



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE UNA MANGANITA DE LITIO Y TERBIO
($Tb_{1-x}Li_xMnO_3$)

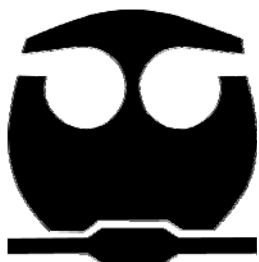
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A:

BERENICE ANDREA QUINTERO GONZÁLEZ



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente	María de las Mercedes Margarita Meijueiro Morosini
Vocal	María Elena Villafuerte Castrejon
Secretario	María Asunción Castellanos Román
1er suplente	María del Pilar Gutiérrez Amador
2do suplente	Margarita Chávez Martínez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

División de Estudios de Posgrado Departamento de Química Analítica. Laboratorio de Rayos X
Facultad de Química. UNAM

Asesor

M. en C. Maria Asunción Castellanos Román

Sustentante:

Berenice Andrea Quintero González

A

A tu inmensa misericordia, que siempre mantenías viva la flama de la esperanza en cumplir mis sueños gracias Dios mío por este momento en mi vida.

A ti madre por ser pilar e inspiración de este proyecto por darme tu luz en este arduo y sinuoso camino, ante toda adversidad, juntas sorteamos todos los obstáculos, por brindarme la mejor herencia cuyos beneficios son para siempre te dedico esta obra a la UNAM que junto con sus maestros muestran el hermoso camino hacia el conocimiento; reafirmando cada vez mi vocación; pero sobre todo a la profesora María Asunción Castellanos Román que me demostró que el verdadero profesor trasciende más allá de su trabajo en el aula, al ser el principal arquitecto de mi formación como profesionista.

A mi hija Maria Fernanda, cuya sonrisa es el abrigo de mi esperanza y a todos los integrantes de mi familia, que ocupan un lugar en mi corazón y que siempre confiaron en mí.

Al subprograma 127 “Formación básica en Investigación” de la Universidad Nacional Autónoma de México, por el apoyo económico recibido durante un año para la realización de esta tesis.

A las profesoras Mercedes Meijueiro y María Elena Villafuerte por el tiempo y dedicación empleados en la revisión de este trabajo cumpliendo el papel de sinodales.

Al Dr. Guillermo Álvarez del Instituto de Materiales, por el apoyo recibido en la realización de estudios de EPR para los productos sintetizados, y a su ejemplo como profesionista por su dedicación y amor por la Física.

Al Dr Alejandro Herrera, Dr. Isrrael Betancour, y a M. en C. Cecilia Salcedo, ya que sin su colaboración no hubiera sido posible el desarrollo de este trabajo.

A mis amigos Efraín, Berenice, Diana, Marlene, Jesús, Ángel, Alejandro gracias por su amistad, apoyo, y consejos y por que los amigos son para siempre....

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	4
1.1 MANGANITAS	6
1.1.1 ¿Qué es una manganita?.....	6
1.1.2 <i>Características</i>	6
1.1.2. a Estructura cristalina	7
1.1.2. b Estructura electrónica	10
1.1.3 Ordenamiento magnético.....	13
1.2 QUÍMICA DE ELEMENTOS: TERBIO, LITIO Y MANGANESO	17
1.2.1 Terbio	17
1.2.2 Litio.....	18
1.2.3 Manganeso	19
1.3 REACTIVOS	20
1.3.1 Óxido de Terbio	20
1.3.2 Carbonato de Manganeso	21
1.3.3 Carbonato de Litio	22
1.4 MANGANITAS DE TIERRAS RARAS	22
1.4.1 $TbMnO_3$	23
1.4.1. a Descripción bibliográfica.....	23
1.4.1. b Estructura cristalina	24
1.4.1. c Estructura magnética	27
1.4.1. d Efecto del dopaje en $TbMnO_3$	27
1.5 SOLUCIÓN SÓLIDA	29
1.6 MÉTODO DE SÍNTESIS	30
1.6.1 Método cerámico. Reacción en estado sólido	30
1.7. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	30
1.7.1 Difracción de rayos X: Método de polvos	31
1.7.1. a ¿Qué es la difracción de Rayos X?	34
1.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)	34
1.9 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	34
2.0 MEDICIONES MAGNÉTICAS	38

CAPÍTULO 2

2.1 REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO	40
2.2 SÍNTESIS POR EL MÉTODO CERÁMICO	42
2.2.1 Síntesis de $TbMnO_3$	43
2.2.2 Síntesis de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$	44
2.3 DETERMINACIÓN DE DENSIDAD. MÉTODO PICNOMÉTRICO	45

2.4	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)..	49
2.5	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	50
2.6	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE	50

CAPÍTULO 3

3.1	ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (METODO DE POLVOS)	52
3.2	LEY DE VEGARD	52
3.3	DETERMINACIÓN DE DENSIDAD.	66
3.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO IR	68
3.5	RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA, RPE	74
3.6	MEDICIONES MAGNÉTICAS	84
3.7	ANÁLISIS DE RESULTADOS	89
	CONCLUSIONES	90
	GLOSARIO	92
	BIBLIOGRAFÍA	94

INTRODUCCIÓN

Las manganitas de tierras raras han atraído mucho la atención debido a su complejidad en tanto a su estructura, propiedades magnéticas y de transporte.

El TbMnO_3 , óxido de manganeso y terbio, recientemente investigado es considerado material multiferroico, posee propiedades magnéticas y ferroeléctricas muy interesantes, y recientemente se encontraron en él efectos tales como magnetorresistencia colosal, ordenamiento de carga y de orbital Kimura [40].

Se sabe que la sustitución parcial de las tierras raras por cationes divalentes afecta a muchos de sus parámetros trayendo como consecuencia cambios estructurales y por tanto cambios significativos en sus propiedades. La sustitución monovalente ha sido poco estudiada, ya que solamente se ha realizado la sustitución por Na^+ en el sistema $\text{Tb}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ para $x=0, 0.15$, T. S. Chan [2].

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación se realizó el estudio de una manganita de litio y terbio de fórmula general $\text{Tb}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$, se propone que al ser el ión Li^+ de menor tamaño que el ión Tb^{3+} y utilizar un ión monovalente en vez de un ión divalente como dopante, se acortarán las distancias Mn-O-Mn y se favorecerá la magnetorresistencia colosal.

En este trabajo mediante experimentos, se establecieron las condiciones de síntesis para $\text{Tb}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ por el método cerámico en atmósfera de aire. Así como también se estableció la existencia y los límites de una nueva solución sólida de fórmula $\text{Tb}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$, $0 \leq x \leq 0.15$.

Los productos de síntesis fueron caracterizados cristaloquímicamente por difracción de rayos X por el método de polvos.

Se realizó resonancia paramagnética electrónica RPE, para el estudio de las propiedades magnéticas de las muestras, y curvas de histéresis, también se utilizó

Espectroscopia de infrarrojo IR, como herramienta auxiliar de caracterización, por interpretación de valores de longitud de onda asignados para las vibraciones de metal-oxígeno entre $700\text{-}350\text{cm}^{-1}$.

Se analizó la solución sólida encontrada de $\text{Tb}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$, $0 \leq x \leq 0.15$ a través del método picnométrico de medidas de densidad.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es investigar la formación de la solución sólida de fórmula $\text{Tb}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ y de ser así establecer las condiciones óptimas de síntesis por reacción química en estado sólido. Caracterizar los productos por medio de difracción de rayos X, Espectroscopia de Infrarrojo, pruebas de densidad, así como también estudiar algunas de sus propiedades magnéticas por medio de Resonancia Paramagnética Electrónica y medidas de susceptibilidad magnética por medio del Magnetómetro de Muestra Vibrante.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Manganitas

1.1.1 ¿Qué es una manganita?

Se denominan manganitas a las familias de perovskitas que contienen manganeso como principal componente. Su composición química es $A_{1-x}B_xMnO_3$; $A = La, Pr, Nd$ y $B = Sr, Ca, Ba$. Estos materiales fueron descubiertos por Jonker y Van Santen en 1950 [42], para ciertos dopajes de A y B, presentan una transición al estado ferromagnético que se acompaña por un drástico aumento de la conductividad. Esta transición desde un aislante a un estado metálico magnético es una de las principales características de estos materiales. En 1951, Zener [2] explicó esta correlación entre magnetismo y transporte introduciendo un nuevo concepto, denominado “doble intercambio”. Las manganitas volvieron a llamar la atención en 1994, cuando se observó que presentan magnetorresistencia colosal [3], la magnetorresistencia (MR) es el cambio en la resistencia eléctrica de un material bajo la aplicación de un campo magnético, en la tabla 1.1, se presenta el cambio de la resistencia eléctrica en los diferentes tipos de MR, Magnetorresistencia Gigante (Giant Magnetoresistance, GMR) y Magnetorresistencia Colosal (Colossal magnetoresistance, CMR) [4].

Tabla 1.1

Tipo de magnetorresistencia	% del aumento en resistencia
MR	1
GMR	200
CMR	100,000

1.1.2 Características

Las características físicas importantes en las manganitas que presentan CMR son las siguientes:

- Estructura cristalina
- Estructura electrónica
- Interacción de intercambio

1.1.2.a *Estructura cristalina*

Los materiales pueden clasificarse en diversas categorías dependiendo de sus orígenes, usos o morfologías. Sin embargo, el número de propiedades, aplicaciones y combinaciones de ellas hacen aún más limitadas estas clasificaciones. Un grupo interesante y versátil dentro de esta inmensidad de materiales es el grupo de las Perovskitas, cuya fórmula general es ABO_3 , donde A es un metal alcalinotérreo o una tierra rara y B es un metal de transición (frecuentemente Mn o Co) se distinguen de otros óxidos debido a la gran variedad de sustituciones que puede aceptar su estructura cristalina.

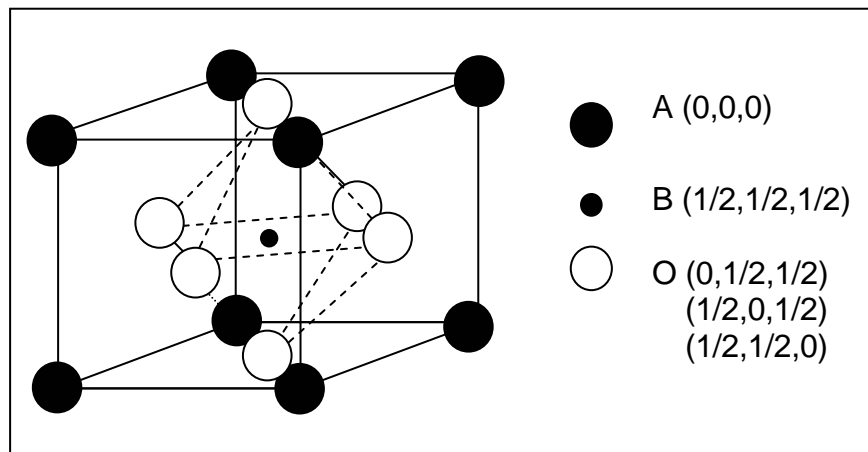


Fig. 1. Estructura cúbica ideal de las perovskitas, ABO_3 .

La figura 1 muestra la estructura ideal (grupo espacial $Pm\ 3m$, N° 221) [5] de un óxido con estructura de perovskita.

En esta representación, el catión B ocupa la posición central del cubo, los cationes A los vértices y los oxígenos las posiciones al centro de las caras. En esta estructura los cationes B se encuentran rodeados de seis aniones oxígeno, formando octaedros regulares BO_6 , de tal forma que el ángulo de enlace B–O–B es de 180° . Una característica interesante de esta estructura es permanecer estable aun cuando todos los cationes de la posición A sean eliminados y se llegue a una

Se dice que la representación anterior es una estructura ideal, debido a que los compuestos ABO_3 sufren transiciones estructurales que reducen su simetría por debajo de una cierta temperatura crítica como son:

- Desplazamientos de los cationes de su posición de equilibrio
- Distorsión de los octaedros BO_6 debido, por ejemplo, a la presencia de un ion Jahn-Teller.
- Giro cooperativo de los octaedros BO_6 debido a un tamaño demasiado pequeño del catión A.

Un requisito indispensable para que se pueda formar la estructura de perovskita es que el catión B pueda soportar una coordinación octaédrica y el catión A una coordinación dodecaédrica. En un óxido, este requisito establece límites inferiores para el radio de los cationes A y B (0.90Å y 0.51Å , respectivamente). Si $r_B < 0.51\text{Å}$, la distancia B-O no alcanza su valor óptimo en una coordinación menor.

Por otra parte, en el caso de $r_A < 0.90\text{Å}$, este catión no puede acomodar 12 vecinos y aparece una estructura competitiva en la que tanto el catión A como el B presentan coordinación 6, Goldschmidt [6] caracterizó los límites de tolerancia de la estructura al tamaño de los cationes a través de la siguiente expresión:

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

Ec. 1.1

Donde t es el “factor de tolerancia”, y r_A , r_B y r_O son los radios de los respectivos iones. La estructura cúbica ideal presenta un valor de $t=1$, aunque la estructura de perovskita está presente como tal dentro del intervalo $0.75 < t < 1$, un

valor del factor de tolerancia menor que 1 produce una compresión de los enlaces B-O, a la vez que los enlaces A-O se alargan.

La estructura puede aliviar esa tensión a través de un giro cooperativo de los octaedros MnO_6 . Según el eje de la celda cúbica primitiva alrededor del cual se produce el giro de los octaedros resulta un determinado grupo espacial de simetría:

- i) $0.9 < t < 1$: el giro de los octaedros se produce alrededor del eje cúbico [111] dando lugar a la aparición de la estructura romboédrica $R3c$, característica de $LaAlO_3$. Es el caso del compuesto $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$. En este caso también se produce la reducción del ángulo de enlace B-O-B, que pasa de 180° a $(180^\circ - \emptyset)$. El valor de \emptyset se incrementa a medida que el factor de tolerancia se va haciendo más pequeño.
- ii) $0.75 < t < 0.9$: el giro cooperativo de los octaedros tiene lugar alrededor del eje cúbico [110], lo que optimiza las distancias de enlace A-O, reduce el ángulo de enlace B-O-B y produce un alargamiento de la celda unidad. Esto da lugar a una distorsión ortorrómbica de la estructura y a la aparición del grupo espacial de simetría $Pbnm$ o su equivalente $Pnmb$, característico del compuesto $GdFeO_3$. Es el caso del compuesto $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$. Además el giro de los octaedros produce una reducción en la coordinación del catión A, que pasa de NC 12 a NC 9 [7]. En el caso de las manganitas, la presencia del ion Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) en la posición B, estabiliza una distorsión de tipo Jahn-Teller [8] superpuesta a la distorsión ortorrómbica.

Cuando no existe perturbación posible que elimine la degeneración orbital del estado fundamental de un ion, se producirá una distorsión espontánea que reduce la simetría local por debajo de una determinada temperatura crítica (distorsión Jahn-Teller). Cuando todos los cationes B son similares (en el caso de $LaMnO_3$) aparecen distorsiones cooperativas ya que la energía neta ganada por cada ion compensa el trabajo realizado en contra de la energía elástica del cristal.

La verdadera celda ortorrómbica se designa normalmente como O-Ortorrómbica para diferenciarla de la O'-Ortorrómbica, resultado de la superposición de esa distorsión Jahn-Teller al giro de los octaedros.

Esta distorsión tiene una importancia fundamental en el signo de la interacción magnética de superintercambio y es la responsable de que LaMnO_3 presente una estructura antiferromagnética tipo A (acoplamiento ferromagnético de cada capa y antiferromagnético entre capas).

Cuando el ión B es un metal de transición, existe otra forma posible de aliviar la tensión interna presente, cuando $t < 1$. Esto se consigue con una oxidación de la subred MnO_3 , lo que elimina electrones antienlazantes y reduce la distancia de equilibrio B-O. Esta es la razón por la cual el LaMnO_3 estequiométrico solo se obtiene a 1200°C . Como el exceso de oxígeno no se puede acomodar en posiciones intersticiales, la oxidación produce vacancias catiónicas, dando lugar a la estructura $\text{La}_{1-\epsilon}\text{Mn}_{1-\epsilon}\text{O}_3$ con $\epsilon = \delta / (3 + \delta)$.

También se puede dar el caso de que $t > 1$. Esta situación alarga los enlaces B-O y comprime los A-O y normalmente suele dar como resultado la estabilización de una estructura de simetría hexagonal. Al contrario que el caso anterior, el caso favorece la reducción de la subred MnO_3 .

1.1.2.b ***Estructura Electrónica***

Efecto Jahn-teller se da en sistemas en los que hay varios niveles de energía degenerados y no igualmente ocupados, predice que el sistema experimentará una distorsión, de forma que algunos de estos niveles se estabilizaran y otros se desestabilizaran. Este efecto se da en compuestos que involucran iones que tienen orbitales con un número impar de electrones por ejemplo el ion Mn^{3+} , que es de alto espín.

La configuración electrónica del manganeso está formada por orbitales d incompletos $[\text{Ar}]3d^54s^2$. Así el ion Mn^{3+} tiene cuatro electrones d.

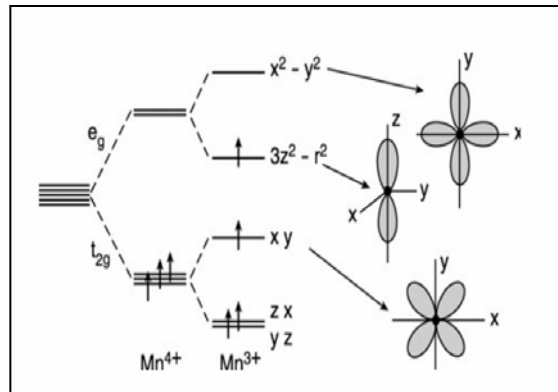


Fig. 2. Campo cristalino división de los cinco orbitales d ($3 t_{2g}$ y $2e_g$).

El orbital d del manganeso se desdobla en dos bandas: t_{2g} y e_g , el primero tiene 3 electrones, mientras que el último está separado energéticamente y está ocupado por $1e^-$, figura 2. Este último electrón tiene una función crucial en la conducción y en las propiedades magnéticas de las manganitas. En la figura 3 se muestran las figuras de los orbitales t_{2g} y e_g .

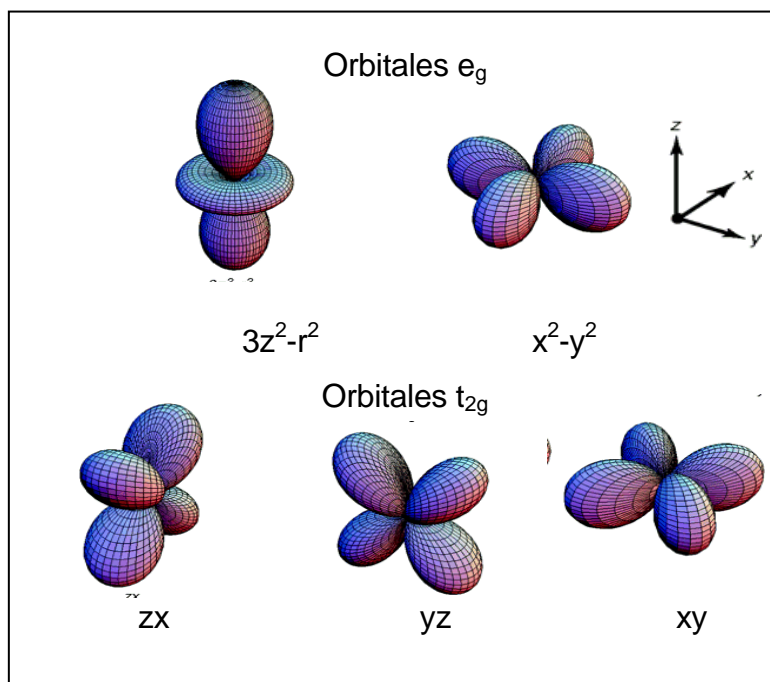


Fig. 3. Los cinco tipos de orbitales-*d* de los metales de transición.

El LaMnO_3 es un aislante y su transición a un estado metálico es inducida mediante dopaje del sitio B por un mecanismo conocido como doble intercambio, el cual se describe a continuación:

Mecanismo de Doble Intercambio (Double Exchange, DE)

La interacción DE ha sido utilizada desde los años 50 para explicar la relación encontrada entre el comportamiento metálico y el ferromagnetismo en estas manganitas, Zener [2] fue el primero en proponer un modelo para explicar la conexión entre el ordenamiento ferromagnético y el comportamiento metálico observada por Jonker y Van Santen [1] en estos compuestos.

El modelo considera la formación de clusters de dos átomos de Mn entre los que tiene lugar una transferencia real de carga según el equilibrio $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{3+}$.

La transferencia electrónica tiene lugar simultáneamente desde el Mn^{3+} al O^{2-} central y desde el O^{2-} al Mn^{4+} . Ese proceso de transferencia de carga es lo que se conoce como Doble Intercambio. Si introducimos un metal bivalente (Ca^{2+}) en el sitio de La^{3+} , se induce un cambio de valencia del Mn^{3+} a Mn^{4+} , en el cual el ion Mn^{3+} pierde el electrón e_g , que puede ser descrita como la creación de un hueco. La coexistencia de Mn^{3+} y Mn^{4+} , hace que el electrón e_g se acople entre los átomos y pueda moverse a través del enlace Mn-O-Mn, en el mecanismo de doble intercambio (ver fig. 4).

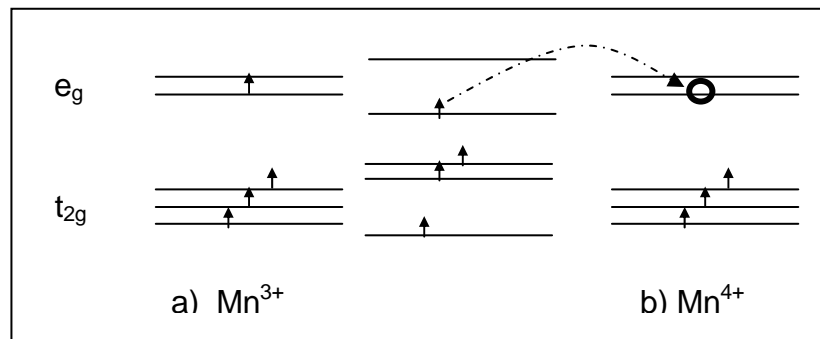


Fig. 4. (a) Estructura electrónica del Mn^{3+} en coordinación octaédrica, con y sin distorsión Jahn-Teller; **(b)** Mn^{4+} en coordinación octaédrica. La flecha representa la transferencia electrónica $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ en el modelo DE.

La Regla de Hund, estipula que en el nivel más alto, donde hay varios orbitales con la misma energía (degenerados) el alineamiento de espín de los electrones desapareados es ferromagnético, debido a que esta energía es tan fuerte que las únicas configuraciones a tener en cuenta son aquellas en las que el espín de cada portador es paralelo al espín localizado (t_{2g}^3 , $S=3/2$) del ión en el que se encuentra: la frecuencia del salto electrónico entre los dos iones Mn de ese cumulo es proporcional a la amplitud de la probabilidad de que los estados inicial y final tengan la máxima configuración de espín posible, $S=2$. Los portadores no varían la orientación de espín durante su movimiento, de forma que pueden pasar de un ión a otro vecino sólo cuando los espines iónicos globales no están antiparalelos.

El resultado es un estado fundamental de baja energía que favorece las configuraciones ferromagnéticas. Unos años más tarde Goodenough demostró que el FM de Zener es posible por un ordenamiento de orbital dinámico de corto alcance en los iones Mn^{3+} [9].

1.1.3 ***Ordenamiento magnético***

Los tipos de ordenamientos magnéticos importantes en estas manganitas que presentan CMR son los siguientes:

- Ordenamiento de carga
- Ordenamiento de orbital
- Ordenamiento de espín

- **Ordenamiento de carga**

El estudio de CMR en manganitas de tierras raras tipo perovskita se presenta debido a un ordenamiento de carga.

Es interesante debido al resultado de la localización de las cargas por lo que éstas son asociadas con el comportamiento de aislante y antiferromagnetismo (o paramagnetismo).

El doble intercambio da origen a la metalicidad junto con el ferromagnetismo.

Por lo tanto existe una competencia entre la conducta ferromagnética, metálica y el efecto Jahn-Teller cooperativo con el ordenamiento de carga.

- **Ordenamiento de orbital**

Ordenamiento de orbital da origen a la anisotropía de interacción de transferencia del electrón.

Esto favorece o desfavorece a la interacción de doble intercambio o interacción de súper-intercambio en un orbital dependiendo de la dirección.

Por lo que da un complejo estado acoplado de orbital de espín. El ordenamiento de orbital es acoplado por la distorsión de Jahn-Teller.

Los diferentes tipos de ordenamiento de espín ocurren en óxidos de manganeso tipo perovskita que se muestran a continuación en la figura 5.

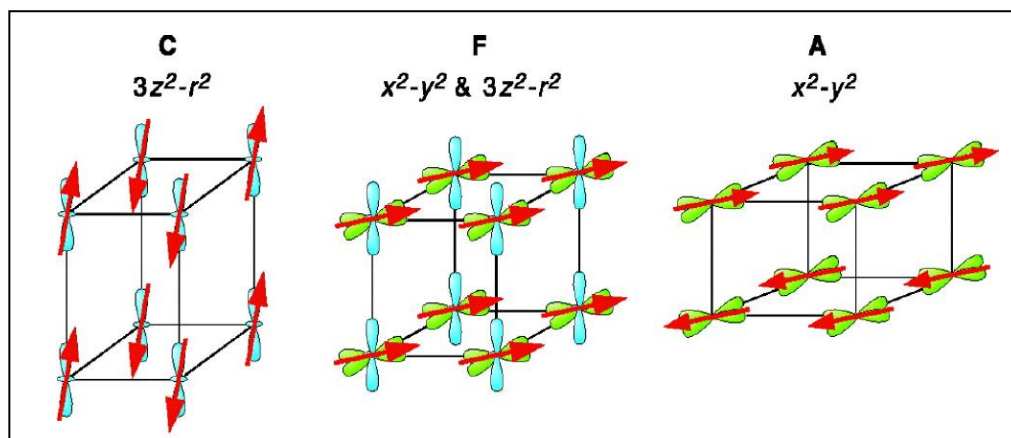


Fig. 5. Tipo de ordenamiento de espín

- **Ordenamiento de espín**

Las interacciones con átomos vecinos hacen alinear los espines de los electrones de una manera particular.

Ferromagnetismo. Cuando los espines están ordenados paralelamente unos con otros.

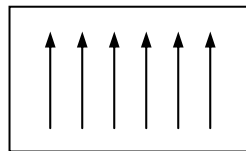


Fig. 6. Ferromagnetismo simple

Antiferromagnetismo. Resulta cuando los espines se disponen antiparalelamente unos con otros. Hay tres tipos particulares, fig. 7, de ordenamiento antiferromagnético en óxidos tipo perovskita:

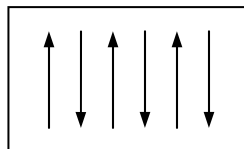


Fig. 7. Antiferromagnetismo simple

Tipo A: Acoplamiento ferromagnético de intra capa al mismo tiempo acoplamiento antiferromagnético inter capas.

Tipo C: Acoplamiento antiferromagnético intra-capas al mismo tiempo acoplamiento ferromagnético inter-capas.

Tipo G: Acoplamiento antiferromagnético intra-capas e inter-capas a la vez.

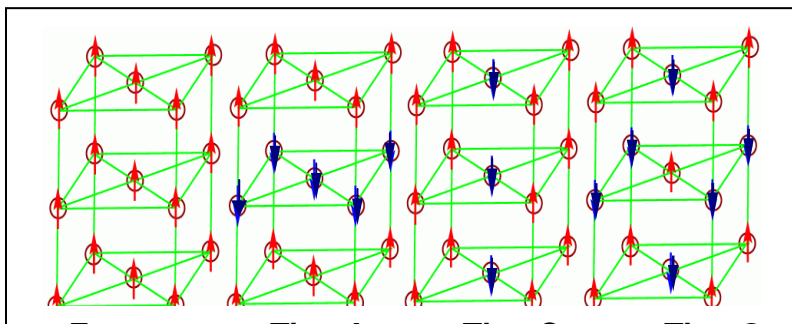


Fig. 8. Diferentes tipos de ordenamiento antiferromagnético.

Los espines de un mismo plano [111] son paralelos, pero los de los planos [111] adyacentes son antiparalelos. Por eso el MnO, tal como se indica en la Fig. 9, es antiferromagnético.

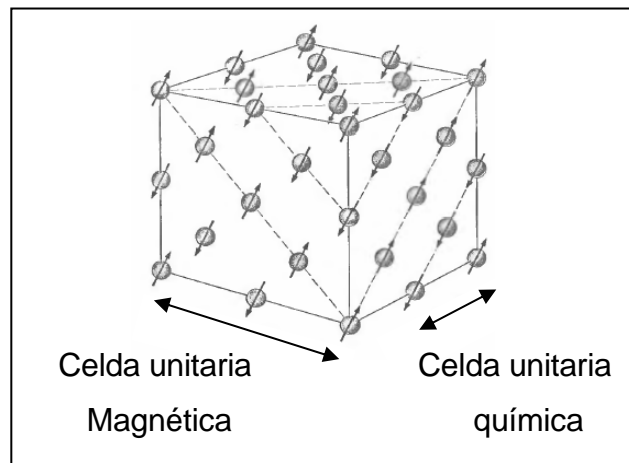


Fig. 9. Arreglo del ordenamiento de espín de los iones Mn^{2+} en el óxido de manganeso MnO. Los iones O^{2-} no se muestran.

Referencia general [10]

1.2 Química de elementos: Terbio, Litio, Manganeso

1.2.1 *Terbio, Tb*

El terbio, fue descubierto por Mosander in 1843. Es miembro del grupo de elementos de los lantánidos o “tierras raras”. Se encuentra en la monacita, cerita, gadolinita, y otros minerales junto con otras tierras raras. El terbio se oxida fácilmente en aire, es un metal gris-plateado, maleable, dúctil, y bastante blando.

El óxido Tb_2O_3 es un sólido blanco. El óxido no estequiométrico, de composición aproximada, Tb_4O_7 , para esta fórmula Tb^{3+} y Tb^{4+} están presentes en cantidades iguales; es un sólido de color negro castaño o chocolate. Se disuelve en ácido concentrado caliente, pierde oxígeno cuando se calienta [12].

El óxido tiene una aplicación potencial como activador para el fósforo verde, usado en tubos de color para televisiones. También puede ser utilizado junto con ZrO_2 , como un estabilizador de los cristales en celdas de combustible que operan a altas temperaturas. El precio del elemento esta alrededor de \$40/g USA, con 99.9% de pureza.

En la tabla 1.2 se presenta el radio iónico según el número de coordinación del terbio y en la tabla 1.3 algunas de las propiedades físicas.

Tabla 1.2. Radios iónicos del Terbio, según el número de coordinación [14].

<u>Ion</u>	<u>Carga</u>	<u>Coordinación</u>	<u>Radio iónico (Å)</u>
Tb	3	VI	0.923
		VII	0.98
		VIII	1.04
		IX	1.095
	4	VI	0.76
		VIII	0.88

Tabla 1.3. Propiedades físicas del Terbio [13].

Nombre	Terbio
Número atómico	65
Valencia	3,4
Estado de oxidación	+3
Electronegatividad	1,2
Radio covalente (Å)	1,59
Radio iónico (Å)	1,0
Radio atómico (Å)	1,77
Configuración electrónica	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Primera energía de ionización (KJmol ⁻¹)	569
Masa atómica (g/mol)	158,92534
Densidad (25°C) (g/ml)	8,229
Punto de ebullición (°C)	3230
Punto de fusión (°C)	1365

1.2.2 *Litio, Li*

Fue descubierto por Arfvedson en 1817, es el más ligero de todos los metales, su densidad es casi la mitad de la del agua, no se encuentra libre en la naturaleza, sino combinado en cantidades pequeñas en casi todas las rocas ígneas y en el agua de manantial. El litio es de apariencia plateado, muy parecido a Na y K. Reacciona con el agua, pero no tan vigorosamente como el sodio.

El litio presenta un comportamiento “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 radio iónico se muestra en la tabla 1.4, dependiendo su número de coordinación. 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. El precio del elemento está alrededor de \$36.3/kg (USA).

Tabla 1.4. Radios iónicos del Litio, según la carga y el número de coordinación [14].

<u>Ion</u>	<u>Carga</u>	<u>Coordinación</u>	<u>Radio iónico (Å)</u>
		IV	0.59
Li	1	VI	0.76
		VIII	0.92

Tabla 1.5. Propiedades físicas del Litio [13].

Nombre	Litio
Número atómico	3
Estado de oxidación	+1
Electronegatividad	1.0
Radio atómico (pm)	152
Radio iónico(N.C.6) (Å)	0.76
Configuración electrónica	[He]2s ¹
Primer Energía de ionización (KJmol ⁻¹)	520.2
Masa atómica (g/mol)	6.941(2)
Densidad (20°C)(g/ml)	0.534
Punto de ebullición (°C)	1342
Punto de fusión (°C)	180

1.2.3 **Manganeso, Mn**

El manganeso metálico fue aislado en 1774, en sus propiedades físicas y químicas, el manganeso se parece en cierta medida al hierro. El manganeso, es más duro, pero menos refractario ya que funde a 1247°C. A temperatura ambiente no es particularmente reactivo frente a los no metales, sin embargo, a temperaturas elevadas reacciona vigorosamente con muchos de ellos.

El ion Mn^{3+} se oxida fácilmente en solución acuosa, con una tendencia marcada a formar Mn^{4+} . Todos los complejos de Mn^{3+} son octaédricos y la mayoría son de alto espín con momentos magnéticos cercanos a 4.90MB, valor esperado para 4 electrones desapareados. En la tabla 1.6, se resumen algunas de sus propiedades químicas.

Tabla 1.6. Propiedades físicas del Manganese [13]

Nombre	Manganese
Número atómico	25
Valencia	1,2,3,4,5,7
Estado de oxidación	+3
Electronegatividad	1.55
Radio covalente (pm)	139
Radio atómico (pm)	127
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁵ 4s ²
Masa atómica (g/mol)	54.938049(9)
Densidad (g/ml)	7.43
Punto de ebullición (°C)	2060
Punto de fusión (°C)	1244

Tabla 1.7. Radios iónicos del Mn, según el número de coordinación [14].

Ion	Carga	Coordinación	Radio iónico (Å)
Mn	3	V	0.58
		VI	0.645
	4	IV	0.39
		VI	0.53

1.3 Reactivos

1.3.1 Óxido de Terbio ($TbO_{1.81}$)

Peso molecular 187.88, $D_x=8.449$, Sistema Cúbico $a=5.286 \text{ \AA}$. Grupo espacial Fm3m (225). PDF 75-0275 [15a]

El reactivo comercial marca Johnson Mathews está etiquetado como Tb_4O_7 sin embargo al caracterizarlo por (DRX) se descubrió que es $TbO_{1.81}$.

1.3.2 **Carbonato de Manganeso ($MnCO_3$).**

Peso molecular 114.95. C 10.45%, Mn 47.79%, O 41.76%. $MnCO_3$. (Normalmente contiene un poco de H_2O). Se deshidrata por calentamiento de 100-200°C. Se encuentra en la naturaleza como mineral, rodocrosita. $D=3.1g/cm^3$. Insoluble en agua o alcohol. Soluble en ácido diluido. El $MnCO_3$ es antiferromagnético [20].

Recién preparado es un polvo rosa muy pálido, y oscurece en presencia de luz y aire debido a la oxidación. El carbonato se descompone en calentamiento para dar óxidos de manganeso, los estados de oxidación de estos óxidos dependen de cómo se llevó a cabo la descomposición si fue en presencia o ausencia de oxígeno. *Mantenerse siempre cerrado.*

PDF 44-1472. Sistema Romboedral $a=4.7901 \text{ \AA}$, $b=15.6940 \text{ \AA}$. Grupo espacial R3c (167). $D_x= 3.672g/cm^3$.

1.3.3 **Carbonato de Litio (Li_2CO_3)**

Peso molecular 73.89 g/mol. C 16.25%, Li 18.79%, O 64.96%. Polvo blanco alcalino, muy soluble en agua, soluble en ácidos diluidos, prácticamente insoluble en alcohol. $D=2.11 g/cm^3$. Punto de fusión 720°C [12].

PDF 22-1141. Sistema monoclinico, $a=8.359 \text{ \AA}$, $b=4.9767 \text{ \AA}$, $c=6.194 \text{ \AA}$, $\beta=114^\circ 43'$. Grupo espacial C2/c (15). $D_x= 2.09 g/cm^3$.

1.4 Manganitas de tierras raras

Las propiedades de magnetotransporte de las manganitas, se sabe que dependen de algunos factores, como son la presión externa, campo magnético, temperatura, estructura y composición química, recientemente se encontró que también dependían del dopaje, el estado de oxidación del manganeso, la naturaleza y densidad de los defectos estructurales, por lo que durante el desarrollo de este trabajo se describirán algunas de estas propiedades con más detalle.

Las manganitas de tierras raras RMnO_3 , (R= La-Du) pueden ser divididas estructuralmente dentro de dos grupos, 1) manganitas con radio iónico grande (^{57}La , ^{58}Ce , ^{59}Pr , ^{60}Nd , ^{61}Pm , ^{62}Sm , ^{63}Eu , ^{64}Gd , ^{65}Tb , ^{66}Dy), por lo que tienden a cristalizar en una estructura ortorrómbica distorsionada tipo perovskita [16], en estos compuestos los Mn están coordinados octaédricamente por O, mientras que las manganitas con radio pequeño (^{67}Ho , ^{68}Er , ^{69}Tm , ^{70}Lu) cristalizan en una fase hexagonal [18], donde los iones Mn son coordinados por una bipirámide trigonal de O.

El Tb con número atómico 65, el cual es el elemento principal de este trabajo pertenece al grupo de las manganitas con radio iónico grande, por ello tiende a cristalizar en una estructura ortorrómbica distorsionada tipo perovskita como se describe a continuación.

TbMnO₃

1.4.1.a Descripción bibliográfica

De la revisión bibliográfica realizada durante el desarrollo de este trabajo de investigación para TbMnO₃, se sabe que:

- Cristaliza en una fase ortorrómbica, sus parámetros de red son $a=5.297$ Å, $b=5.831$ Å, $c=7.403$ Å. Con Grupo Espacial Pbnm (Nº 62) [21] (PDF 72-0379).
- Presenta un ordenamiento antiferromagnético a $T_N \sim 43$ K debido al ordenamiento magnético sinusoidal de Mn⁺³.
- Presenta un ordenamiento magnético de Tb⁺³ a $T \sim 7$ K.
- El TbMnO₃ presenta un orden de estado complejo, con estructura magnética incommensurable y longitudinalmente modulada, que es asociada a una modulación de red que aparece entre la temperatura de Néel ($T_N=42$ K) y a $T=28$ K. un ordenamiento ferromagnético.
- Exhibe una polarización espontánea a $T=28$ K.

Rutas de síntesis de TbMnO₃.

En la bibliografía solo se encontraron 3 citas en donde la síntesis se lleva a cabo por reacción química en estado sólido o método cerámico en atmósfera de aire:

- a) Mezcla de Tb₄O₇ y MnO₂, se elabora una pastilla, temperatura de síntesis 1200°C por 12 horas, con una rampa de calentamiento lenta [22].
- b) Mezcla de Tb₄O₇ y MnCO₃ a 1450°C por 24h. [23]
- c) Tb₄O₇ y MnO₂ mezclados y calcinados a 1200-1300°C por 10 h. varias veces, posteriormente se hace una pastilla temperatura de síntesis 1500°C por 10 h. [24].

1.4.1.b Estructura cristalina

Diversas representaciones de la estructura de $TbMnO_3$:

Previamente para analizar la estructura, se introduce una serie de información estructural de partida. En la tabla 1.8, podemos ver algunos de los datos cristalográficos.

<u>$TbMnO_3$</u>	
Color	Café oscuro
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	Pbnm (No. 62)
Z	4
Parámetros de red	
a	5.297 Å
b	5.831 Å
c	7.403 Å
Volumen Å ³	228.83
Densidad calculada (g/cm ³)	7.607

Tabla 1.8.Datos cristalográficos [21].

El modelo que considera la manera más eficiente de empaquetar esferas en tres dimensiones es el de empaquetamiento compacto, para construirlo se consideró el valor del radio iónico según el número de coordinación para cada elemento en la estructura, el cual se registra en la siguiente tabla.

Átomo	Tb ³⁺ (Å) N.C.6	Mn ³⁺ (Å) N.C.6	O ²⁻ (Å)
Radio iónico	0.923	0.58	1.38

Tabla 1.9. Radios iónicos Shannon [14].

Los parámetros estructurales de este compuesto, se registran en la tabla 1.10.

Tabla 1.10. Parámetros estructurales de TbMnO₃ ortorrómbico [25].

<u>ÁTOMO</u>	<u>POSICIÓN</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>
Tb	4c	0.979	0.084	1/4
O(1)	4c	0.107	0.469	1/4
Mn	4b	1/2	0	0
O(2)	8d	0.699	0.320	0.052

La estructura cristalina del TbMnO₃ se determinó por primera vez en 1968 por difracción de rayos X, sin embargo, se ha refinado esta estructura recientemente [25].

En la figura 11(a) se presenta el esquema de la estructura cristalina de TbMnO₃, representada por el modelo de empaquetamiento compacto, en esta representación podemos distinguir las posiciones de los diferentes tipos de átomos de acuerdo a sus posiciones en esta estructura. El empaquetamiento se realiza por los iones oxígeno, por este modelo se visualiza claramente el tamaño de los diferentes iones y su ubicación dentro de la estructura.

La estructura cristalina de TbMnO₃ representada por poliedros, como se puede ver en la figura 11(b), está formada por octaedros MnO₆, muy distorsionados, en la que cada octaedro [MnO₆] comparte los vértices con otros seis [MnO₆] vecinos, en la figura 11(c), los octaedros [MnO₆] crean cadenas en zigzag, a lo largo del eje c. Las cadenas unidas entre si originan túneles a lo largo de los ejes a y b, dentro de los cuales se encuentran los iones Tb³⁺, ver figura 11(d).

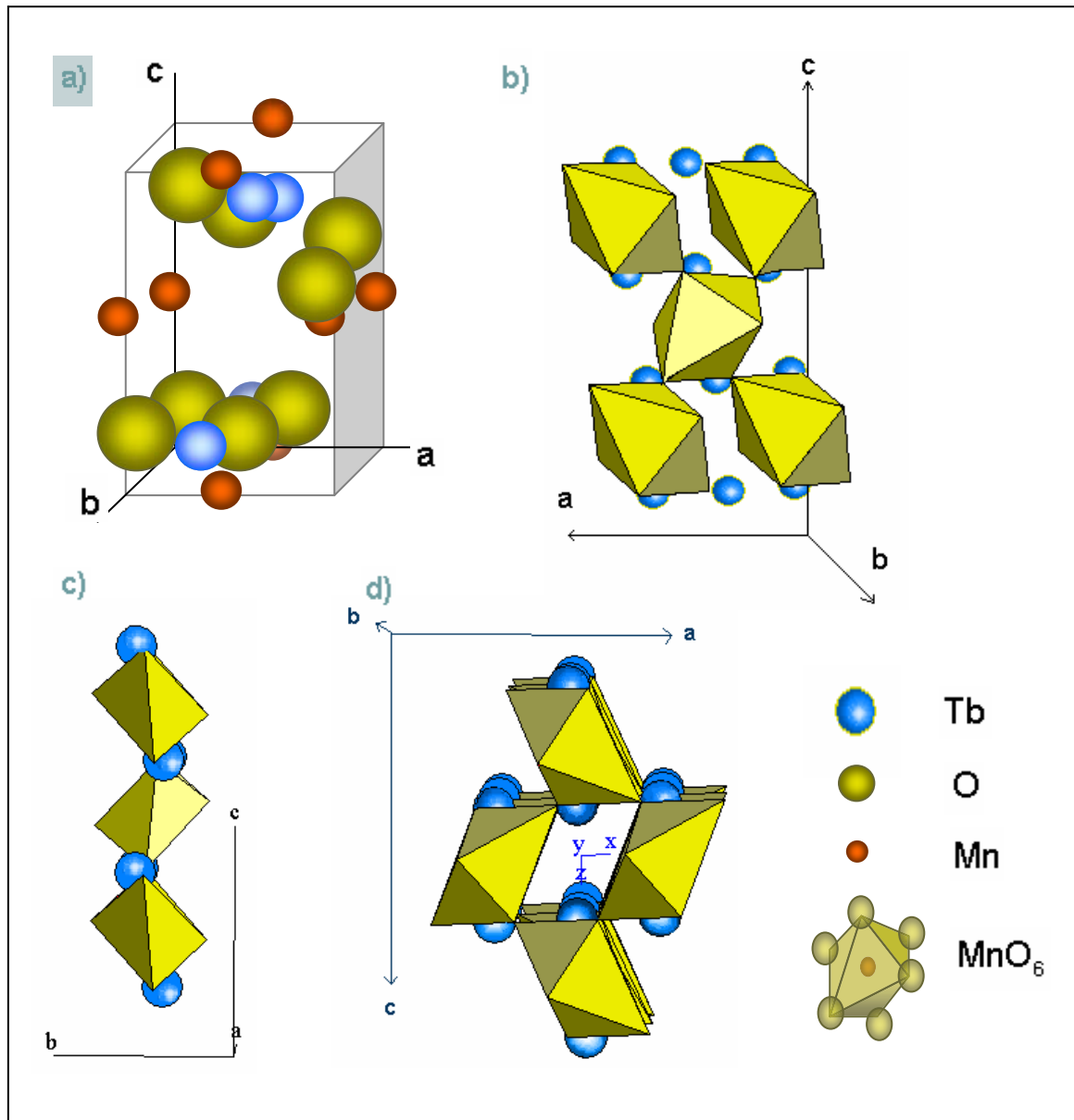


Fig. 11. a) Estructura cristalina de TbMnO₃, representado por el modelo de empaquetamiento compacto, b) Estructura de TbMnO₃, representada en poliedros de coordinación, c) cadena en zigzag, a lo largo del eje c, d) proyección en el plano ac.

1.4.1.c. Representación de la estructura magnética de TbMnO₃

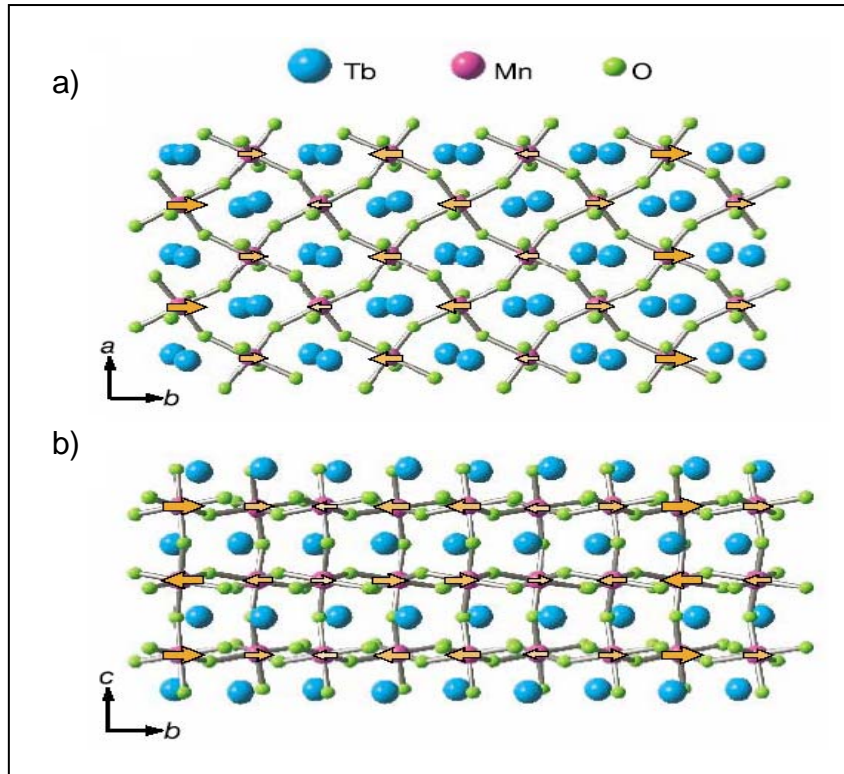


Fig 12. Estructura magnética del TbMnO₃ a temperatura ambiente. Las flechas indican el momento magnético del ion Mn a $T < T_N$. [27] **a)** proyección del plano (a b 0) y **b)** proyección del plano (0 b c) [27].

En la fig. 12 (a),(b) se muestra el momento magnético en la estructura del TbMnO₃, con ordenamiento de espín de tipo AF sinusoidal, a lo largo del eje b, a $T_{Néel}=41K$.

1.4.1.d Efecto del dopaje en TbMnO₃.

Se realizó una extensa revisión bibliográfica en la base de datos del internacional Centre for Diffraction Data Power Diffraction File, PDF-ICPDS hasta el año 2008, en el Chemical Abstracts, y no se encontró ningún artículo relacionado con el óxido TbMnO₃ dopado con Litio. La única referencia donde se sustituye litio en una manganita, es en el caso de LaMnO₃, que al ser dopada con Li⁺, se obtiene

una transición ferromagnética a 230K que es casi igual al LaMnO_3 dopado con Ca^{2+} y una MR casi constante $\Delta\rho/\rho_0= 20\%-80\%$ con la aplicación de campos magnéticos de 1 a 13 T sobre una amplia gama de temperatura entre 230 y 4.2K [27]

Se sabe que al dopar TbMnO_3 con metales alcalinos, como el sodio aparecen nuevas propiedades de índole magnético. En el estudio realizado por Chan et. al.(2005) [28] para un material policristalino de fórmula $(\text{Tb}_{1-x}\text{Na}_x)\text{MnO}_3$ ($x=0$ y 0.15) sintetizada por reacción química en estado sólido, se observó que a $x=0.15$ se conserva la estructura y grupo espacial exhibiendo temperaturas de transición paramagnéticas a antiferromagnéticas de momentos de Tb^{3+} más altas a comparación de la sin dopar, siendo para $x=0$ y $x=0.15$ la temperatura de transición de 10 y 20 K respectivamente. Por lo que la temperatura de transición aumenta con el incremento de la concentración de Na^+ .

Fue encontrado por Yang et. al. (2006) [29] vacancias de oxígeno en $\text{Tb}_{0.85}\text{Na}_{0.15}\text{MnO}_{3-y}$ con los siguientes parámetros de red; $a=5.2974\text{\AA}$ $b= 5.7775\text{\AA}$ y $c=7.4151\text{\AA}$, los cuales son más pequeños en comparación a los reportados por Blasco et. al. [30] para una muestra policristalina de $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Como el radio iónico del Na^+ es 10% más grande que el de Tb^{3+} , la reducción de los parámetros de red en las muestras es ocasionado por pérdida de oxígeno. En el refinamiento apareció una cantidad estequiométrica de oxígeno $y\approx 0.15$, mientras que el cálculo de valencia de los iones Mn para $\text{Tb}_{0.85}\text{Na}_{0.15}\text{MnO}_{3-y}$ fue de 3+. Estos resultados indican que hay una disminución en el contenido de oxígeno como resultado del efecto de la sustitución del cation Tb^{3+} por el ion Na^+ monovalente, por lo que la disminución del volumen de la celda unitaria se debe al incremento en las vacancias de oxígeno y no a la aparición de Mn^{4+} . En este artículo se concluye que las vacancias de oxígeno en $\text{Tb}_{0.85}\text{Na}_{0.15}\text{MnO}_{3-y}$ [$y\approx 0.15$], juegan un papel importante en el control de la estructura cristalina y en sus propiedades magnéticas [29].

Para el 2007 T.S. Chan, R. S. LIU, et. al.[31] se estudia el intervalo de la solución sólida a $x=0.3$, el cual indica que el momento magnético efectivo de Mn^{3+}

decrece al incrementarse el contenido de Na, debido a la disminución de las interacciones entre las tierras raras y por lo tanto también el momento en cada celda unitaria. El volumen de la celda disminuye aprox. 2%. Pero el radio del Na^+ es mas grande (1.02 Å) que el Tb^{3+} (0.923 Å). Lo cual es resultado del incremento de vacancias de oxígeno. Estos resultados son apoyados por las técnicas de espectroscopia XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure Spectra) y técnicas analíticas de yodometría.

En resumen, la sustitución química de un ion grande como Na^+ , en el lugar de Tb^{3+} , puede disminuir el momento efectivo e inducir una presión química por las vacancias de oxígeno en $(\text{Tb}_{1-x}\text{Na}_x)\text{MnO}_{3-y}$ ya que éstas juegan un papel importante en el control de la estructura cristalina y las propiedades magnéticas, sin que intervenga el efecto del tamaño del ion.

1.5 Solución sólida

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable. Las soluciones sólidas pueden ser sustitucionales o intersticiales.

Las soluciones sólidas sustitucionales, son aquellas en donde el átomo o ion que esta siendo introducido reemplaza directamente un átomo o ion en la estructura original.

Las soluciones intersticiales son aquellas en las que las especies introducidas ocupan un sitio que normalmente esta vacío y no dejan fuera a iones o átomos.

Una variedad más extensa de soluciones sólidas complejas pueden ser clasificadas ya sea teniendo combinaciones tanto de sustitución como intersticial al mismo tiempo, o introduciendo iones de diferente carga en la estructura base o bien creando vacancias [32].

1.6 Método de síntesis

1.6.1 Método cerámico. Reacción en Estado Sólido

Este es el método más antiguo y de mayor uso 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 en estudio, para que la reacción ocurra a 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:

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

Nucleación, consiste en la formación de un núcleo del producto, así como la reorganización estructural para la formación del producto. Solamente a altas temperaturas, los iones tienen suficiente energía cinética para pasar de sus sitios originales de red y difundirse a través de los cristales.

Difusión y reacción en la frontera de grano, 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 [33].

1.7 Caracterización estructural

La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo mediante el método de difracción de rayos X (DRX). A continuación se detalla el fundamento de la técnica.

1.7.1 Difracción de rayos X: Método de polvos

Hace algo más de un siglo, en 1895 W. K. Röntgen, científico alemán, descubrió una radiación, desconocida hasta entonces y que denominó rayos X, capaz de penetrar en los cuerpos opacos. Después Max Von Laue en 1912, descubrió el fenómeno de la difracción de rayos X, comprobando la naturaleza electromagnética de los rayos X y el orden existente entre los átomos que conforman un cristal, como en ese entonces ya se conocía el número de Avogadro, a partir de la densidad de sustancias sólidas, era posible estimar que las distancias interatómicas en un sólido deberían ser aproximadamente 10^{-8} cm y que la longitud de los rayos X era de la misma magnitud, por lo que se podía utilizar la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura atómica. Sin embargo Laue, no pudo encontrar la relación con el arreglo real de los átomos en los cristales y no fue hasta que William Lawrence Bragg, reformuló las condiciones para difracción derivadas por Von Laue, transformándolas en una relación directa y sencilla entre la estructura cristalina y su patrón de difracción, descritas en la ley de Bragg [34].

1.7.1.a. ¿Qué es la difracción de Rayos X?

Cuando sobre un átomo incide un haz de rayos X, puede considerarse, que éste se comporta como un radiador puntual que dispersa elásticamente (sin modificar su longitud de onda) la radiación en todas las direcciones del espacio.

Si ahora el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, en la mayor parte de las direcciones, serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede

ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente, mediante interferencia constructiva. Este fenómeno de refuerzo recibe el nombre de **difracción**.

Las condiciones necesarias para que se produzca difracción vienen determinadas por la ley de Bragg. En las sustancias cristalinas, se pueden considerar distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre si. Si sobre estos planos (ver figura 13) una de estas familias con índices de Miller (hkl) y espaciado d_{hkl} , incide un haz de rayos X monocromático, con longitud de onda λ , en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, solo se producirá interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación, y el espaciado de la familia de planos cumplan con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$$

Ec. 1.2

donde:

n =orden de la difracción, un número entero

λ = longitud de onda de la radiación X incidente

d = espaciamiento interplanar

θ = ángulo de incidencia

La dirección en la que sale el haz difractado también se forma un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de los planos que difractan.

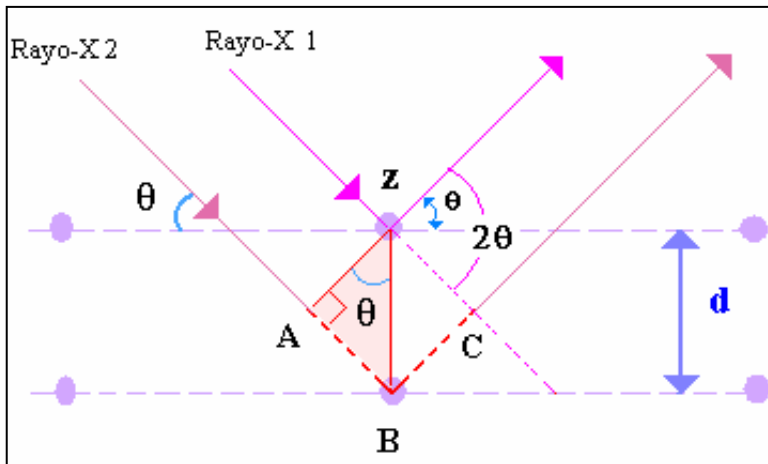


Fig.13. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, se dice que no existen dos sustancias cristalinas que tengan todos sus espaciados iguales, se puede decir, que no existen dos sustancias cristalinas con patrón de difracción idéntico. Por lo que se dice que el diagrama de difracción es la huella dactilar de las sustancias cristalinas [35].

El análisis por difracción de rayos X permite:

- Identificar las fases cristalinas presentes
- Establecer por difracción la estructura molecular de las nuevas sustancias
- Relacionar la estructura determinada con las propiedades observadas (reactividad química, propiedades eléctricas, magnéticas, térmicas, etc.).
- Diseñar procesos preparativos que originen estructuras nuevas que optimicen las propiedades perseguidas.

1.8 Espectroscopia de Infrarrojo, IR.

Los átomos en los sólidos vibran a frecuencias de 10^{12} a 10^{13} Hz. Los modos vibracionales pueden ser excitados a estados de energía altos por absorción o radiación de frecuencia apropiada. En esta técnica de espectroscopia infrarroja, se varía la frecuencia de radiación y se registra la cantidad de radiación absorbida o transmitida por la muestra.

Los espectros de IR son normalmente complejos, con un número grande de picos, los cuales corresponden a un modo particular de vibración. Las posiciones de los picos dependen inversamente con la masa de los iones.

Los sólidos inorgánicos tienen espectros vibracionales característicos, que unidos a una adecuada interpretación de espectros de DRX, son usados para propósitos de identificación [33].

1.9 Resonancia Paramagnética Electrónica, RPE.

La técnica de RPE es una de las herramientas más útiles en el estudio de las propiedades de sistemas magnéticos, aunque su empleo no está demasiado extendido en la investigación de manganitas con CMR. El principio básico de la técnica es muy simple: la muestra se somete a la acción de un campo magnético estático H y simultáneamente se aplica un pequeño campo magnético alterno h , en la región de microondas (GHz) linealmente polarizado, perpendicular a H . De esta forma, la absorción resonante tiene lugar cuando la frecuencia del campo alterno aplicado es igual a:

$$\hbar\omega = -g\mu_B H$$

Ec. 1.3

Que corresponde a una transición entre los niveles energéticos adyacentes para los que $\Delta M_s = \pm 1$. Este proceso físico es el que se muestra en la siguiente figura para el caso $s=1/2$:

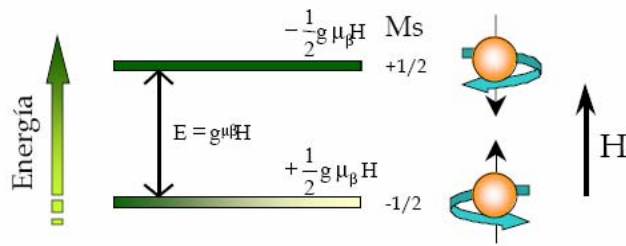


Fig. 14. Diagrama de niveles de energía para un sistema de espín ($S=1/2$).

Los electrones interactúan con su entorno hasta que se alcanza el equilibrio térmico entre el sistema de espines y la red, lo que da lugar a procesos de relajación. Los dos mecanismos de transferencia de energía más usuales entre el sistema de espín y la red son el proceso directo y el proceso de Raman. En el modelo directo, la relajación ocurre por la transferencia de energía a un modo vibracional de la red cristalina que tiene la misma frecuencia. Es evidente que sólo una fracción muy pequeña de los modos fonónicos tiene la frecuencia adecuada para ese acoplamiento

Cuando la relajación ocurre mediante un proceso de este tipo, el ancho de la línea de resonancia es directamente proporcional a la temperatura y es independiente de la concentración de espín. Normalmente, el proceso directo es importante a bajas temperaturas, del orden de 4 K. A altas temperaturas suele predominar el proceso Raman o indirecto. En este caso se produce la dispersión inelástica de un fonon y el ancho de línea a altas temperaturas es proporcional a T^2 . Por otra parte, los electrones también pueden interactuar con un espín vecino distribuyendo la energía del proceso de reorientación de espín sobre todo el sistema.

Este proceso no disipa energía y por lo tanto no contribuye directamente a la vuelta del sistema de espín a la situación de equilibrio, pero puede contribuir a la eficacia de la interacción espín-red al colocar el sistema en una situación óptima para que se produzca este proceso.

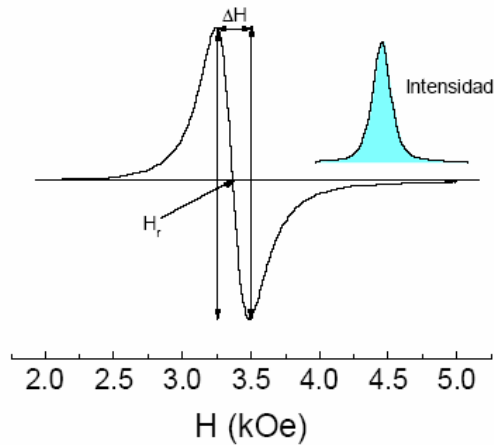


Fig.15. Ejemplo de una línea de RPE típica. En este caso corresponde a la línea del $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ en banda X (9.4GHz) a 300K.

Los parámetros de mayor interés a determinar en un experimento de RPE son la intensidad (I), el ancho (ΔH) de la línea de resonancia, y el factor g . en el caso de la zona paramagnética de las manganitas, el factor g es prácticamente constante ~ 2 , pero ΔH e I muestran una fuerte dependencia con la temperatura.

Del análisis de la forma y del ancho de la línea de resonancia podemos obtener una gran cantidad de información. A continuación se describe brevemente el método de los momentos para el análisis de las líneas de resonancia [36]

Para una línea de resonancia simétrica, definida por una función $f(\omega)$ con un máximo en ω_0 , en el momento n -ésimo de esa línea de resonancia se define como:

$$M_n = \int (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega \quad \text{Ec. 1.4}$$

En este caso, dado que suponemos que la línea es simétrica, los momentos impares se anulan. La importancia de este método es que nos permite conocer la forma de la línea de resonancia, así como la rapidez con la que se va a cero en los extremos y por lo tanto permite obtener una expresión en función del ancho de línea. Consideremos el caso de una Gaussiana (el mismo razonamiento que puede ser hecho para una Lorentziana):

$$f(\omega) = \frac{1}{\Theta \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\Theta^2}\right] \quad \text{Ec. 1.5}$$

Las expresiones de M_2 y M_4 para esa línea de resonancia dan como resultado $M_2=\Theta^2$ y $M_4= \Theta^4$. El ancho de la línea a media altura, ΔH , viene dado por $\Delta H=1.18 \Theta$.

Vemos como el conocimiento del segundo momento da un valor aproximado del ancho de la línea. Sin embargo, no siempre es posible extraer conclusiones definitivas del ancho de línea a partir del cálculo del segundo momento, debido a que algunas interacciones no contribuyen al segundo momento pero si al cuarto y sucesivos.

Las líneas de resonancia que se van a tratar en la parte experimental de este trabajo tienen forma Lorentziana, debido a la interacción de intercambio entre los espines de Mn [37]. Para una línea de este tipo, el ancho a media altura puede ser calculado a partir de la expresión

$$\Delta H = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{M_2^{3/2}}{M_4^{1/2}} \quad \text{Ec. 1.6}$$

A la vista de esa ecuación se entiende el proceso de estrechamiento de la línea por efecto del intercambio (Exchange-narrowing) ya que la interacción de intercambio contribuye al cuarto momento pero no al segundo. El mismo problema de Exchange-narrowing puede ser abordado considerando el efecto de la interacción de intercambio como una modulación aleatoria del campo dipolar local. El valor que obtenemos para el ancho de línea en este caso es:

$$\Delta H = \frac{\omega_p^2}{\omega_e} \quad \text{Ec. 1.7}$$

Donde ω_p es la frecuencia asociada a las interacciones anisotrópicas, tales como la interacción bipolar, el término de campo cristalino y la interacción de intercambio antisimétrico de Dzialoshinski-Moriya. Las contribuciones antisimétricas al súper-intercambio entre los iones de Mn están permitidas cuando los iones oxígeno que median la interacción ocupan sitios cristalinos que no son un centro de inversión. En el caso de las manganitas, el giro de los octaedros permite estas interacciones. El término ω_e es el correspondiente a la frecuencia de intercambio isotrópico.

Huber et al. [36] estimaron las principales contribuciones a los momentos segundo y cuarto de los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e hicieron estimaciones del valor de ΔH en el límite de alta temperatura ($T \rightarrow \infty$, $\Delta H(\infty)$) en ese sistema. Una descripción completa de los principios de cálculo de los momentos se puede encontrar en el capítulo IV de la referencia [38].

1.10 Mediciones magnéticas

Las características de cualquier material magnético definen sus posibles aplicaciones y están descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético (M vs. H). El instrumento de medición más comúnmente usado para la determinación de curvas M vs. H (curva de histéresis) es el *Magnetómetro de Muestra Vibrante* o VSM por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetometer) que desde su invención en 1956, se ha convertido en la “*técnica más usada*”, por su capacidad de medir las propiedades magnéticas básicas de materiales como función del campo magnético dc externo, la temperatura y el tiempo. Esta técnica de inducción involucra la medición de un voltaje inducido en una bobina por un cambio de flujo ocasionado por la variación del campo magnético aplicado, la posición de la bobina, o la posición de la muestra [39].

El magnetómetro de muestra vibrante funciona en base al principio de inducción de Faraday y permite determinar la curva de histéresis de un material magnético.

Propiedades macroscópicas del material:

- Magnetización de saturación, M_s .
- Campo coercitivo, H_c .
- Magnetización de remanencia, M_r .
- Densidad de energía, $(BH)_{\text{máx}}$.

En función de la curva de histéresis, dos grandes grupos de material magnético se pueden distinguir:

- Materiales magnéticos suaves
- Materiales magnéticos duros

CAPÍTULO 2

MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos, material y equipo.

La síntesis del óxido de TbMnO_3 puro y sus soluciones sólidas se llevaron a cabo por el método de reacción química en estado sólido, por lo que para la realización de este trabajo experimental se utilizó lo siguiente:

Reactivos

- Tb_4O_7 (Johnson Mathews, alfa esar 99.9%)
- Li_2CO_3 (Aldrich 99.99%)
- MnCO_3 (Alfa products 99.9%)
- Acetona (Baker 99.5%)
- Agua desionizada

Material

- Lámina de platino
- Desecador
- Picnómetro de 10 mL
- Mortero de Ágata con pistilo
- Espátulas de cromo-níquel
- Vasos de precipitados Pirex

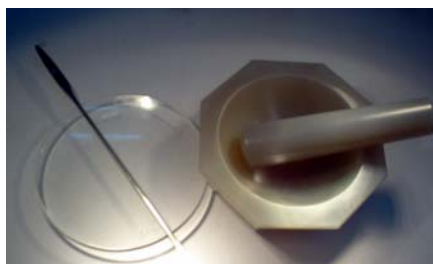


Fig. 16. vidrio de reloj con espátula y mortero de ágata con pistilo

- Barra magnética.
- Crisoles de alúmina
- Termómetro
- Gasas
- Guantes de latex
-

Equipos

- Prensa Ozyma
- Sistema de vacío.
- Mufla Thermolyne, modelo 46100.



Fig. 17. Mufla Thermolyne.

- Balanza Analítica Digital. Oertling. Modelo NA164.
- Difractómetro Siemens D5000, Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.15418$ nm) 30 mA and 35 kV
- Aparato de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)
- Espectrofotómetro de FT-IR Broker Vector 22. (Fac. Química)

- Magnetómetro de muestra Vibrante (VSM)

2.2 Síntesis por el método cerámico

El método que se utilizó para llevar a cabo la síntesis de $TbMnO_3$, y sus respectivas soluciones sólidas, fue la reacción química en estado sólido por el método cerámico en atmósfera de aire, a continuación presentamos el procedimiento detallado para la síntesis de manganitas de terbio:

- Se toma un difractograma de cada uno de los reactivos a utilizar, con el fin de tener control de la pureza y una referencia en el seguimiento de la reacción.
- En los vidrios de reloj se pesa la cantidad correspondiente de cada reactivo, según cálculos previos, de acuerdo a la estequiometría de la reacción.
- La mezcla de reactivos en polvo se hace en un mortero de ágata utilizando acetona como vehículo, se mezcla por aproximadamente 30 min.



Fig. 18. Mortero de ágata.

- Con la mezcla de los reactivos finamente molidos, se hace una pastilla. Esto, con ayuda de una prensa de acero inoxidable y se aplica una presión de 2.5 bar. durante un minuto.
- Se pesa la pastilla y se coloca en una lámina de platino soportada sobre una nave de porcelana.



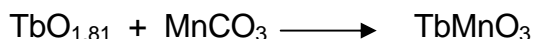
Fig. 19. Pastilla de $TbMnO_3$, en una nave de porcelana sobre una laminilla de platino.

- La nave se coloca dentro de la mufla y se aplica el tratamiento térmico por diferentes periodos de tiempo hasta la obtención del producto deseado.

- La caracterización cristaloquímica de los productos se realiza por difracción de rayos X en polvos.

2.2.1 ***Síntesis de TbMnO₃***

Para llevar a cabo la síntesis de la manganita de terbio se usó el reactivo comercial Tb₄O₇ (Johnson Mathews 99.9%) y Li₂CO₃ (Aldrich 99.99%) al ser caracterizados por difracción de rayos X, el difractograma del Tb₄O₇ no corresponde a este compuesto si no al TbO_{1.81} como se demuestra en el capítulo 3, por lo que la síntesis de la manganita de terbio se llevó a cabo bajo la siguiente reacción:



Mediante la metodología antes mencionada, y con el propósito de establecer las condiciones sintéticas adecuadas de la manganita de terbio, TbMnO₃ respecto a temperatura y tiempo se realizó el seguimiento de la reacción al aplicar un tratamiento térmico con una diferencia de 100°C entre cada temperatura, por un intervalo de tiempo de 4 horas entre cada punto.

Los ensayos preliminares para la síntesis de TbMnO₃ y Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO₃ se realizaron inicialmente por R. Vieto [44] con las siguientes condiciones experimentales:

Para TbMnO₃: 800 °C (6 h) 1000 °C (12 h) 1200 °C (14h) con una pérdida total de 0.0938 g.

Para Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO₃: 800 °C (7 h) 1000 °C (13 h) 1200 °C (6 h) y hubo una pérdida total de 0.0920 g.

Al reproducir y optimizar las condiciones de síntesis de la manganita pura de Terbio reportadas por R. Vieto [44] se obtuvo TbMnO₃, con el siguiente tratamiento térmico, condiciones óptimas de reacción:



800 °C	————→	6 h
1000 °C	————→	12 h
1200 °C	————→	6 h

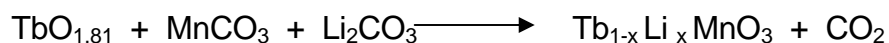
A comparación de las condiciones reportadas se redujo el tratamiento térmico a 1200°C por seis horas.

En cada uno de los puntos del tratamiento térmico se realizó un monitoreo del peso del producto, seguido de una molienda para homogeneizar la mezcla de la reacción y tomar una muestra para el análisis de difracción de rayos X.

2.2.2 **Síntesis de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$.**

Las muestras $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ ($x= 0.1, 0.15, 0.18$) fueron preparadas usando el método de reacción en estado sólido. Cantidades estequiométricas de $TbO_{1.81}$, $MnCO_3$ y Li_2CO_3 fueron mezcladas y se les aplicaron los mismos tratamientos térmicos de $TbMnO_3$, hasta obtener la solución sólida.

La siguiente reacción muestra la formación de la solución sólida:



Para las muestras $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ ($x= 0.1, 0.15, 0.18$) se encontraron las siguientes condiciones térmicas óptimas de síntesis, que son las mismas para $TbMnO_3$:

800 °C	————→	6 h
1000 °C	————→	12 h
1200 °C	————→	6 h

Sufriendo una pérdida de 0.0920 g, que corresponde al CO_2 calculado en todas las muestras.

2.3 **Determinación experimental de densidad. Método picnométrico.**

El método picnométrico es el más empleado para medir la densidad de los sólidos o gravedad específica. Consiste en determinar la masa y el volumen de los sólidos a través de un frasco de volumen conocido.

En este trabajo se utilizó un picnómetro de 10 ml, agua desionizada (hervida) para calibrar el picnómetro, y también para determinar la densidad de $TbMnO_3$, las soluciones sólidas fueron hechas con agua desionizada. Todas las determinaciones de densidad y la calibración del picnómetro fueron realizadas a $20^{\circ}C$ (temperatura del líquido).

Los polvos se secaron antes de iniciar el experimento. Para no modificar el peso del picnómetro por la grasa de las manos se utilizan guantes, Con el fin de evitar el cambio de temperatura del picnómetro debido al calor de las manos se tomó por el cuello con una o dos gasas entre los dedos y el picnómetro.

El procedimiento por este método es el siguiente:

Calibración del picnómetro: En este paso se determina el volumen del picnómetro a una temperatura.

- a) Se limpia y seca el picnómetro y se lleva a masa constante. Se repiten estas operaciones hasta que la diferencia entre dos pesadas sucesivas no exceda en 0,001%. Debe evitarse las impresiones de los dedos sobre el recipiente puesto que ello hace variar su masa, se recomienda usar guantes.
- b) Se llena el picnómetro con agua desionizada recién hervida, hasta la marca de aforo, se recomienda utilizar un capilar fino para ser más precisos.
- c) El picnómetro lleno de agua desionizada se deja al vacío en un desecador para eliminar las burbujas de aire.

- d) Se introduce un termómetro para conocer la temperatura del agua (esta debe ser la misma en todas las mediciones) se tapa y se pesa varias veces, hasta observar constancia en el peso para que el porcentaje de error sea mínimo

Cálculo del volumen del picnómetro:

Se calculó el volumen, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$V_p = \frac{M_{pa} - M_{pv}}{D_{H_2O}}$$

Ec. 2.1

Donde:

V_p = Volumen, ml, del picnómetro.

M_{pa} = Masa, gr. Del picnómetro con agua.

M_{pv} = Masa, gr. Del picnómetro vacío.

D_{H_2O} = Densidad absoluta del agua, gr./ml, a la temperatura de nuestras mediciones, la densidad del agua desionizada (0.99821 g/cm^3 , 20°C).

Determinación de la densidad del óxido $TbMnO_3$ y sus soluciones sólidas $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.15$.

Pesar nuevamente el picnómetro pero ahora con algún disolvente en donde la sustancia a medir no sea soluble, para este estudio se utilizó agua desionizada.

- Al picnómetro vacío y seco se le agrega aproximadamente 0.5 gramos de la sustancia a la cual se le determinará la densidad, y se pesa nuevamente, de este manera se obtiene el peso exacto de la sustancia.
- Se le añade el disolvente (H_2O) aproximadamente hasta la mitad del picnómetro y se deja al vacío entre 30 minutos a una hora, esto es para desalojar el aire.
- Posteriormente se le agrega más disolvente hasta llenar el picnómetro, se tapa y se pesa varias veces, hasta observar constancia en el peso para que

el porcentaje de error sea mínimo. En este paso se debe de tener cuidado que el capilar del tapón del picnómetro quede lleno (sin burbujas de aire) y también tener cuidado si se derrama.

La fórmula aplicada para calcular la densidad experimental es la siguiente:

$$D_s = \frac{(M_{ps} - M_{pv}) D_{H_2O}}{(M_{pa} - M_{pv}) - (M_{psa} - M_{ps})}$$

Ec. 2.2

D_s = Densidad del sólido

M_{ps} = Masa del picnómetro más sólido

M_{psa} = Masa del picnómetro con agua y sólido.

Densidad teórica

La densidad *teórica* de un cristal puede obtenerse a partir del volumen de la celda unitaria y la masa del contenido de dicha celda. Los resultados de la determinación de la estructura por difracción de rayos X proporcionan esos dos datos, ya que las dimensiones de la celda unitaria se miden con exactitud y también se determinan el tipo y el número de unidades formulares en la celda unitaria. La densidad del $TbMnO_3$ es de $7.607g/cm^3$, para calcular la densidad de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ $0 \leq x \leq 0.15$, se realizó lo siguiente:

Determinación de los parámetros de la celda unitaria

Mediante el método de polvos se puede llevar a cabo la adjudicación de los índices de Millar a las reflexiones de rayos X en los planos cristalográficos y la determinación precisa de los parámetros de la celda unitaria, para

$Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ $0 \leq x \leq 0.15$; se midieron y calcularon los parámetros de celda a partir de las reflexiones señaladas como se muestra a continuación en la fig. 20.

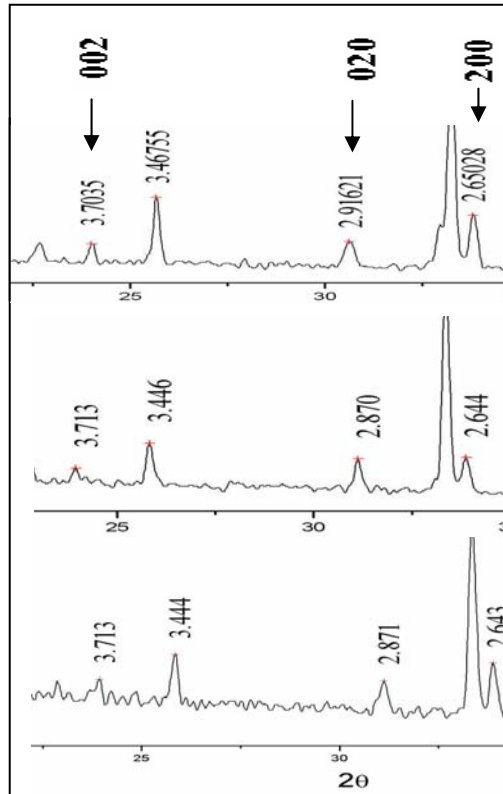


Fig. 20. Distancias interplanares de las soluciones sólidas de Tb que corresponden a los planos 002, 020 y 200 de la celda unitaria.

En la figura 20, se señalan los picos que corresponden a los índices de Miller para determinar los parámetros de celda

Una vez determinados los parámetros se puede obtener el volumen de la celda unitaria se aplica la siguiente fórmula, considerando una celda ortorrómbica donde $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, el volumen se calcula:

$$V = a \cdot b \cdot c$$

Ec. 2.3

Para calcular la densidad teórica se usan los datos que se obtuvieron en la determinación de los parámetros de la celda sustituyendo el valor del volumen en la siguiente relación:

$$\delta_{\text{teo.}} = \frac{FW * Z * 1.66}{V}$$

Ec. 2.4

Donde FW es el peso molecular de la muestra (ver tabla 2.1) Z es el número de unidades fórmula por celda unitaria (ver antecedentes) y V es el volumen de la celda, que es obtenido de los parámetros de la celda.

Tabla 2.1. Pesos fórmula de TbMnO₃ y sus soluciones sólidas con Litio.

Fórmula	FW(g/ mol)
TbMnO ₃	261.86
Tb _{0.9} Li _{0.1} MnO ₃	246.62
Tb _{0.85} Li _{0.15} MnO ₃	239.03

2.4 Preparación de las muestras para Espectroscopia Infrarroja (IR).

En un mortero de ágata se coloca una pequeña cantidad de muestra en polvo finamente molido y se mezcla con CsBr en una relación de peso aproximada de 9 a 1. Se coloca la mezcla en un portamuestras de acero inoxidable, distribuyéndola a fin de tener una superficie uniforme donde incidirá la radiación. El CsBr se utiliza también como blanco para calibrar el equipo.

En los espectros obtenidos para las diferentes muestras analizadas, se registra la longitud de onda asignada a cada vibración de los enlaces en el compuesto sometido a radiación infrarroja. Estos resultados se compararon con datos reportados en trabajos previos [41], [42], en los cuales informan por espectroscopia infrarroja para TbMnO₃, así como resultados para longitudes de onda asignadas a vibraciones en Li-O [43].

2.5 Preparación de las muestras para Resonancia Paramagnética Electrónica, EPR.

La respuesta de la absorción de las microondas fue medida con un espectrómetro JEOL JES-RES 3X, operado a una frecuencia de 9.2 GHz (banda X) y variando la potencia de 1-20mW. Se necesita una pequeña cantidad de muestra en polvo finamente molido aprox. 0.05g. para llevar a cabo las mediciones, la susceptibilidad del equipo está alrededor de 10^{-6} Gauss. La muestra fue enfriada mediante un flujo frío de nitrógeno gaseoso a través de un tubo de cuarzo de doble pared, dentro de una cavidad resonante. Las temperaturas estudiadas fueron de 300 y 77K.

2.6 Preparación de la muestras para la realización de las curvas de magnetización.

Se utilizó el Magnetómetro de muestra Vibrante (VSM) para la realización de las curvas de magnetización.

Para realizar las mediciones primero se calibra el equipo VSM con una muestra de níquel y después se introduce en un tubo de plástico la muestra en polvo finamente molido, y se compacta, aproximadamente 0.1g. de muestra.

La resolución del equipo está alrededor de 10^{-3} emu.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis por Difracción de rayos X método de polvos.

Caracterización de reactivos

Durante la preparación de los reactivos, se caracterizó al óxido de terbio Tb_4O_7 marca Johnson Mathews, por lo cual se confirmó su identidad mediante análisis por difracción de rayos X.

El Tb_4O_7 , corresponde realmente a la estequiometría $TbO_{1.81}$ y no como se encuentra etiquetado, puesto que el análisis por DRX, reveló que las reflexiones de dicho compuesto coinciden con el PDF 33-1393 correspondiente al $TbO_{1.82}$. En la figura 21 (arriba) se muestra el difractograma del reactivo y (abajo) el patrón de difracción correspondiente al $TbO_{1.81}$.

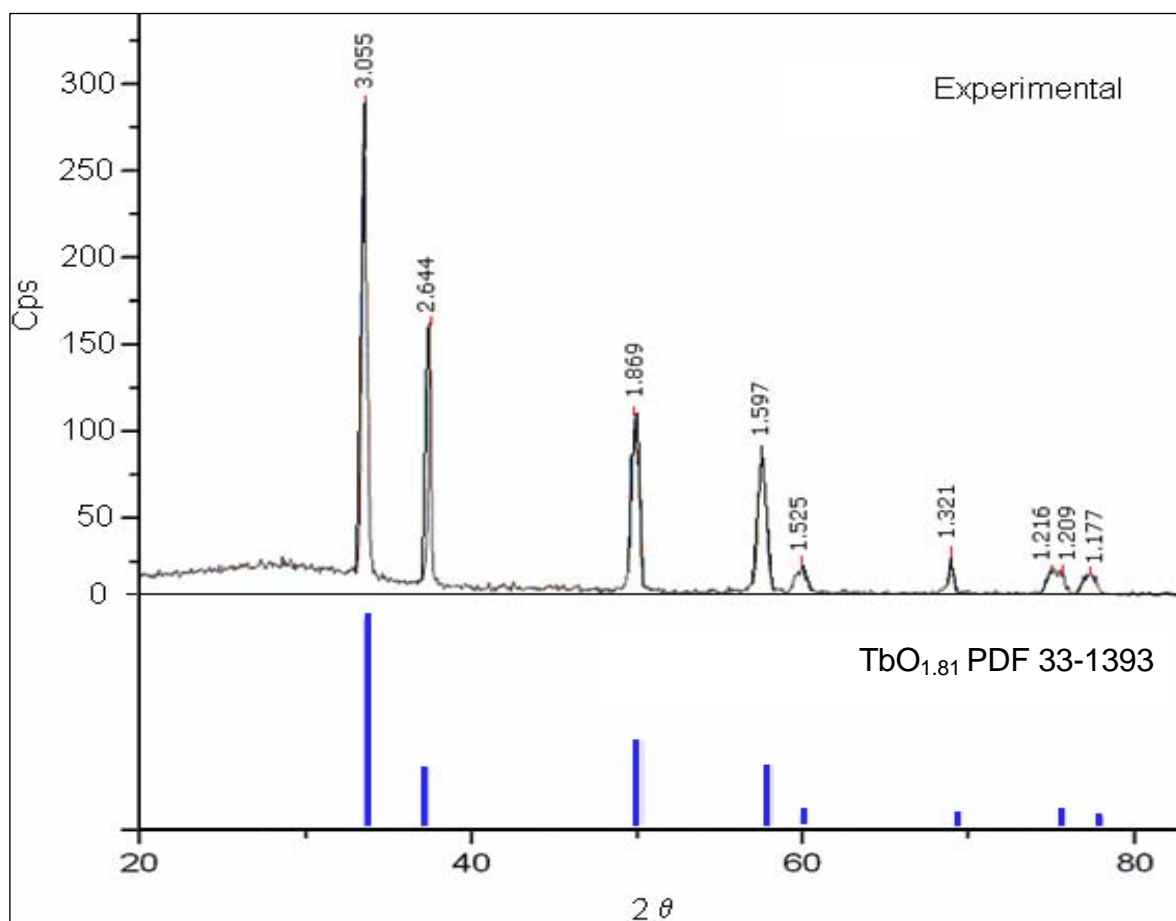


Fig. 21. Difractograma del reactivo Tb_4O_7 marca Johnson Mathews, comparado con el patrón de difracción de rayos X para $TbO_{1.81}$.

TbO_{1.81} fue el que se utilizó para hacer los cálculos estequiométricos para la síntesis de las soluciones sólidas.

Observaciones

Las pastillas tenían una coloración café claro antes del tratamiento térmico, después se tornaron a café oscuro.

Los productos tenían una coloración homogénea por consiguiente no se encontró presencia de algún reactivo sin reaccionar, las observaciones se realizaron en un microscopio estereoscópico, figura 22.

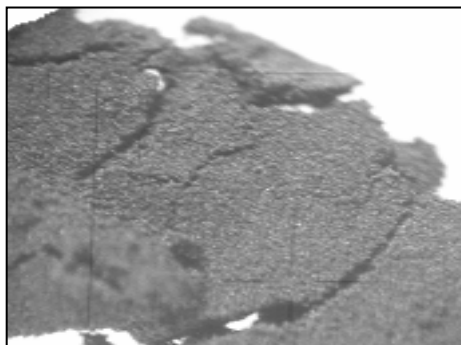


Fig. 22. Fotografía de TbMnO₃, tomada del microscopio óptico a 6.3x.

Caracterización de productos

A continuación se presentan los resultados obtenidos por difracción de rayos X de polvos cristalinos para los productos obtenidos.

En primer término se presenta el patrón teórico de TbMnO_3 , (figura 23) que fue obtenido de la tarjeta PDF 72-0379, así como un registro de sus datos cristalográficos tabla 3.1.

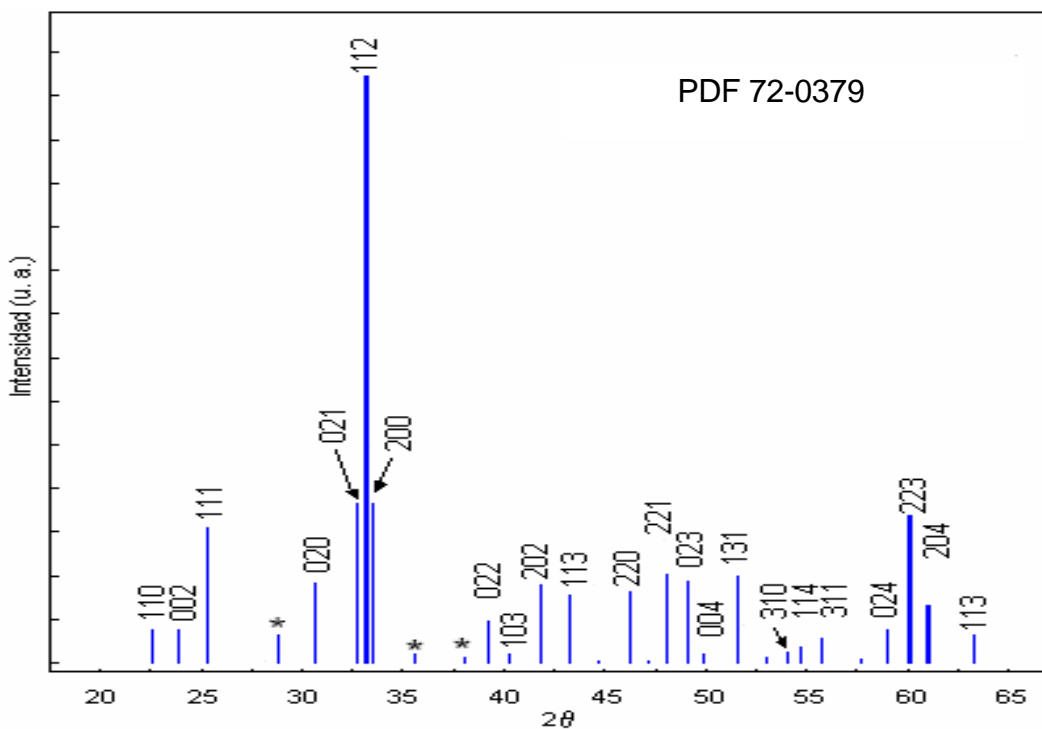


Fig 23. Patrón de difracción de rayos X para TbMnO_3 , PDF 72-0379.

Posteriormente se presentan los difractogramas de TbMnO_3 , $\text{Tb}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{Tb}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$, $\text{Tb}_{0.82}\text{Li}_{0.18}\text{MnO}_3$ obtenidos por el método cerámico en atmósfera de aire en las condiciones óptimas de síntesis.

Tabla 3.1.Datos cristalográficos de TbMnO₃.

Pico No.	d (Å)	I/I _o	2θ	Índices de Miller	Pico No.	d (Å)	I/I _o	2θ	Índices de Miller
----------	-------	------------------	----	-------------------	----------	-------	------------------	----	-------------------

1	4.308	4.9	20.601	1 0 1	15	1.960	14.9	46.822	2 2 0
2	3.921	17.2	22.661	1 1 0	16	1.895	13.2	47.967	2 2 1
3	3.702	12.1	24.023	0 0 2	17	1.851	11.9	49.191	0 0 4
4	3.465	29.1	25.691	1 1 1	18	1.772	17.4	51.543	1 3 1
5	2.916	24.5	30.640	0 2 0	29	1.563	6.1	59.074	0 2 4
6	2.713	17.4	32.993	0 2 1	20	1.537	15.01	60.144	3 1 2
7	2.692	100	33.260	1 1 2	21	1.535	9.0	60.243	2 3 1
8	2.649	24.8	33.817	2 0 0	22	1.467	8.0	63.340	2 1 4
9	2.554	0.2	35.106	1 2 0	23	1.346	5.2	69.834	2 2 4
10	2.415	0.1	37.209	1 2 1	24	1.287	3.0	73.527	3 3 1
11	2.293	1.0	39.262	2 1 1	25	1.259	3.1	75.84	2 4 1
12	2.293	1.0	39.262	0 2 2	26	1.177	4.2	75.72	1 1 6
13	2.154	9.0	41.909	2 0 2	27	1.126	1.7	76.233	1 5 1
14	2.088	8.0	43.288	1 1 3					

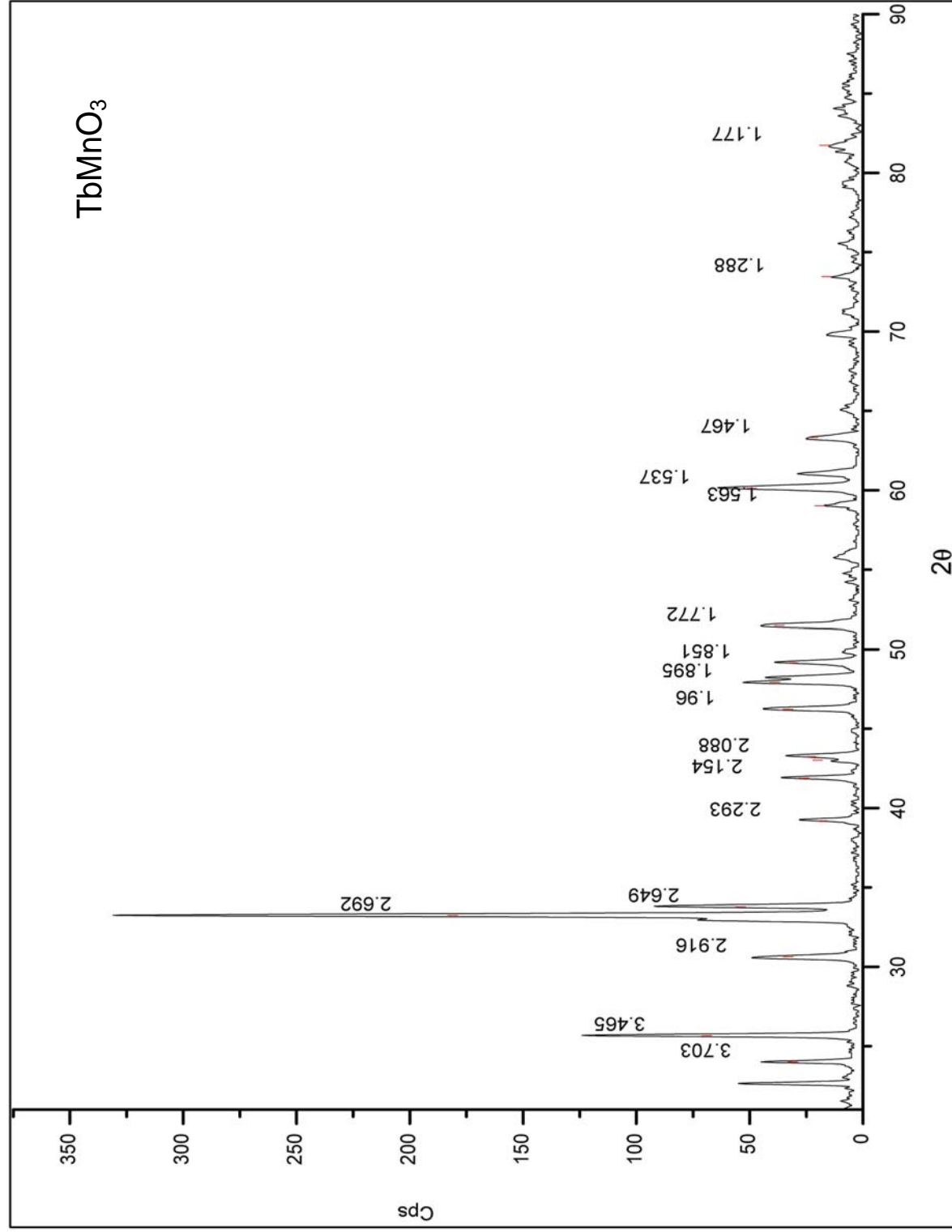


Fig. 24. Patrón de difracción de rayos-X (DRX) en polvo, en las condiciones óptimas de síntesis para TbMnO₃

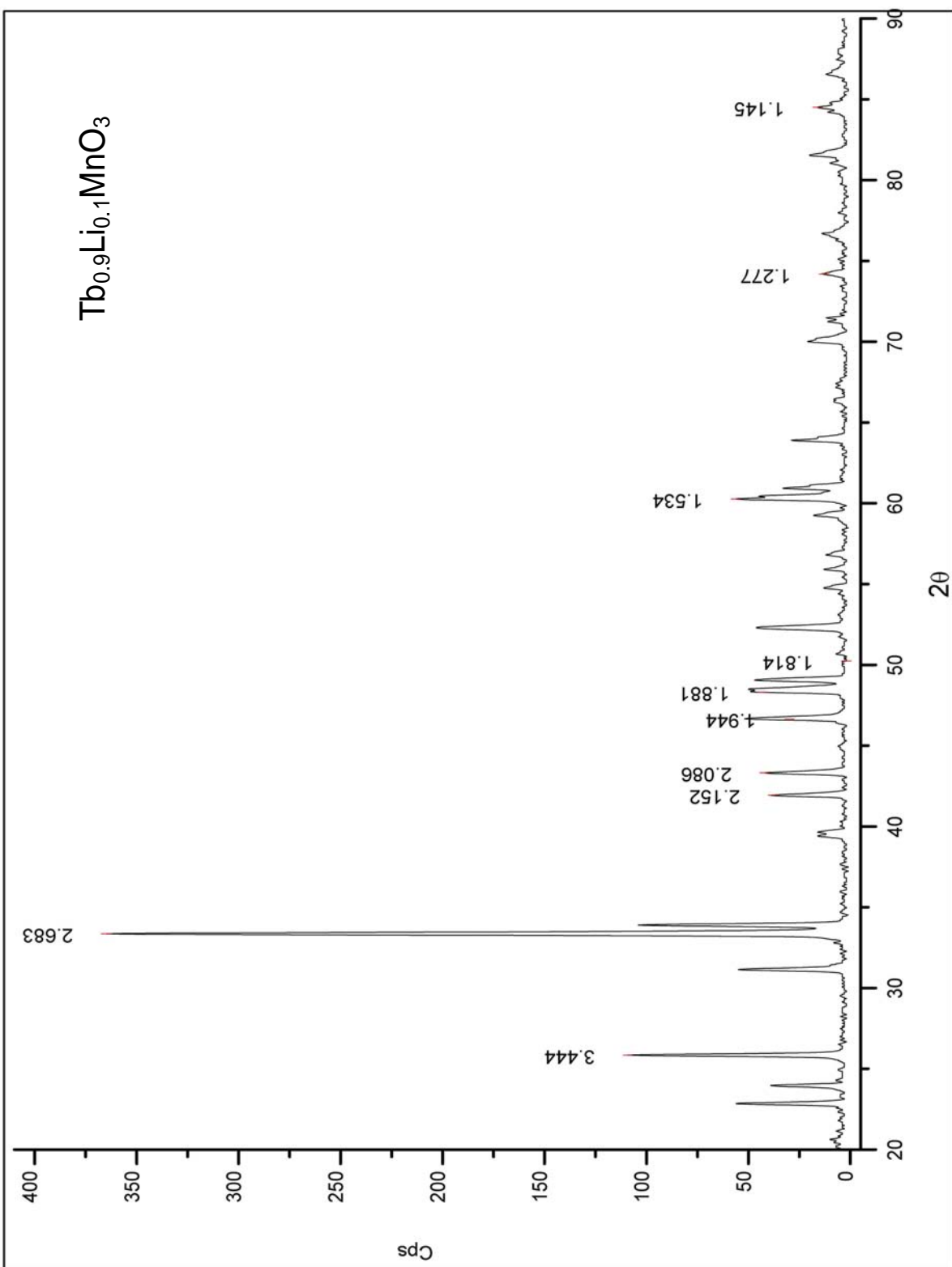


Fig. 25. Patrón de difracción de rayos-X (DRX) en polvo, de $Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$

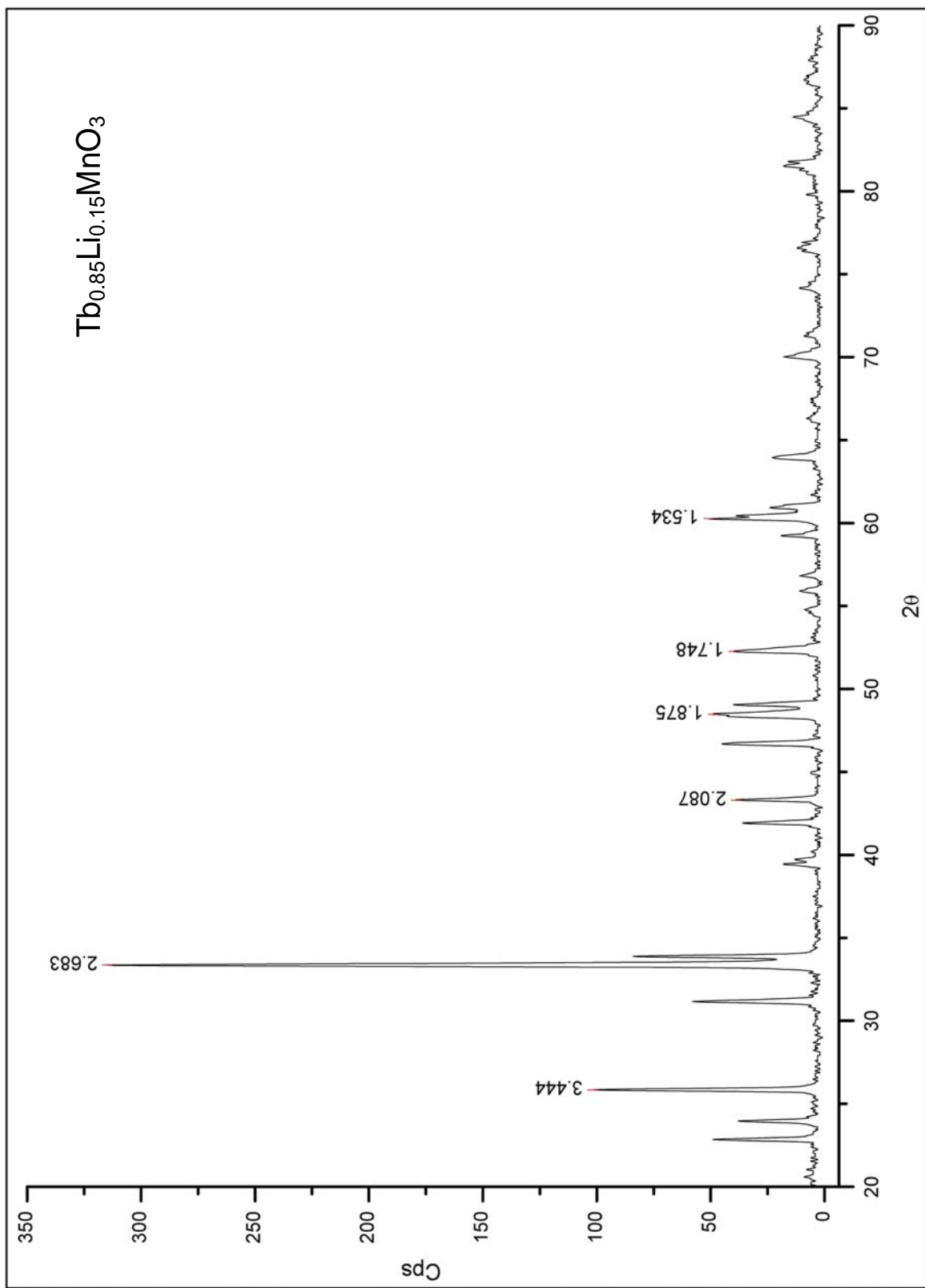


Fig. 26. Patrón de difracción de rayos-X (DRX) en polvo, de $\text{Tb}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$

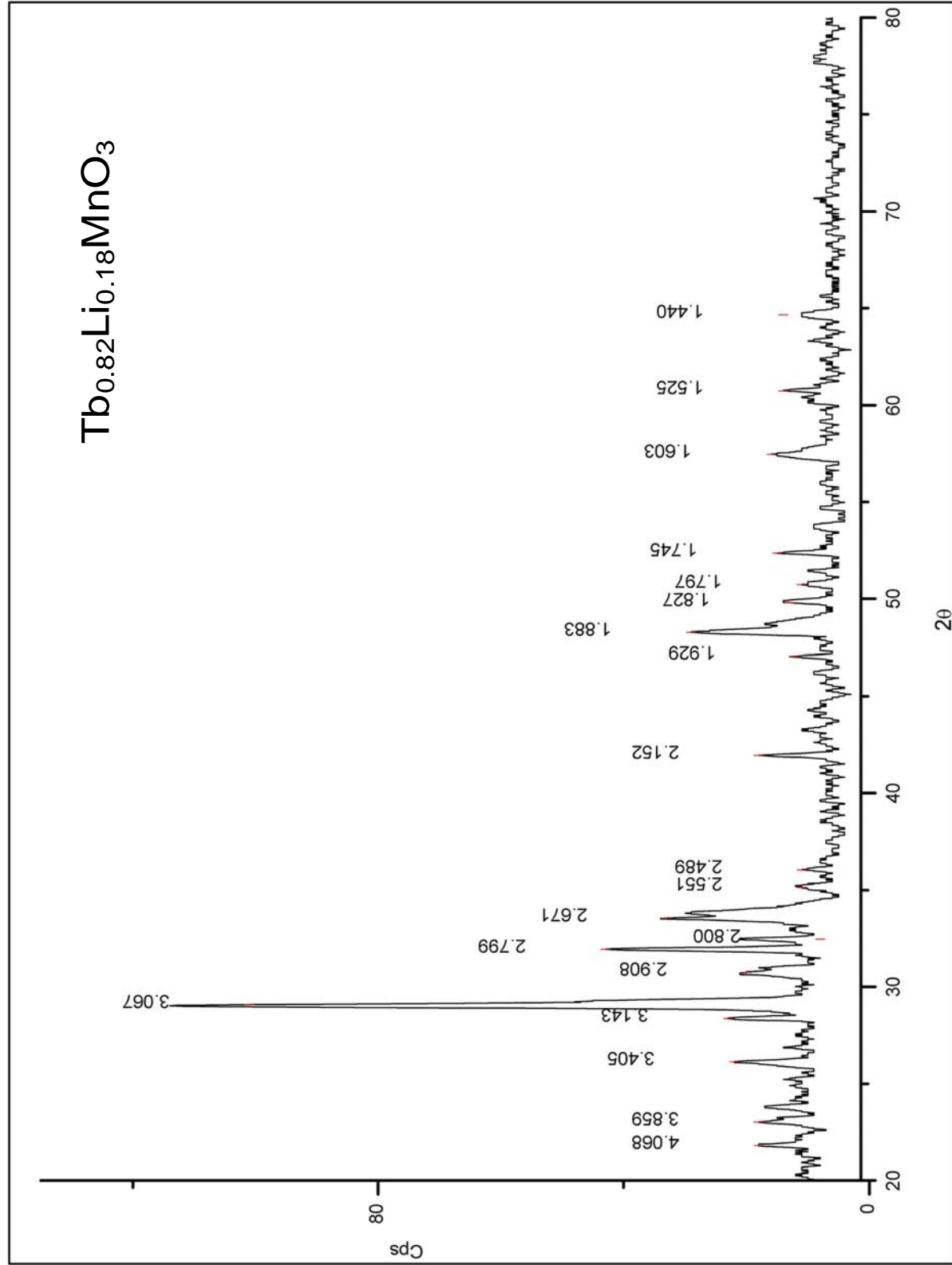


Fig. 27. Patrón de difracción de rayos-X (DRX) en polvo, de $Tb_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$

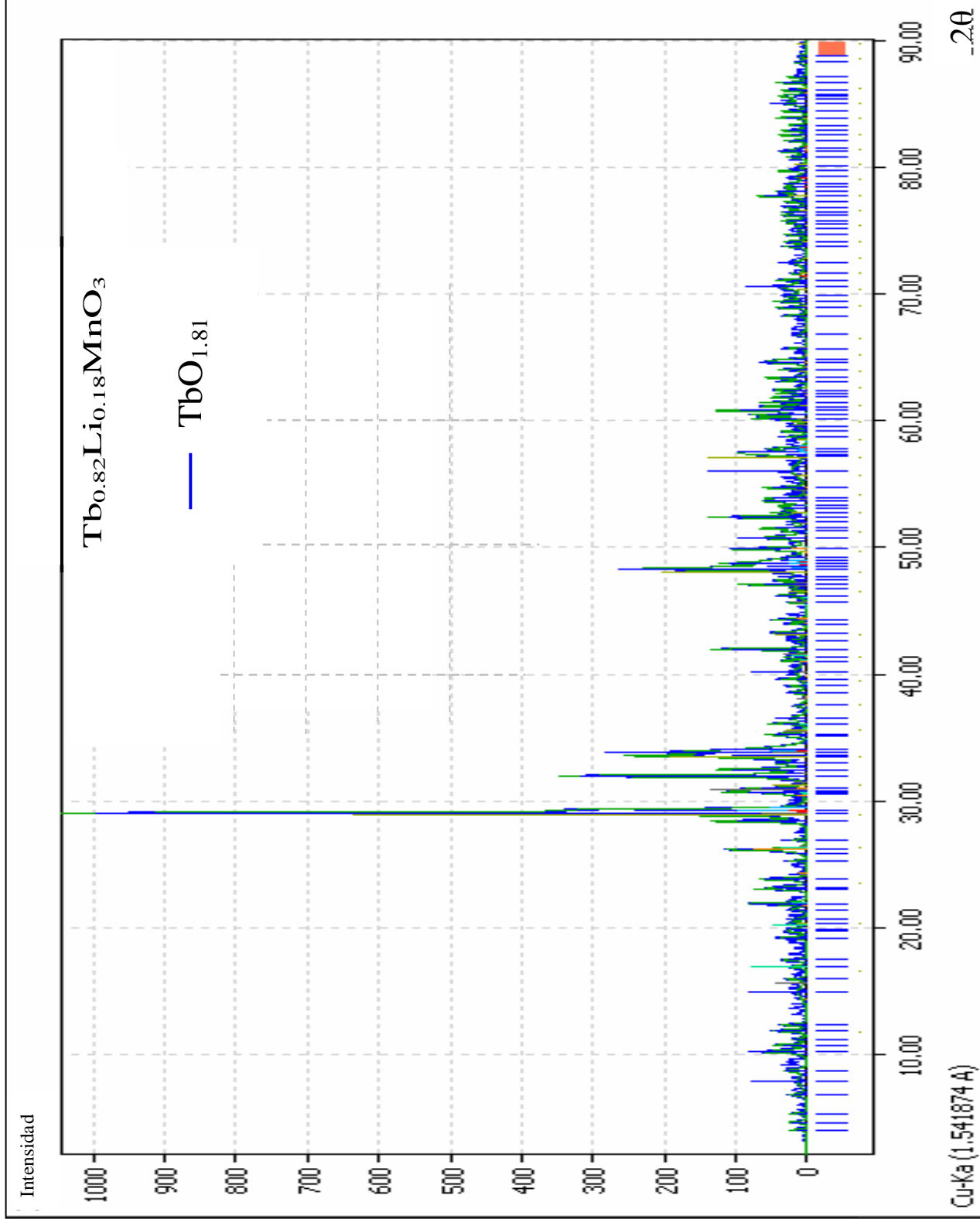


Fig. 28. Identificación de fase presente en $\text{Tb}_{0.82}\text{Li}_{0.18}\text{MnO}_3$.

En la figura 24 se presenta el difractograma de $TbMnO_3$ el cual presenta gran similitud con el patrón teórico en cuanto a la distribución e intensidad de los picos 1-27.

En la figura 25 y 26 se presentan los difractogramas de $Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ y $Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$, en ambos se observa un ligero desplazamiento de los picos 3, 4, 5, 7, 14, 15, 16, 20, 24, hacia un ángulo 2θ mayor, lo que significa que la celda unitaria se hace más pequeña a la hora de incorporarse el litio en la red cristalina. Lo cual se explica porque existe una diferencia de radios iónicos; ya que el radio del Li^+ (0.76 Å) es menor que el de Tb^{3+} (0.923 Å).

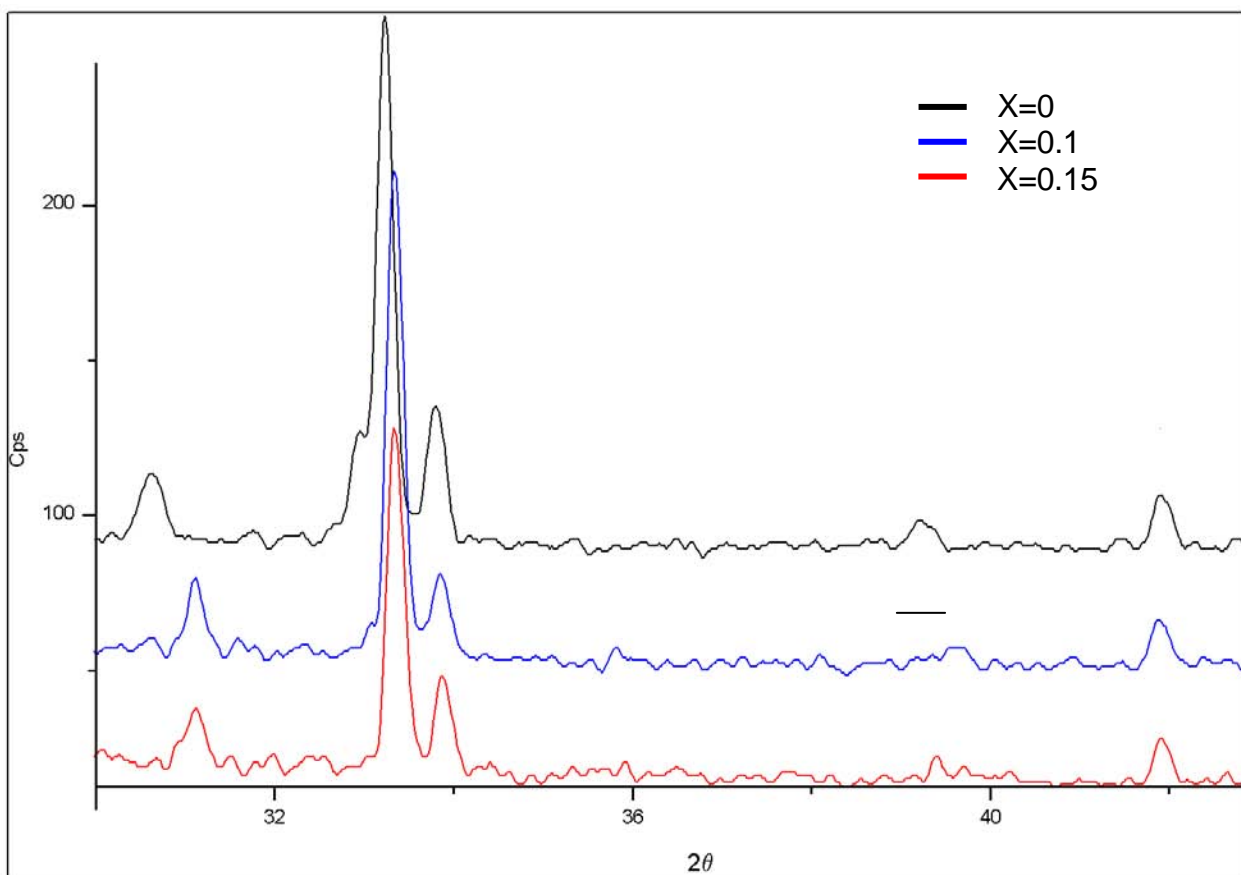


Fig.29. Difractograma $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ ($x=0$, $x=0.1$, $x=0.15$) en donde se puede apreciar un desplazamiento hacia la derecha conforme se incrementa la concentración de Litio.

En figura 29 se amplió la escala 2θ para visualizar mejor el desplazamiento de las reflexiones.

El difractograma de $Tb_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$, -figura 27-muestra diferencias con respecto a los difractogramas de $TbMnO_3$, $Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$, $Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$.

La fase presente en el difractograma del $Tb_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$, corresponde al óxido de terbio $TbO_{1.823}$ la cual fue identificada por la base de datos PDF por medio del programa *Match!* (fig. 28), este resultado podría indicar una reacción incompleta, a pesar de que se sometió a un tratamiento térmico más prolongado.

Los resultados de DRX indican la formación de la solución sólida $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, con $0 \leq x \leq 0.15$ debido al desplazamiento de las reflexiones principales por lo que la estructura de $TbMnO_3$ se mantiene al incorporarse iones de Li^+ . Por lo que ésta se hace más pequeña, al incrementarse la concentración de litio de manera análoga como sucede en el caso de la manganita de $La_{1-x}Li_xMnO_3$, Wang (1998) [27]

Las condiciones óptimas de síntesis y cristalización de $TbMnO_3$, encontradas en este trabajo de investigación fueron: atmósfera de aire, $1200^\circ C$, 6 horas de reacción, a partir de $TbO_{1.81}$ y $MnCO_3$.

Este proceso sintético se llevó a cabo con un ahorro de energía de $250^\circ C$ y 18 horas a comparación de la ruta sintética reportada por Noda, 2005 [23], también hubo un ahorro de energía de $300^\circ C$ y 4 horas a comparación con el método reportado por, 2006 [24].

3.1 Ley de Vegard

Con el fin de verificar si hay variación de los parámetros de red de las soluciones sólidas con la concentración de litio, se hicieron gráficos de la variación de éstos en función de la cantidad de litio en la muestra y el volumen de la celda.

Los parámetros de red fueron calculados como se mencionó en el desarrollo experimental figura 20.

Tabla 3.2. Parámetros de red para $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.15$.

Muestra	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
$TbMnO_3$	5.302	5.840	7.412	229.503
$Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$	5.298	5.750	7.438	226.588
$Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$	5.296	5.748	7.438	226.423

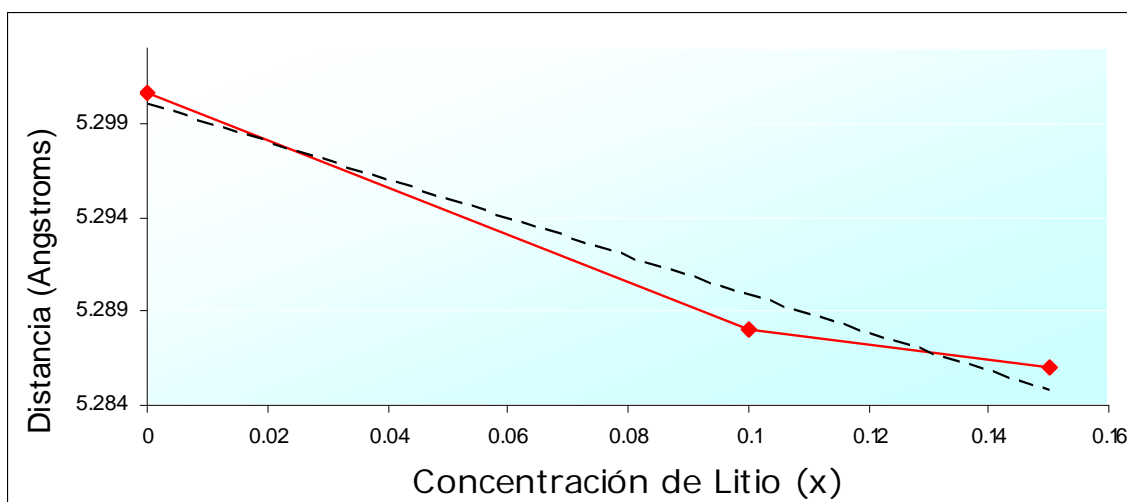


Fig. 30. Variación del parámetro a de la celda unitaria de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ en función de la concentración de litio en la muestra.

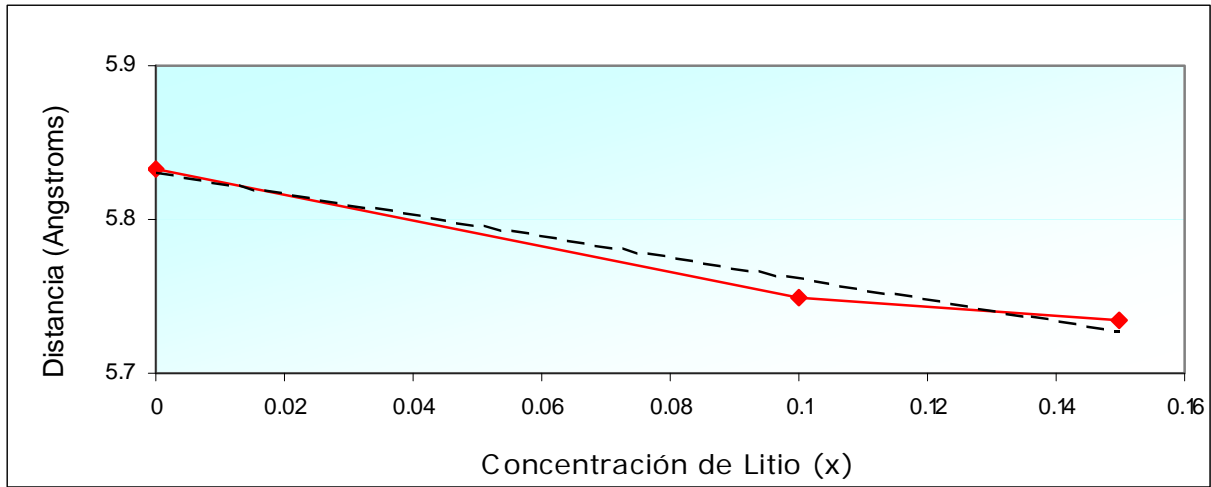


Fig. 31. Variación del parámetro *b* de la celda unitaria de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ en función de la concentración de litio en la muestra.

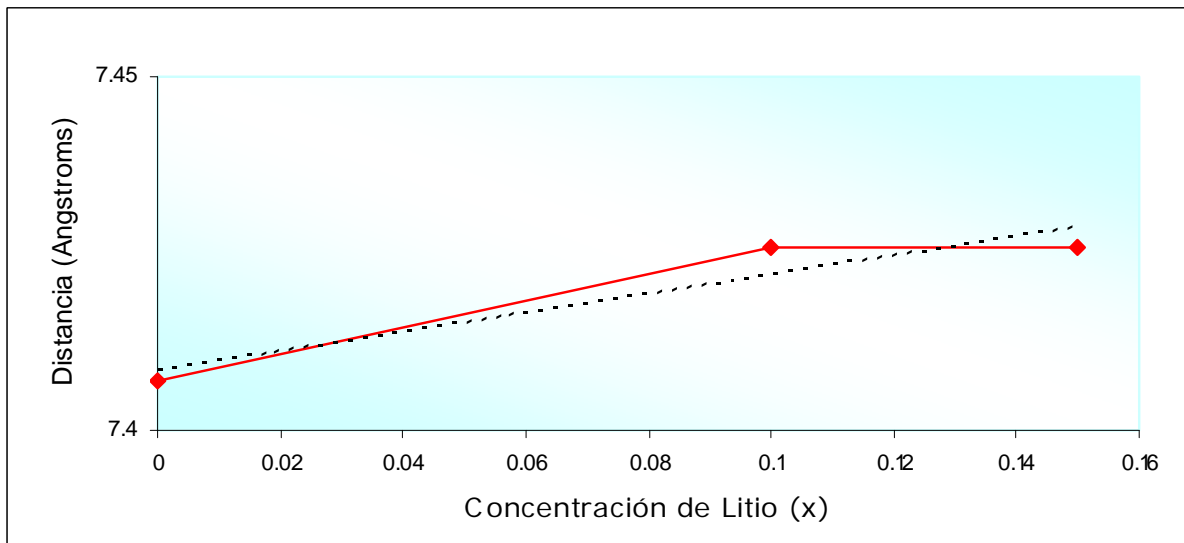


Fig. 32. Variación del parámetro *c* de la celda unitaria de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ en función de la concentración de litio en la muestra.

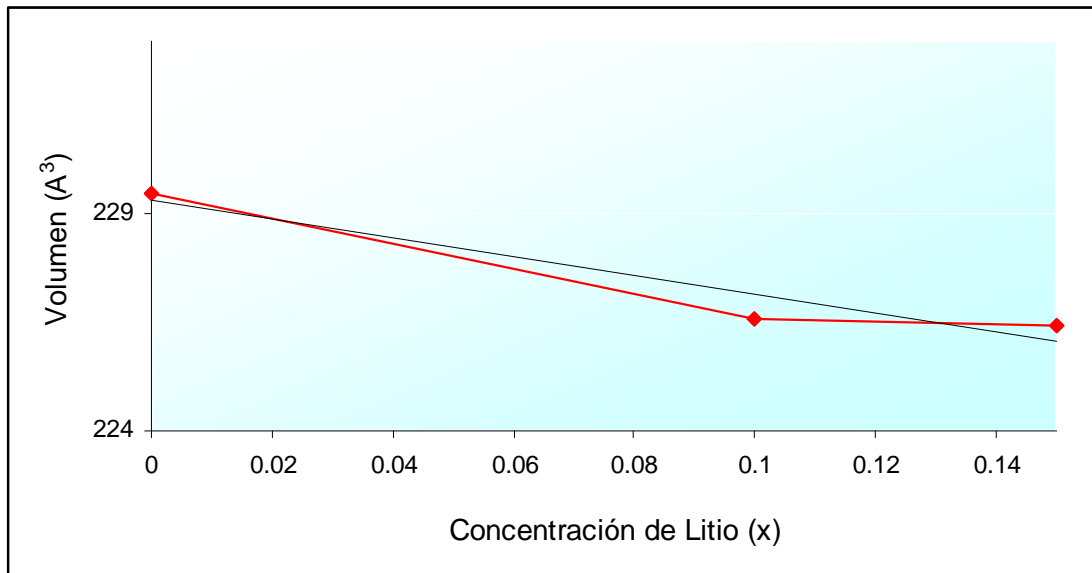


Fig. 33. Volumen de la estructura $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ en función de la concentración de litio.

El análisis cuantitativo tabla 3.2, revela que al aumentar el dopaje de litio, la estructura se deforma, disminuyendo los parámetros de red a y b fig. 30 y 31 respectivamente, mientras que el parámetro c aumenta ligeramente fig. 32. La desviación negativa de los parámetros de red pueden ser evidencia de la sustitución de un ion por otro de menor tamaño, en este caso el aumento en el contenido de Li en la estructura permite una disminución del volumen de celda, como se muestra en la fig. 30. Esto puede ser explicado debido a que el ion Li^+ es más pequeño que el ion Tb^{3+} . Sin embargo no se puede definir con exactitud en que sitio se está introduciendo el Li.

Con estos resultados y con los de DRX podemos decir que se cumple la ley de Vegard la cual establece que es característico de los compuestos no estequiométricos que su tamaño de celda unitaria varíe uniformemente con la composición, pero que la simetría permanezca constante.

3.3 *Determinación de densidad*

El método picnométrico es el más empleado para medir la densidad de los sólidos, y consiste en determinar la masa y el volumen del sólido a través de un frasco de volumen conocido (picnómetro).

A través de dicha técnica se determinó la densidad experimental de las muestras de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ $0 \leq x \leq 0.15$, como se explica en la sección 2.3.

A continuación en la tabla 3.3, se hace una comparación de la densidad experimental con la densidad teórica calculada y el % de error.

Tabla 3.3. Resultados experimentales y teóricos de densidad para $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ $0 \leq x \leq 0.15$.

Muestra	Densidad experimental (g/cm ³)	Densidad teórica (g/cm ³)	% Error
TbMnO ₃	7.4629	7.5945	1.76
Tb _{0.9} Li _{0.1} MnO ₃	7.1427	7.2660	1.72
Tb _{0.85} Li _{0.15} MnO ₃	7.0199	7.0415	0.30

El error en las mediciones para TbMnO₃ fue de 0.16%, ya que según la tarjeta PDF 72-0379 la densidad teórica para éste es de 7.607g/cm³.

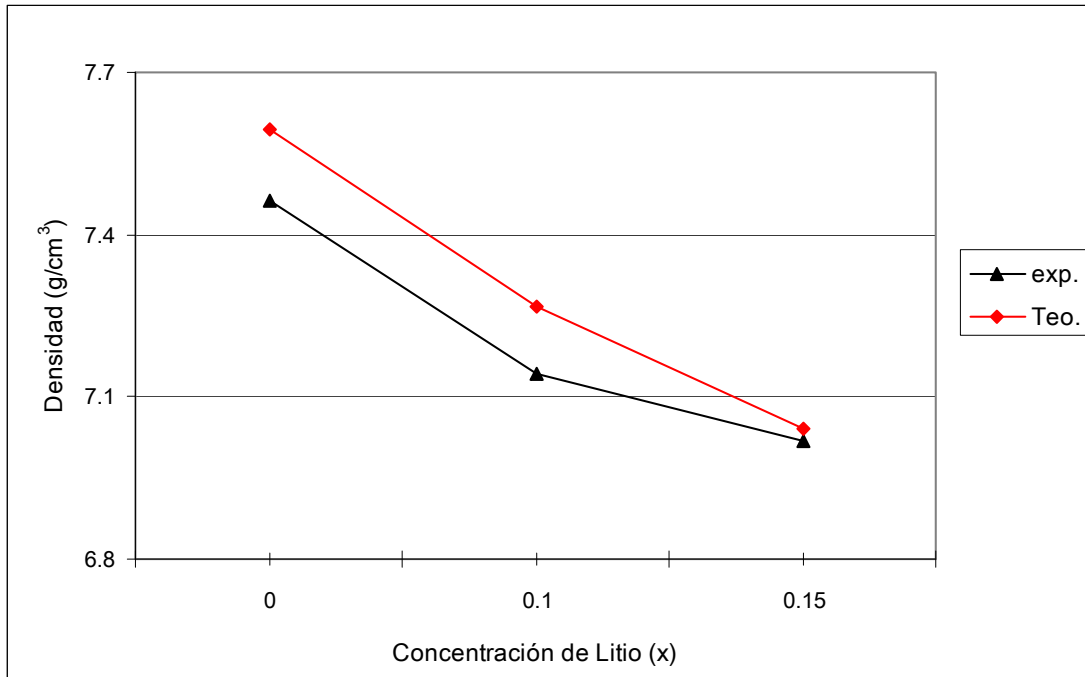


Fig. 34. Grafica de densidad Vs fracción mol de Litio

La gráfica de variación de la densidad de las soluciones sólidas vs la fracción mol de Litio se presenta en la fig.34 en donde se puede observar que los valores experimentales están por debajo de los valores calculados siguiendo una tendencia descendiente conforme se incrementa la fracción mol de Li, con un valor promedio de error de 1.2%.

Con estos resultados es posible proponer un mecanismo sustitucional con creación de vacancias aniónicas para la formación de la solución sólida de $Tb_{1-x}Li_xMnO_{3-\delta}$ ya que tanto la densidad como los parámetros de red muestran un decremento al aumentar la concentración de litio en la muestra. En el decremento de la densidad se debe tomar en cuenta el peso molecular que es muy diferente 158.924 a 6.939g/mol de Tb y Li respectivamente, por lo que la densidad va disminuyendo.

3.4 Espectroscopia de infrarrojo IR

Con el fin de tener una herramienta más de caracterización para los productos sintetizados, en el curso de este trabajo experimental se realizaron estudios de espectroscopia infrarroja a la solución sólida de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, $x=0, 0.1, 0.15$ y 0.18 , sus espectros se obtuvieron por transformada de Fourier en la zona del infrarrojo lejano.

Debido a la escasez de datos relacionados con los compuestos de Tb solo se encontraron algunos informes sobre espectroscopia infrarroja para $TbMnO_3$, la información recabada se presenta en la tabla 3.4, en donde se muestran las vibraciones metal-oxígeno.

Tabla 3.4. Bandas características [4, 5].

Intervalo de absorción cm^{-1}	Tipo de enlace
~600	Tb-O-Mn (doblamiento)
534 y 496	Tb-O (estiramiento)
408	Mn-O (estiramiento)
297-247, 597	Li-O

Los espectros obtenidos por esta técnica espectroscópica se presentan en la figura 35, 36, 37 y 38.

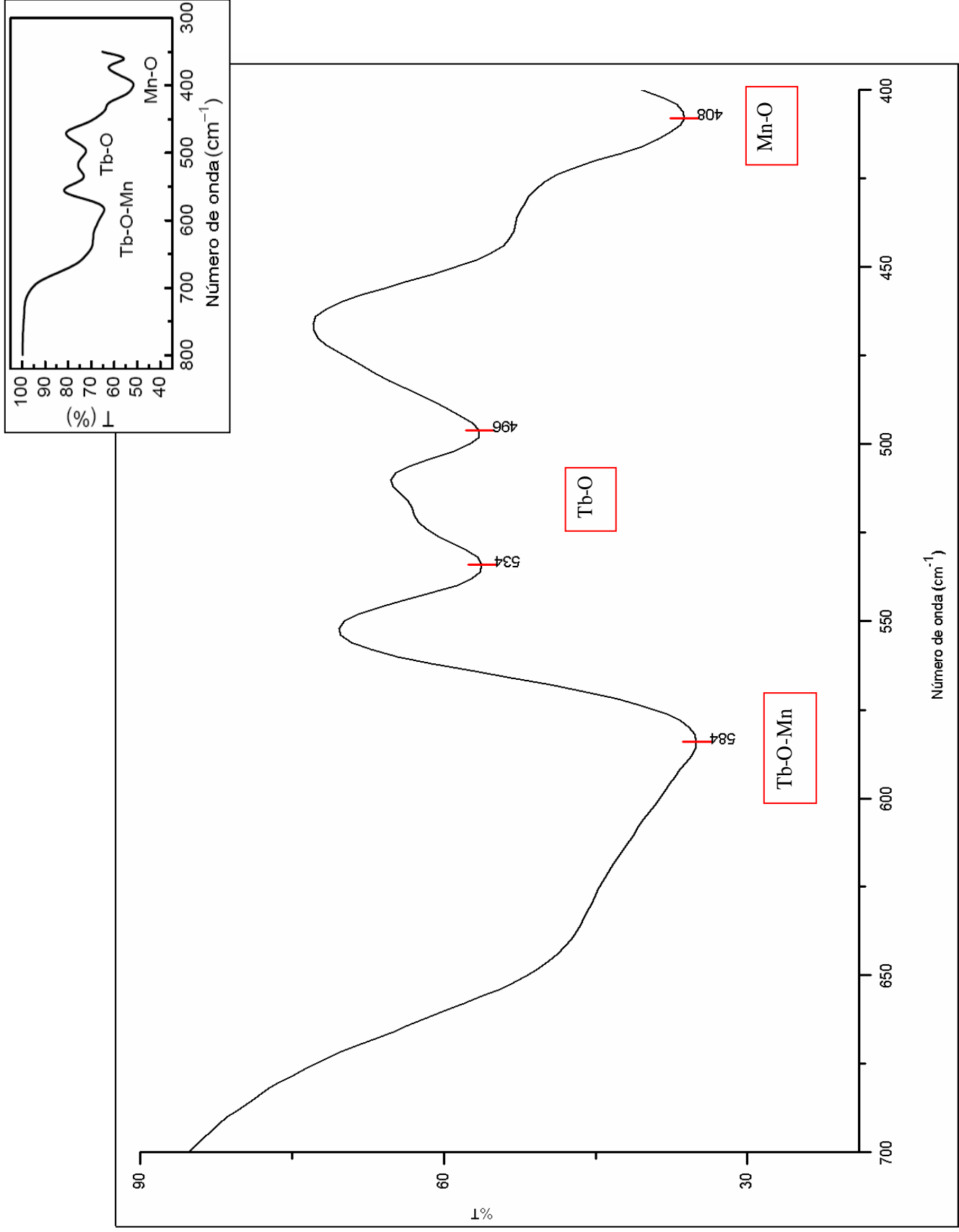


Fig.35. Espectro de infrarrojo del TbMnO₃.

Recuadro, espectro IR obtenido por Kharrazi, para nanopartículas de TbMnO₃

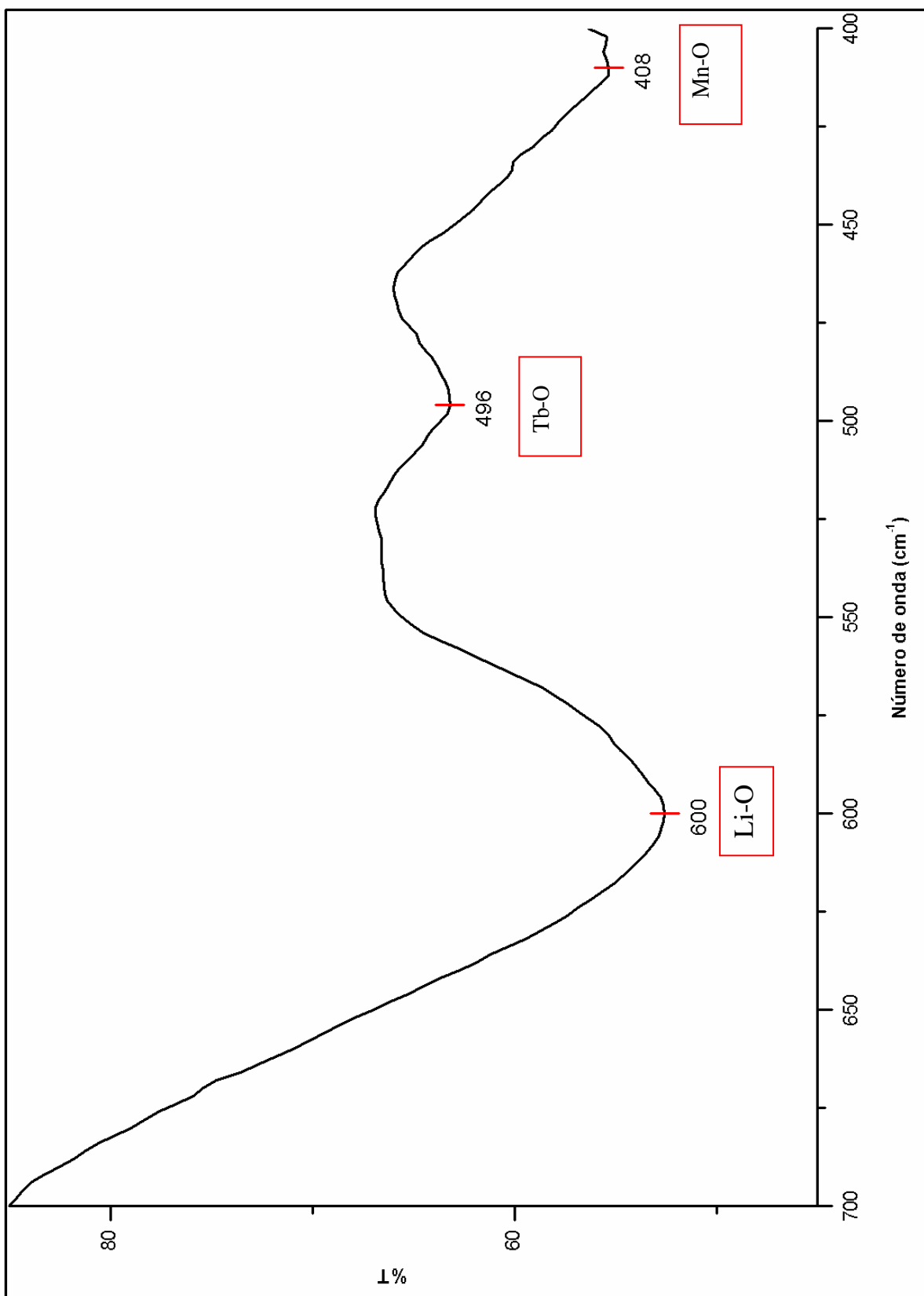


Fig.36. Espectro de infrarrojo del $\text{Tb}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$.

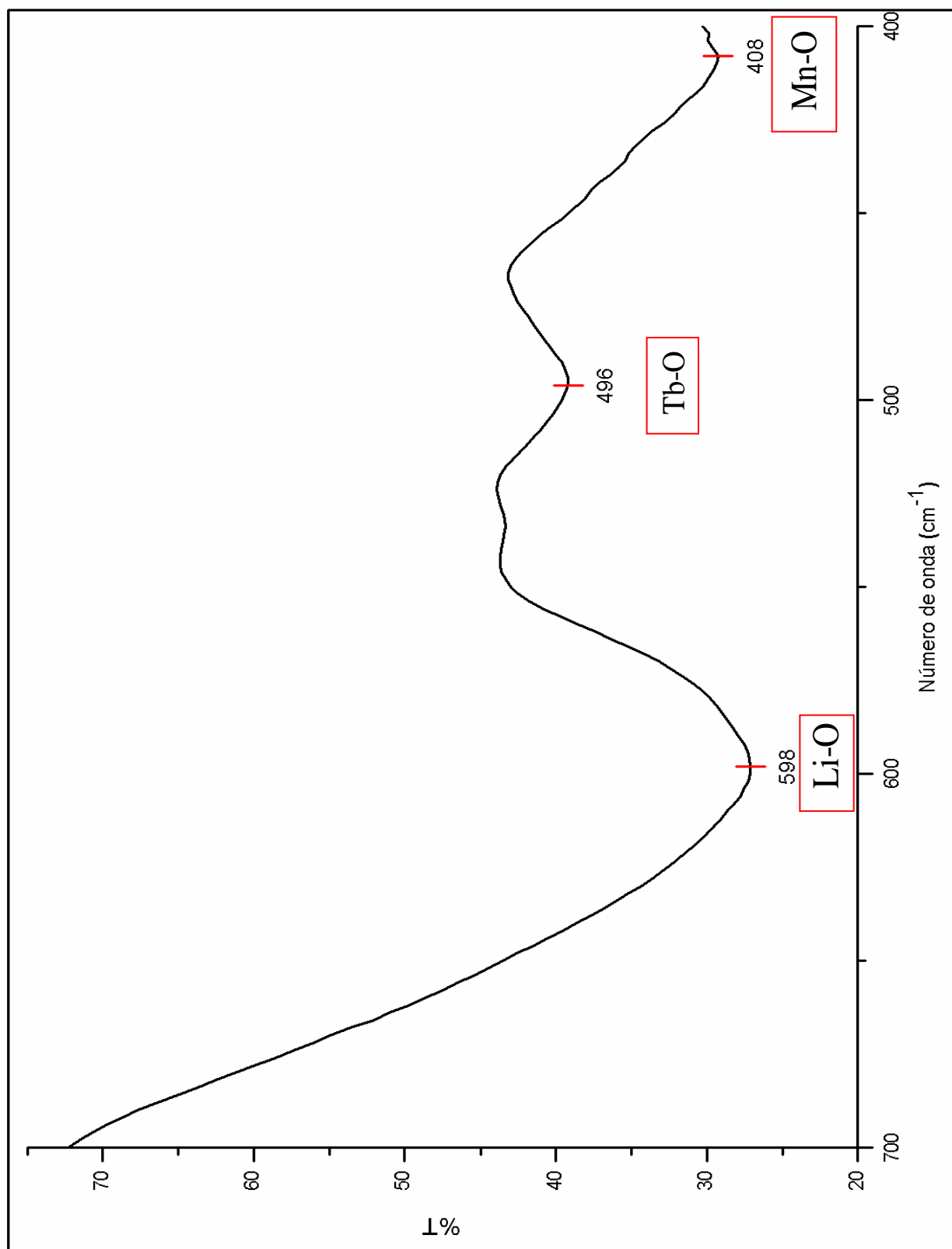


Fig.37. Espectro de infrarrojo del Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO₃.

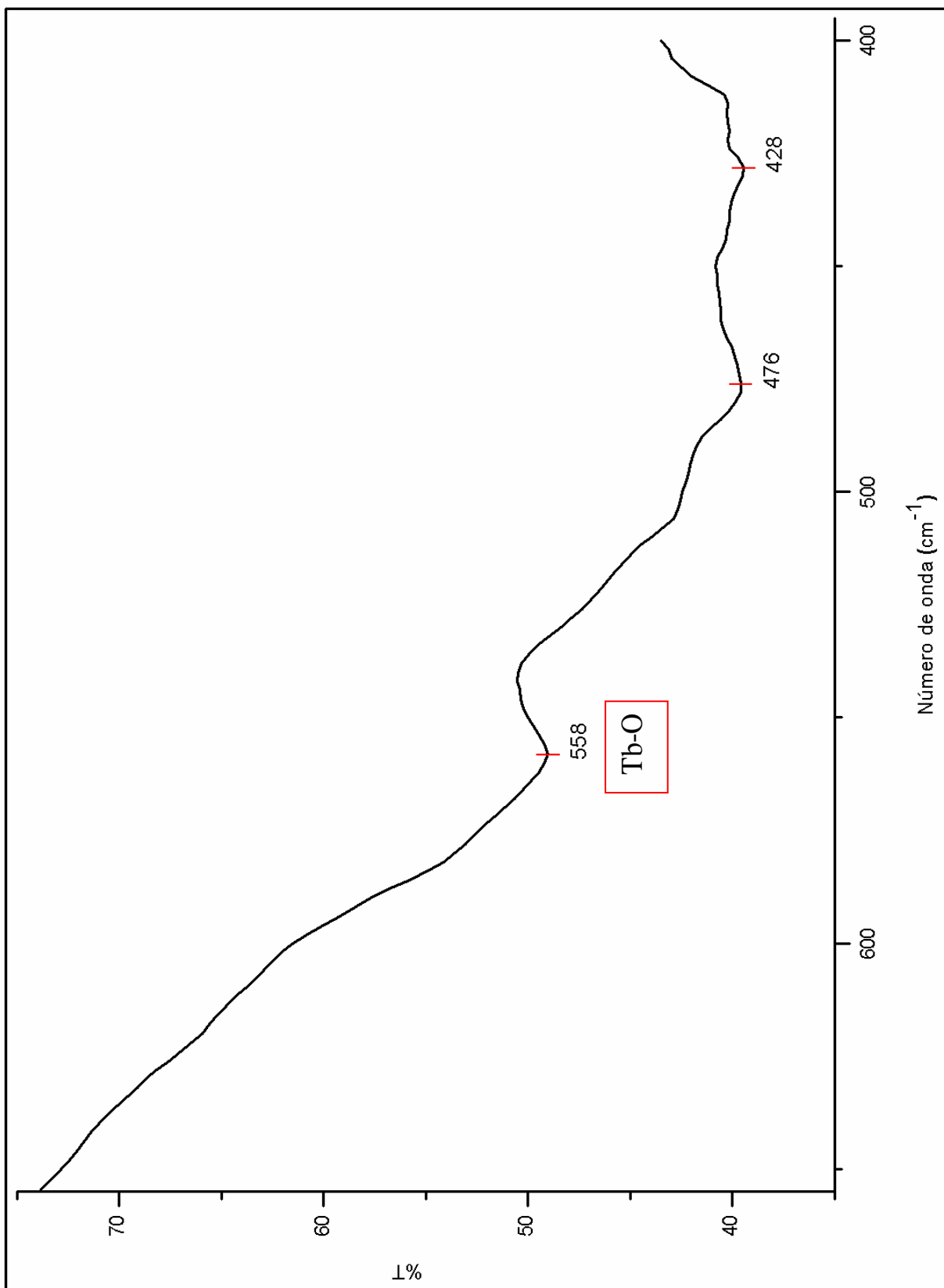


Fig.38. Espectro de infrarrojo del $\text{Tb}_{0.82}\text{Li}_{0.18}\text{MnO}_3$.

En el espectro de infrarrojo de TbMnO_3 (fig. 35) aparecen bandas características de los enlaces Tb-O-Mn, Tb-O, Mn-O a 584, 534-496, y 408 cm^{-1} respectivamente.

El espectro reportado por Kharrazi [43] para nanopartículas de TbMnO_3 , es semejante con el que se obtuvo para TbMnO_3 policristalino, el cual se presenta en el recuadro de la figura 35.

En la figura 36 se muestra el espectro de $\text{Tb}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$, en donde la banda del enlace Tb-O-Mn desaparece sin embargo aparece la absorción de Li-O a 600 cm^{-1} , y una sola banda de absorción de Tb-O, y Mn-O a 496 y 408 cm^{-1} respectivamente. En el espectro de $\text{Tb}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$, figura 37, aparecen de nuevo las señales de Li-O, Tb-O, y Mn-O a 598, 496 y 408 cm^{-1} , respectivamente.

Las bandas que se observan en el espectro de $\text{Tb}_{0.82}\text{Li}_{0.18}\text{MnO}_3$, figura 38, son totalmente diferentes a las otras, por lo que nuevamente se reafirma que a ésta concentración de litio $x=0.18$, ya no hay solución sólida, la banda de absorción que aparece a 558 cm^{-1} corresponde al enlace Tb-O, debido a la presencia del reactivo $\text{TbO}_{1.81}$.

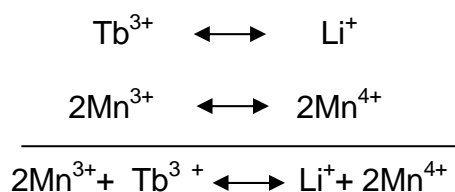
La presencia de litio en $\text{Tb}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ y $\text{Tb}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$ se puede confirmar por la señal de Li-O a 598 cm^{-1} aprox. en las dos muestras, sin embargo al ser aún escasa la información, no es posible por ésta técnica deducir la coordinación en que se encuentran los metales en la muestra.

3.5 Resonancia Paramagnética Electrónica, RPE

3.5.1 Consideraciones particulares

Los elementos de transición típicamente son aquellos que tienen sus capas 3d o 4f parcialmente llenas, según las reglas de llenado de éstas, pueden quedar uno o más electrones desapareados, estos electrones dan lugar a un espín $\mathbf{S} \neq 0$ y por tanto un momento magnético $\mu (=g_e \beta \mathbf{S}) \neq 0$, así estos electrones desapareados dan al metal su carácter paramagnético. Algunos metales de transición como estos: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, y Cu, cuyos cationes se caracterizan por tener la capa electrónica $3d^x$ parcialmente llena, con $x=1\dots 9$, dan lugar a los iones paramagnéticos [6]

Del conjunto de elementos antes mencionados nos limitaremos al manganeso (Mn), debido a la importancia de investigar su número de oxidación, ya que si se propone como mecanismo para la formación de las soluciones sólidas de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, la sustitución de Tb^{3+} por Li^+ , para conservar la electroneutralidad de los compuestos, se espera que el ion Mn^{3+} se oxide a Mn^{4+} , como se propone con el mecanismo siguiente:



La configuración electrónica para el estado de oxidación Mn^{3+} es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$, este catión se caracteriza por tener la capa electrónica $3d^4$ incompleta, es decir tiene cuatro electrones d desapareados, por lo que hay un electrón desapareado en su último nivel electrónico dando lugar a un espín $S=2$, y para Mn^{4+} con tres electrones $3d^3$ un espín $S=3/2$.

Resultados y análisis en la espectroscopia RPE.

En este apartado se da una breve descripción de la información contenida en los espectros RPE en el lote de muestras $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ ($x= 0, 0.1, 0.15, 0.18$). Las mediciones se realizaron en banda X a frecuencia de 9.1 GHz, temperatura de 300K (temperatura ambiente) y 77K.

En las figuras 39 y 40, se muestra el conjunto de espectros de RPE medidos a 300K y 77K respectivamente, en las manganitas de $TbMnO_3$, $Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$, $Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$, $Tb_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$.

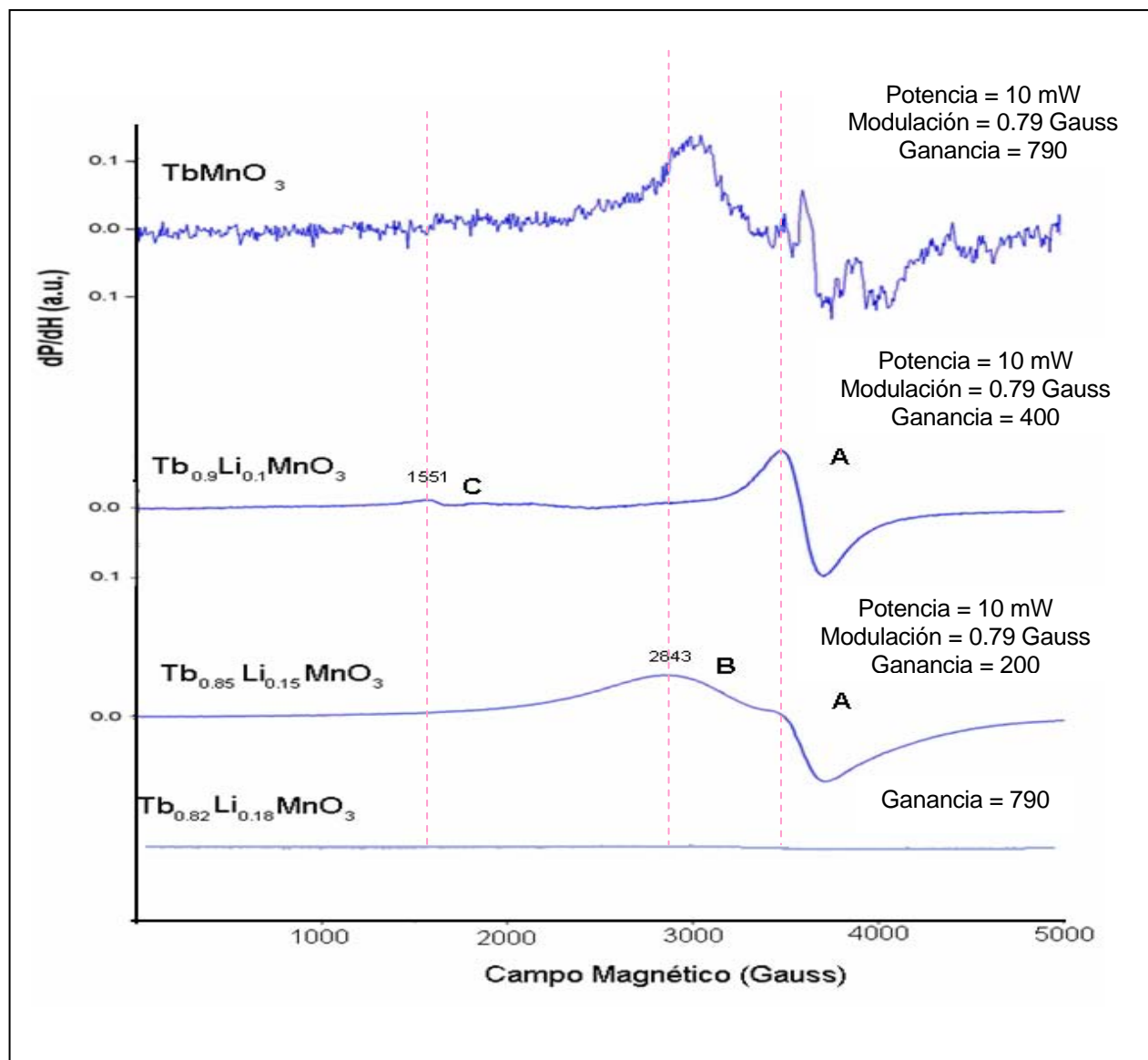


Fig. 39. Serie de espectros RPE a temperatura ambiente (300K).

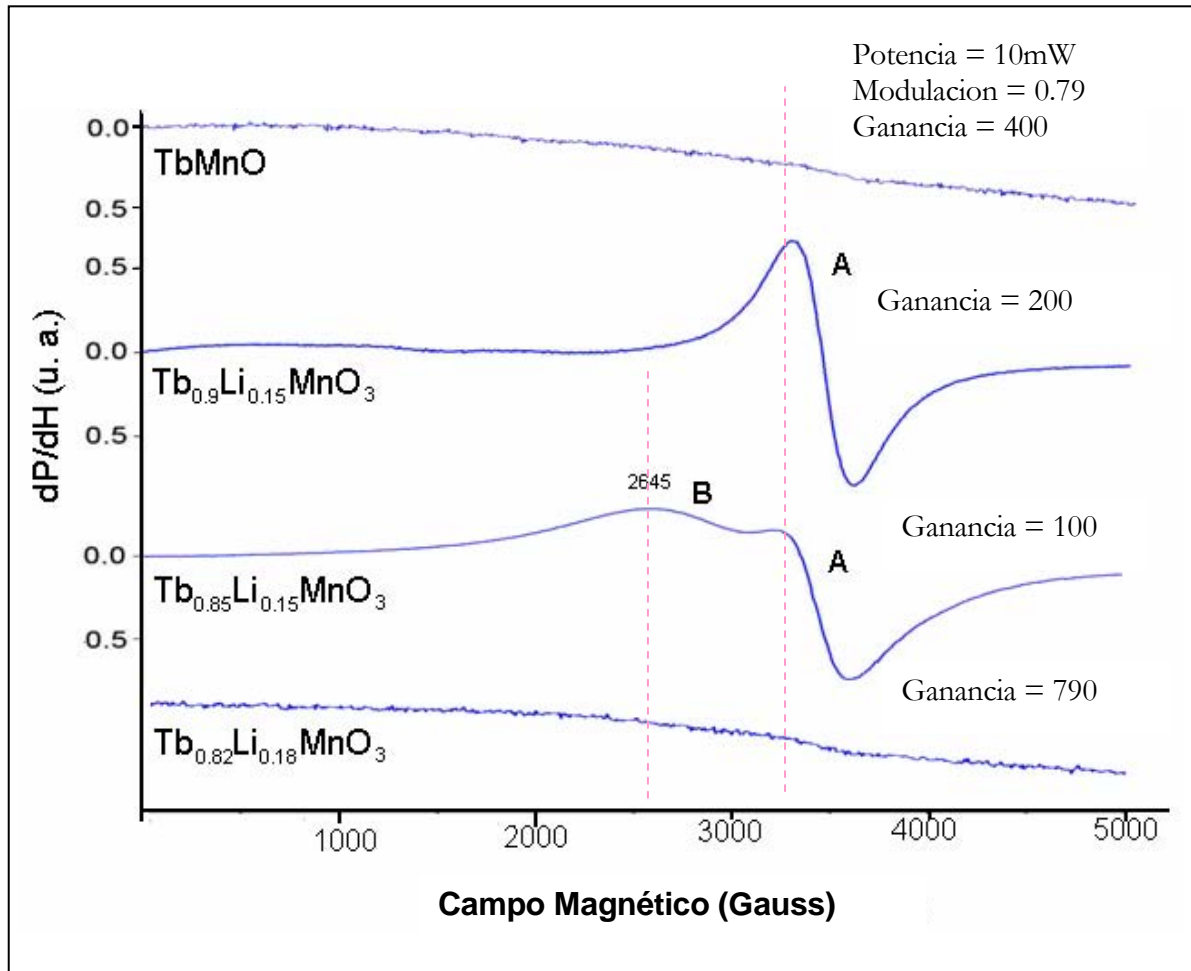


Fig.40. Serie de espectros RPE a 77K, con una potencia de 10mW, con la misma modulación y a diversas ganancias.

Los parámetros espectroscópicos de RPE se muestran en la tabla 3.5

Muestra	Campo Central (Gauss)	Ancho Γ (Gauss)
Temperatura 300 K		
Tb _{0.9} Li _{0.1} MnO ₃	3589 (Señal A)	219 (Señal A)
Tb _{0.85} Li _{0.15} MnO ₃	3591 (Señal A)	239 (Señal A)
Temperatura 77 K		
Tb _{0.9} Li _{0.1} MnO ₃	3452 (Señal A)	300 (Señal A)
Tb _{0.85} Li _{0.15} MnO ₃	3424 (Señal A)	354 (Señal A)

Tabla3.5. Parámetros espectroscópicos de RPE en las distintas manganitas de terbio a 300 y 77K.

Los parámetros espectroscópicos RPE calculados en la tabla anterior se obtuvieron al ampliar la ecuación de resonancia y considerando que $\beta=9.2741 \times 10^{-21}$ erg/ Gauss y $h= 6.6262 \times 10^{-27}$ erg seg [47].

TbMnO₃

El espectro de **TbMnO₃** a 300K presenta varias absorciones que corresponden a un comportamiento ferromagnético de iones Mn⁺³, debido a las absorciones a 3500Gauss. Sin embargo a 77K, no hay absorciones claras de estos iones Fig. 41.

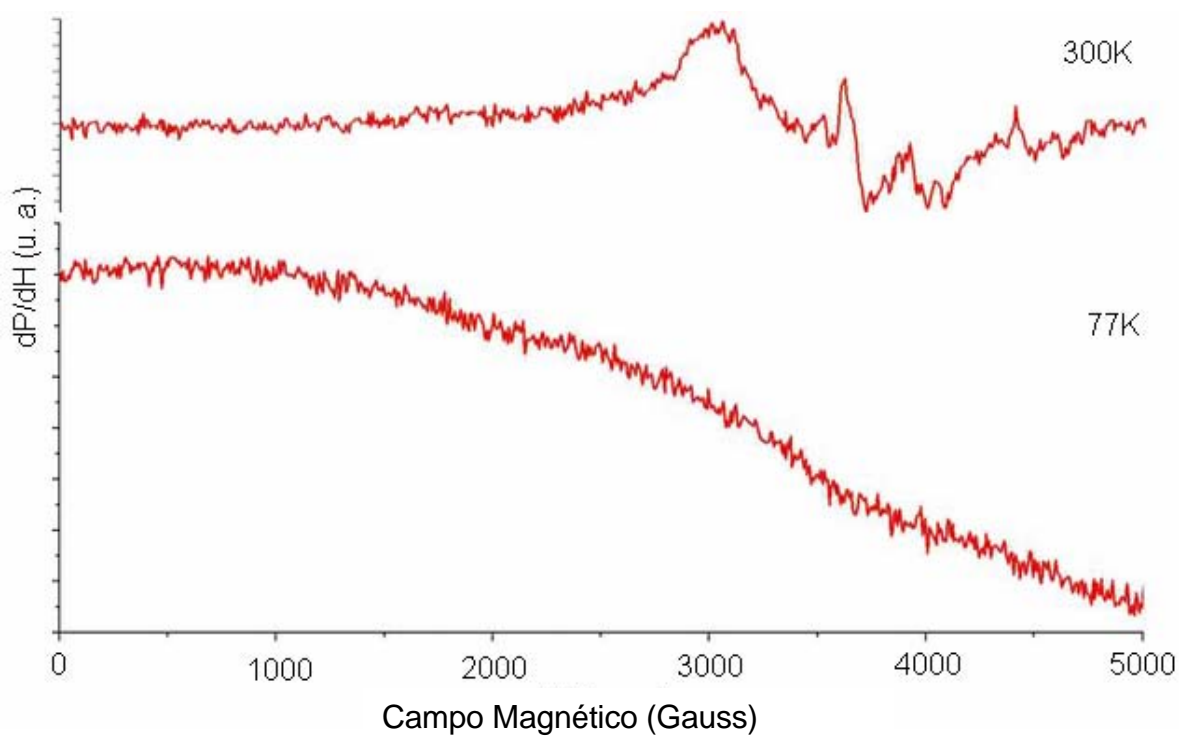


Fig.41. Espectros RPE de TbMnO₃ a 300 y 77K.

Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO₃

Las mediciones a temperatura ambiente presentan espectros típicos reportados en la literatura [46].

El espectro de Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO₃ presenta un singulete ancho con forma de línea tipo Lorenziana *señal A* presenta una línea de resonancia simétrica, el factor $g \sim 2$, corresponde a la zona paramagnética, de los iones Mn⁺³-Mn⁺⁴, indicando sin lugar a duda la contribución de portadores de carga a la forma de línea de la resonancia, aun a esta “temperatura alta”, tiene un campo central de de 3589 Gauss, y un ancho ΔH_{pp} 219, en el espectro aparece una absorción pequeña a 1551 Gauss (*señal C*), que puede ser debida a una impureza de Fe⁺³.

Cuando se disminuye la temperatura a 77K, el campo de resonancia se corre a campos magnéticos menores de 3589 a 3452G (*señal A*) figura 42, la intensidad es menor comparada con la de 300K, simultáneamente se incrementa el ancho de línea de pico a pico, ΔH_{pp} , Tabla 3.5, conservando su forma de línea, también se observa que la señal de 1551G. ha desaparecido.

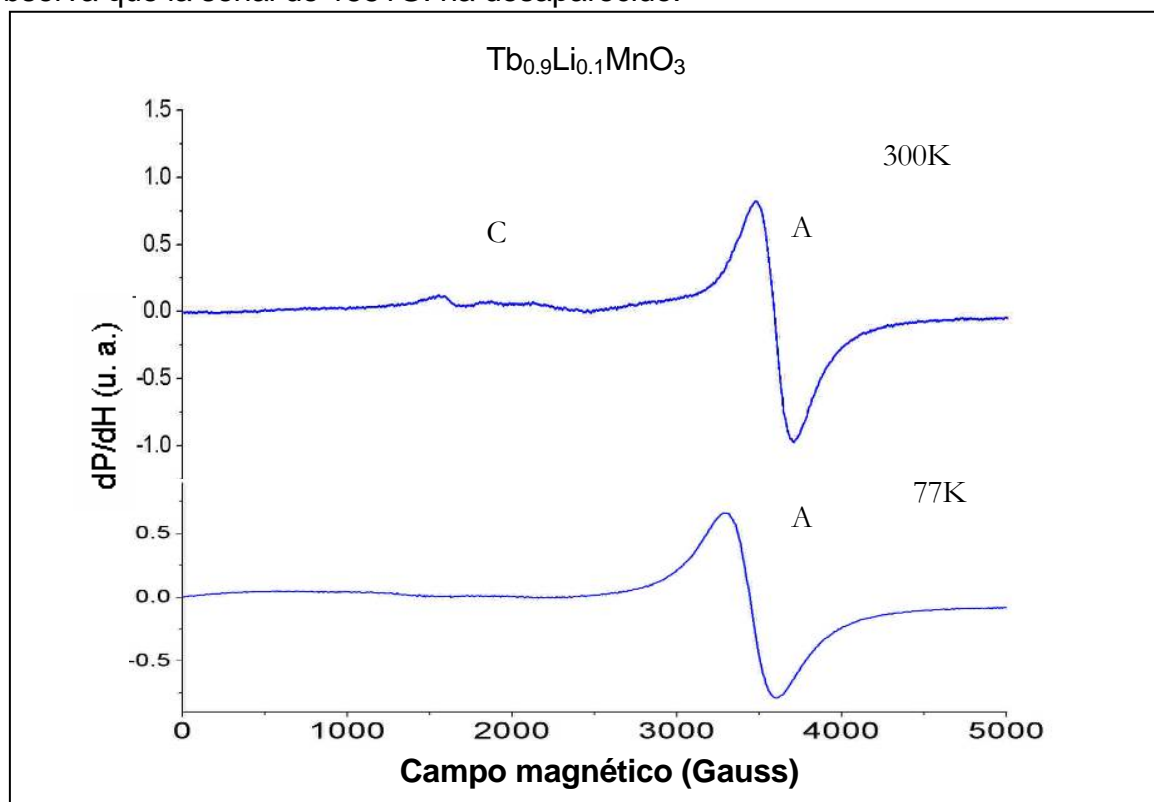


Fig. 42. Espectros RPE de $Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ a 300 y 77K.

$Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$

En el espectro de $Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$ figura 43, se observa la aparición de una nueva absorción magnética de microondas en la región de campo magnético de 2645 G (*señal B*), de intensidad mayor que la de la *señal A*, presentando a la vez una línea de resonancia axial sugiriendo el aumento en la concentración de Mn^{4+} que están interactuando con Mn^{3+} , ya que en esta muestra hay mayor concentración de litio, a 77 la *señal A* y *B* se hacen menos intensas y más anchas. La *señal A* tiene un campo central de 3591 Gauss, y un ancho ΔH_{pp} 239 Gauss a 300K y un campo central de 3424 Gauss, y un ancho ΔH_{pp} 254 Gauss a 77K. En estos espectros es notable la ausencia de la *señal C*, lo que indica que la *señal c* de la muestra anterior sí es una impureza.

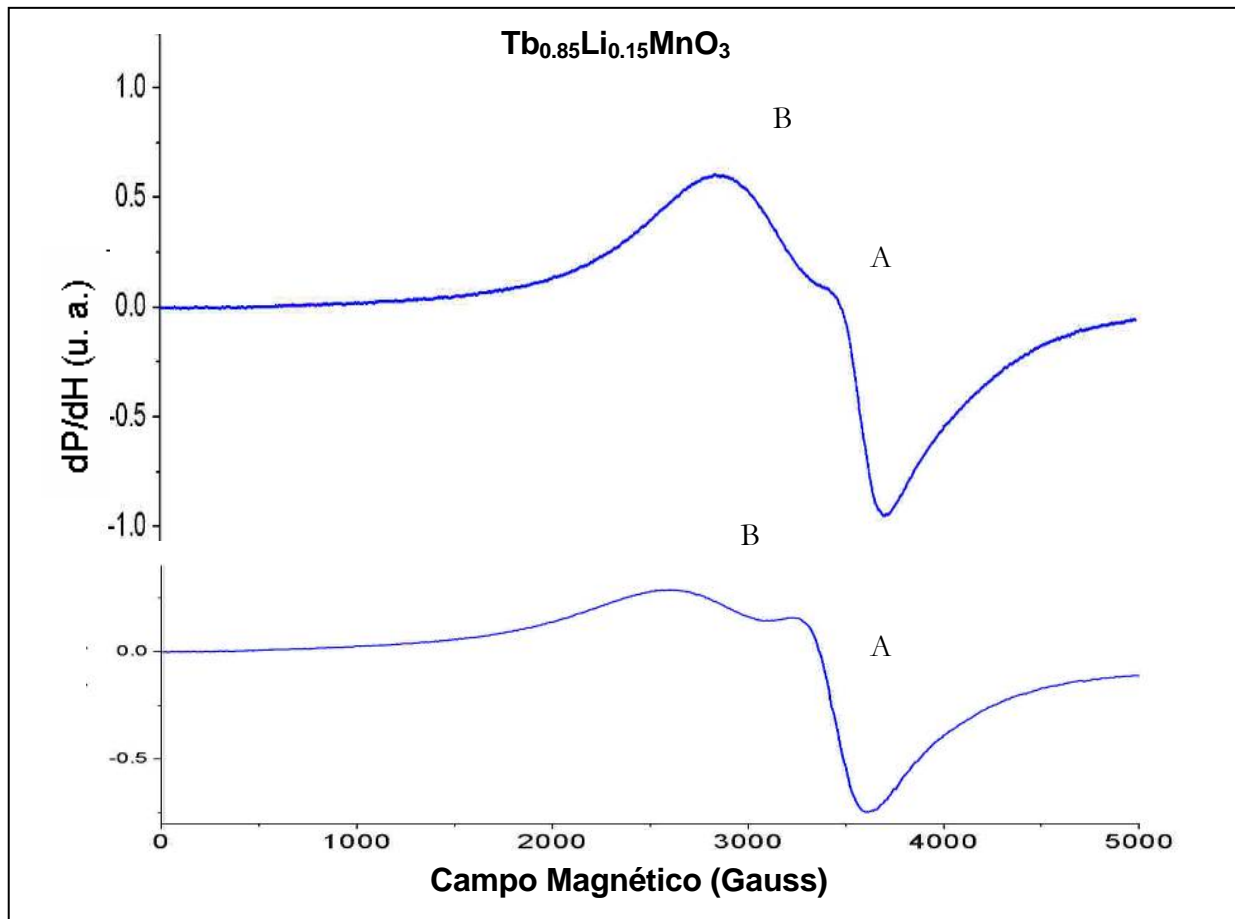


Fig. 43. Espectros RPE de $Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$ a 300 y 77K con una potencia de 10mW.

$Tb_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$

Los espectros de $Tb_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$ a 300 y 77K no presentan ninguna absorción definida, por lo que ya no es la misma fase que las anteriores, sin embargo a 300K alrededor de 3300 Gauss aparece una absorción (*señal A*) que corresponde a un comportamiento ferromagnético de iones Mn^{+2} probablemente presente en alguno de los reactivos.

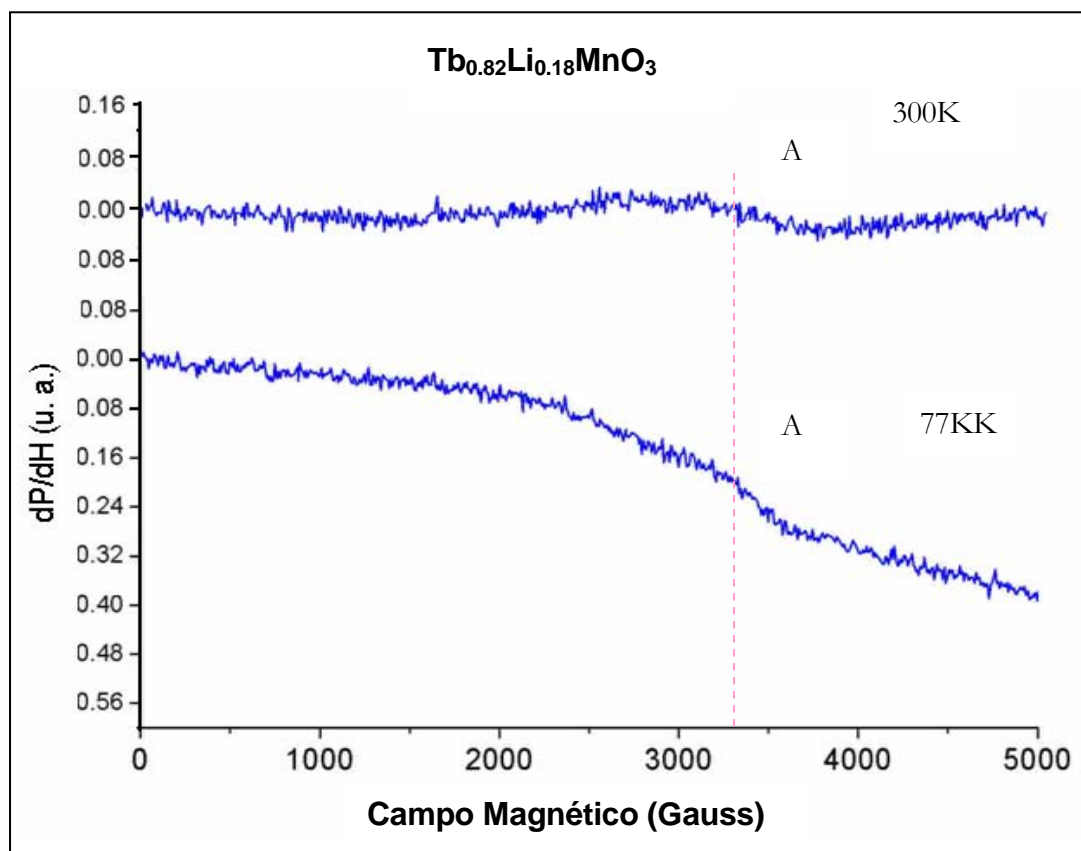


Fig. 44. Espectros RPE de $Tb_{0.82}Li_{0.18}MnO_3$ a 300 y 77K.

La forma de la línea también aporta información estructural, por lo que a $x=0.1$ de concentración de litio, los iones Mn^{+3} están en intersticios octaédricos y conforme se aumenta la concentración de litio aparecen iones Mn^{+4} , los cuales tienden a distorsionar su propio octaedro provocando un considerable alargamiento,

de los enlaces axiales, repercutiendo en la forma de la línea de resonancia como se muestra en el espectro de $Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$.

Por este estudio podemos concluir que se forma la solución sólida para $Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ y $Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$ ya que aparecen señales que corresponden a Mn^{+4} , entre el intervalo de temperatura de 77 a 300K hay una conducta paramagnética. Se pudo obtener una respuesta muy clara a pesar de ser un material policristalino, no hay reportes previos en la literatura acerca de estos estudios.

Los espectros de $Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ y $Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$ a $T=77K$, figura 45 y 46 respectivamente, presentan una señal de absorción a campo bajo formando un ciclo de histéresis.

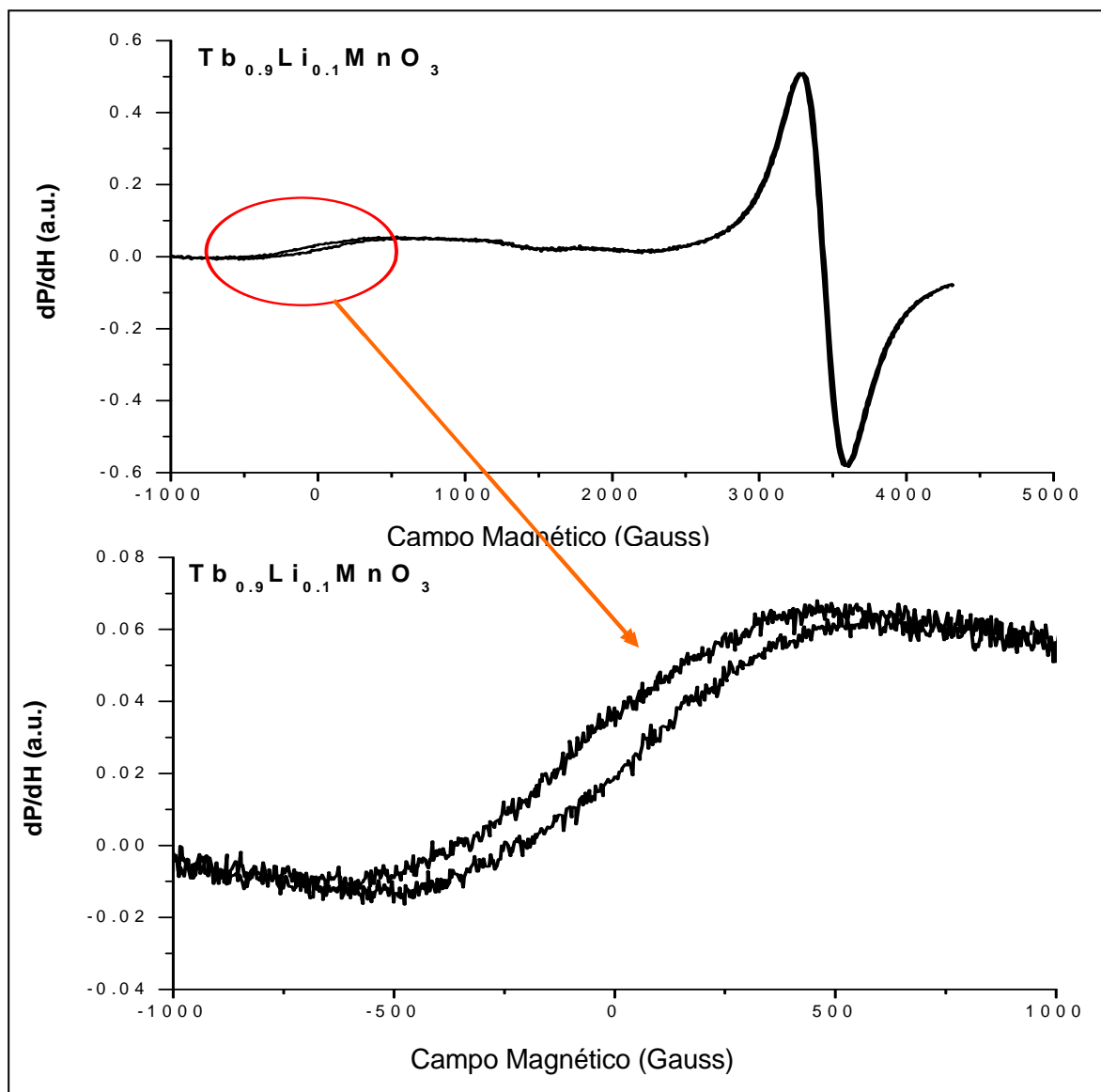


Fig. 45. Curva de histéresis de $Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$

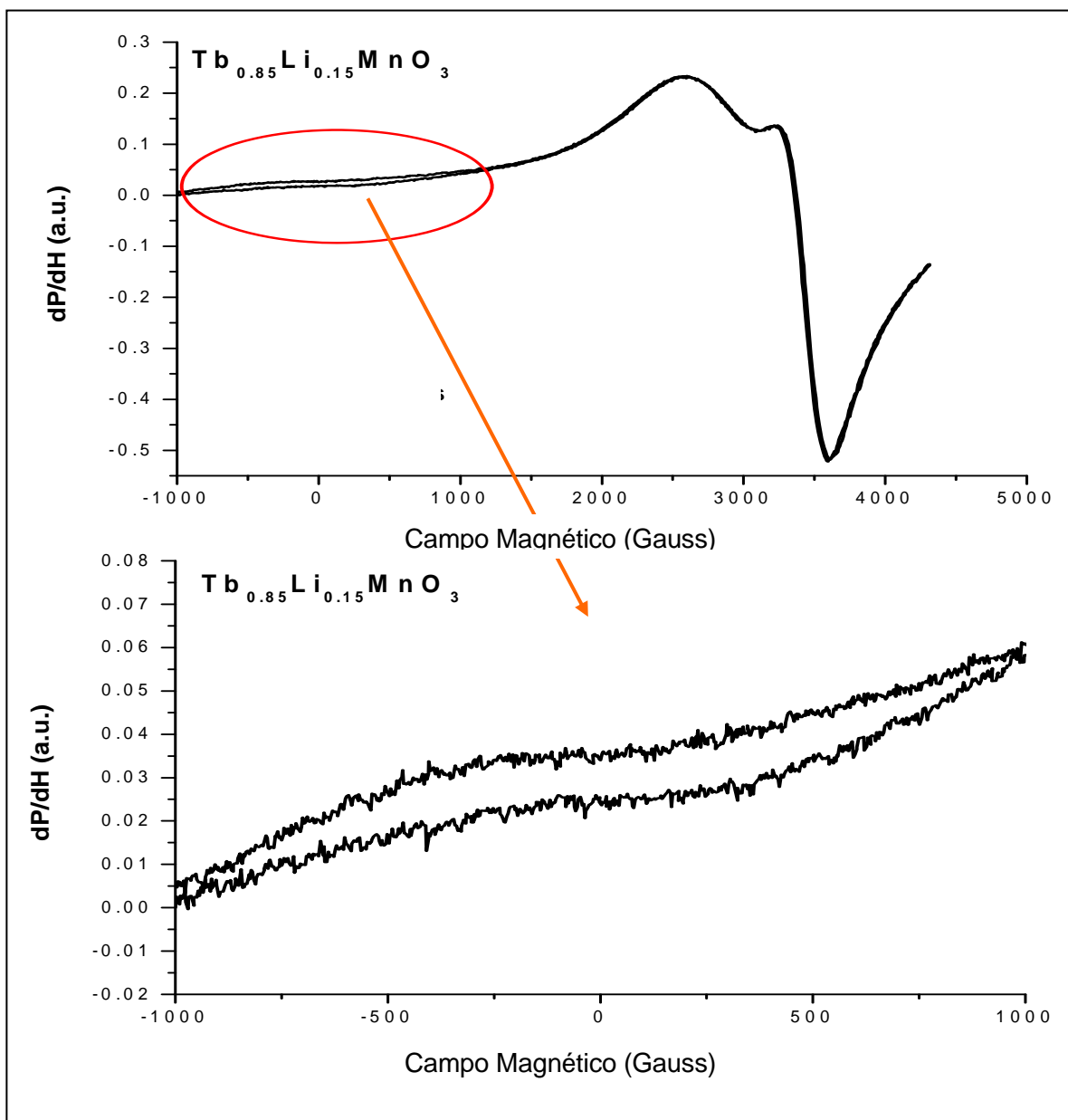


Fig. 46. Curva de histéresis de $Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$

En la figura 45 la curva de histéresis que se presenta a campo bajo, se debe a la interacción de los iones Fe^{3+} - Fe^{+3} , debido a una impureza, señal c, en el espectro de $\text{Tb}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$, dando lugar a una curva de histéresis típica de los iones Fe^{3+} .

En la figura 46 se observa la aparición de una curva de histéresis a campo bajo, a comparación de la anterior de $x=0.1$, presenta una fase contraria, probablemente se debe a la interacción de los iones Mn^{3+} y Mn^{+4} presentes a esta concentración de litio. El tipo de orden magnético que presenta la curva de histéresis puede ser de tipo ferromagnético o antiferromagnético, por lo que es necesario investigarlo con otras técnicas.

3.6 Mediciones magnéticas

Curvas de magnetización

Como se mencionó en los antecedentes de este trabajo la manganita de TbMnO_3 , presenta un ordenamiento antiferromagnético a baja temperatura, y por arriba de ésta sufren una transición antiferromagnética-paramagnética. También se sabe que las sustancias compuestas por metales de transición con orbitales d parcialmente ocupados pueden exhibir una gran variedad de propiedades magnéticas que dependen de su estado de oxidación, configuración electrónica y número de coordinación [9].

Las graficas de $M(\text{emu/g})$ Vs $H(\text{Oe})$ fueron hechas en el VSM, para las composiciones $\text{Tb}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$, $0 \leq x \leq 0.15$, se muestran a continuación, junto con su respectiva gráfica de susceptibilidad magnética figuras, 47-52.

Las graficas de $M(\text{emu/g})$ Vs $H(\text{Oe})$, fueron hechas a partir de los valores de $M(\text{emu})$ dividido entre el peso de la muestra y multiplicado por 6, y para el valor de H que nos da el equipo, se divide entre 10, para darnos $H(\text{Oe})$. Con esta grafica obtenemos la curva de magnetización o curva de histéresis.

La susceptibilidad magnética de las muestras se obtiene al graficar $M(T)$ Vs $H(T)$, para ello es necesario conocer la densidad para poder eliminar los gramos de (emu/g), utilizando los siguientes factores de conversión:

$$1 \text{ emu} = 12.57 \times 10^{-4} \text{ Tesla}$$

Ec. 3.1

$$1 \text{ Tesla} = 10000 \text{ Oe}$$

Ec. 3.2

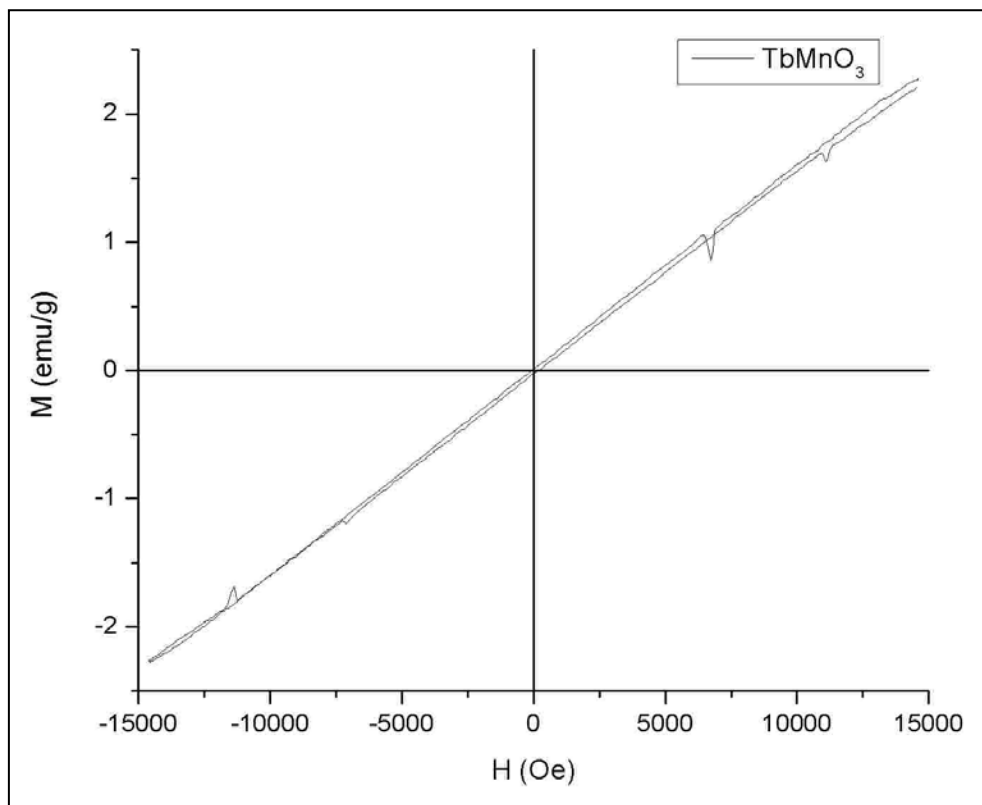


Fig.47. Curva de magnetización a 300K de TbMnO_3

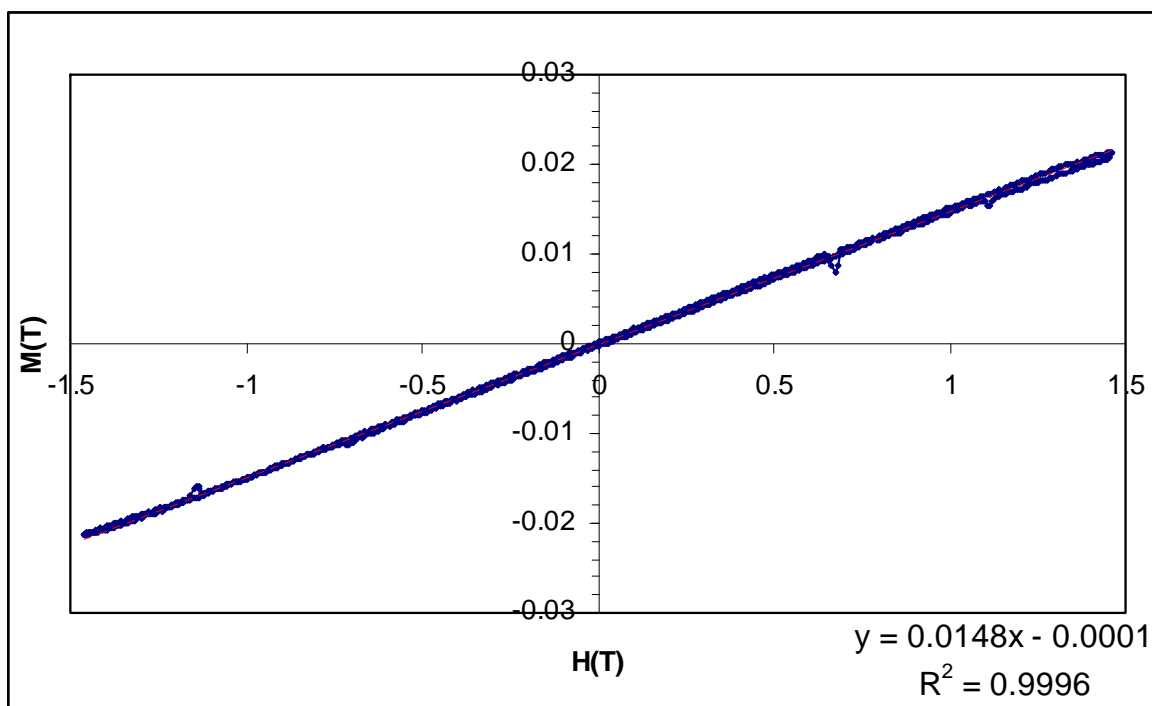


Fig.48. Grafica de susceptibilidad magnética a 300K de TbMnO_3

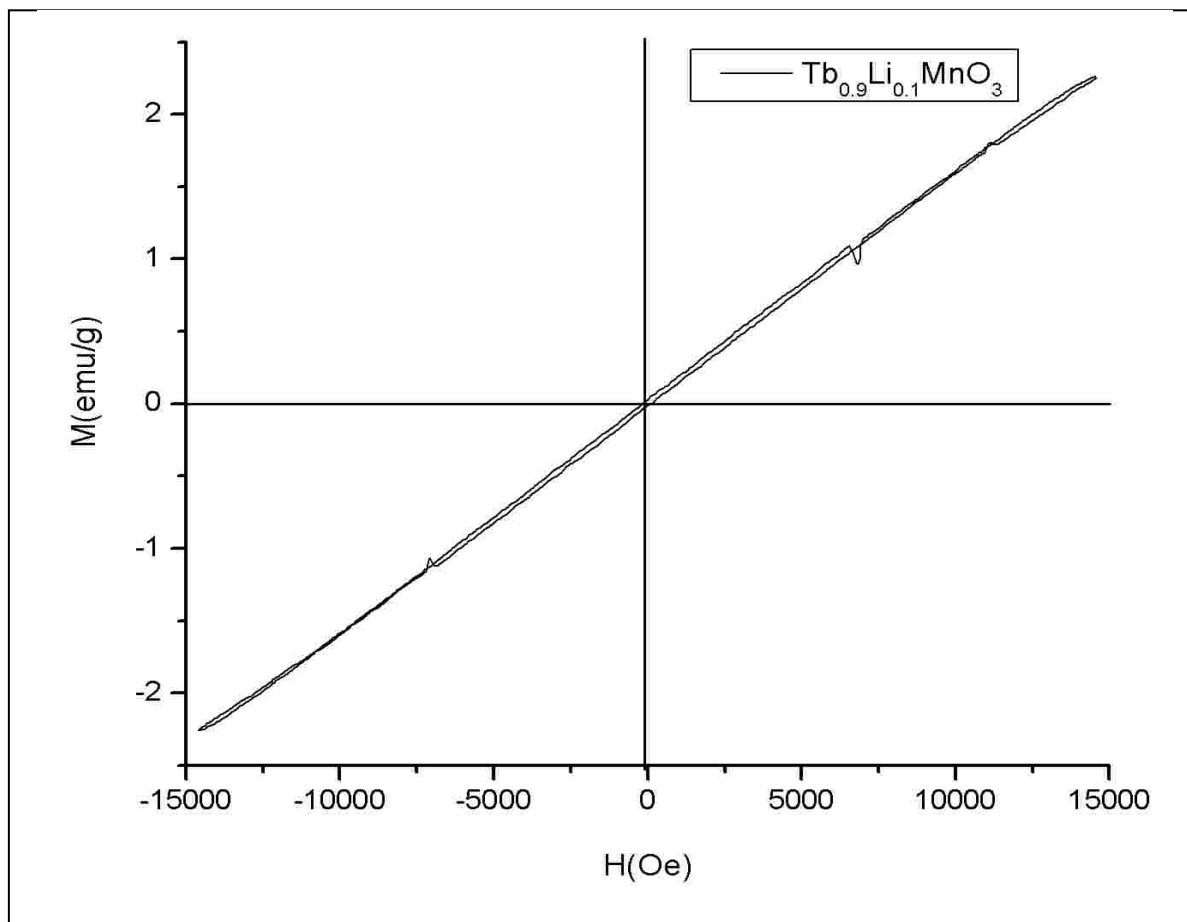


Fig.49. Curva de magnetización a 300K de $\text{Tb}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$.

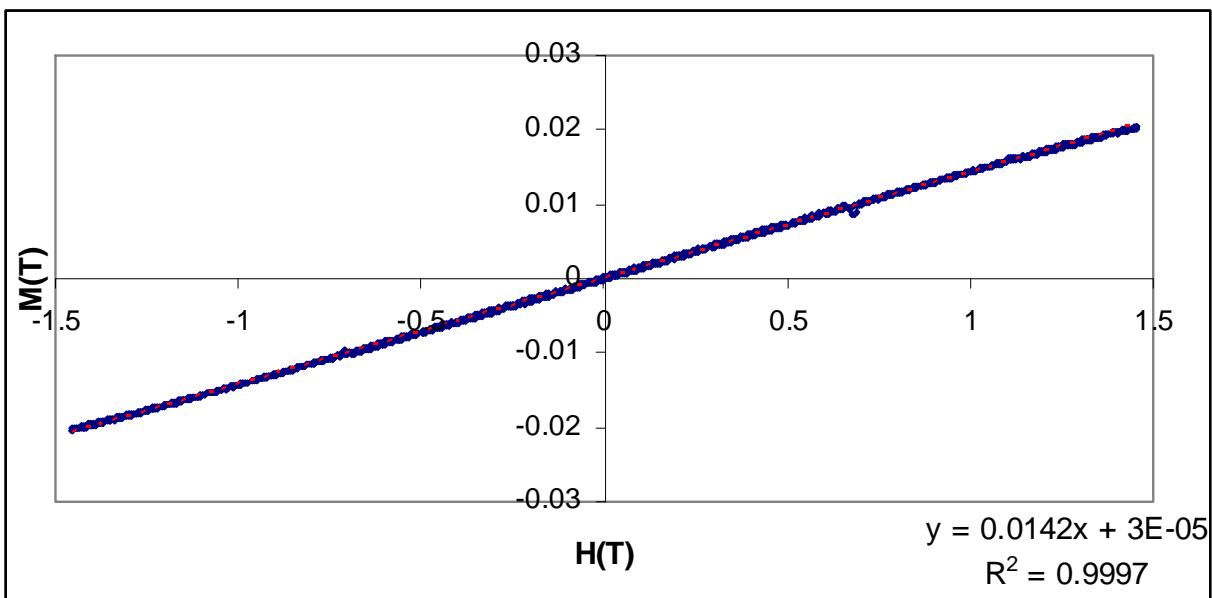


Fig.50. Gráfica de susceptibilidad magnética a 300K de $\text{Tb}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$.

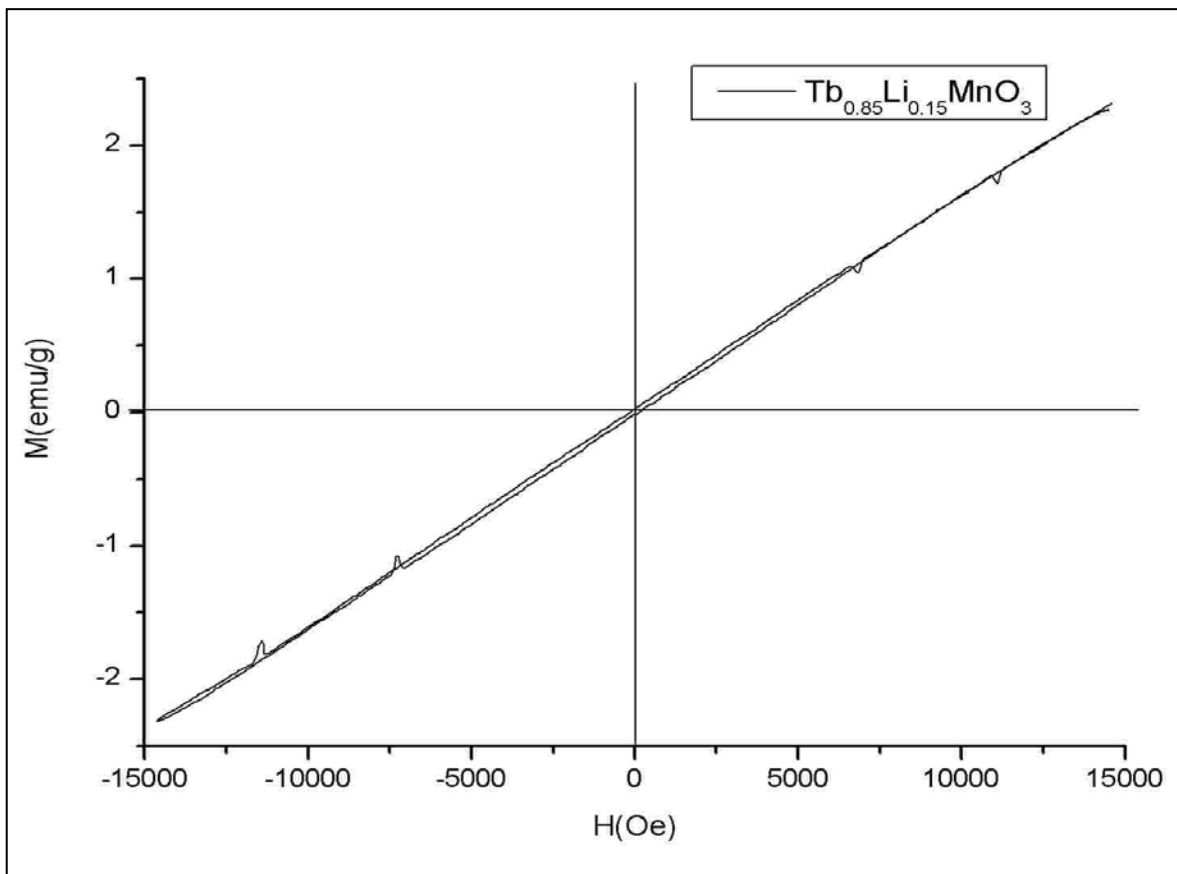


Fig.51. Curva de magnetización a 300K de $\text{Tb}_{0.85}\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_3$

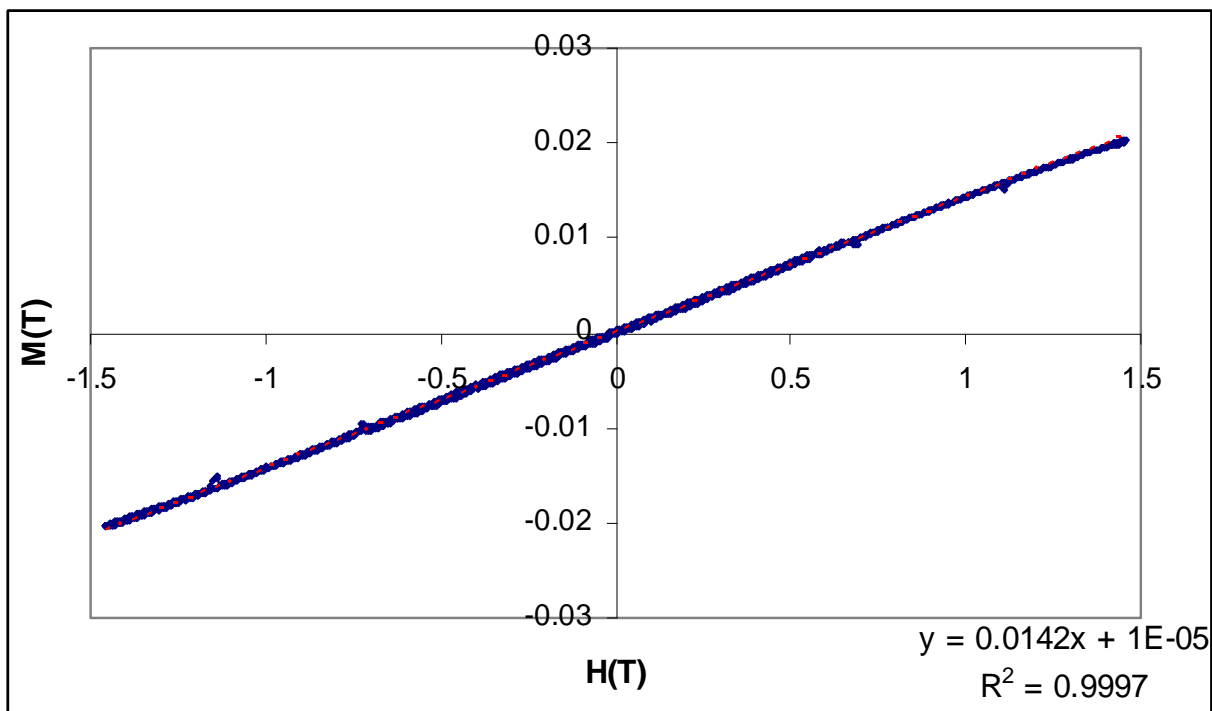


Fig.52. Gráfica de susceptibilidad magnética a 300K de $Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$.

A primera vista, las curvas de magnetización de las muestras $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.15$, exhiben un comportamiento paramagnético, debido a la forma de la línea.

Se sabe que por medio de la grafica de M (T) Vs H (T), aplicando los factores de conversión de las ecuaciones 3.1 y 3.2, se obtiene el valor de la susceptibilidad magnética χ , por la ecuación:

$$M_l = \chi H$$

Ec. 3.3

Muestra	χ
TbMnO ₃	+ 0.0148
Tb _{0.9} Li _{0.1} MnO ₃	+ 0.0142
Tb _{0.85} Li _{0.15} MnO ₃	+ 0.0142

Tabla 3.6.
magnética para Tb_{1-x}

Susceptibilidad
 xLi_xMnO_3 , $0 \leq x \leq 0.15$

En la tabla 3.6, se presentan los valores de χ , para $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.15$, en donde se puede ver que la susceptibilidad tiene un valor positivo, y conforme aumenta el contenido de Litio en las muestras el valor de χ disminuye.

Por lo que se puede concluir que la muestras $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.15$, presentan susceptibilidad positiva, por lo cual exhiben un comportamiento paramagnético a 300K

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Por la técnica de reacción química en estado sólido se logró realizar la síntesis de una nueva solución sólida con fórmula $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.15$. Las condiciones óptimas encontradas por el proceso de síntesis fueron muestras en pastilla con tratamiento térmico a $1200^\circ C$ por 6 horas, en atmósfera de aire sobre lámina de platino.

En la caracterización por difracción de rayos X, de los reactivos y productos de síntesis se encontró que el reactivo comercial marca Johnson Mathews que está etiquetado como Tb_4O_7 en realidad es $TbO_{1.81}$.

La ley de Vegard se cumple en la solución sólida de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, la tendencia general que se presenta tanto en el volumen de la celda como en los parámetros de red es disminuir a medida que aumenta el contenido de litio en la red de $TbMnO_3$.

Con los resultados de RPE y curvas de susceptibilidad se confirma la aparición de iones Mn^{4+} , cuando hay presencia de litio, en la solución.

Se pueden reafirmar los resultados del decremento de los parámetros de red por la sustitución de litio, ya que no sólo se debe a la diferencia de tamaños entre el ion Li^+ y el Tb^{3+} , si no ahora además se considera la diferencia de tamaños entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} (0.58\AA) y (0.52\AA) respectivamente.

Otro argumento que apoya el mecanismo de formación de la solución sólida son las medidas de densidad picnométrica realizadas a la serie de manganitas de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$ $0 \leq x \leq 0.15$, los resultados muestran que la densidad decrece conforme aumenta la cantidad de litio en la red cristalina.

CONCLUSIONES

Por la técnica de reacción química en estado sólido se logró realizar la síntesis de una nueva solución sólida con fórmula $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.15$. Las condiciones óptimas encontradas por el proceso de síntesis fueron muestras en pastillas con tratamiento térmico a $1200^\circ C$ por 6 horas, en atmósfera de aire sobre lámina de platino.

La caracterización por difracción de rayos X, de los productos obtenidos, presentó una sola fase cristalina en cada uno de ellos: $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.15$.

Las medidas de densidad en todas las composiciones demostraron que el volumen varía linealmente con la composición y disminuye al aumentar la concentración de litio en la muestra, de acuerdo a la ley de Vegard.

Por espectroscopia infrarroja, se logró comprobar la formación de las soluciones sólidas $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.15$.

Por medio de Resonancia Paramagnética Electrónica, RPE, se pudo comprobar la presencia de Mn^{4+} en las composiciones de $Tb_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ y $Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$; lo cual indica que hubo la sustitución de Tb^{3+} por Li^+ y que para conservar la electroneutralidad de los compuestos, el ion Mn^{3+} se oxidó a Mn^{4+} .

Por Resonancia Paramagnética Electrónica, las composiciones de $x = 0.1$ y $x = 0.15$, muestran un comportamiento paramagnético a 300K y a 77K, y un ordenamiento magnético, para $Tb_{0.85}Li_{0.15}MnO_3$.

El Magnetómetro de Muestra Vibrante se utilizó para determinar las propiedades magnéticas de las soluciones sólidas de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.15$. Las curvas registradas a temperatura ambiente muestran una conducta paramagnética.

Ya que se comprobó que el volumen de la celda disminuye y por ende las distancias Mn-O-Mn, en $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.15$; se espera que se favorezca su comportamiento magnético.

Por lo cual, las perspectivas de este trabajo de investigación y como una continuación del mismo, se propone la realización de otras mediciones magnéticas

bajo mayores campos magnéticos y distintas temperaturas para las soluciones sólidas de $Tb_{1-x}Li_xMnO_3$, tales como:

Medidas de susceptibilidad magnética de baja temperatura, a fin de verificar su momento magnético, y posible presencia de magnetorresistencia.

GLOSARIO

AFM Antiferromagnético.

Antiferromagnetismo En algunos materiales, los momentos magnéticos producidos en los dipolos circundantes se alinean oponiéndose unos a otros en el campo magnético.

B Inducción magnética; gauss (G), Ecuación básica $B = H + 4\pi M$.

CMR Magnetorresistencia Colosal (Colossal Magnetoresistance, CMR)

Similar a la magnetorresistencia gigante, pero la resistencia de un composito multicapas cae más agudamente bajo la aplicación de un campo magnético aplicado externamente. Se ha observado predominantemente en óxidos tipo perovskita.

DE Mecanismo de Doble Intercambio por sus siglas en inglés Double Exchange, DE. Si se reemplaza del 10% al 15% de los átomos de La (que tiene el estado de oxidación La^{3+}) con iones divalentes como Sr^{2+} , Ca^{2+} o Ba^{2+} , la resistencia de la muestra decae dramáticamente y el material parece comportarse como ferromagnético. El efecto es forzar a un átomo vecino de Mn a cambiar de Mn^{3+} a M^{4+} .

DRX Difracción de Rayos X.

emu Unidades electromagnéticas igual a erg/Oe.

Ferrimagnetismo En los materiales cerámicos, los diferentes iones tienen momentos magnéticos distintos.

Ferromagnetismo El comportamiento ferromagnético se debe a los niveles de energía incompletos en el nivel $3d$ o $4f$. En los materiales ferromagnéticos los dipolos permanentes no apareados se alinean con el campo aplicado

FM Ferromagnético.

GMR Magnetorresistencia Gigante, (Giant Magnetoresistance, GMR) Es el cambio en la resistencia eléctrica de un material en respuesta a un campo magnético aplicado.

H Intensidad del campo magnético. Unidad: oersted (Oe). Un campo de 1 Oe ejerce una fuerza de 1 dina en un polo unitario. (El cgs se basa en polos magnéticos).

IR Espectroscopía de infrarrojo.

M Magnetización; Momento magnético por unidad de volumen; erg/Oe cm³ ó emu/cm³.

Magnetización Ocurre cuando los dipolos magnéticos inducidos o permanentes se encuentran orientados por una interacción entre el material magnetizable y un campo magnético.

Manganita Familia de perovskita que contienen manganeso como principal componente. Su composición química es $A_{1-x}B_xMnO_3$.

Match! Programa computacional que sirve para identificar las fases presentes en un difractograma, en inglés es Phase Identification from Power Diffraction.

MR Es un fenómeno físico importante relacionado con la magnetoeléctrica, y consiste en la capacidad de algunos materiales o sistemas en cambiar su resistencia eléctrica al someterse a un campo magnético.

MRC Magnetorresistencia Colosal. Cambio en la resistencia eléctrica de un material bajo la aplicación de un campo magnético.

PDF Base de datos de difracción método de polvos, por sus siglas en inglés PDF Powder Diffraction File.

Paramagnetismo Cuando los materiales tienen electrones no apareados, se les asocia un momento magnético neto debido al espín o giro electrónico. Cuando se aplica un campo magnético los dipolos se alinean con el mismo causando una magnetización positiva.

PDF	Base de datos de difracción de rayos X, método de polvos, por sus siglas en inglés Power Diffraction File.
RPE	Resonancia Paramagnética Electrónica.
SQUID	(Superconducting Quantum Interferente Device) cuyas siglas en inglés significan Sistema de Medición de Propiedades Magnéticas.
T	Unidad Tesla, T (Wb/m^2)
VSM	Magnetómetro de Muestra Vibrante por sus siglas en inglés Vibrating Sample Magnetometer
χ	Susceptibilidad magnética; $\chi = M/H$. unidad: emu/Oe cm^3 .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Jonker and Van Santen. Physica 16, 337 (1950).
- [2] C. Zener, Phys. Rev. 81, (1951a) 440.
- [3] S. Jim, T. Tiefel, M. McCormach, R. Fastnacht, R. Ramesh, L. Chem. Science 264, (1994) 413.
- [4] D. Sangeeta, J. R. et. al. Inorganic Materials Chemistry. CRL Press, 2005.
- [5] Theo Hahn, editor. Internacional Tables for Crystallography, Vol. A: Space Group Symmetry (IUCr, Kluwer Academia Pub., Londres 1992
- [6] V.M. Golldschmidt, et. al. I. Mat. Natura. K. I n°2, 1926.
- [7] M. Marezio et al. Acta Cryst. B 26, 2008 (1970).
- [8] H. A. Jahn, E. Teller. Phys. Rev. 49, 874 (1936)
- [9] C. Zener, Phys. Rev. 81, (1951a) 440.
- [10] J. M. D. Coey, M. Viret. *Mixed-valence manganites*, Advances in physics, 1999, vol.48, N°2, 167-293

- [11] J. B. Goodenough, et. al. *Relationship Between Cristal Symmetry and Magnetic Properties of ionic Compounds Containing Mn³⁺*, Phys. Rev. 124, 373 (1961).
- [12] The Merck Index 12^a edition, 1996.
- [13] Greenwood N.N, Earnshaw A. Chemistry of Elements. U. K. 1984.
- [14] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. Sec. A 32, 751 (1976).
- [15] J. C. Bailar, Jr. et al. *Comprehensive Inorganic Chemical V. 4*.Eds. Pergamon Press, Oxford 1973.
- [15a] Guth, D., Eyring, L., J. Am. Soc., 76,5242 (1954)
- [16] Yakel, H. L. (1955). Acta Cryst. 8, 394-398.
- [17] Ramírez, A. P. J. Phys. Condens. Mater. 9, 8171-8199, (1997).
- [18] Yakel, H. L., Koehler, W. C., Bertaut, E. F. & Forrat, E. F. (1963). Acta Cryst.16, 957-962
- [19] Smolenskii, G. A. & Bokov, V. A. (1964). J. Appl. Phys. 35, 915-918.Smolenskii & Bokov, 1964
- [20]. M. Kenzelmann, A. B. Harris, *Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectric in TbMnO₃*, Cond. Mat. 0506201 (2005).
- [21] Quezel-Ambrunaz, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristalogr. 91, 339 (1968).
- [22] Phys. Stat. Sol. (c) 4, No. 11, 4049-4053 (2007)
- [23] K. Noda, S. Nakamura, and H. Kuwahara (*Control of ferroelectric phase by chemical pressure in (Gd, Tb)MnO₃ crystals*) IEEE Trans. Magn. V. 41, No. 10, (2005).
- [24] Cui Yimin, Zhang Liuwan, et al. *Magnetic and transport and dielectric properties of polycrystalline TbMnO₃*, Sol. Stat. Comm. 138 (2006) 481-484.
- [25] Malashevich A. and Vanderbilt D., Physical Review Letters 101, 037210 (2008).

- [26] H. W. Brinks et al. *Crystal and Magnetic Structure of Orthorhombic HoMnO₃*. Physical Review B Vol. 63, 094411 (2001)].
- [27] X. L. Wang, H. K. Liu et. al. Colossal Magnetoresistance in La_{1-x}Li_xMnO₃. Journal of Applied Physics, V. 83, N° 11, 1998.
- [28] T.S. Chan, R. S. Liu, et. al, Chinese Journal of Physics 43, 3-II(2005)
- [29] T. Chan, et al., J. Magn. Magn. Mater. (2006)
- [30] J. Blasco, et. al. Phys. Rev. B 62 (2000) 5609
- [31] T.S. Chan, R. S. LIU, et. al., Chinese Journal of Physics 45, 2-II(2007)
- [33] West A. R. Basic Solid State Chemistry. U. K. (1999).
- [34] Ma. A. Castellanos Román, *Importancia de la difracción de rayos X en la química.*, Educación Química 4[4].
- [35] J. M. Albella-A.M.Cintas, T. Miranda-J.M Serratos, *Introducción a la ciencia de los materiales, técnicas de preparación y caracterización*, CSIC (1993).
- [36] D. L. huber et. al. *RPE Linewidths in La_{1-x}Ca_xMnO₃: 0≤x≤ 1*. Phys. Rev. B 60, 12155(1999).
- [37] C.P. Poole. Electron Spin Resonance: *A Comprehensive Treatise on experimental Techniques* (Dover Publications, Inc., New Cork, 1983) Capítulo 12.
- [38] Abragam. Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Science Publications, (1996) Capítulo 4.
- [39] Revista Colombiana de Física, Vol. 38, No. 1 (2006).
- [40] T. Kimura, et. al. Nature, Vol.426, pp. 55-38, Nov. (2003).
- [41] Feng Zhang et al. Materials Letters 60, 2443-2446 (2006)
- [42] Kharrazi et al. Solid State Communications 138. 295-298 (2006)
- [43] Sharmin, et. al. Solid State Communications 138 (2006) 395–398.
- [44] R. Vieto Peña, *Servicio Social “Síntesis de Manganitas de Tierras Raras”* (2006).

- [45] Cotton y Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, México (1970)
- [46] William Weltner Jr, Magnetic Atoms and Molecules, Dover Publications, First Edition, New York, USA (1983).
- [47] Hachizo Muto, Kaoru Matsuura, Kyouichiro Yasuda and Ippei Nakagawa, Physica C, 211, 147 (1993).