes precursores y diferentes métodos de síntesis y distintas condiciones experimentales se obtienen los siguientes óxidos:  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_5O_8$ . En la tabla I.6 se anota información sobre la estructura, nombre común, así como ciertas propiedades físicas y químicas de los principales óxidos de manganeso (4).

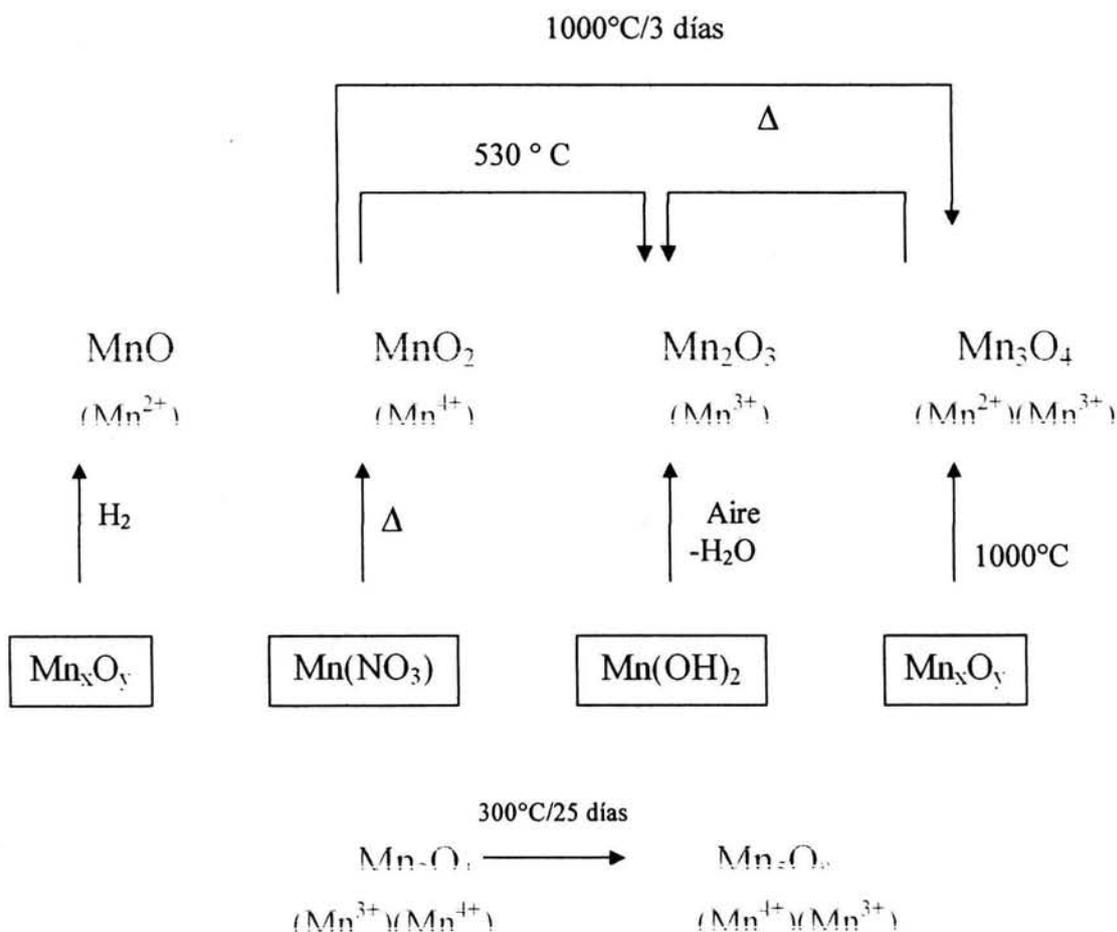


Figura I.1. Rutas de Síntesis de los óxidos  $Mn_xO_y$

	MnO	MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Nombre común	Manganosita	Pirolusita	Manganita	Hausmanita	
Estructura tipo	NaCl	Rutilo	-	Espinela	
Color	Verde	Gris a Negro	Café a Negro	Rojo a Cafe	Liq.oscuro
P. Fusión(°C)	1785	535 perd. O <sub>2</sub>	940 1080 desc.	1590	6
Densidad g/cm <sup>3</sup>	5.3	5.1	5.0	4.8	2.4
No.Ox. Mn	2+	4+	3+	2+,3+	7+

Tabla I.6. Información estructural, propiedades físicas y químicas de los Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

## I.C. MANGANITAS.

Las manganitas son compuestos de formula general LnMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, las cuales son de gran importancia debido a su inusual comportamiento bajo la acción de campos magnéticos relativamente pequeños. Existen, entre muchas, tres razones para experimentar en el área de las manganitas:

- El fenómeno de magnetotransporte de electrones: bajo la acción de campos magnéticos pequeños los cambios en resistividad de varios órdenes de magnitud dan origen al llamado efecto de magnetorresistencia colosal. Una conexión existente con los cupratos y sus estudios teóricos sobre el transporte

electrónico que nos pueden llevar a explicar la superconductividad y la magnetorresistencia colosal.

- Una segunda motivación es la riqueza que presentan las manganitas en sus diagramas de fases, exhibiendo una variedad de fases con estructuras, números de coordinación y cargas poco comunes. La competencia de fases en las fronteras de fase produce comportamientos interesantes.
- Otro estímulo en este campo de investigación son los fenómenos observados en manganitas tales como: orden de carga/espin/orbital, transiciones metal-aislante, ferromagnetismo y antiferromagnetismo o ferromagnetismo Zener (5).

La Magnetorresistencia **MR**, es un cambio relativo en la resistencia eléctrica o resistividad de un material, producto de la aplicación de un campo magnético. Se define como:

$$MR = [\Delta\rho/\rho(0)] = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$$

Donde  $\rho(H)$  y  $\rho(0)$  son las resistencias o resistividades a la temperatura de ensayo en presencia y en ausencia de un campo magnético ( $H$ ) respectivamente. La magnetorresistencia puede ser positiva o negativa, todos los metales presentan en pequeña escala el fenómeno de magnetorresistencia. Dependiendo de la magnitud del cambio en la resistencia eléctrica se le llama Magnetorresistencia Gigante o Magnetorresistencia colosal (6). La motivación de investigar esta propiedad de las manganitas es su potencial aplicación en dispositivos electrónicos tales como, cabezas de lectura y escritura para los sistemas de cómputo o para su uso en sensores.

Como ejemplos de manganitas que presentan propiedades interesantes además de la magnetorresistencia colosal se encuentran las manganitas de lantano dopadas con iones divalentes  $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$  [ B= Ba (7), Sr (8), Ca (9) Pb(10)], las cuales además pueden presentar otros fenómenos como: Transición metal- aislante, paramagnetismo- ferromagnetismo, ordenamiento de carga. En tiempos recientes se han sintetizado Manganitas de Lantano dopadas con iones alcalinos como Na, K, o Rb de fórmula:  $\text{La}_{0.82}\text{Na}_{0.13}\text{MnO}_{2.93}$  (11) y en  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  en su forma policristalina y en película fina (12). De la misma manera se sintetizó y se encontró el fenómeno de Magnetorresistencia Colosal en una manganita de lantano dopada con estroncio y sodio cuya fórmula es:  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$  (13).

#### **I.D. MANGANITAS DE TIERRAS RARAS.**

Casi siempre las manganitas de ytrio y de tierras raras,  $\text{LnMnO}_3$ , cristalizan en dos fases estructurales, una fase hexagonal cuando  $\text{Ln}=\text{Ho}$ , Er, Tm, Yb, Lu, o Y los cuales tienen radio iónico pequeño; y una fase ortorrómbica para  $\text{Ln}=\text{La}$ , Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy que poseen radios iónicos de mayor tamaño. En las manganitas hexagonales, el ángulo entre Mn-O-Mn es cercano a  $180^\circ$ , facilitando el orden magnético por medio de una interacción indirecta entre los iones manganeso a través del oxígeno. Con respecto al magnetismo debido a los momentos del manganeso, éstos se ordenan antiferromagnéticamente a temperaturas entre 70-130 K en una estructura triangular a  $120^\circ$ , lo cual es una configuración típica de los antiferromagnetos hexagonales, existiendo también una frustración geométrica, que se detallará más adelante, entre los espines del manganeso acoplados antiferromagnéticamente (14).

En seguida se expone la información recabada sobre las manganitas de escandio, ytrio y neodimio, tema de estudio en esta tesis.

## I.D.a.1. Estructura Cristalina

Sistema cristalino: Hexagonal.

Grupo espacial: P6<sub>3</sub>cm. Número 185.

Parámetros de red:  $a = b = 5.8330 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.178 \text{ \AA}$ .  $V = 329.8 \text{ \AA}^3$

Número de unidades formulares,  $Z = 6$ .

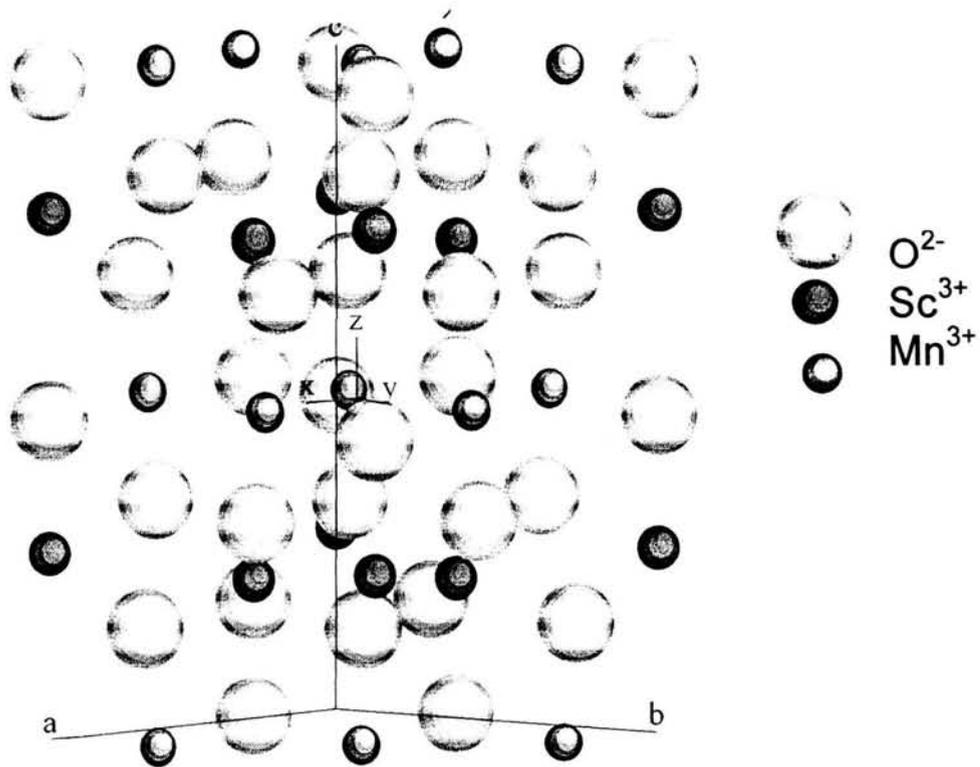
Densidad  $4.47 \text{ g / cm}^3$ .

No. Tarjeta PDF: 19-1124.

La estructura cristalina de la manganita de escandio, ScMnO<sub>3</sub>, se describe por una coordinación de cinco oxígenos alrededor de cada manganeso, aproximándose a un poliedro de bipirámide trigonal. Tres átomos de manganeso rodean a un oxígeno formando un triángulo regular, mientras que ocho átomos de oxígeno rodean a cada escandio, con uno de éstos a una mayor longitud de enlace, por lo que se puede considerar el escandio como heptacoordinado (15). Con los datos de las posiciones cristalográficas para la estructura del ScMnO<sub>3</sub>, que se presentan en la tabla I.7, se construye la celda unitaria del mismo y se muestra en la figura I.2.

Átomo	Posición	x	y	z
Sc1	2a	0	0	0.274
Sc2	4b	0.333	0.666	0.232
Mn	6c	0.336	0	0
O1	6c	0.295	0	0.174
O2	6c	0.638	0	0.339
O3	2a	0	0	0.470
O4	4b	0.333	0.666	0.031

Tabla I.7. Posiciones cristalográficas de los átomos que forman ScMnO<sub>3</sub> (16).

Figura I.2. Celda unitaria de ScMnO<sub>3</sub>

### I.D.a.2. Propiedades

- En el sistema ternario Sc-Mn-O, el óxido ScMnO<sub>3</sub> es el único compuesto conocido hasta esta investigación.(15)
- Presenta estabilidad térmica hasta 1350 °C en aire. (15).
- Se ordena magnéticamente a 129 K (17).

## I.D.b.1. Estructura Cristalina

Sistema cristalino: Hexagonal.

Grupo espacial: P 6<sub>3</sub> cm. Número 185.

Parámetros de red:  $a = b = 6.136 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.4 \text{ \AA}$ .  $V = 371 \text{ \AA}^3$

Número de unidades formulares,  $Z = 6$ .

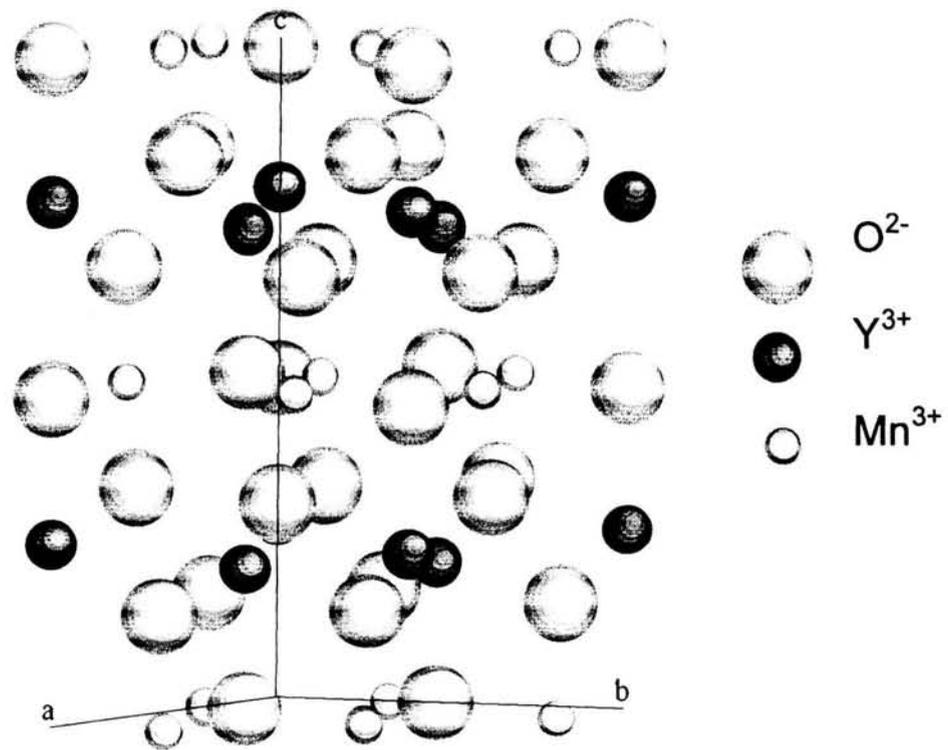
Densidad  $5.155 \text{ g / cm}^3$ .

No. Tarjeta PDF: 25-1078

La estructura cristalina de YMnO<sub>3</sub> se describe en términos de una secuencia de capas ABCACB (normal a z). Cada capa A contiene un ión manganeso en una coordinación cinco por átomos de oxígeno, formando una bipirámide trigonal. El átomo de ytrio se encuentra en coordinación siete por átomos de oxígeno, con cuatro distancias Y-O de mayor longitud que el resto de ellas (18). En la tabla I.8 se registran las posiciones cristalográficas de los átomos que forman la estructura de YMnO<sub>3</sub>, con los cuales se construye la celda unidad que se representa en la figura I.3.

Átomo	Posición	x	y	z
Y1	2a	0	0	0.2705
Y2	4b	0.3333	0.6667	0.2266
Mn	6c	0.3212	0	0
O1	6c	0.3071	0	0.1699
O2	6c	0.6328	0	0.3397
O3	2a	0	0	0.4836
O4	4b	0.3333	0.6667	0.0189

Tabla I.8. Posiciones cristalográficas de los átomos que forman el óxido YMnO<sub>3</sub> (16)

Figura I.3. Celda unitaria de YMnO<sub>3</sub>

### I.D.b.2. Propiedades

- Se ordena magnéticamente a 70 K (19).
- La fase hexagonal de YMnO<sub>3</sub> sufre una transición hacia la fase ortorrómbica a 1000°C y 35-40 Kbar (20)
- Se ha propuesto como un posible material para dispositivos de memoria no volátil debido a que sólo posee un eje de polarización, además con la ventaja de que no contiene elementos como el bismuto y el plomo (21).
- YMnO<sub>3</sub> pertenece a una clase de materiales conocidos como ferroelectromagnetos, en los cuales coexisten un ordenamiento magnético y ferroeléctrico a bajas temperaturas (22).

## I.D.c.1. Estructura Cristalina

Sistema Cristalino: Ortorrómico.

Grupo espacial: Pbnm. Número 62.

Parámetros de Red:  $a = 5.38 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.854 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.557 \text{ \AA}$ .  $V = 239.33 \text{ \AA}^3$

Número de unidades formulares,  $Z = 4$ .

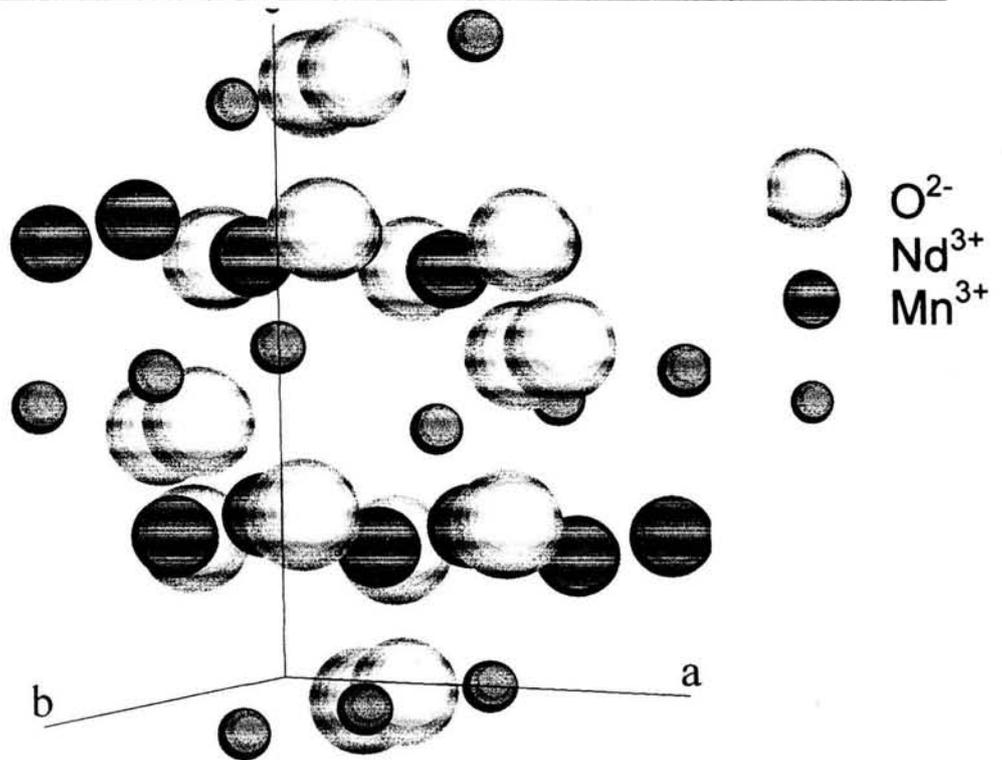
Densidad  $6.9 \text{ g/cm}^3$ .

No. Tarjeta PDF: 25-0565

En el caso de esta manganita de neodimio, ya no se conserva el sistema cristalino hexagonal y pasa al ortorrómico debido a que el ión  $\text{Nd}^{3+}$  es de mayor tamaño. El manganeso se encuentra en una coordinación 6 por átomos de oxígeno, formando octaedros con distorsión tipo Jahn-Teller, mientras que el neodimio presenta una coordinación 4, delineando tetrahedros (23). Las posiciones cristalográficas que describen la distribución espacial de los átomos en  $\text{NdMnO}_3$  se presentan en la tabla I.9 y la celda unitaria se esquematiza en la figura I.4.

	Posición	x	y	z
Nd	4c	0	0.064	0.25
Mn	4b	0.5	0	0
O1	4c	0.068	0.473	0.25
O2	8d	-0.299	-0.331	0.046

Tabla I.9. Posiciones cristalográficas de los átomos que forman el óxido  $\text{NdMnO}_3$  (16)

Figura I.4. Celda unitaria de  $\text{NdMnO}_3$ 

### I.D.c.2. Propiedades.

- Presenta un débil momento ferromagnético a lo largo del eje  $c$  así como anisotropía magnética (24).
- Medidas de difracción de neutrones sugieren la coexistencia de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas ( $T_N \sim 75$  K), así como la saturación de los momentos magnéticos a  $\sim 20$  K (25).

## **I.E. SÍNTESIS POR GEL –COMBUSTIÓN.**

Entre los muchos métodos alternativos de síntesis de materiales avanzados se encuentra el proceso Gel-Combustión. A través de esta técnica se logra obtener productos de una sola fase a partir de sistemas de varios componentes inorgánicos y orgánicos, los cuales se conforman inicialmente en un gel y posteriormente reaccionan exotérmicamente para dar paso a la combustión, durante la cual se genera el calor necesario para completar la formación del producto deseado. Los materiales de partida son sales que contengan los elementos de interés, por ejemplo nitratos favorables por su alta reactividad, y se necesita además un combustible orgánico. Entre los principales reactivos químicos usados como combustible para el proceso de gel-combustión, están: Ácido cítrico, Urea, Glicoles, Glicina. (26)

En la reacción que se usa ácido cítrico como combustible normalmente se utilizan nitratos metálicos como reactivos de partida, por lo que se conoce como el proceso de gel-combustión de nitrato-citrato. La combustión que se lleva a cabo se origina de una reacción redox altamente exotérmica entre los iones citrato y nitrato, que se autopropaga en todo el gel. Los iones nitrato actúan como agentes oxidantes para la reacción, mientras que los iones citrato se comportan como reductores. (27)

## **I.F. SÍNTESIS POR EL MÉTODO CERÁMICO.**

Este es el método más antiguo para sintetizar sólidos policristalinos, a partir de una mezcla de sólidos. Usualmente los compuestos no reaccionan a temperatura ambiente, en las reacciones en estado sólido se tienen que vencer barreras energéticas muy altas para que dicho proceso se lleve a cabo; lo que implica el suministro de energía (en forma de calor y/o presión) al sistema de estudio, para que la reacción

ocurra en velocidades apreciables. En las reacciones que se llevan a cabo en fase sólida los reactantes pueden ser mezclados a nivel de partículas individuales ( $1 \mu\text{m}-10^{-2} \text{ mm}$ ), sin embargo a nivel atómico no existe una mezcla homogénea y su reacción ocurre en tres etapas bien definidas:

1. Nucleación.
2. Difusión.
3. Reacción en la frontera de grano.

La primera etapa consiste en la formación del núcleo del producto, este proceso es difícil si se consideran las diferencias estructurales entre reactivos, así como la reorganización estructural para la formación del producto. Solamente a altas temperatura, los iones tienen suficiente energía cinética para pasar de sus sitios originales de red y difundirse a través de los cristales. Las etapas siguientes comprenden el crecimiento de la capa del producto por medio de un mecanismo de interdifusión de los iones participantes a través de la capa del producto formado, seguido de una reacción entre dos interfaces reactante- producto, manteniendo un balance de carga-masa (Mecanismo de Wagner) (28).

## **I.G. SOLUCIONES SÓLIDAS.**

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable. Los parámetros de red de las series de soluciones sólidas a menudo muestran una pequeña pero detectable variación de la composición. Esto provee un mecanismo útil de la caracterización de las soluciones sólidas, en principio los parámetros de red pueden ser usados como un indicador de la composición. Si la dependencia de la composición es lineal entonces el sistema obedece la Ley de

Vegard, esta no es realmente una ley pero sí una generalización que se aplica a las soluciones sólidas formadas por sustitución aleatoria o distribución en los intersticios de iones. Se supone que los cambios en los parámetros de red con la composición son gobernados puramente por los tamaños relativos de los átomos o iones que participan en el mecanismo de formación de solución sólida (28)

## **I.H. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).**

Los rayos X se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. La difracción de rayos X es una de las técnicas más útiles en la Química de Estado Sólido o Química de Materiales, se aplica principalmente con dos objetivos: a) Conocer estructuralmente la constitución de los compuestos inorgánicos, orgánicos, organometálicos, minerales, por el método de monocristal; y b) analíticamente para la identificación y determinación (a veces cuantitativa), de las fases presentes en las mezclas por el método de polvos.

### **I.H.a. MÉTODO DE POLVOS.**

El principio de esta técnica es básicamente como sigue: un haz de rayos X interactúa con la muestra formada de pequeñísimos cristales arreglados al azar en todas las direcciones posibles. Estos cristales presentan los planos que estarán orientados en cada dirección posible y algunos de estos se encontraran alineados en el ángulo de Bragg de manera que se produzca una interacción constructiva y se registre el fenómeno de difracción.

El patrón de rayos X de una sustancia policristalina, obtenido a través de cualquier técnica de difracción de rayos X, dependerá solo de la forma y tamaño de la celda unitaria en la red cristalina, mientras que las intensidades de las reflexiones correspondientes, en el mismo difractograma, serán función de la posición y naturaleza de los átomos que conforman la muestra cuyo patrón fue registrado (29). La identificación de las muestras se realizó con la ayuda de la base de datos del archivo (Powder Diffraction File, PDF) (30).

## **I.I. REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS POR EL MÉTODO DE RIETVELD**

La técnica de refinamiento de estructuras por el método de Rietveld produce información cuantitativa detallada de la estructura cristalina de las diferentes fases que forman un material, así como de la concentración, del tamaño promedio de cristal y de las microdeformaciones en cada fase, dicha información es básica para interpretar las propiedades del material. En sus orígenes el método fue una salida a la problemática de tratar de resolver la estructura cristalina de sustancias que no se podían estudiar en forma de monocristales. La idea del método fue propuesta por Hugo Rietveld a mediados de los sesenta, uno de los resultados que elevaron el método a la palestra mundial fue la resolución de la estructura del superconductor de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  cuando ésta no había podido ser resuelta por los métodos tradicionales para monocristales.

El método de Rietveld se basa en ajustar un difractograma teórico a uno experimental, mediante el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre el patrón de difracción experimental y el patrón calculado.

Este patrón calculado se fundamenta en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc.), microestructurales (concentraciones, tamaño de cristalito, microdeformaciones, etc.) e instrumentales (cero, aberraciones de la óptica, etc).

Para refinar una estructura cristalina se procede de la manera siguiente: se obtiene el difractograma de rayos X de la muestra que se está analizando; enseguida, se identifican todas las fases presentes y se recaba la información sobre la cristalografía de cada una de ellas. Con esta información cristalográfica, que contiene parámetros constantes y parámetros variables (como los parámetros de red y las coordenadas de algunos átomos), y un modelo para el arreglo experimental, se calcula un patrón de difracción y se compara con el experimental. Empleando la técnica de mínimos cuadrados, los parámetros involucrados en el modelo se modifican hasta que la diferencia entre el difractograma teórico y el experimental es mínima (31).

## **I.J. FUNDAMENTOS DE LA MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB).**

La Microscopia Electrónica de Barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. En la figura I.5, vemos algunas de las señales que se utilizan en diferentes técnicas de microscopía. El microscopio electrónico de barrido dispone de los tres detectores más comunes, que son el de electrones secundarios, el de retrodispersados y el de rayos X.

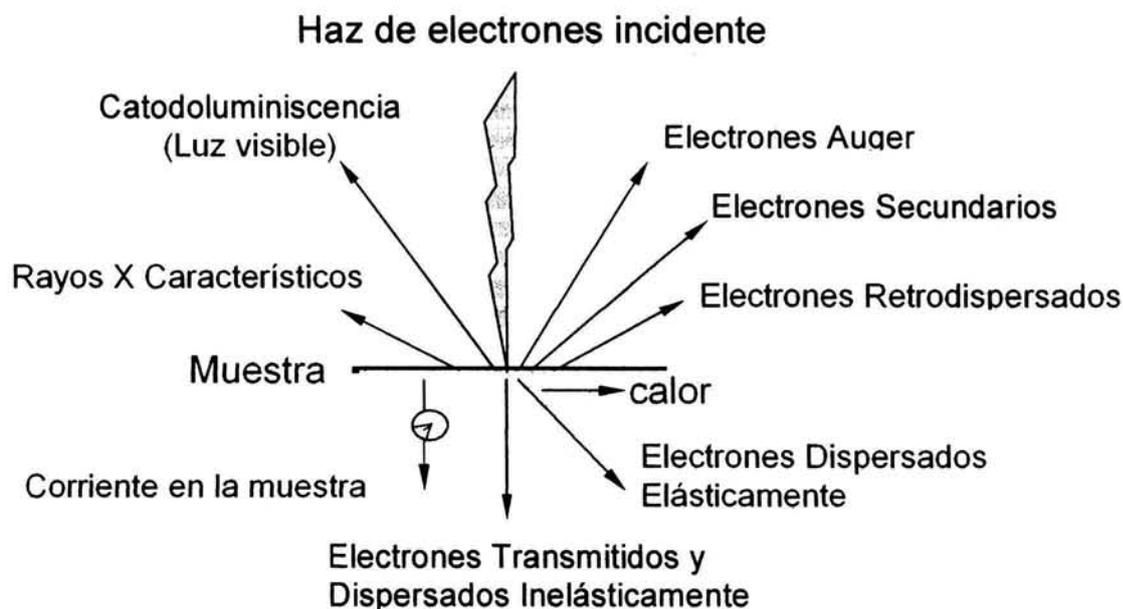


Figura I.5. Señales producidas por un haz de electrones sobre una muestra.

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de electrones retrodispersados produce una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X genera los espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.

## I.K. FUNDAMENTOS DE LA MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (MET).

La microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra, que ha sido contrastada con átomos pesados, y se pueden dar dos situaciones básicas: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. De este modo se obtiene información estructural

específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente.

Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- Cañón de electrones, para emitir los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- Sistema de vacío, esencial del microscopio electrónico. Esto se debe a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

## **I.L. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).**

Una técnica de gran importancia para la caracterización es la espectroscopía infrarroja, con la cual podemos obtener información estructural adicional, así como relaciones de simetría con modos de vibración y éstos con efectos eléctricos o magnéticos.

Los fonones y las interacciones electrón-fonón tienen un papel importante en el fenómeno de magnetoresistencia colosal. Las energías de estos fonones caen en el intervalo de 20-100 meV por lo cual pueden ser investigados adecuadamente por espectroscopia infrarroja.

En artículos recientes (21) se reportan resultados de vibraciones en el infrarrojo para el óxido  $\text{YMnO}_3$ , los experimentos fueron realizados por grupos de investigación diferentes, encontrándose los datos de sus resultados mostrados en la tabla I.10:

Simetria	Resultados 1 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Resultados 2 ( $\text{cm}^{-1}$ )
E2	211	
E1	238	247
A1	265	270
E1	281	
A1	308	303
E2	398	388
A1	428	430
E1	457	454
A1	459	498
E1	596	602
A1	612	

Tabla I.10. Datos de modos de vibración en el IR para  $\text{YMnO}_3$ .

Durante la revisión bibliográfica no se encontraron informes similares para las manganitas de  $\text{ScMnO}_3$  y de  $\text{NdMnO}_3$ . Se informan datos de vibraciones en el infrarrojo para una manganita de lantano, calcio dopada con litio, cuya fórmula es

$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ . En este caso los modos de vibración registrados se observan a longitudes de onda más pequeñas debido a la presencia de litio. (32). Solo contamos con una referencia para asignar la vibración Li-O, la cual se reporta a  $415\text{ cm}^{-1}$  (33).

## **I.M. ANALISIS DE SUPERFICIE POR EL METODO DE BRUNAUER, EMMETT AND TELLER (BET).**

De acuerdo al método de Brunauer, Emmett and Teller (34), la superficie de un polvo cerámico puede ser calculada de las gráficas  $\text{N}_2$ - isothermas, las cuales se observan en el punto de ebullición del nitrógeno líquido. Por el análisis de las curvas de adsorción dentro de los intervalos de presión relativa,  $p/p_0 \sim 0.05$  y  $p/p_0 \sim 0.2$ , el volumen  $V_m$  determina la cantidad de nitrógeno que se adsorbe en un monocapa del material analizado. La superficie en que se adsorbe una molécula de nitrógeno es de  $16.2\text{ \AA}$ , con este valor podemos conocer el área superficial de una muestra expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## **I.N. FENÓMENOS MAGNETICOS.**

Las cargas en movimiento producen campos magnéticos. El origen de los momentos magnéticos en los átomos proviene del movimiento de sus electrones alrededor del núcleo y del momento magnético de los electrones alrededor de su propio eje, es decir, el espín. Los momentos magnéticos están cuantizados y se expresan en unidades llamadas Magnetones de Bohr (MB).

El momento magnético por unidad de volumen se llama magnetización y se denota con la letra **M**. La unidad de magnetización en el Sistema Internacional de

Unidades, SI, es A/m. Otra de las propiedades útiles para caracterizar a los materiales magnéticos es la denominada susceptibilidad magnética,  $\chi$ , la cual se define como la magnetización dividida por el campo magnético aplicado,  $H$ .

$$\chi = M/H$$

La susceptibilidad magnética es adimensional ya que la magnetización y el campo aplicado tienen unidades de A/m. La relación de la susceptibilidad o el inverso de la susceptibilidad con la temperatura es un buen parámetro de caracterización; un valor negativo, pequeño y constante del inverso de la susceptibilidad se asocia con materiales diamagnéticos. Los materiales diamagnéticos no tienen momentos magnéticos intrínsecos, los paramagnéticos sí poseen momentos magnéticos intrínsecos y cuando se les aplica un campo magnético, dichos momentos tienden a alinearse porque la configuración paralela conduce a una disminución de la energía magnética; sin embargo, la agitación térmica tiende a colocarlos de manera aleatoria.

En algunos metales conocidos como Paramagnéticos de Pauli se observa un valor pequeño, positivo y constante de susceptibilidad. En otros materiales se observa un comportamiento lineal sólo a altas temperaturas y por debajo de cierta temperatura crítica, su susceptibilidad muestra un comportamiento complejo. La representación gráfica de estos diferentes comportamientos magnéticos se esquematiza en la figura I.6.

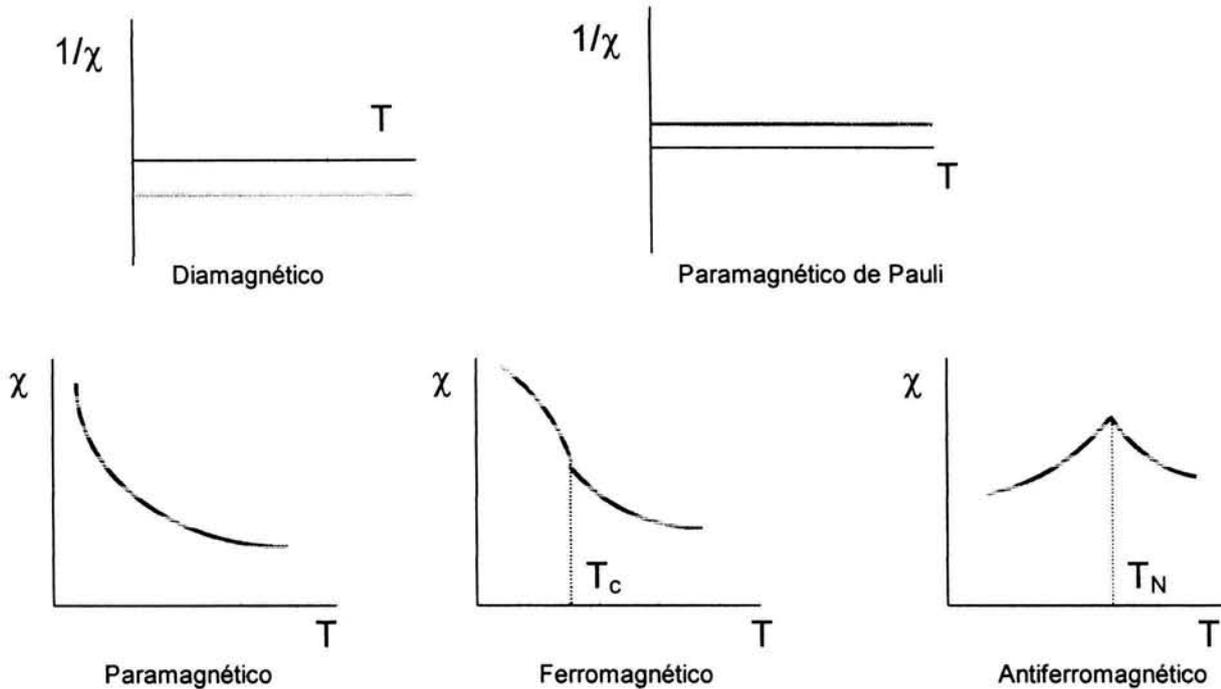


Figura I.6. Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para los diferentes tipos de materiales.

Los materiales se clasifican en ferromagnéticos, ferrimagnéticos o antiferromagnéticos, dependiendo del tipo de orden que tengan sus momentos magnéticos cuando se les aplica un campo magnético. Si los momentos magnéticos se ordenan de forma paralela, el material es ferromagnético, si el orden es de tipo antiparalelo y los momentos están compensados es antiferromagnético, o ferrimagnético si los momentos están alineados antiparalelamente pero no están compensados, por lo que existe un momento magnético resultante. Existen también otros fenómenos de orden magnético que dan lugar a interacciones triangulares y a interacciones helicoidales (35). Todos estos fenómenos se esquematizan en la figura I.7 mostrada a continuación.

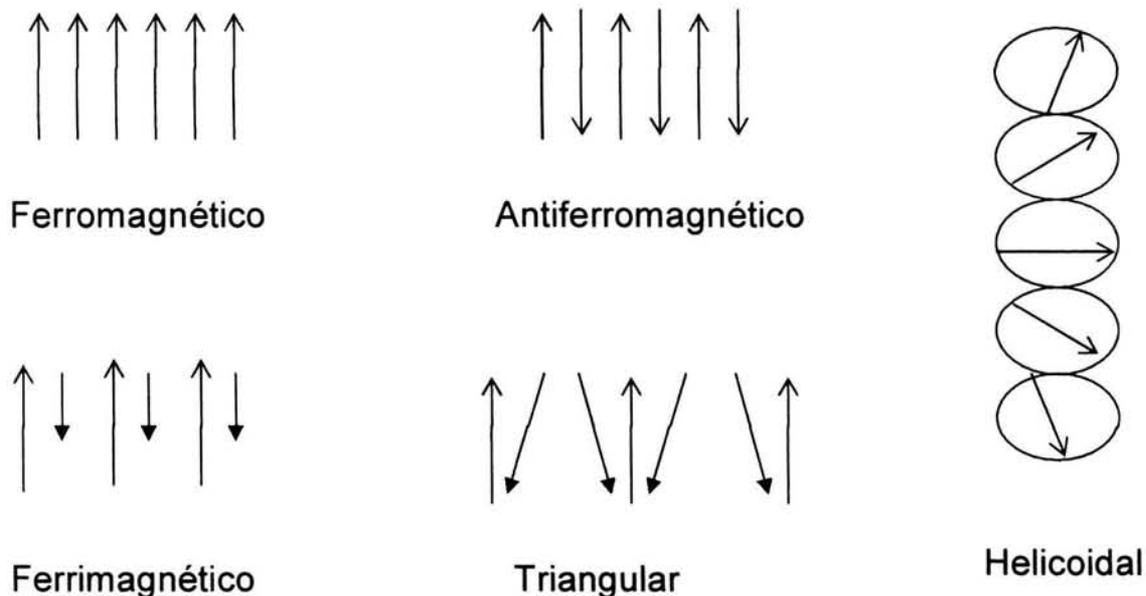


Figura I.7. Representación esquemática de los diferentes tipos de orden magnético

## I.Ñ. NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

El término nanotecnología se ha vuelto muy familiar en estos tiempos, como tema de investigación ha recaudado un importante capital en los países desarrollados y se espera un aumento considerable para la próxima década. La nanotecnología promete mejores y buenas soluciones a retos que se presentan en áreas como: Farmacia (antibacteriano), refrigeración, los dispositivos de memoria, los materiales aislantes y conductores, metales, celdas solares, remediación ecológica, catálisis, sensores, entre muchos.

Es conveniente ubicar al mundo de la nanoescala en el contexto de la ciencia básica, la química se encarga del estudio de átomos y moléculas, un reino de la

materia de dimensiones generalmente menores a un nanómetro, mientras que la física del estado sólido trata con sólidos formados de un arreglo infinito de átomos o moléculas enlazadas de dimensiones mayores a 100 nm. En este espacio entre 1 nm y 100 nm se ubica la nanoescala (36). La investigación en el área de las nanopartículas es motivada principalmente por la posibilidad de diseñar nuevos materiales con propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas, fotoquímicas o catalíticas.

En la tabla I.11 se presenta una lista de propiedades de nanopartículas y sus futuras aplicaciones.

Propiedad	Aplicaciones
Monodominios magnéticos.	Dispositivos magnéticos de memoria
Absorción óptica selectiva y alta de partículas metálicas	Colores, Filtros, Material fotográfico, Material fototrópico.
Formación de poros ultra finos debido a la aglomeración superfina de partículas.	Filtros moleculares
Mezcla uniforme de diferentes tipos de partículas superfinas	Nuevos materiales
Tamaño de grano suficientemente pequeño para estabilizar dislocaciones.	Dureza y alta tensión de materiales metálicos.
Área superficial grande	Catálisis, sensores.
Área superficial grande y capacidad calorífica pequeña	Materiales intercambiadores de calor, Catalizadores en procesos de combustión
Baja temperatura de sinterización	Aceleradores en el sinterizado
Comportamiento superplástico de cerámicos	Materiales Cerámicos dúctiles.
Metalización	Resistores especiales, sensores de temperatura.

Tabla I.11. Propiedades y posibles aplicaciones de la nanopartículas (37)

Faraday en 1856 fue el primero en observar los cambios en las propiedades ópticas del oro al reducir el tamaño de sus partículas (38). Desde entonces se han hecho innumerables estudios en nanopartículas de oro y plata. En busca de conocer una posible aplicación de las nanopartículas metálicas se han hecho dispersiones de las mismas para posteriormente depositarlas en matrices como el vidrio o polímeros (39).

En particular, en cuanto a las nanopartículas de plata los principales métodos de síntesis son los siguientes: Reducción de 2-etilhexanoato de plata en disolución de DMSO (40), descomposición térmica de  $\text{AgNO}_3$  (39), reducción fotoquímica con luz UV de AgAc (41), reducción de AgI con  $\text{Na}^\circ$  en amoniaco con temperatura de  $-40^\circ\text{C}$  hasta alcanzar los  $90^\circ\text{C}$  (42), radiación láser sobre plata metálica en solución acuosa de SDS (43). Diferentes grupos de trabajo han logrado la estabilización de las nanopartículas incorporando en la ruta de síntesis los siguientes reactivos: Citrato de Sodio (40), surfactantes (44), sales cuaternarias de amonio (45), Carboximetilcelulosa (CMC) (46). En este trabajo de investigación se siguió la técnica experimental ensayada por Rodríguez et al, para sintetizar nanopartículas de plata debido a que es una técnica accesible a cualquier laboratorio, reproducible y económica. El propósito de este trabajo fue tratar de depositar nanopartículas de plata sobre una matriz de  $\text{YMnO}_3$  para posteriormente indagar posibles cambios en sus propiedades magnéticas.

# **II. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## II. A. EQUIPOS, MATERIAL Y REACTIVOS.

En las siguientes líneas se especifica el material, reactivos y equipo utilizado durante la parte experimental de este trabajo de investigación, buscando en experimentos futuros la reproducibilidad, refinamiento y/o la continuación de los mismos.

REACTIVOS	EQUIPOS
$Y_2O_3$ (Aldrich 99.99%)	Difractometro Siemens D5000, Cu $K\alpha_1$ radiation ( $\lambda = 0.15418$ nm), 30 mA and 35 kV.
$Sc_2O_3$ (Aldrich 99.99%)	Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-5900 LV, operando a 20-30 kV.
$Nd(OH)_3$ (Aldrich)	Microscopio Electrónico de Barrido Stereoscan 440, operating at 20 kV
$MnCO_3$ (Alfa products 99.9%)	Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL- JEM 2010
$MnO$ (Aldrich 99.9 %)	Microscopio Electrónico de Transmisión de alta resolución JEOL 4000EX operando a 400 kV
$Li_2CO_3$ (Aldrich 99.99%)	Equipo Brunauer, Emmett and Teller (BET), ASAP 2000 V3.01.
DMSO( $CH_3$ ) <sub>2</sub> SO) Sigma ACS	Balanza Analítica Digital. Oertling. Modelo NA164.

Argon (Praxair Inc., 99.998%)	Mufla Lindberg 1300 °C
2-etilhexanoato de plata (Strem Chemicals, 99%)	Mufla Lindberg 800 °C
Na <sub>3</sub> Cit·2H <sub>2</sub> O (Aldrich, 99%)	Parrilla eléctrica con agitación. Cimarec 500°C
Ácido cítrico HOC(COOH)(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> (Baker ACS al 99.6%)	Sistema para medir propiedades magnéticas MPMS-5S SQUID.
HNO <sub>3</sub> (Merck al 65%)	Prensa Ozyma
Manganeso metálico (Aldrich 99.999%)	Espectrofotómetro FT-IR bruker Vector 22.
NH <sub>4</sub> OH (Merck al 25% )	Pastilladora de acero inoxidable.
Nitrógeno gas (Infra grado industrial)	
Acetona (Baker 99.5%)	
Agua destilada	
Material	
Papel medidor de pH.	
Crisoles de porcelana y alúmina	
Láminas de oro y platino.	
Desecadores.	
Picnómetro de 10 mL	
Mortero de Ágata con pistilo	
Espátulas de cromo-niquel	
Vasos de precipitados Pyrex	
Barra magnética.	

Tabla II.1. Material, equipo y reactivos.

## II. B. ÓXIDOS DE MANGANESO.

En el transcurso de el presente trabajo de investigación tuvimos la necesidad de emplear diferentes reactivos como fuente de manganeso para la síntesis de las manganitas en estudio. En unos casos se usó  $\text{MnCO}_3$ , sin embargo queríamos evitar el tratamiento térmico adicional que conlleva la descarbonatación. Se realizó una revisión bibliográfica en el tema de los óxidos de manganeso encontrándose la información mencionada en el capítulo de fundamentos teóricos. Los datos escasos reportados nos motivaron a investigar que sucedía al aplicar un tratamiento térmico progresivo en un intervalo de tiempo constante al óxido de manganeso de menor estequiometría y además el de mayor reactividad:  $\text{MnO}$ .

En un crisol de alúmina se colocaron 5.0 g de  $\text{MnO}$  y se inició el tratamiento térmico en atmósfera de aire, a partir de  $300^\circ\text{C}$  con un aumento progresivo de  $100^\circ\text{C}$  cada 5 horas hasta  $1100^\circ\text{C}$ . Al final de cada periodo se tomaron dos muestras: la primera de ellas para difracción de rayos X y la segunda para los análisis por MEB y MET.

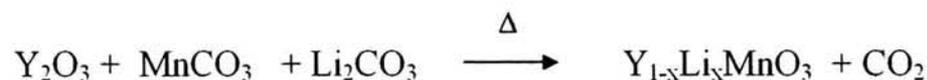
## II. C. SÍNTESIS POR EL MÉTODO CERÁMICO.

Al inicio del método de síntesis se comprueba la identidad de los reactivos a utilizar durante las diferentes síntesis, realizando un análisis de difracción de rayos X. Los pasos comunes para la síntesis de  $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$  y  $\text{Nd}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$  en atmósfera de aire son los siguientes:

- Se calcula las cantidades necesarias de los reactivos para la formación del producto en la estequiometría deseada.

- Se pesan y se mezclan los reactivos en polvo en un mortero de ágata utilizando acetona como agente dispersante.
- Con los reactivos finamente molidos y mezclados se construye una pastilla de 1 cm. de diámetro (el grosor depende de la cantidad a preparar). Se coloca la pastilla sobre láminas de oro o platino de acuerdo a la temperatura de trabajo.
- Finalmente se realiza el tratamiento térmico en atmósfera de aire realizando continuos monitoreos de peso y composición de la muestra.

Reacciones:



Las temperaturas aplicadas y sus tiempos durante el tratamiento térmico fueron: 500°C (5 h), 800°C (5 h), 1100°C (8 h), 1200 °C (16 h).

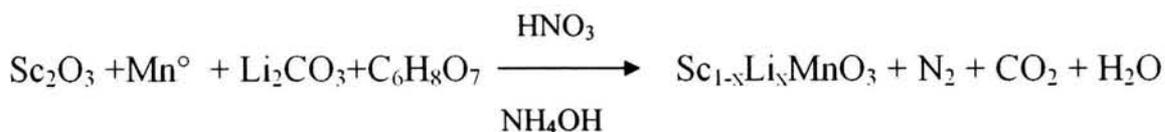
## II. D. SÍNTESIS GEL -COMBUSTIÓN.

Este método de síntesis se empleó para la preparación de  $ScMnO_3$  y su solución sólida con litio, ya que el método cerámico se desechó porque se obtenía como producto la manganita de escandio y como impureza el óxido  $Sc_2O_3$ .

De acuerdo a la estequiometría de la reacción, en un vaso de precipitados de 1000 mL. se pesó manganeso metálico en polvo, se adicionó una solución de ácido

cítrico en una proporción 2:1 con respecto a la cantidad de manganeso empleada, se inicia la agitación sin calentamiento, cuando la solución del manganeso en ácido cítrico presenta turbidez se agrega una solución de ácido nítrico hasta que la nueva solución esté totalmente translúcida. En este momento se suma el dióxido de escandio y en el caso de la solución sólida también el carbonato de litio. Continuando la agitación se añade hidróxido de amonio hasta que la solución alcance un pH neutro, en este momento se inicia el calentamiento cuidando de que no sobrepase los 100°C, se mantiene la agitación hasta que se evapore la solución obteniendo un gel de color negro, se eleva la temperatura por arriba de 300°C, se inicia el proceso de autocombustión con el desprendimiento de grandes cantidades de humo. El producto es un sólido en forma de hojuelas, las cuales se muelen en un mortero de ágata y se prensan en una pastilla para llevarlas al siguiente tratamiento térmico, con el cual se consigue la cristalización de la fase deseada.

Reacción:



La temperatura final de síntesis fue 1280°C por 12 horas.

## II. E. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX): MÉTODO DE POLVOS.

En general, en la preparación de muestras para el difractómetro de polvos se busca tener una superficie plana, homogénea (en distribución y tamaño de grano), evitar orientar la muestra en cierta dirección preferencial. La muestra en polvo fino se deposita sobre un portamuestras y se ejerce presión a fin de compactar el material, se coloca dentro del difractómetro para su exposición a los rayos X.

## II.F. DETERMINACIÓN DE DENSIDAD. MÉTODO DEL PICNÓMETRO.

El método picnométrico para la determinación de la densidad consiste en:

- A. Pesarse el picnómetro seco varias veces hasta observar constancia en el peso ( $M_{\text{picnómetro}}$ ).
- B. Pesarse nuevamente el picnómetro pero ahora con el disolvente en donde la sustancia a medir no sea soluble y se adecue a las condiciones de trabajo ( $M_{\text{disolvente total}}$ ).
- C. Nuevamente se seca el picnómetro y se le adicionan aproximadamente 0.5 g de la sustancia, en polvo finamente molido, de la cual se desea conocer su densidad y se pesa ( $M_{\text{sustancia}}$ ).
- D. Se le agrega disolvente hasta la mitad del volumen del picnómetro y se deja a vacío por aproximadamente 30 minutos.
- E. En seguida se le agrega más disolvente hasta llenar el picnómetro y se pesa varias veces hasta que se registre un valor con el porcentaje de error mínimo. Se obtiene la masa del disolvente ( $M_{\text{disolvente}}$ ) y con el valor de densidad para el disolvente utilizado a la temperatura de trabajo se calcula el volumen ocupado por el disolvente ( $V_{\text{disolvente}}$ ).
- F. Con los datos anteriores podemos inferir el volumen ocupado por la sustancia:  
$$V_{\text{sustancia}} = V_{\text{pic}} - V_{\text{dis}}$$
- G. Finalmente para obtener la densidad aplicamos la fórmula:  $D_{\text{sust}} = M_{\text{sust}} / V_{\text{sust}}$ .

## **II.G. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.**

La preparación de muestras de materiales policristalinos en microscopía electrónica de barrido es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés. Para microscopía electrónica de transmisión se dispersan directamente sobre una rejilla de  $\sim 3\mu\text{m}$ , varios cristales del material en polvo. Puede utilizarse un disolvente para dispersarlo antes en un líquido o directamente en seco.

## **II.H. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.**

La preparación de la muestra se realiza de la siguiente manera: En un mortero de ágata se coloca una pequeña cantidad de muestra en polvo finamente molido, se adiciona CsI en una relación en peso aproximada de 1 a 9 respectivamente. Se coloca la mezcla en un portamuestras de acero inoxidable, distribuyéndola de manera uniforme hasta la superficie. Se utiliza como blanco el CsI.

## II.I. MEDIDAS DEL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO.

Las medidas de susceptibilidad de baja T se miden en un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). El campo de medición puede variar entre 10 y 12,000 Oe. Usando este mismo equipo se puede medir el momento magnético, la susceptibilidad magnética, la magnetorresistencia y el efecto may como función del campo magnético desde 3 mOe hasta 5.0 T con temperaturas entre (1.9-350 K).

Los ciclos de histéresis se miden en un Magnetometro de muestra Vibrante (VSM) "Lakeshore" que puede aplicar un campo máximo de 17,500 Oe. Tiene una celda de baja T, que puede bajar hasta la temperatura del Helio líquido (4-5 K). La muestra para ambas técnicas se prepara en un compacto del material policristalino, con un peso aproximado de 0.1 g.

## II. J. SÍNTESIS Y DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOBRE LA MANGANITA DE ITRIO.

En un primer experimento se preparó una solución  $1 \times 10^{-3}$  M de 2-etilhexanoato de plata [Ag(ethex)], en un matraz Erlenmeyer con 25 mL de DMSO, previamente secado con zeolitas y saturado con argón por 20 minutos, se adicionó 1.0 g de soporte  $\text{YMnO}_3$ . Con agitación constante se añadieron 0.0073 g de citrato de sodio, se elevó la temperatura a  $50^\circ\text{C}$ , en seguida se agregaron 0.0062 g de Ag(ethex). Se protegió la dispersión coloidal de la luz, se mantuvo la agitación y el calentamiento por 30 minutos. Los detalles de este método de síntesis se reportan en la referencia 35. Al término de este periodo se dejó en reposo el sistema a temperatura ambiente por varios días, en seguida se centrifugó la dispersión a 1000 rpm por 30 minutos. La

fracción sólida fue recuperada por una filtración al vacío realizando sucesivos lavados con etanol y agua destilada. Se realizó un segundo experimento a una concentración de Ag(ethex)  $5 \times 10^{-2}$ . Las nanopartículas de plata depositadas sobre  $\text{YMnO}_3$  fueron caracterizadas por DRX, MEB, BET. A las mismas condiciones se registraron medidas de susceptibilidad magnética tanto para las muestras con plata, como para el soporte  $\text{YMnO}_3$ , empleándose un magnetómetro en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K y aplicando un campo magnético de 0.01 T.

# **III. RESULTADOS Y**

# **ANÁLISIS**

### III. A. ÓXIDOS DE MANGANESO.

#### III. A. a. Difracción de Rayos X.

Se presenta en la figura III.1 la serie de difractogramas obtenidos del tratamiento térmico realizado al MnO, así como las marcas de las reflexiones esperadas para MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Estos resultados muestran que a 300 °C se mantiene la fase pura de MnO (figura III.2) y la temperatura donde se aprecia la formación de nuevas fases es a 500°C, los detalles se muestran en la figura III.3, a temperaturas superiores 600-800 °C se muestra una sola fase, la cual corresponde a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura III.4). En contraste a lo que se reporta en (4), se realizó un tratamiento térmico a 1000°C por varios días y no se obtuvo la fase pura de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sino una mezcla de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que se puede observar de la figura III.5.a. Después del tratamiento térmico a 1100°C se obtuvo Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como fase pura (Figura III.5.b). Se incorporan los datos necesarios de las tarjetas del PDF para la identificación de las fases, se asignan con los números de tabla III.1, III.2 y III.3 respectivamente para MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En un orden progresivo de tiempo y temperatura, se puede observar el acomodo de los iones manganeso y oxígeno para adoptar diferentes estructuras.

Se realizó un estudio por microscopía electrónica de barrido con el fin de poder observar los cambios en la microestructura y estructura de las muestras al variar la temperatura. Las figuras III.6-III.12 muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido para MnO, MnO300, MnO400, MnO500, MnO600, MnO800 y MnO1000, identificadas así de acuerdo al tratamiento térmico al que fueron sometidas a un intervalo de tiempo constante de 5 horas entre cada temperatura. Por microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron los patrones de difracción electrónica de las

muestras MnO400, MnO500 y MnO800. Con estos resultados se confirmó que a 400°C sigue presente la fase de MnO, a 500°C tenemos una mezcla y a 800°C se ha formado  $Mn_2O_3$ . Las imágenes se presentan en las figuras III.13-III.15.

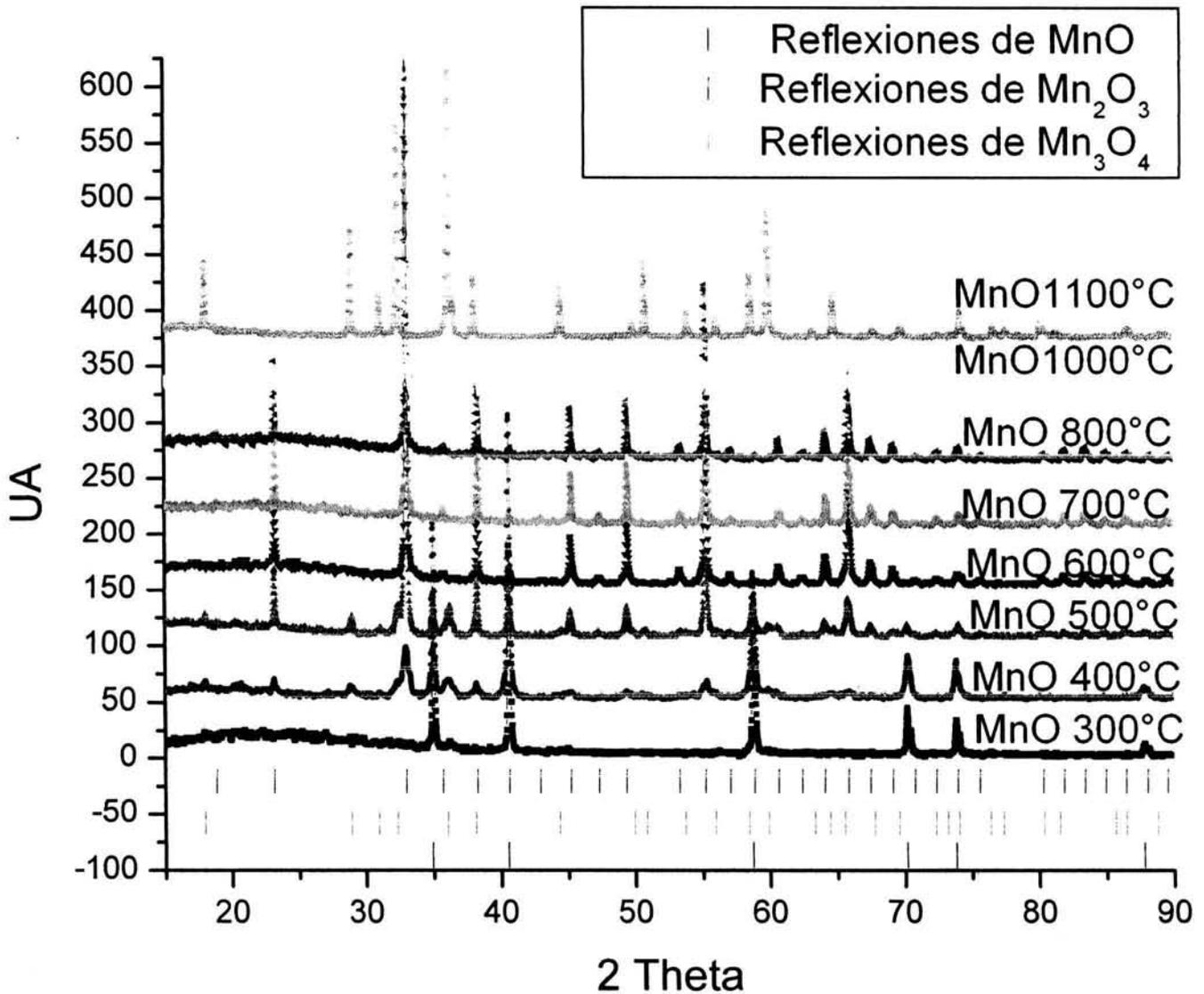


Figura III.1. Serie de difractogramas del tratamiento térmico al óxido MnO

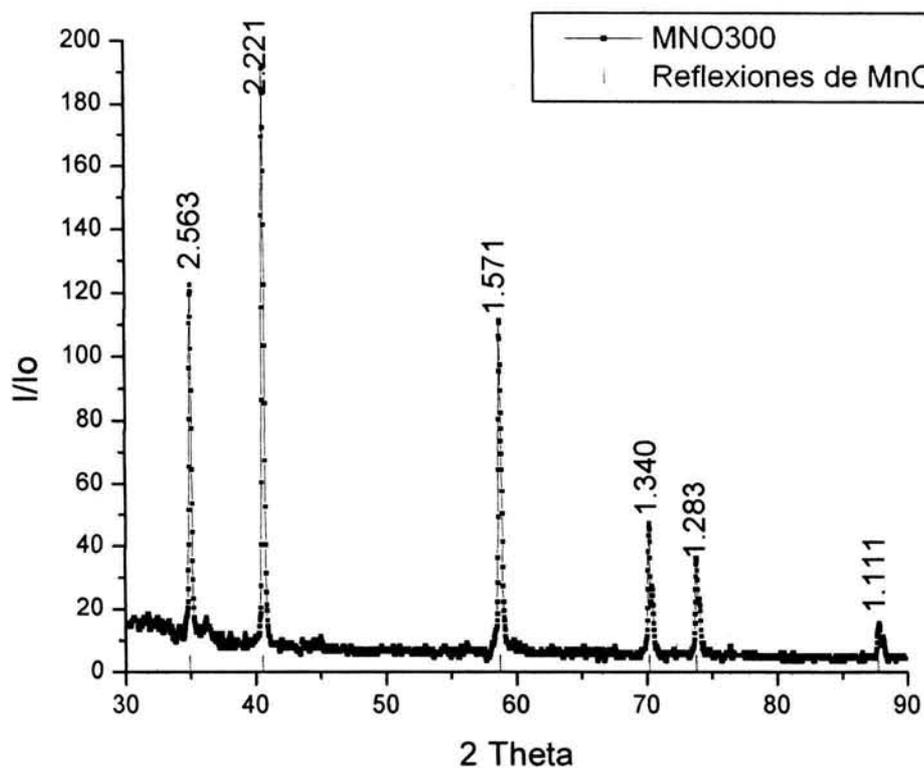


Figura III.2. Difractograma que corresponde a la fase pura de MnO a 300°C.

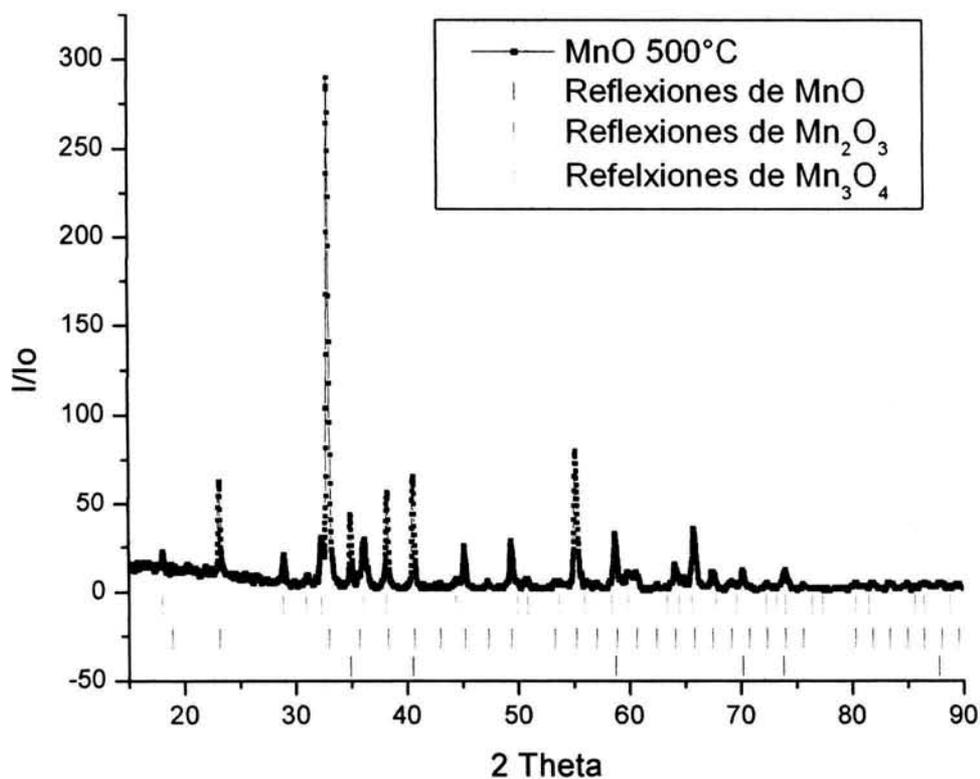


Figura III.3. Mezcla de fases a 500°C

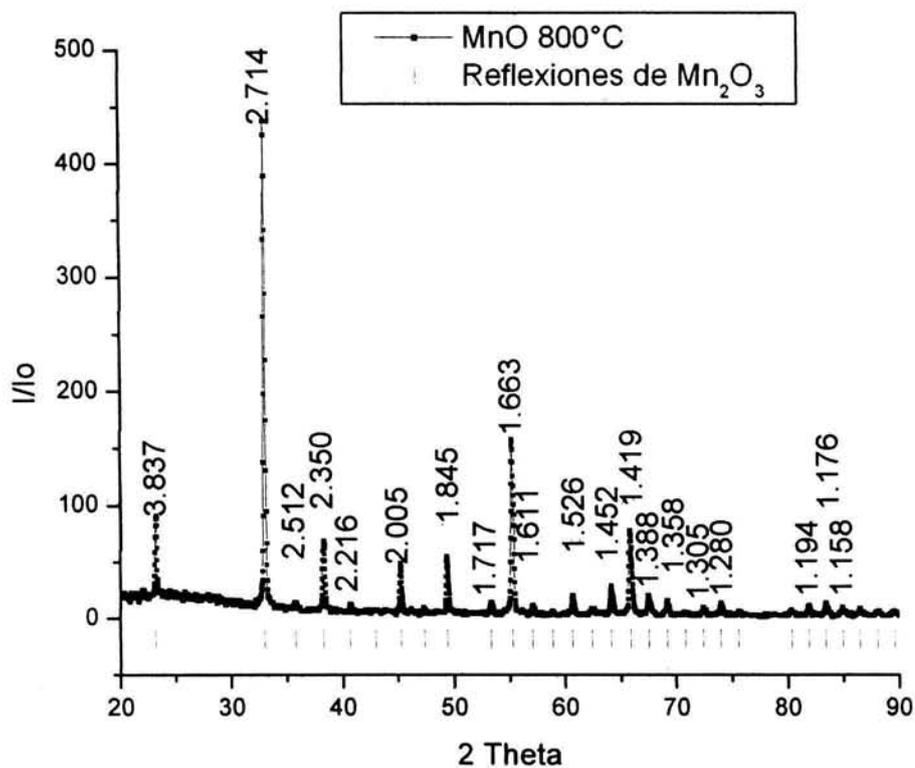


Figura III. 4. Difractograma que corresponde a la fase pura de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 800°C

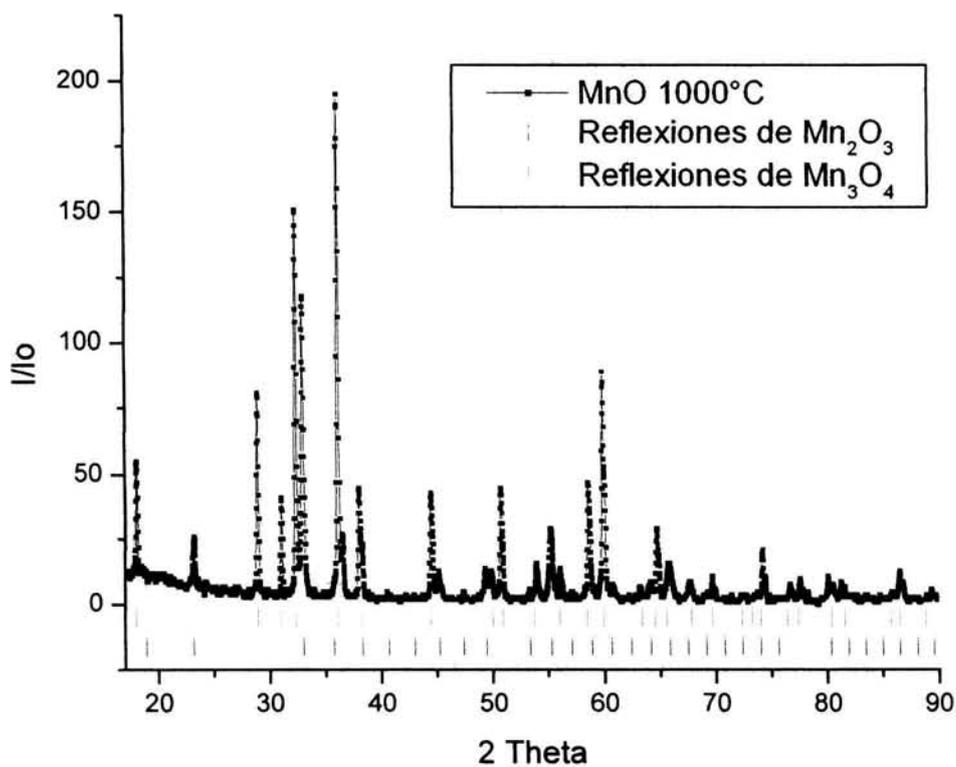


Figura III.5.a. Mezcla de fases a 1000°C.

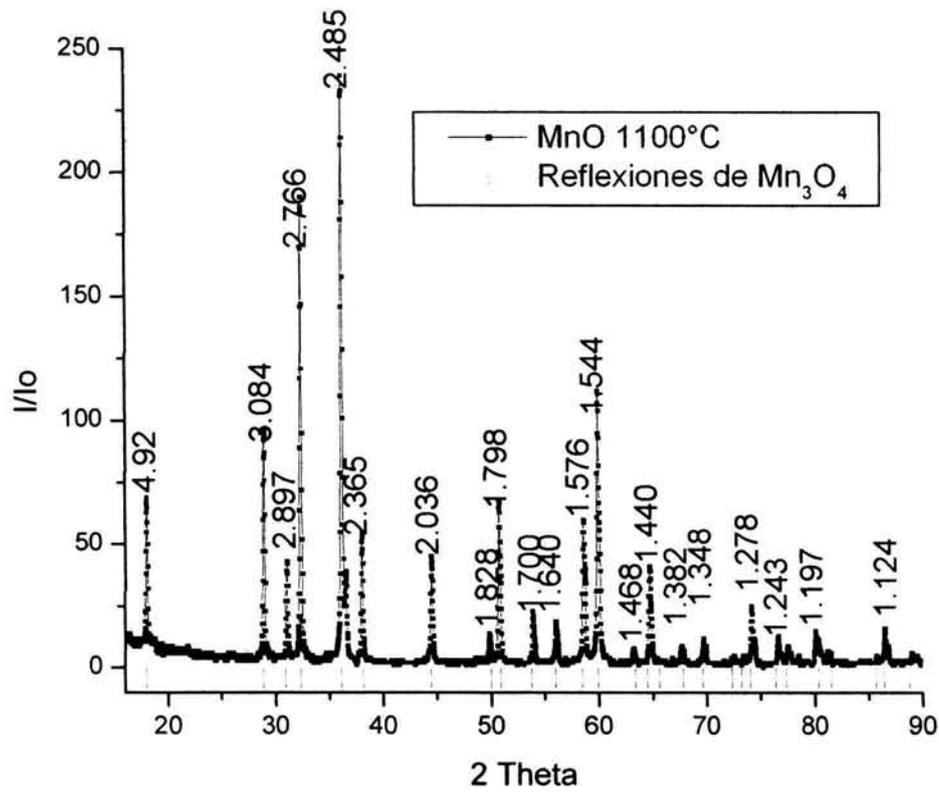


Figura III.5.b. Difractograma correspondiente a la fase pura de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a  $1100^\circ\text{C}$ .

d (Å)	I/Io	h k l	2 θ(°)
2.5680	60	1 1 1	34.910
2.2230	100	2 0 0	40.547
1.5710	60	2 2 0	58.722
1.3400	20	3 1 1	70.176
1.2800	15	2 2 2	74.230
1.111	10	4 0 0	88.954

Tabla III.1. Datos para MnO, Tarjeta No. PDF. 7-0230.

d (Å)	I/Io	h k l	2 θ(°)	d (Å)	I/Io	h k l	2 θ(°)
4.7050	1	2 0 0	18.860	1.4876	1	6 2 0	62.425
3.8420	16	2 1 1	23.150	1.4520	4	5 4 1	54.135

## Resultados y Análisis

2.7160	100	2 2 2	32.978	1.4180	13	6 2 2	65.864
2.5140	2	3 2 1	35.714	1.3872	3	6 3 1	67.520
2.3520	14	4 0 0	38.266	1.3307	2	4 4 4	69.169
2.2194	1	4 1 1	40.650	1.3050	1	5 4 3	70.804
2.1041	1	4 2 0	42.984	1.3050	1	6 4 0	72.416
2.0053	8	3 3 2	45.216	1.2800	1	7 2 1	74.016
1.9202	1	4 2 2	47.339	1.2575	1	6 4 2	75.618
1.8452	9	4 3 1	49.389	1.1949	1	6 5 1	80.354
1.7182	2	5 2 1	53.316	1.1761	1	8 0 0	81.910
1.6629	28	4 4 0	55.237	1.1582	1	8 1 1	83.456
1.6136	1	4 3 3	57.077	1.1409	1	8 2 0	85.015
1.5682	1	6 0 0	58.889	1.1247	1	6 5 3	86.537
1.5263	3	6 1 1	60.672	1.1088	1	8 2 2	88.094

Tabla III.2. Datos para  $Mn_2O_3$ , Tarjeta No. PDF. 41-1442.

d (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l	2 θ(°)	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l	2 θ(°)
4.9400	30	1 0 1	22.616	1.7060	30	3 1 2	69.193
3.0900	50	1 1 2	36.538	1.6420	20	3 0 3	72.303
2.8900	30	2 0 0	39.166	1.5790	50	3 2 1	75.680
2.7700	90	1 0 3	40.937	1.5440	80	2 2 4	77.712
2.4900	100	2 1 1	45.787	1.4680	10	1 1 6	82.576
2.3600	40	0 0 4	48.466	1.4450	40	3 1 4	84.188
2.0400	40	2 2 0	56.696	1.4230	5	3 2 3	85.798
1.8250	20	2 0 4	64.115	1.3820	5	4 1 1	88.999
1.7950	50	1 0 5	65.318	1.3500	30	3 0 5	91.700

Tabla III.3. Datos para  $Mn_3O_4$ , Tarjeta No. PDF. 16-0154.

## III. A. b. Microscopia Electrónica de Barrido.

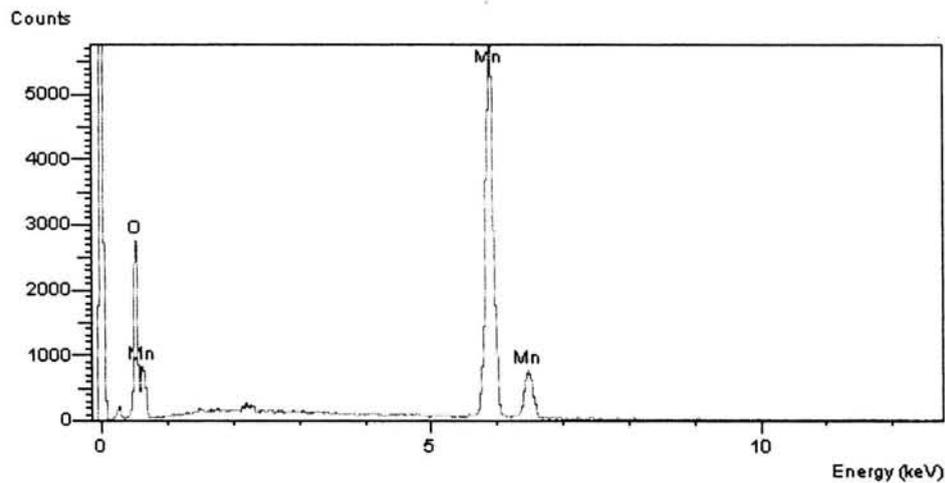
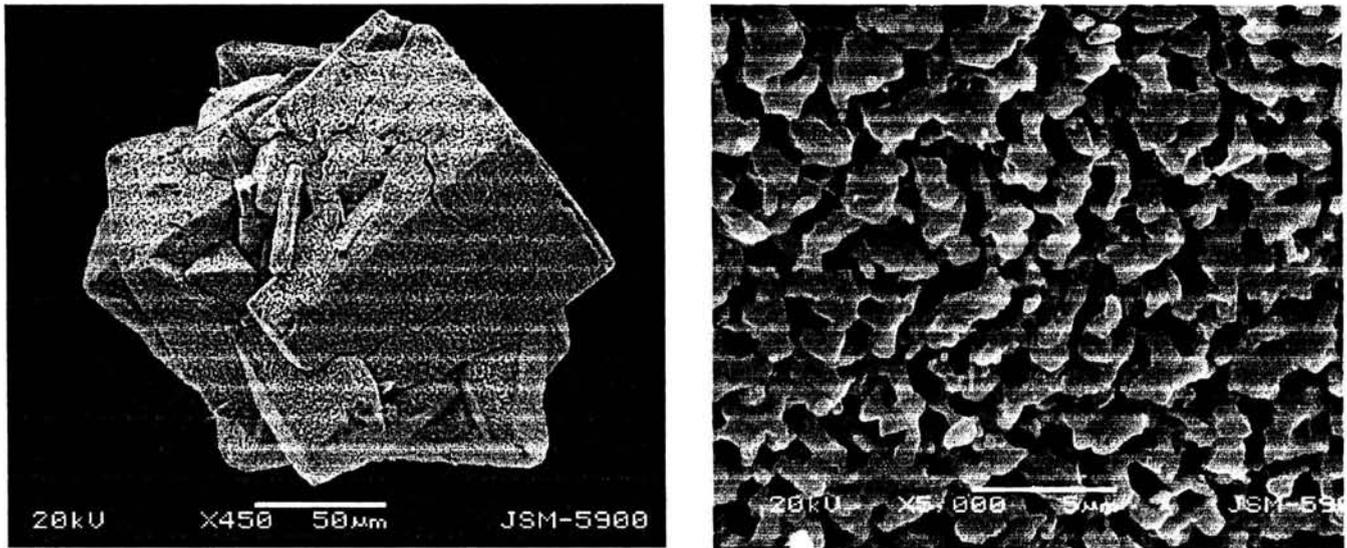


Figura III.6. MnO

- Imagen a 450 x, presenta granos de diferentes tamaños con caras que tienden a formar un cubo, aristas definidas.
- Imagen a 5000x, poros muy grandes de  $\sim 2\text{-}3\mu\text{m}$ , de forma irregular, hay conexión entre poros para formar canales de mayor tamaño.
- EDS, sólo se registra Mn y O.

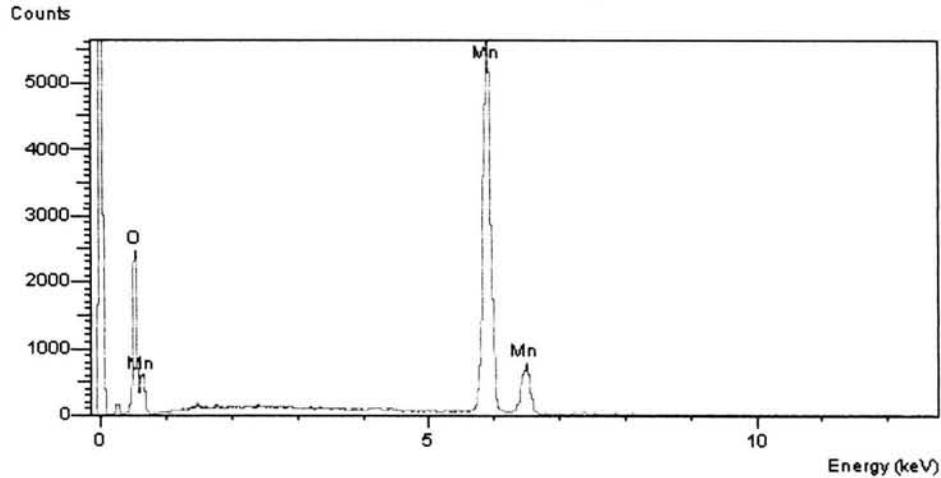
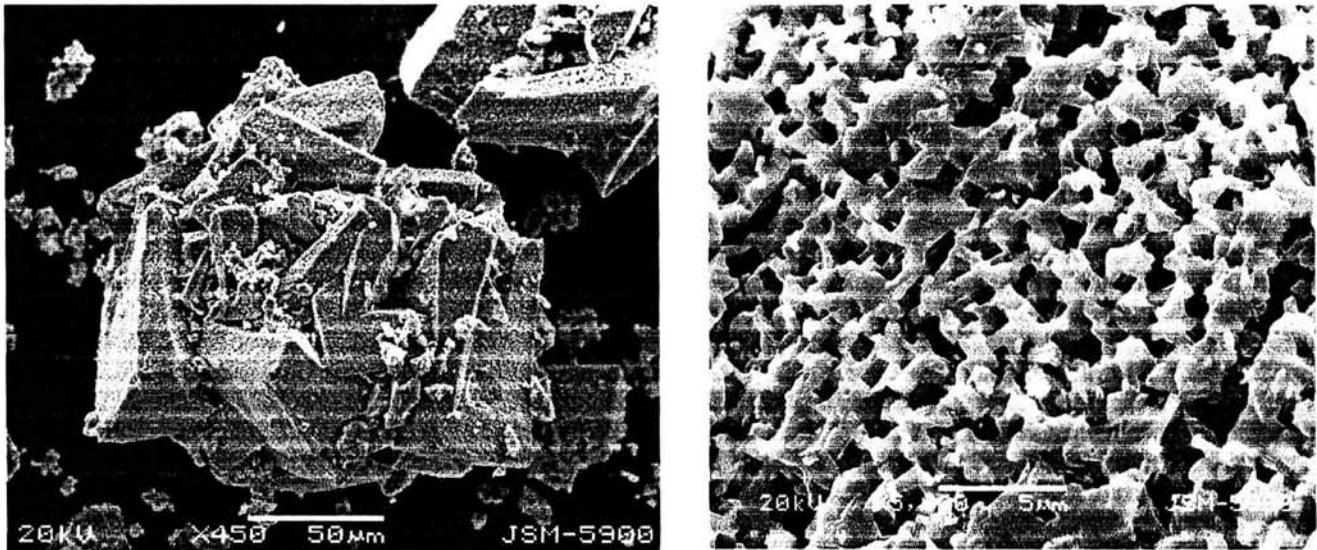


Figura III.7. MnO<sub>300</sub> a) Imagen a 450 x, presenta aristas definidas, granos de diferentes tamaños, no se observan formas caras.  
b) Imagen a 5000x, poros grandes de  $\sim 1-3\mu\text{m}$ , forma irregular, granos muy chicos.  
c) EDS, sólo se registra Mn y O.

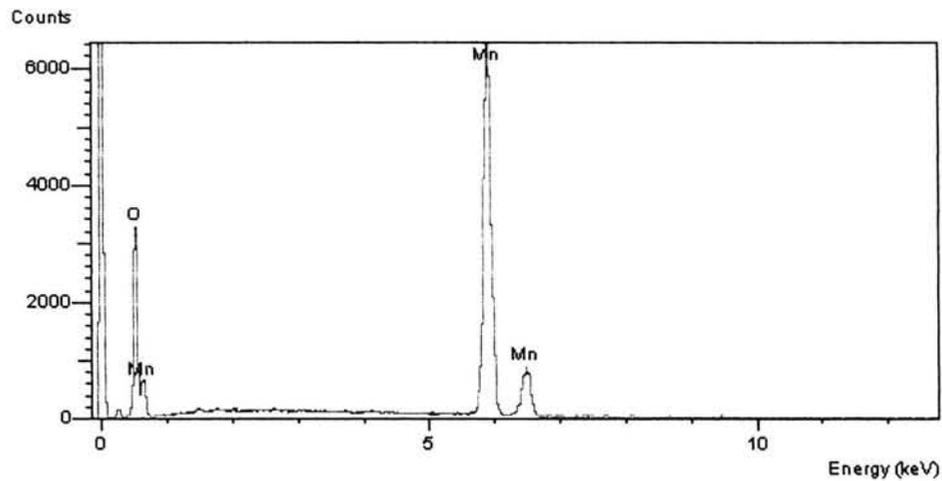
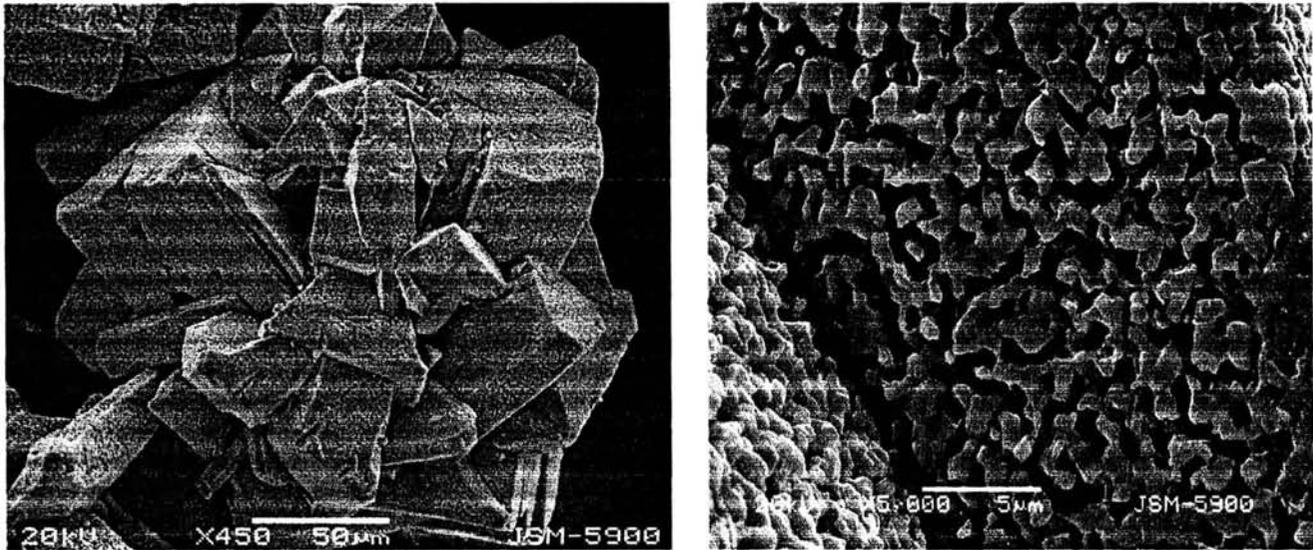


Figura III.8. MnO<sub>400</sub> a) Imagen a 450 x, presenta caras y aristas definidas, granos de tamaño uniforme y forma prismática.  
b) Imagen a 5000x, poros grandes ~1-3µm, de forma irregular, granos pequeños que presentan uniones.  
c) EDS, sólo se registra Mn y O.

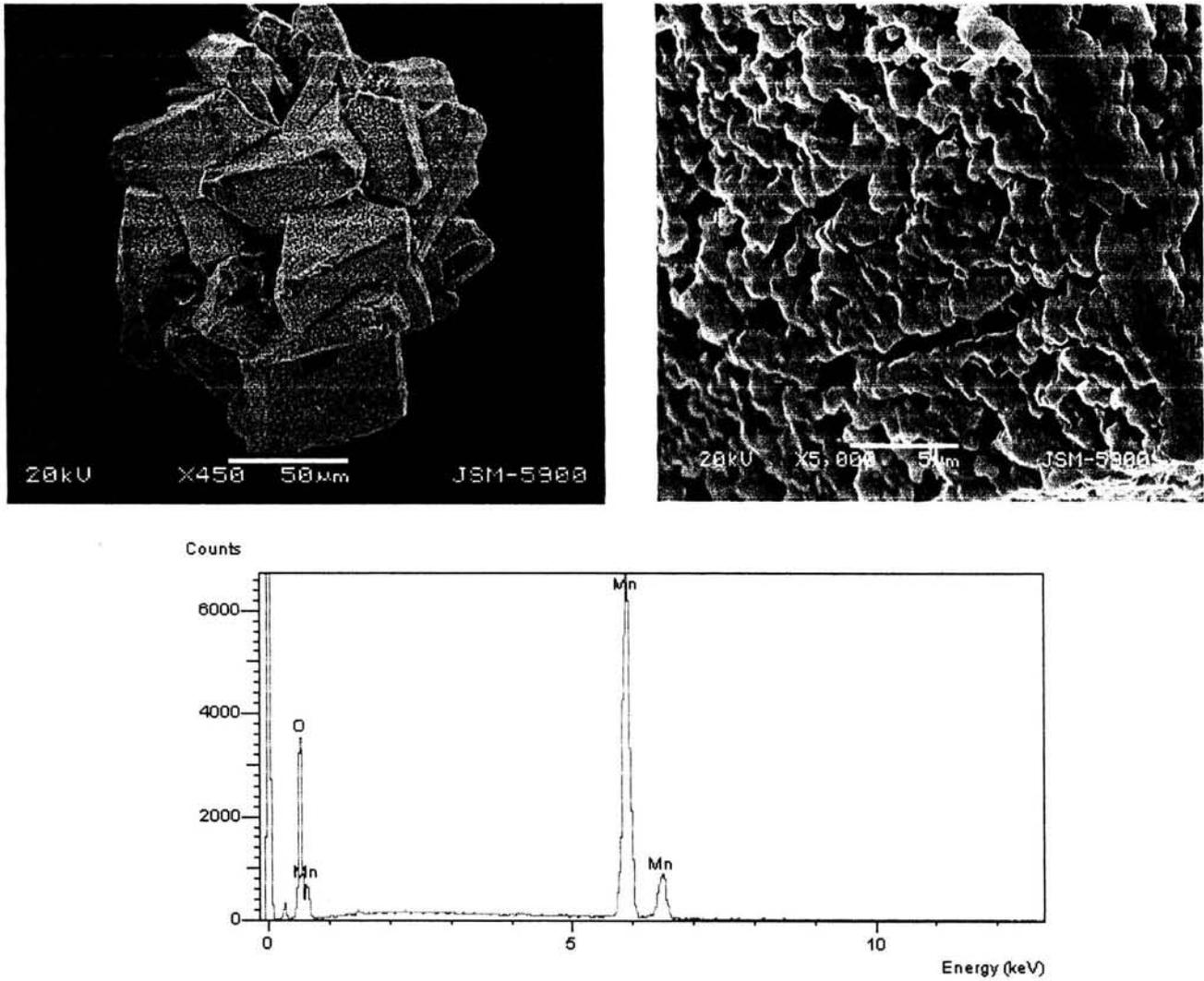


Figura III.9. MnO500 a) Imagen a 450 x, presenta caras de forma cuadrada y triangular, aristas definidas, granos de tamaño uniforme  $\sim 50 \mu\text{m}$ .  
 b) Imagen a 5000x, se ha reducido la cantidad y tamaño de los poros  $\sim 1 \mu\text{m}$ , los granos pequeños unidos por toda la superficie. Se observa una falla de crecimiento.  
 c) EDS, sólo se registra Mn y O.

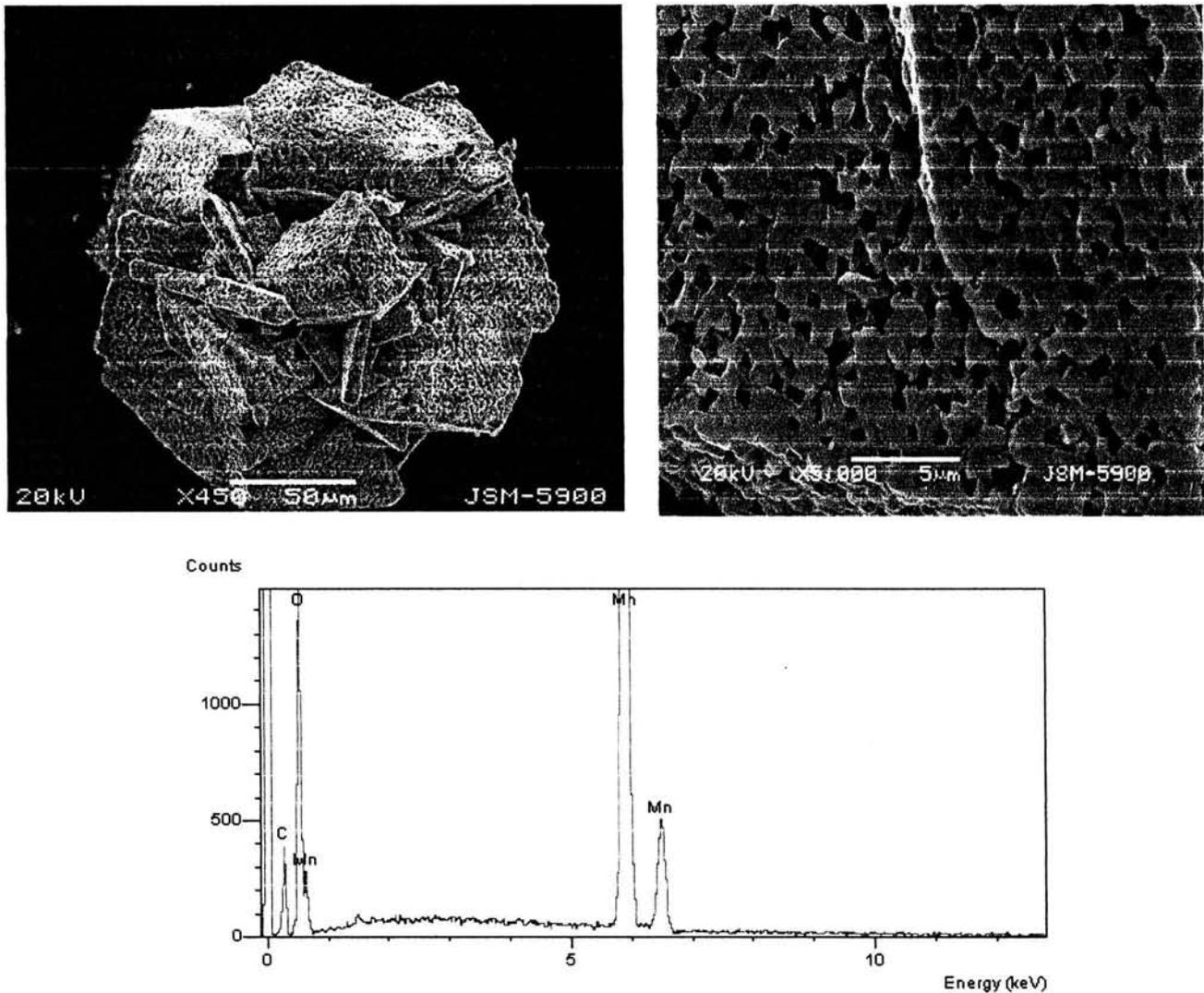


Figura III.10. MnO<sub>600</sub> a) Imagen a 450 x, presenta caras y aristas definidas, granos en forma de cuadrado y otros en forma de prismas alargados. b) Imagen a 5000x, poros pequeños  $\leq 1 \mu\text{m}$  de forma casi circular, los granos han aumentando su tamaño y siguen uniéndose a vecinos. c) EDS, sólo se registra Mn y O.

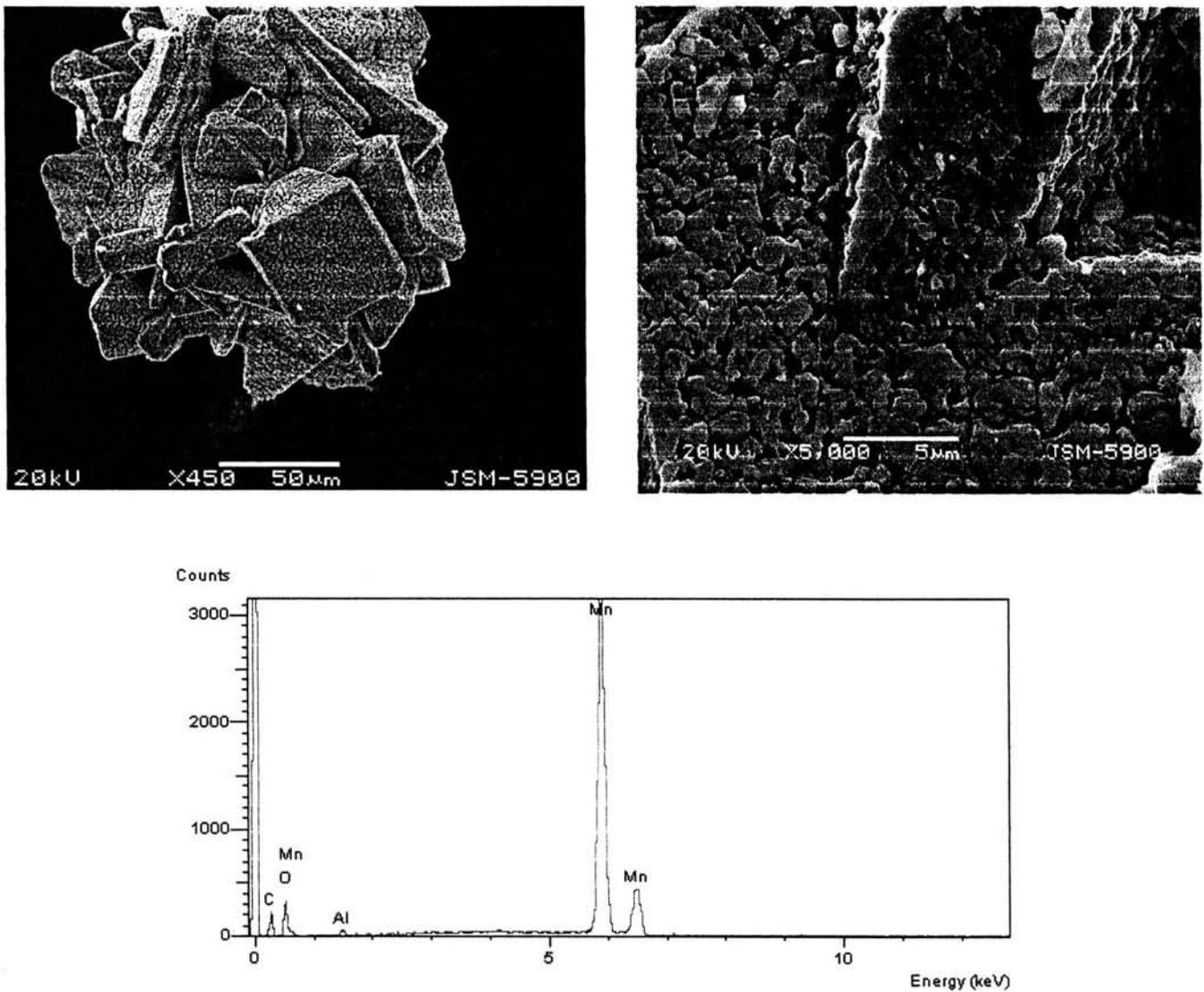


Figura III.11. MnO800 a) Imagen a 450 x, presenta caras y aristas definidas, granos en forma de cuadrados y tamaño variable.  
b) Imagen a 5000x, poros muy pequeños  $\leq 1 \mu\text{m}$ , los granos son del doble de tamaño, 2-3  $\mu\text{m}$ , que los granos en la figura III.6.  
c) EDS, sólo se registra Mn y O.

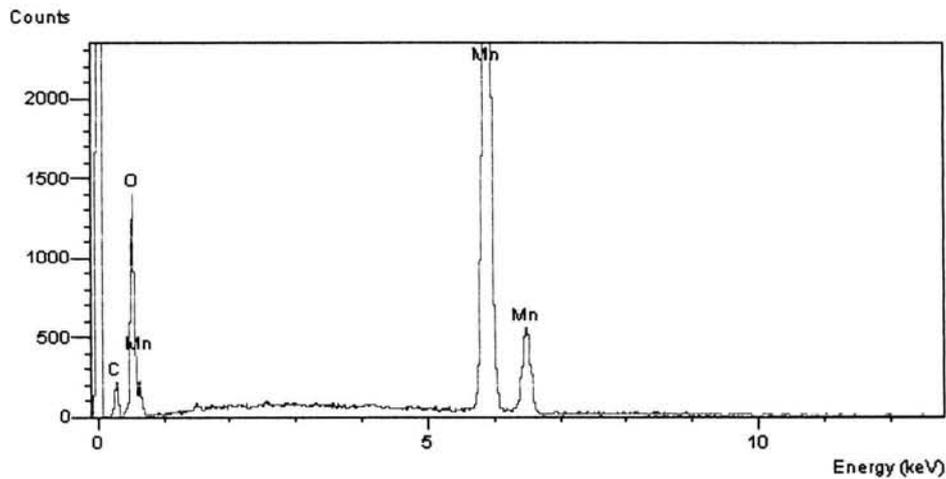
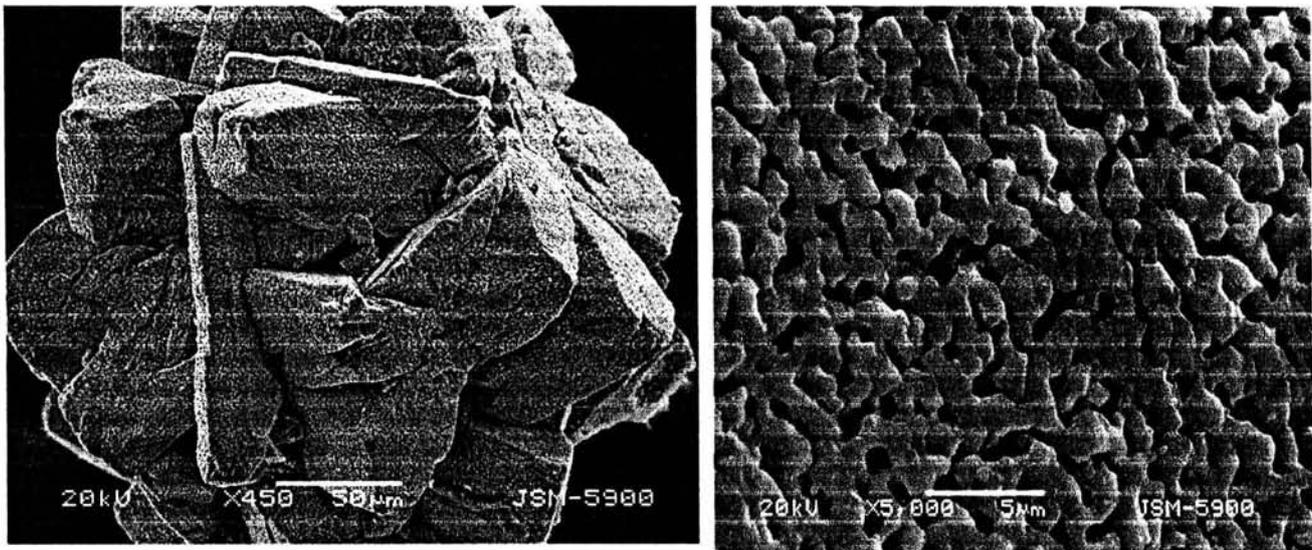


Figura III.12. MnO<sub>400</sub> a) Imagen a 450 x, no se definen caras o aristas simétricas, granos de tamaño uniforme y de forma irregular. b) Imagen a 5000x, poros de forma circular con crecimiento de grano c) EDS, solo se registra Mn y O.

En general podemos decir que debido al incremento gradual en tiempo y en temperatura se presenta el inicio del proceso de sinterizado en estas muestras, manifestándose en una disminución de los poros desde 4 a 1µm y el crecimiento de los granos. Los espectros de EDS demuestran que no ha habido contaminación por otros elementos, por lo que sólo se registran los máximos de los espectros continuos del manganeso y el oxígeno.

### III. A. c. Microscopia Electrónica de Transmisión.

Las figuras III.13 y III.15 mostradas a continuación muestran los patrones de puntos obtenidos por difracción de electrones sobre las muestras MnO400, MnO800. La indexación de los patrones de difracción se realizó a través de medidas directas sobre la imagen, de las cuales se obtuvieron los valores  $R_n$  de las distancias entre cada uno de los puntos o máximos de reflexión en cada una de las tres direcciones, posteriormente se aplicó la fórmula:

$$d = \lambda L / R_n$$

donde  $L$  es la longitud de la cámara del microscopio,  $\lambda$  es un parámetro que se relaciona directamente con el voltaje aplicado durante la observación y  $d$  es el valor de la distancia interplanar, la cual posteriormente se relaciona con los índices de Miller.

Se presenta la indexación de los máximos de mayor intensidad de las fases MnO y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los patrones de las figuras 13 y 15 respectivamente, con lo cual se confirman los resultados logrados de la difracción de rayos X que mostraban que se trataban de una sola fase: MnO400 es MnO y MnO800 es Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La muestra MnO500 se identificó por DRX, como la mezcla de las fases MnO + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; su patrón de difracción electrónica mostrado en la figura III.14 muestra puntos con distribución irregular, sin definir orden periódico, por lo que no podemos asignar índices a alguna de las fases presentes.

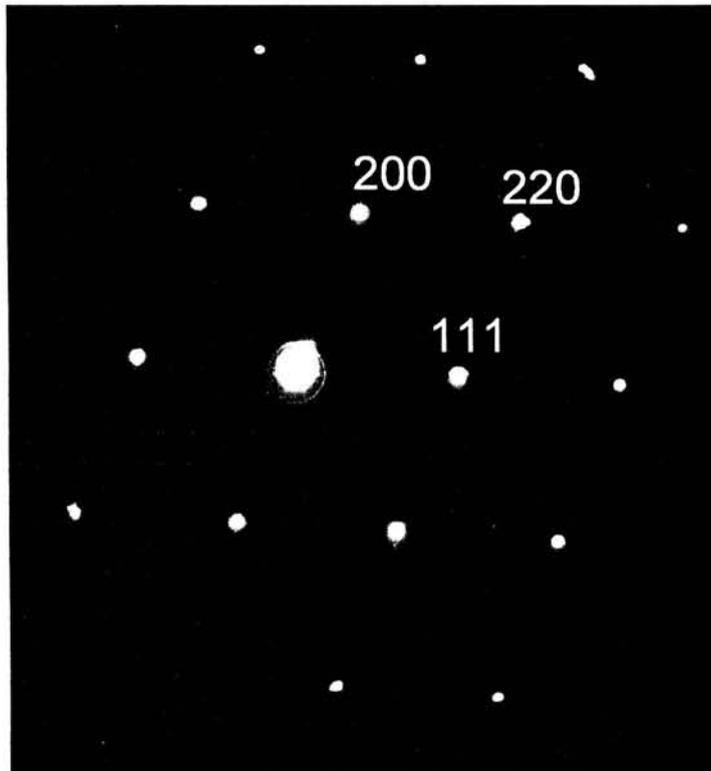


Figura III.13. Patrón de Difracción electrónica de MnO400. Eje de Zona  $[0 \bar{1} 1]$

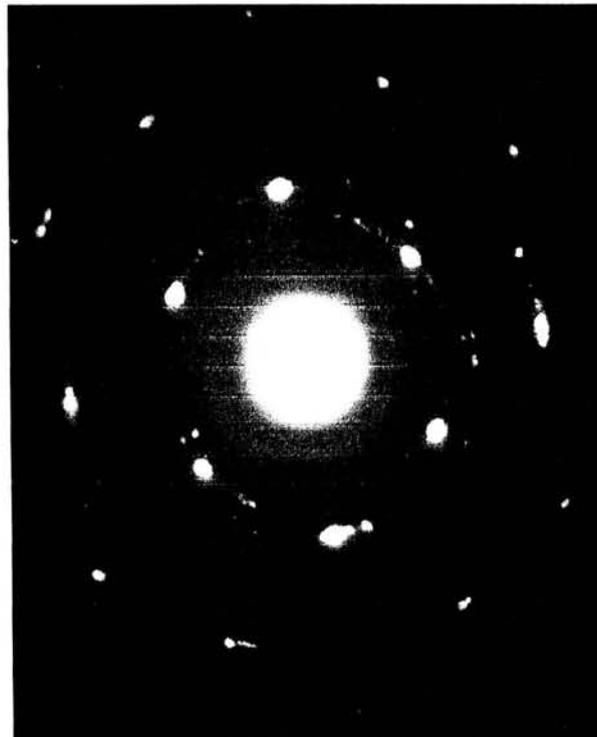


Figura III.14. Patrón de Difracción electrónica de MnO500

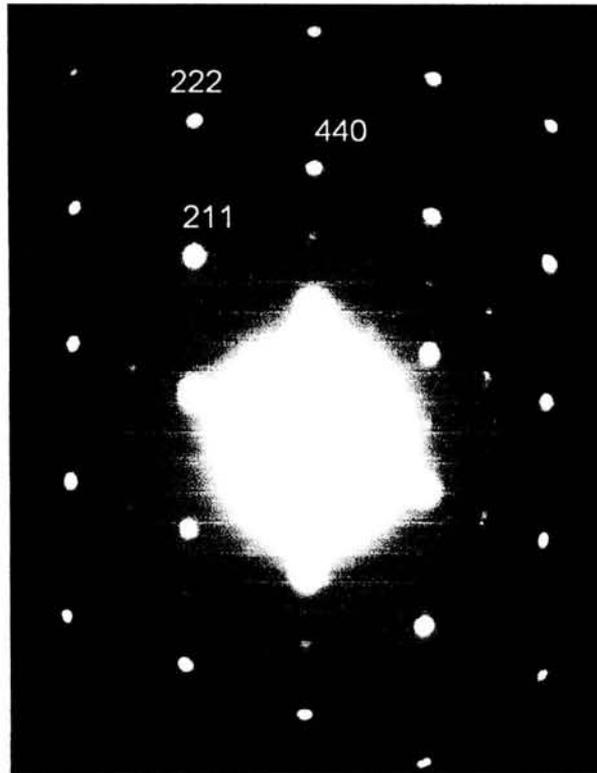
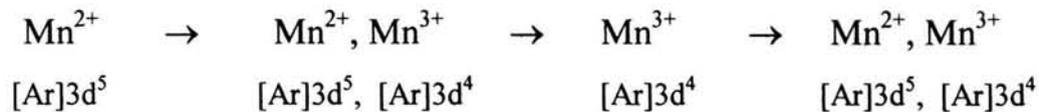


Figura III.15. Patrón de Difracción electrónica de MnO800. Eje de Zona  $[\bar{1} 1 1]$

Los datos obtenidos por Difracción de Rayos-X después del tratamiento térmico al MnO muestran que este óxido es estable hasta 400°C, posteriormente a 500°C se tiene la incipiente formación de las fases  $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$ . Siguiendo la ruta de calentamiento el  $Mn_2O_3$  es la única fase presente de 600-900°C ya que a la temperatura de 1000°C nuevamente se tiene presente la fase de  $Mn_3O_4$ . El óxido de manganeso,  $Mn_3O_4$ , se encuentra como fase pura a 1100°C.

Estos resultados se confirman por MET lográndose asignar los tres principales índices de Miller de las fases MnO y  $Mn_2O_3$ .

Los cambios en la configuración electrónica del manganeso con respecto a los cambios de temperatura ensayados son:



Se puede mencionar que la tendencia observada en este sistema es que pasamos de un estado de oxidación menor (2+) a un estado mas oxidado (3+), además que tenemos un óxido de manganeso en un estado de oxidación 3+ que es estable en un amplio intervalo de temperatura, 500-900°C, hecho que se contrasta con la información reportada en la literatura donde no se menciona como un estado de oxidación estable para el manganeso.

### III. A. d. Diagrama de Fases.

Con todos los resultados mostrados antes para el estudio de los Óxidos de Manganeso se construyó un diagrama de fases de composición contra temperatura, siendo el primero en su tipo. Con este diagrama de fases podemos predecir la composición y microestructura de un óxido de manganeso a unas condiciones de tiempo, temperatura y atmósfera estudiadas en este trabajo.

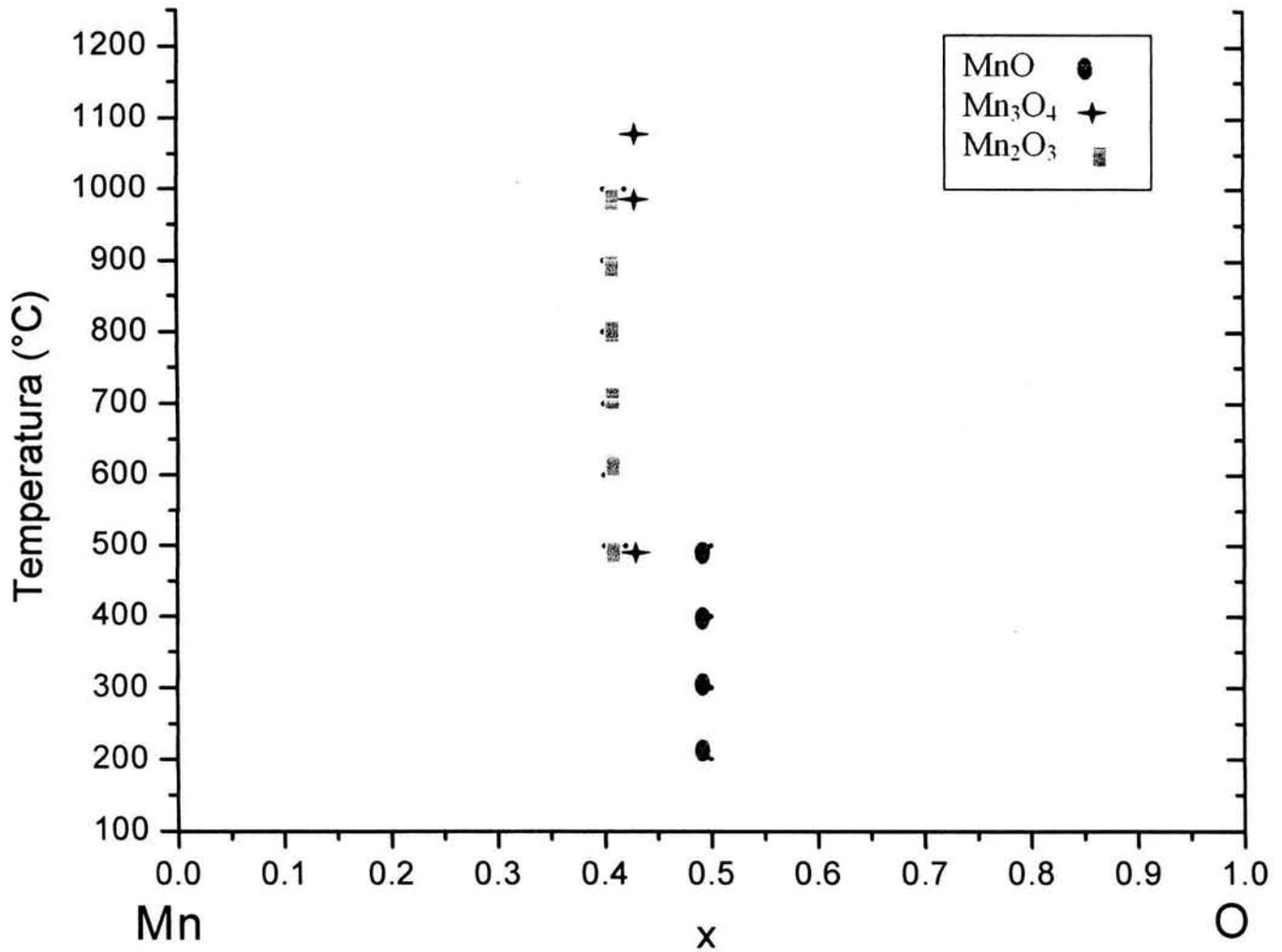


Figura III.16. Diagrama de fases composición vs temperatura de Mn-O.

### III. B. MANGANITAS DE TIERRAS RARAS.

#### III. B. a. ScMnO<sub>3</sub>

La síntesis de ScMnO<sub>3</sub> se llevó a cabo por el proceso de gel- combustión vía nitrato-citrato, posteriormente se aplicó un tratamiento térmico a 800°C por 4 h, 1100 °C por 4 h, 1200 por 6 h y 1280°C por 8 horas hasta obtener la fase pura. Los difractogramas obtenidos como resultado se muestran en la figura III.17.

En la figura III.18 se presenta el difractograma que corresponde a la fase pura de ScMnO<sub>3</sub>, así como las marcas de las reflexiones esperadas para la fase hexagonal de la manganita de escandio, de acuerdo a los datos registrados en la tarjeta PDF 19-1124 (Tabla III.4). Las distancias interplanares corresponden a cada máximo de intensidad registrado, sin embargo podemos distinguir de la misma figura un máximo de difracción con valor de distancia interplanar de 5.573 que no se encuentra en la información de la tarjeta y pareciera no pertenecer a la fase de ScMnO<sub>3</sub>.

En reportes anteriores se informa que en la síntesis de ScMnO<sub>3</sub> siempre se presentan impurezas de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin embargo en nuestro trabajo se rechaza este argumento por los resultados obtenidos del refinamiento del difractograma de polvos de la manganita de escandio, utilizando el método de Rietveld, el cual se realizó con el fin de identificar si era una sola fase o de lo contrario conocer que impureza se encontraba presente. Se puede observar del gráfico obtenido después del refinamiento mostrado en la figura III.19, que todos los máximos en el difractograma experimental corresponden con el difractograma calculado de la fase hexagonal de esta manganita.

De esta manera logramos asignar la reflexión registrada a  $15.84^{\circ}2\theta$  con un valor de distancia interplanar de 5.573 y un índice de Miller (0 0 2). Este resultado muestra también una orientación preferencial de la muestra en la dirección [1 1 1].

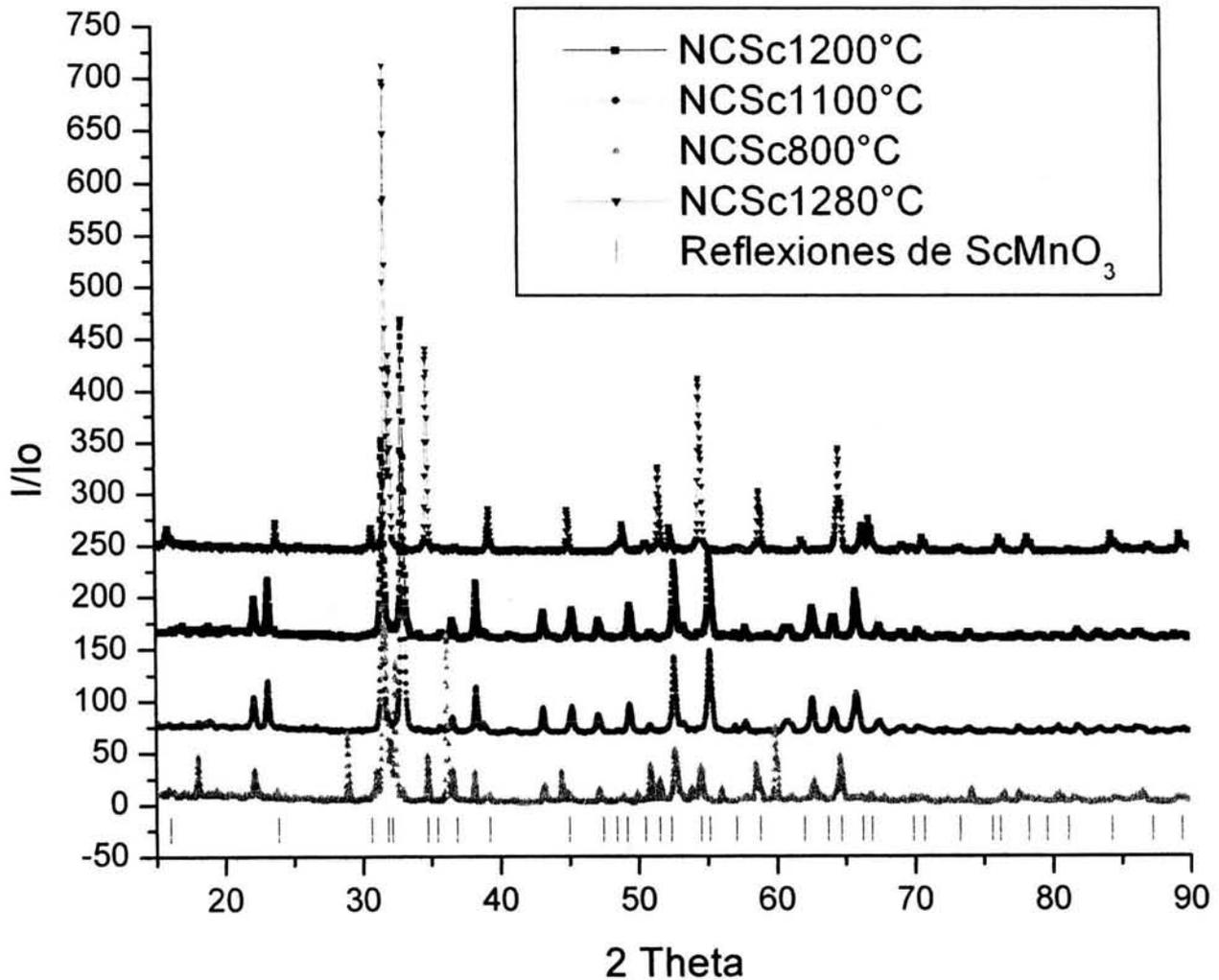


Figura III.17. Serie de difractogramas de la síntesis de ScMnO<sub>3</sub>

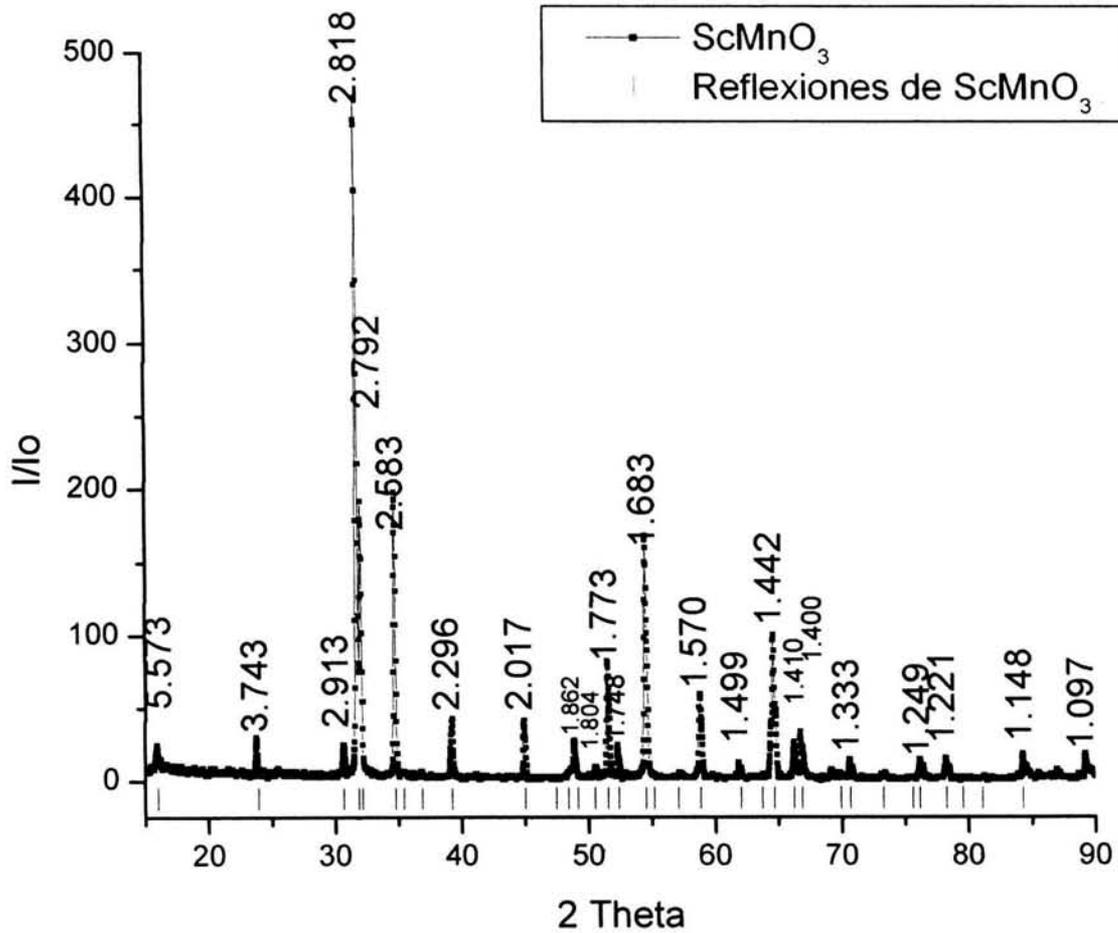


Figura III.18. Difractograma de  $\text{ScMnO}_3$  a  $1280^\circ\text{C}$ .

d (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l	2 θ (°)	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l	2 θ (°)
3.72	10	0 0 3	30.186	1.772	50	1 1 5	66.274
2.914	20	1 1 0	38.831	1.746	20	1 0 6	67.391
2.808	100	1 1 1	40.359	1.682	100	3 0 0	70.324
2.782	30	0 0 4	40.753	1.664	10	3 0 1	71.200
2.581	70	1 1 2	44.086	1.612	10	3 0 2	73.869
2.533	10	2 0 0	44.966	1.569	50	1 1 6	76.248
2.439	10	1 0 4	46.800	1.496	20	2 0 6	80.706
2.296	20	1 1 3	49.907	1.459	10	2 2 0	83.198

Resultados y Análisis

2.014	40	1 1 4	57.496	1.440	80	3 0 4	84.548
1.196	10	2 1 0	60.737	1.410	30	2 2 2	86.784
1.879	10	2 1 1	62.064	1.398	40	0 0 8	87.717
1.852	30	0 0 6	63.071	1.345	10	3 0 5	92.140
1.806	20	2 1 2	64.871				

Tabla III.4. Datos para  $\text{ScMnO}_3$ , Tarjeta No. PDF. 19-1124.

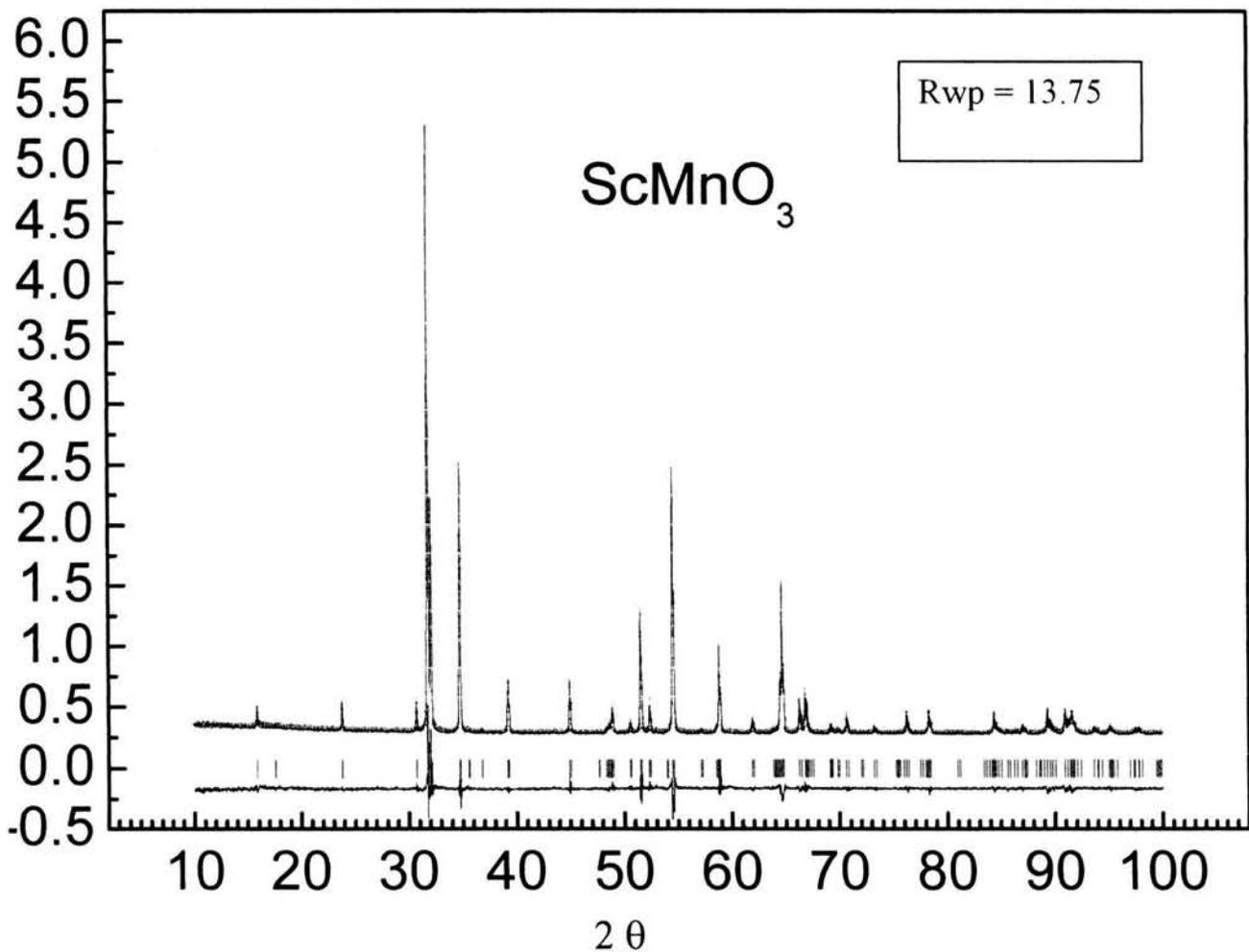


Figura III.19. Gráfico del refinamiento de la fase hexagonal  $\text{ScMnO}_3$ . La línea roja presenta el difractograma calculado, la verde es el experimental, la línea azul es la diferencia y las líneas verticales son las marcas de las posiciones.

Como se puede observar del gráfico obtenido después de refinamiento, todos los picos pueden ser asignados a la fase hexagonal de  $\text{ScMnO}_3$  con parámetros de red  $a = 8.531(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.180(3) \text{ \AA}$ ; grupo espacial  $P6_3cm$  y las posiciones atómicas registradas en la tabla III. 5. mostrada a continuación.

Atomo	Posición	x	y	z
Sc1	2a	0.0	0.0	0.284(1)
Sc2	4b	0.3333	0.6666	0.242(3)
Mn	6c	0.340(2)	0.0	0.009(4)
O1	6c	0.307(0)	0.0	0.184(6)
O2	6c	0.628(6)	0.0	0.350(0)
O3	2a	0.0	0.0	0.479(6)
O4	4b	0.3333	0.6666	0.029(3)

Tabla III.5. Posiciones atómicas derivadas del refinamiento de  $\text{ScMnO}_3$

### III.B.a.1. Solución Sólida: $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ .

La síntesis de la manganita de escandio y litio se llevó a cabo en las mismas condiciones experimentales establecidas para  $\text{ScMnO}_3$  agregando litio como dopante, se obtuvo como resultado la solución sólida con litio  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$  más una impureza de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . La figura III.20 presenta los difractogramas de  $\text{ScMnO}_3$  y de  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ , así como las marcas de las reflexiones esperadas para  $\text{ScMnO}_3$  y  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . La impureza del óxido de escandio puede ser eliminada con mayor tiempo de reacción o llevando el sistema a temperatura más altas, sin embargo no se optó por dichas condiciones de reacción para evitar la pérdida de litio.

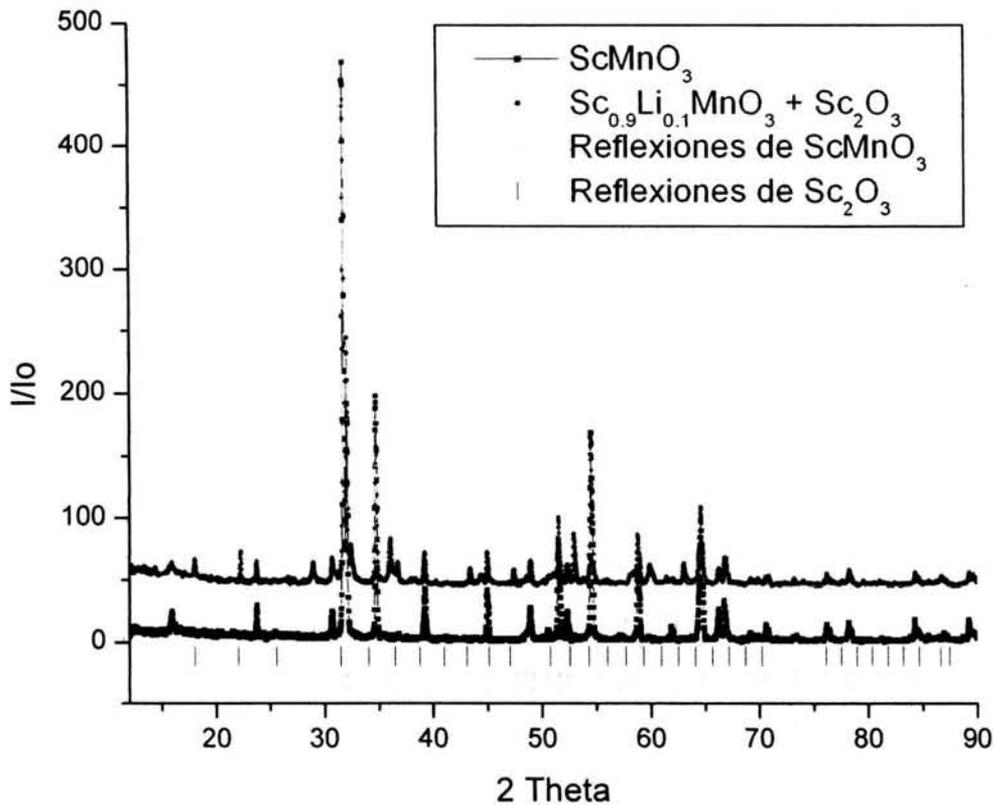


Figura III.20. Difractogramas de  $\text{ScMnO}_3$  y  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$

Se realizaron estudios de DRX por el método de polvos utilizando como estándar interno KCl, esto con el fin de calcular de manera precisa los parámetros de  $\text{ScMnO}_3$  y  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Se aplican las formulas para un sistema hexagonal:

$$1/d^2 = 1.333[(h^2 + hk + k^2)/a^2] + l^2/c^2$$

$$V = 0.866 a^2 c$$

Los resultados de la variación de los parámetros de red se muestran en la figura III.21, ambos parámetros muestra un decremento al sustituir el litio en los sitios del escandio. Este resultado puede ser explicado por la diferencia de tamaño entre los iones  $\text{Sc}^{3+}$  y  $\text{Li}^+$ , (0.82 Å) (0.76 Å) respectivamente, al entrar el litio ocupa un espacio menor y disminuyen las longitudes de las aristas en todas direcciones.

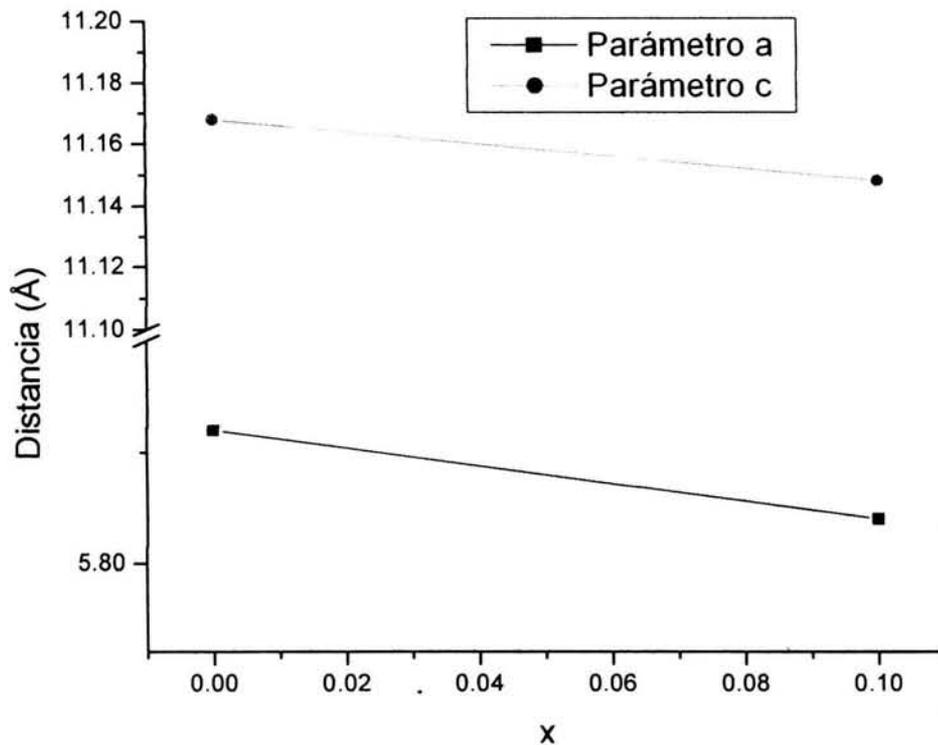


Figura III.21. Variación de los parámetros reticulares de  $\text{Sc}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$  en función del contenido de litio.

### III.B. a.2. Microscopía electrónica: $\text{Sc}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ; $0 \leq x \leq 0.1$

Se presenta el análisis realizado por Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión para las fases de  $\text{ScMnO}_3$  y  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Estos resultados confirman que son fases puras y que ambas pertenecen a un sistema hexagonal  $\text{P6}_3\text{cm}$  logrando asignar los índices correspondientes a los máximos de intensidad (consultar datos de distancias interplanares en la tabla III.4). La figura III.22 corresponde a  $\text{ScMnO}_3$  y la III.23 a  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ . De los gráficos de EDS se confirma que no se tiene otra impureza además de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , el cual se encuentra en mezcla con  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ , ya que sólo se registran los máximos de difracción para los átomos de escandio, manganeso y oxígeno.

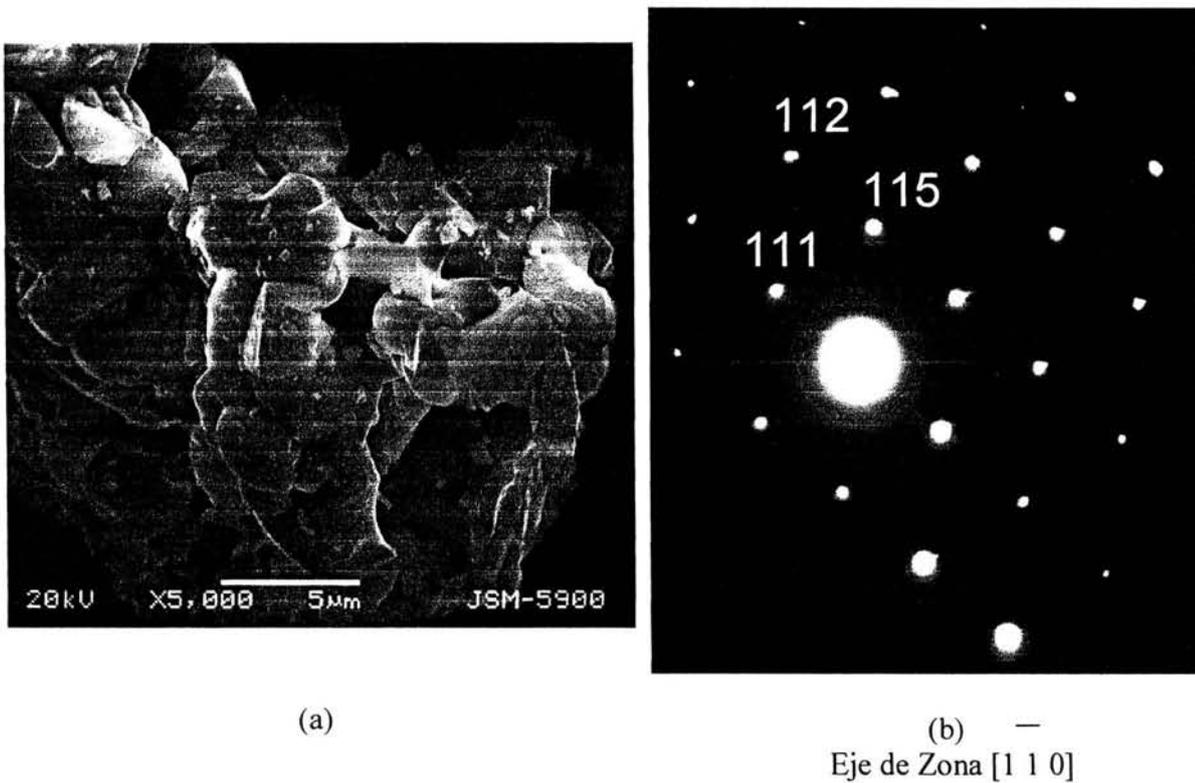


Figura III.22.  $\text{ScMnO}_3$ : a) Imagen a 5000x, presenta un cúmulo de granos de diferentes tamaños, unos son menores a  $1\ \mu\text{m}$  y otros  $\sim 5\ \mu\text{m}$ , no se alcanzan a definir formas geométricas. b) Patrón de difracción. c) Análisis por EDS, sólo se observan máximos de Sc, Mn y O.

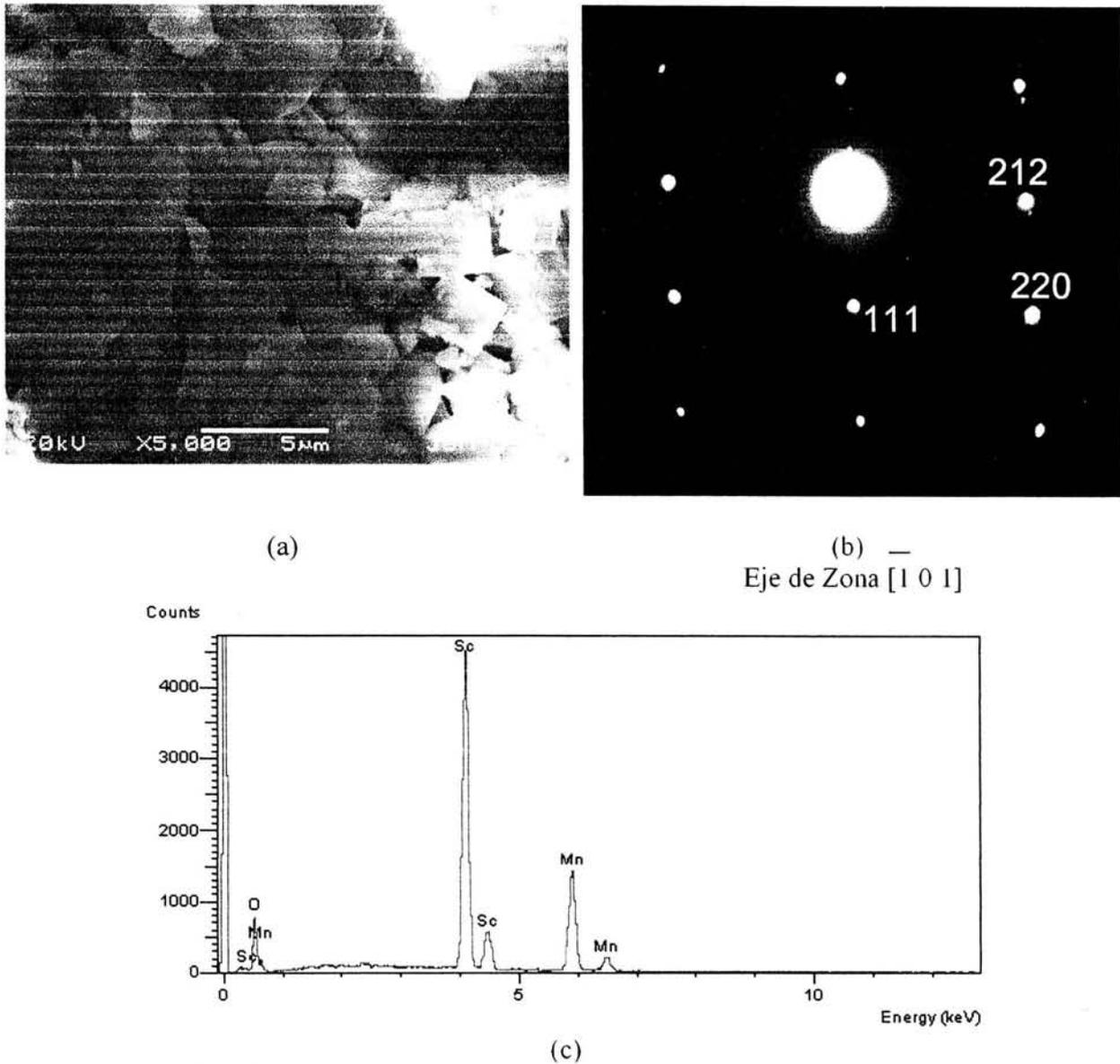


Figura III.23.  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ : a) Imagen a 5000x, presenta un cúmulo de granos de diferentes tamaños, entre 8-2 μm, con un contraste uniforme. b) Patrón de difracción. c) Análisis por EDS, sólo se observan máximos para Sc, Mn y O.

La microestructura de  $\text{ScMnO}_3$  y su solución sólida con litio muestra gran diferencia en el tamaño de grano, sin embargo se observa que el óxido que ha sido dopada con litio,  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ , presenta granos de mayor tamaño. Por lo cual podemos inferir que adicionar el litio favorece el crecimiento de los granos.

### III.B. a.3. Espectroscopia Infrarroja: $\text{Sc}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ; $0 \leq x \leq 0.1$

Se presentan los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja para las manganitas:  $\text{ScMnO}_3$  y  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$  (figuras III.24, III.25). Los datos de las frecuencias asignadas a los diferentes modos de vibración para cada una de las manganitas se registran en los espectros y fueron comparados con resultados reportados para la manganita de itrio. Podemos observar de la tabla III.6, que existe similitud entre los valores de  $\text{YMnO}_3$  y las manganitas de escandio, ya que ambos presentan la misma estructura y por lo tanto tendrán los mismos modos de vibración.

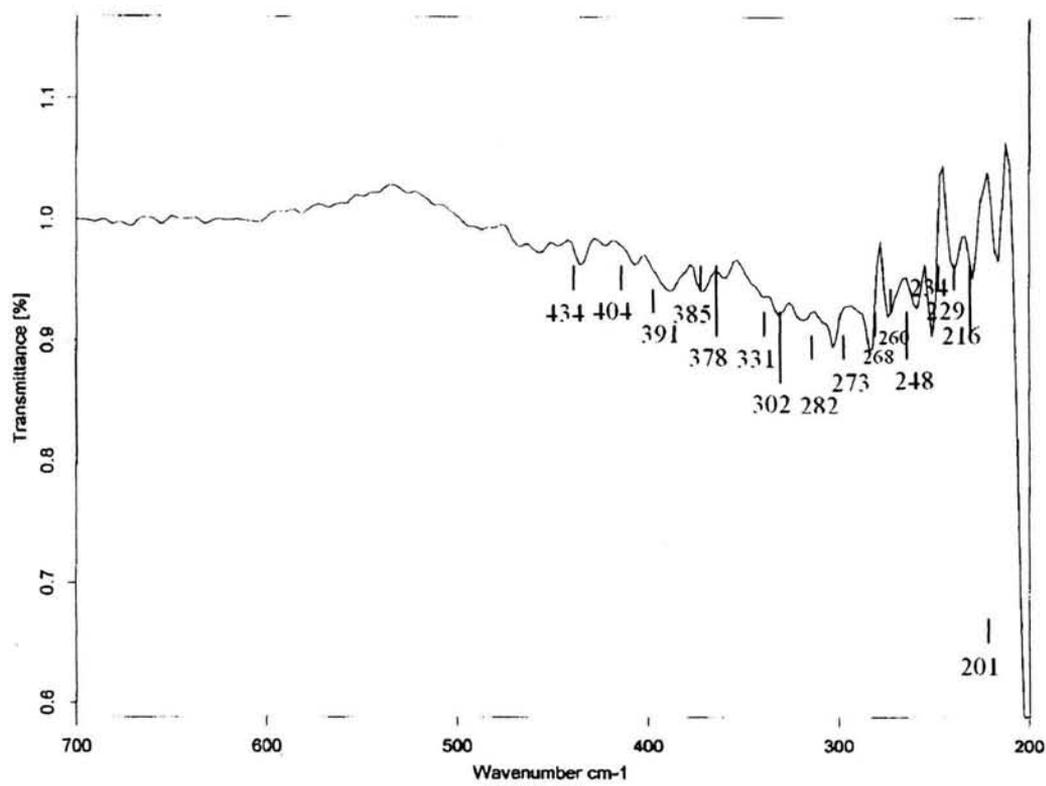


Figura III.24. Espectro IR del óxido  $\text{ScMnO}_3$

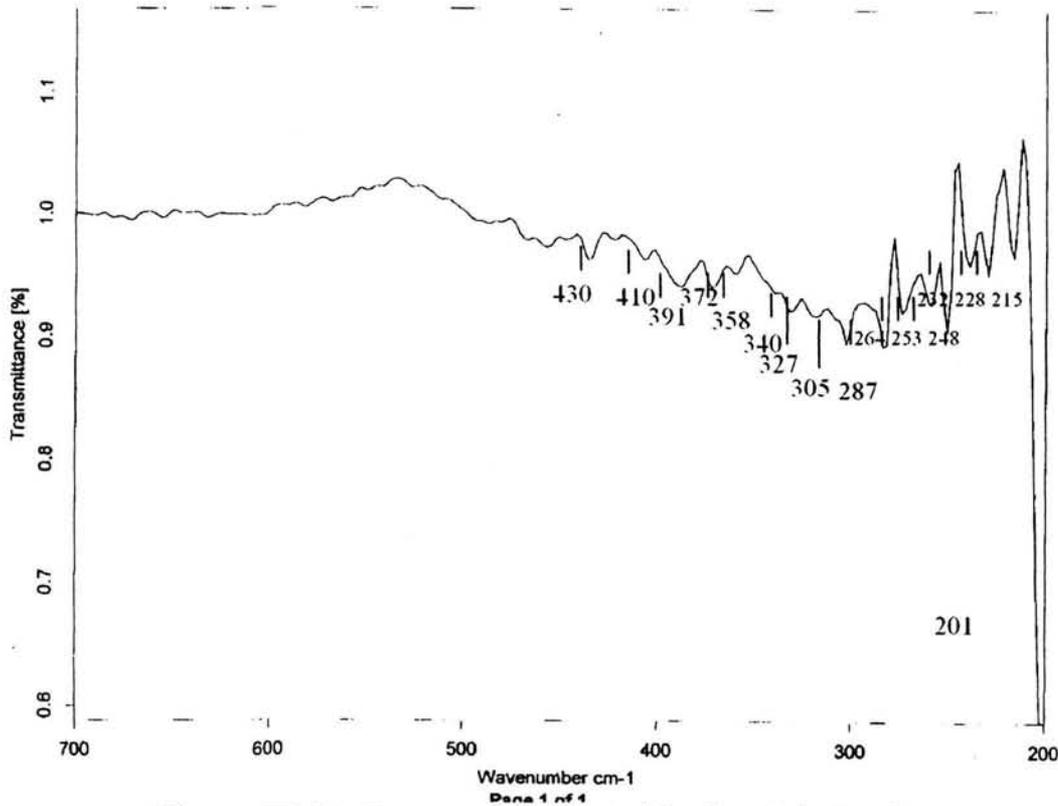


Figura III.25. Espectro IR del óxido  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ .

Las vibraciones de  $\text{ScMnO}_3$  y  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$  registradas en la tabla III.6 presentan un desplazamiento a valores de longitud de onda menores que aquellas registradas para  $\text{YMnO}_3$ , sin embargo si existe similitud en los valores medidos para ambas manganitas de escandio. Este resultado lo podemos atribuir al menor peso del escandio (44.9 uma) comparado con el de ytrio (88.9 uma), por lo que al adoptar la misma estructura cristalina, registrarán los mismos modos de vibración pero en los casos de las manganitas de escandio se tendrán los registros de los modos de vibración a menor longitud de onda y por lo tanto mayor energía. En el espectro IR del óxido  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$  se registra una vibración a un valor de longitud de onda de  $410\text{cm}^{-1}$ , este valor se acerca con él reportado para una vibración Li-O a  $415\text{cm}^{-1}$ , lo cual puede ser un argumento para confirmar la presencia de litio en el compuesto.

YMnO <sub>3</sub> Referencia(19) cm <sup>-1</sup>	Modos de Vibración	ScMnO <sub>3</sub> cm <sup>-1</sup>	Sc <sub>0.9</sub> Li <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> cm <sup>-1</sup>
596	E <sub>1</sub>		
454	E <sub>1</sub>	434	430
430	A <sub>1</sub>	404	410
398	A <sub>1</sub>	391	391
388	A <sub>1</sub>	385	372
370	E <sub>1</sub>	378	358
	E <sub>1</sub>	331	340
308	E <sub>2</sub>	302	327
281	A <sub>1</sub>	282	305
	A <sub>1</sub>	273	287
265	A <sub>1</sub>	268	264
	E <sub>1</sub>	260	253
	E <sub>1</sub>	248	248
238	E <sub>1</sub>	234	232
	A <sub>1</sub>	229	228
	E <sub>2</sub>	216	215

Tabla.III.6. Resultados obtenidos por Espectroscopía infrarroja para Sc<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

### III.B.b. YMnO<sub>3</sub>

La síntesis de YMnO<sub>3</sub> se llevó a cabo por el método cerámico tradicional, el tratamiento térmico se realizó desde 500°C, para descarbonatar la mezcla de reacción, hasta 1200°C donde se obtuvo el producto después de varias horas de reacción. La serie de difractogramas de los muestreos realizados durante el proceso de síntesis se muestran en la figura III.26, de la cual se puede observar como progresivamente al ir aumentando la temperatura, desaparecen los máximos de reflexión de los reactivos para dar lugar a las reflexiones de la nueva fase, en este caso de YMnO<sub>3</sub>. La figura III.27 se presenta el difractograma de la fase obtenida como producto y las marcas de las reflexiones esperadas para YMnO<sub>3</sub>, que de acuerdo a la información contenida en la tarjeta del PDF 25-1079 (Tabla III.7) corresponde a la fase hexagonal de esta manganita de ytrio.

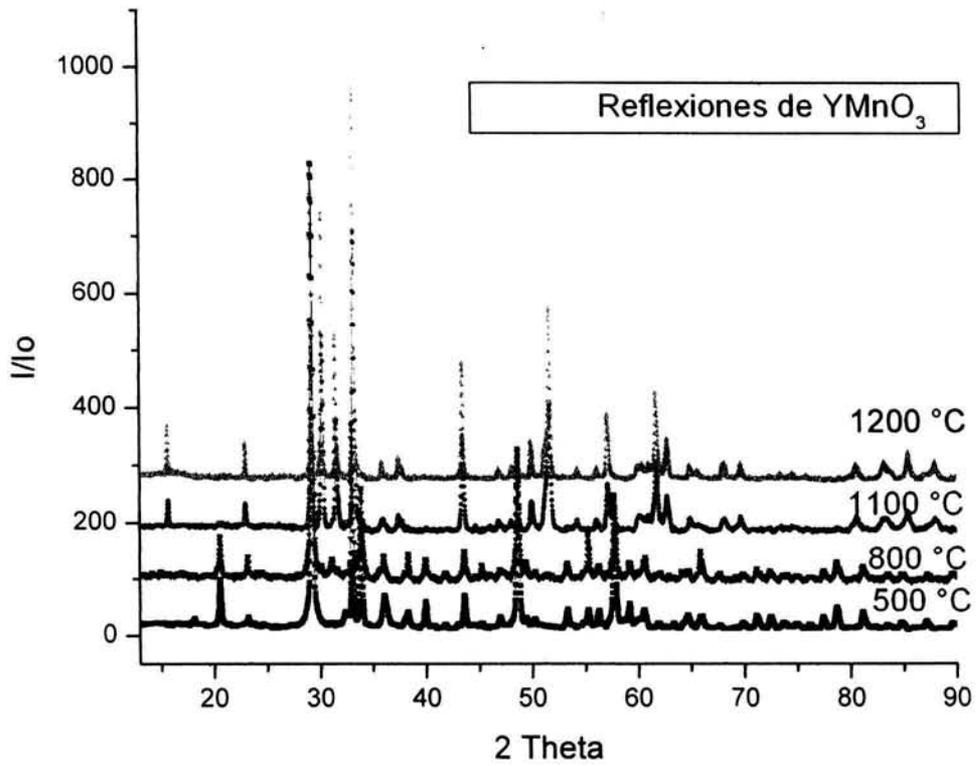


Figura III.26. Difractogramas obtenidos durante la síntesis de  $YMnO_3$ .

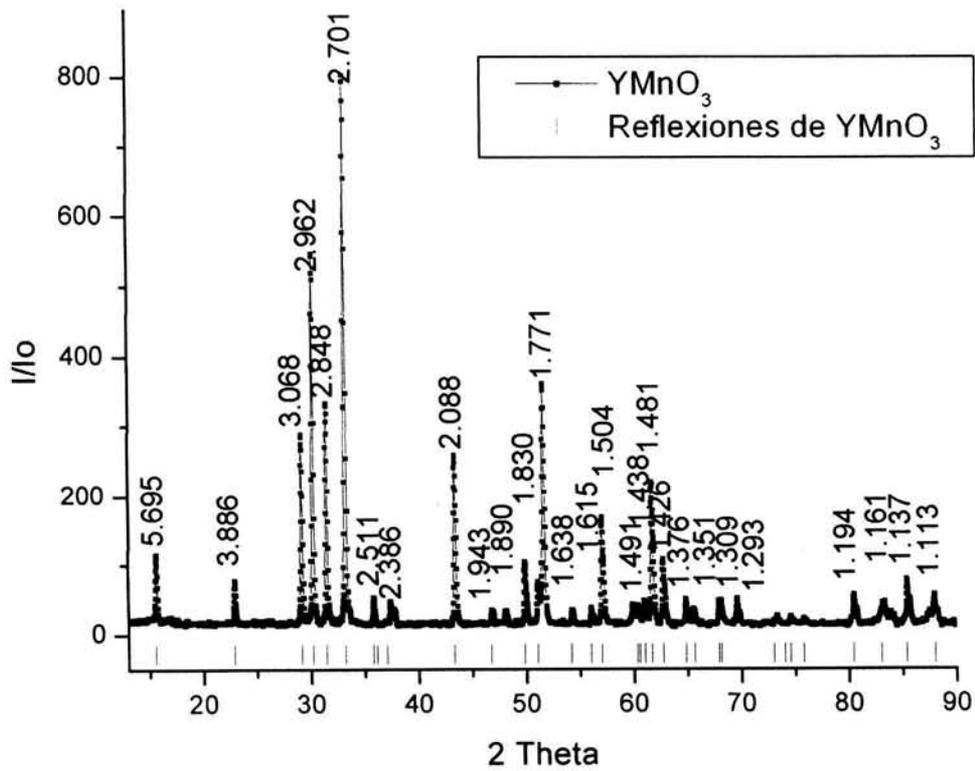


Figura III.27. Difractograma de  $YMnO_3$  a 1200 °C

<b>d</b> <b>(Å)</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>h k l</b>	<b>2 θ(°)</b>	<b>d (Å)</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>h k l</b>	<b>2 θ(°)</b>
5.690	14.8	0 0 2	15.55	1.596	5	2 0 6	60.29
3.887	8.2	1 0 2	22.87	1.534	6.2	2 2 0	60.50
3.069	34.6	1 1 0	29.09	1.516	6.3	2 2 4	61.00
2.963	62	0 0 4	30.15	1.506	24.5	3 0 4	61.62
2.850	40.7	1 1 0	31.40	1.481	12.4	2 2 2	62.68
2.701	100	1 1 2	33.15	1.438	3.9	1 1 7	64.82
2.512	8.0	1 0 4	35.75	1.426	1.7	1 0 8	65.52
2.408	5.6	2 0 2	36.12	1.377	5.0	2 2 4	67.89
2.387	3.5	1 1 3	37.03	1.351	2.5	0 0 6	68.14
2.088	27.8	1 1 4	43.32	1.309	1	3 1 4	73.01
1.947	4.5	2 0 4	46.73	1.293	2	4 0 2	74.00
1.890	14.8	0 0 6	49.82	1.273	3	2 2 5	74.53
1.830	7.0	1 1 5	51.06	1.256	2	2 0 8	75.75
1.783	48.4	3 0 0	51.56	1.194	4.2	4 1 1	80.44
1.772	2.8	3 0 2	54.19	1.161	3.6	2 1 6	83.00
1.692	3.5	2 1 4	55.99	1.137	8.0	4 1 2	85.38
1.615	17.0	1 1 6	57.01	1.113	5.2	2 2 4	88.00

Tabla III.7. Datos para  $\text{YMnO}_3$ , tarjeta No. PDF. 25-1079.

Se hizo el refinamiento por el método de Rietveld del difractograma de  $\text{YMnO}_3$  y en la figura III.28 se presenta el gráfico del mismo donde podemos observar que el difractograma calculado ajusta con el difractograma experimental por lo que comprobamos la identidad del compuesto obtenido,  $\text{YMnO}_3$ , así como sus parámetros cristalográficos que corresponden con una fase hexagonal. Nuevamente se denota por el refinamiento una orientación preferencial en la dirección [1 1 1].

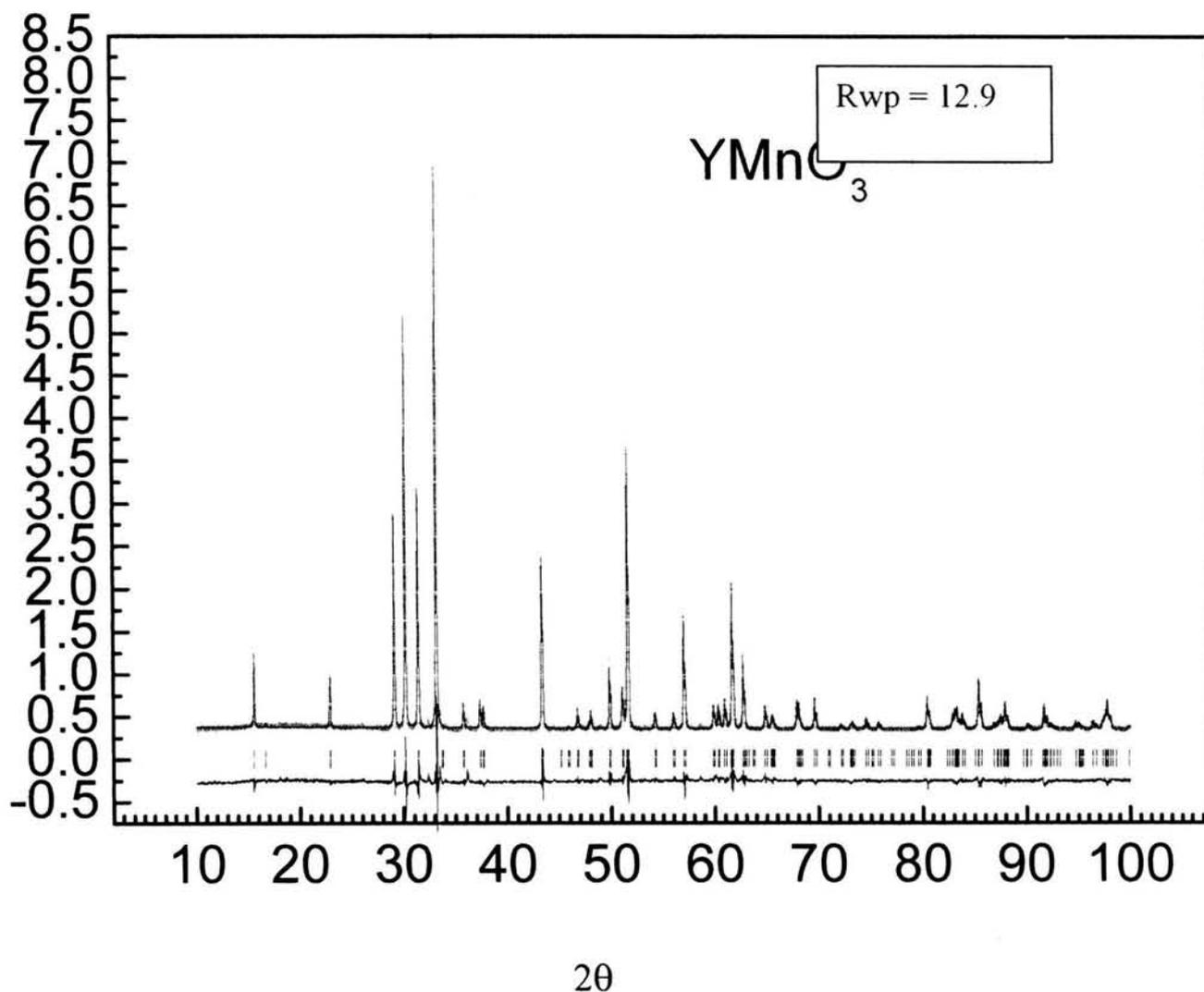


Figura III.28. Gráfico del refinamiento de la fase hexagonal  $\text{YMnO}_3$ . La línea roja presenta el difractograma calculado, la verde es el experimental, la línea azul es la diferencia y las líneas verticales son las marcas de las posiciones.

Como se puede observar del gráfico derivado del refinamiento, todos las reflexiones pueden ser asignados a la fase hexagonal de  $\text{YMnO}_3$  con parámetros de red  $a = 6.133(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.392(3) \text{ \AA}$ ; grupo espacial  $P6_3cm$  y las posiciones atómicas registradas en la tabla III. 8. mostrada a continuación.

Átomo	Posición	x	y	z
Y1	2a	0.0	0.0	0.216(6)
Y2	4b	0.3333	0.6666	0.175(7)
Mn	6c	0.330(5)	0.0	0.011(4)
O1	6c	0.317(8)	0.0	0.101(6)
O2	6c	0.641(3)	0.0	0.281(3)
O3	2a	0.0	0.0	0.439(6)
O4	4b	0.3333	0.6666	0.020(3)

Tabla III.8. Posiciones atómicas derivadas del refinamiento de  $\text{YMnO}_3$ 

### III.B.b. Soluciones Sólidas: $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ; $0 \leq x \leq 0.18$

A través del método cerámico tradicional se obtuvieron dos soluciones sólidas de la manganita de ytrio por el dopaje con litio, cuyas composiciones son  $\text{Y}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$  y  $\text{Y}_{0.82}\text{Li}_{0.18}\text{MnO}_3$ . La temperatura final de síntesis fue de 1200-1250 °C respectivamente para cada una de ellas por un intervalo de 12 horas.

Se presentan en la figura III.29 los difractogramas de las soluciones sólidas de  $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.18$ , se conserva en cada uno de ellos la misma distribución y relación de intensidades de la fase  $\text{YMnO}_3$  pero se observa un desplazamiento hacia valores de  $2\theta$  mas altos. Como referencia se incluyen las marcas de las reflexiones esperadas para la fase hexagonal de esta manganita de ytrio.

De acuerdo al procedimiento descrito para el  $\text{ScMnO}_3$  y su solución sólida se calcularon los parámetros reticulares de  $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$   $0 \leq x \leq 0.2$ , cuyos resultados se muestran en las figuras III.30 y III.31 correspondientes a la variación de los parámetros de red y el volumen de celda. El comportamiento es similar al caso de la manganita de escandio, se observa un decremento en los parámetros de red y por lo

tanto en el volumen de celda hasta la composición  $x = 0.18$ . Para la manganita de ytrio y sus soluciones sólidas con litio, la sustitución del  $Y^{3+}$  ( $0.90\text{\AA}$ ) por iones  $Li^+$  ( $0.76\text{\AA}$ ) implica una diferencia en tamaño de  $0.14\text{\AA}$ . A composiciones mas altas de litio cambia la tendencia mostrando un aumento en ambos valores, lo que nos confirma el límite de la solución sólida.

A partir del método del picnómetro para determinar la densidad en sólidos se obtuvieron resultados para la manganita de ytrio y sus soluciones sólidas con litio:  $YMnO_3$ ,  $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ ,  $Y_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$ , así como de una composición fuera de la solución sólida  $Y_{0.8}Li_{0.2}MnO_3$ . Estos experimentos se realizaron utilizando agua destilada como disolvente a una temperatura de  $23^\circ\text{C}$ .

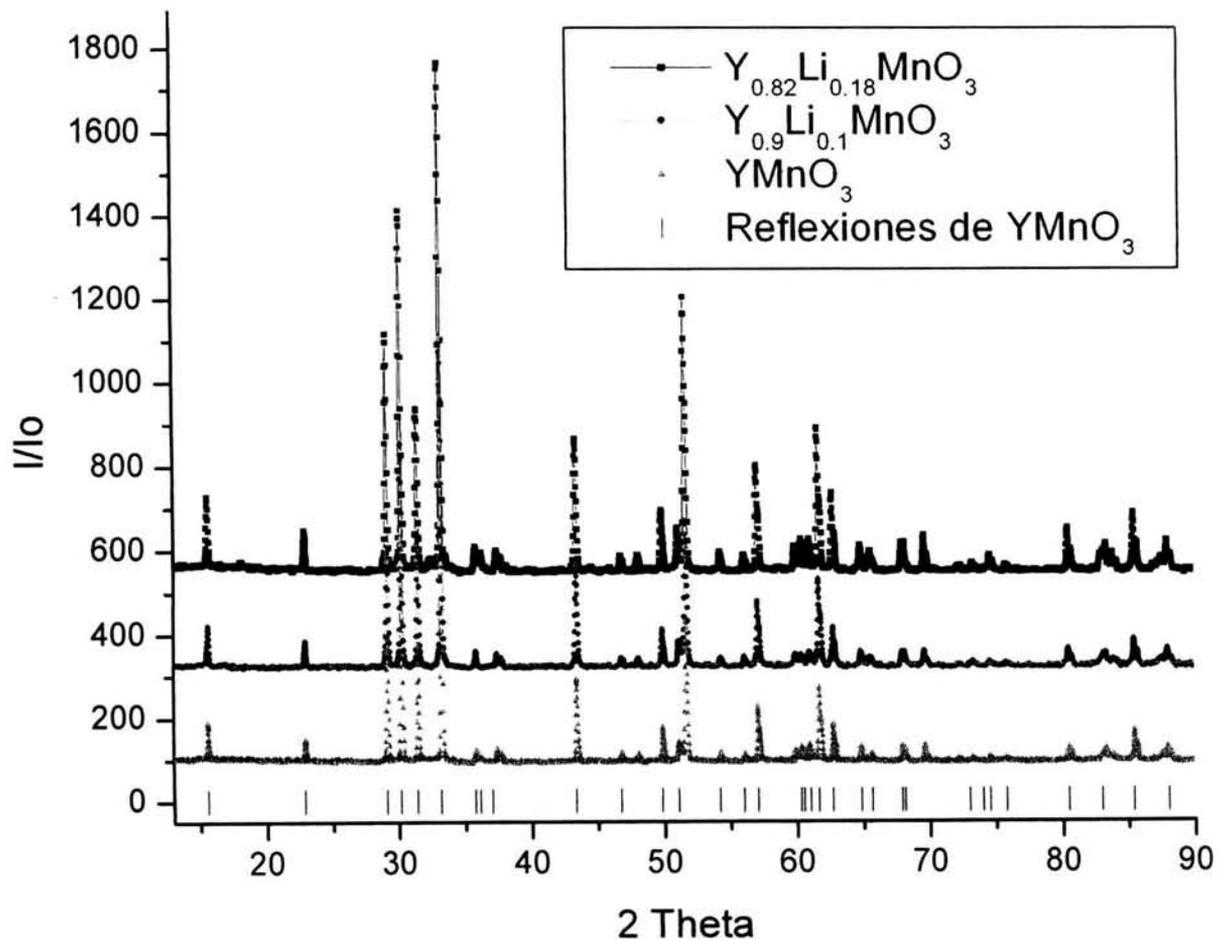


Figura III.29. Difractogramas de las soluciones sólidas  $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.18$ .

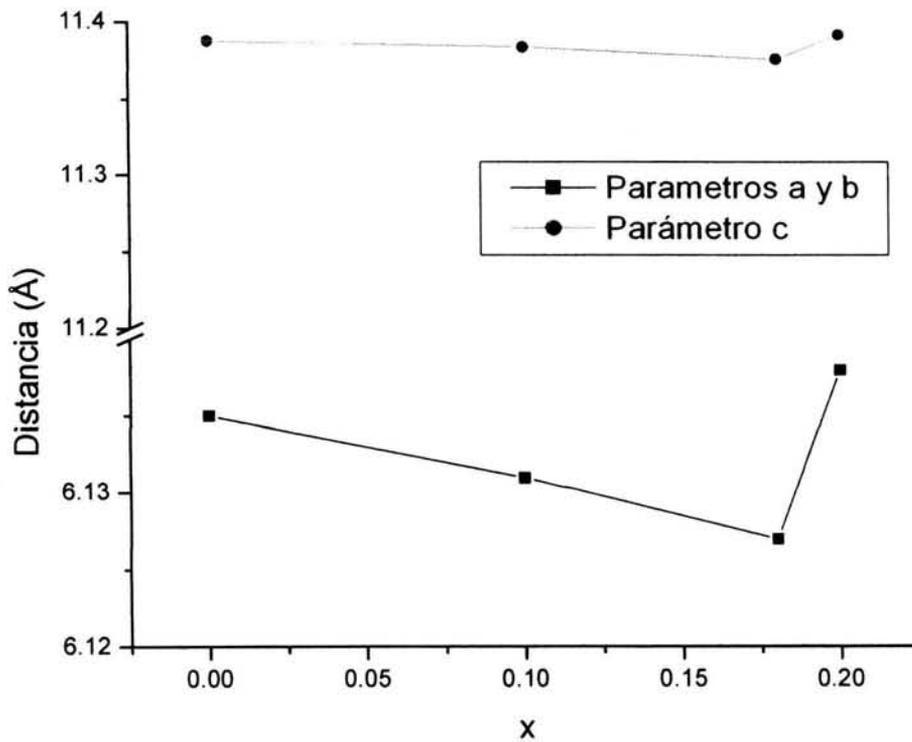


Figura III.30. Variación de los parámetros reticulares de  $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.2$  en función del contenido de litio

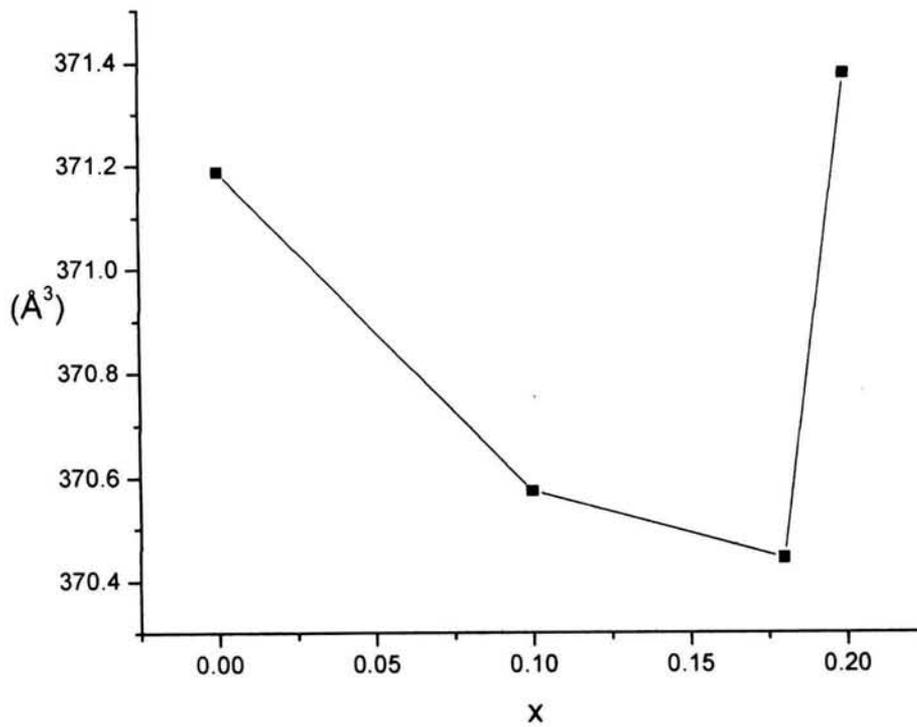


Figura III.31. Variación de volumen de la celda de  $Y_{1-x}Li_xMnO_3$  en función del contenido de litio

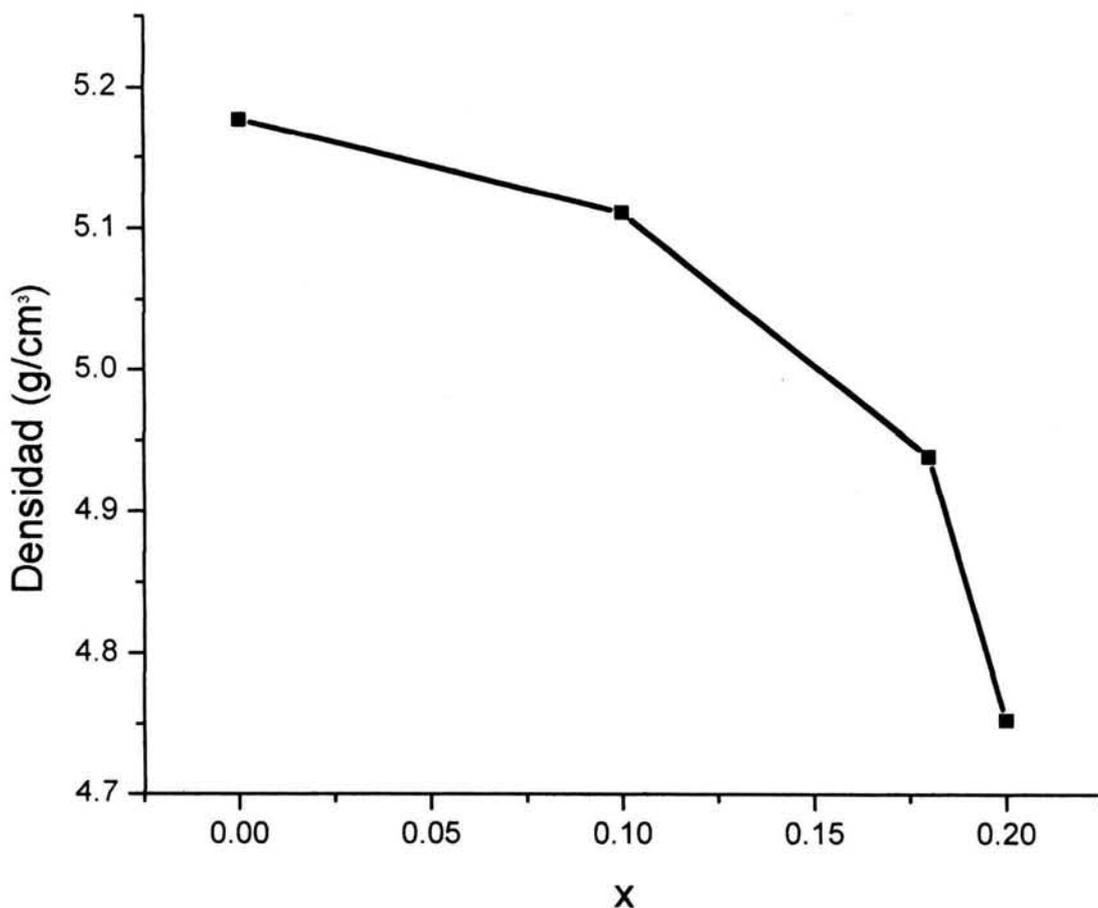


Figura III.32. Variación de la densidad de  $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ ;  $0 \leq x \leq 0.2$ .

En la figura III.32, mostrada arriba, se presenta el gráfico que muestra la tendencia de la variación de la densidad con el contenido de litio. Estos resultados muestran un decremento incluso fuera del límite de la solución sólida, hecho que se puede explicar por la formación del compuesto  $LiMn_2O_4$  que es de menor densidad y contribuye al valor de densidad medido en la muestra que contiene a ambos:  $Y_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$  y  $LiMn_2O_4$ .

**III.B.b.2. Microscopía Electrónica de:  $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.1$ .**

Se presenta la microestructura de  $Y_{1-x}Li_xMnO_3$  observada por microscopía electrónica de barrido, así como el análisis elemental obtenido por EDS. Con el uso de un microscopio electrónico de transmisión se registraron patrones de puntos debidos a la difracción de electrones de las manganitas de itrio, los mismos fueron indexados de acuerdo a la fase hexagonal con el grupo espacial  $P6_3cm$ , mostrando en cada uno de ellos los tres máximos de mayor intensidad (cotejar distancias interplanares en la tabla III.7). Los resultados se presentan en las figuras III.33 y III.34.

Las microestructuras de las manganitas de ytrio y su solución sólida con litio son similares entre sí en cuanto a la morfología de sus granos, sin embargo para el óxido  $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$  presenta granos de mayor tamaño, por lo que podemos mencionar la presencia del litio como un factor que favorece el crecimiento de los granos.

Los análisis por EDS confirman que no tenemos otros elementos formando impurezas y por la indexación de los patrones de difracción de electrones de cada una de las manganitas, confirmamos que su estructura pertenece a un sistema hexagonal, con el grupo espacial  $P6_3cm$ .

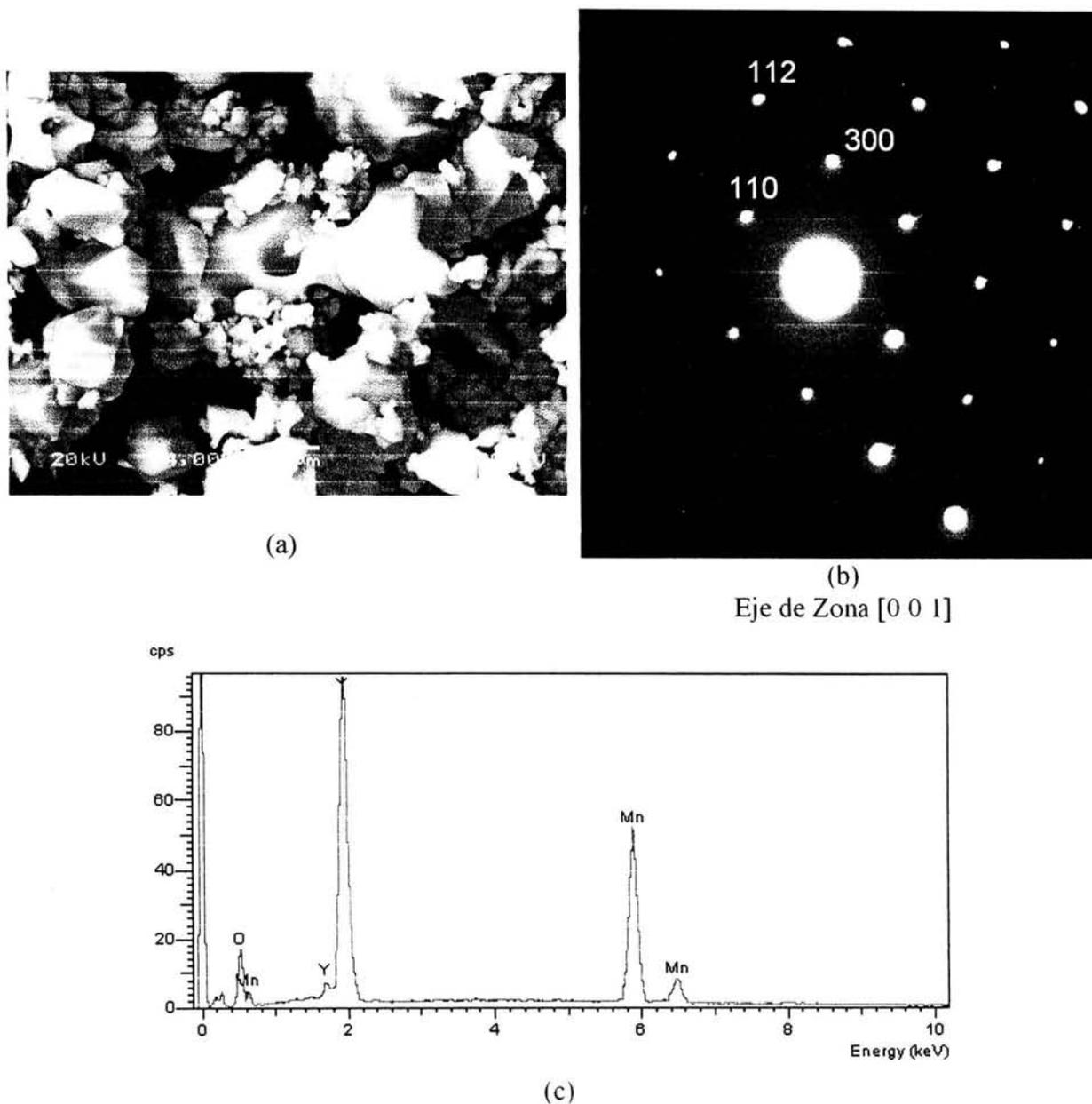


Figura III.33.  $\text{YMnO}_3$ : a) Imagen a 4000x, presenta granos de diferentes tamaños, se evidencia un proceso parcial de sinterizado, por la presencia de poros circulares y crecimiento intergranular. El tamaño de grano oscila entre 5-3 $\mu\text{m}$ . b) Patrón de difracción. c) Análisis por EDS, sólo se observan máximos para Y, Mn y O.

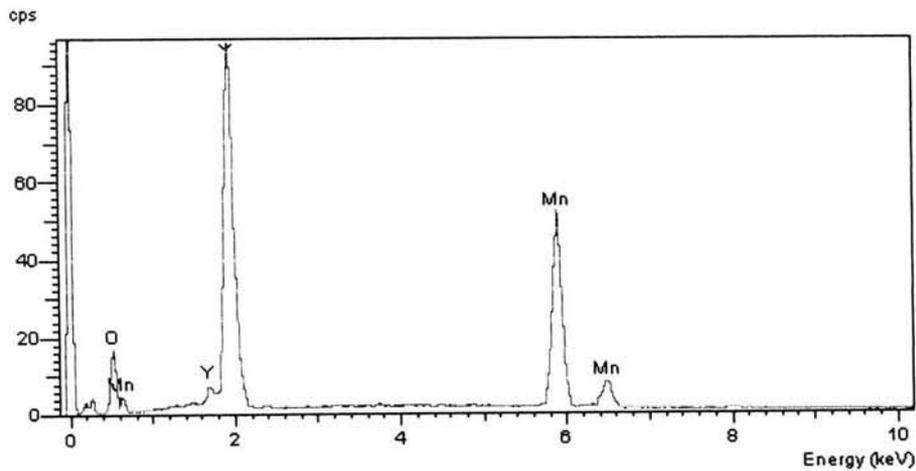
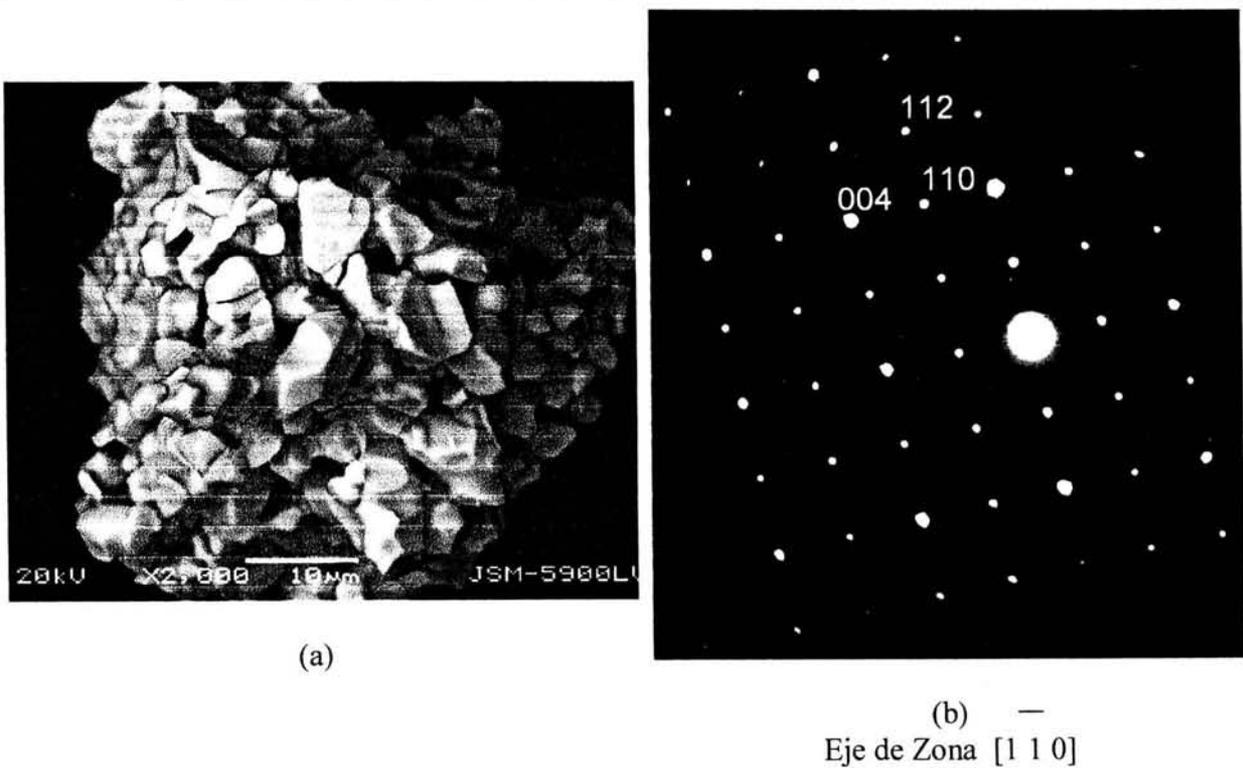
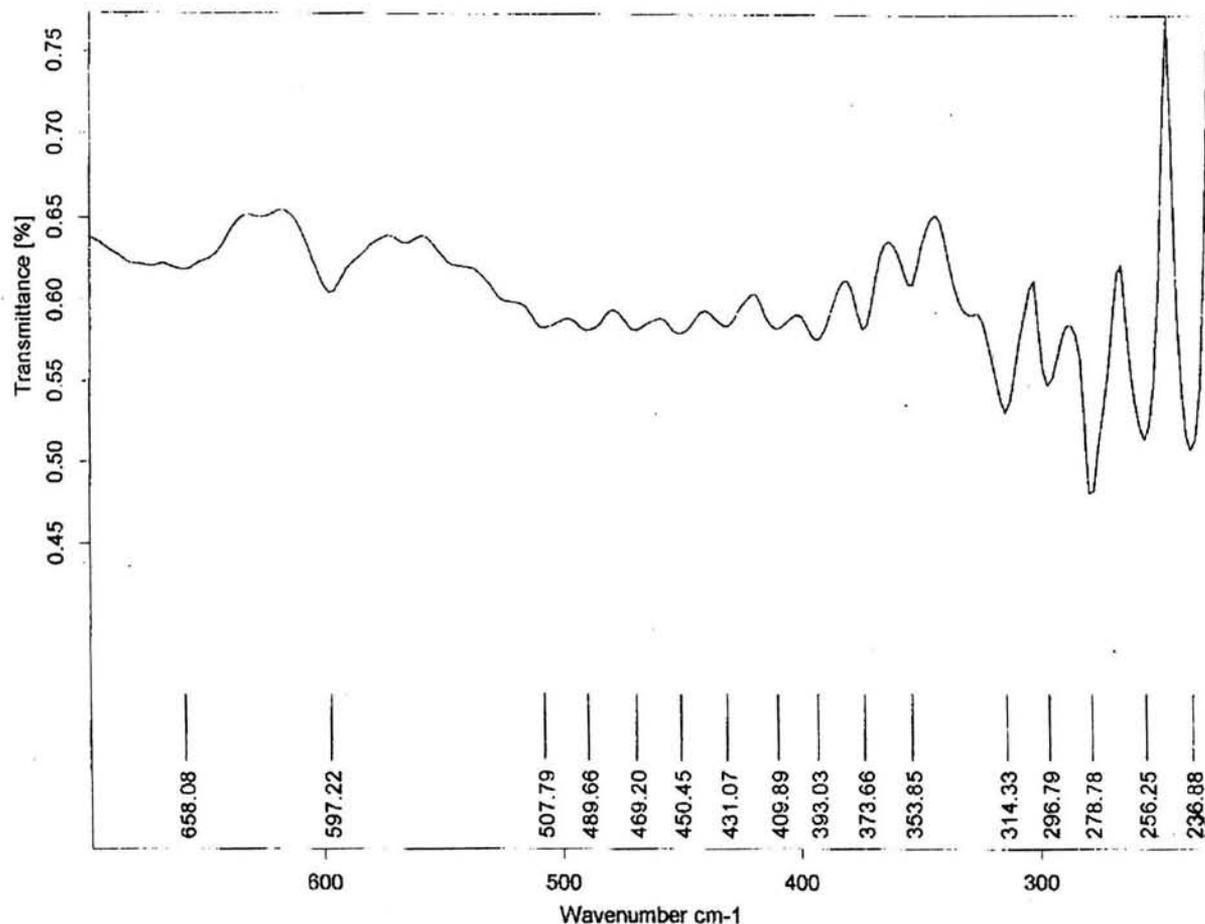


Figura III.34.  $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ : a) Imagen a 2000x, presenta granos de tamaño uniforme de aproximadamente  $10\mu m$ , los cuales forman un cúmulo grande. b) Patrón de difracción. c) Análisis por EDS, sólo se observan máximos para Y, Mn y O.

**III.B.b.3. Espectroscopía Infrarroja de:  $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.18$ .**

Se realizaron medidas de espectroscopía infrarroja en la zona del lejano para la manganita de ytrio y sus soluciones sólidas con litio. Los datos de las frecuencias asignadas a los diferentes modos de vibración se registran en la tabla III.9, de la cual se puede observar los resultados obtenidos para  $YMnO_3$  corresponden con los valores reportados y aquellos para las soluciones sólidas muestran un decremento en el valor de la frecuencia en la mayoría de los casos. De la misma manera se observa que ciertas bandas de vibración se vuelven mas intensas para las muestras que contienen litio.

Figura III.35. Espectro IR del óxido  $YMnO_3$

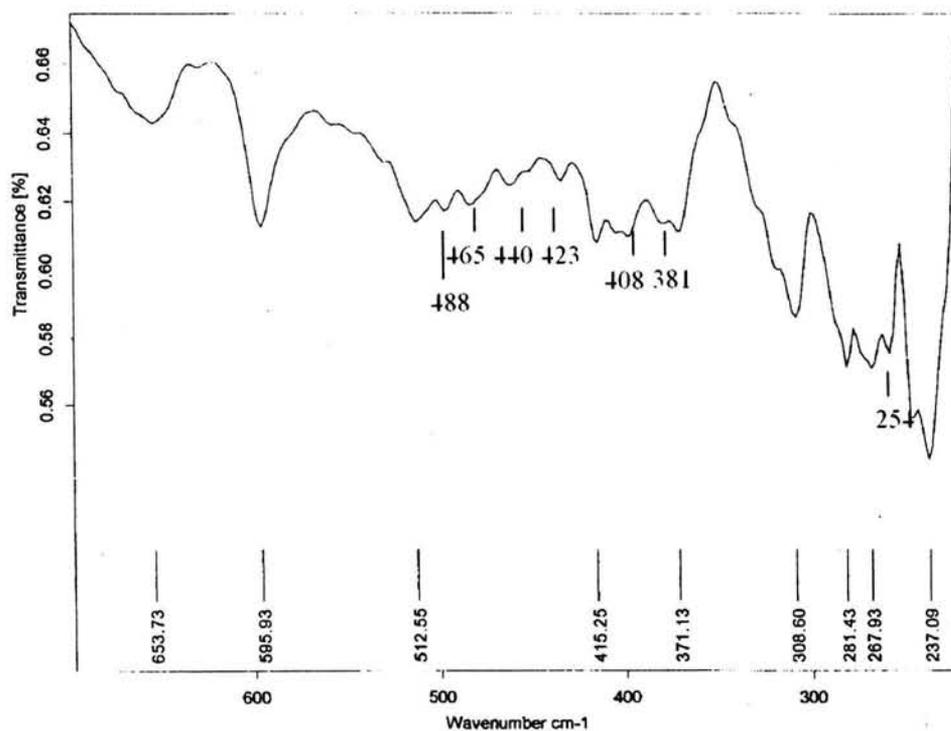


Figura III.36. Espectro IR del óxido  $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$

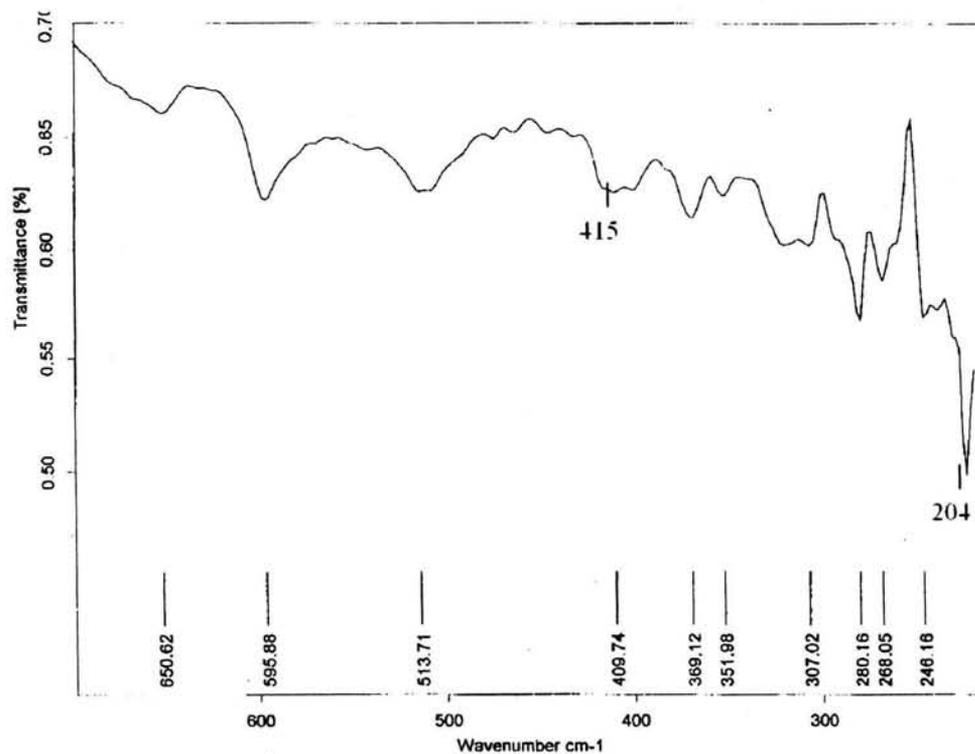


Figura III.37. Espectro IR del óxido  $Y_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$

$\text{YMnO}_3$ Referencia(19) $\text{cm}^{-1}$	Modos de Vibración	$\text{YMnO}_3$ $\text{cm}^{-1}$	$\text{Y}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ $\text{cm}^{-1}$	$\text{Y}_{0.82}\text{Li}_{0.38}\text{MnO}_3$ $\text{cm}^{-1}$
596	$E_1$	597	595	595
	$E_1$	507	512	513
498	$A_1$	489	488	
	$A_1$	469	465	
454	$A_1$	450	440	
430	$E_1$	431	423	415
	$E_1$	409	408	409
398	$E_2$	393	381	
388	$A_1$			
370	$A_1$	373	371	369
	$A_1$	353		351
308	$E_1$	314	308	307
281	$E_1$	296	281	280
	$E_1$	278	267	268
265	$A_1$	256	254	246
238	$E_2$	236	237	
				204

Tabla III.9. Datos experimentales de espectroscopía infrarroja de  $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ .

Los resultados de las vibraciones de IR obtenidos en este trabajo presentan gran similitud en los valores de longitud de onda con los reportados por Yakel et al (19), para los diferentes modos de vibración de  $\text{YMnO}_3$ . Las manganitas que contienen litio muestran un decremento tanto en los valores de longitud de onda como en el número de vibraciones detectadas. Sin embargo se confirma que  $\text{YMnO}_3$  y sus soluciones sólidas pertenecen a la misma estructura y que al dopar con litio, a la composición  $x=0.1$   $\text{Y}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ , se conservan la mayoría de los modos de vibración, a mayor cantidad de litio ya no se tienen estas vibraciones o quizás no son detectables hasta las condiciones ensayadas.

II.B. c.  $\text{NdMnO}_3$ 

La ruta de síntesis de la manganita  $\text{NdMnO}_3$ , se llevó a cabo por el método cerámico tradicional, con temperaturas y tiempo de síntesis de  $1000^\circ\text{C}$  (5 h),  $1200^\circ\text{C}$  (8 h) y  $1250^\circ\text{C}$  (12 h) como tratamiento térmico, hasta llegar a las fases puras y bien cristalizadas. El monitoreo realizado por DRX durante el proceso de síntesis dio como resultado la serie de difractogramas que se muestran en la figura III.38, donde progresivamente aparecen máximos de difracción que corresponde a la nueva fase sintetizada al ir aumentando la temperatura de trabajo. Como referencia se incluyen también las marcas de las reflexiones esperadas para la fase ortorrómbica de  $\text{NdMnO}_3$ .

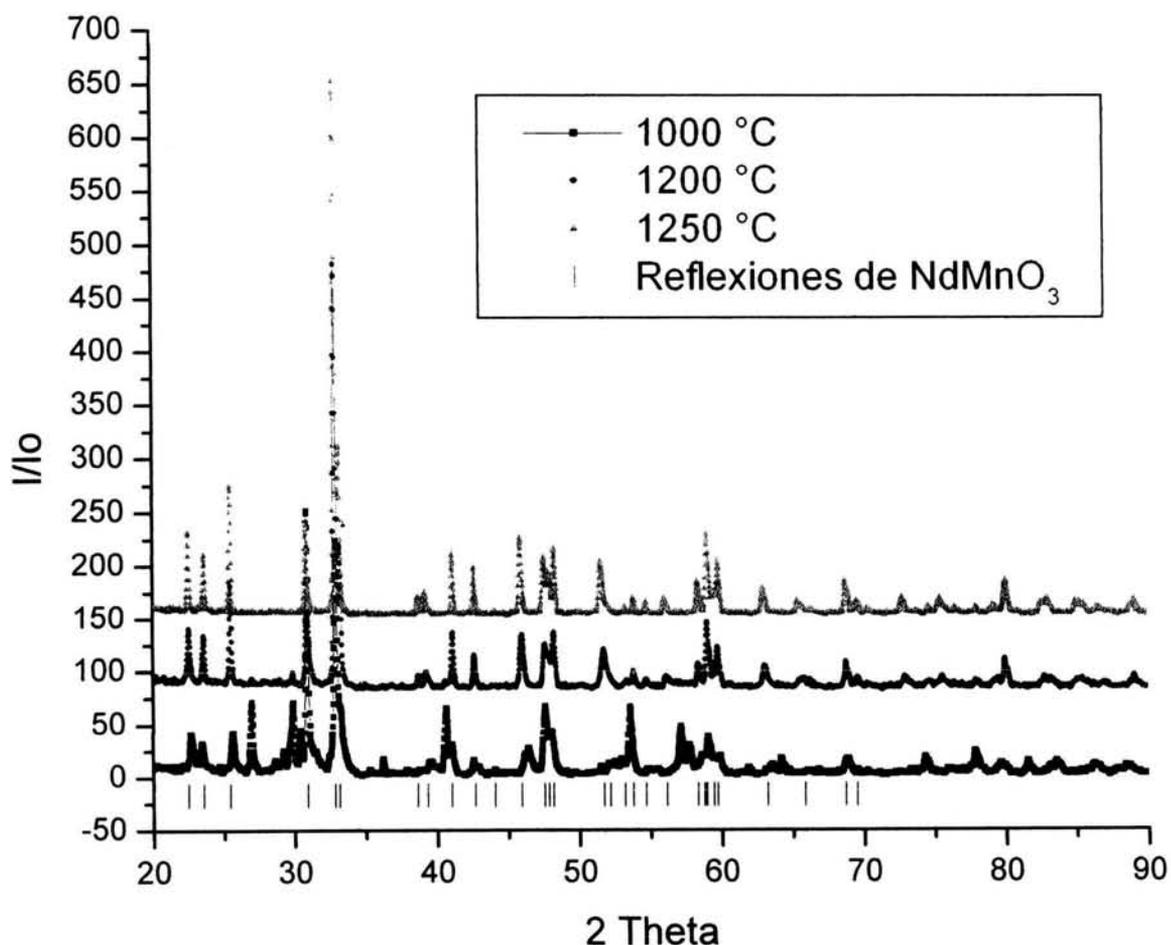


Figura III.38. Difractogramas obtenidos durante la síntesis de  $\text{NdMnO}_3$

Al cotejar los resultados con la tarjeta del PDF 25-0565 que pertenece a la manganita de neodimio,  $\text{NdMnO}_3$ , se comprobó la identidad de la fase obtenida, registrando el difractograma con los valores de distancias interplanares correspondientes a cada máximo de difracción como se muestra en la figura III.39. En la tabla III.10, se presenta la información de la tarjeta del PDF No. 25-0565 con un listado completo de las distancia interplanares, la relación de intensidades y la posición de cada uno de los máximos de difracción.

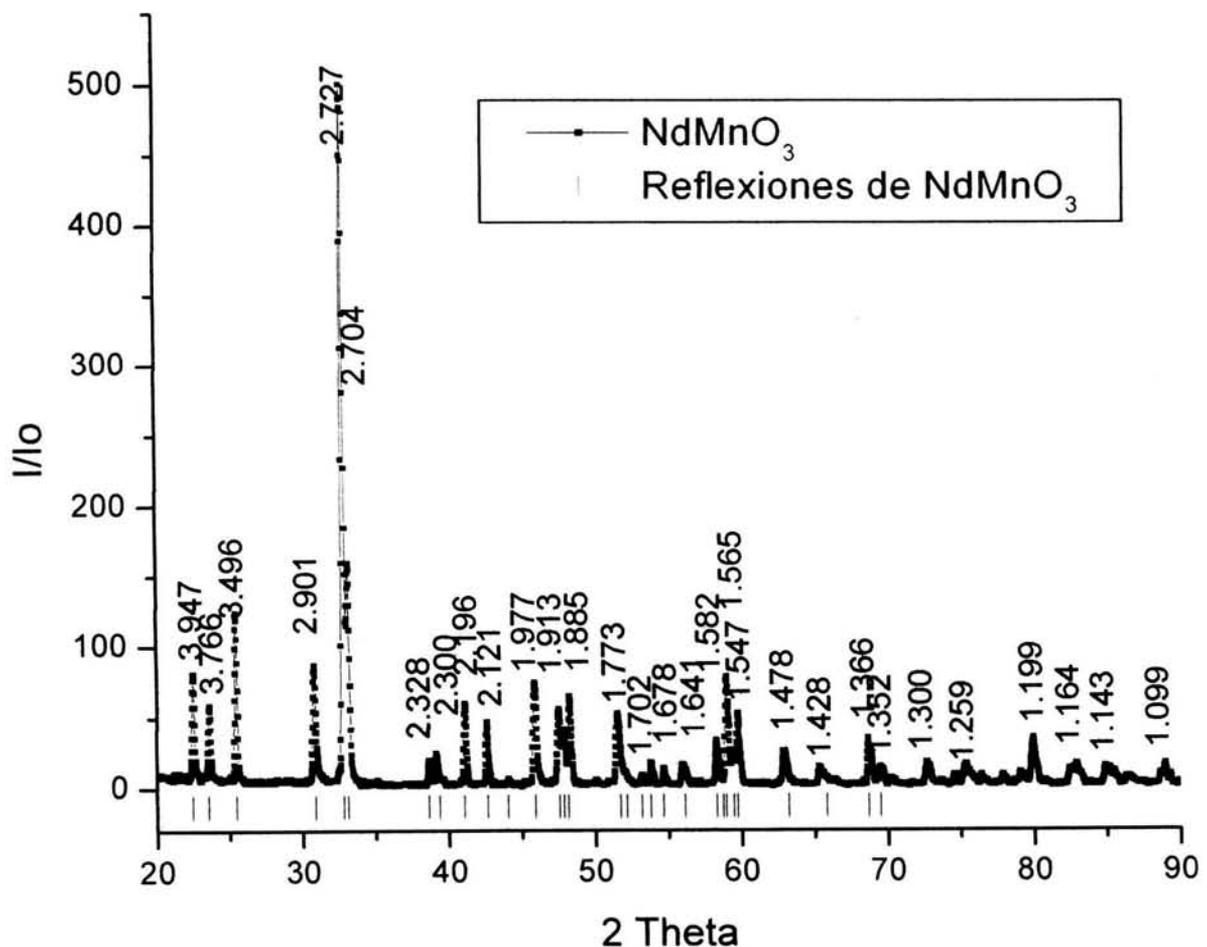


Figura III.39. Difractograma del óxido  $\text{NdMnO}_3$

d (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l	2 θ(°)	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l	2 θ(°)
3.956	10	1 1 0	22.456	1.767	8	1 3 1	51.690
3.780	8	0 0 2	23.517	1.753	6	3 0 1	52.134
3.502	18	1 1 1	25.413	1.721	3	3 1 0	53.178
2.894	18	0 2 0	30.873	1.704	4	1 1 4	53.751
2.730	100	1 1 2	32.778	1.678	3	3 1 1	54.653
2.704	35	2 0 0	33.103	1.638	3	1 3 2	56.103
2.330	3	2 1 1	38.611	1.528	8	0 2 4	58.276
2.290	4	1 0 3	39.312	1.571	5	2 3 0	58.724
2.199	14	2 0 2	41.011	1.566	20	3 1 2	58.930
2.119	8	1 2 2	42.633	1.554	6	2 2 3	59.430
2.055	1	2 1 2	44.029	1.548	12	2 0 4	59.684
1.976	12	2 2 0	45.888	1.470	5	1 3 3	63.204
1.912	16	2 2 1	47.516	1.418	3	3 2 2	65.808
1.900	14	0 2 3	47.835	1.366	8	2 2 4	68.653
1.889	18	0 0 4	48.131	1.352	3	4 0 0	69.465

Tabla III.10. Datos para NdMnO<sub>3</sub>, No. PDF. 25-0565.

Se hizo un refinamiento por el método del Rietveld del difractograma de NdMnO<sub>3</sub> considerando un sistema cristalino ortorrómbico y de acuerdo a los parámetros cristalográficos reportados en el capítulo de antecedentes. Se logró empatar los datos del difractograma calculado con el experimental, reafirmando que se tenía una fase pura y que los máximos de difracción localizados más allá de 70° 2θ también pertenecen a la manganita de neodimio, información faltante en la tarjeta registrada en el PDF. El gráfico obtenido después del refinamiento se muestra en la figura III.40.

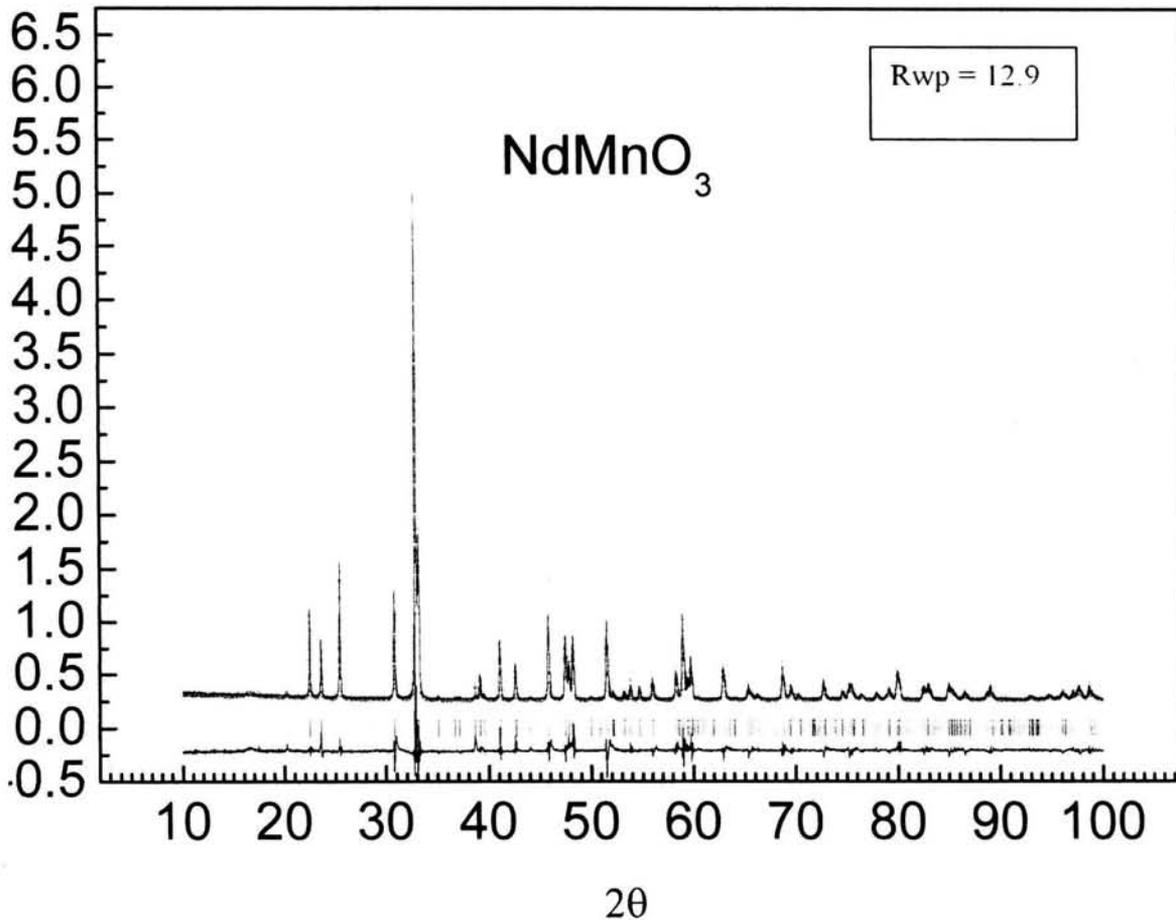


Figura III.40. Gráfico del refinamiento de la fase ortorrómbica NdMnO<sub>3</sub>. La línea roja presenta el difractograma calculado, la verde es el experimental, la línea azul es la diferencia y las líneas verticales son las marcas de las posiciones.

Se puede notar del gráfico del refinamiento, que todos las reflexiones pueden ser asignados a la fase ortorrómbica de NdMnO<sub>3</sub> con parámetros de red  $a = 5.410(6)$  Å,  $b = 5.819(4)$  Å y  $c = 7.553(1)$  Å; grupo espacial Pbnm y las posiciones atómicas registradas en la tabla III.11.a. mostrada a continuación. De la misma manera se reporta en la tabla III.11.b. los resultados de distancias interplanares y sus correspondiente índices de Miller para las reflexiones asignadas por arriba de  $70^\circ 2\theta$

Átomo	Posición	x	y	z
Nd	4c	0.0	0.068(8)	0.25
Mn	4b	0.5	0.0	0.0
O1	4c	0.086(9)	0.470(5)	0.25
O2	8d	0.784(5)	0.817(0)	0.043(5)

Tabla III.11.a. Posiciones atómicas derivadas del refinamiento de NdMnO<sub>3</sub>

d (Å)	h k l	2 θ(°)
1.352	0 2 5	70.133
1.300	2 4 0	73.905
1.271	4 0 2	74.440
1.259	0 0 6	75.452
1.230	4 2 0	77.802
1.199	4 2 1	79.018
1.170	3 3 3	82.378
1.164	0 4 4	83.883
1.143	1 2 6	85.957
1.099	4 0 4	89.031

Tabla III.11.b. Datos de las reflexiones confirmadas por el refinamiento de NdMnO<sub>3</sub>

### III.B.c.1.Soluciones Sólidas: Nd<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>;0≤x≤0.15.

Se sintetizaron por el método cerámico dos soluciones sólidas de Nd<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> con composiciones de x =0.1 y x =0.15, la temperatura de síntesis fue 1250°C por un intervalo de tiempo de 18 horas. La figura III.41 muestra progresivamente los difractogramas correspondientes a NdMnO<sub>3</sub>, Nd<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> y Nd<sub>0.85</sub>Li<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub>, se

conserva la relación de intensidades y la distribución de la fase ortorrómbica de la manganita de neodimio, sin embargo podemos apreciar un desplazamiento mayor a valores de  $2\theta$  que en los casos de las soluciones sólidas de ytrio y escandio. Como referencia se muestran las marcas de las reflexiones esperadas para la fase ortorrómbica de  $\text{NdMnO}_3$ .

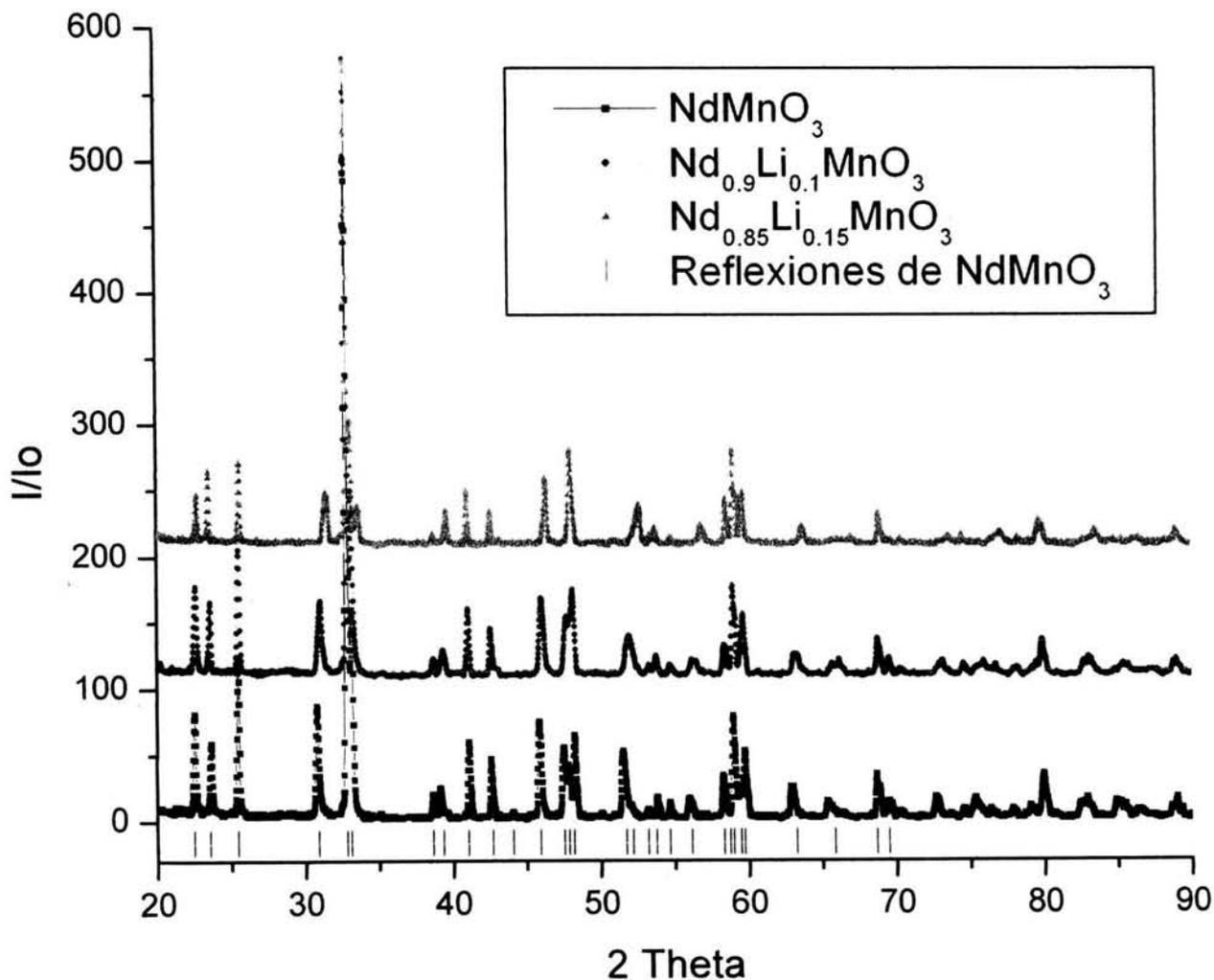


Figura III.41. Difractogramas de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 15$

De los compuestos  $\text{Nd}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 15$  se calcularon los parámetros de red utilizando los datos obtenidos por Difracción de rayos X y de acuerdo a las siguientes formulas que aplican para un sistema cristalino ortorrómbico:

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

$$V = abc$$

Se tomaron también medidas de la densidad de las manganitas mencionadas por el método del picnómetro. En el caso de los parámetros de red, como se puede notar en la figura III.42, la tendencia es diferente para a, b y c; los parámetros a y b disminuyen al aumentar la composición de litio en la muestra y c aumenta. Para estudiar el efecto global al introducir de litio en la red de  $\text{NdMnO}_3$ , se optó por construir el gráfico de la variación del volumen, mostrado en la figura III.43. El gráfico construido con los resultados de la densidad de las manganitas de neodimio y litio se presenta en la figura III.44. Ambos gráficos revelan un decremento al aumentar el litio en  $\text{Nd}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$  hasta 0.15.

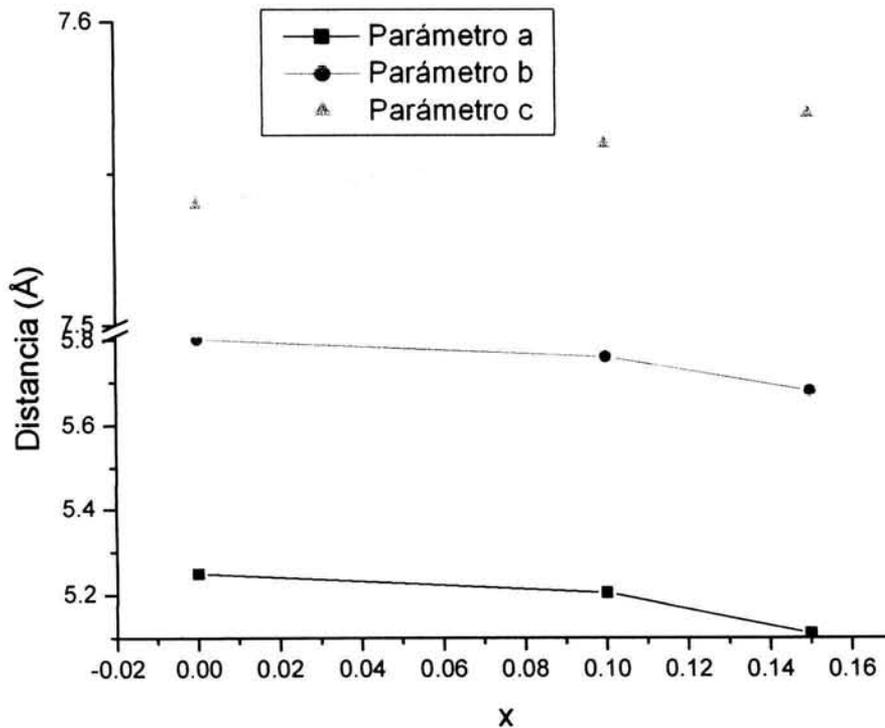


Figura III.42. Variación de los parámetros reticulares de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$  en función del contenido de litio.

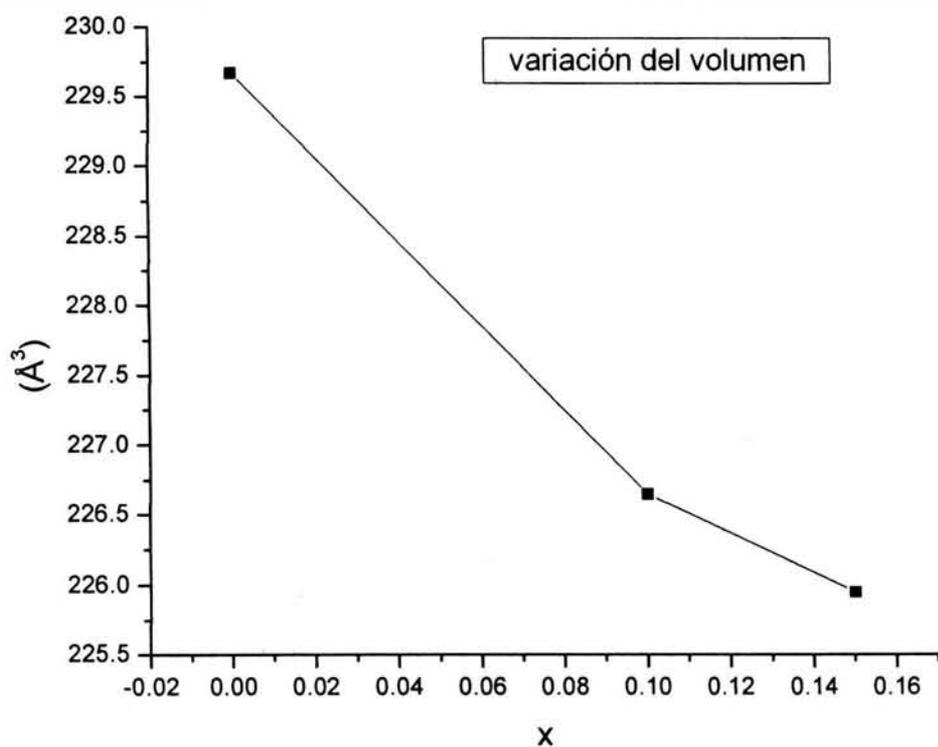


Figura III.43. Variación del volumen de celda de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$  en función del contenido de litio.

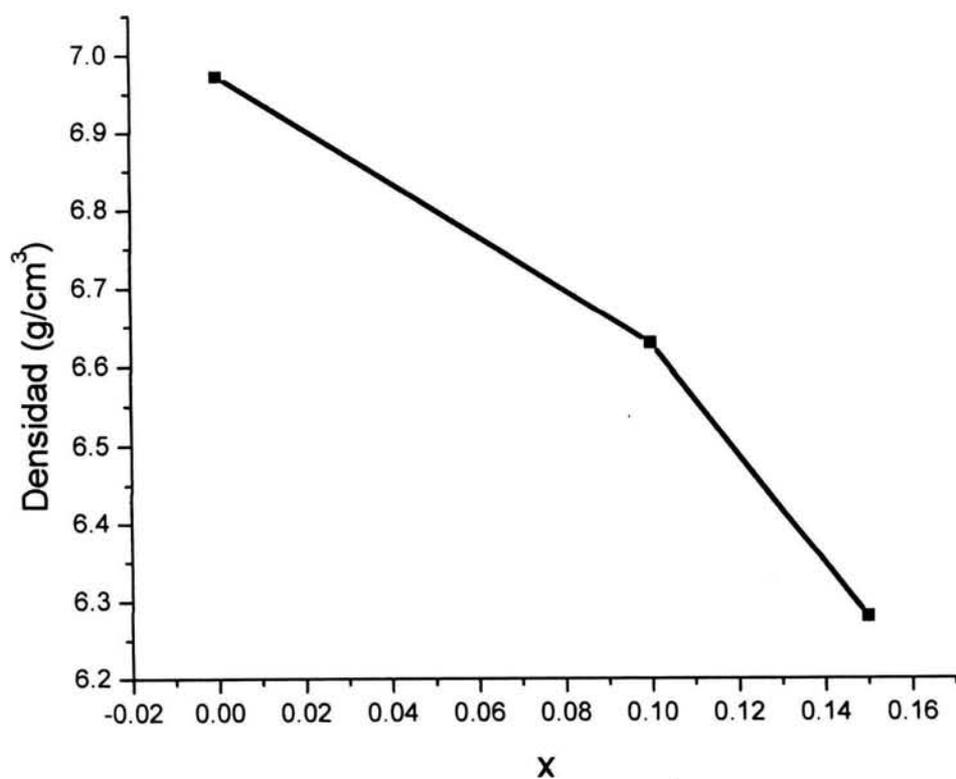


Figura III.44. Variación de la densidad de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 15$  en función del contenido de litio.

La variación tanto del volumen del celda como de la densidad se puede explicar si consideramos la sustitución del ion  $\text{Nd}^{3+}$  ( 0.98Å) por iones  $\text{Li}^+$  ( 0.76 Å). Al llevarse a cabo esta sustitución tendríamos una contracción de la red y por lo tanto una disminución del volumen.

### III.B.c.2. Microscopía Electrónica de: $\text{Nd}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ , $0 \leq x \leq 0.1$ .

De manera similar a las manganitas de escandio e ytrio se realizó el estudio por microscopía electrónica de  $\text{NdMnO}_3$  y  $\text{Nd}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Con respecto a las imágenes de la microestructura de las muestras podemos decir que los granos de la manganita de neodimio y litio son de mayor tamaño,  $>5\mu\text{m}$ , sin embargo el contraste en la imagen y el análisis realizado por EDS confirman que tenemos muestras que contienen sólo a los elementos Nd, Mn y O. Se indexaron ambos patrones de difracción electrónica de acuerdo a la fase ortorrómbica de  $\text{NdMnO}_3$ , cuyos datos de las distancias interplanares pueden consultarse de la tabla III.10.

En cuanto a la microestructura de manganitas sintetizadas se observan dos tendencias generales: el tamaño de los granos oscila entre 1-10 $\mu\text{m}$ , es mayor el tamaño de los granos de las muestras que contiene litio. (Ver tabla III.10.a). De lo anterior podríamos decir que el litio además favorece el crecimiento del grano de los compuestos sintetizados, dando como resultado que a tiempos de reacción idénticos se tengan tamaños de grano mas favorecidos en el caso de las manganitas con litio.

Compuesto	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
$\text{ScMnO}_3$	5-1
$\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$	8-2
$\text{YMnO}_3$	5-3
$\text{Y}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$	10
$\text{NdMnO}_3$	3-2
$\text{Nd}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$	5

Tabla III.10.a Tamaño de grano para  $\text{Ln}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$

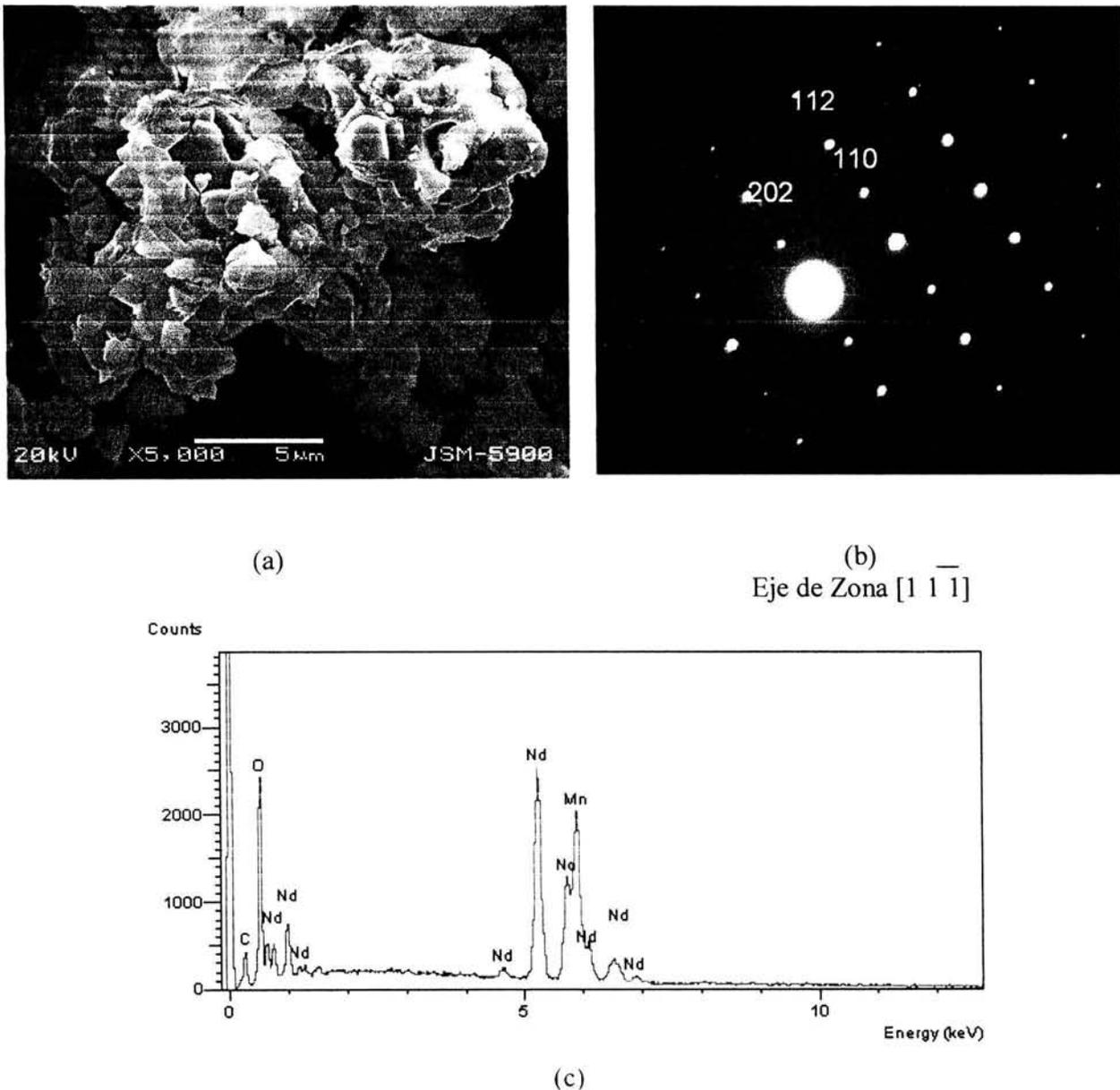
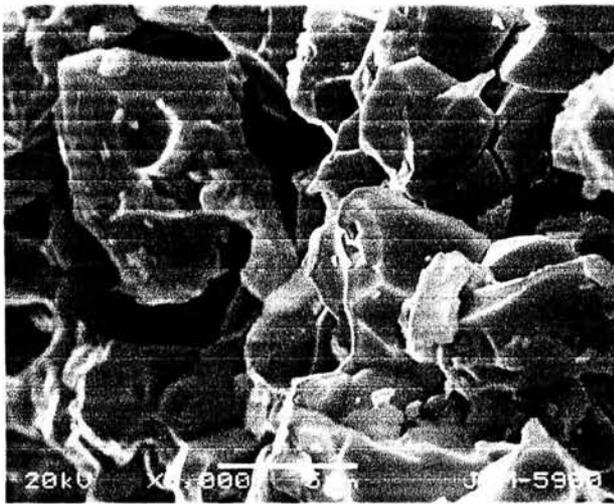
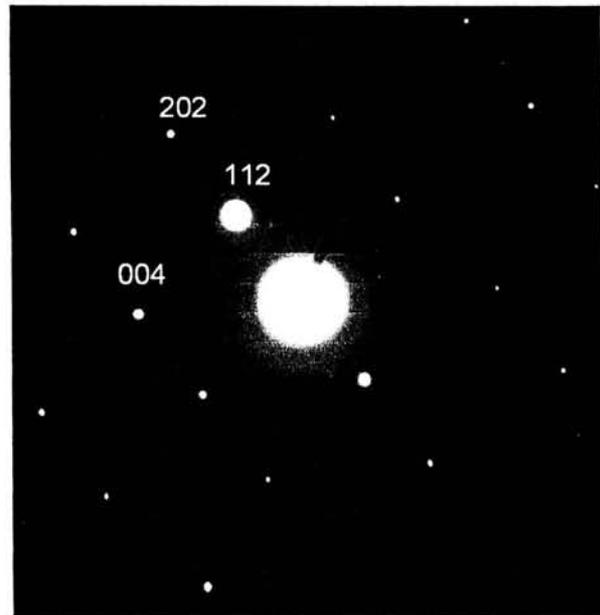
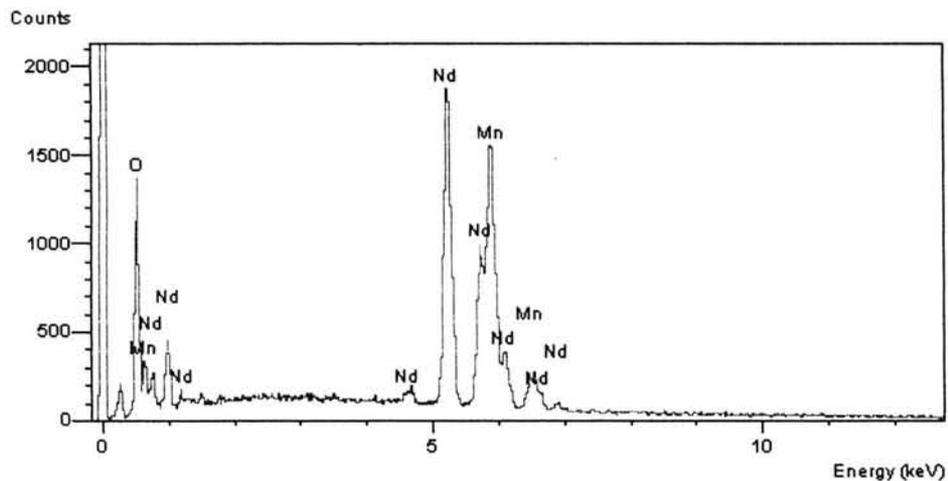


Figura III.45.  $\text{NdMnO}_3$ : a) Imagen a 5000x, presenta granos de tamaño uniforme de aproximadamente  $3\ \mu\text{m}$ , los cuales se encuentran formando un cúmulo. b) Patrón de difracción indexado con los tres principales índices de Miller. c) Análisis por EDS, sólo se observan máximos para Nd, Mn y O.



(a)

(b)  
Eje de Zona [0 1 0]

(c)

Figura III.46. Nd<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>: a) Imagen a 5000x, presenta granos de tamaño uniforme mayor que 5  $\mu\text{m}$ , se observan poros circulares que denotan un proceso de sinterizado. b) Patrón de difracción indexado con los tres principales índices de Miller. c) Análisis por EDS, sólo se observan máximos para Nd, Mn y O.

### III.B.c.3. Espectroscopía Infrarroja de: $\text{Nd}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ , $0 \leq x \leq 0.15$ .

Las figuras III.47 a la III.49 muestran los espectros obtenidos por espectroscopía infrarroja en la zona del lejano para  $\text{NdMnO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$  y  $\text{Nd}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$  respectivamente. El aspecto de estos espectros no es muy diferente a aquellos obtenidos para las manganitas hexagonales de ytrio y escandio, sin embargo en este caso tenemos ya una estructura ortorrómbica, por lo cual no esperaríamos que hubiera coincidencia en todos los datos reportados para  $\text{YMnO}_3$ , de cualquier manera si se espera que se registren las frecuencias debidas a las vibraciones Mn-O. Todos los resultados se incluyen en la tabla III.12 y se observa que con respecto al  $\text{YMnO}_3$  sólo hay similitud en los valores de las frecuencias para muy pocos datos.

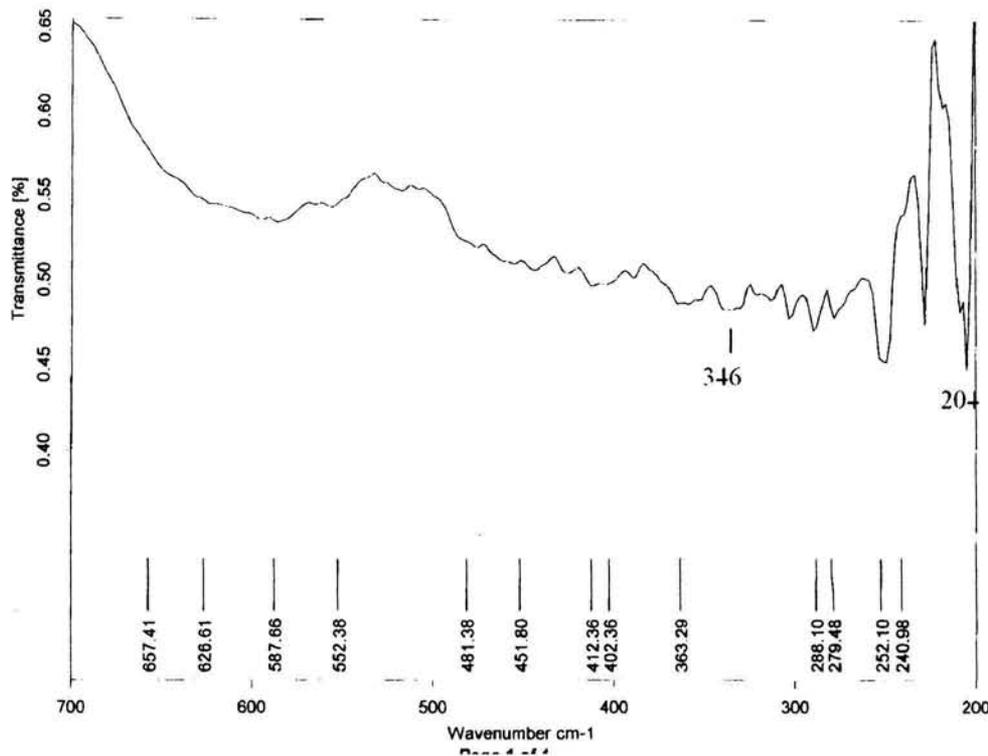


Figura III.47. Espectro IR del óxido  $\text{NdMnO}_3$

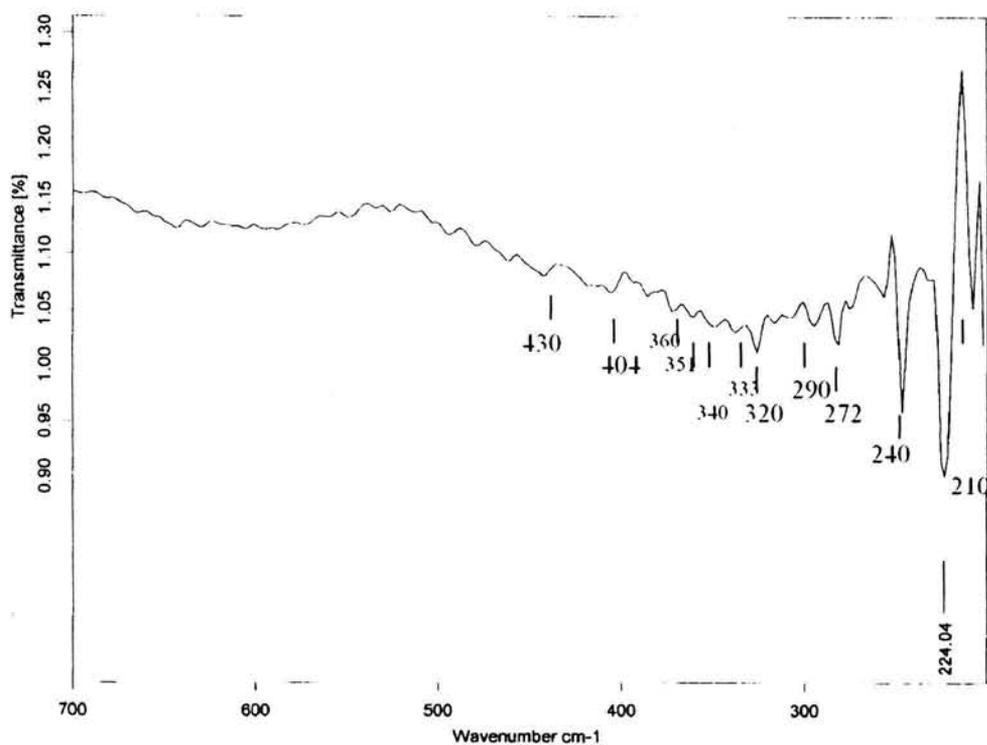


Figura III.48. Espectro IR del óxido  $\text{Nd}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$

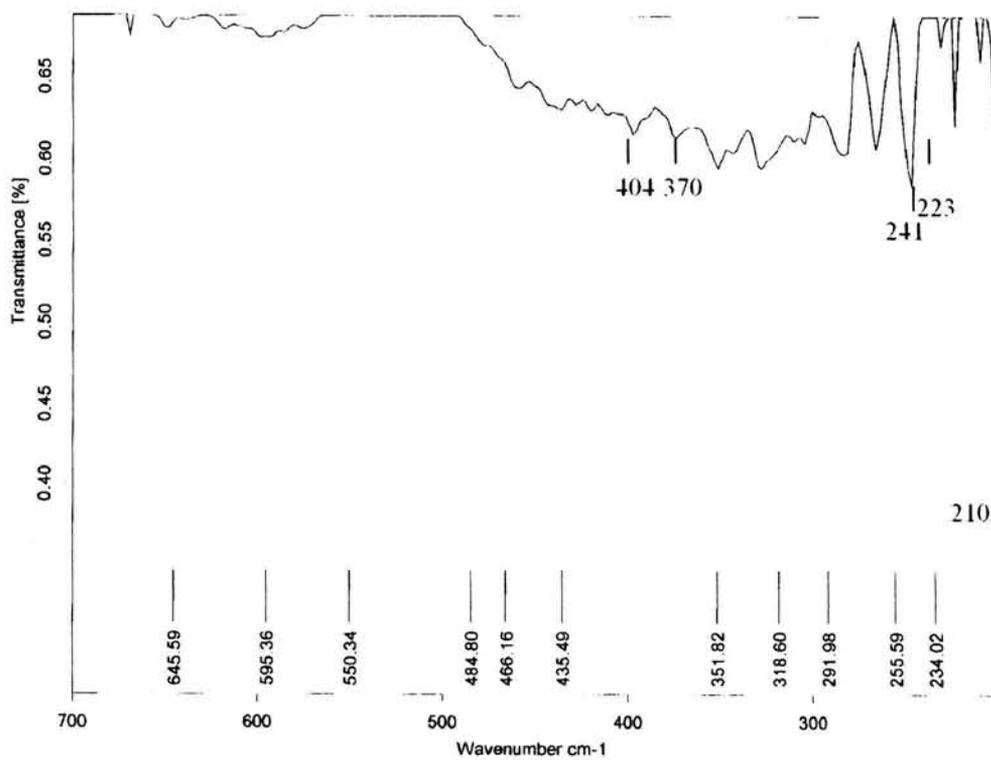


Figura III.49. Espectro IR del óxido  $\text{Nd}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$

$\text{YMnO}_3$ Referencia(19) $\text{cm}^{-1}$	$\text{NdMnO}_3$ $\text{cm}^{-1}$	$\text{Nd}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_3$ $\text{cm}^{-1}$	$\text{Nd}_{0.55}\text{Li}_{0.45}\text{MnO}_3$ $\text{cm}^{-1}$
596			
	552		
498	481		484
			466
454	451		
430		430	435
	412		
398	402	404	404
388			
370		370	370
	363	360	
		351	351
308	346	340	
		320	318
281	288	290	291
	279	272	270
265	252	240	255
238	240	224	223
	202	210	210

Tabla III.12. Datos experimentales de espectroscopía infrarroja de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ .

### III.C. LEY DE VEGARD Y MECANISMO DE FORMACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS $\text{Ln}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ .

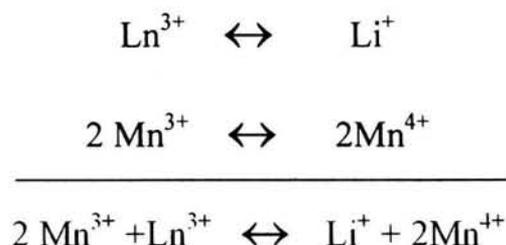
La ley de Vegard se cumple en cada una de las soluciones sólidas de  $\text{Ln}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ , la tendencia general que se presenta tanto en el volumen de la celda como en los parámetros de red es a disminuir a medida que aumenta el contenido de litio en la red de  $\text{LnMnO}_3$ , hecho que se puede explicar si analizamos la tabla III.13 donde se muestran los radios iónicos del  $\text{Li}^+$  y de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  intercambiados.

Podemos mencionar que al entrar iones litio, que son de menor tamaño, en las posiciones del ion  $\text{Ln}^{3+}$ , los parámetros de red disminuirán.

Catión	Radio iónico (Å)
$\text{Li}^+$	0.76
$\text{Sc}^{3+}$	0.82
$\text{Y}^{3+}$	0.90
$\text{Nd}^{3+}$	0.98

Tabla III.13 Tabla de radios iónicos.

Si proponemos como mecanismo para la formación de las soluciones sólidas  $\text{Ln}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ , la sustitución de  $\text{Ln}^{3+}$  por  $\text{Li}^+$ , necesitamos además proponer otra reacción para conservar la electroneutralidad de los compuestos, por lo tanto el mecanismo global sería:



Bajo este mecanismo propuesto se reafirman los resultados del decremento de los parámetros de red por la sustitución del litio, ya que no sólo se debe a la diferencia de tamaños entre el  $\text{Li}^+$  y los iones  $\text{Ln}^{3+}$ , sino ahora además se considera la diferencia de tamaños entre los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ . (0.58 Å) y (0.52 Å) respectivamente. Otro argumento que apoya este mecanismo de formación de las soluciones sólidas son las medidas de densidad picnométrica realizadas a cada una de las manganitas, los resultados muestran que la densidad decrece conforme aumenta la cantidad de litio en la red cristalina.

### III. D. MEDIDAS DEL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO

#### III.C.a. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA.

Las manganitas del tipo  $\text{LnMnO}_3$ , (Ln= tierra rara) como se mencionó en el capítulo de antecedentes, presentan un orden antiferromagnético a bajas temperaturas, y por arriba de éstas sufren una transición antiferromagnética-paramagnética. La susceptibilidad de materiales antiferromagnéticos se puede evaluar a partir de la teoría de campo molecular, en la que se supone que el orden de los momentos magnéticos se debe a un campo ficticio, que es función de la magnetización misma:

$$H_w = \lambda M$$

Donde  $H_w$  = campo molecular,  $\lambda$  = coeficiente de campo,  $M$  = magnetización con base en esta teoría, en los materiales ferromagnéticos es posible tener una idea del efecto de la  $T$  sobre la magnetización, porque es el caso más simple. Se agrega este campo a la ley de Curie ( $\chi = C / T$ ), donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética y  $C$  la constante de Curie, llegando a una expresión:

$$MT = C (H + \lambda M)$$

En los materiales antiferromagnéticos, hay que considerar dos subredes con orientaciones opuestas, A y B, dos campos moleculares,  $H_A = -\lambda M_B$ ,  $H_B = -\lambda M_A$  (signo negativo porque las orientaciones son opuestas) y entonces se llega a :

$$M_A T = C_A (H - \lambda M_B)$$

$$M_B T = C_B (H - \lambda M_A)$$

Que se tienen que resolver simultáneamente, dando:

$$\chi = 2C / (T + T_N)$$

donde la temperatura de Néel es,  $T_N = \lambda C$ . Experimentalmente se obtienen resultados que se parecen a esta expresión, excepto que el valor de  $T_N$  no coincide con el que se mide. Esto se debe a que el modelo es muy simple, y no toma en cuenta, por ejemplo, interacciones a segundos vecinos, arreglos locales, subredes más complejas, etc. Entonces, se acostumbra ajustar los resultados (sobre todo de mediciones a alta  $T$ ) a una expresión similar:

$$\chi = 2C / (T + \theta)$$

en donde  $\theta$  es la «abscisa al origen» para la expresión recíproca,  $1/\chi = (T + \theta)/2C$ .

Por extrapolación de la porción linear del gráfico del recíproco de la susceptibilidad magnética vs  $T$  que se presenta por arriba de la temperatura de Neel,  $T_N$ , se obtienen los valores de la temperatura paramagnética o temperatura de Weiss  $\theta$ , como se esquematiza en la figura III.50.

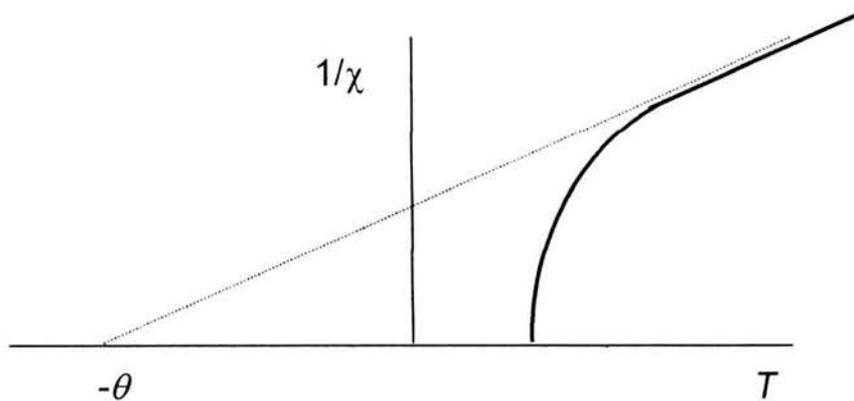


Figura III.50. Esquema de la dependencia de  $1/\chi$  con la temperatura

En las figuras III.51-III.56. se presentan los gráficos de los resultados de  $\chi$  vs T y  $1/\chi$  vs T para  $\text{ScMnO}_3$ ,  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{NdMnO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$  y  $\text{Nd}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$ . En todos ellos se aprecia un comportamiento antiferromagnético para las manganitas de escandio, ytrio y neodimio. En la tabla III.14 de la pagina 107 se registran tanto la temperatura de Neel ( $T_N$ ) como la extrapolación de las temperaturas paramagnéticas ( $\theta$ ), destacándose además los siguientes aspectos:

- Para el óxido  $\text{ScMnO}_3$  la susceptibilidad magnética muestra un comportamiento singular, observándose un incremento por arriba de 42K tendiendo al valor de saturación.
- El cambio a 20 K en el gráfico de  $\text{ScMnO}_3$  es posible atribuirlo a una reorientación de los momentos magnéticos, de acuerdo a lo que reportan Wu, et al (47); hecho que no se presenta en el resto de las muestras.
- En la curva de susceptibilidad magnética de  $\text{YMnO}_3$  no se observan anomalías, aunque sí un notable incremento por arriba de  $\sim 40$  K
- El óxido  $\text{NdMnO}_3$  tiene una estructura antiferromagnética canteda por debajo de  $T_N= 77\text{K}$  y los iones  $\text{Nd}^{3+}$  se polarizan a  $\sim 30\text{K}$ . La subred de  $\text{Nd}^{3+}$  se ordena ferromagnéticamente a  $T \sim 13$  K. con los momentos paralelos orientados a favor del campo externo (48). En los gráficos de las manganitas de neodimio se observan las transiciones debidas a la polarización del  $\text{Nd}^{3+}$  y a su ordenamiento en una subred a  $\sim 13-15$  K.

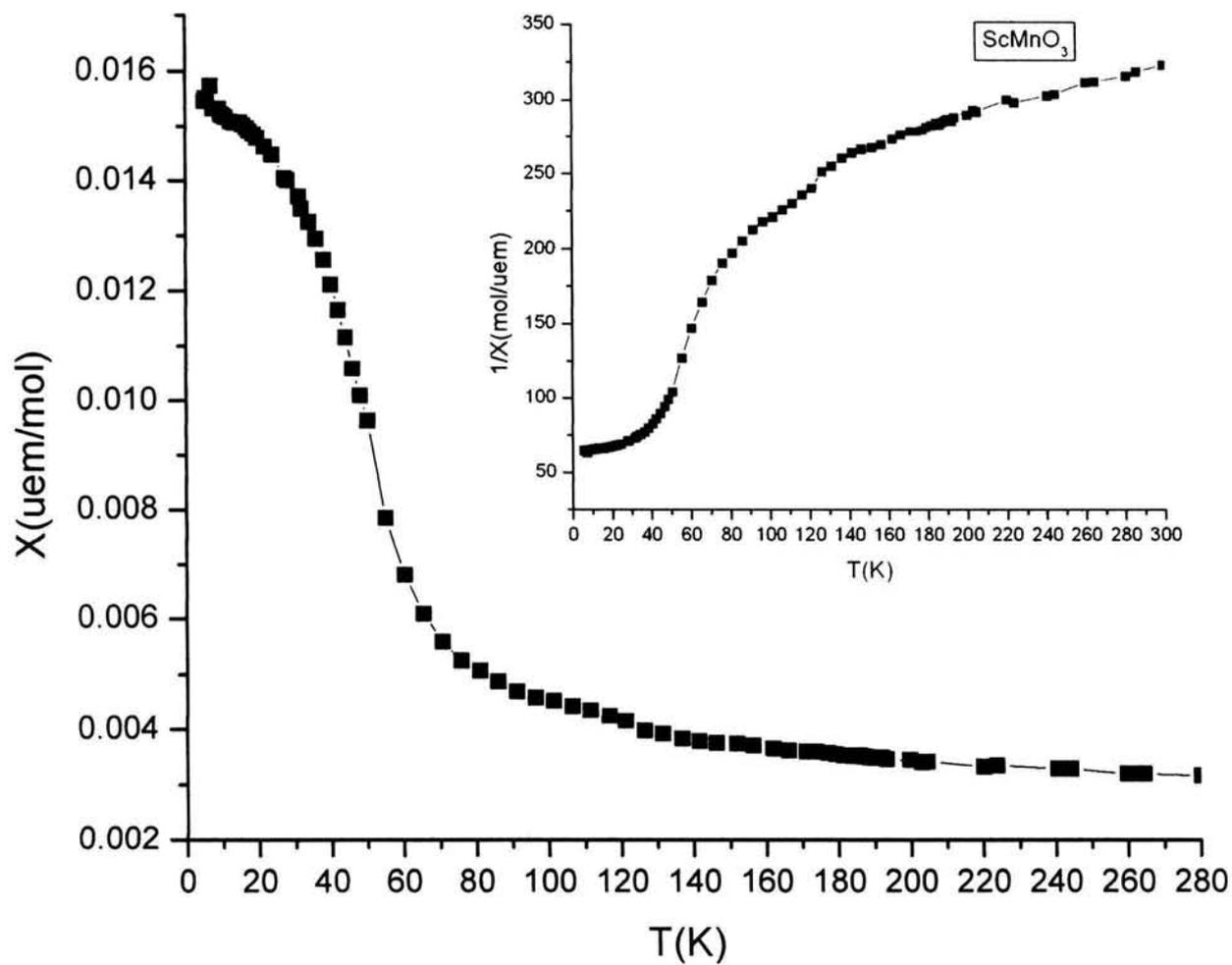


Figura III.51. ScMnO<sub>3</sub>: Susceptibilidad Magnética a temperatura variable, en el recuadro se presenta el inverso de la susceptibilidad vs temperatura.

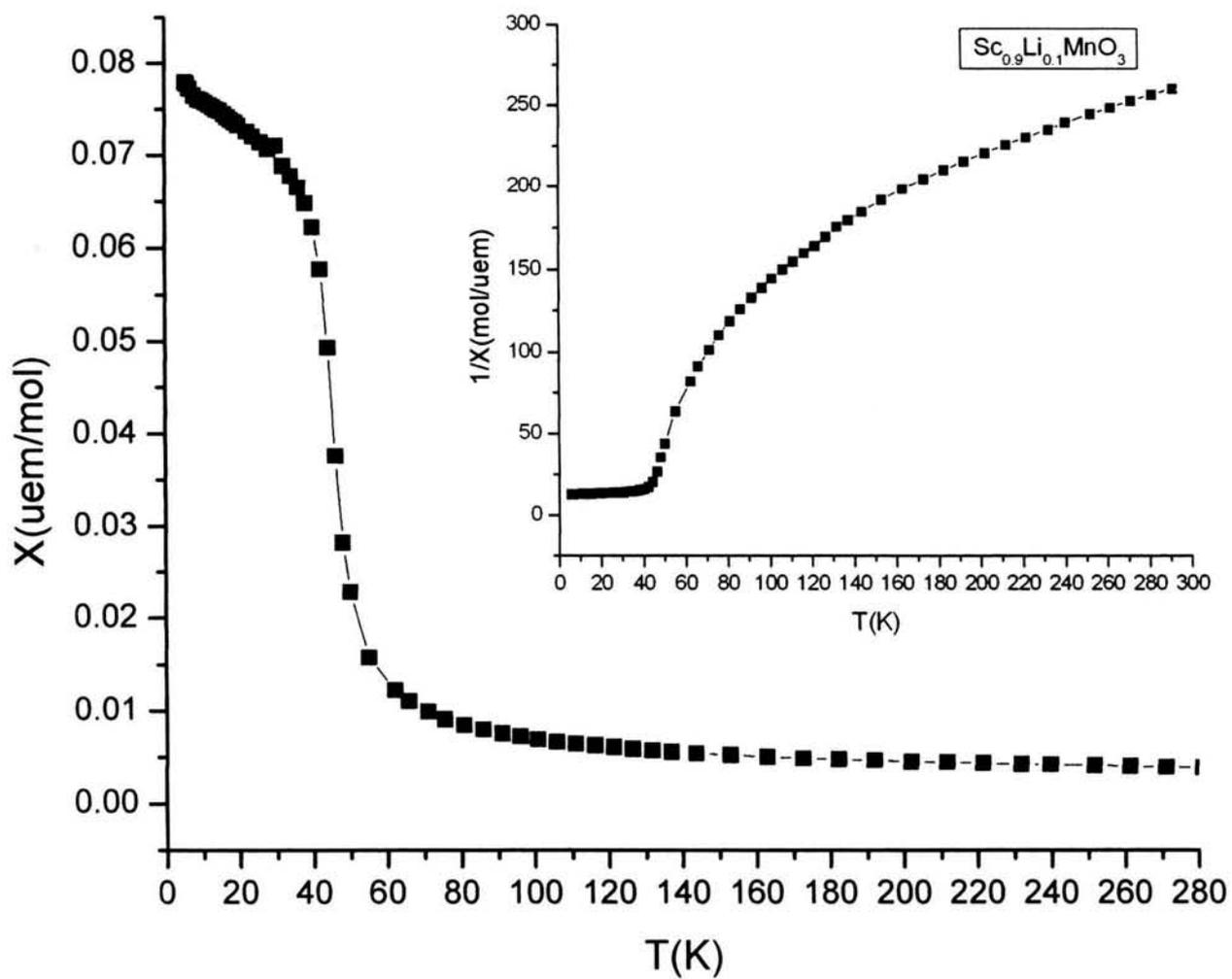


Figura III.52.  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ : Susceptibilidad Magnética a temperatura variable, en el recuadro se presenta el inverso de la susceptibilidad vs temperatura

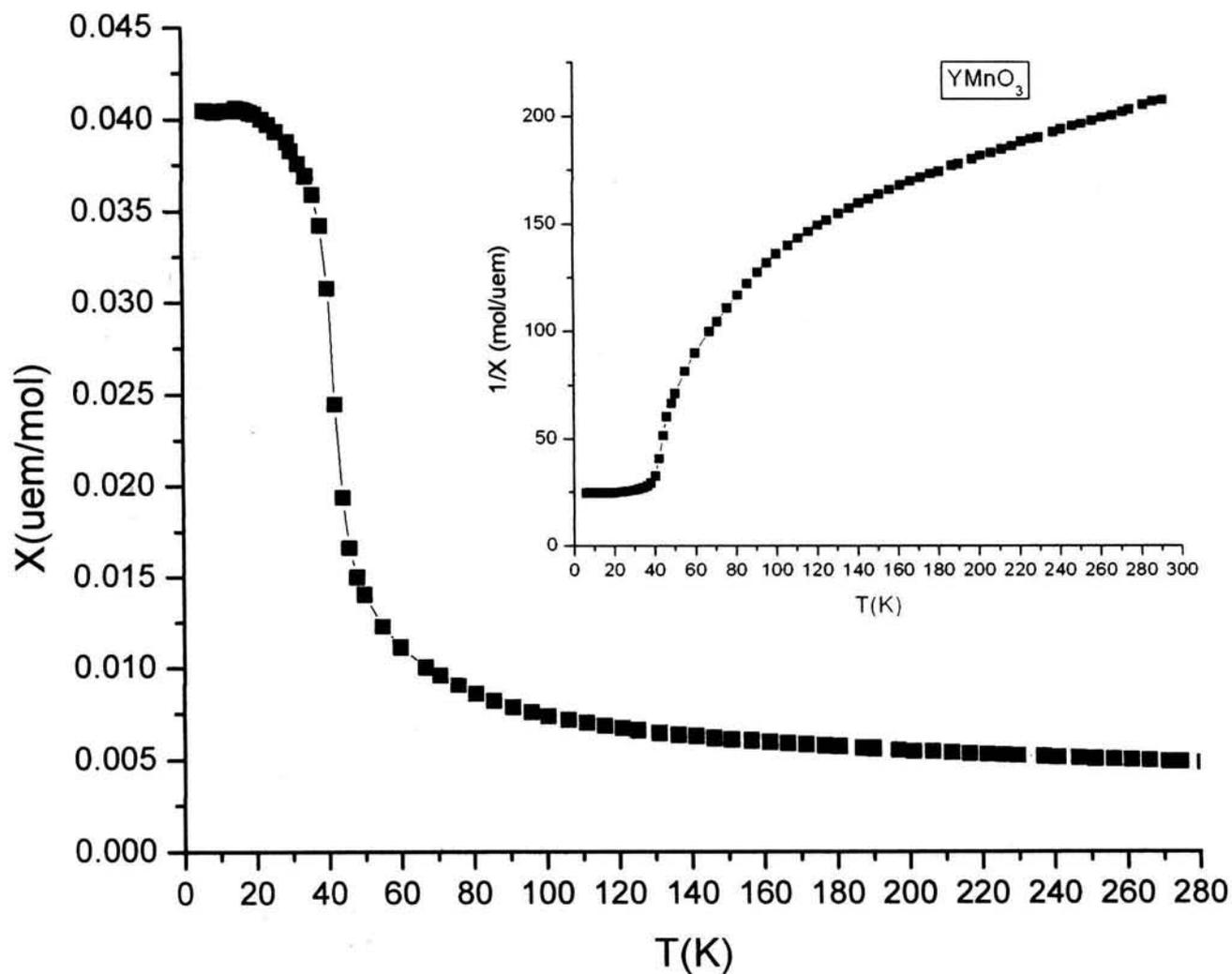


Figura III.53.  $\text{YMnO}_3$ : Susceptibilidad Magnética a temperatura variable, en el recuadro se presenta el inverso de la susceptibilidad vs temperatura.

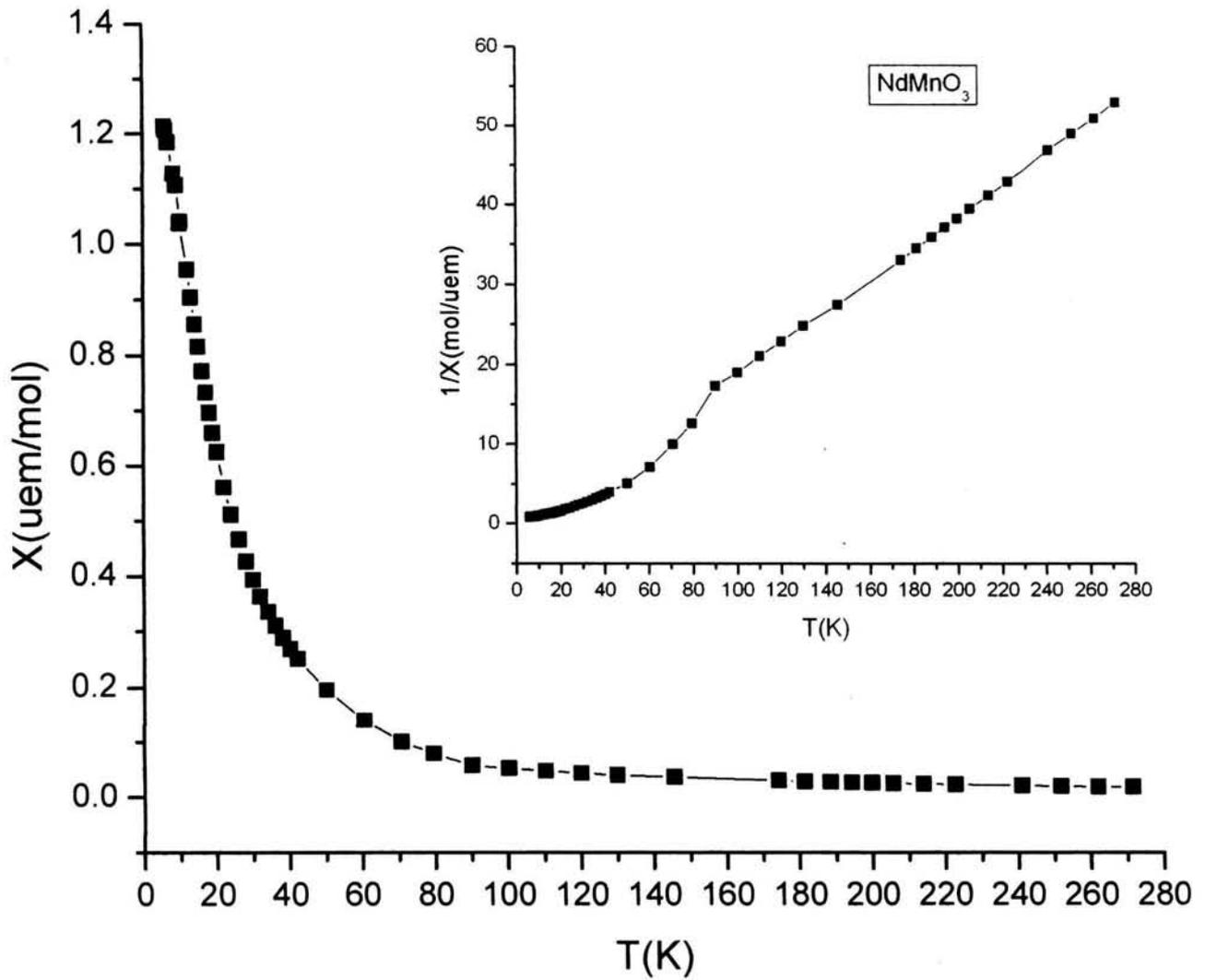


Figura III.54.  $\text{NdMnO}_3$ : Susceptibilidad Magnética a temperatura variable, en el recuadro se presenta el inverso de la susceptibilidad vs temperatura

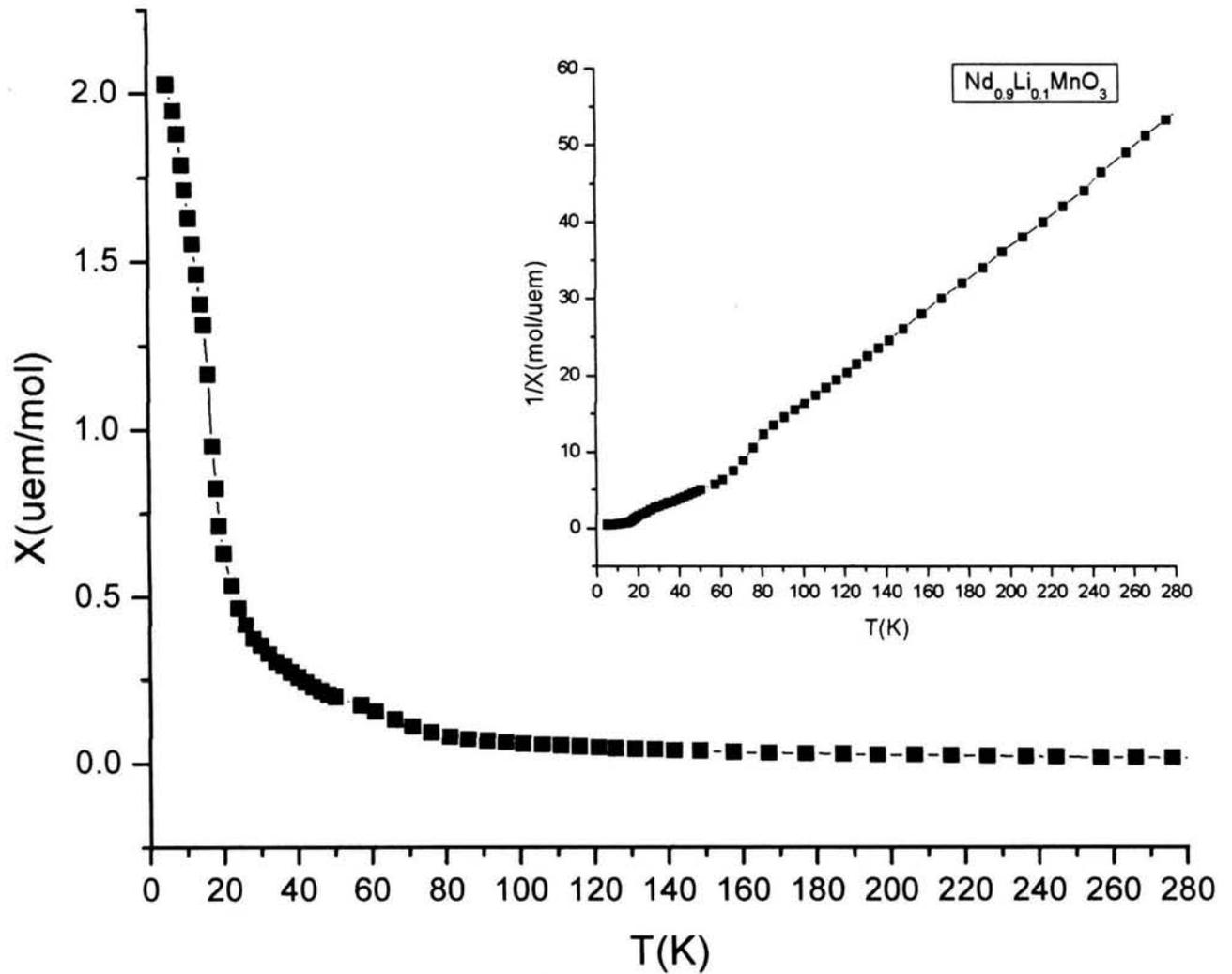


Figura III.55.  $\text{Nd}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ : Susceptibilidad Magnética a temperatura variable, en el recuadro se presenta el inverso de la susceptibilidad vs temperatura

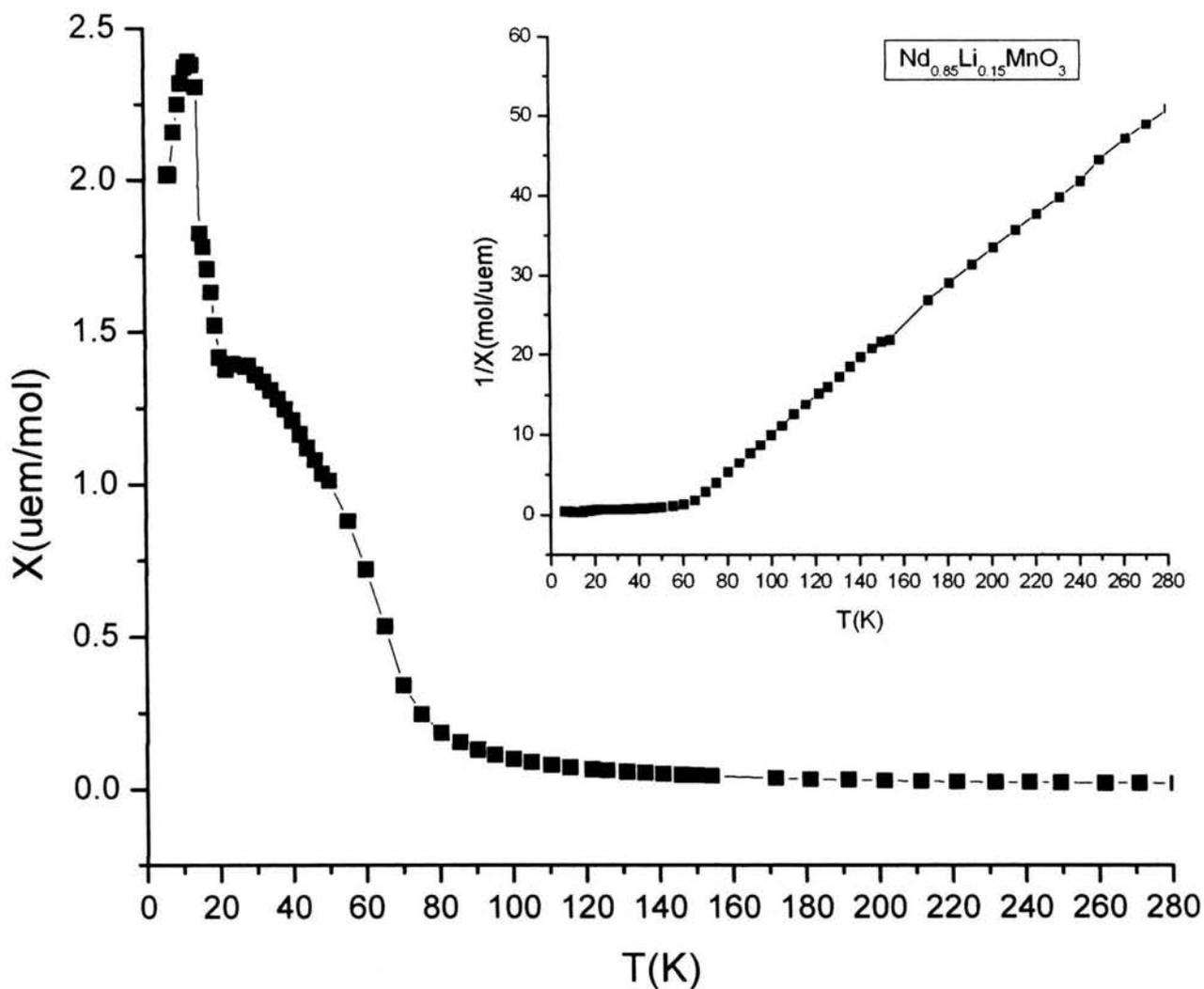


Figura III.56.  $\text{Nd}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$ : Susceptibilidad Magnética a temperatura variable, en el recuadro se presenta el inverso de la susceptibilidad vs temperatura

Si acotamos a 70 K el estudio de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para las manganitas y sus soluciones sólidas se generan los gráficos presentados en las figuras III.57-III.58.

En la comparación de los gráficos de  $\text{ScMnO}_3$  y  $\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$  es posible apreciar un incremento en la susceptibilidad magnética al estar presente el litio en la red hexagonal de  $\text{ScMnO}_3$ . Se observa además, de la tabla III.13 que las manganitas de escandio tienen la  $T_N$  más alta con respecto a las manganitas de ytrio y neodimio. La sustitución de  $\text{Sc}^{3+}$  (0.82 Å) por  $\text{Li}^+$  (0.76 Å) afecta el tamaño de celda, ya que al disminuirlo favorece el mecanismo de interacción de doble intercambio entre  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  a través del ángulo de enlace Mn-O-Mn. Al beneficiarse la interacción magnética, con el aumento de la cantidad de litio en la muestra se tendrá una  $T_N$  más alta.

El comportamiento de  $\text{YMnO}_3$  y sus soluciones sólidas con litio muestran un comportamiento anómalo: de la misma manera que en el caso de la manganita de escandio se presenta un incremento en la susceptibilidad a la composición de  $x = 0.1$ ,  $\text{Y}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ ; se esperaría que nuevamente hubiera un aumento en el valor de la susceptibilidad magnética en  $x = 0.18$ ,  $\text{Y}_{0.82}\text{Li}_{0.18}\text{MnO}_3$ , donde ya tenemos mayor cantidad del dopante así como parámetros y volumen de red más pequeños, con lo cual se respaldaría la hipótesis planteada en el caso del escandio. Sin embargo este hecho no se observa y por el contrario, la susceptibilidad de  $\text{Y}_{0.82}\text{Li}_{0.18}\text{MnO}_3$  es menor que la de  $\text{Y}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ , pero si mayor que la de  $\text{YMnO}_3$ .

La dependencia de la susceptibilidad magnética de la manganita ortorrómbica de  $\text{NdMnO}_3$  y de sus dos soluciones sólidas, con el aumento de litio muestra una tendencia a incrementar el valor de la susceptibilidad. La distribución de los gráficos de  $\text{NdMnO}_3$  y  $x = 0.1$ ,  $\text{Nd}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$  es muy parecida, con un ligero desplazamiento hacia temperaturas más altas para la transición magnética de la manganita con litio. Para la composición  $x = 0.15$ ,  $\text{Nd}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$ , la conducta que se exhibe es distinta, ya que sufre dos transiciones muy marcadas a diferentes temperaturas, la de  $\sim 14\text{K}$  solo se observa en este caso y muy ligeramente en  $x = 0.1$ ,  $\text{Nd}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ .

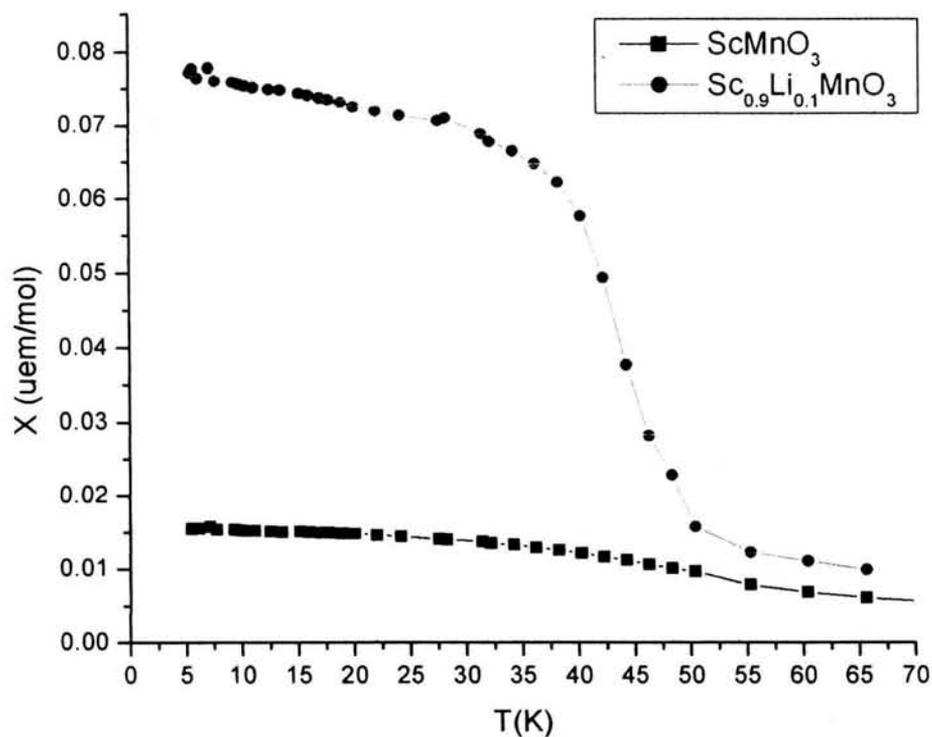


Figura III.57.  $\text{Sc}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$   
Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura

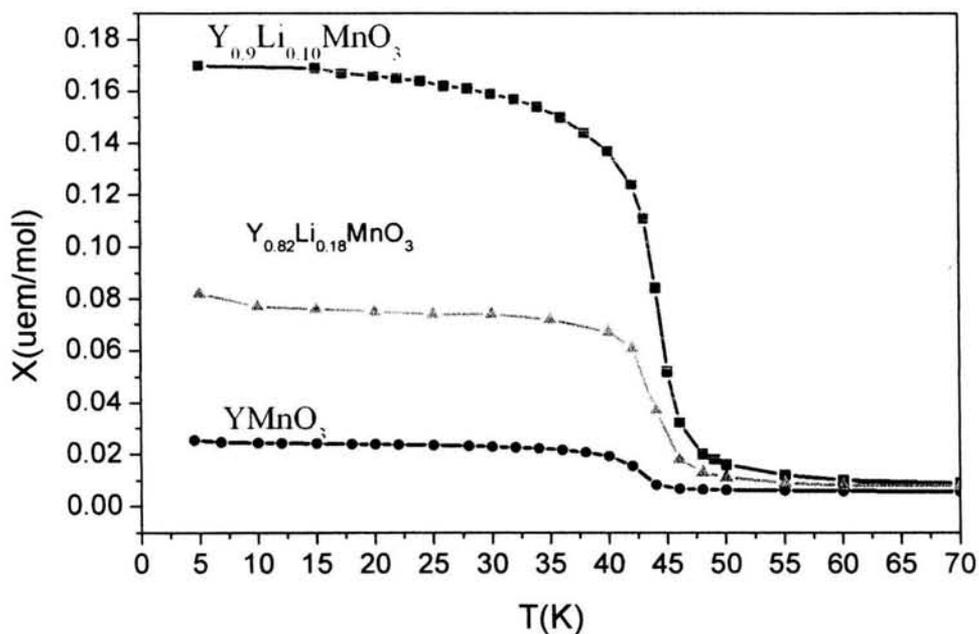


Figura III.58.  $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ :  
Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura

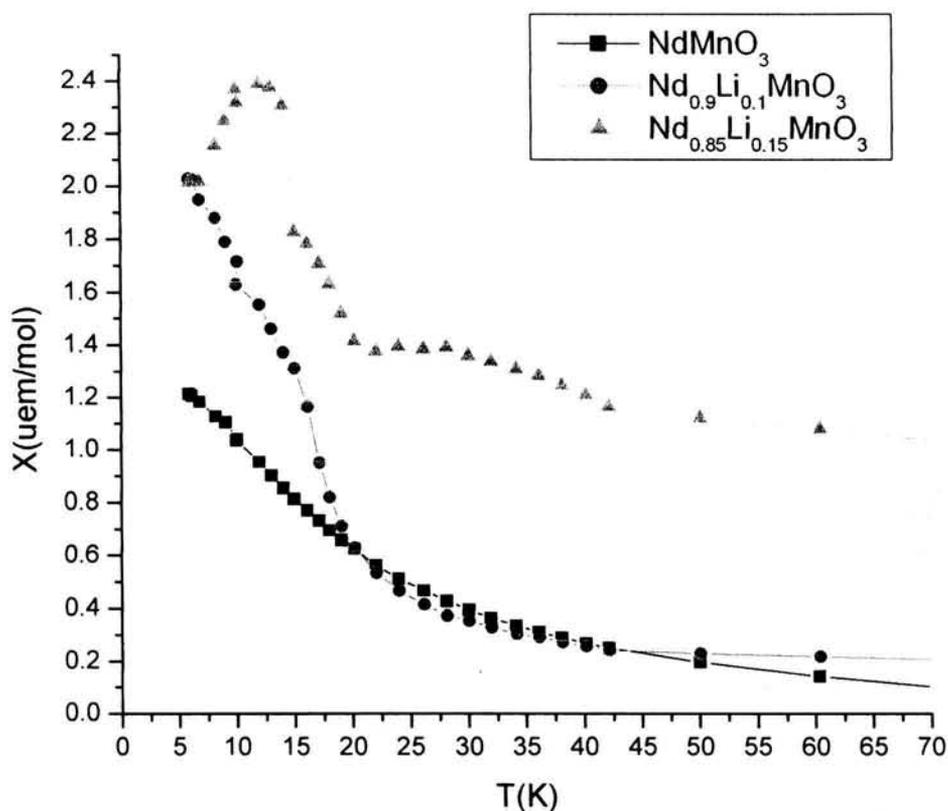


Figura III.59.  $\text{Nd}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$   
Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura

Compuesto	$T_N$	$\theta$
$\text{YMnO}_3$	42	-425
$\text{Y}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$	46	-280
$\text{Y}_{0.82}\text{Li}_{0.18}\text{MnO}_3$	44	-300
$\text{ScMnO}_3$	45	-292
$\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$	47	-256.15
$\text{NdMnO}_3$	13	4.8
$\text{Nd}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$	15	22.66
$\text{Nd}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$	17.5	55.710

Tabla III.14. Temperaturas de Neel y paramagnética de las manganitas  $\text{Ln}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Nd}$ )

De la tabla III.14 se nota que la temperatura de Neel aumenta de  $Y^{3+}$  a  $Sc^{3+}$ . Los parámetros de red de  $ScMnO_3$  son mas pequeños que los correspondientes a  $YMnO_3$  y las distancias Mn-Mn son mas cortas, esto explica el hecho de que la temperatura de Neel sea mas alta.

### III.C.b. CURVAS DE HISTÉRESIS.

A las características de las manganitas de tierras raras ya mencionadas en capítulos anteriores, las cuales les confieren importancia tanto tecnológica como académica, le sumamos la posibilidad de inducirles un orden magnético diferente mediante sustituciones catiónicas en las diferentes posiciones atómicas de la estructura cristalina de  $LnMnO_3$ , en este caso al sustituir un ión  $Ln^{3+}$  por iones monovalentes como  $Li^+$ .

Cuando un material magnético se somete a la acción de un campo magnético externo, su magnetización aumenta conforme se incrementa el campo hasta alcanzar un valor límite y constante llamado “magnetización de saturación”,  $M_s$ . El cambio en la magnetización es una consecuencia del cambio en la dirección de la magnetización. Estos cambios en la magnetización pueden mostrarse a través de curvas de magnetización, de las cuales se puede observar que, cambios pequeños en la magnitud del campo aplicado, pueden dar lugar a cambios muy grandes en la magnetización del sistema.

Las curvas de histéresis que tienen un comportamiento típico para los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, se caracterizan, entre otros, por los parámetros de Campo coercitivo  $H_c$  y Magnetización de saturación  $M_s$ .

Las figuras III.60-III.67 muestran las curvas de histéresis obtenidas a 5K para las manganitas:  $ScMnO_3$ ,  $Sc_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ ,  $YMnO_3$ ,  $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ ,  $Y_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$ ,  $NdMnO_3$ ,  $Nd_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ ,  $Nd_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$  respectivamente, de las cuales se destacan los siguientes resultados importantes:

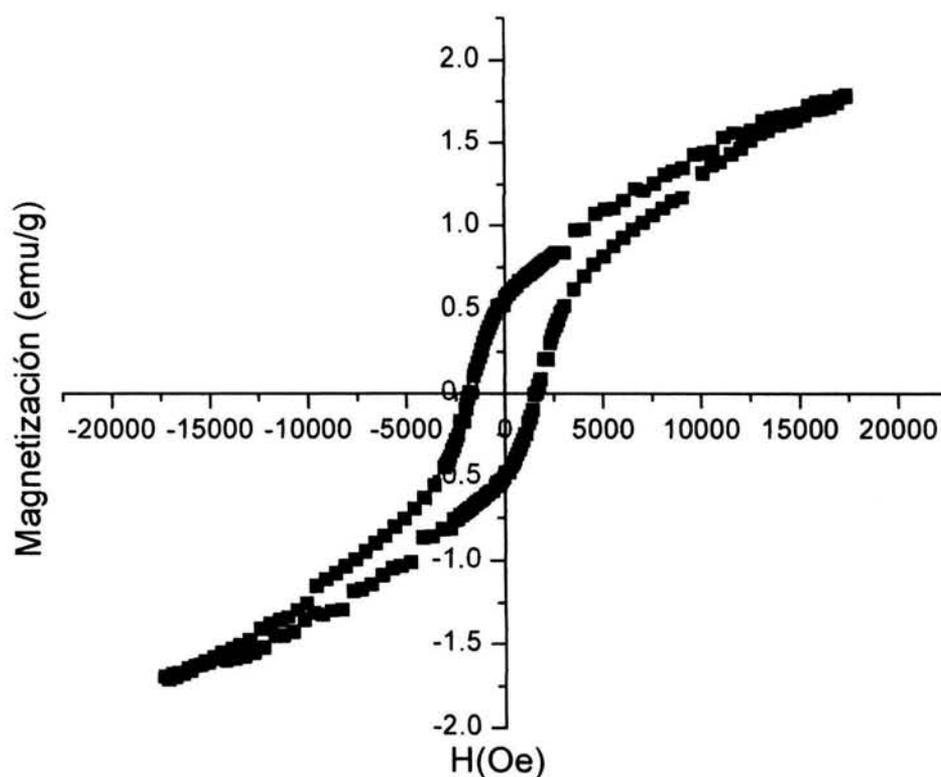
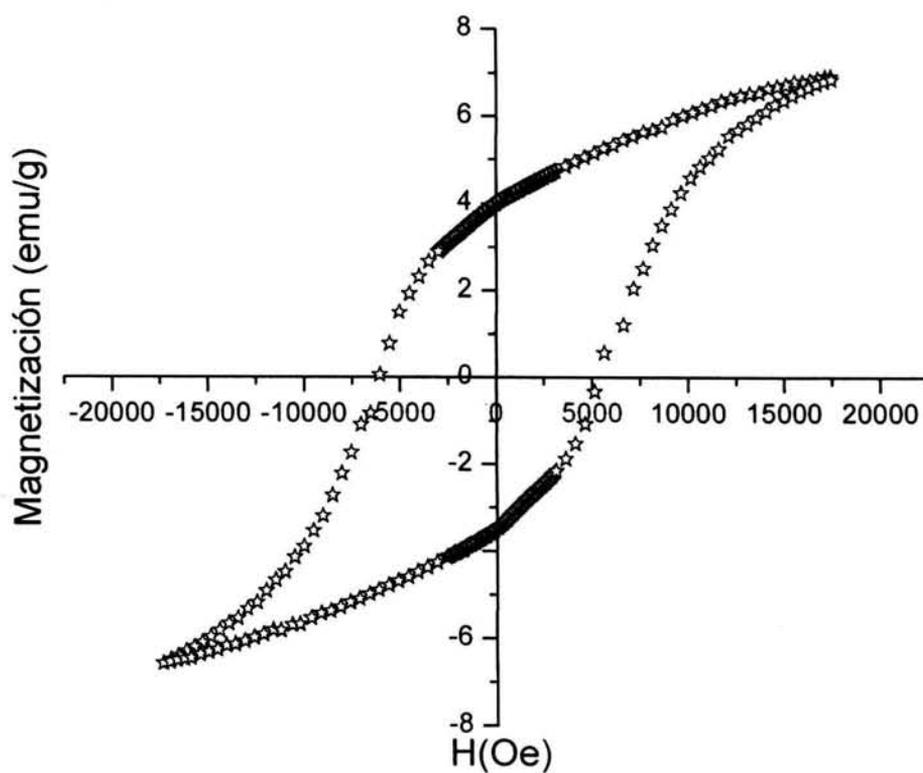
$ScMnO_3$  presenta una curva de histéresis simétrica, no presenta un valor de magnetización de saturación y el campo coercitivo es de 2 KOe. La histeresis obtenida a las mismas condiciones para  $Sc_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$  presenta un notable aumento de la magnetización de 2 a 7 emu/g y de la misma manera aumenta el campo coercitivo a 5 KOe, comparándolo con respecto a los resultados obtenidos para  $ScMnO_3$ .

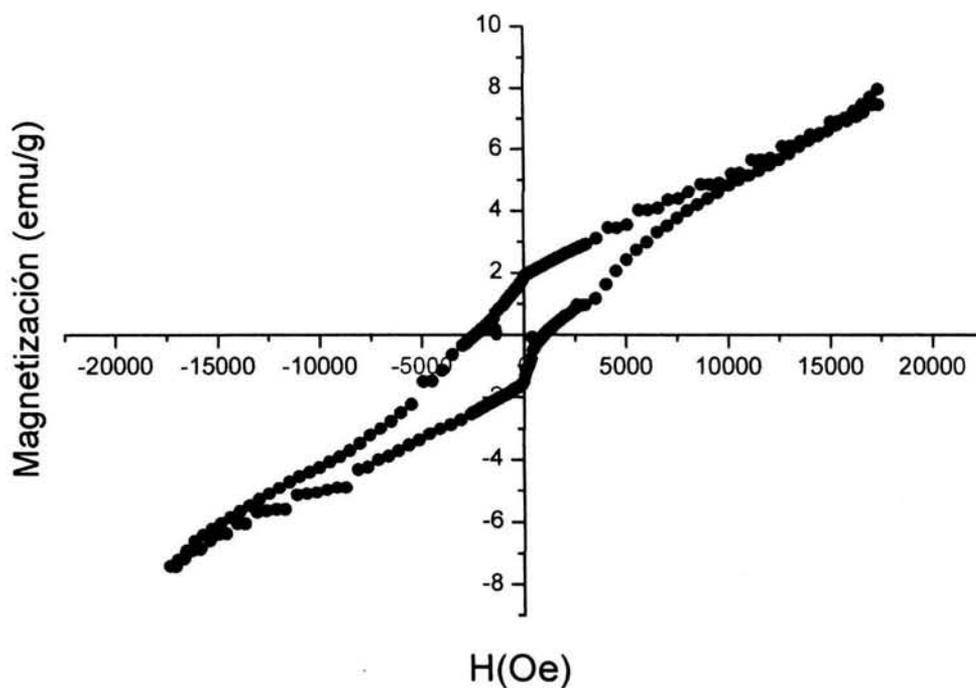
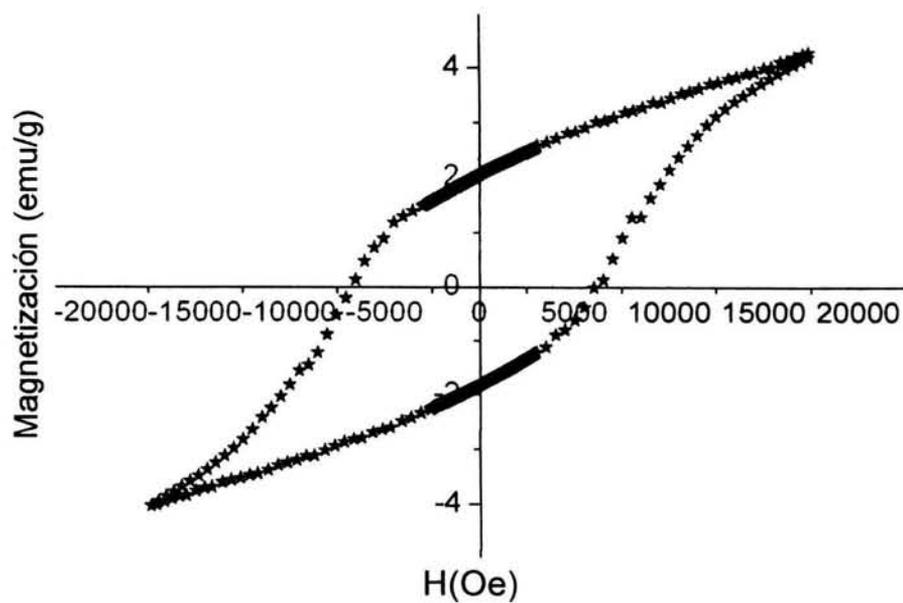
El comportamiento que describen las curvas de histéresis para  $YMnO_3$  y sus soluciones sólidas no presenta un valor constante que pueda atribuirse a la magnetización de saturación, lo cual es un indicio de que el orden magnético que se presenta no es del tipo ferromagnético. El campo coercitivo de  $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$  es tres veces mayor que el observado en  $YMnO_3$ , sin embargo  $Y_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$  registra un  $H_c$  menor que su antecesor en composición de litio,  $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ . Por los resultados obtenidos se puede decir que la concentración óptima de litio que mejora las propiedades magnéticas de  $YMnO_3$  es  $x=0.1$ , en la composición  $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ , ya que registra un aumento en el valor de la susceptibilidad magnética, con una temperatura de Neel más alta de 46K y un campo coercitivo mayor de 6.5 KOe.

Nuevamente, de la distribución de las curvas de histéresis de las manganitas de neodimio y sus soluciones sólidas, se observa que no presentan valor de magnetización de saturación y el efecto de introducir iones  $\text{Li}^+$  en la red ortorrómbica de  $\text{NdMnO}_3$  es aumentar el campo coercitivo y el valor de la magnetización. La solución sólida a  $x=0.15$ ,  $\text{Nd}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$  no registra un aumento del campo coercitivo, sin embargo la magnetización aumenta casi el doble con respecto a la medida en  $\text{NdMnO}_3$ . Por lo tanto de acuerdo a las necesidades del material se puede elegir entre las dos soluciones sólidas de las manganitas de neodimio y litio, ya sea si se requiere un campo coercitivo grande o si queremos una respuesta mayor del material a cierto valor de campo aplicado. La tabla III.15 presenta los valores de  $H_c$  obtenidos de las curvas de histéresis de las manganitas en estudio.

Compuesto	$H_c$ (KOe)
$\text{ScMnO}_3$	2
$\text{Sc}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$	5
$\text{YMnO}_3$	2
$\text{Y}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$	6.5
$\text{Y}_{0.82}\text{Li}_{0.18}\text{MnO}_3$	5.5
$\text{NdMnO}_3$	6
$\text{Nd}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$	8
$\text{Nd}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$	6

Tabla III.15. Valor correspondiente de  $H_c$  para cada una de las manganitas.

Figura III.60. Curva de Histéresis a 5 K del óxido ScMnO<sub>3</sub>Figura III.61. Curva de Histéresis a 5 K del óxido Sc<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>.

Figura III.62. Curva de Histéresis a 5 K del óxido  $\text{YMnO}_3$ Figura III.63. Curva de Histéresis a 5 K del óxido  $\text{Y}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$

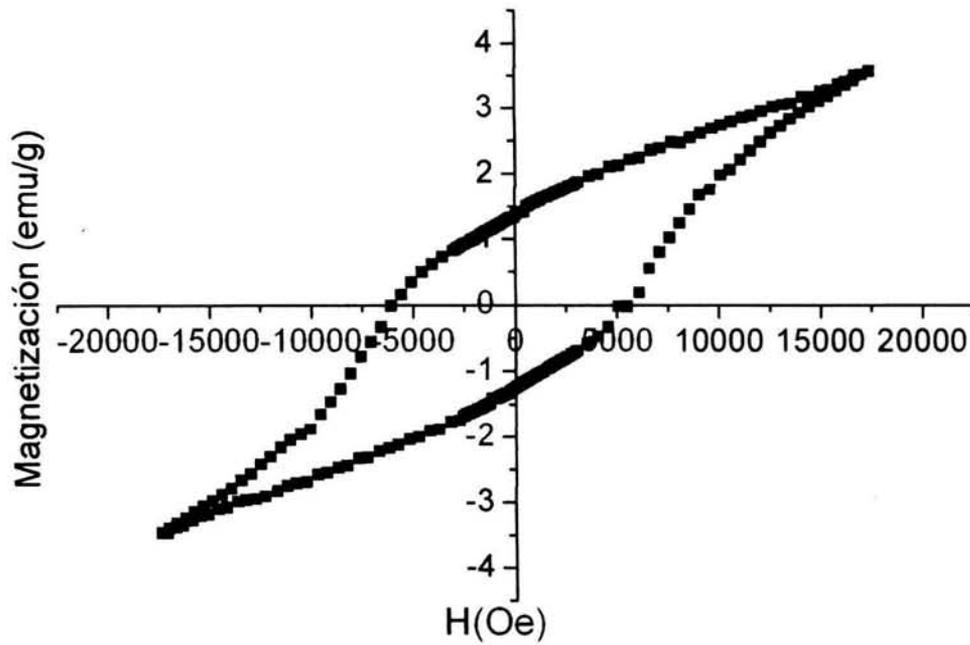


Figura III.64. Curva de Histéresis a 5K del óxido  $Y_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$

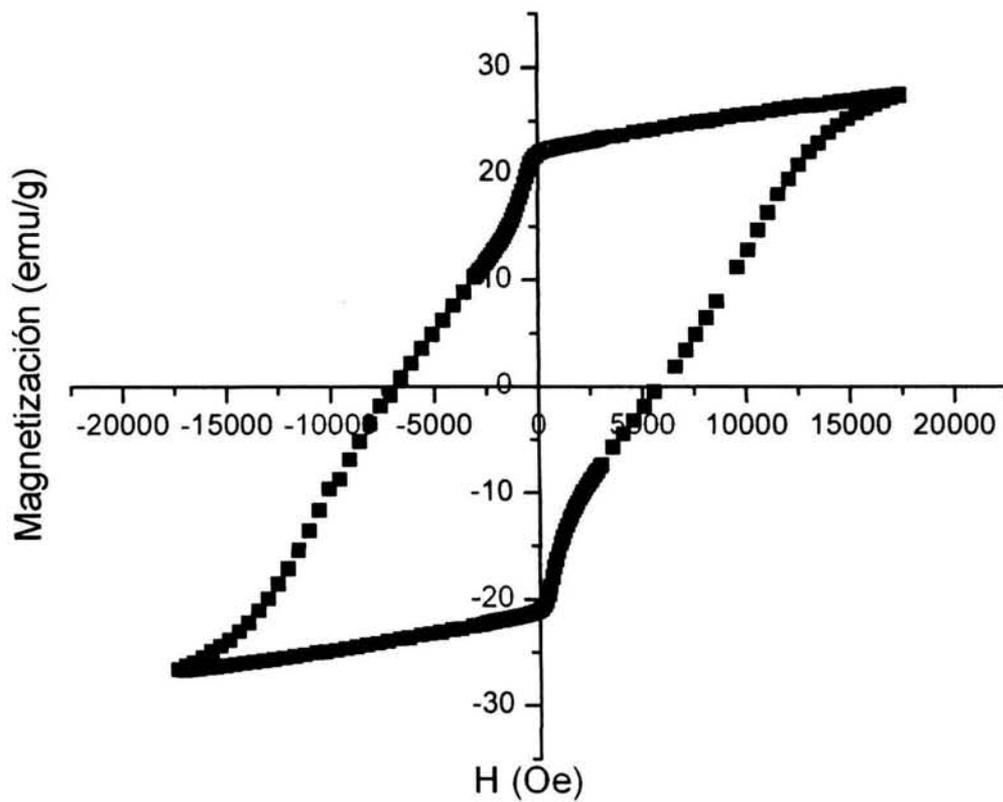
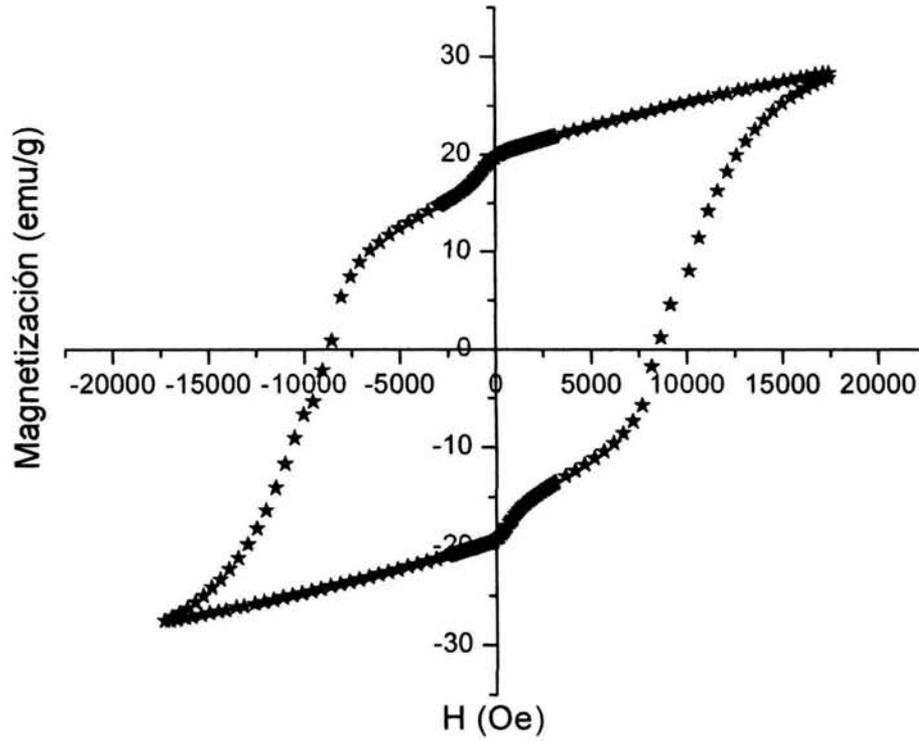
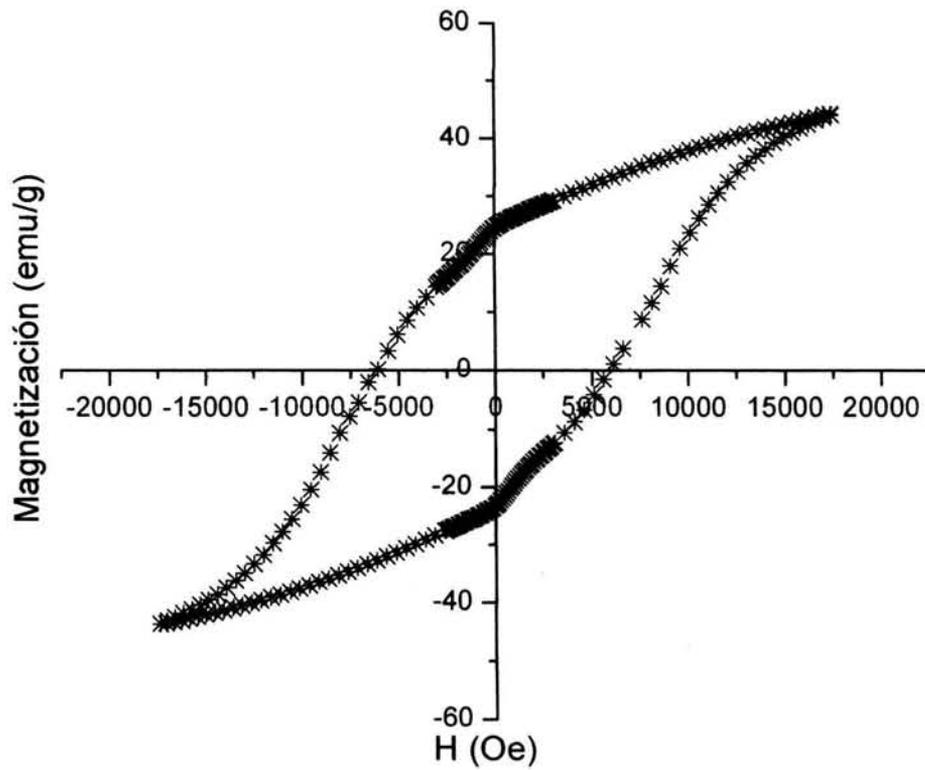


Figura III.65. Curva de Histéresis a 5 K del óxido  $NdMnO_3$

Figura III.66. Curva de Histéresis a 5 K del óxido  $\text{Nd}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ Figura III.67. Curva de Histéresis a 5 K de  $\text{Nd}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$

El antiferromagnetismo que presentan las manganitas hexagonales de  $\text{ScMnO}_3$  e  $\text{YMnO}_3$  es causado por una interacción triangular de los momentos magnéticos de tres iones manganeso (49). Esta hipótesis se apoya también en nuestro trabajo de investigación, utilizando como argumento las curvas de histéresis que no presentan valores de magnetización de saturación, lo que indica que no existe un orden magnético del tipo ferromagnético o antiferromagnético simple. Otros resultados que sustentan este argumento son las discontinuidades observadas en las curvas de susceptibilidad magnética, las cuales son explicadas por un canteo de los momentos magnéticos del manganeso. La transición antiferromagnetismo-paramagnetismo se explica por un mecanismo de frustración geométrica de una red triangular de momentos magnéticos, lo cual se esquematiza en la figura III.68.

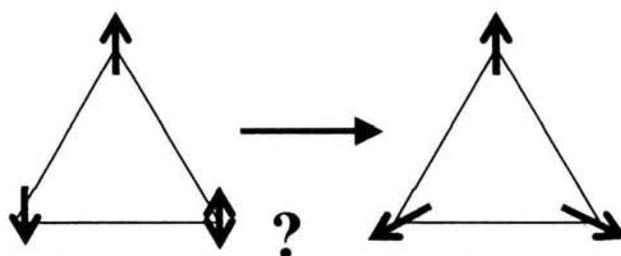


Figura III.68. Esquema de la frustración de momentos magnéticos

En un arreglo periódico bidimensional, esta geometría triangular de momentos magnéticos se esquematiza en la figura III.69 (50). En el plano dibujado con líneas continuas, se representan los momentos magnéticos del manganeso en un arreglo triangular y en un plano inferior detallado por líneas discontinuas, se representa otra distribución triangular de momentos magnéticos pero dispuestos a  $180^\circ$  de la primera. Esta disposición periódica de los momentos explica el antiferromagnetismo detectado con las diferentes técnicas de medición de las propiedades magnéticas de las manganitas hexagonales.

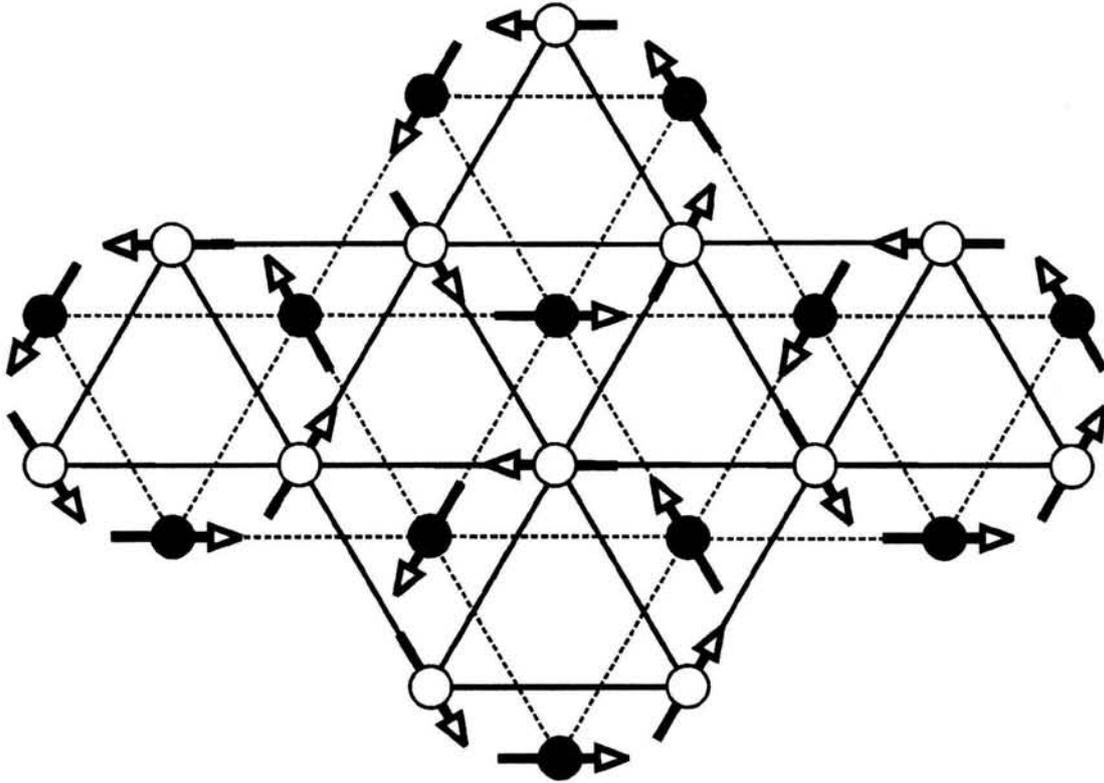


Figura III.69. Orden bidimensional de los momentos magnéticos del manganeso.

La estructura ortorrómbica del  $\text{NdMnO}_3$  y sus soluciones sólidas muestran grandes distorsiones de la red provocadas por el tamaño de los iones  $\text{Nd}^{3+}$ . En esta nueva distribución de los átomos, el arreglo de los espines del manganeso ya no es el mismo y tenemos transiciones magnéticas diferentes, sin embargo sigue prevaleciendo un orden antiferromagnético.

El campo coercitivo de una material en particular se ve indirectamente afectado por el tamaño de grano de la muestra, a menor tamaño de grano corresponde un valor de campo coercitivo mayor. De los resultados obtenidos de las curvas de histéresis no se observa relación con la microestructura de las muestras, sin embargo observa el efecto del ión litio con el aumento del  $H_c$  de las manganitas en estudio.

### III.E. COMPOSITO NANOPARTICULAS DE PLATA / MANGANITA DE YTRIO

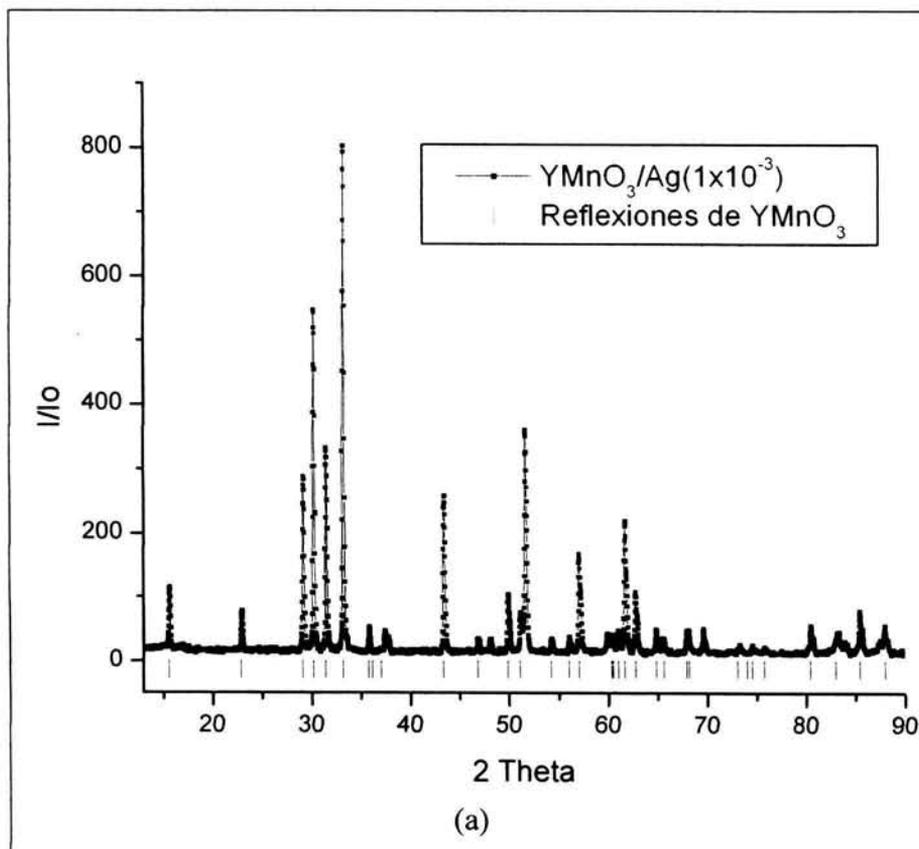
Los estudios realizados en los compositos  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}^\circ$  en sus dos diferentes composiciones de plata:  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}$  ( $1 \times 10^{-3}$  M),  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}$  ( $5 \times 10^{-2}$  M) iniciaron de la deposición de las nanopartículas de plata sobre la matriz de  $\text{YMnO}_3$  y se continuó con la caracterización del composito y el monitoreo de su comportamiento magnético a través de las medidas de susceptibilidad magnética.

La figura III.70 muestra en (a) el difractograma y en (b) el patrón de difracción electrónica de  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}$  ( $1 \times 10^{-3}$  M). Los datos medidos del difractograma corresponden con los datos de los máximos de intensidad y distancias interplanares reportados en la tarjeta de  $\text{YMnO}_3$  (25-1079). El patrón de difracción electrónica muestra puntos de diferente intensidad con una distribución periódica rectangular, su indexación presenta los máximos de mayor intensidad de la fase hexagonal de  $\text{YMnO}_3$ . Para esta concentración ambas técnicas muestran que, se identifica claramente la fase de  $\text{YMnO}_3$  sin detectar la presencia de la plata.

Como se tenía la certeza de haber depositado plata, se realizó un estudio de la misma muestra utilizando un microscopio electrónico de transmisión en alta resolución, del cual se obtuvieron las imágenes mostradas en los diferentes incisos de la figura III.71: a) pertenece a la imagen de  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}$  ( $1 \times 10^{-3}$  M) parecida a un glóbulo con unos puntos negros debido al daño de la muestra por la interacción del haz electrónico y (b) es su correspondiente mapeo químico- barrido para identificar elementos en la muestra-. Este último resultado nos indica la presencia de plata en la muestra, la cual se encuentra dispersada en todo el volumen de la muestra y no solo depositada en su superficie. En la misma muestra se tiene carbono, el cual se

encuentra en el portamuestras utilizado en esta técnica y silicio, debido a un posible contaminación.

Las determinaciones realizadas del área superficial por el método BET, de las muestras  $\text{YMnO}_3$  y  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}$  ( $1 \times 10^{-3}$  M), permitieron recabar los datos que se reportan en la tabla III.16, de la cual se observa que la muestra que contiene plata dispersada en la manganita de ytrio presenta un valor de área superficial casi el doble comparada con  $\text{YMnO}_3$  sin plata, lo que puede ser indicio de la presencia de las nanopartículas de plata en el composito. Con la finalidad de tener una idea del tamaño del grano en  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}$  ( $1 \times 10^{-3}$  M) se tomó una imagen por microscopia electrónica de barrido a grandes aumentos, logrando observar granos de 80 nm y otros de mayor tamaño que podrían ser cúmulos de otros más pequeños (figura III.72).



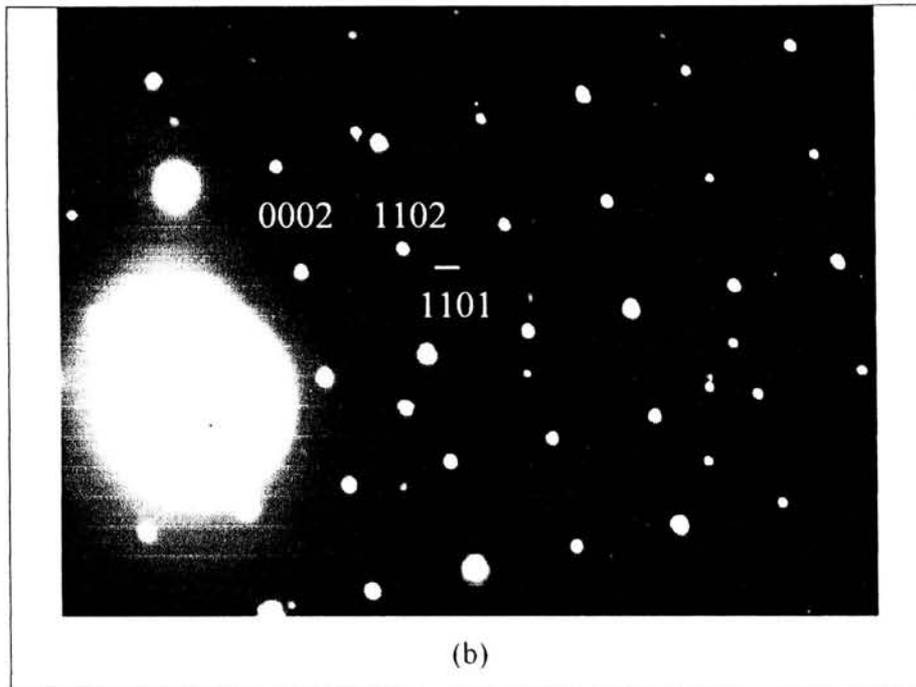


Figura III.70.  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}$  ( $1 \times 10^{-3}$  M): a) Difractograma de rayos X, b) Patrón de difracción electrónica.

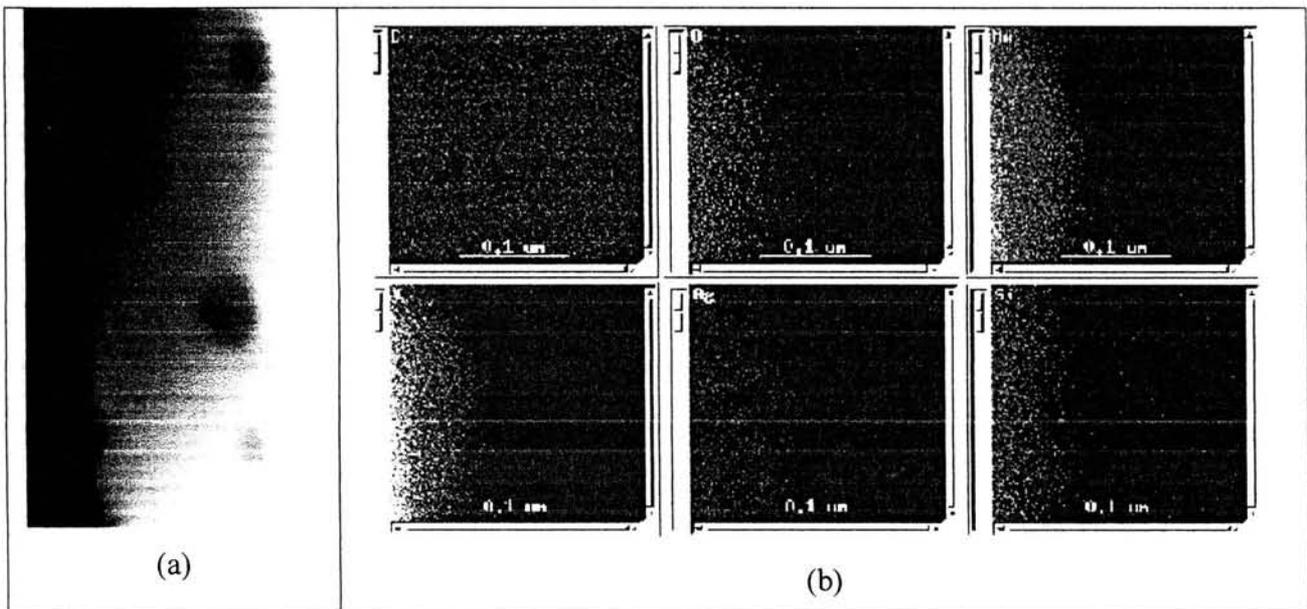
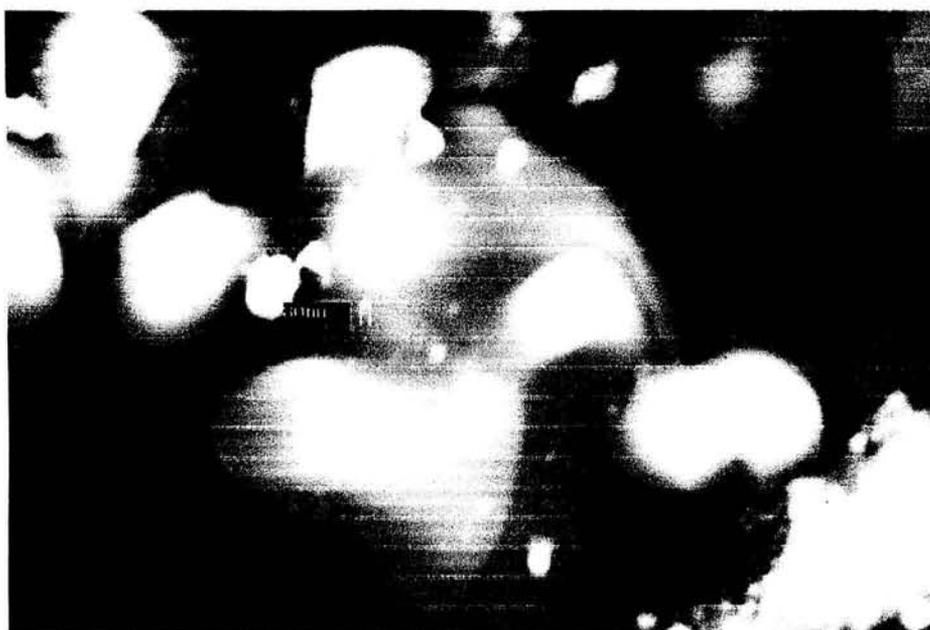


Figura III.71.  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}$  ( $1 \times 10^{-3}$  M): a) Imagen de HR-TEM, b) Mapeo Químico.

Muestra	Area superficial ( $m^2/g$ )
YMnO <sub>3</sub>	0.630
YMnO <sub>3</sub> /Ag( $1 \times 10^{-3}$ M)	1.170

Tabla III.16. Determinaciones de área superficial.

Figura III.72. Imagen a 50000x de YMnO<sub>3</sub>/Ag ( $1 \times 10^{-3}$  M).

Se preparó una segunda muestra con una concentración mayor de Ag(ethex),  $5 \times 10^{-2}$  M. Para la muestra YMnO<sub>3</sub>/Ag ( $5 \times 10^{-2}$  M) las reflexiones de la plata metálica fueron observadas claramente por Difracción de rayos X, como se puede observar en la figura III.73. En este difractograma se observan los máximos de difracción de la fase hexagonal de YMnO<sub>3</sub> además de aquellos de mayor intensidad de la fase cúbica de la plata registrada en el PDF con el número 04-0783, cuyos datos se presentan en la tabla III.17.

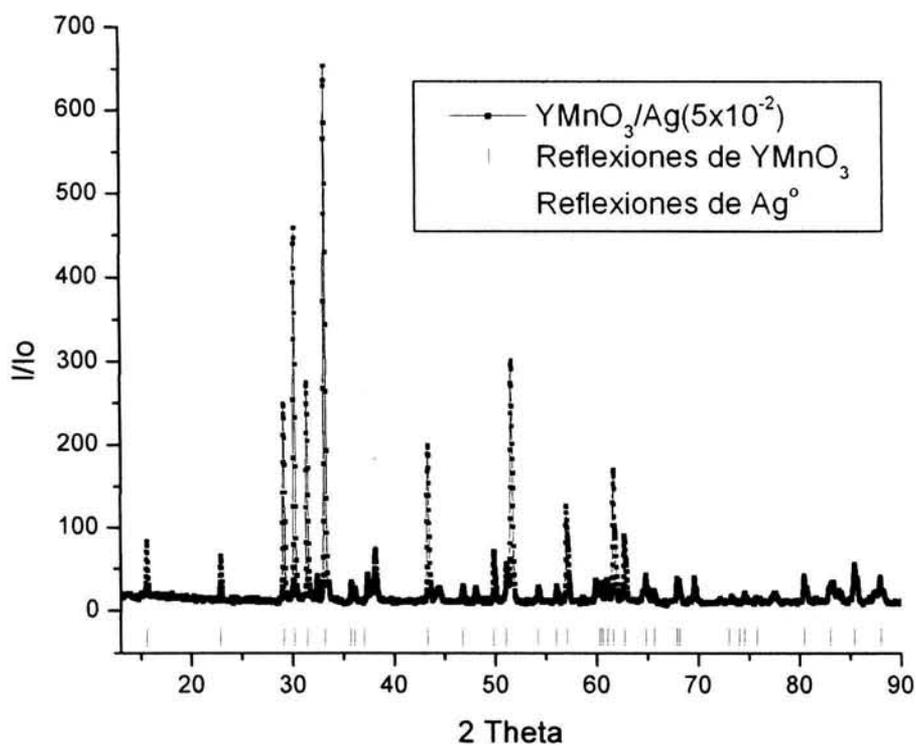


Figura III.73. Difractograma de  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}$  ( $5 \times 10^{-2}$  M)

$d$ (Å)	$I/I_0$	$h k l$	$2 \theta$ (°)
2.359	100	1 1 1	38.116
2.044	40	2 0 0	44.277
1.445	25	2 2 0	64.426
1.231	26	3 1 1	77.472
1.179	12	2 2 2	81.537
1.021	4	4 0 0	97.888
0.937	15	3 3 1	110.497
0.913	12	4 2 0	114.924
0.834	13	4 2 2	134.882

Tabla III.17. Datos de la fase cúbica de la plata (PDF: 04-0783)

Se tomaron imágenes de HR-TEM para  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}$  ( $5 \times 10^{-2}$  M), de las cuales se eligió la más representativa, mostrada en la figura III.74. En esta imagen se aprecian partículas de plata sobre la superficie de  $\text{YMnO}_3$  con un tamaño  $\geq 10$  nm, presentando una distribución irregular. Al hacer un análisis por microscopía electrónica de barrido se obtuvo la imagen presentada en la figura III.75, la cual presenta los granos de  $\text{YMnO}_3$  y un cúmulo de granos pequeños de plata. Por lo tanto podemos mencionar que tenemos plata dispersada en la muestra de  $\text{YMnO}_3$  en diferentes tamaños, pudiendo presentarse como nanopartículas o formando cúmulos de gran tamaño.

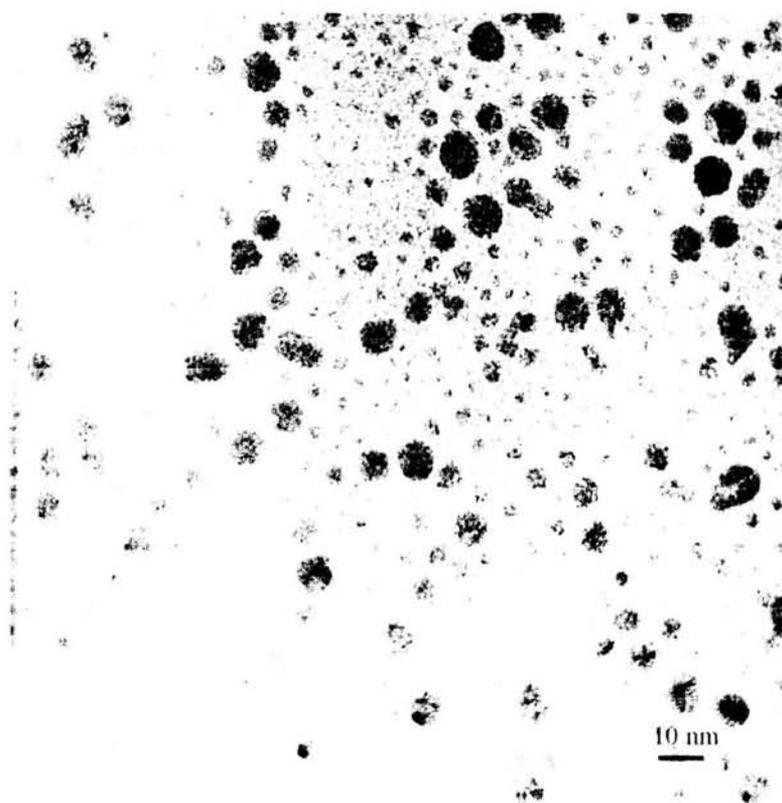


Figura III.74. Imagen de HR-TEM de  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}$  ( $5 \times 10^{-2}$  M)

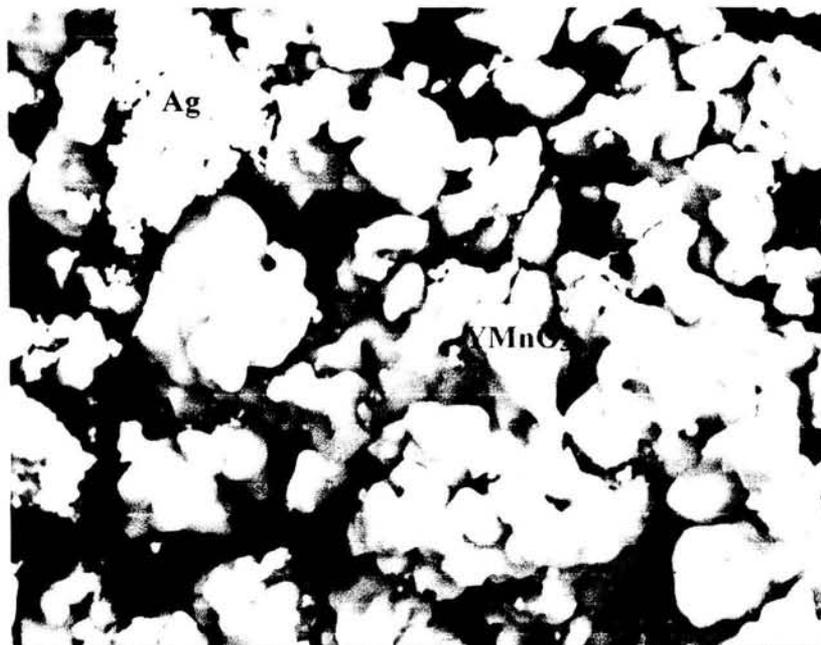
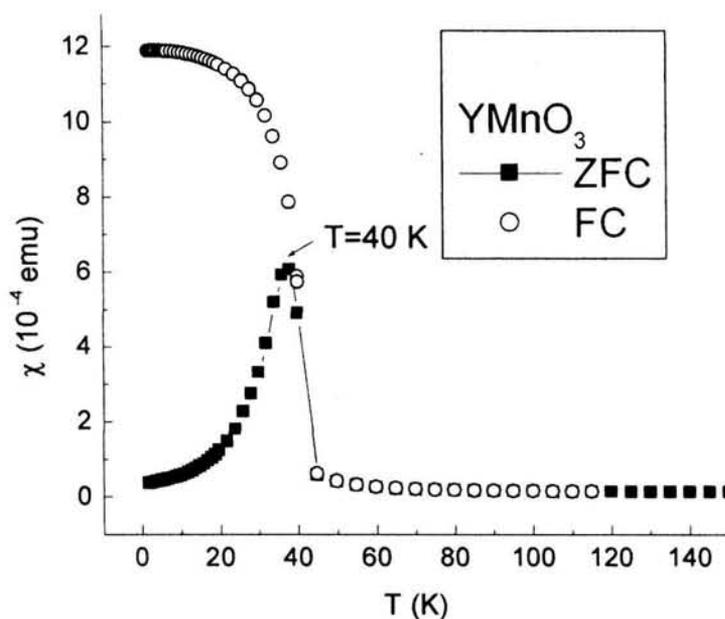
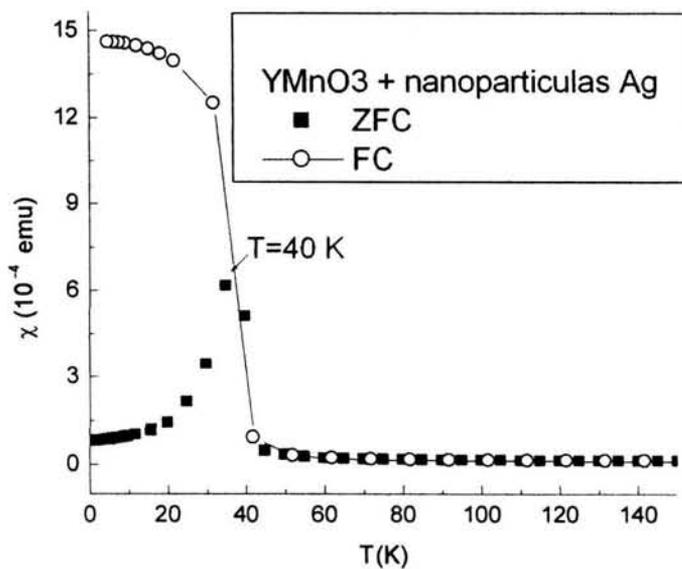


Figura III.75. Imagen a 20000x de YMnO<sub>3</sub>/Ag ( $5 \times 10^{-2}$  M)

Las medidas de susceptibilidad magnética realizadas variando la temperatura a un campo de 0.01 T sobre las muestras YMnO<sub>3</sub> y YMnO<sub>3</sub>/Ag ( $5 \times 10^{-2}$  M) generan los resultados que se presentan en los incisos de la figura III.76. La característica esencial de ambas gráficas es un máximo que se observa a 40K, que podría explicarse como canteo de los momentos magnéticos de los iones manganeso hacia una nueva dirección, presentando un comportamiento similar al del óxido ScMnO<sub>3</sub> (49). Los datos de susceptibilidad magnética al aplicar un campo magnético externo, muestran un incremento a bajas temperaturas para la muestra que contiene plata, YMnO<sub>3</sub>/Ag ( $5 \times 10^{-2}$  M), siendo menores para YMnO<sub>3</sub>. Al depositar nanopartículas de plata sobre YMnO<sub>3</sub> se logró aumentar su área superficial y mejorar las propiedades magnéticas del nuevo material sintetizado.



(a)



(b)

Figura III.76. Susceptibilidad Magnética de a)  $\text{YMnO}_3$ ; b)  $\text{YMnO}_3/\text{Ag}$  ( $5 \times 10^{-2}$  M). Los cuadros rellenos son datos colectados aplicando un campo externo de 0.01T y los círculos son en ausencia de campo magnético.

## **IV. CONCLUSIONES**

**CONCLUSIONES.**

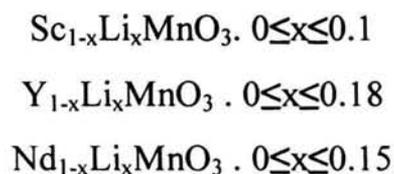
En el sistema Mn-O se construyó una fracción del diagrama de fases Composición vs Temperatura, identificando claramente la formación y estabilidad de los óxidos MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Se destaca que no se obtuvieron a las temperaturas ensayadas, los óxidos Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ni MnO<sub>2</sub>. Se aportan nuevos aspectos a la caracterización de los óxidos de manganeso a través del estudio de estas muestras por microscopía electrónica.

Se lograron establecer las nuevas condiciones de síntesis de las manganitas LnMnO<sub>3</sub> (Ln=Sc, Y, Nd) y sus correspondientes soluciones sólidas con litio, estas són:

Método Cerámico en atmósfera de aire		Proceso Gel-Combustión	
Y <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> ; 0 ≤ x ≤ 0.18	1200 °C		Sc <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> . 0 ≤ x ≤ 0.1 a 1280°C.
Nd <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> ; 0 ≤ x ≤ 0.15	1250°C		

Se sintetizaron y caracterizaron cinco nuevos óxidos (soluciones sólidas): Sc<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, Y<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, Y<sub>0.82</sub>Li<sub>0.18</sub>MnO<sub>3</sub>, Nd<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, Nd<sub>0.85</sub>Li<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub>.

Se establecieron los límites de solubilidad de las soluciones sólidas sintetizadas, los cuales se anotan a continuación



El límite de solubilidad es bajo en los tres casos, siendo el más alto para las manganitas de itrio con  $x=0.18$ .

Para las tres series de soluciones sólidas se cumple la Ley de Vegard, el volumen de la celda varían linealmente con la composición. Disminuye progresivamente con el aumento del contenido de litio en la red cristalina de  $\text{LnMnO}_3$ .

Por el refinamiento de los difractogramas de las fases de  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Nd}$ , se comprobó la estructura en la cual cristalizan cada una de ellas, así como asignar máximos de difracción que no se encontraban reportados en las tarjetas del archivo PDF.

Los estudios hechos por espectroscopía infrarroja muestran similitud en los modos de vibración así como las frecuencias a las que se detectan de las manganitas hexagonales, en el caso de las manganitas de neodimio se conservan ciertos modos de vibración. Las muestras que contienen litio presentan datos de frecuencias más pequeños, lo cual se puede explicar si se considera el menor tamaño y peso del litio con respecto a las tierras raras Sc, Nd e Y.

La microestructura de  $\text{LnMnO}_3$  y sus soluciones sólidas muestras que son composiciones puras de las manganitas y que sus tamaños de grano oscilan entre 1-10 nm, el crecimiento del tamaño de grano se ve favorecido por la presencia de litio.

Las medidas de susceptibilidad magnética para  $\text{ScMnO}_3$  muestra además de transición antiferromagnética-paramagnética a 42 K, una debida a una reorientación de los momentos magnéticos a 20 K.

Con respecto a la susceptibilidad magnética del óxido  $\text{YMnO}_3$  y sus soluciones sólidas con litio se puede decir que existe un aumento en la susceptibilidad para la composición de  $\text{Y}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ , y también para esta muestra se registra la mayor temperatura de Neel de 46 K.

Una de las transiciones magnéticas que se observan de los gráficos de susceptibilidad magnética de las manganitas de neodimio a 13-15 K se puede atribuir a un orden de la subred de  $\text{Nd}^{3+}$ . La transición observada a 27 K se atribuye a una polarización de los momentos del manganeso y la última transición que se observa entre 70-85 K se explica para el cambio de antiferromagnetismo-paramagnetismo.

En las curvas de histéresis de las manganitas  $\text{LnMnO}_3$  no se presenta un valor constante que pueda atribuirse a la magnetización de saturación, lo cual se explica por el ordenamiento en una red triangular de los momentos magnéticos del manganeso.

El campo coercitivo registrado por las medidas en los ciclos de histéresis para las manganitas sintetizadas, aumenta con la presencia de litio en cada una de las soluciones sólidas, tanto en aquellas hexagonales como en la ortorrómbica. Este comportamiento hace que estos compuestos sean magnéticamente mas duros y con mayor posibilidad de aplicaciones tecnológicas.

Como conclusión final mencionaré la necesidad de realizar otros estudios magnéticos para caracterizar mejor las manganitas expuestas en esta tesis experimental. Por los resultados mostrados aquí y de la revisión bibliográfica se destaca que son materiales de gran interés tecnológico, por lo que fue muy interesante hacer estas contribuciones.

**REFERENCIAS.**

- (1) C.T. Horovitz, K.A. Gschneidner, G.A. Melson, D.H. Melson, D.H. Youngblood, H.H. Schock. "*Scandium Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology*". Academic Press. (1991).
- (2) N. N. Greenwood, and A. Earnshaw, "*Chemistry of the Elements*". Pergamon Press. 2a. Edition.
- (3) D.M Adams. "*Inorganic Solids: An Introduction to Concepts in Solid-state Structural Chemistry*". John Wiley and Sons. 1974.
- (4) A.F. Wells. "*Structural Inorganic Chemistry*". Clarendon Press. Oxford. 1975.
- (5) E. Dagotto. "*Nanoscale Phase Separations and Colossal Magnetoresistance: The Physics of manganites and related compounds*". Ed. Springer. Alemania. 2003.
- (6) C.N.R. Rao, B. Raveau. "*Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related properties of Manganese Oxides*". World Scientific. (1998).
- (7) R.V. Helmoñt, J.Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. 71. 2331. (1993).
- (8) H. L. Ju, C.Kwon. Q. Li, R.L. Greene, and T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. 65. 2108. (1994).
- (9) S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh and L.H. Chen. Science. 264. 413. (1994).
- (10) S.Sundar, N.Y.vasantacharya, M.S. Hegde, K.M. Satyalakshmi, S. Subramanyam and V. Prasad. J.appli.Phys.76. 3923. (1994)
- (11) M. Sahana, R.N. Singh, C. Shivakumara, N.Y. Vasanthacharya, M.S. Hegde, S.v. Subramayam. Appl. Phys. Lett. 70.2909. (2000).
- (12) Ng-Lee, F.Lloret, A.Segura, J. Mater. Chem. 7. 1905. (2000).

- (13) N. Abdelmoula, E. Dhahri, M. Fourati, L. Reversat. *J. Alloys and Compds.* (2003). En prensa.
- (14) C. Zhong, J. Fang. *Solid State Comm.* 128. 449-453. (2003).
- (15) H.W.Xu, J. Iwasaki, T. Shimizu, H.Satoh, N.Kamegashira. *J. Alloys and Compds.* 221. 274-279. (1995).
- (16) NIST/FIZ Findit Searches Inorganic Crystal Structure Database. 2002.
- (17) A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M.T. Casáis, J.L. Martinez, M.T. Fernandez –Diaz. *Phys. Rev.B.* 62. 14. 9498-9510. (2000).
- (18) H.L. Yakel, W. Koehler. *Act. Cryst.* 16. 957. (1963).
- (19) A. Munoz, J.A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M.T. Casáis, J.L. Martinez, M. T. Fernandez –Diaz. *J. Physics Condensed Matter.* 14. 3285-3294. (2002).
- (20) O. Agüero, A. G. Leyva, P. König, D. Vega, G. Polla, H. Aliaga, M.T. Causa. *Physica B.* 320. 47-50. (2002).
- (21) S.H. Kim, S.H. Lee, T.H. Kim, T. Zyung, Y.H. Jeong, M.S. Jang. *Cryst Res. Tech.*35. 19-27. (2000).
- (22) Z.J. Huang, Y. Cao, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, C.W. Chu. *Phys. Rev. B.* 56.5. 2626-2626. (1997).
- (23) T. Mori, N. Kamegashira, K. Aoki, T. Shishido, T. Fukuda. *Mater. Lett.* 54. 238-243. (2002).
- (24) A.A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, V.D. Travkin, A.M. Balbashov. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 226-230. 1139-1141. (2001).
- (25) S. Jandl, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, A.M. Balbashov. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 264. 36-43. (2003).
- (26) L.C. Pathak, T.B. Singh, S. Das, A.K. Verma, P. Ramachandrarao. *Mater. Lett.* 57. 380-385. (2002).

- (27) D.G. Lamas, A. Caneiro, D.Niebieskikwiat, R.D. Sánchez, D. García, B. Alascio. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 241. 207-213. (2002).
- (28) A.R. West. *"Solid State Chemistry and Its applications"*. Ed. John Wiley and Sons. U.K. 1984.
- (29) M.A. Castellanos. Cuadernos de Posgrado. 29. Fac Química. UNAM. 21-43. (1990).
- (30) *Powder Diffraction File. (PDF). Alphabetical Indexes and Hanawalt Search Manual. Inorganic Phases. Sets 1-49. International Centre for Diffraction Data.*
- (31) X. Bokhimi. *"Sobre la investigación en el IFUNAM. Fondo de cultura económica. México"*. 1998.
- (32) F. Gao, R.A. Lewis, X.L. Wang and S.X. Dou. *Physica C.* 341-348. 2235-2236. (2000).
- (33) O. Cozar, I. Ardelean, I. Bratu, S. Simon, C. Cracium, L. David, C. Cefan. *J. Mol. Struc.* 563-564. 421-425. (2001).
- (34) S. Brunbauer, P.H. Emmett und E. Teller: *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- (35) V. Raul. *"Magnetic Ceramics"*. Cambridge University Press, 1994.
- (36) K. J. Klabunde et al., *"Nanoscale Materials in Chemistry"*. Ed. Wiley Interscience. 2001.
- (37) The Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology, September 1999, Washington, D.C.
- (38) D. J. Schiffrin. *MRS Bulletin*. December 2001.
- (39) W. Chen., J. Zhang. *Scripta Materialia*, 49. 321-325. (2003).
- (40) G. Rodriguez., D. Díaz. L. Rendón and G.O. Hernandez. *J. Phys. Chem B.* 106. 2482-2487. (2002).

- (41) C. Wang., J. Fang., J. He., W. Zhou and K. Stokes. *J. Coll. and Inter. Sci.* 260. 440-442.( 2003).
- (42) L.Sun., Z.Zhang., H.Dang. *Materials Letters.* 57. 3874-3879. (2003).
- (43) F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe. *J. Phys. Chem B.* 104. 8333. (2000).
- (44) T.Pal, T.K. Sau, N.R. Jana. *J. Colloid Interface Sci.* 202. 30. (1998).
- (45) T. Yonezawa, S.Onue, N Kimizuka. *Langmuir.* 16. 5218. (2000).
- (46) S. Kapoor. *Langmuir.* 14. 1021. (1998).
- (47) C.T. Wu, Y.Y. Hsu, B.N Lin, H.C. Ku. *Phys. B.*2004.
- (48) F. Bartolomé, J Bartolomé, J.Ocampo. *Phys B.*312-313. 769-771. (2002).
- (49) M. Biering and J.E. Greedan. *J.of Solid State Chemistry.* 143. 132-139. (1999).
- (50) J. Park, J-G. Park, G.S.Jeon, H-Y.Choi, C.Lee, W.Jo, R.Bewley, K.A.McEwen, and T.G. Perring. *Physical Review B.* 68. 104426. (2003).