



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE ÓXIDOS COMPLEJOS DE MANGANESO

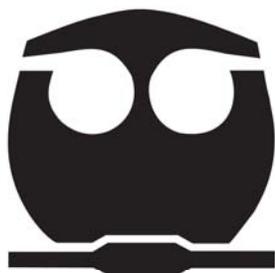
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

MARÍA ISABEL LEYVA DE LA ROSA



MÉXICO, D.F.

2013

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: María de las Mercedes Margarita Meijueiro Morosini.

VOCAL: Profesor: María del Pilar Gutiérrez Amador.

SECRETARIO: Profesor: María Herlinda Montiel Sánchez.

1er. SUPLENTE: Profesor: María Elena del Refugio Villafuerte y Castrejón.

2° SUPLENTE: Profesor: Gustavo Tavizon Alvarado.

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE RAYOS X,
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

ASESORA DEL TEMA:

Dra. María Herlinda Montiel Sánchez _____

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Guillermo Alvarez Lucio _____

SUSTENTANTE:

María Isabel Leyva de la Rosa _____

Índice general

1. Objetivos e introducción.....	1
1.1. Objetivos.....	1
1.2. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	4
2.1. Óxidos.....	4
2.1.1. Óxidos binarios.....	5
2.1.2. Óxidos complejos.....	7
2.1.3. Sistemas cristalinos.....	9
2.1.4. Perovskitas.....	13
2.1.5. Espinela.....	16
2.1.6. Estructura y propiedades de HoMnO_3	18
2.1.7. Estructura y propiedades de ScMnO_3	20
2.1.8. Estructura y propiedades de YMnO_3	22
2.1.9. Estructura y propiedades de TbMnO_3	25
2.1.10. Estructura y propiedades de TbMn_2O_5	27
2.1.11. Estructura y propiedades de MnGa_2O_4	30
2.2. Reacción química en estado sólido (método cerámico).....	32
2.3. Técnicas de caracterización.....	35
2.3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	35
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	39
2.3.3. Resonancia paramagnética electrónica (RPE).....	41
2.3.3.1. Distribución de Maxwell-Boltzmann.....	46
2.3.3.2. Parámetros espectrales.....	46
2.3.3.3. El factor g.....	47
3. Metodología experimental.....	49
3.1. Síntesis de los óxidos complejos de manganeso por reacción química en estado sólido.....	57
3.1.1. Síntesis de HoMnO_3 por el método de reacción química en estado sólido.....	59
3.1.2. Síntesis de ScMnO_3 por el método de reacción química en estado sólido.....	59
3.1.3. Síntesis de YMnO_3 por el método de reacción química en estado sólido.....	60
3.1.4. Síntesis de TbMnO_3 por el método de reacción química en estado sólido.....	60
3.1.5. Síntesis de TbMn_2O_5 por el método de reacción química en estado sólido.....	61
3.1.6. Síntesis de MnGa_2O_4 por el método de reacción química en estado sólido.....	62
3.2. Caracterización de los productos.....	63
3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	63
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	64
3.2.3. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).....	64
4. Resultados y discusión.....	65
4.1. Síntesis de HoMnO_3	65
4.1.1. Caracterización por DRX de HoMnO_3	65
4.1.2. Caracterización por MEB de HoMnO_3	66
4.1.3. Caracterización por RPE de HoMnO_3	69
4.2. Síntesis de ScMnO_3	72
4.2.1. Caracterización por DRX de ScMnO_3	72
4.2.2. Caracterización por MEB de ScMnO_3	74

4.2.3. Caracterización por RPE de ScMnO_3	76
4.3. Síntesis de YMnO_3	78
4.3.1. Caracterización por DRX de YMnO_3	78
4.3.2. Caracterización por MEB de YMnO_3	79
4.3.3. Caracterización por RPE de YMnO_3	82
4.4. Síntesis de TbMnO_3	83
4.4.1. Caracterización por DRX de TbMnO_3	83
4.4.2. Caracterización por MEB de TbMnO_3	85
4.4.3. Caracterización por RPE de TbMnO_3	88
4.5. Síntesis de TbMn_2O_5	89
4.5.1. Caracterización por DRX de TbMn_2O_5	89
4.5.2. Caracterización por MEB de TbMn_2O_5	96
4.5.3. Caracterización por RPE de TbMn_2O_5	99
4.6. Síntesis de MnGa_2O_4	100
4.6.1. Caracterización por DRX de MnGa_2O_4	100
4.6.2. Caracterización por MEB de MnGa_2O_4	103
4.6.3. Caracterización por RPE de MnGa_2O_4	106
5. Conclusiones.....	107
6. Bibliografía.....	112
7. Apéndice.....	116

1. Objetivos e introducción

1. Objetivos e introducción

1.1. Objetivos

Los objetivos de la presente tesis son:

- Llevar a cabo la síntesis de los óxidos complejos: HoMnO_3 , ScMnO_3 , YMnO_3 , TbMnO_3 , TbMn_2O_5 , y MnGa_2O_4 ; con fórmula tipo perovskita compleja y espinela respectivamente; por el método de reacción en estado sólido.
- Establecer qué tipo de estructura cristalina se obtiene para cada óxido bajo las condiciones de síntesis en estado sólido.
- Establecer las condiciones de síntesis de estos óxidos en atmósfera de aire.
- Caracterizar los productos obtenidos por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Resonancia Paramagnética Electrónica.

1.2. Introducción

Una gran parte de los avances tecnológicos de la humanidad, sin duda, han sido posibles gracias al desarrollo de nuevos compuestos y materiales. Entre estos, los materiales cerámicos desempeñan un papel importantísimo en una amplia gama de dispositivos electrónicos. En particular, todos los materiales cerámicos tradicionales, tales como alúmina y sílice; así como la mayoría de los materiales cerámicos finos o avanzados, tales como, perovskitas, granates y espinelas, que son óxidos complejos ² de gran importancia económica.

El manganeso es un metal que presenta una gran variedad de óxidos binarios, así como de óxidos complejos.

Una novedosa gama de materiales derivados de las perovskitas son conocidos como manganitas. Se denominan manganitas a los óxidos complejos que contienen manganeso como principal componente, su fórmula general es RMnO_3 , donde R es un ión trivalente, y el ión manganeso se encuentra en estado de

1. Objetivos e introducción

oxidación 3+. Estos compuestos cristalizan a temperatura ambiente en una fase hexagonal, donde el ángulo entre los iones Mn – O – Mn es cercano a 180°, lo cual permite una interacción indirecta de los iones manganeso a través del oxígeno y facilita la presencia de un ordenamiento magnético. (Huang, 1997). Las propiedades físicas que presentan los materiales con estructura tipo perovskita son muy diversas e interesantes, se les encuentra como dieléctricos, ferroeléctricos, ferroeléctricos relajantes, piezoeléctricos, semiconductores, superconductores, con magnetorresistencia gigante, piezoeléctricos gigantes, conductores de iones. También se utilizan en celdas de combustible o como membranas de separación de oxígeno, en las bombas de electrolitos sólidos de oxígeno y en los detectores de infrarrojo.

Otro tipo de óxidos complejos son los que presentan estructura tipo espinela; del mineral $MgAl_2O_4$, de fórmula general AB_2O_4 . Muchas espinelas exhiben notables propiedades eléctricas, magnéticas, entre las principales, lo que deriva en importantes aplicaciones tecnológicas.

En la presente tesis se realizó la síntesis de los óxidos complejos de manganeso tipo perovskita, $HoMnO_3$, $ScMnO_3$, $YMnO_3$, $TbMnO_3$ y $TbMn_2O_5$, en fase pura. En particular, por primera vez se realizó la síntesis del óxido complejo de manganeso tipo espinela, $MnGa_2O_4$ (como polvo policristalino), en fase pura, por el método de reacción química en estado sólido.

Estos óxidos tienen potencial aplicación en una variedad de dispositivos de grabación magnética, sensores magnetoeléctricos, dispositivos electrónicos, de almacenamiento no volátiles, así como en diodos emisores de luz.

En este trabajo de tesis se diseñó una técnica para la síntesis de los óxidos complejos de manganeso: $HoMnO_3$, $ScMnO_3$, $YMnO_3$, $TbMnO_3$, $TbMn_2O_5$ y $MnGa_2O_4$, por el método de reacción química en estado sólido. Para cada uno de los óxidos se establecieron las condiciones de síntesis, mediante diversos experimentos, en atmósfera de aire; esto con el fin de optimizar el método de obtención de estos óxidos, comparado con los métodos encontrados en la

1. Objetivos e introducción

literatura^{14, 15, 16, 18, 21, 23, 28}; además de utilizar equipos, materiales y reactivos más accesibles.

Los óxidos complejos de manganeso HoMnO_3 , ScMnO_3 , YMnO_3 , TbMnO_3 , TbMn_2O_5 presentan fórmula tipo perovskita, todos se obtuvieron con la misma ruta de síntesis, sin embargo, el HoMnO_3 , ScMnO_3 , YMnO_3 , cristalizan en una fase hexagonal, mientras que el TbMnO_3 y el TbMn_2O_5 cristalizan en una fase ortorrómbica. El MnGa_2O_4 presenta fórmula tipo espinela, y cristaliza en una fase cúbica. Estas diferencias de estructura se pueden atribuir al tamaño del ión metálico presente en cada óxido. Todos los óxidos complejos se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX) por el método de polvos y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Una revisión bibliográfica permitió conocer que en este estudio, por primera vez se caracterizó a los óxidos complejos HoMnO_3 , ScMnO_3 , TbMn_2O_5 y MnGa_2O_4 mediante la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), ya que los óxidos YMnO_3 y TbMnO_3 , ya habían sido caracterizados mediante esta técnica; cabe mencionar que con la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica se determinan los diferentes ambientes electrónicos y la existencia de defectos puntuales derivados de las diferencias estructurales.

2. Antecedentes

2. Antecedentes

2.1. Óxidos

Un óxido es un compuesto que contiene átomos de oxígeno (el cual, normalmente, presenta un estado de oxidación 2-) y otros elementos. Existe una gran variedad de óxidos, que se presentan en los tres principales estados de agregación de la materia a temperatura ambiente: sólido, líquido y gaseoso. Casi todos los elementos forman combinaciones estables con oxígeno y muchos en varios estados de oxidación. Debido a esta gran variedad de óxidos sus propiedades son muy diversas y las características del enlace varían desde el típico sólido iónico hasta los enlaces covalentes¹.

Los óxidos se clasifican por su tipo de enlace en:

- a. Óxidos iónicos
- b. Óxidos covalentes
- c. Óxidos anfotéricos

Los óxidos por su estructura se clasifican en:

- a. Óxidos binarios
- b. Óxidos complejos

Algunos óxidos tanto binarios como complejos, son materiales cerámicos.

Una de las primeras definiciones de estos materiales es: un material cerámico es un compuesto inorgánico formado por un metal y un no metal; un ejemplo es el óxido de magnesio, MgO. Los materiales cerámicos son compuestos iónicos, covalentes o con enlaces mixtos que presentan altos puntos de fusión y no conducen la electricidad. Actualmente se diversifican de tal forma, que cuando se caracterizan en función de la temperatura, se establecen otro tipo de propiedades, como es el caso de los superconductores³.

Las estructuras cristalinas de los óxidos complejos incluyen ejemplos de los cuatro tipos principales: estructuras moleculares, en cadena, en capas, y estructuras tridimensionales, sin embargo las tres primeras clases forman una fracción muy pequeña del número total de óxidos².

2. Antecedentes

Las siguientes generalizaciones pueden resultar útiles, pero están sujetas a ciertas excepciones.

1. La mayoría de los óxidos metálicos tienen estructuras esencialmente iónicas con número de coordinación (NC) alto del átomo metálico, con frecuencia 6 u 8. En muchos casos, presentan estructuras similares a los fluoruros con el mismo tipo de fórmula. Sin embargo, la adopción de una estructura simple, característica de los compuestos iónicos, no excluye necesariamente cierto grado de enlace covalente o metálico.
2. La mayoría de los óxidos, tanto los binarios como los complejos, forman empaquetamientos compactos originando generalmente huecos octaédricos donde residen los iones metálicos de radio iónico más pequeño.
3. En algunos casos, los óxidos y los sulfuros con fórmula del mismo tipo no existen, o tienen estabilidades muy diferentes.
4. Estudios de difracción, medidas de densidad y otras propiedades demuestran que muchos sistemas metal-oxígeno son complejos. Los óxidos binarios con fórmulas simples tales como M_2O , MO , M_2O_3 , MO_2 , entre otros, contienen un elemento en un solo estado de oxidación. Los óxidos complejos M_3O_4 pueden presentar al átomo metálico en varios estados de oxidación: $M(I)$ y $M(III)$ o $M(IV)$ ².

Muchos óxidos de metales de transición muestran desviaciones de la estequiometría que dan lugar a gran variedad de propiedades tales como semiconductoras, ópticas, magnéticas y eléctricas, por lo cual han presentado un área de investigación importante en los últimos años².

2.1.1. Óxidos binarios

Son aquellos óxidos formados por oxígeno y otro elemento¹.

En una familia particular de óxidos, los cambios en el tipo de estructura se pueden relacionar de forma general con el cambio en el tipo de enlace, desde estructuras esencialmente iónicas, pasando por estructuras en capas y en cadena, hasta óxidos moleculares esencialmente covalentes.

2. Antecedentes

Los óxidos binarios presentan las fórmulas más sencillas y aun así, su diversidad estructural es muy amplia. Las estructuras cristalinas más importantes se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Estructuras cristalinas de los óxidos metálicos binarios. En esta tabla, las estructuras están dispuestas de acuerdo con el tipo de complejo del cristal, (tri, bi, o mono dimensional o finito) y para cada estructura se da el número de coordinación del átomo metálico antes que el del oxígeno.

Tipo de estructura	Fórmula tipo y números de coordinación de M y O	Nombre de la estructura tipo	Ejemplos
Estructuras tridimensionales	MO ₃ 6 : 2	ReO ₃	WO ₃
	MO ₂ 8 : 4	Fluorita	ZrO ₂ , HfO ₂ , CeO ₂
	MO ₂ 6 : 3	Rutilo	TiO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ , TaO ₂ ,
	M ₂ O ₃ 6 : 4	Corindón	Al ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃
	M ₂ O ₃ 6 : 4	A - M ₂ O ₃ B - M ₂ O ₃ C - M ₂ O ₃	Óxidos 4f Mn ₂ O ₃ , Sc ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , Tl ₂ O ₃
	MO 6 : 6	Cloruro de sodio	MgO, CaO, SrO, BaO, TiO, VO
	MO 4 : 4	Wurzita	BeO, ZnO,
	MO ₂ 4 : 2	Estructuras de sílice	GeO ₂
	M ₂ O 2 : 4	Cuprita	Cu ₂ O, Ag ₂ O
	M ₂ O 4 : 8	Antifluorita	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O
Estructuras de capas o laminares			MoO ₃ , As ₂ O ₃ , PbO, SnO
Estructuras de cadena			HgO, SeO ₂ , CrO ₃ , Sb ₂ O ₃
Estructuras moleculares			RuO ₄ , OsO ₄ , Tc ₂ O ₇ , Sb ₄ O ₆

Nota: En esta tabla no se distingue entre la forma más simétrica de una estructura y sus variantes distorsionadas, superestructuras, o bien estructuras con defectos.

2. Antecedentes

2.1.2. Óxidos complejos

Los óxidos complejos son aquellos que contienen más de un catión en su fórmula.

Los óxidos complejos constituyen la clase más grande de materiales inorgánicos aplicados. Todos los materiales cerámicos tradicionales (óxidos principalmente de alúmina y sílice, materiales compuestos o composites) y la mayoría de los cerámicos finos o avanzados (perovskitas, granates, zirconia) son óxidos ².

Algunas características de las estructuras de los óxidos complejos se describen a continuación.

- I. Las posiciones de los átomos suelen ser las mismas que en las estructuras de un óxido binario. Ver tabla 2.2.
- II. En algunas estructuras de óxidos complejos los entornos de las diferentes clases de iones metálicos son tan diferentes que no es posible relacionar la estructura con la de un óxido binario. La diferencia de tamaño entre los iones, necesaria para la estabilidad de la estructura, puede ser muy grande (como en una perovskita y estructuras relacionadas), por lo que se requieren dos o más estados de oxidación para el balance de carga en la estructura, lo cual puede no ser posible para uno de los metales.

Se debe advertir que en las estructuras de los óxidos complejos las posiciones de número de coordinación distinto no tienen que estar necesariamente ocupadas por átomos de metales diferentes. De la misma forma que un tipo de ión ocupa grupos de coordinación de dos tipos, en determinados óxidos binarios excepcionales, nos encontramos con el mismo fenómeno que en algunos óxidos complejos. En la estructura del granate hay posiciones de coordinación 4, 6 y 8 para iones metálicos, mientras que en algunos granates, iones de la misma clase ocupan sitios de coordinación 4 y 6, o sitios de coordinación 6 y 8. Sin embargo, es poco probable que los tres tipos de sitio sean ocupados por iones del mismo tipo en un cristal particular. Las estructuras de este segundo grupo principal se podrían describir como estructuras de óxidos complejos exclusivamente.

2. Antecedentes

Las estructuras que adoptan los átomos de oxígeno en un óxido complejo son de empaquetamiento compacto, los átomos metálicos ocupan intersticios tetraédricos y/u octaédricos. En un grupo con fórmula general $A_nB_mO_{3n}$, el átomo A y los 3 átomos de O siempre forman un arreglo de empaquetamiento compacto.

Debido a la similitud en el tamaño y la electronegatividad de los iones F^- y O^{2-} , hay muchas semejanzas entre las estructuras de los fluoruros y de los óxidos, de fórmulas tipo similares, y también entre los de oxifluoruros y óxidos; así, también hay muchos ejemplos de cloruros y óxidos complejos isoestructurales².

Tabla 2.2. Estructuras cristalinas de óxidos simples y complejos.

Estructura	Óxido simple	Óxido complejo	
		Estática	Superestructura
NaCl	MgO	Li_2TiO_3 , $LiFeO_2$	$LiNiO_2$, $LiInO_2$
Wurzita	ZnO		$LiGaO_2$
β- BeO	β - BeO		$LiAlO_2$
Rutilo	TiO_2	$CrTaO_4$, $CrNbO_4$	$ZnSb_2O_6$
Corindón	α - Al_2O_3		$FeTiO_3$ $LiNbO_3$
C-M_2O_3	Mn_2O_3	$CaUO_3$	
Columbita	ReO_2 (Alto)		$FeNb_2O_6$
Wolframita	α - PbO_2		$NiWO_4$
	Óxido con el mismo metal en dos estados de oxidación.	Estática	Estructura regular
	α - Sb_2O_4		$SbNbO_4$, $SbTaO_4$
	β - Sb_2O_4		$BiSbO_4$
Espinela	Fe_3O_4	Espinelas inversas	$MgAl_2O_4$
$CaFe_2O_4$	Pb_3O_4		$LiAl_5O_8$ (bajo)
Pseudobrookita	Eu_3O_4		$ZnSb_2O_4$
	Ti_3O_5		$SrEu_2O_4$
	Mn_5O_8		Fe_2TiO_5
	Tb_7O_{12}		$Cd_2Mn_3O_8$
	$Nb_{12}O_{29}$	$Ti_2Nb_{10}O_{29}$	$U^VI M_6^{III} O_{12}$

2. Antecedentes

2.1.3. Sistemas cristalinos

Red cristalina: es un arreglo tridimensional de puntos relacionados por simetría traslacional. La traslación puede ocurrir en tres direcciones independientes dando como base tres vectores independientes³.

Celda unitaria: Los vectores a , b , c definen una celda. Existe, en principio, un número infinito de trayectorias para definir una celda unitaria en alguna red cristalina, pero como en muchas áreas de la cristalografía, hay convenciones³.

1. La celda unitaria debe tener la misma simetría que el cristal – los vectores base son paralelos al eje de simetría o perpendiculares a los planos de simetría.
2. El origen de la celda unitaria es comúnmente un centro de simetría.
3. Los vectores base deben ser los más cortos, como consecuencia el volumen de la celda debe ser el más pequeño.
4. Si una celda unitaria tiene el volumen más pequeño posible, es llamada celda primitiva.

Parámetros de red: los vectores a , b , c y los ángulos α , β , γ son llamados los parámetros de red de la celda unitaria.

Sistemas cristalinos: existen siete formas únicas que pueden ser usadas para llenar el espacio tridimensional. Tabla 2.3.

2. Antecedentes

Tabla 2.3. Los siete sistemas cristalinos.

Sistema	Relación entre los parámetros de red	Ejemplo
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Albita feldespato
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	Monacita
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Olivino, Brookita
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Circón, Rutilo
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Wurzita
Romboedral (o trigonal)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Ilmenita, calcita
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Magnetita, granate

Redes de Bravais: Existen catorce diferentes formas de arreglos de puntos de red. Éstos están contruidos como tres tipos separados:

- Redes primitivas (P) – Un punto de red por celda unitaria
- Redes centradas en el cuerpo (I) – Un punto de red en las esquinas y uno en el centro de la celda.
- Redes centradas en las caras (F) – Un punto de red en las esquinas y otros puntos en tres caras.

Las redes de Bravais se muestran en la figura 2.0.

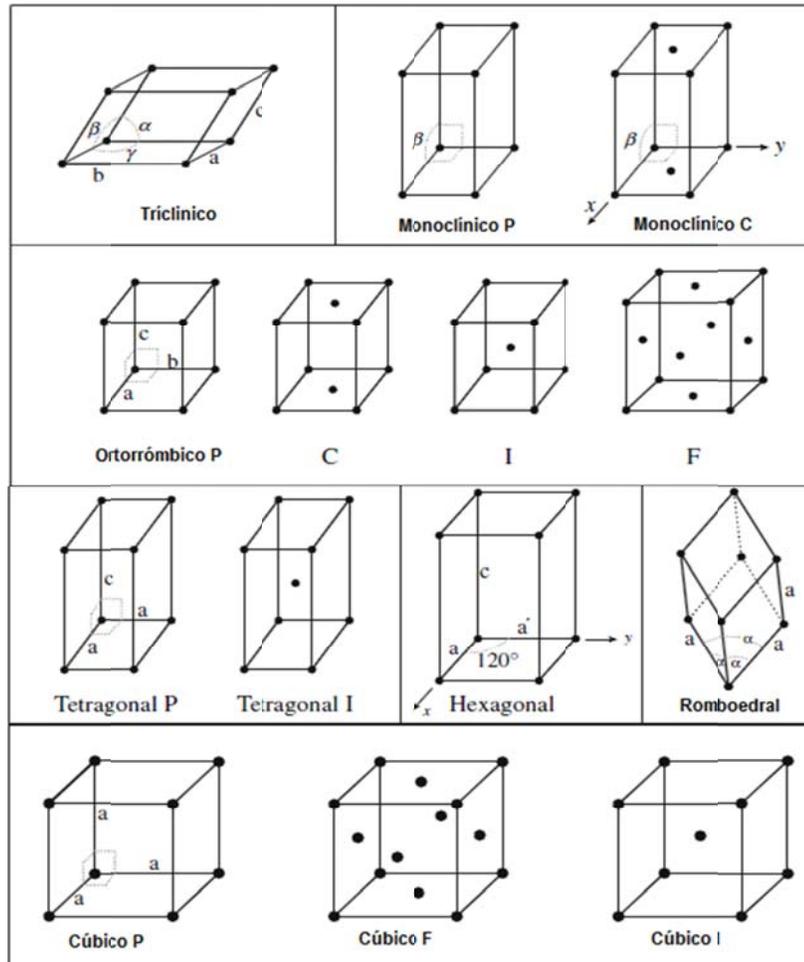


Figura 2.0. Las catorce redes de Bravais.

Bases: Grupo de átomos asociados con todos y cada uno de los puntos de red. Los arreglos de punto de red pueden ser descritos como estructuras cristalinas en términos de las redes de Bravais y las bases:

Redes de Bravais + Bases = Estructura cristalina

Número de coordinación: Número de vecinos más cercanos.

Elementos de simetría presentes en las estructuras cristalinas:

- Rotación en el eje
- Espejo en el plano
- Centro de simetría
- Inversión en el eje

2. Antecedentes

Operaciones de simetría presentes en las estructuras cristalinas:

- Rotaciones propias
- Rotaciones impropias
- Inversiones
- Traslaciones
- Rotaciones con traslaciones
- Reflexiones con traslaciones

Los elementos y operaciones de simetría pueden ser combinados para formar 32 clases diferentes de cristales, llamados grupos puntuales. Por lo tanto, existen 7 sistemas cristalinos y 32 grupos puntuales.

Grupos espaciales: son grupos de transformación del espacio tridimensional homogéneo y discreto en sí mismo.

El número de elementos de simetría que existen en un grupo espacial es infinito debido a que las traslaciones repiten la celda unitaria infinidad de veces, pero por lo mismo, el grupo espacial queda perfectamente definido a partir de dicha celda.

El número total de grupos espaciales es de 230, los cuales fueron obtenidos en 1890 por Federov y Schönflies³.

Los grupos espaciales de los compuestos sintetizados en este trabajo son los siguientes:

Óxidos complejos	Estructura tipo	Sistema cristalino	Grupo espacial
HoMnO₃, ScMnO₃, YMnO₃	Perovskita	Hexagonal	P6 ₃ cm (185)
TbMnO₃	Perovskita	Ortorrómico	Pbnm (62)
TbMn₂O₅	Perovskita	Ortorrómico	Pbam (55)
MnGa₂O₄	Espinela	Cúbico	Fd3m (227)

2. Antecedentes

El manganeso es un metal que presenta una gran variedad de óxidos binarios tales como: MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , Mn_5O_8 , MnO_2 y Mn_2O_7 . Así como una gran variedad de óxidos complejos. A continuación se describen las estructuras de los óxidos complejos que se presentan en este trabajo.

2.1.4. Perovskitas

El nombre “perovskita” tiene dos significados: en primer lugar, el nombre de un mineral, $CaTiO_3$, descrito por el geólogo Gustav Rose en 1839, quien lo nombró perovskita en memoria del mineralogista ruso Lev Aleksevich von Perovskit. En segundo lugar, representa una familia de compuestos de fórmula general $RMnO_3$, en los cuales el catión R es generalmente un elemento de los bloques s, d, o f de la Tabla Periódica, mientras que el catión Mn es un metal de transición, en la mayoría de los casos, y O representa a un halógeno u oxígeno⁴. Figura 2.1.

Esta estructura la adoptan muchos óxidos complejos.

En la estructura tipo perovskita el catión R posee una coordinación de 12 átomos, al catión B le corresponde una coordinación de 6 átomos y del mismo modo el anión X también presenta una coordinación de 6 átomos.

La estructura ideal de la perovskita presenta una celda cúbica como se presenta en la figura 2.1, con un grupo espacial $Pm3m$ ⁵.

Existe gran variedad de fórmulas para las perovskitas complejas, lo cual está vinculado a las distorsiones estructurales debidas al tipo de sustitución en los sitios R o Mn y factores tales como la temperatura, la presión, la composición química y la estequiometría también desempeñan un papel clave.

2. Antecedentes

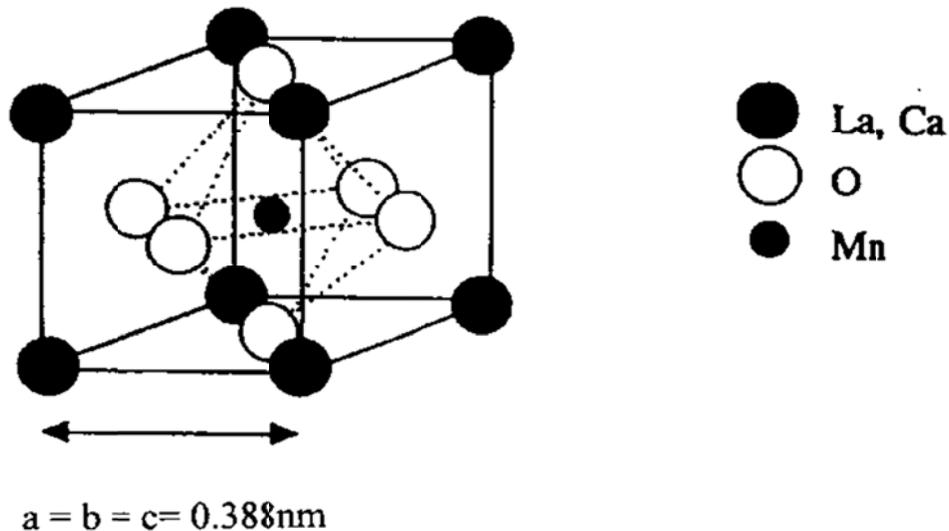


Figura 2.1. Estructura cristalina de la perovskita. La red es cúbica simple con cationes que ocupan el octaedro central.

Una novedosa gama de materiales derivados de las perovskitas son conocidos como manganitas.

Se denominan manganitas a los óxidos complejos que contienen manganeso como principal componente. Su fórmula general es RMnO_3 , y suelen formar soluciones sólidas con fórmula $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$; R = lantánidos y A = Sr, Ca, Ba. Estos materiales fueron descubiertos por Jonker y Van Santen en 1950⁶; para ciertos contenidos de R y A, se 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, Zener⁷ explicó esta correlación entre magnetismo y transporte introduciendo un nuevo concepto, llamado “doble intercambio” este modelo considera la formación de agregados 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+} . Este proceso de transferencia de carga es lo que se conoce como “doble intercambio”⁸.

2. Antecedentes

Las manganitas de tierras raras y otros metales de transición cristalizan principalmente en dos fases estructurales⁶.

1. La fase hexagonal para iones de tierras raras del tipo Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y, que se caracterizan por su radio atómico pequeño.
2. La fase ortorrómbica cuyos iones poseen un radio atómico grande entre los cuales se encuentran iones de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb.

Mientras ambos arreglos presentan ordenamientos netamente magnéticos, sólo en la fase hexagonal se presentan ordenamientos ferroeléctricos. Gracias a esta característica las manganitas de las fases hexagonales de itrio y tierras raras pertenecen a una clase de nuevos materiales conocidos como ferroicos asociados desde su descubrimiento con el fenómeno conocido como efecto magnetoeléctrico⁹. Los análisis de difracción de rayos X señalan que el grupo espacial para las manganitas de estructura hexagonal es $P6_3cm$: cristalográficamente cada ion de manganeso está rodeado por tres oxígenos que reposan en el plano interno y dos oxígenos en los ápices, de manera que el campo está sujeto a un campo cristalino trigonal.

El principal interés de estudio, parte de la familia de estos materiales, que presenta una mezcla de comportamientos físicos complementarios y excluyentes como lo son el ordenamiento magnético y las propiedades eléctricas¹⁰.

Las propiedades de las perovskitas están fuertemente acopladas a su estructura cristalina. Como resultado de estos compuestos mixtos, se muestra una combinación única de propiedades eléctricas, térmicas, y electromecánicas¹¹. Las perovskitas son los componentes de muchos dispositivos y transductores. Las propiedades físicas que presentan los materiales con estructura tipo perovskita son muy diversas y se les encuentra de gran interés como dieléctricos, ferroeléctricos, ferroeléctricos relajantes, piezoeléctricos, semiconductores, superconductores, con magnetorresistencia gigante, piezoeléctricos gigantes, conductores de iones, conductores metálicos. También se utilizan en celdas combustibles o como membranas de separación de oxígeno, en las bombas de electrolitos sólidos de oxígeno y en los detectores de infrarrojo.

2. Antecedentes

2.1.5. Espinela

La estructura tipo espinela fue descubierta en el óxido $MgAl_2O_4$. La estructura cristalina de la espinela fue determinada independientemente por Bragg y Nishikawa en 1915.¹²

Se le puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto de iones óxido con Mg^{2+} y Al^{3+} en los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente.

La celda unitaria consiste de ocho unidades formulares que corresponden a la estequiometría $Mg_8Al_{16}O_{32}$.

La celda unitaria de AB_2O_4 se le puede describir como una celda cúbica ideal que consiste de 8 octantes los cuales se clasifican en tipo I y tipo II, en los octantes I los cationes A ocupan diagonalmente la mitad de los 8 vértices como se muestra en la figura 2.2 (a), así como en el centro del octante. Los cationes en el centro del octante están rodeados por cuatro iones óxido localizados diagonalmente. Entonces los cationes están coordinados tetraédricamente con los cuatro aniones. En el octante II los cationes, A, ocupan la mitad de los ocho vértices del octante diagonalmente como se indica en la figura 2.2 (b). El octante contiene un núcleo el cual consiste de cuatro cationes B localizados a la mitad de los ocho vértices diagonalmente, y cuatro iones óxido localizados en los cuatro vértices restantes, entonces los cationes B están octaedralmente coordinados con los aniones.¹³

Como se indicó anteriormente hay ocho cationes A coordinados tetraedralmente, 16 cationes B coordinados octaedralmente y 32 aniones en una celda unitaria de la estructura espinela.

2. Antecedentes

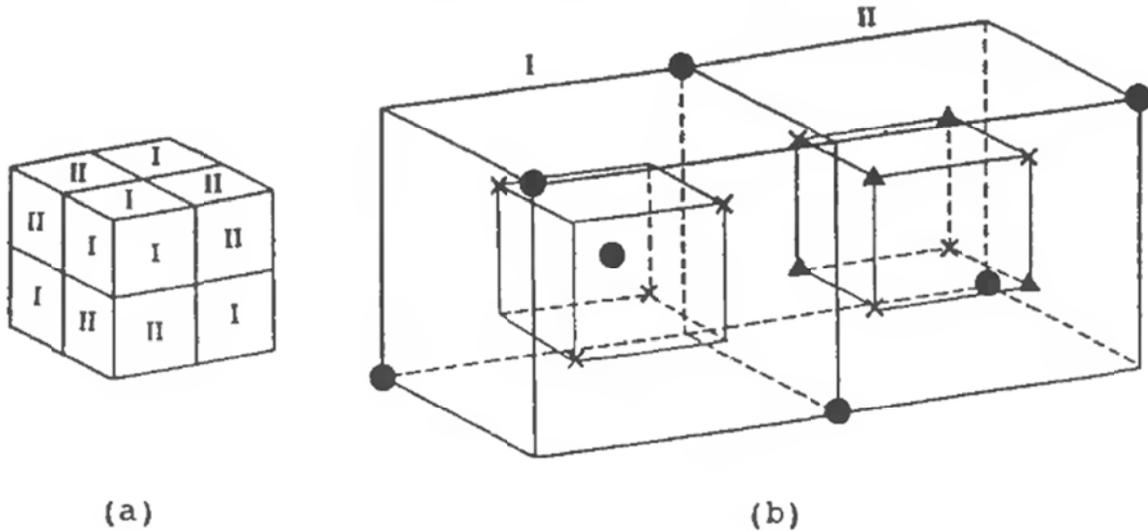


Figura 2.2. Esquema de la estructura de la espinela. (a) Celda unitaria; (b) Redes parciales de la estructura tipo espinela. ● Posiciones A, 8a, tetraédricas; ▲ Posiciones B, 16d, octaédricas; X Posiciones de oxígeno, 32e.²⁹

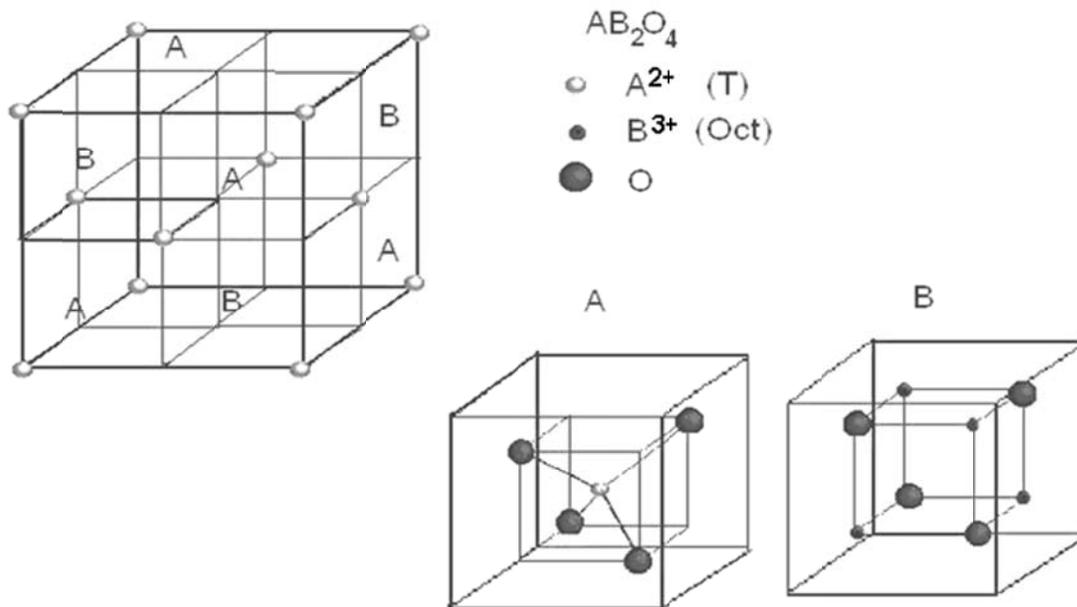


Figura 2.3. Estructura cristalina de la espinela.

Los 32 aniones en la celda unitaria forman una red fcc de iones oxígeno, ligeramente distorsionadas. Los cationes se distribuyen ocupando un tetraedro en cada subcelda. Los 16 sitios octaédricos están distribuidos en filas a lo largo de la dirección ¹³.

2. Antecedentes

Muchas espinelas exhiben notables características eléctricas, magnéticas, y otras características físicas.

Óxidos complejos de manganeso

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron los siguientes óxidos complejos:

- ✓ HoMnO_3
- ✓ ScMnO_3
- ✓ YMnO_3
- ✓ TbMnO_3
- ✓ TbMn_2O_5
- ✓ MnGa_2O_4

2.1.6. HoMnO_3

El óxido de holmio y manganeso pertenece al grupo de las manganitas hexagonales, con grupo espacial $P6_3cm$ y una estructura que se muestra en la figura 2.4, estas manganitas pueden transformarse en la fase perovskita ortorrómbica bajo altas presiones. Los primeros estudios llevados a cabo en las manganitas hexagonales mostraron que exhiben un ordenamiento antiferromagnético a una Temperatura de Néel de 70 a 130 K. Además sufren una transición ferroeléctrica a temperaturas altas, de 600 - 900 K. En perovskitas ortorrómbicas, a baja temperatura, hay una coexistencia de ordenamientos magnéticos y ferroeléctricos ¹⁴.

En las manganitas, la transferencia electrónica entre un ion Mn^{3+} y un catión vecino de Mn^{4+} se da vía el mecanismo de doble intercambio.

Los recientes experimentos y los estudios teóricos han indicado otros factores adicionales como la distorsión del octaedro de MnO_6 y el acoplamiento electrón fonón también como los factores importantes para explicar las propiedades físicas de estos sistemas ¹⁵. La estructura hexagonal de manganitas con cationes de tierras raras con los radios iónicos menores (como Ho, Lu, Y, y Sc), es más estable que la estructura ortorrómbica ¹⁵.

2. Antecedentes

Estructura cristalina	
HoMnO₃ PDF 25 – 1059	
Radio iónico Ho³⁺ (Å)	0.901
Configuración electrónica Ho³⁺	[Xe] 4f ¹⁰
Configuración electrónica Mn²⁺	[Ar] 3d ⁵
Configuración electrónica Mn³⁺	[Ar] 3d ⁴
Configuración electrónica Mn⁴⁺	[Ar] 3d ³
Configuración electrónica O²⁻	[He] 2s ² p ⁶
Peso molecular	267.87
Volumen	371.66
Densidad	7.181
Sistema	Hexagonal
Celda	Primitiva
Grupo espacial	P6 ₃ cm (185)
Z	6
Parámetros de red	a = 6.134 Å c = 11.406 Å
Color	Negro

Cada ión Mn está rodeado por cinco átomos de oxígeno como vecinos más cercanos, formando una bipirámide MnO₅ con una base triangular de oxígenos no equivalentes O3 y O4 (x2), mientras que los átomos O1 y O2 están en los vértices. La estructura consiste en capas de cristales de tipo bipiramidal MnO₅ compartiendo esquinas, separados a lo largo de la dirección c por capas de Ho³⁺. Mn-O1 y Mn-O2 están inclinadas con respecto a la dirección c por 3.27° y 6.29°, respectivamente. Los átomos de holmio ocupan dos sitios cristalográficos independientes, cada uno de ellos con una coordinación 7 a los átomos de oxígeno y formando monocapas de octaedros.

2. Antecedentes

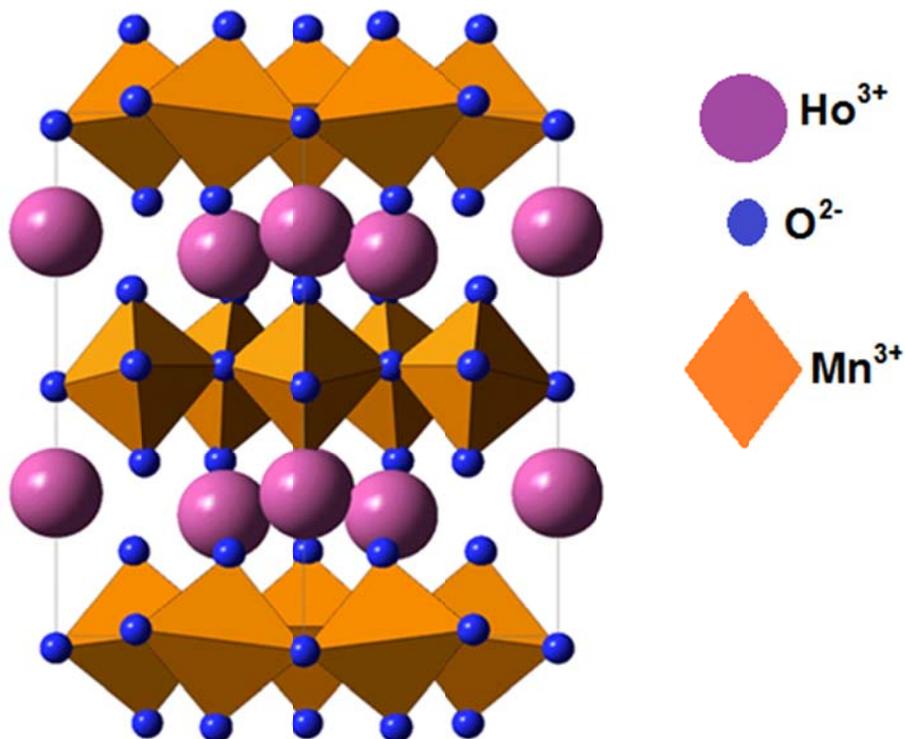


Figura 2.4. Estructura del HoMnO_3 , las esferas moradas representan los iones holmio, las esferas azules los iones oxígeno en un arreglo de pirámide trigonal con los iones manganeso en el centro de la pirámide.

2.1.7. ScMnO_3

El ScMnO_3 fue reportado por primera vez por Koehler et al. (1964) pero el análisis estructural no fue muy detallado. Un estudio realizado más tarde por Norrestam usando datos de un cristal simple, no fue concluyente con respecto al grupo espacial. La estructura del ScMnO_3 fue eventualmente establecida por Greedan et al. (1995) con un grupo espacial $\text{P6}_3\text{cm}^{16}$.

El ScMnO_3 juega un papel muy importante en la serie de manganitas. Ésta tiene la distancia más pequeña entre centros magnéticos de Mn^{3+} a lo largo de la dirección c y tiene la Temperatura de Néel más alta (130 K).¹⁶

2. Antecedentes

Estructura cristalina	
ScMnO₃ PDF 83 – 0395	
Radio iónico Sc³⁺ (Å)	0.745
Configuración electrónica Sc³⁺	[Ar]3d ⁰ = [Ne] 3s ² 3p ⁶
Configuración electrónica Mn²⁺	[Ar] 3d ⁵
Configuración electrónica Mn³⁺	[Ar] 3d ⁴
Configuración electrónica Mn⁴⁺	[Ar] 3d ³
Configuración electrónica O²⁻	[He] 2s ² p ⁶
Peso molecular	147.89
Volumen	328.75
Densidad	4.482
Sistema	Hexagonal
Celda	Primitiva
Grupo espacial	P6 ₃ cm (185)
Z	6
Parámetros de red	a = 5.828 Å c = 11.173 Å
Color	Negro

La Figura 2.5. Muestra la celda unitaria. El apilamiento puede ser descrito como la alternancia de capas Sc³⁺ y capas O - Mn - O separadas por capas O²⁻ a lo largo del eje c. Con respecto a las capas Mn³⁺ del apilamiento se produce de una manera ----ABAB---, que es una secuencia de apilamiento raro para fases hexagonales de óxidos de metales de transición.

El ión Mn³⁺ está localizado en el sitio 6c y forma una red bidimensional que es perfectamente plana triangular. Dos sitios diferentes están ocupados por Sc³⁺, Sc (1) se encuentra en el sitio 2a y Sc (2) en el sitio 4b. Los iones Sc³⁺ forman una red en el plano A - B que es ligeramente no plana.

La coordinación de Mn³⁺ por O²⁻ da lugar a una bipirámide trigonal distorsionada, y estas bipirámides trigonales distorsionadas están inclinadas con respecto al eje c de la celda unitaria. Sc³⁺ está coordinado por siete, en ambos sitios y forma monocapas octaédricas cuando se coordina por O²⁻.¹⁷

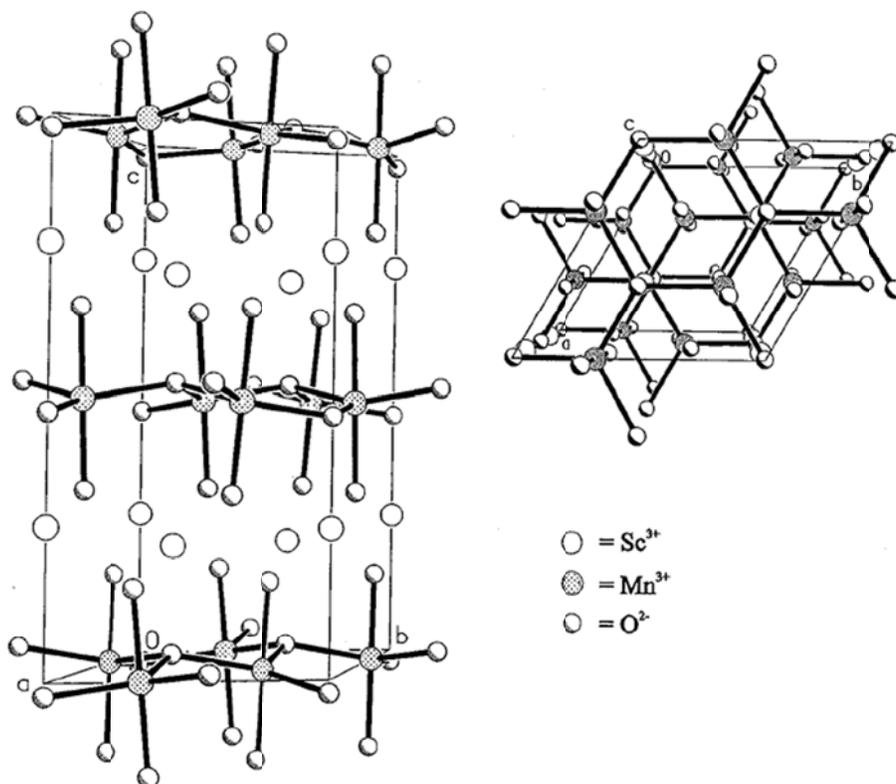


Figura 2.5. Estructura cristalina del ScMnO_3 . Los iones de Mn^{3+} están rodeados por cinco iones O^{2-} , los cuales forman una bipirámide trigonal.

2.1.8. YMnO_3

El valor del radio iónico del ion Y^{3+} , 0.900 Å, permite que el YMnO_3 pueda obtenerse en los dos sistemas cristalinos mencionados anteriormente: en condiciones normales se obtiene la fase hexagonal; mientras que la fase ortorrómbica se obtiene por medio de presiones elevadas.

En la fase hexagonal paraeléctrica, el ion Mn^{3+} forma bipirámides trigonales $[\text{MnO}_5]$.

La fase hexagonal ferroeléctrica del YMnO_3 se puede considerar como un apilamiento de capas de iones O^{2-} con la secuencia ABAABA. Los iones Mn^{3+} se encuentran en cada capa A con una coordinación cinco; mientras que los iones Y^{3+} tienen un número de coordinación igual a siete y se ubican entre las capas B y C. En términos de poliedros, las bipirámides trigonales de $[\text{MnO}_5]$ comparten todos los vértices, excepto los ápices, de tal forma que se crean capas aisladas de bipirámides trigonales de $[\text{MnO}_5]$ ¹⁸. Entre las capas de poliedros de $[\text{MnO}_5]$, se encuentran los iones Y^{3+} Figura 2.6.

2. Antecedentes

El YMnO_3 hexagonal experimenta una transición ferroeléctrica a $997\text{ }^\circ\text{C}$ (1270 K).

Estructura cristalina	
YMnO_3 PDF 25 – 1079	
Radio iónico Y^{3+} (Å)	0.900
Configuración electrónica Y^{3+}	$[\text{Kr}]4d^0 = [\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^6$
Configuración electrónica Mn^{2+}	$[\text{Ar}] 3d^5$
Configuración electrónica Mn^{3+}	$[\text{Ar}] 3d^4$
Configuración electrónica Mn^{4+}	$[\text{Ar}] 3d^3$
Configuración electrónica O^{2-}	$[\text{He}] 2s^2p^6$
Peso molecular	191.84
Volumen	371.71
Densidad	5.142
Sistema	Hexagonal
Celda	Primitiva
Grupo espacial	$\text{P6}_3\text{cm}$ (185)
Z	6
Parámetros de red	$a = 6.136\text{ \AA}$ $c = 11.400\text{ \AA}$
Color	Negro

Van Aken y colaboradores descifraron el misterio de la ferroelectricidad del YMnO_3 ¹⁸. Ellos encontraron que el origen de la ferroelectricidad se debe a la torsión de los poliedros de $[\text{MnO}_5]$ y al desplazamiento vertical de los iones Y^{3+} . Sus cálculos demuestran que el mecanismo se debe al efecto del tamaño iónico y a efectos electrostáticos, en lugar de los usuales cambios en el enlace químico asociados a las transiciones ferroeléctricas de los óxidos tipo perovskita, tal como en el BaTiO_3 .

El YMnO_3 se ordena magnéticamente alrededor de una Temperatura de Néel = $-203\text{ }^\circ\text{C}$ (70 K) de acuerdo con una estructura antiferromagnética triangular. Todos los momentos magnéticos se encuentran en el plano ab y están orientados perpendicularmente a las direcciones $\langle 100 \rangle$.¹⁹

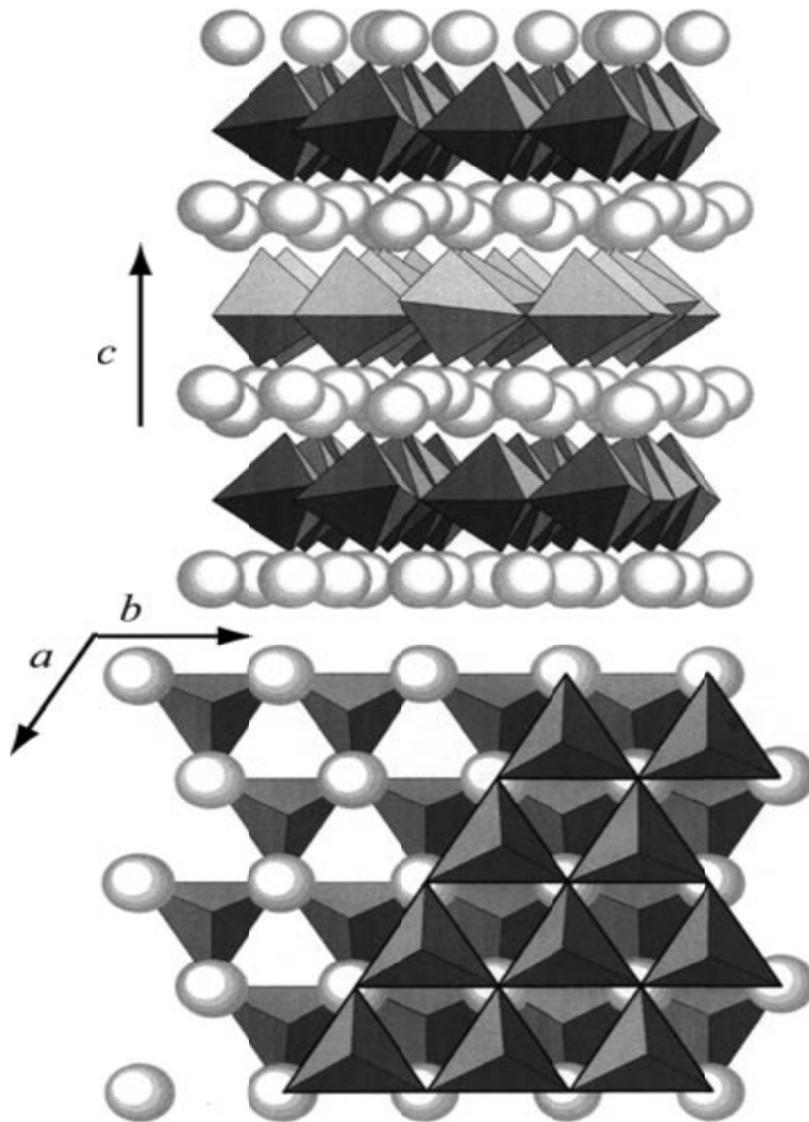


Figura 2.6. La estructura cristalina de YMnO₃ en las fases paraeléctrica y ferroeléctrica. Las bipirámides trigonales representan poliedros MnO₅ y las esferas representan los iones Y; arriba: Una vista de la fase ferroeléctrica de forma perpendicular al eje c, que muestra la naturaleza en capas del YMnO₃; en la parte inferior: El apilamiento de dos capas consecutivas de MnO₅ y las capas sándwich con Y en medio, mirando hacia abajo el eje c en la fase paraeléctrica.²⁰

2. Antecedentes

2.1.9. TbMnO₃

La estructura cristalina del TbMnO₃ se determinó por primera vez en 1968 por difracción de Rayos X, sin embargo, se refinó ésta estructura recientemente.

En la figura 2.8 (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 2.8 (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 2.8 (c), los octaedros [MnO₆] crean cadenas en zigzag, a lo largo del eje c. Las cadenas unidas entre sí originan túneles a lo largo de los ejes a y b, dentro de los cuales se encuentran los iones Tb³⁺, ver figura 2.8 (d).²¹

Presenta un ordenamiento antiferromagnético a una Temperatura de Néel ~ 43 K debido al ordenamiento magnético sinusoidal de Mn³⁺. Presenta un ordenamiento magnético de Tb³⁺ a T ~ 7 K.

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.²²

Exhibe polarización espontánea a T = 28 K.

2. Antecedentes

Estructura cristalina	
TbMnO ₃ PDF 72 – 0379	
Radio iónico Tb ³⁺ (Å)	0.923
Configuración electrónica Tb ³⁺	[Xe] 4f ⁸
Configuración electrónica Mn ²⁺	[Ar] 3d ⁵
Configuración electrónica Mn ³⁺	[Ar] 3d ⁴
Configuración electrónica Mn ⁴⁺	[Ar] 3d ³
Configuración electrónica O ²⁻	[He] 2s ² p ⁶
Peso molecular	261.86
Volumen	228.66
Densidad	7.607
Sistema	Ortorrómico
Celda	Primitiva
Grupo espacial	Pbnm (62)
Z	2
Parámetros de red	a = 5.297 Å b = 5.831 Å c = 7.403 Å
Color	Negro

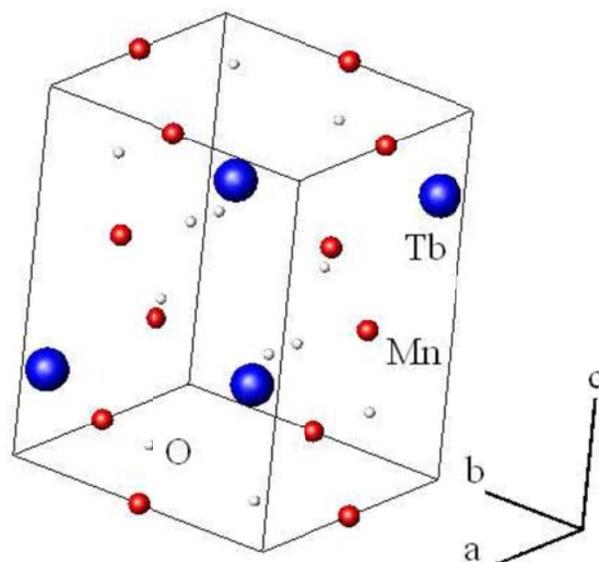


Figura 2.7. Celda unitaria ortorrómica de TbMnO₃.

2. Antecedentes

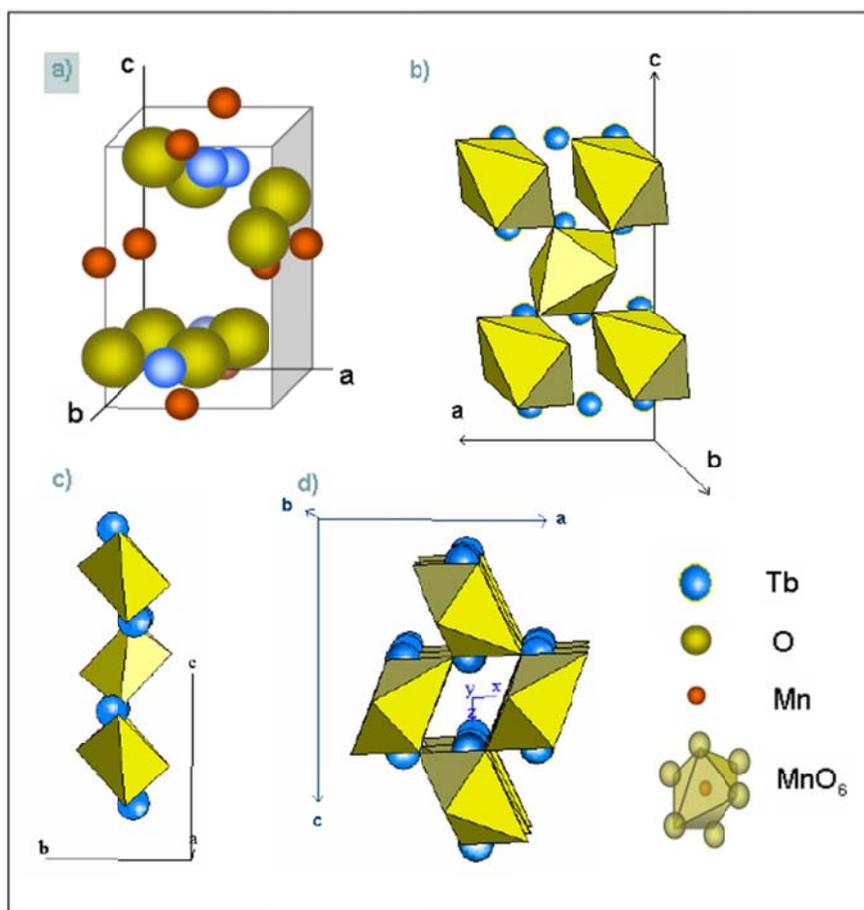


Figura 2.8. Estructura cristalina de $TbMnO_3$, representada por el modelo de empaquetamiento compacto, b) Estructura de $TbMnO_3$, representada en poliedros de coordinación, c) Cadena en zigzag, a lo largo del eje c , d) Proyección en el plano ac .

2.1.10. $TbMn_2O_5$

El $TbMn_2O_5$ es uno de los óxidos complejos de manganeso que más se han estudiado desde finales de 1960.

En el $TbMn_2O_5$ el acoplamiento magnetoeléctrico es muy fuerte, tanto que la polarización puede ser revertida con la aplicación de un campo magnético. Estos materiales llaman mucho la atención debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos magnetoeléctricos multifuncionales.

2. Antecedentes

La estructura del TbMn_2O_5 se expresa en una celda ortorrómbica, con 4 unidades formulares por celda unitaria primitiva (32 átomos en total), contiene octaedros Mn^{4+}O_6 y pirámides Mn^{3+}O_5 , como se muestra en la figura 2.9. TbMn_2O_5 muestra muchas fases de transición magnéticas acompañadas con polarizaciones eléctricas y dieléctricas anómalas cuando se da un enfriamiento desde la temperatura ambiente²³.

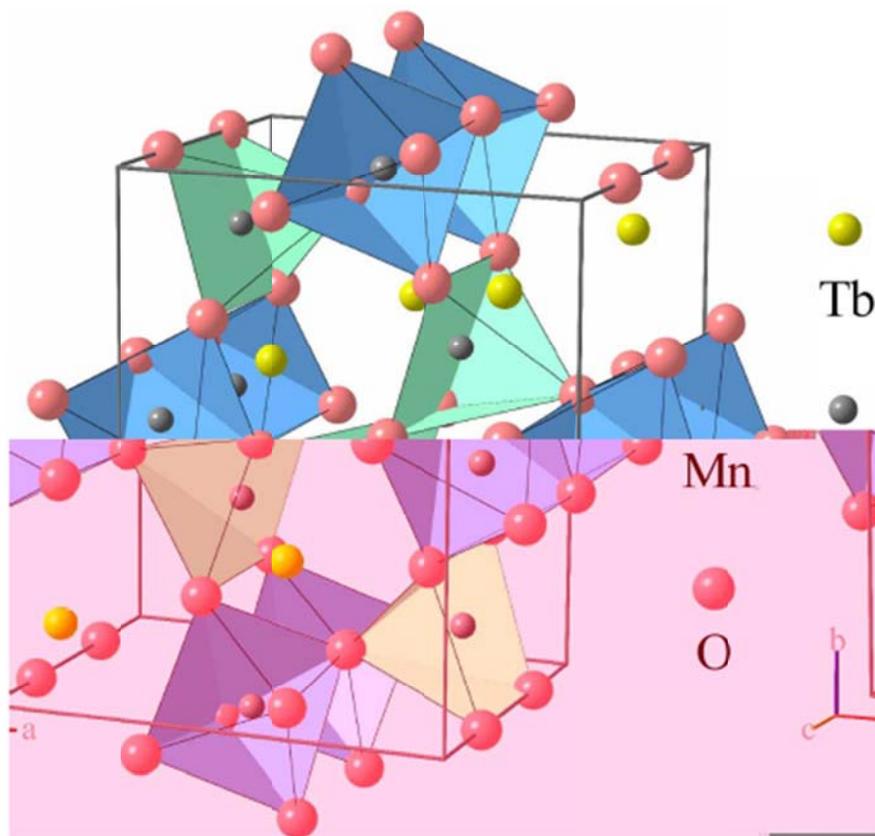


Figura 2.9. Arriba de la línea resaltada. Estructura de la celda unitaria TbMn_2O_5 , muestra octaedros Mn^{4+}O_6 y pirámides Mn^{3+}O_5 .

En particular, se ha descubierto recientemente que TbMn_2O_5 muestra un comportamiento ferroeléctrico (FE). Aunque, el mecanismo que conduce a la ferroelectricidad, así como el origen de acoplamiento magnetoeléctrico inusualmente fuerte no se conoce todavía²⁴.

2. Antecedentes

Estructura cristalina	
TbMn₂O₅ PDF 88 – 0087	
Radio iónico Tb³⁺ (Å)	0.923
Configuración electrónica Tb³⁺	[Xe] 4f ⁸
Configuración electrónica Mn²⁺	[Ar] 3d ⁵
Configuración electrónica Mn³⁺	[Ar] 3d ⁴
Configuración electrónica Mn⁴⁺	[Ar] 3d ³
Configuración electrónica O²⁻	[He] 2s ² p ⁶
Peso molecular	348.80
Volumen	354.04
Densidad	6.544
Sistema	Ortorrónico
Celda	Primitiva
Grupo espacial	Pbam (55)
Z	4
Parámetros de red	a = 7.325 Å b = 8.516 Å c = 5.875 Å
Color	Negro

Algunos estudios revelan la existencia de una serie de transiciones de fase en el óxido TbMn₂O₅. Hay tres transiciones sucesivas entre 25 y 30 K, por debajo del cual TbMn₂O₅ es un cristal polar. Además, el cristal pierde la simetría de inversión por debajo de la transición a 8 K, donde el ordenamiento del Tb³⁺ probablemente desarrolla momentos magnéticos.²⁵

2. Antecedentes

2.1.11. MnGa_2O_4

El MnGa_2O_4 tiene una estructura tipo espinela cúbica en la que los sitios tetraédricos (sitios A) están ocupados por iones Mn^{2+} y los sitios octaédricos (sitios B) están ocupados por iones Ga^{3+} y experimenta una transición antiferromagnética a una Temperatura de Néel (T_N) de 33 K. Recientemente, Yu y sus colaboradores reportaron la síntesis de nanocables de MnGa_2O_4 y su transformación en GaMnN bajo flujo de amoníaco.²⁶

La estructura de MnGa_2O_4 es tipo espinela con 32% de grado de inversión con Ga en los sitios tetraédricos. Posee una celda unitaria cúbica, Grupo espacial $Fd3m$, $Z=8$. Figura 2.10.²⁷

El Ga se encuentra en la posición 8(a) con $x = 0.256$.

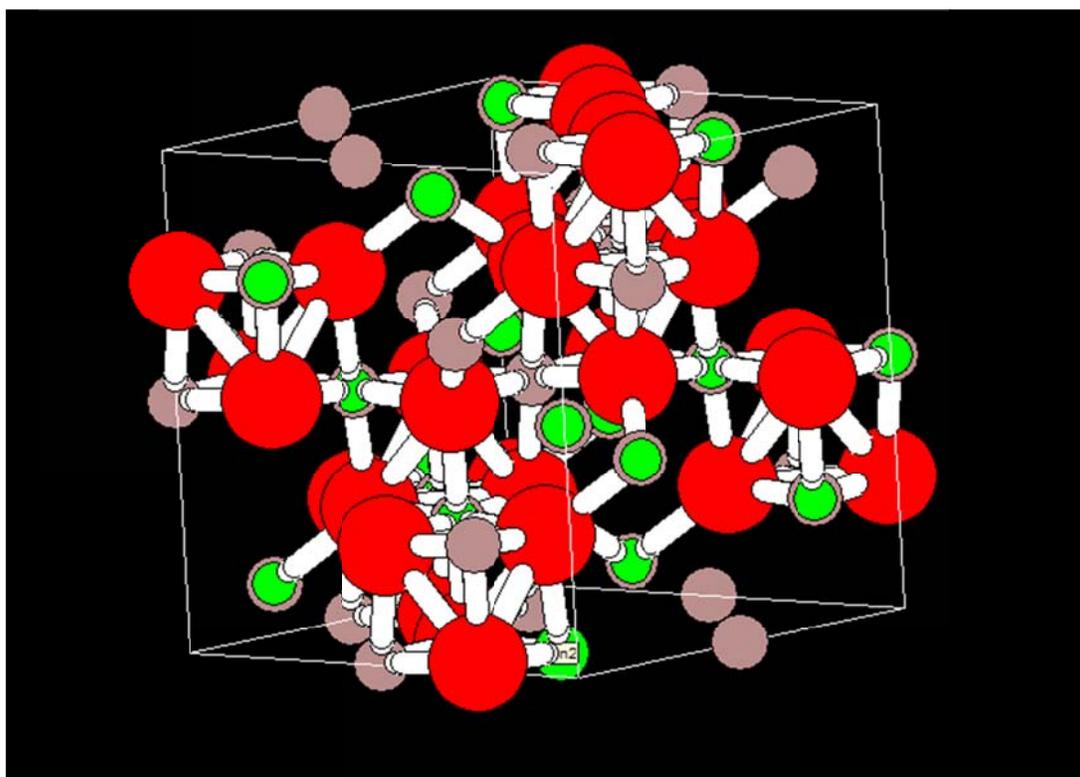


Figura 2.10. Estructura del MnGa_2O_4 , las esferas moradas representan a los iones Mn^{2+} , las esferas verdes representan los iones Ga^{3+} , y las esferas rojas representan a los iones O^{2-} .

2. Antecedentes

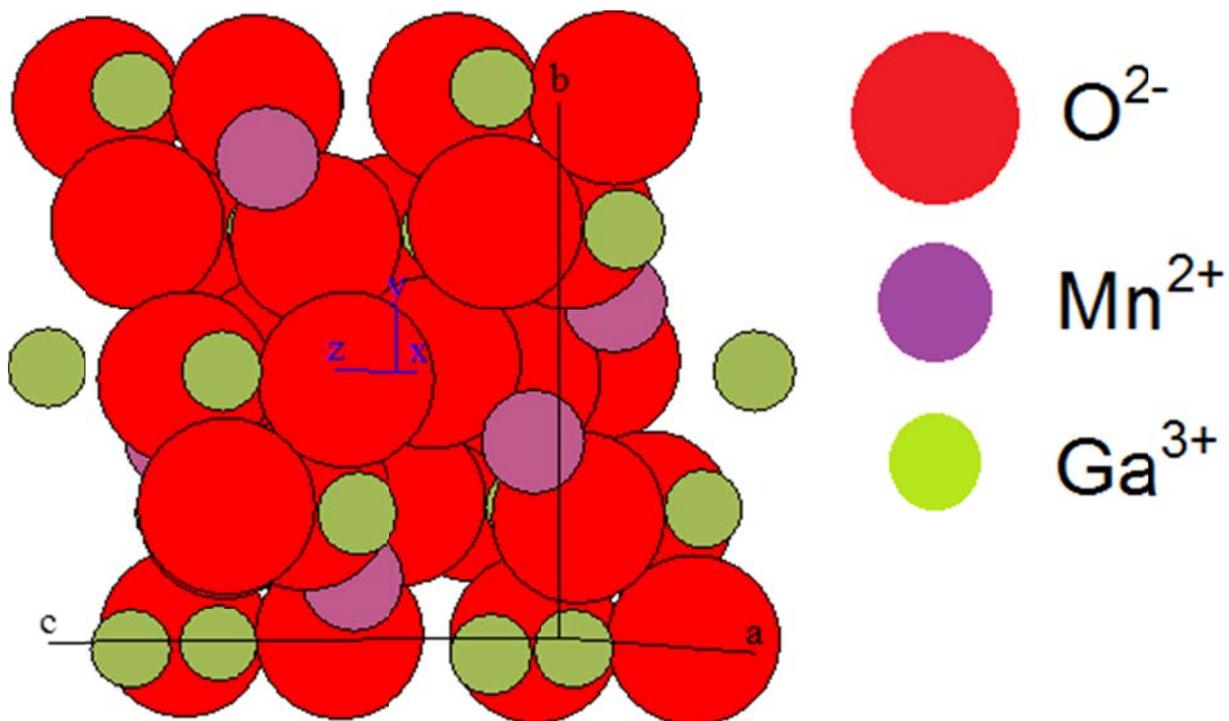


Figura 2.11. Estructura del $MnGa_2O_4$, representación de esferas. Las esferas moradas representan a los iones Mn^{2+} , las esferas verdes representan los iones Ga^{3+} , y las esferas rojas representan a los iones O^{2-} .

Este óxido presenta una fotoluminiscencia notable así como propiedades magnéticas²⁸.

La interacción antiferromagnética se origina a partir de la interacción entre dos iones manganeso a través de un intermediario de iones de oxígeno.

2. Antecedentes

Estructura cristalina	
MnGa₂O₄ PDF 72 – 1521	
Radio iónico Ga³⁺ (Å)	0.47
Configuración electrónica Ga³⁺	[Ar] 3d ¹⁰
Configuración electrónica Mn²⁺	[Ar] 3d ⁵
Configuración electrónica O²⁻	[He] 2s ² p ⁶
Peso molecular	258.38
Volumen	605.00 (2)
Densidad	5.673
Sistema	Cúbico
Celda	Centrada en las caras (fcc)
Grupo espacial	Fd3m (227)
Z	4
Parámetros de red	a = 8.457 (3) Å
Color	Café

2.2. Reacción química en estado sólido

En el presente trabajo todos los óxidos complejos se sintetizaron por reacción química en estado sólido.

La reacción química en estado sólido también conocida como método cerámico es el método más usado para la preparación de sólidos policristalinos (i.e. polvos), consiste en la reacción directa de fases en estado sólido. Las mezclas de sólidos usualmente no reaccionan a temperatura ambiente, por lo que es necesario calentar a muy altas temperaturas - 1000 a 1500°C - para que la reacción ocurra a una velocidad apreciable. Los factores termodinámico y cinético son importantes en reacciones en estado sólido³⁰, las consideraciones termodinámicas nos indican si es posible que ocurra o no un proceso al considerar los cambios en la energía libre; los factores cinéticos determinan la velocidad a la cual ocurrirá la reacción.

Un sólido cerámico se puede obtener simplemente por combustión en aire.

2. Antecedentes

Cuando los compuestos cerámicos se usan como reactantes en síntesis en estado sólido, las condiciones de reacción son con frecuencia extremas debido a la naturaleza refractaria de los óxidos.

El método cerámico involucra la molienda de polvos de óxidos, carbonatos, oxalatos, u otros compuestos que contienen los metales adecuados y el tratamiento térmico de la mezcla a la temperatura deseada, generalmente después de la granulación del material.³¹

Los crisoles de platino, sílica y alúmina se utilizan generalmente para la síntesis de óxidos metálicos mientras que los crisoles de grafito se emplean para sulfuros y otros calcogenuros.

Las síntesis de materiales cerámicos que requieren muy altas temperaturas generalmente se alcanzan por calentamiento con arco eléctrico temperaturas hasta de 3300 K mientras que el alto poder de los láseres de CO₂ permiten temperaturas hasta de 4300 K.

Las ventajas principales del método cerámico son el ahorro de energía, cuando se encuentran las condiciones adecuadas de síntesis, y además se evita el uso de reactivos líquidos o gases que son difíciles de manejar, o que son tóxicos e inflamables.

El método cerámico sufre de desventajas, entre ellas la necesidad de altas temperaturas. Durante la reacción, cuando el producto no se funde, su formación ocurre en estado sólido, inicialmente por el límite de una fase de reacción en los puntos de contacto entre los reactantes y después por la difusión de los constituyentes a través de la fase del producto. Con el progreso de la reacción, las rutas de difusión se incrementan más y la velocidad de reacción es más lenta. El producto de la interface entre las partículas del reactante actúa como una barrera. La reacción puede ser acelerada, en alguna medida, por moliendas intermedias entre ciclos de calentamiento. No es simple la manera de monitorear el progreso de la reacción en el método cerámico.³²

2. Antecedentes

Tomar difractogramas de los productos de reacción permite decidir sobre las condiciones apropiadas que conducen a la terminación de la reacción. Así es posible detectar las mezclas de reactantes y productos.

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

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

En un primer momento se produce la reacción en puntos del sistema en los que existe un primer contacto entre la superficie de las partículas de los reactivos. La primera etapa de la reacción consiste en la formación de un núcleo del producto. Esta nucleación es difícil si se consideran las diferencias estructurales entre reactivos y productos y la reorganización estructural que se involucra en la formación del producto: los enlaces deben romperse y formarse otros nuevos, y los átomos deben migrar a través de distancias considerables para colocarse en los sitios de red apropiados. 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.

La etapa siguiente involucra el crecimiento de la capa del producto, con lo cual se forman nuevas interfases entre reactantes y productos a través de los cuales los iones deben emigrar. El mecanismo de reacción de los reactantes involucra la interdifusión de los iones participantes a través de la capa del producto formado seguido de una reacción entre dos interfases reactante-producto, a manera de mantener el balance de carga de cada uno de los iones que se difunden a través de las interfases, este mecanismo es conocido como mecanismo de Wagner. Tres de los factores importantes que influyen la velocidad de reacción entre los sólidos son:

2. Antecedentes

1. El área de contacto entre los sólidos reactantes, y por lo tanto, sus áreas superficiales.
2. La velocidad de nucleación de la fase del producto.
3. Las velocidades de difusión de los iones a través de las distintas fases y especialmente a través de la fase del producto (West, 1984)³⁰.

2.3. Técnicas de caracterización

2.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X fue descubierta en 1912 por Von Laue, su aplicación al estudio de cristales fue debido a que se disponía de un método capaz de proporcionar información sobre el arreglo interno de un cristal.³³

En 1917 Debye y Scherrer en Alemania y Hull en EUA publicaron sus resultados sobre el desarrollo de un nuevo método de difracción de rayos X conocido como “método de polvos”. Se le llamó así por el uso de un espécimen policristalino, el cual puede tener muchas formas físicas pero casi siempre es un polvo.

En el estado sólido, las sustancias están formadas por partículas (iones, moléculas, átomos) que ocupan posiciones más o menos fijas. Si estas posiciones se repiten en intervalos regulares en todas las direcciones del espacio, se dice que la sustancia es cristalina; pero si la ordenación de posiciones es irregular y a poca distancia, como en los vidrios, se dice que la sustancia es amorfa o vítrea.

Si cada partícula en la estructura de un cristal se representara con un punto elegido de tal forma que conservara todas las mismas relaciones con su entorno particular y con sus respectivas celdas unitarias, el conjunto de puntos formará un arreglo tridimensional regular conocido como red cristalina y las partículas que la constituyen como puntos de red.

Un medio cristalino es esencialmente periódico, ya que además de la repetición regular en todo el espacio, contiene elementos de simetría tales como ejes, planos

2. Antecedentes

y centros. Se conocen 7 formas diferentes de celda unitaria, cada una de éstas está caracterizada por su simetría; la cual se expresa en 6 parámetros de red; 3 ángulos y 3 módulos de los vectores unitarios (aristas).

Los rayos X son radiación electromagnética que se produce con la ayuda de un tubo de rayos X que básicamente es un tubo de vidrio al vacío dentro del cual es acelerado un haz de electrones por medio de una diferencia de potencial (30 – 50 kV) hacia un blanco o ánodo. En el punto de impacto del haz de electrones contra el ánodo son generados e irradiados en todas direcciones los rayos X. Los ánodos más utilizados son de cobre, cobalto, molibdeno y plata. Los rayos X deben ser monocromáticos para utilizarse en un experimento de difracción. Para lograr esto, los rayos X pasan a través de un filtro que selecciona la radiación $K\alpha$ del espectro característico del elemento que forma el ánodo. La difracción de rayos X por cristales, en pocas palabras, es un fenómeno de interferencia ondulatoria y es el resultado de la interacción del campo eléctrico de los rayos X con la nube electrónica de los átomos del cristal. Un cristal se puede representar como un apilamiento de capas de átomos Figura 2.12 (a). Si un haz de rayos X choca contra una de estas capas en un ángulo θ , una pequeña parte de la radiación incidente es dispersada por los electrones Figura 2.12 (b). La mayor parte de la radiación dispersada interfiere destructivamente con la dispersada por los electrones de los demás átomos. Sin embargo, en el plano que contiene el haz incidente y la línea normal a la capa, y a un ángulo θ , la radiación dispersada por los electrones de todos los átomos de la capa está en fase y por lo tanto se produce un haz difractado. Así, el haz difractado se comporta como si fuera un haz reflejado por la capa de átomos y, de hecho, casi invariablemente los haces difractados son llamados reflexiones ³⁴.

Cuando un haz de rayos X choca contra un apilamiento de tales capas de átomos, cada una de ellas produce un haz reflejado; únicamente si todos estos haces están en fase se producirá un haz difractado. Para que esto suceda, la longitud de la trayectoria de las ondas reflejadas por capas sucesivas (AA') debe diferir por un

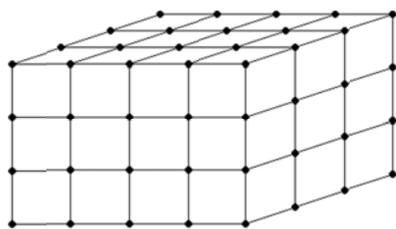
2. Antecedentes

número entero de longitud de onda Figura 2.12 (c). La ecuación que resume esta condición es la conocida ley de Bragg:

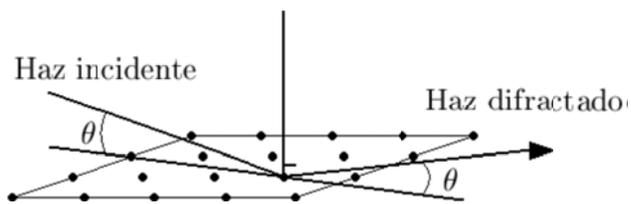
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

donde d es la distancia interplanar o la distancia entre las capas, λ la longitud de onda de los rayos X y n un número entero.

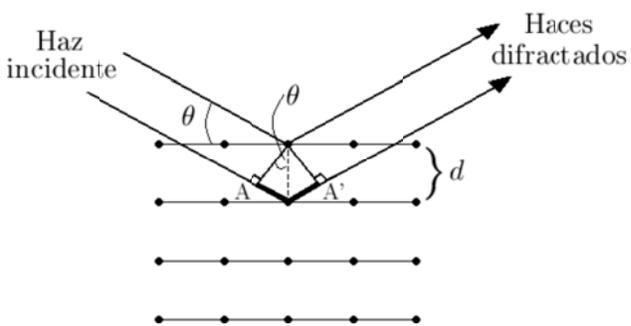
Debido a que el arreglo cristalino es periódico, un átomo en un punto en particular dentro de la celda unitaria dispersará la radiación en fase con aquellos del mismo punto en otras celdas, siempre y cuando las condiciones de la ecuación 1.1 se cumplan. Así, el tamaño y la forma de la celda unitaria controla la posición de las posibles reflexiones y por lo tanto la geometría de un patrón de difracción; la intensidad de las reflexiones individuales es controlada por la distribución de la densidad electrónica dentro de la celda.



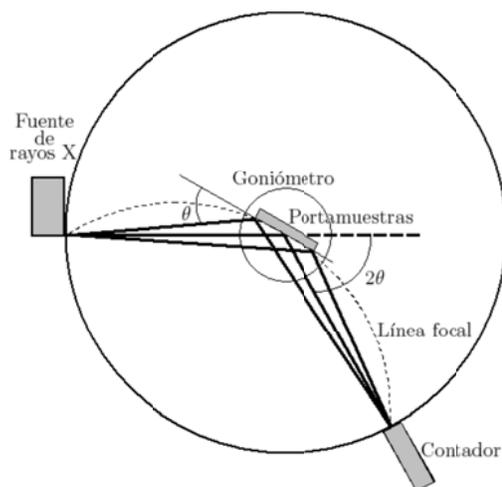
(a)



(b)



(c)



(d)

2. Antecedentes

Figura 2.12. El fenómeno de la difracción de rayos X: (a) red cristalina, cada punto representa un átomo, (b) interacción de un haz de rayos X con una capa de átomos, (c) interacción del haz con capas sucesivas. El segmento AA' representa la diferencia de trayectoria entre los haces reflejados de capas adyacentes. (d) Geometría de un difractómetro de polvos.

La forma de detectar la radiación difractada es por medio de un detector en un difractómetro de rayos X de polvos. Este instrumento está formado básicamente por un goniómetro para medir los ángulos de difracción; el cual está sincronizado con el contador electrónico (proporcional o de centelleo) para determinar la intensidad de la radiación dispersada en cualquier ángulo. En el goniómetro se coloca un porta-muestras plano situado tangencialmente a la línea focal que contiene la fuente de rayos X monocromáticos y el detector Figura 2.12 (d). Este método utiliza muestras en forma de polvo policristalino y el resultado que se obtiene es una gráfica de intensidad contra ángulo de difracción 2θ a la que se le denomina difractograma³⁴.

Hay dos formas principales en que la difracción de rayos X de polvos puede ser usada para estudiar soluciones sólidas. Una de ellas es identificar las fases cristalinas presentes en la muestra después de cada tratamiento térmico y la otra es medir, de forma precisa, los parámetros de red del compuesto a partir del patrón de difracción para determinar una contracción o una expansión de la celda unitaria conforme varía la composición química.

La celda unitaria se expande si un ion pequeño es reemplazado por uno grande y viceversa. Así, un incremento de los parámetros de la celda conduce a un incremento de las distancias interplanares; es decir, el difractograma completo se recorre a valores menores de 2θ . Sin embargo, no todas las líneas se recorren con la misma magnitud en cristales que no son cúbicos: la expansión o contracción de la celda unitaria, con el cambio de la composición química, puede no ser el mismo para los tres ejes (a, b o c) y algunas veces un eje puede aumentar mientras los otros disminuyen³⁴.

2. Antecedentes

2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido surgió durante la década de los setentas, el cual es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, los detalles de la superficie de los materiales ³⁵.

El microscopio electrónico de barrido se puede comparar con el microscopio óptico, sin embargo el primero presenta grandes ventajas sobre el segundo por la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos, la cual permite obtener información adicional: orientación, composición química, etc.

La calidad de un microscopio electrónico de barrido depende de ciertos parámetros: profundidad de foco (depende del aparato) que es la distancia a lo largo del eje óptico del microscopio, en el cual la muestra se puede mover sin que la imagen sea borrosa, se representa como F y la borrosidad se mide a partir del círculo de mínima confusión o sea la sección transversal mínima de un haz de luz enfocado d , α es el ángulo de incidencia de la luz, siempre y cuando el disco de confusión no sea más grande que la resolución obtenida a una amplificación M por la ecuación: $F = d/\alpha$

El ruido de la imagen (la muestra influye en este parámetro) y la resolución (la muestra influye grandemente) son otros parámetros que influyen en la calidad del microscopio electrónico de barrido ³⁶.

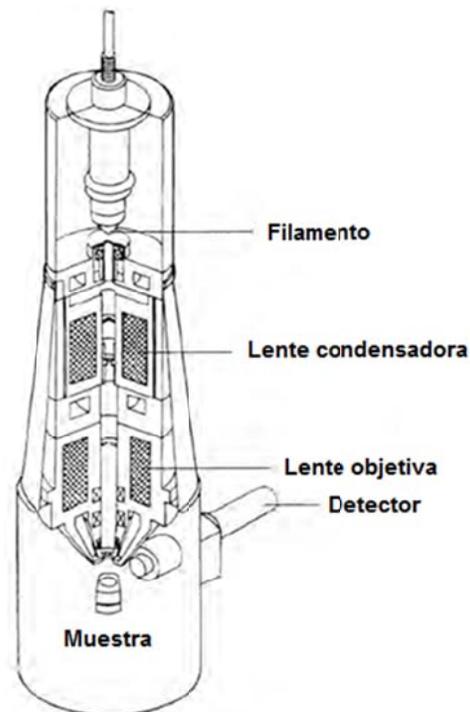


Figura 2.13. Columna del microscopio electrónico de barrido.

2. Antecedentes

El microscopio electrónico de barrido forma la imagen con los detalles más profundos de la superficie de la muestra, por lo tanto el microscopio de barrido puede ser muy útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra, y puede adaptarse a otras técnicas analíticas (fluorescencia de rayos X, por ejemplo) su uso es muy importante ³⁶.

El microscopio de barrido se basa en barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía para generar una imagen punto a punto.

Cuando una muestra se bombardea con electrones, los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos, por lo tanto se establece una correspondencia en la pantalla del tubo, al repetir este proceso varias veces se barre la muestra y la imagen punto a punto representa las características topográficas de la muestra (es decir, se genera un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra).

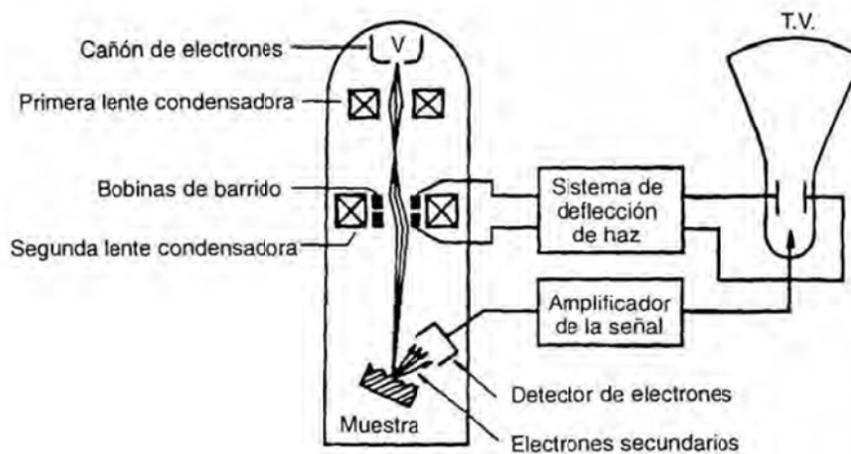


Figura 2.14. Partes que constituyen un microscopio electrónico de barrido.

Debido a que, generalmente, la primera observación que requerimos de un material es de la superficie, la microscopía electrónica de barrido se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas de microscopía electrónica. Pero hay otras razones, la microscopía electrónica de barrido es relativamente fácil de interpretar;

2. Antecedentes

tiene una gran profundidad de campo; es posible obtener ampliaciones en el intervalo 10X a 105X; posee gran resolución (3 – 6 nm) y la preparación de la muestra es relativamente fácil ³⁷.

La microscopía de barrido es útil para determinar la microestructura del material; esto incluye la frontera de grano; el tamaño, la forma, la orientación y la distribución de los granos en la muestra.

2.3.3. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

La Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) por sus siglas en inglés EPR (Electron Paramagnetic Resonance), se puede considerar una extensión del experimento de Stern-Gerlach, quienes mostraron que un átomo con un momento magnético neto puede tomar orientaciones discretas en un campo magnético. Posteriormente, Uhlenbeck y Goudsmit relacionaron el momento magnético con el espín electrónico.

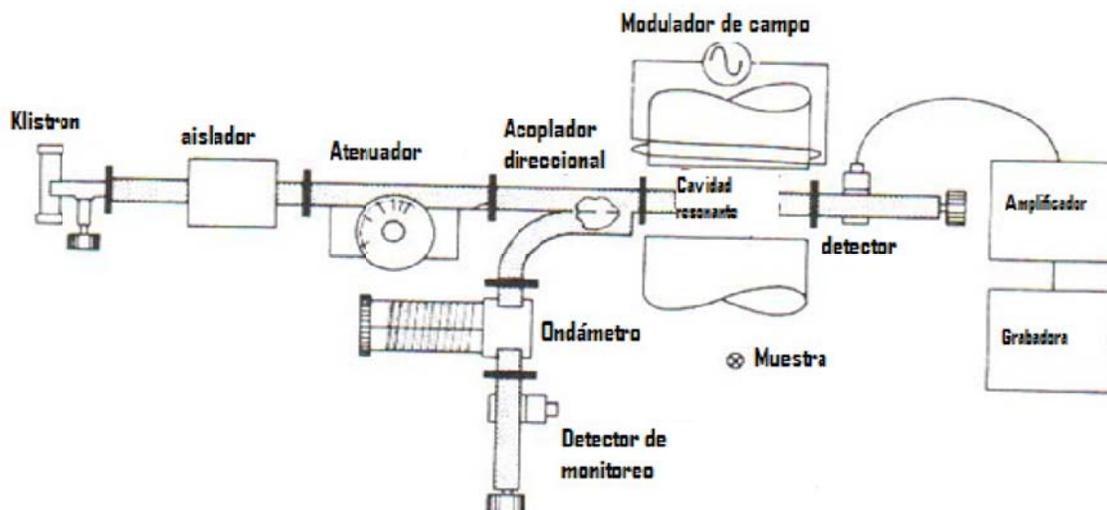


Figura 2.15. Diagrama de bloques del equipo de resonancia paramagnética electrónica³⁸.

El diagrama de bloques de un equipo de RPE común se muestra en la figura 2.15.

La radiación electromagnética está constituida por campos magnéticos y eléctricos que oscilan mutuamente perpendiculares en la dirección de su propagación. En muchos casos la componente del campo eléctrico es la que interactúa con las

2. Antecedentes

moléculas. Para que la absorción de microondas se lleve a cabo, se deben cumplir con dos condiciones:

- 1) La energía de las microondas debe corresponder a la energía de la separación de los niveles de energía en la molécula.
- 2) La componente oscilante del campo eléctrico debe ser capaz de estimular y poner a oscilar el dipolo eléctrico de la molécula.

De manera similar una molécula que contiene dipolos magnéticos puede interactuar con la componente magnética de la radiación de microondas, en un intervalo amplio de frecuencias, no se encuentran absorciones atribuidas a una interacción magnética. Si, de todos modos, la muestra de interés se coloca en un campo magnético estático, absorciones atribuibles a las transiciones del dipolo magnético pueden ocurrir a una o más frecuencias características.

Una posible adaptación experimental para la detección de las transiciones dipolares magnéticas es el espectrómetro de microondas para la resonancia del espín. En éste la radiación monocromática de microondas incide sobre la muestra en una celda apropiada y se observan cambios en la intensidad de la radiación transmitida mediante un detector apropiado. La absorción ocurre cuando la energía de un cuanto de la radiación incidente coincide con la energía de separación del nivel de energía.

Los dipolos magnéticos en una molécula son asociados tanto a electrones como a núcleos. Los dipolos magnéticos surgen del momento angular neto electrónico o nuclear.

Los momentos magnéticos atribuidos al electrón surgen del momento angular de espín o del momento angular orbital o de la combinación de éstos. En el 99% de los casos el dipolo magnético se debe al momento angular de espín. La absorción resonante de la radiación en un campo magnético estático es llamada resonancia paramagnética. El término resonancia es apropiado, ya que la separación de los niveles de energía coincide con la energía del cuanto de la radiación monocromática incidente. Las transiciones resonantes entre los niveles de energía

2. Antecedentes

de los dipolos de espines electrónicos son sujetos de estudio en esta espectroscopía.³⁸

La espectroscopía de resonancia de espín electrónico es una técnica aplicable sólo a sistemas con un momento angular neto, los cuales incluyen:

1. Radicales libres en estado sólido, líquido y gaseoso.
2. Algunos defectos puntuales (imperfecciones cristalinas localizadas) en sólidos.
3. Biradicales (dos radicales que están lo suficientemente alejados, lo que provoca que no interaccionen entre sí).
4. Sistemas en estados donde existen dos electrones desapareados.
5. Sistemas con tres o más electrones desapareados.
6. La mayoría de los iones de metales de transición y tierras raras.

El concepto básico de la técnica de RPE es análogo al de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (NMR por sus siglas en inglés), pero en este caso los que son excitados, precesan y tienen tiempos de relajación son los espines electrónicos en vez de los espines de los núcleos atómicos. Debido a que la mayoría de las moléculas estables tienen sus electrones apareados, la técnica de RPE es de uso menor en comparación con la técnica de NMR. Sin embargo, la limitación de la técnica hacia especies paramagnéticas hace que esta técnica sea muy específica, ya que los disolventes químicos o soportes no introducen ninguna interferencia en el espectro de RPE.

Como se sabe, todos los electrones tienen un momento magnético y un número cuántico $S = 1/2$, con sus correspondientes componentes magnéticas $m_s = +1/2$ y $m_s = -1/2$. En presencia de un campo magnético externo (B_0), los momentos magnéticos se alinean paralelamente ($m_s = -1/2$) o antiparalelamente ($m_s = +1/2$) al campo, cada alineamiento tiene una energía específica (efecto Zeeman). Los que se alinean paralelamente corresponden al estado de baja energía, y su separación entre el estado de baja y el de alta energía está dado por $\Delta E = g_e \mu_B B_0$, donde g_e es

2. Antecedentes

el factor g del electrón y μ_B es el magnetón de Bohr. Esta ecuación implica que la división de los niveles de energía es proporcional a la fuerza del campo magnético, como se muestra en la figura 2.16.

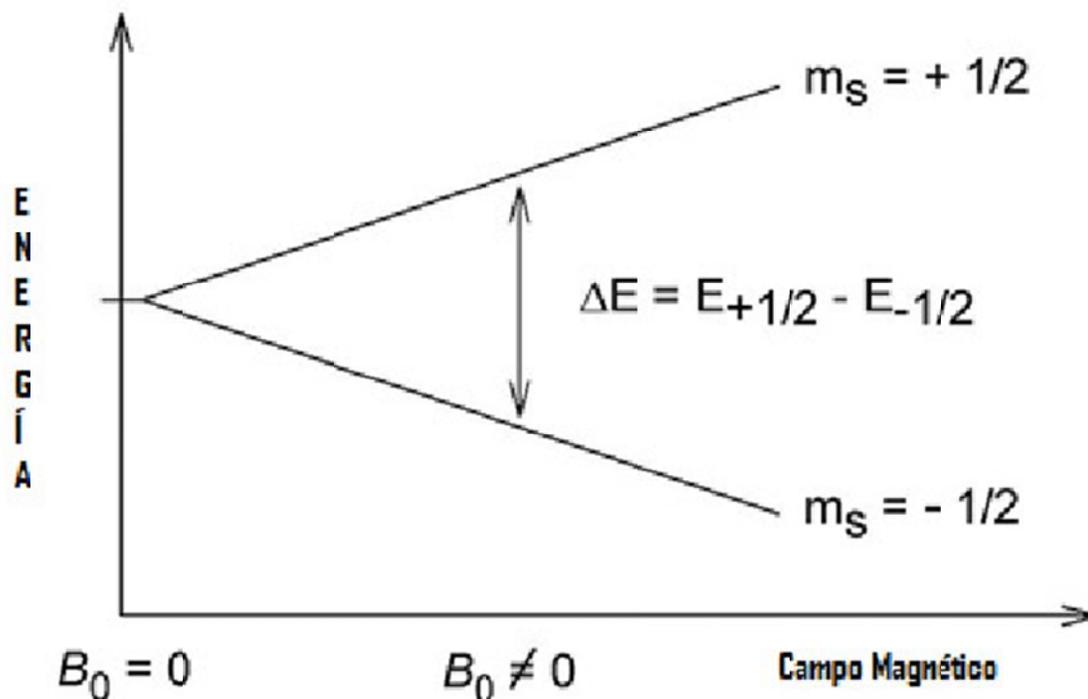


Figura 2.16. División de los niveles de energía de las componentes magnéticas debido al campo magnético.

Un electrón desapareado presenta una transición entre los niveles de energía debida a la radiación electromagnética absorbida que cumpla con la condición de $E = \Delta E = h\nu = g_e\mu_B B_0$, donde E es la energía, resultando así la ecuación fundamental de la espectroscopia RPE:

$$h\nu = g_e\mu_B B_0$$

En la práctica, usualmente la frecuencia es la que se fija. La muestra con un grupo de centros paramagnéticos son expuestos a una frecuencia fija. Al incrementar el campo magnético externo, la brecha entre los estados de energía $m_s = +1/2$ y $m_s = -1/2$ es ampliado hasta que se iguala con la energía de las microondas, representado por una flecha doble en la figura 2.16. En este punto, los electrones

2. Antecedentes

desapareados transitan entre sus dos estados de espín. Puesto que no suelen haber más electrones en el estado bajo, debido a la distribución de Maxwell-Boltzmann, hay una absorción neta de energía, y es esta absorción, la que es monitoreada y convertida en un espectro de RPE.

Un ejemplo de cómo la ecuación $h\nu = g_e\mu_B B_0$ puede ser aplicada, se tiene al considerar el caso de un electrón libre, para la cual tiene $g_e = 2.0023$ y produce un espectro de dos diferentes formas como se muestra en la figura 2.17.

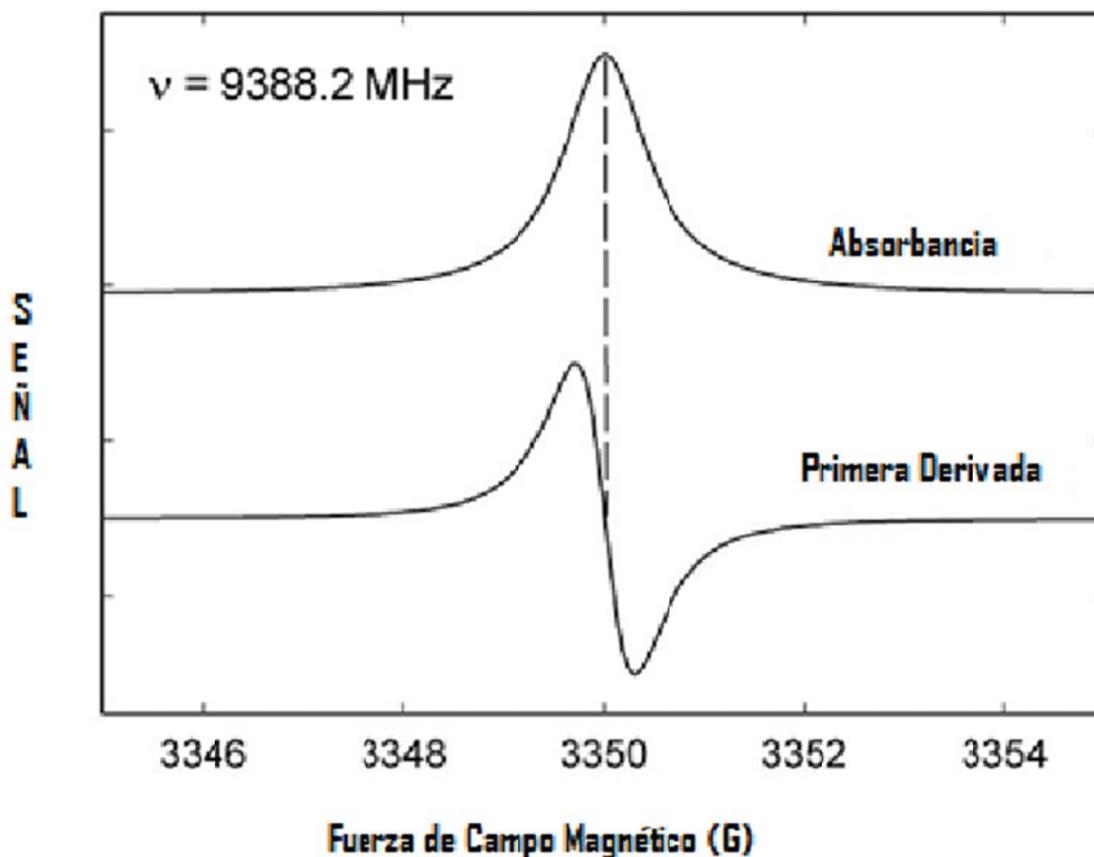


Figura 2.17. Espectro característico de RPE y su primera derivada.

Para la frecuencia de microondas de 9388.2 MHz, la posición de resonancia predicha es un campo magnético cercano a $B_0 = h\nu / g_e\mu_B = 0.3350$ tesla = 3350 Gauss.

Debido a las diferencias de las masas entre el núcleo y los electrones, los momentos magnéticos son substancialmente mayores a la cantidad

2. Antecedentes

correspondiente de núcleos, de manera que una frecuencia electromagnética mayor es necesaria para provocar la resonancia del espín de un electrón que con un núcleo, en un campo magnético idéntico.

2.3.3.1. Distribución de Maxwell-Boltzmann

En la práctica, las muestras de RPE consisten en una gran variedad de especies paramagnéticas, si la población de los radicales está en equilibrio termodinámico, esta distribución estática es descrita por la ecuación de Maxwell-Boltzmann.

$$\frac{n_{alta}}{n_{baja}} = e^{\left(\frac{E_{alta} - E_{baja}}{kT}\right)} = e^{\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} = e^{\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)} = e^{\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

Donde n_{alta} es el número de los centros paramagnéticos que ocupan los estados de alta energía, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. A 298 K, las frecuencias de microondas de la banda X ($\nu \sim 9.75$ GHz) dan como resultado $\frac{n_{alta}}{n_{baja}} = 0.998$, esto quiere decir que la población, de centros paramagnéticos, en un nivel de mayor energía es menor que en estado de baja energía. Por tanto, la transición de los niveles bajos a los niveles altos de energía son más probables, razón por la cual hay una absorción neta de energía.

2.3.3.2. Parámetros espectrales

En un sistema real, los electrones se encuentran asociados con uno o más átomos, lo que puede conllevar a que:

1. Un electrón desapareado pueda ganar o perder su momento angular, lo cual cambiaría el valor de su factor g , causando que difiera del valor g_e . Esto es especialmente importante para sistemas químicos con iones metálicos de transición.
2. Si un átomo con un electrón desapareado se asocia con otro con un valor de espín nuclear diferente de cero, se afecta el momento magnético del electrón. Esto nos lleva al fenómeno de acoplamiento hiperfino, análogo al

2. Antecedentes

acoplamiento J en RMN, dando lugar a la división de la resonancia RPE en dobletes, tripletes, etc.

3. Las interacciones de los electrones desapareados con el ambiente químico influye en la forma de la línea espectral de RPE.
4. El factor g y los acoplamientos hiperfinos en un átomo o molécula no puede ser el mismo para todas las orientaciones de los electrones en la presencia de un campo magnético externo. Esta anisotropía depende de la estructura electrónica del átomo o de la molécula, lo cual puede facilitar información sobre el orbital atómico o molecular que contiene el electrón no apareado.

2.3.3.3. El factor g

El conocimiento del factor g puede dar información de la estructura electrónica de los centros paramagnéticos. Ya que un electrón desapareado responde no solo al campo magnético aplicado B_0 , sino también a cualquier campo magnético local debido a moléculas o átomos. El campo efectivo, B_{eff} , es entonces proporcional a:

$$B_{eff} = B_0(1 - \sigma)$$

Donde σ incluye los efectos de los campos locales, y por tanto la condición de resonancia $h\nu = g_e\mu_e B_{eff}$ es reescrita como:

$$h\nu = g_e\mu_e B_{eff} = g_e\mu_e B_0(1 - \sigma)$$

El valor de $g_e(1 - \sigma)$ es denotado como g y llamado simplemente como el factor g, por lo cual la ecuación final de resonancia es:

$$h\nu = g_e\mu_e B_0$$

Esta última ecuación es usada para determinar g en los experimentos de RPE mediante la medida de los campos y las frecuencias donde ocurre la resonancia. Si g no es igual a g_e implica que el momento angular del espín del electrón desapareado difiere del valor del momento angular del electrón libre. Ya que el

2. Antecedentes

valor del momento magnético del espín es constante (aproximadamente un magnetón de Bohr), entonces el electrón debe ganar o perder su momento angular a través del acoplamiento espín-orbita. Debido a que, si los acoplamientos de espín-orbita se comprenden bien, la magnitud del cambio da información sobre la naturaleza de los orbitales atómicos o moleculares que contienen al electrón desapareado ³⁹.

Por tanto, la técnica de resonancia paramagnética de espín es la que describe la absorción de microondas por iones paramagnéticos en un campo magnético específico o característico. Además el espectro de RPE se obtiene (en nuestro caso) mediante el barrido de un campo magnético externo, y casi siempre se registra en una frecuencia de microondas fija, en el intervalo de 9 – 10 GHz, llamada la banda X.

Las muestras que pueden ser analizadas mediante esta técnica son monocristales, soluciones, polvos y soluciones congeladas. Los experimentos son realizados fácilmente a bajas, altas y algunas veces a muy altas temperaturas.

Los iones observados comúnmente mediante esta técnica son los de los metales de la primera serie de transición como V^{4+} , Ti^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y aquellos compuestos que tengan espín semi-entero ³⁹.

3. Metodología experimental

En el presente trabajo se sintetizaron los óxidos HoMnO_3 , ScMnO_3 , YMnO_3 , TbMnO_3 , TbMn_2O_5 y MnGa_2O_4 , por el método de reacción química en estado sólido.

Los óxidos sintetizados puros se caracterizaron mediante las técnicas de incluyen difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y resonancia paramagnética electrónica (RPE).

Para confirmar la existencia de una sola fase, los reactivos utilizados se caracterizaron por medio de Difracción de Rayos X, y se realizó la comparación correspondiente con la base de datos del Archivo de Patrones de Difracción (Powder Diffraction File, PDF) ⁴⁰.

Todos los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en atmósfera de aire y se llevó un estricto registro del peso de los polvos antes y después de cada tratamiento térmico.

En el trabajo experimental se utilizaron los siguientes instrumentos, equipos y reactivos:

Instrumentos:

- ❖ Morteros de ágata con pistilo
- ❖ Espátulas de acero inoxidable
- ❖ Crisoles de alta alúmina Sigma-Aldrich
- ❖ Crisoles y navecillas de porcelana
- ❖ Láminas de platino
- ❖ Vidrio de reloj

Equipos:

- ❖ Horno Furnace 47900 Barnstead Thermolyne
- ❖ Horno tubular Naberthem 1200°C
- ❖ Balanza analítica Oertling Na 164
- ❖ Prensa Osyma
- ❖ Pastilladora de acero inoxidable

3. Metodología experimental

- ❖ Molino de Dado Herzog
- ❖ Difractómetro Bruker D8 Advance AXS, detector de RX ojo de lince (60 detectores).
- ❖ Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-5300
- ❖ Espectrómetro EPR JEOL JES-RES 3X

Reactivos:

- ❖ Óxido de holmio Aldrich 99.999%
- ❖ Carbonato de manganeso Aldrich 99.9+%
- ❖ Carbonato de litio Aldrich 99%
- ❖ Óxido de escandio Aldrich 99.9%
- ❖ Óxido de terbio Aldrich 99.9%
- ❖ Óxido de itrio Aldrich 99.99%
- ❖ Óxido de galio Aldrich 99.99%
- ❖ Acetona grado técnico
- ❖ SiO₂

La Difracción de Rayos X (DRX) se usó para verificar la pureza de los reactivos y para el control de las reacciones durante los tratamientos térmicos. A continuación se muestran los resultados del análisis por difracción de rayos X realizado con el programa Match!⁴⁴, usando la base de datos del Archivo de Patrones de Difracción (Powder Diffraction File, PDF)⁴⁰.

La confirmación de la pureza de los reactivos MnCO₃, Ho₂O₃, Tb₄O₇, Y₂O₃, Sc₂O₃, Ga₂O₃, se muestran en las figuras 3.0 a 3.5.

El carbonato de manganeso Aldrich 99.9+% se identificó con el patrón PDF 44-1472, Figura 3.0.

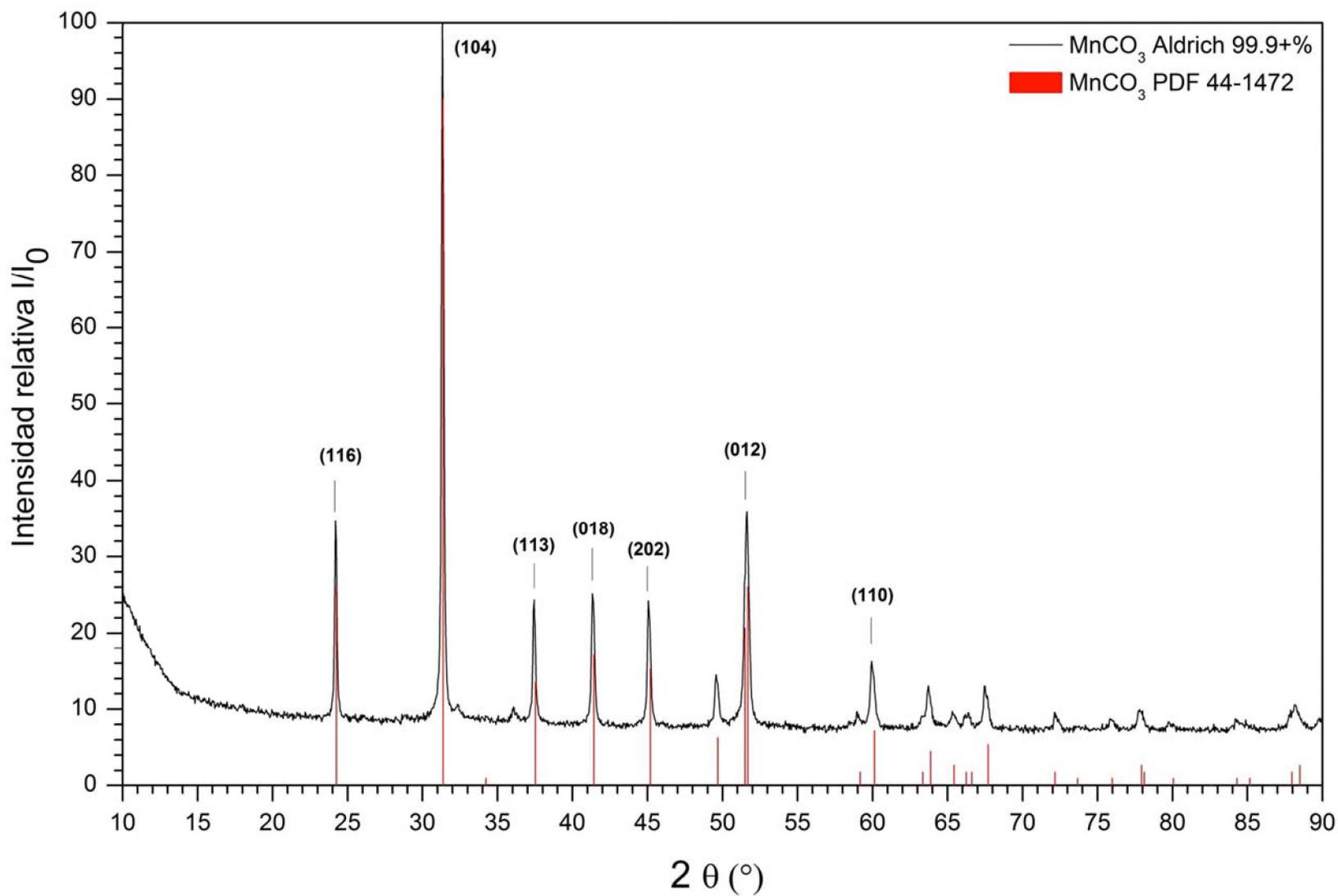


Figura 3.0. Difractograma del carbonato de manganeso y su comparación con el correspondiente patrón de difracción.

El óxido de escandio Aldrich 99.9% se identificó con el patrón PDF 5-0629, Figura 3.1

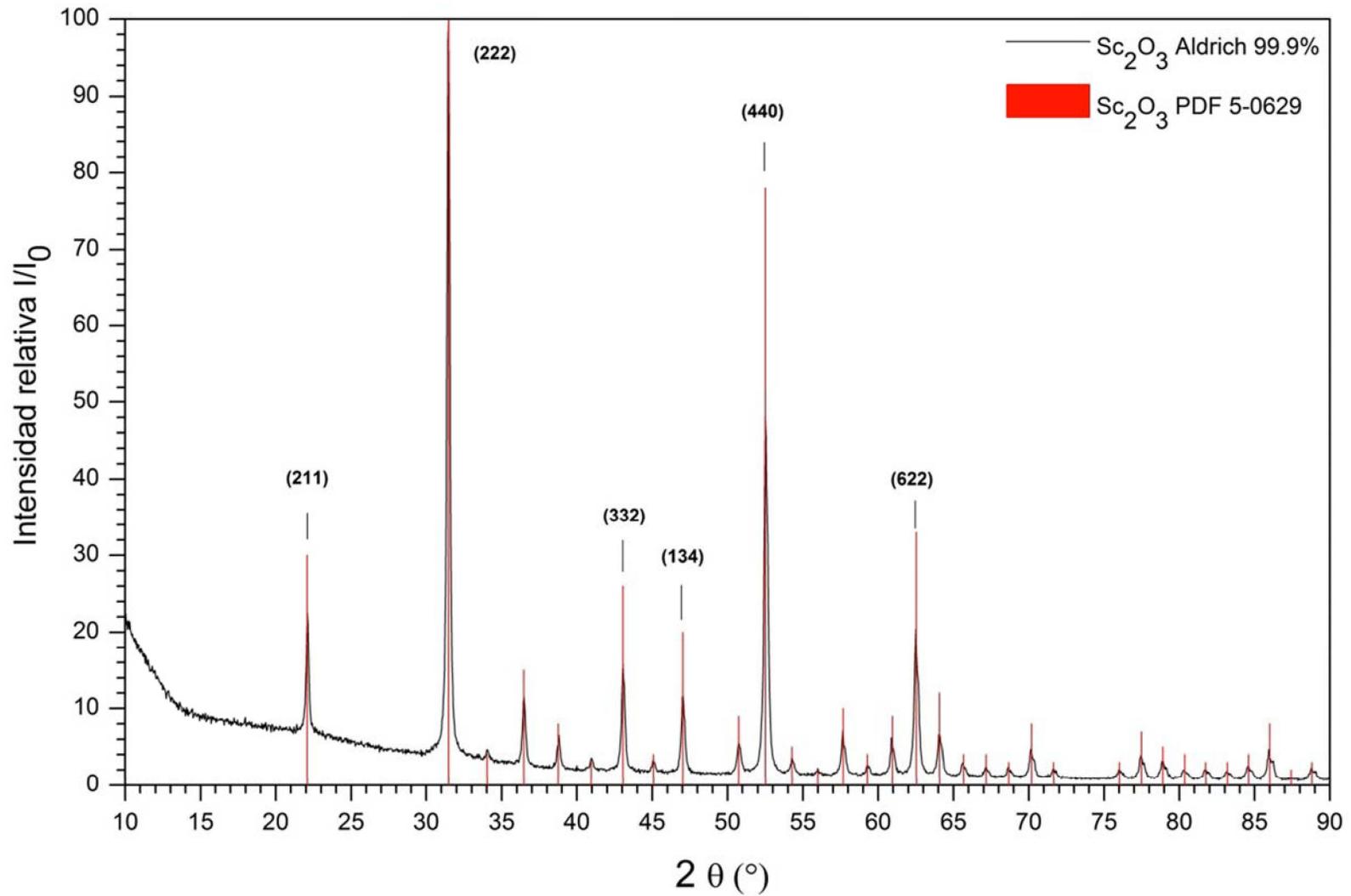


Figura 3.1. Difractograma del óxido de escandio y su comparación con el correspondiente patrón de difracción.

El óxido de ytrio Aldrich 99.99% se identificó con el patrón PDF 83-0927, Figura 3.2

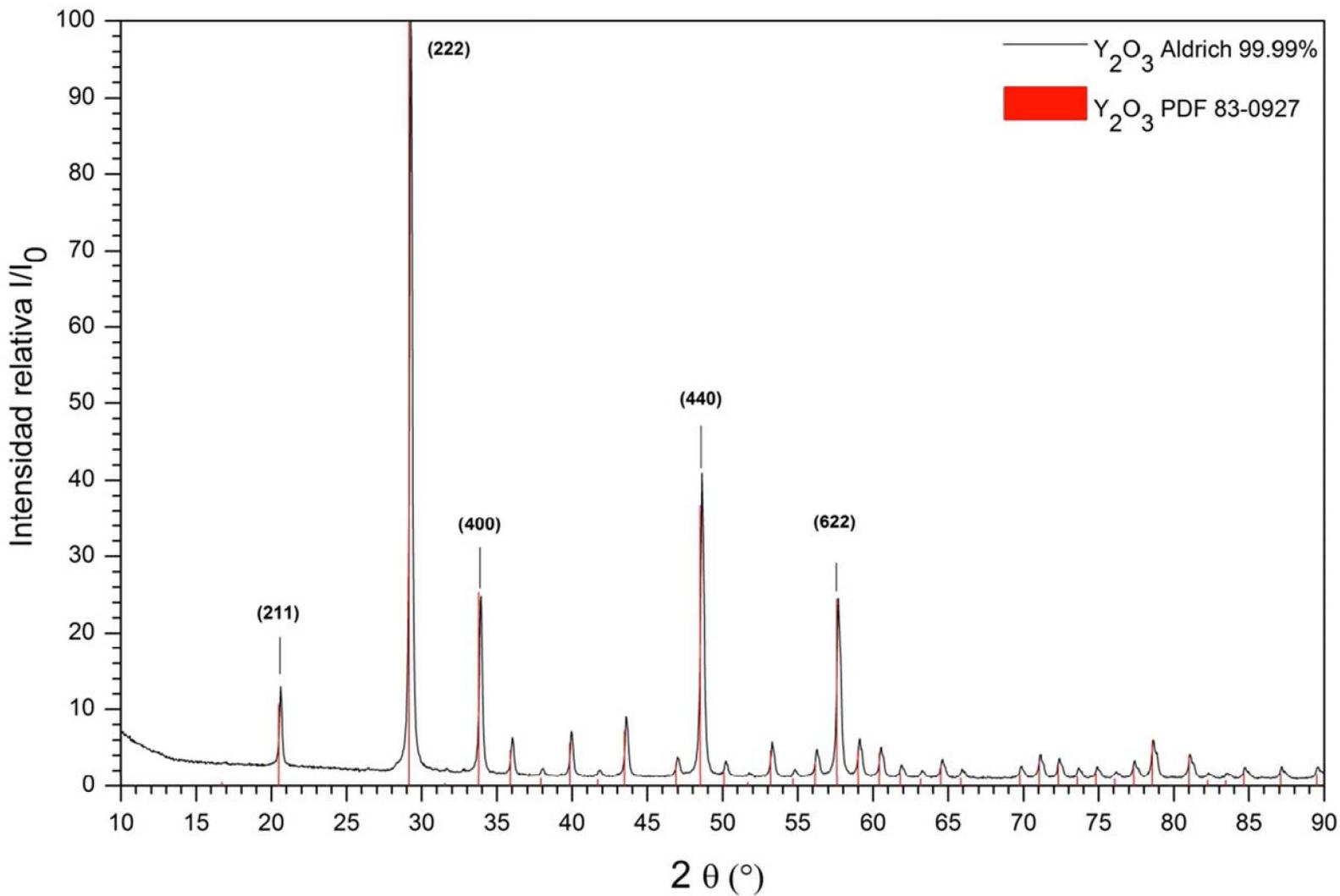


Figura 3.2. Difractograma del óxido de ytrio y su comparación con el correspondiente patrón de difracción.

El óxido de terbio Aldrich 99.9% se identificó con el patrón PDF 65-6985, Figura 3.3

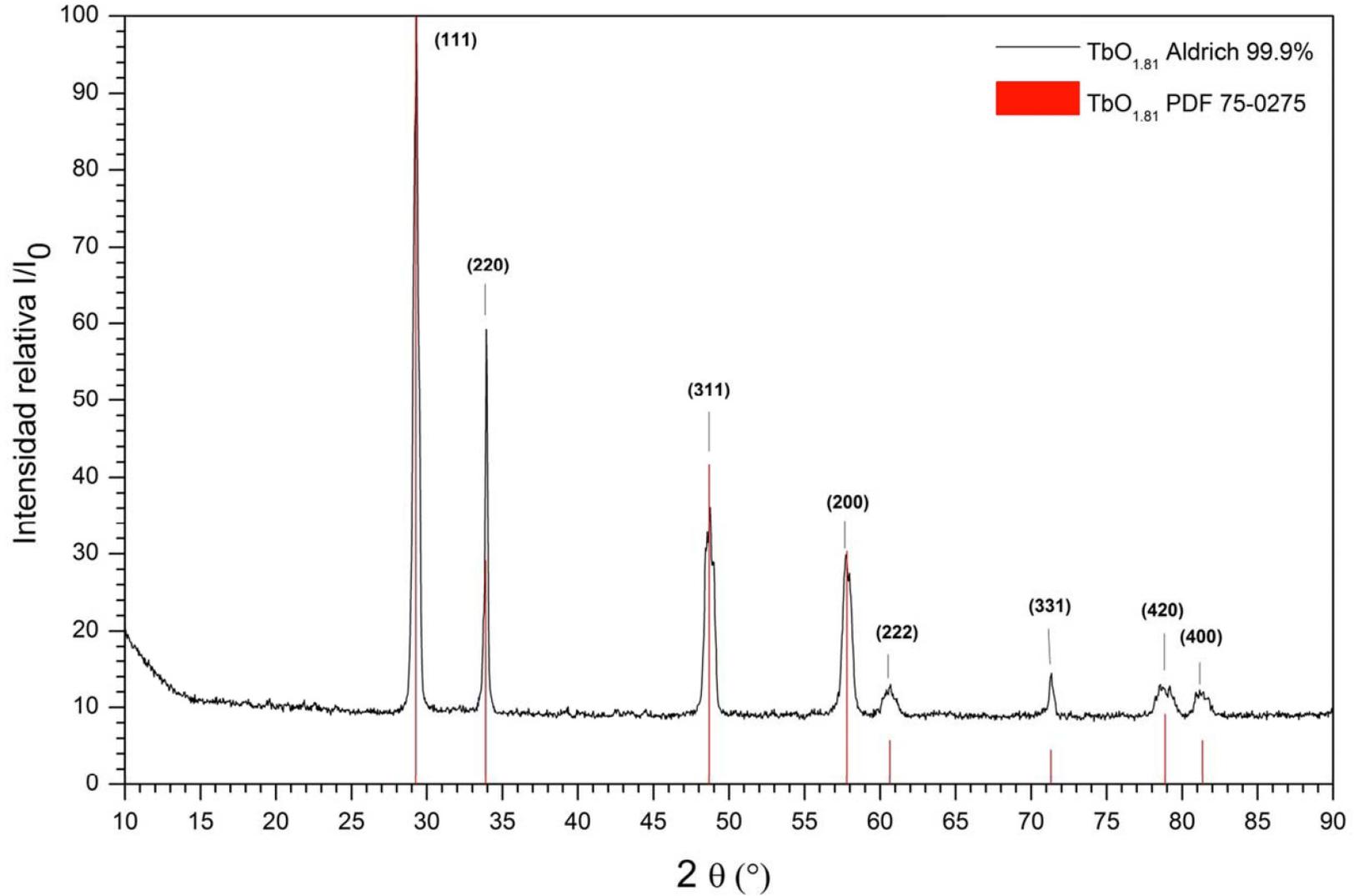


Figura 3.3. Difractograma del óxido de terbio y su comparación con el correspondiente patrón de difracción. En este caso el reactivo tenía la etiqueta de Tb₄O₇ pero al realizar la caracterización de este óxido se encontró que corresponde al TbO_{1.81} PDF 75-0275.

El óxido de galio Aldrich 99.99+% se identificó con el patrón PDF 41-1103, Figura 3.4

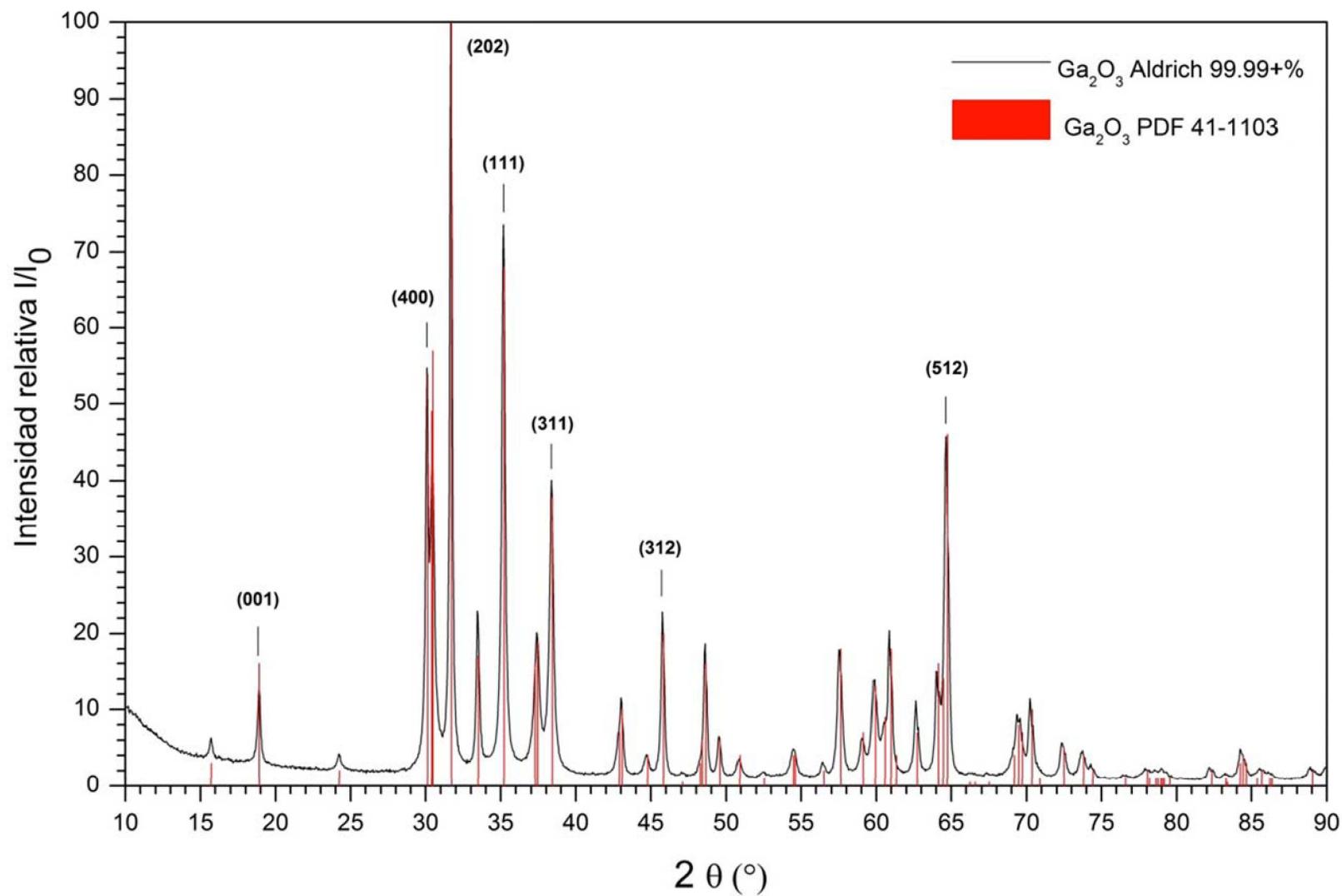


Figura 3.4. Difractograma del óxido de galio y su comparación con el correspondiente patrón de difracción.

El óxido de holmio Aldrich 99.999% se identificó con el patrón PDF 83-0932, Figura 3.5

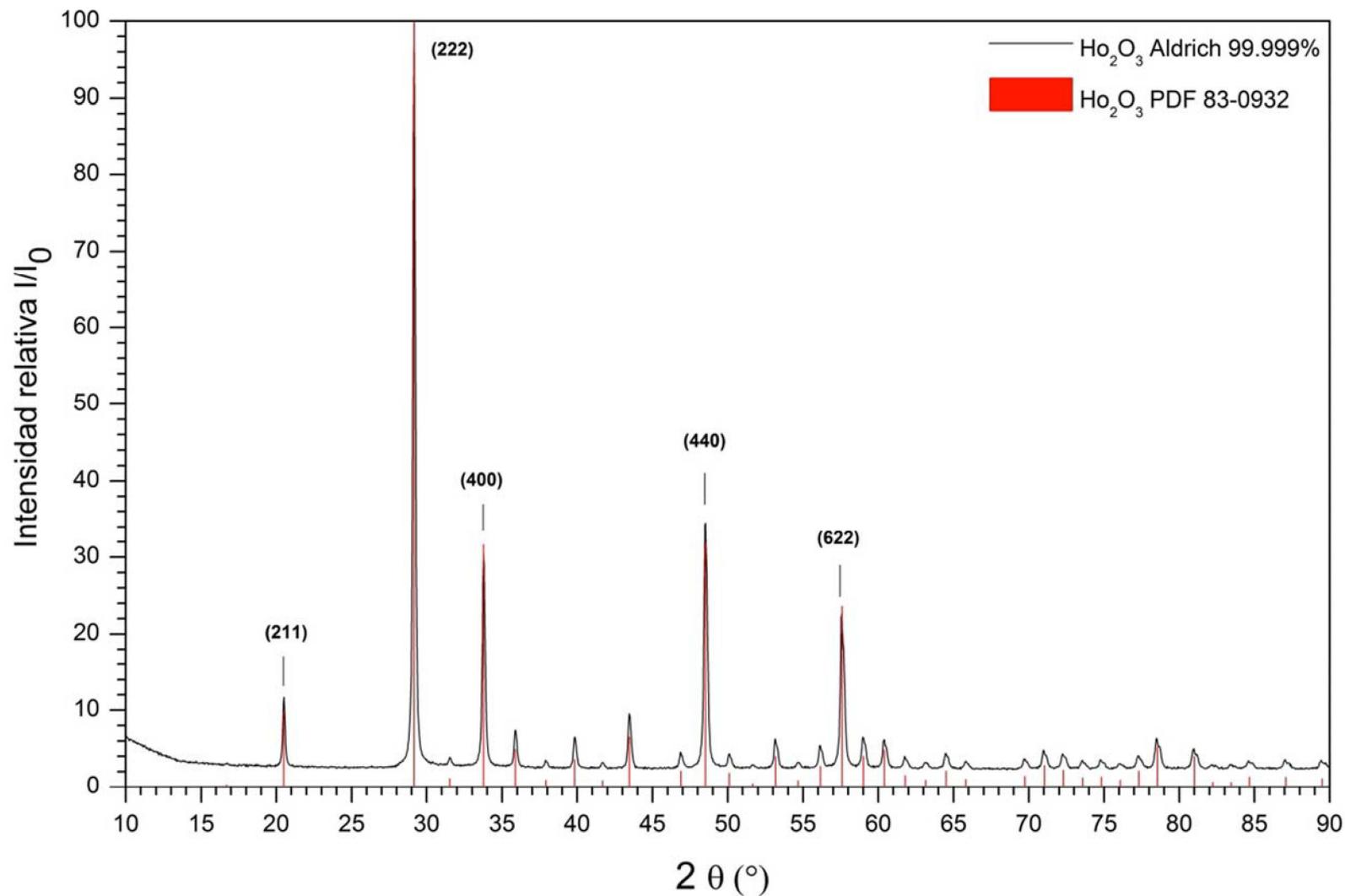


Figura 3.5. Difractograma del óxido de holmio y su comparación con el correspondiente patrón de difracción.

3. Metodología experimental

3.1. Síntesis de los óxidos complejos de manganeso por reacción química en estado sólido

La metodología para efectuar una reacción química en estado sólido por el método cerámico es la siguiente:

1. Se pulveriza, en un mortero de ágata, la cantidad necesaria de cada reactivo para todas las reacciones que se llevarán a cabo en el estudio. Esto evita la contaminación y uso innecesario de reactivos.
2. Los reactivos pulverizados se secan en la estufa o en el horno.
3. Se obtiene el difractograma de cada uno de los reactivos para confirmar su identidad por medio de la base de datos Powder Diffraction File (PDF)⁴⁰, con el fin de tener una referencia en el seguimiento de la reacción.
4. En los correspondientes vidrios de reloj se pesa la cantidad correspondiente de cada reactivo, según cálculos previos, de acuerdo a la estequiometría de la reacción.
5. La mezcla de reactivos en polvo se realiza en un mortero de ágata, utilizando acetona como vehículo para facilitar la homogenización. En este paso se consigue aumentar el área superficial de contacto entre las partículas del material de partida y se favorece la reacción. Los residuos de acetona se eliminan por evaporación.
6. Con los reactivos finamente molidos y en mezcla, se construye una pastilla de 1 cm de diámetro por 1 cm de alto. Se utiliza una pastilladora de acero inoxidable y se aplica una presión de 2.5 bar por 1 minuto.
7. Se pesa la pastilla obtenida y se coloca en el portamuestras que en este caso se trata de una laminilla de platino soportada sobre un crisol de porcelana o alúmina o una navecilla de porcelana.
8. El crisol o navecilla se coloca dentro de la mufla y se inicia el primer tratamiento térmico, 800°C para descarbonatar la mezcla de reacción.
9. Al finalizar el tiempo de reacción, el crisol se retira directamente del horno y se deja enfriar.

3. Metodología experimental

10. Posteriormente, las pastillas se disgregan y se homogenizan en un mortero de ágata y de nuevo se elaboran pastillas para seguir con los tratamientos térmicos.
11. Se continúa el tratamiento térmico: monitoreando el peso de cada muestra obtenida durante el proceso de síntesis (a fin de verificar una posible pérdida) y caracterizando el producto por difracción de rayos X, método de polvos. La reacción continúa hasta obtener el producto deseado.
12. El producto se obtiene en pastilla, pero para su caracterización se utiliza en polvo, por lo cual se muele nuevamente.

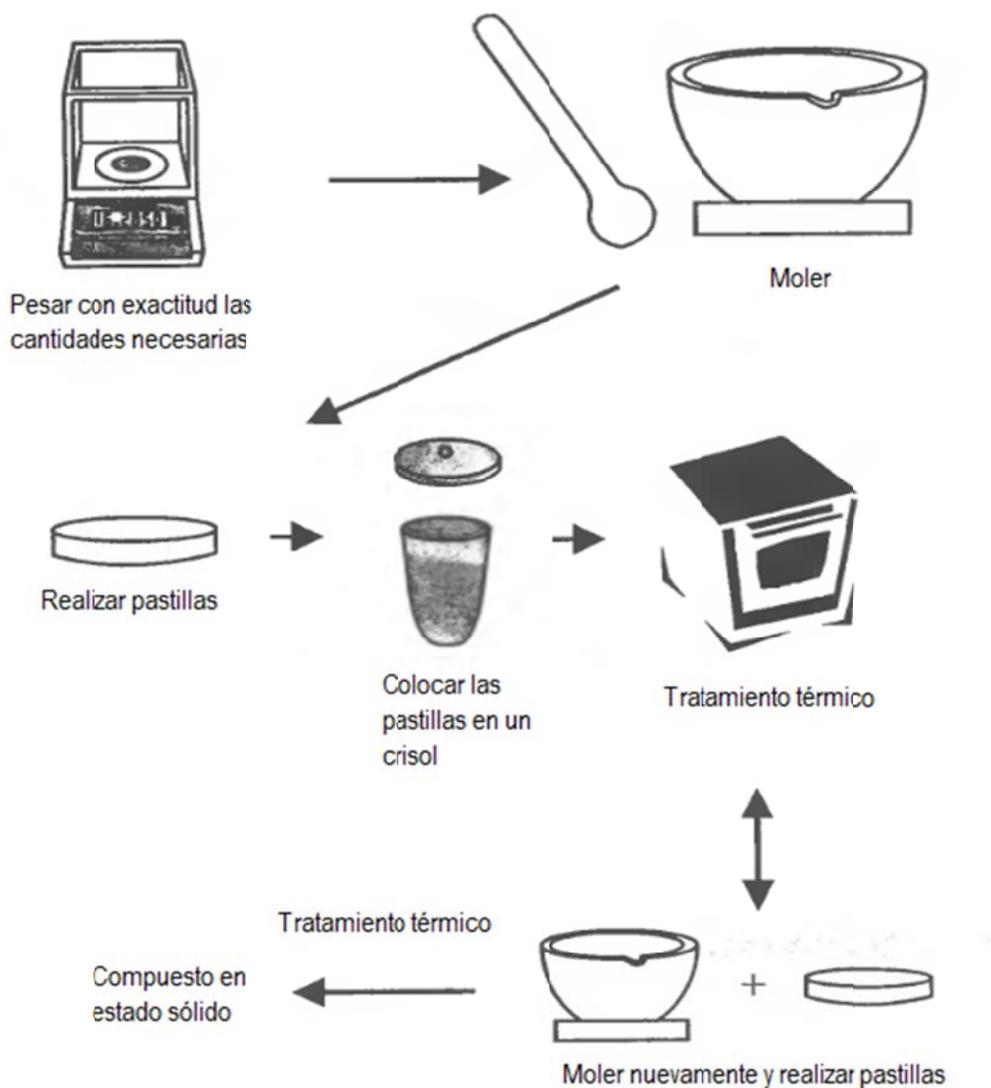


Figura 3.6. Esquema del método cerámico para ilustrar la formación de óxidos por reacción en estado sólido.³²

3. Metodología experimental

3.1.1. Síntesis de HoMnO₃ por el método de reacción química en estado sólido

Para los óxidos HoMnO₃, ScMnO₃ e YMnO₃ el procedimiento es similar: se obtuvieron a partir del óxido binario con el metal correspondiente para cada óxido, y del carbonato de manganeso de acuerdo con la ecuación 3.1. Los cálculos se realizaron para obtener 2 g de producto. Los reactivos se mezclan y se pulverizan en un mortero de ágata y se lleva a cabo la reacción en estado sólido, con los tratamientos térmicos (tabla 3.1) en atmósfera de aire. En esta síntesis observamos que el Mn²⁺ se oxida a Mn³⁺, al formarse el HoMnO₃.

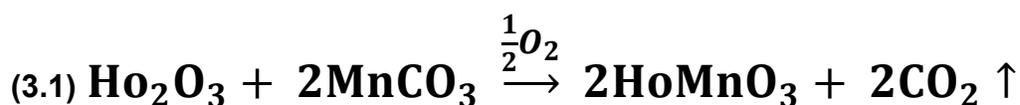
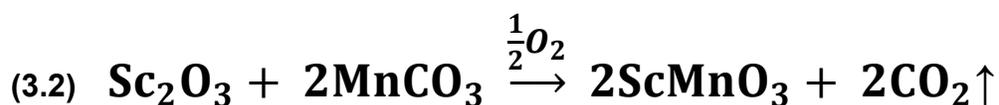


Tabla 3.1. Condiciones de reacción para sintetizar HoMnO₃, ScMnO₃ e YMnO₃ por el método de reacción química en estado sólido.

Temperatura	Tiempo
800°C	6 horas
1000°C	12 horas
1200°C	6 horas

3.1.2. Síntesis de ScMnO₃ por el método de reacción química en estado sólido

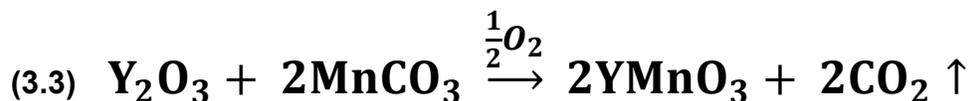
Para la síntesis de ScMnO₃ se lleva a cabo la reacción en estado sólido (ecuación 3.2), con los tratamientos térmicos (tabla 3.1) en atmósfera de aire. En esta síntesis observamos que el Mn²⁺ se oxida a Mn³⁺, al formarse el ScMnO₃.



3. Metodología experimental

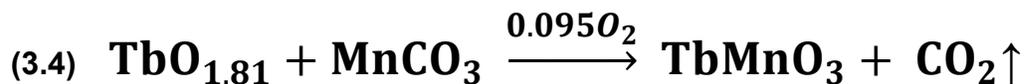
3.1.3. Síntesis de YMnO_3 por el método de reacción química en estado sólido

Al igual que en los otros óxidos se lleva a cabo la reacción en estado sólido (ecuación 3.3) para la obtención de YMnO_3 , con los tratamientos térmicos (tabla 3.1) en atmósfera de aire. En esta síntesis observamos que el Mn^{2+} se oxida a Mn^{3+} , al formarse el YMnO_3 .

**3.1.4. Síntesis de TbMnO_3 por el método de reacción química en estado sólido**

Durante la preparación de los reactivos, se caracterizó el óxido de terbio Tb_4O_7 , por lo cual se confirmó su identidad mediante análisis por difracción de rayos X. Así se encontró que el Tb_4O_7 corresponde realmente a la estequiometría $\text{TbO}_{1.81}$ y no como se encontraba etiquetado, de acuerdo con el difractograma obtenido por DRX. Se realizan los cálculos estequiométricos para la síntesis de los óxidos complejos TbMnO_3 y TbMn_2O_5 .

El TbMnO_3 se obtuvo a partir del óxido binario $\text{TbO}_{1.81}$ y del carbonato de manganeso MnCO_3 de acuerdo con la ecuación 3.4. Los cálculos se realizaron para obtener 2 g de producto. Los reactivos se mezclan y se pulverizan en un mortero de ágata y se lleva a cabo la reacción en estado sólido, con los tratamientos térmicos (tabla 3.2) en atmósfera de aire. En esta síntesis observamos que el Mn^{2+} se oxida a Mn^{3+} , al formarse el TbMnO_3 .



3. Metodología experimental

Tabla 3.2. Condiciones de reacción para sintetizar $TbMnO_3$ por el método de reacción química en estado sólido.

Temperatura	Tiempo
800°C	6 horas
1000°C	12 horas
1200°C	6 horas

3.1.5. Síntesis de $TbMn_2O_5$ por el método de reacción química en estado sólido

El $TbMn_2O_5$ se obtuvo a partir del óxido binario $TbO_{1.81}$ y del carbonato de manganeso $MnCO_3$ de acuerdo con la ecuación 3.5. Los cálculos se realizaron para obtener 2 g de producto. Los reactivos se mezclan y se pulverizan en un mortero de ágata y se lleva a cabo la reacción en estado sólido, con los tratamientos térmicos en atmósfera de aire. En este caso se realizaron cuatro experimentos con diferentes tratamientos térmicos (tabla 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6). En esta síntesis observamos que el Mn^{2+} se oxida a Mn^{3+} y a Mn^{4+} , por lo que al formarse el $TbMn_2O_5$ tenemos coexistencia de iones Mn^{3+} y Mn^{4+} .

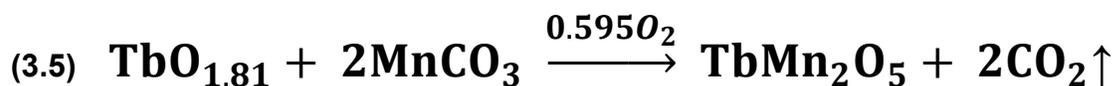


Tabla 3.3. Primer experimento. Condiciones de reacción para sintetizar $TbMn_2O_5$ por el método de reacción química en estado sólido.

Temperatura	Tiempo
800°C	6 horas
1000°C	12 horas
1200°C	6 horas

3. Metodología experimental

Tabla 3.4. Segundo experimento. Condiciones de reacción para sintetizar TbMn₂O₅ por el método de reacción química en estado sólido.

Temperatura	Tiempo
800°C	6 horas
900°C	12 horas
1050°C	6 horas

Tabla 3.5. Tercer experimento. Condiciones de reacción para sintetizar TbMn₂O₅ por el método de reacción química en estado sólido.

Temperatura	Tiempo
1000°C	6 horas
1025°C	6 horas

Tabla 3.6. Cuarto experimento. Condiciones de reacción para sintetizar TbMn₂O₅ por el método de reacción química en estado sólido.

	Temperatura	Tiempo
Muestra obtenida a 1000°C	1025°C	6 horas
Muestra obtenida a 1200°C	1025°C	6 horas

3.1.6. Síntesis de MnGa₂O₄ por el método de reacción química en estado sólido

El MnGa₂O₄ se obtuvo a partir del óxido binario Ga₂O₃ y del carbonato de manganeso MnCO₃ de acuerdo con la ecuación 3.6. Los cálculos se realizaron para obtener 2 g de producto. Los reactivos se mezclan y se pulverizan en un mortero de ágata y se lleva a cabo la reacción en estado sólido, con los tratamientos térmicos en atmósfera de aire. En este caso se realizaron dos experimentos con diferentes tratamientos térmicos (tabla 3.7 y 3.8).

3. Metodología experimental

En esta síntesis no se observa la oxidación del Mn^{2+} , como en los anteriores óxidos complejos.

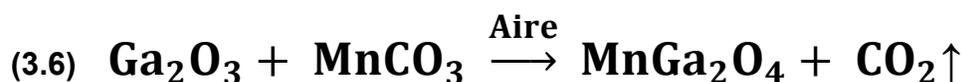


Tabla 3.7. Primer experimento. Condiciones de reacción para sintetizar MnGa_2O_4 por el método de reacción química en estado sólido. Primer tratamiento.

Temperatura	Tiempo
800°C	6 horas
1000°C	12 horas
1200°C	6 horas

Tabla 3.8. Segundo experimento. Condiciones de reacción para sintetizar MnGa_2O_4 por el método de reacción química en estado sólido.

Temperatura	Tiempo
800°C	6 horas
1000°C	12 horas
1200°C	6 horas
1200°C	12 horas

3.2. Caracterización de los productos

Para la caracterización de los productos por las diferentes técnicas se eligieron las muestras que presentaron el mayor grado de pureza.

3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X (DRX) se usó para verificar la pureza de los reactivos así como de los productos. Los difractogramas fueron registrados en un Difractómetro Bruker D8 Advance AXS, detector de RX ojo de lince (60 detectores), con fuente de radiación de una lámpara o tubo de cobre ($\text{Cu K}\alpha$ con una longitud de onda

3. Metodología experimental

$\lambda = 1,5410 \text{ \AA}$). El intervalo de medición 2θ fue de 10 a 90° , los tiempos manejados fueron de 15 y 18 minutos por muestra. Los difractogramas, para su interpretación, fueron comparados con la base de datos del Archivo de Patrones de Difracción (Powder Diffraction File, PDF) por medio del programa Match! Identificación de Fases de Difracción de Polvos (Match! Phase Identification from Powder Diffraction).⁴⁴

3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las muestras se colocaron en un adhesivo a base de carbono y sin ningún recubrimiento. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-5300. Los compuestos puros se observaron con un microscopio electrónico de barrido para obtener información microestructural a $10\ 000$ y $20\ 000$ aumentos y se obtuvieron sus espectros de dispersión de energía (EDS) para el análisis elemental. Adicionalmente se realizó un mapeo para comprobar la homogeneidad de la muestra.

3.2.3. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

La caracterización magnética de las muestras HoMnO_3 , ScMnO_3 , YMnO_3 , TbMnO_3 , TbMn_2O_5 y MnGa_2O_4 , se realizó mediante la Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), en el equipo JEOL JES-RES 3X spectrometer, este equipo opera en la banda X ($8.8 - 9 \text{ GHz}$) con 1000 kHz de modulación en el campo magnético aplicado (H_{dc}), el campo magnético aplicado se puede variar de $0 - 5000 \text{ Gauss}$. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, 300 K (27°C).

4. Resultados y discusión

4. Resultados y discusión

Se presenta los resultados para cada óxido complejo de manganeso con la finalidad de discutir las caracterizaciones realizadas para cada uno de ellos.

4.1. Síntesis de HoMnO_3 4.1.1. Caracterización por DRX de HoMnO_3

El óxido HoMnO_3 obtenido a partir del método cerámico se caracterizó mediante difracción de rayos X de polvos. En la figura 4.0 se muestra el difractograma del compuesto obtenido y se compara con el patrón de difracción de la tarjeta PDF 25-1059. En la figura 4.0 se observa que todos los picos de difracción coinciden con la fase esperada, y que no se presentan picos debidos a impurezas o a otras fases. De acuerdo a la tarjeta PDF la fase reportada es hexagonal.

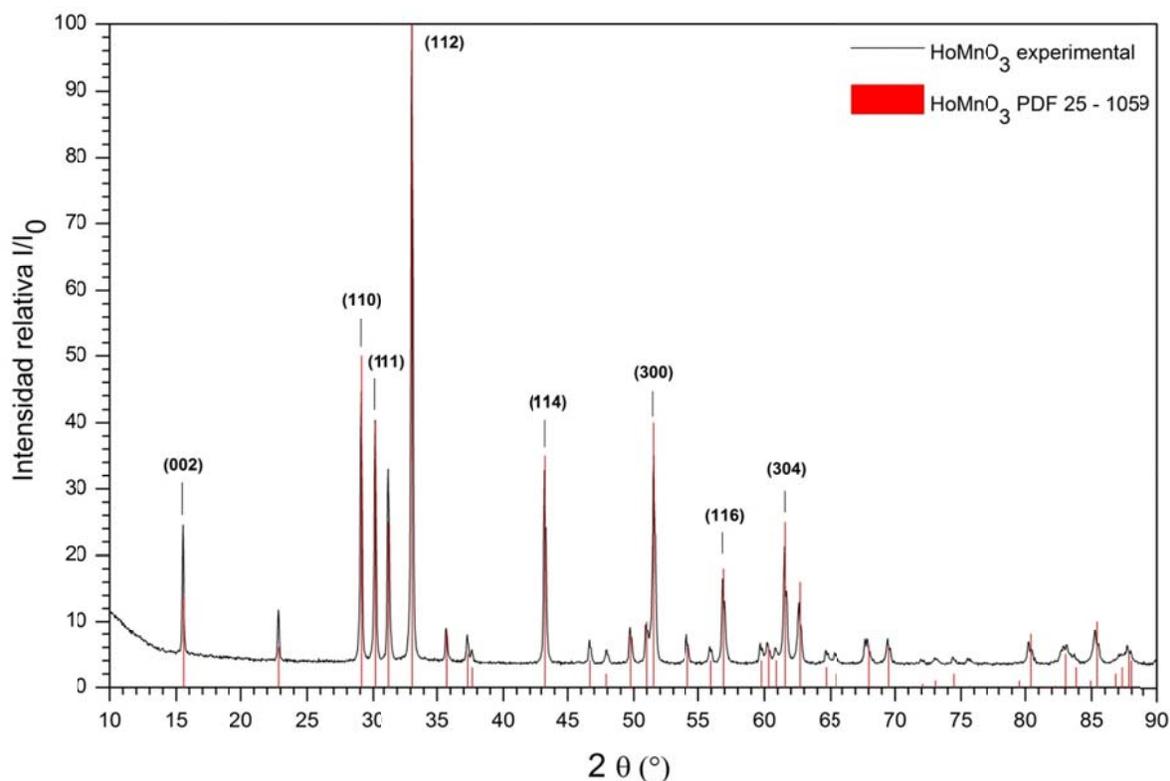


Figura 4.0. Difractograma del compuesto puro HoMnO_3 sintetizado, que corresponde al patrón de difracción PDF 25-1059.

4. Resultados y discusión

El HoMnO_3 tiene estructura tipo perovskita en fase hexagonal y pertenece al grupo espacial no centrosimétrico $P6_3cm$. Cada ión de Mn está rodeado por cinco átomos de oxígeno como vecinos más cercanos, formando una bipirámide MnO_5 con una base triangular de oxígenos no equivalentes O3 y O4 (x2), mientras que los átomos O1 y O2 están en los vértices. Los átomos de holmio ocupan dos sitios cristalográficos independientes, cada uno de ellos con una coordinación 7 a los átomos de oxígeno y formando monocapas de octaedros.

4.1.2. Caracterización por MEB de HoMnO_3

Se presentan los resultados de la caracterización topográfica del compuesto de HoMnO_3 mediante microscopía electrónica de barrido, el análisis fue realizado en una muestra en polvo la cual fue obtenida de una pastilla que fue fracturada y disgregada. En la figura 4.1, se muestran las micrografías obtenidas para el compuesto HoMnO_3 , a) para 10,000 y b) para 20,000 aumentos.

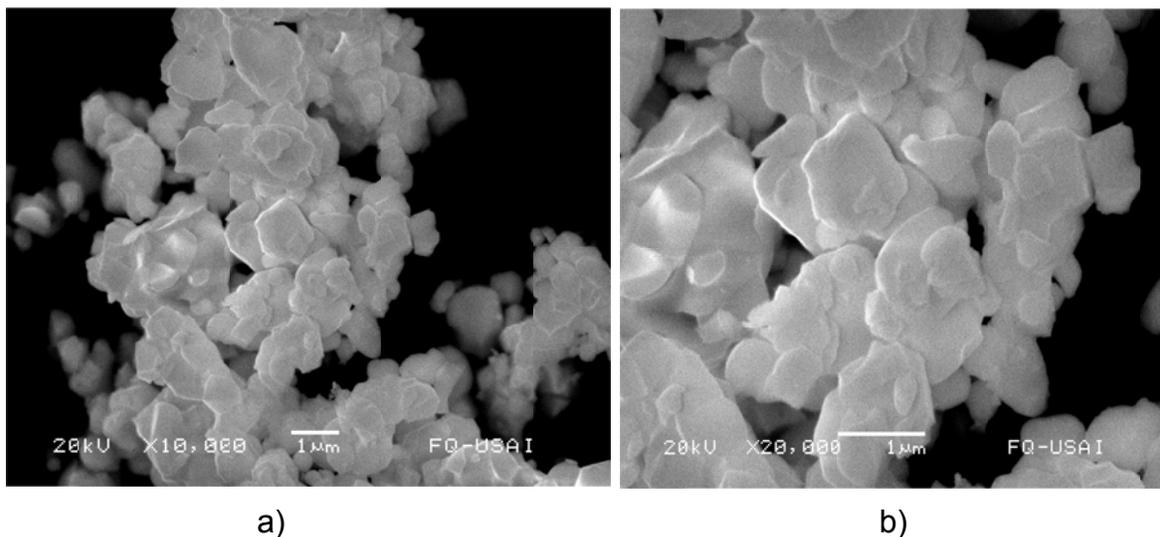


Figura 4.1. a) Micrografía del HoMnO_3 , a 10,000 aumentos y b) 20,000 aumentos.

A partir de estas micrografías se observa una distribución de tamaño de partícula amplio, encontrando partículas grandes del orden de $2 \mu\text{m}$ y partículas pequeñas, para las partículas pequeñas no es posible estimar su diámetro debido a que se observan aglomerados, las partículas tienen forma laminar. También se observa que el contraste en las imágenes es uniforme por lo que se concluye que no

4. Resultados y discusión

existen otras fases presentes. En la figura 4.2 se muestra el mapeo con diferentes contrastes y se confirma la existencia de una sola fase.

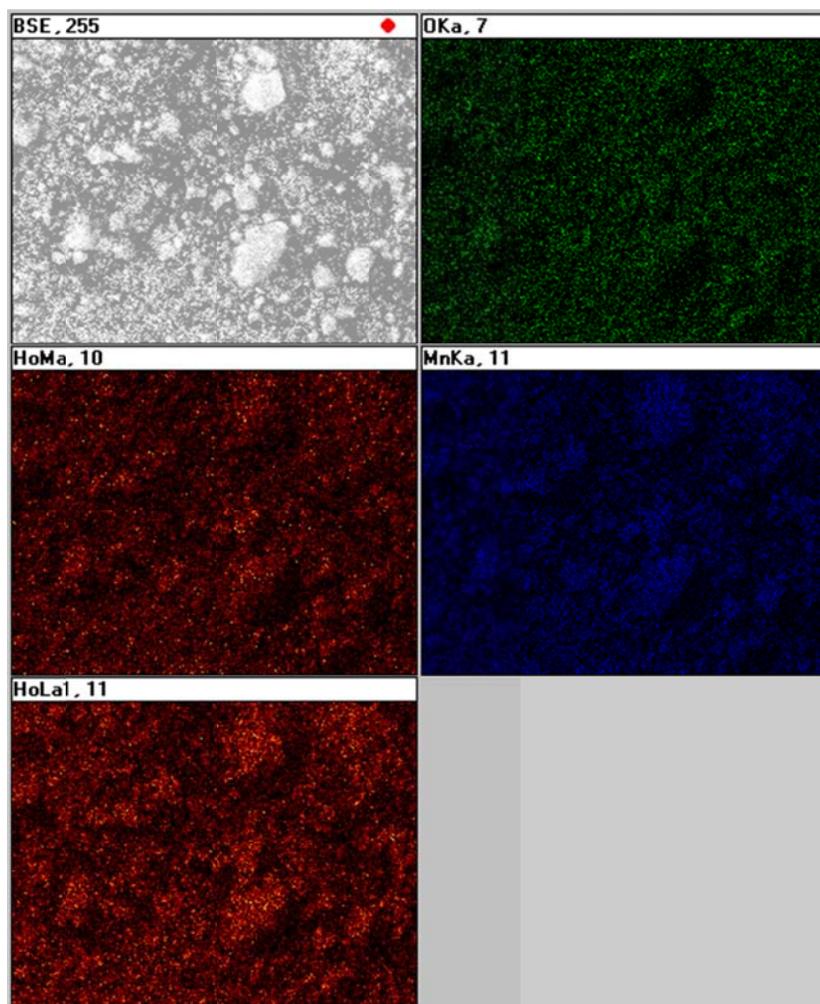


Figura 4.2. Mapeo de HoMnO_3

Análisis de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)

Se realizó el microanálisis EDS de rayos X característico, el cual se presenta en la figura 4.3. El análisis EDS de la muestra HoMnO_3 indica que el compuesto obtenido contiene solo los elementos correspondientes al Mn, Ho y O. Los porcentajes de los pesos registrados para cada uno de los elementos detectados se observan en la tabla 4.0.

4. Resultados y discusión

Tabla 4.0. Porcentaje en peso calculado de acuerdo a la literatura y porcentaje en peso obtenido a partir del análisis EDS para el HoMnO_3 .

Elemento	Peso atómico	% Peso calculado de la literatura	% Peso Promedio obtenido con el análisis EDS
Ho	164.93032	61.57181913	58.87066667
Mn	54.93805	20.50948351	22.73533333
O(3)	47.9982	17.91869736	18.393
Peso molecular	267.86657	100	99.999

Los porcentajes expuestos en esta tabla concuerdan con la fórmula propuesta para el óxido HoMnO_3 .

Del análisis EDS se concluye que la estequiometría esperada corresponde a la determinada, sin embargo se observa un 2 % adicional en contenido en Mn que se ve reflejado en el contenido de Ho, dado que es un análisis local esta variación puede encontrarse dentro del error de medición.

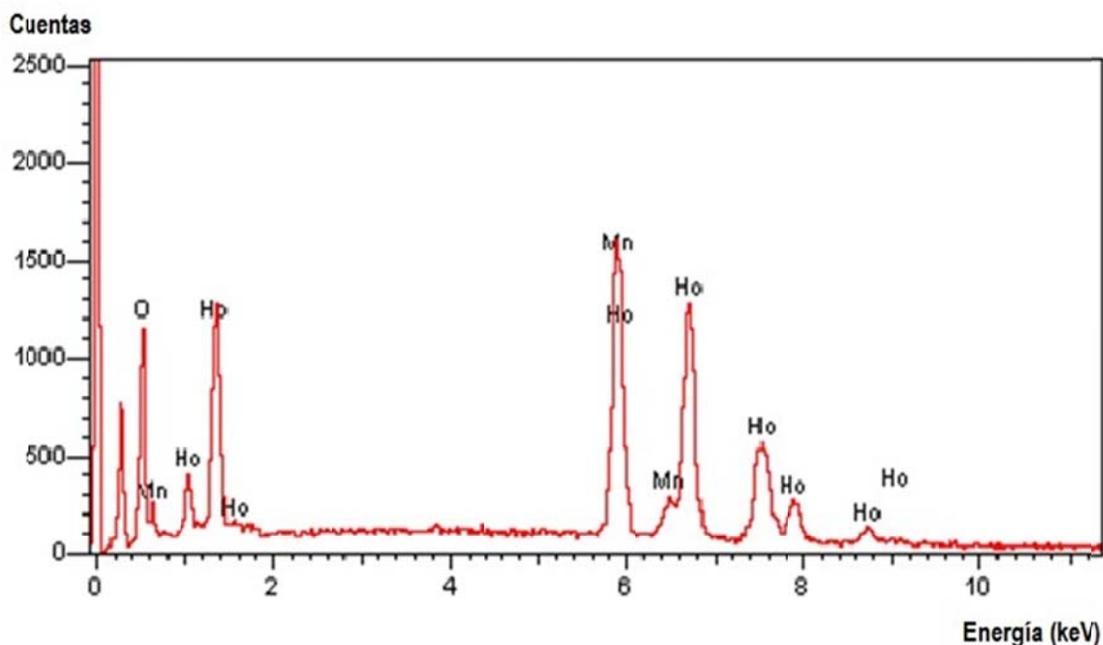


Figura 4.3 Espectro de dispersión de energía de la muestra HoMnO_3 .

4. Resultados y discusión

4.1.3. Caracterización por RPE de HoMnO₃

Se presentan los resultados de resonancia paramagnética electrónica (RPE), mediante esta técnica es posible determinar las diferencias en los ambientes electrónicos del ión Mn. Dado que todos los óxidos complejos se obtuvieron mediante el mismo método de reacción en estado sólido, la diferencia entre estos compuestos radica en el metal R = Ho, Sc, Y, Tb, Ga; la fase a la cual cristaliza y como consecuencia cambia el ambiente electrónico del manganeso, para cada óxido.

En la figura 4.4 se observan los espectros de RPE del compuesto HoMnO₃, las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y todas las mediciones fueron realizadas a las mismas condiciones, el único parámetro que se cambió fue la potencia de microondas, cabe señalar que la potencia y la ganancia son parámetros de amplificación de la señal de absorción³⁹. El HoMnO₃ presenta iones Mn³⁺ en su estructura, pero estos iones no se detectan dado que tienen un espín entero $S_1 = 2$ ([Ar]3d⁴), (como se muestra en la tabla 3.9). Sin embargo, es posible detectar un singulete simétrico. Este singulete se puede asociar a electrones desapareados con espín fraccionario, correspondiente a Mn²⁺. La señal es debida a un estado de valencia mixto (Mn²⁺ y Mn³⁺) y que da origen a una pequeña población de iones Mn²⁺, asociados posiblemente a vacancias de oxígeno y que se confirma por la alta potencia empleada en la medición (20 mW). Cabe mencionar que el ión de Ho³⁺ tiene un espín $S_2 = 2$ ([Xe]4f¹⁰) y el cual podría interactuar con el espín de los iones de Mn³⁺ y Mn²⁺, modificando la forma de línea de la RPE siendo otra fuente de origen del modo de absorción resonante asociado al singulete; sin embargo su contribución es muy pequeña. Ver tabla 3.9.

Mediante la ecuación de Larmor (ecuación 4.0), se calcula el factor espectroscópico “g” el cual permite establecer el comportamiento magnético de los centros que absorben energía de microondas.³⁸

$$h\nu = g \beta_e H_{res} \quad (4.0)$$

4. Resultados y discusión

Tabla 3.9. Datos de los óxidos complejos de manganeso, para la Resonancia Paramagnética Electrónica.

Óxido complejo	Estructura tipo	Fase	Ión	Radio iónico del metal (Å)	Configuración electrónica	Espín	Mn ²⁺ [Ar] 3d ⁵ s = 5/2	Mn ³⁺ [Ar] 3d ⁴ s = 2	Mn ⁴⁺ [Ar] 3d ³ s = 3/2	Grupo espacial
HoMnO₃	Perovskita	Hexagonal	Ho ³⁺	0.901	[Xe]4f ¹⁰	S = 2	Detectado	Esperado	_____	P6 ₃ cm
ScMnO₃	Perovskita	Hexagonal	Sc ³⁺	0.745	[Ar]3d ⁰ = [Ne]3s ² 3p ⁶	S = 0	Detectado	Esperado	_____	P6 ₃ cm
YMnO₃	Perovskita	Hexagonal	Y ³⁺	0.900	[Kr]4d ⁰ = [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	S = 0	Detectado	Esperado	_____	P6 ₃ cm
TbMnO₃	Perovskita	Ortorrónica	Tb ³⁺	0.923	[Xe]4f ⁸	S = 3	Detectado	Esperado	_____	Pbnm
TbMn₂O₅	Perovskita	Ortorrónica	Tb ³⁺	0.923	[Xe]4f ⁸	S = 3	_____	Esperado	Esperado Detectado	Pbam
MnGa₂O₄	Espinela	Cúbica	Ga ³⁺	0.47	[Ar]3d ¹⁰	S = 0	Esperado Detectado	_____	_____	Fd3m

4. Resultados y discusión

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia en Mega-Hertz, β_e es el magnetón de Bohr del electrón y H_{res} es el campo de resonancia, en Gauss³⁸. Realizando el cálculo se encuentra que el valor de $g = 1.97$, y que es muy cercana al valor de g del electrón libre, el cual es de 2, por lo que se puede concluir que el compuesto presenta un comportamiento paramagnético debido a electrones desapareados generados por el Mn^{2+} , presentes en el material. Las vacancias de oxígeno se originan en el cristal debido a una pérdida de oxígeno al llevarse a cabo la reacción en estado sólido en atmósfera de aire. La RPE es muy sensitiva (partes por millón), lo que nos permite detectar poblaciones muy pequeñas de iones Mn^{2+} .

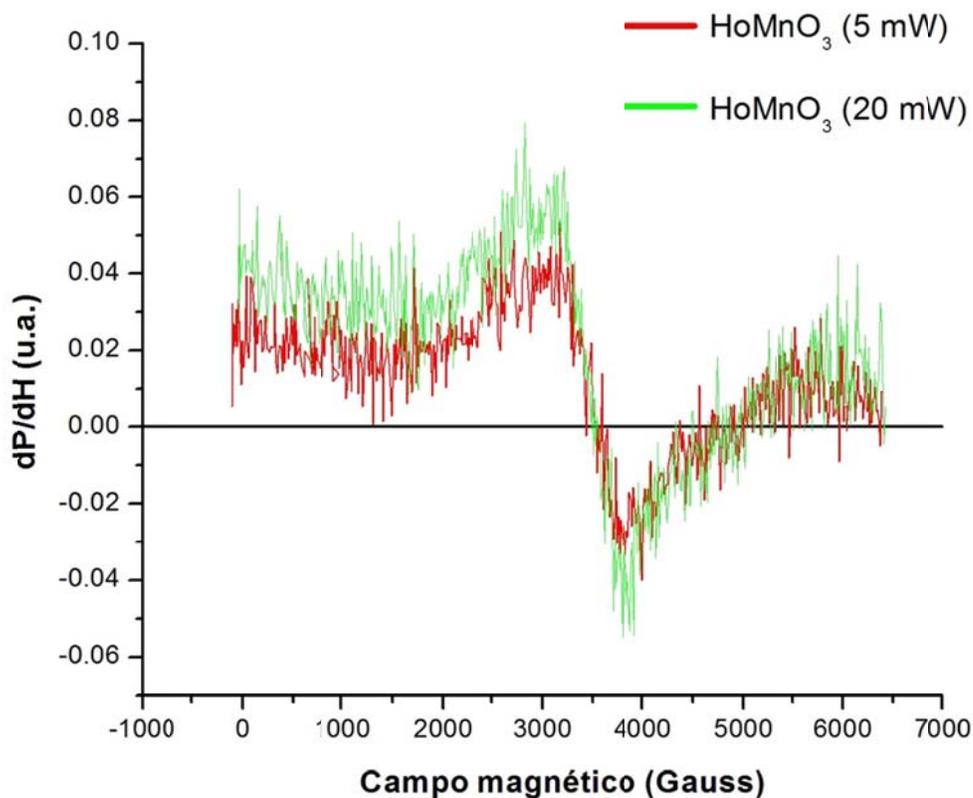


Figura 4.4. Espectros RPE en $HoMnO_3$ a 300 K para una potencia de 5 mW y 20mW.

4. Resultados y discusión

4.2. Síntesis de ScMnO_3 4.2.1. Caracterización por DRX de ScMnO_3

Se presenta la caracterización mediante difracción de rayos X del compuesto ScMnO_3 , para este compuesto se realizó el seguimiento de la reacción con DRX. En la figura 4.5 se muestran los difractogramas para las temperaturas de 800 °C, 1000°C y 1200°C. Se observan las diferentes etapas de la reacción en función del incremento en la temperatura, en el primer difractograma (tratamiento a 800°C) se observa la descarbonatación; en el siguiente difractograma (tratamiento a 1000°C) se observa una mezcla del compuesto ScMnO_3 con el Sc_2O_3 . En el difractograma color negro, el producto es tratado térmicamente a 1200°C, obteniendo como resultado un compuesto con una fase cristalina más pura que las anteriores, la cual corresponde al ScMnO_3 PDF 83-0395.

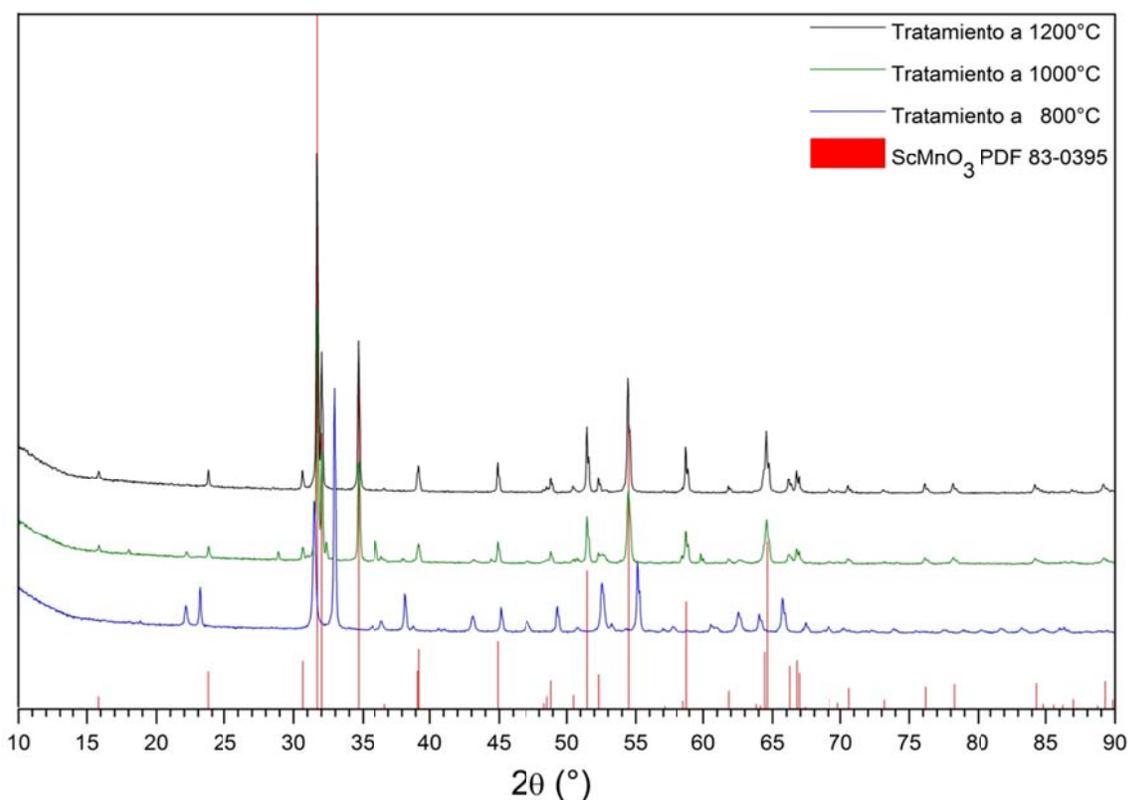


Figura 4.5. Seguimiento de la síntesis de ScMnO_3 variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

4. Resultados y discusión

En la figura 4.6 se muestra el difractograma del compuesto obtenido y se compara con el patrón de difracción de la tarjeta PDF 83-0395, donde se observa que todos los picos de difracción coinciden con la fase esperada, y que no se presentan picos debidos a impurezas o a otras fases. De acuerdo a la tarjeta PDF la fase reportada es hexagonal.

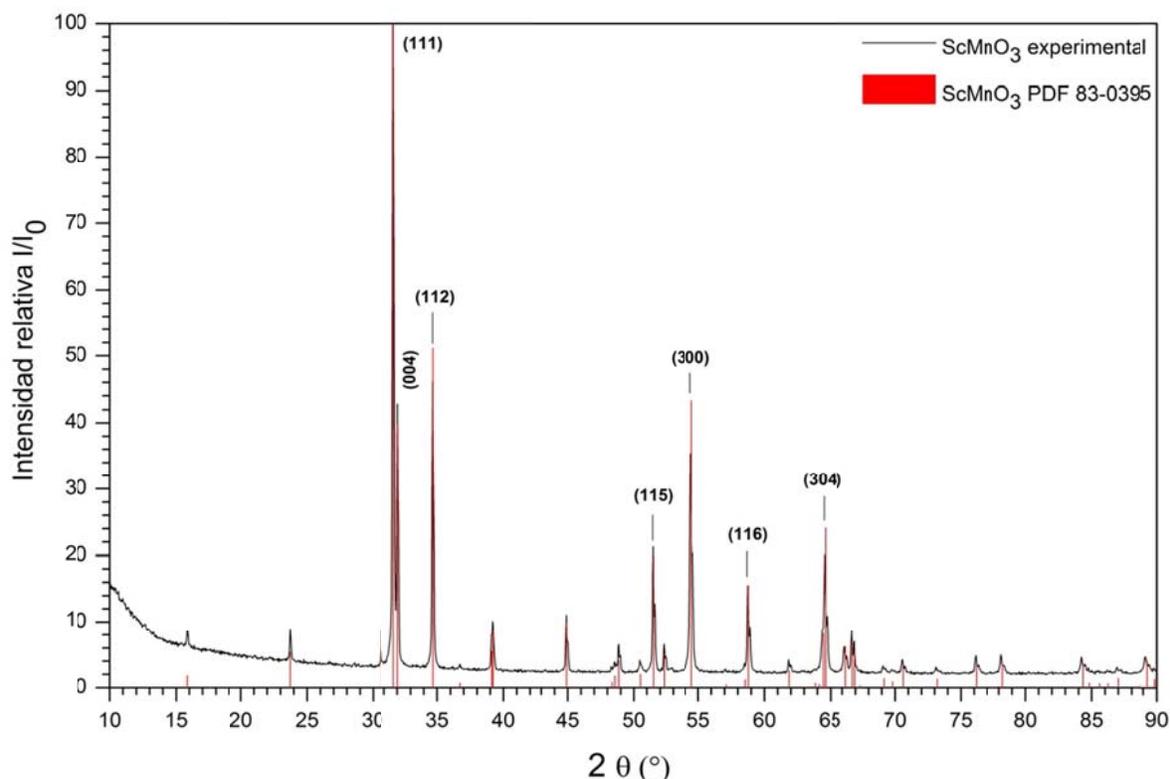


Figura 4.6. Difractograma del compuesto puro ScMnO_3 sintetizado, que corresponde al patrón de difracción PDF 83-0395.

El ScMnO_3 tiene una estructura hexagonal y pertenece al grupo espacial no centrosimétrico $P6_3cm$. La coordinación de Mn^{3+} por O^{2-} da lugar a una bipirámide trigonal distorsionada, y estas bipirámides trigonales distorsionadas están inclinadas con respecto al eje c de la celda unitaria. Sc^{3+} formando monocapas octaédricas cuando se coordina por O^{2-} .¹⁷

4. Resultados y discusión

4.2.2. Caracterización por MEB de ScMnO₃

Se presentan los resultados de la caracterización topográfica del compuesto de ScMnO₃ mediante microscopía electrónica de barrido, el análisis fue realizado en muestras policristalinas. En la figura 4.7, se muestran las micrografías obtenidas para el compuesto a) para 10,000 y b) para 20,000 aumentos. De las micrografías se observa una distribución de tamaño de partícula amplio, encontrando partículas grandes aglomeradas del orden de 2 μm y partículas pequeñas dispersas menores de 1 μm, así como partículas más pequeñas de las no es posible estimar su diámetro. También se observa que el contraste en las imágenes es uniforme indicando no existen otras fases presentes.

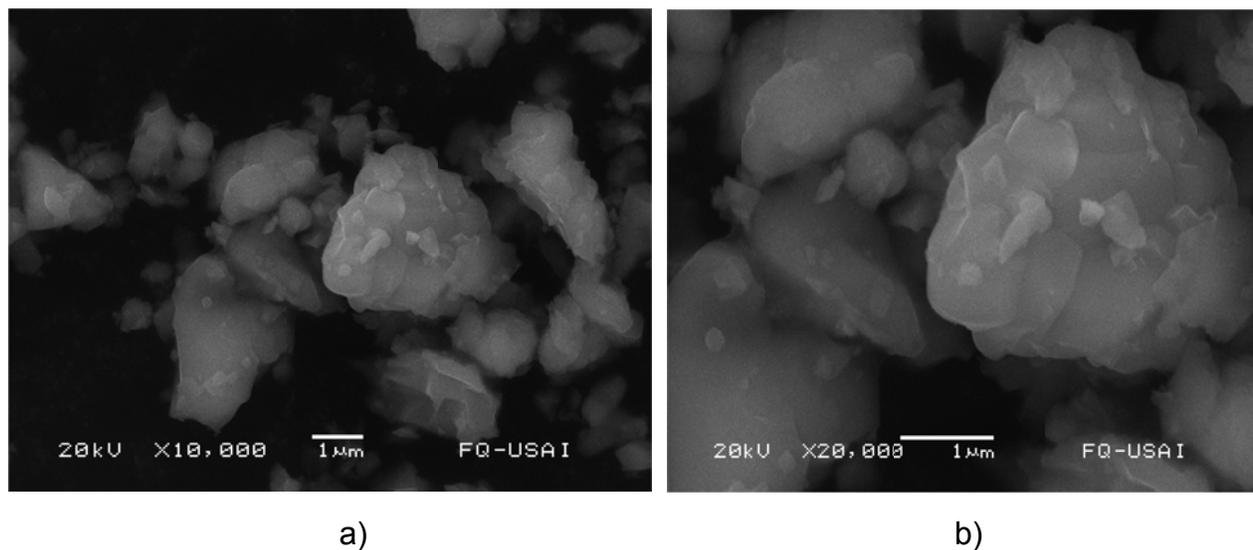


Figura 4.7. Micrografía del ScMnO₃, a) 10,000 aumentos y b) 20,000 aumentos.

En la figura 4.8 se muestra el mapeo con diferentes contrastes y se confirma la existencia de una sola fase.

4. Resultados y discusión

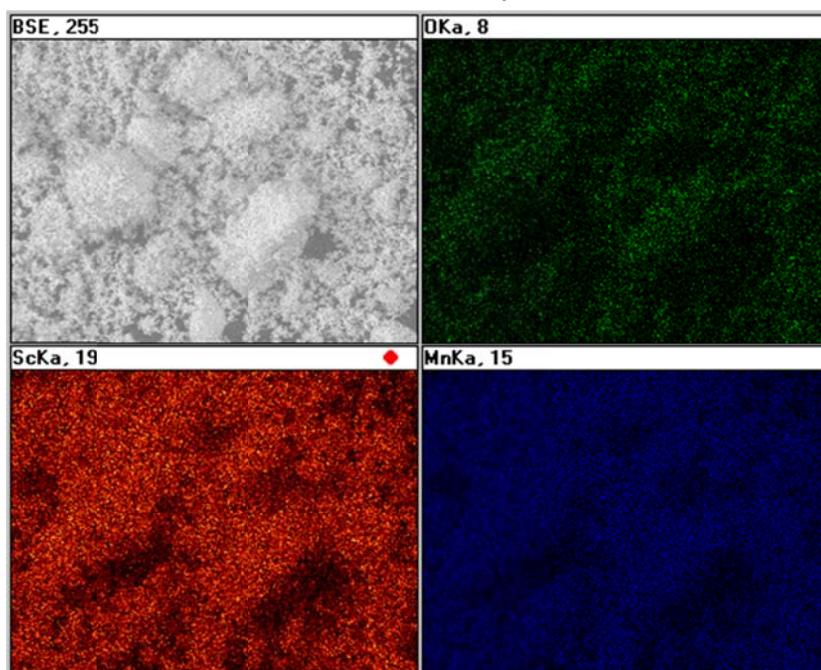


Figura 4.8. Mapeo de ScMnO_3 .

Análisis de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)

Se realizó el microanálisis EDS de rayos X característico, el cual se presenta en la figura 4.9. El análisis EDS de la muestra ScMnO_3 indica que el compuesto obtenido contiene solo los elementos correspondientes al Mn, Sc y O. Los porcentajes de los pesos registrados para cada uno de los elementos detectados se observan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Porcentaje en peso calculado de acuerdo a la literatura y porcentaje en peso obtenido a partir del análisis EDS para el ScMnO_3 .

Elemento	Peso atómico	% Peso calculado de la literatura	% Peso Promedio obtenido con el análisis EDS
Sc	44.9559	30.39775945	30.19677778
Mn	54.93805	37.14737395	37.14737395
O(3)	47.9982	32.4548666	32.08166667
Peso molecular	147.89215	100	99.4258184

Los porcentajes expuestos en esta tabla concuerdan con la fórmula propuesta para el óxido ScMnO_3 .

4. Resultados y discusión

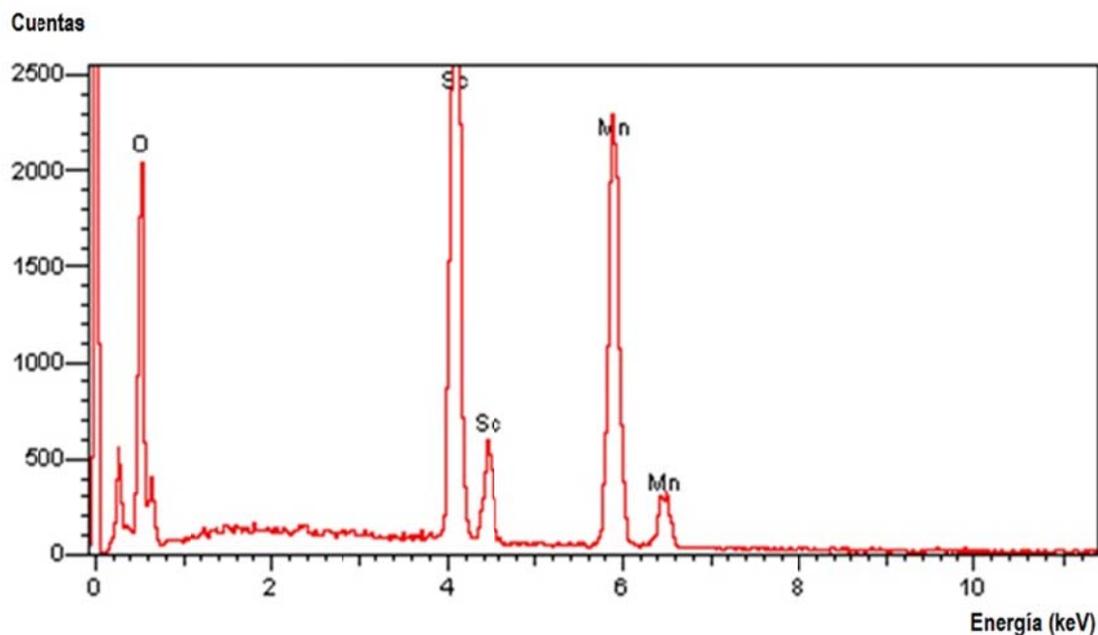


Figura 4.9. Espectro de dispersión de energía de la muestra ScMnO_3 .

4.2.3. Caracterización por RPE de ScMnO_3

El espectro de RPE del ScMnO_3 se observa en la figura 4.10, y corresponde a dos señales resonantes: la primera alrededor de 1500 Gauss ($g = 4.3$) y la segunda alrededor de 2500 Gauss ($g = 3.3$). Al igual que en el HoMnO_3 se presenta sólo el ión Mn^{3+} , sin embargo, este ión no se detecta por su espín entero (ver tabla 3.9), las señales detectadas son debidas a vacancias de oxígeno, y a una probable distorsión en la estructura cristalina; que puede originar diferentes ambientes electrónicos de las vacancias, estas distorsiones son debidas al tamaño del ión Sc^{3+} , que a comparación del ión Ho^{3+} , es más pequeño. Cada una de estas señales está asociada a diferentes ambientes electrónicos del Mn^{2+} , la absorción resonante centrada a 1500 Gauss es debida a Mn^{2+} que interactúan con el Mn^{3+} , lo cual sugiere un estado de valencia mixto (Mn^{2+} y Mn^{3+}), la señal centrada a 2500 Gauss es debida a Mn^{2+} originados por vacancias de oxígeno, por lo que la señal es menos intensa, esto se confirma por la alta potencia empleada en la

4. Resultados y discusión

medición (10 mW). Se puede concluir que el ScMnO_3 presenta un comportamiento paramagnético debido a electrones desapareados del Mn^{2+} , ver Tabla 3.9.

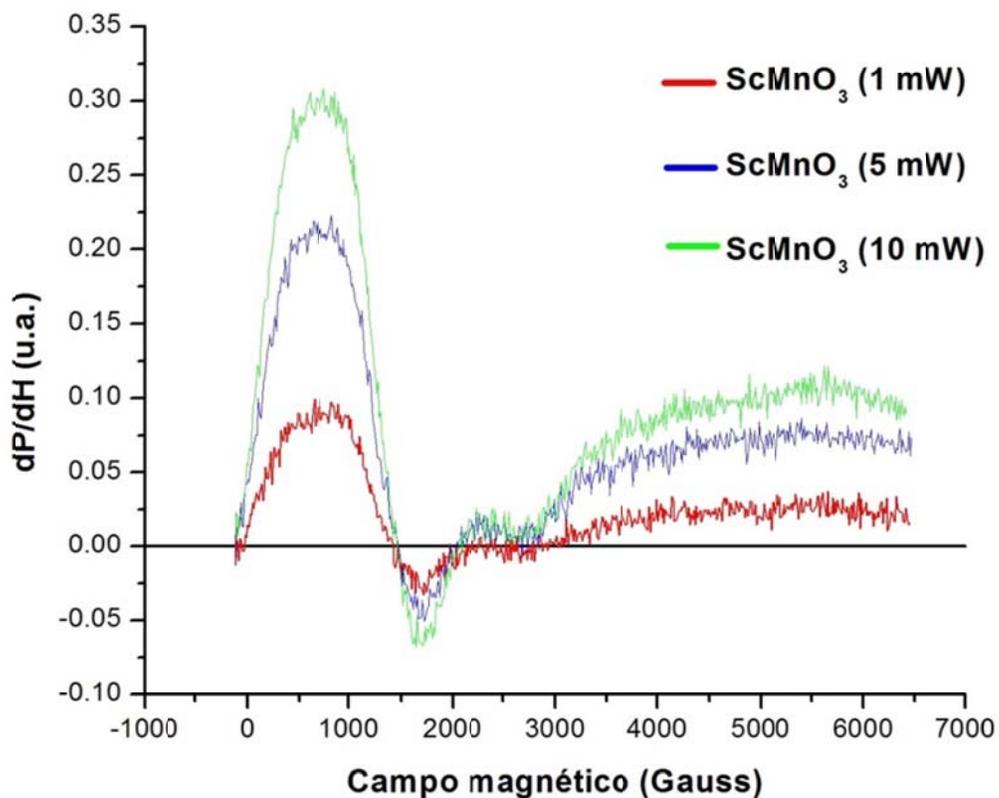


Figura 4.10. Espectros RPE de ScMnO_3 a 300 K para potencias de 1, 5 y 10 mW.

4. Resultados y discusión

4.3. Síntesis de YMnO_3 4.3.1. Caracterización por DRX de YMnO_3

Se presenta la caracterización mediante difracción de rayos X del compuesto YMnO_3 , para este compuesto se realizó el seguimiento de la reacción con DRX. En la figura 4.11 se observan los difractogramas para las temperaturas de 800 °C, 1000°C y 1200°C. Se observa cómo va avanzando la reacción en función del aumento de temperatura, en el primer difractograma (tratamiento a 800 °C) se observa la descarbonatación; en el siguiente difractograma (tratamiento a 1000 °C) se observan una mezcla del compuesto YMnO_3 con el Y_2O_3 . En el difractograma color negro, producto del tratamiento térmico a 1200°C, se muestra como resultado la obtención de una fase cristalina más pura, la cual corresponde al YMnO_3 PDF 25-1079.

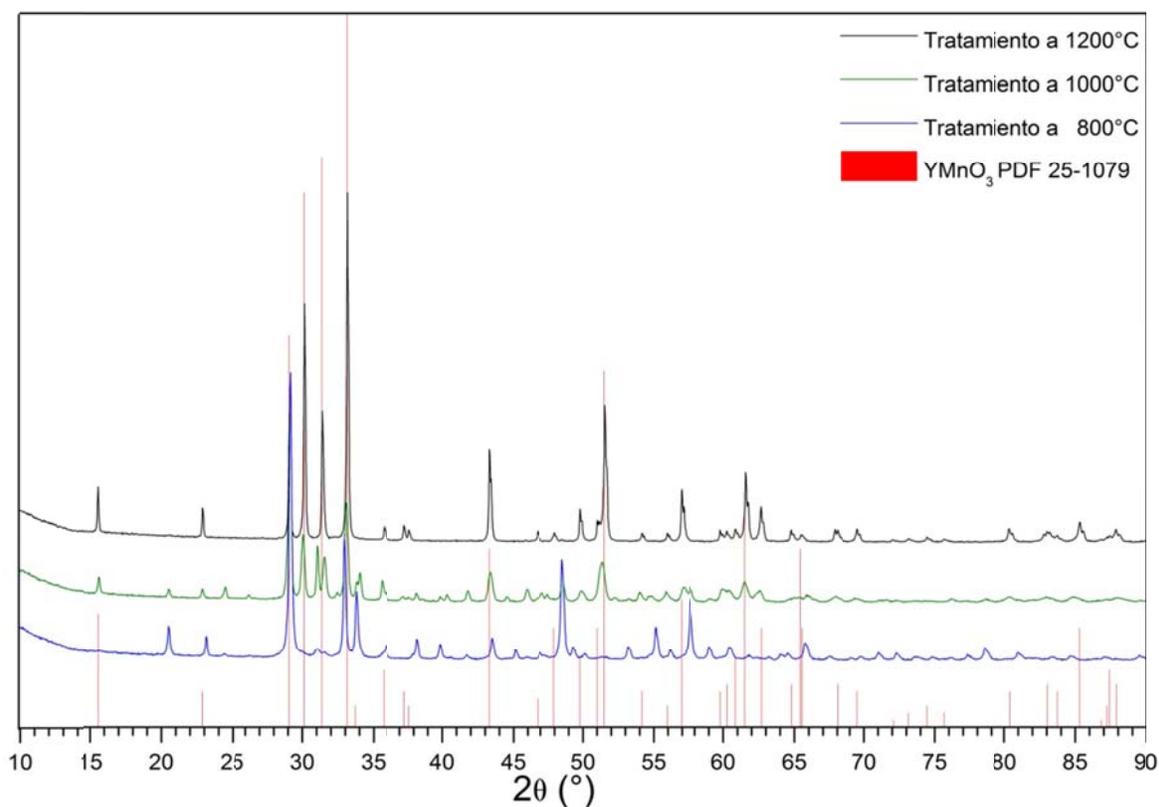


Figura 4.11. Seguimiento de la síntesis de YMnO_3 variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

4. Resultados y discusión

En la figura 4.12 se muestra el difractograma del compuesto obtenido y se compara con el patrón de difracción de la tarjeta PDF 25-1079, donde se observa que todos los picos de difracción coinciden con la fase esperada, y que no se presentan picos debidos a impurezas o a otras fases. De acuerdo a la tarjeta PDF la fase reportada es hexagonal.

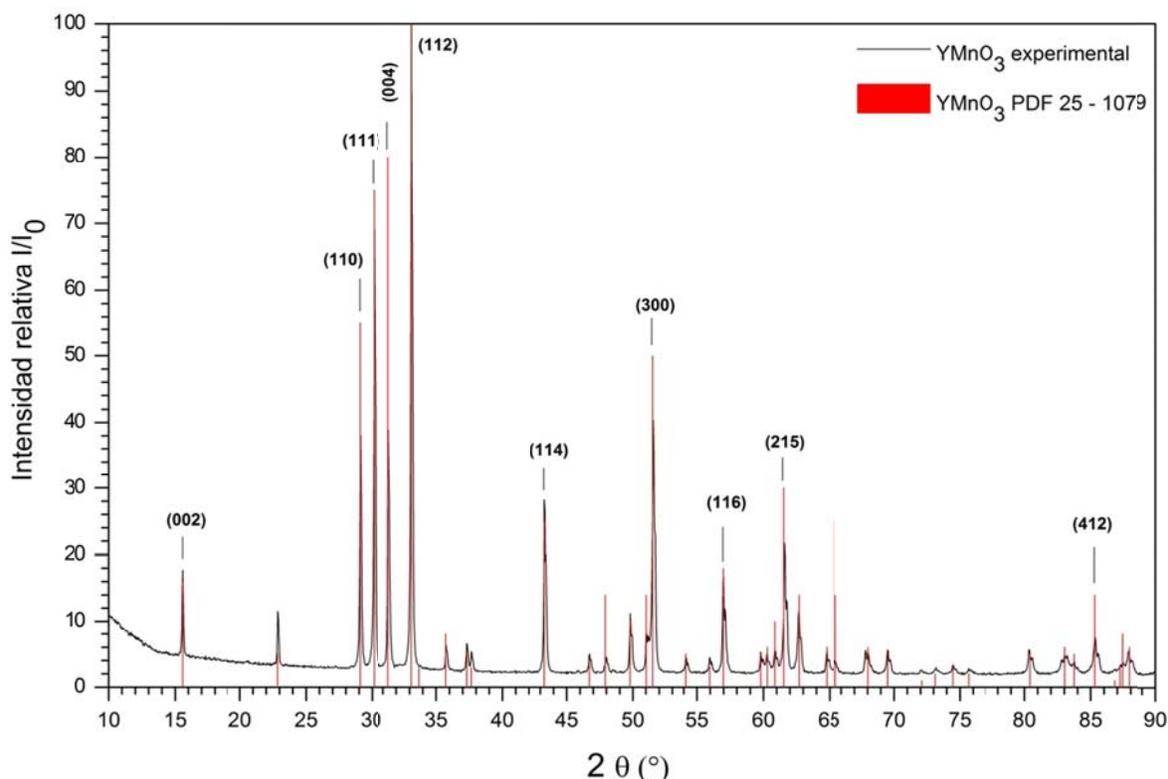


Figura 4.12. Difractograma del compuesto puro $YMnO_3$ sintetizado, que corresponde al patrón de difracción PDF 25-1079.

4.3.2. Caracterización por MEB de $YMnO_3$

La caracterización topográfica del compuesto de $YMnO_3$ se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido, el análisis fue realizado en muestras policristalinas. En la figura 4.13, se muestran las micrografías obtenidas para el compuesto a) para 10,000 y b) para 20,000 aumentos. De las micrografías se observa una distribución de tamaño de partícula amplio, encontrando partículas grandes aglomeradas mayores a $2\ \mu m$ y partículas pequeñas dispersas, de las

4. Resultados y discusión

cuales no se puede determinar su tamaño debido a que se encuentran formando aglomerados con las partículas más grandes. También se observa que el contraste en las imágenes es uniforme indicando que no existen otras fases presentes.

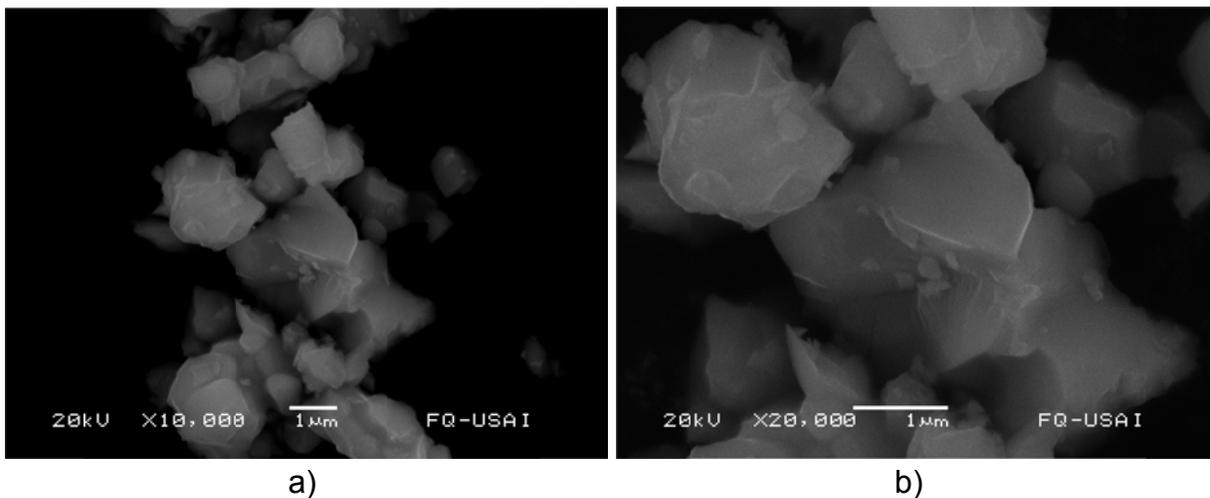


Figura 4.13. Micrografía del $YMnO_3$, a) 10,000 aumentos y b) 20,000 aumentos.

En la figura 4.14 se muestra el mapeo con diferentes contrastes y se confirma la existencia de una sola fase, la de $YMnO_3$.

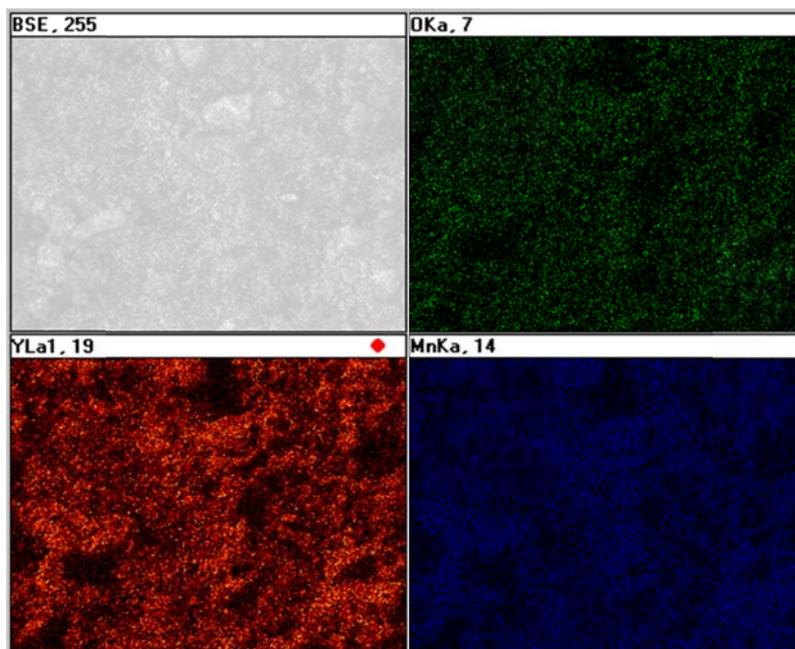


Figura 4.14. Mapeo de $YMnO_3$.

4. Resultados y discusión

Análisis de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)

Se realizó el microanálisis EDS de rayos X característico, el cual se presenta en la figura 4.15. El análisis EDS de la muestra $YMnO_3$ indica que el compuesto obtenido contiene solo los elementos correspondientes al Mn, Y y O. Los porcentajes de los pesos registrados para cada uno de los elementos detectados se observan en la tabla 4.2:

Tabla 4.2. Porcentaje en peso calculado de acuerdo a la literatura y porcentaje en peso obtenido a partir del análisis EDS para el $YMnO_3$.

Elemento	Peso atómico	% Peso calculado de la literatura	% Peso Promedio obtenido con el análisis EDS
Y	88.90585	46.3432427	49.15966667
Mn	54.93805	28.63711876	29.41166667
O(3)	47.9982	25.01963855	21.429
Peso molecular	191.8421	100	100.0003333

Los porcentajes expuestos en esta tabla concuerdan con la fórmula propuesta para el óxido $YMnO_3$.

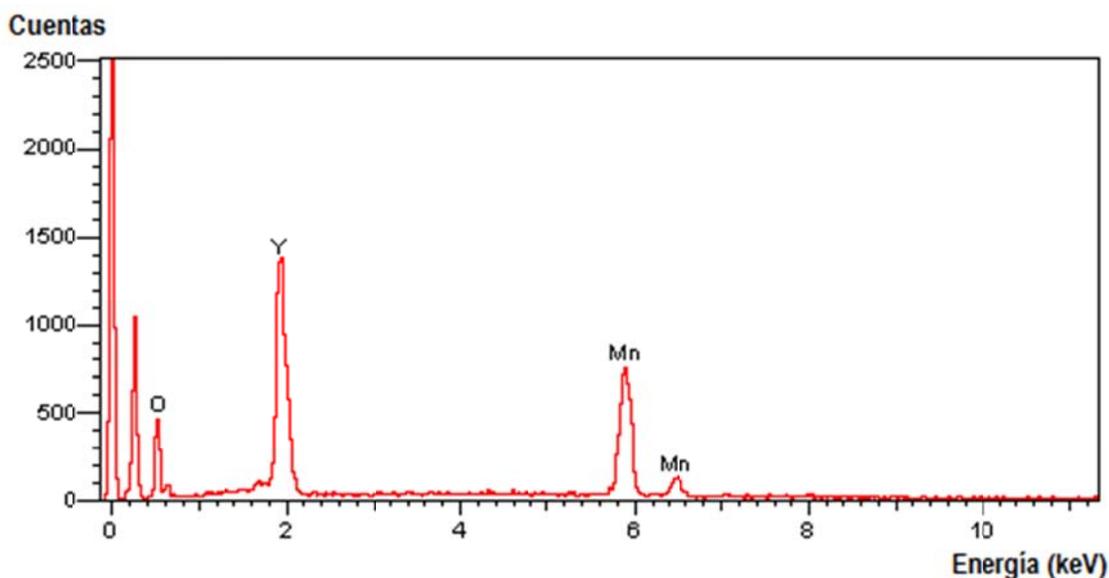


Figura 4.15. Espectro de dispersión de energía de la muestra $YMnO_3$.

4. Resultados y discusión

4.3.3. Caracterización por RPE de YMnO_3

El espectro RPE se observa en la figura 4.16, donde se detectan dos señales resonantes: la primera centrada en los 1500 Gauss ($g = 4.82$) y la segunda en los 3500 Gauss ($g = 2.42$). Como se observa en la tabla 3.9 este óxido complejo presenta Mn^{3+} con espín $S = 2$ por lo que no debería de dar ninguna señal resonante, sin embargo se detectan dos señales resonantes. Estas señales son debidas a Mn^{2+} con diferentes ambientes electrónicos. La primera señal es de menor intensidad y se asocia a iones de Mn^{2+} que interactúan con Mn^{3+} , y que presentan una distorsión estructural debida a las vacancias de oxígeno. La segunda señal es muy ancha por la fuerte interacción dipolar magnética presente entre los iones Mn^{2+} con Mn^{3+} .

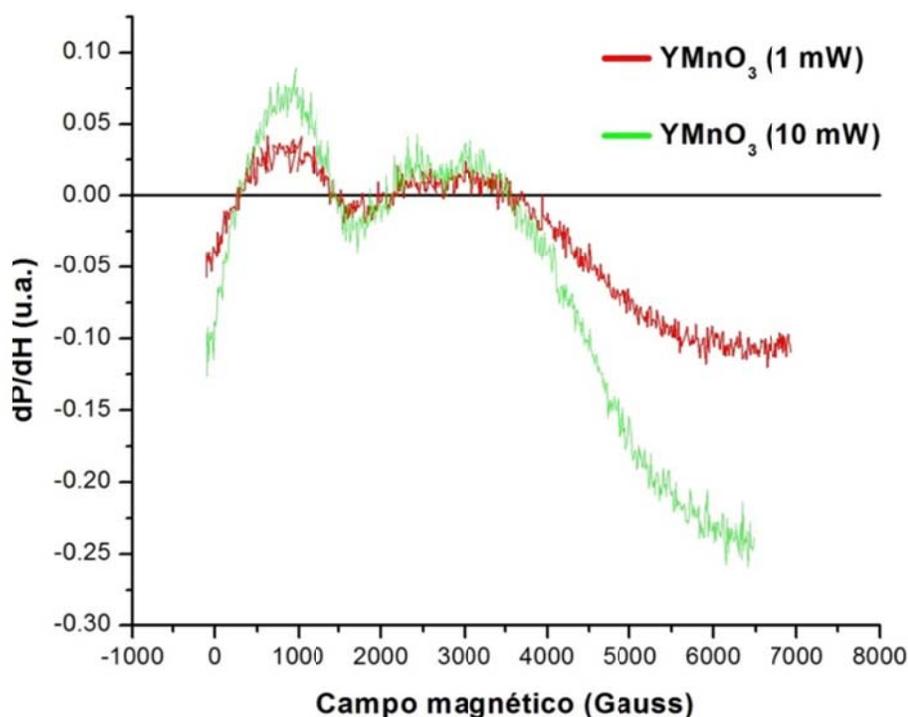


Figura 4.16. Espectros RPE de YMnO_3 medidos a 1 y 10 mW.

4. Resultados y discusión

Los espectros RPE fueron medidos para diferentes potencias, esto indica que para observar una señal de absorción resonante se requirió de amplificar la señal para lograr detectar la contribución de electrones desapareados con espín semi-entero del Mn^{2+} . El espectro RPE permite establecer que el $YMnO_3$ es de naturaleza paramagnética a temperatura ambiente.

4.4. Síntesis de $TbMnO_3$

4.4.1. Caracterización por DRX de $TbMnO_3$

Se presenta la caracterización mediante difracción de rayos X del compuesto $TbMnO_3$, para este compuesto se realizó el seguimiento de la reacción con DRX. En la figura 4.17 se muestran los difractogramas para las temperaturas de 800 °C, 1000°C y 1200°C.

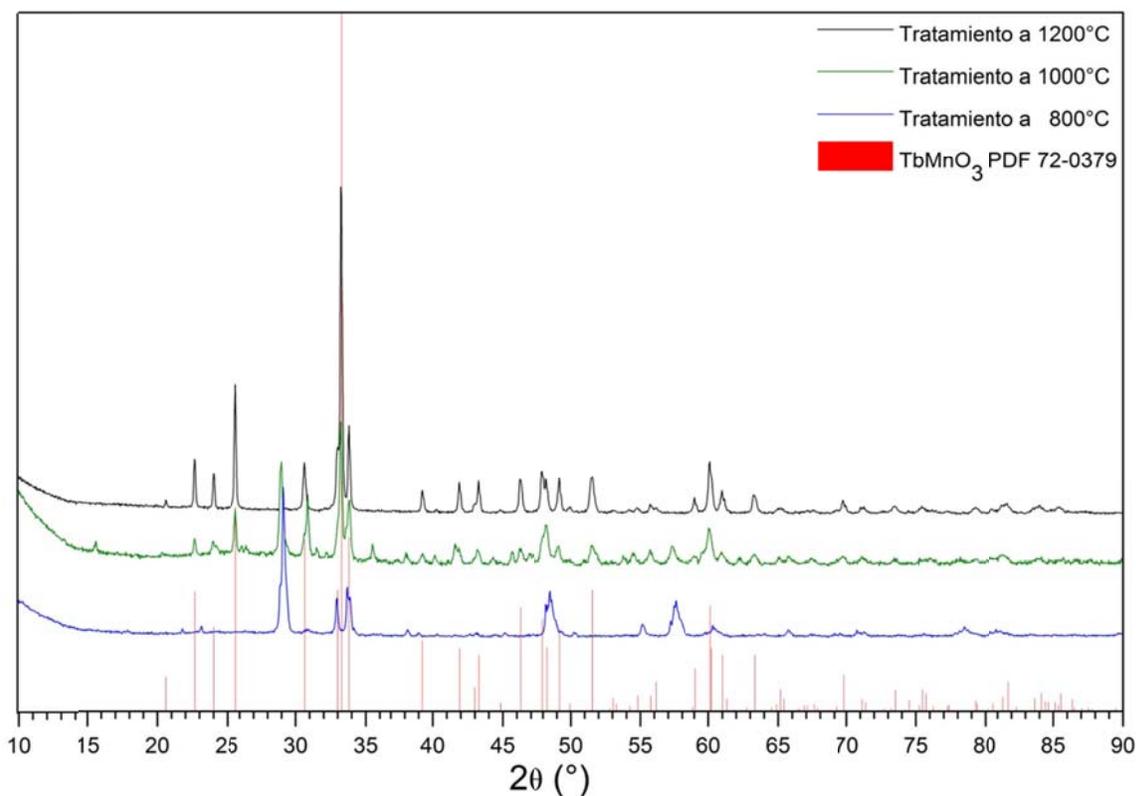


Figura 4.17. Seguimiento de la síntesis de $TbMnO_3$ variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

4. Resultados y discusión

Se observa diferentes etapas de la reacción en función del aumento de la temperatura, en el primer difractograma (tratamiento a 800°C) se observa la descarbonatación; en el siguiente difractograma (tratamiento a 1000°C) se observa una mezcla del compuesto TbMnO_3 con el $\text{TbO}_{1.81}$. En el difractograma color negro, se da un tratamiento térmico a 1200°C al producto, donde se observa como resultado la obtención de la fase cristalina pura, la cual corresponde al TbMnO_3 PDF 72-0379.

En la figura 4.18 se muestra el difractograma del compuesto obtenido y se compara con el patrón de difracción de la tarjeta PDF 72-0379, donde se observa que todos los picos de difracción coinciden con la fase esperada, y que no se presentan picos debidos a impurezas o a otras fases. De acuerdo a la tarjeta PDF la fase reportada para el TbMnO_3 es ortorrómbica.

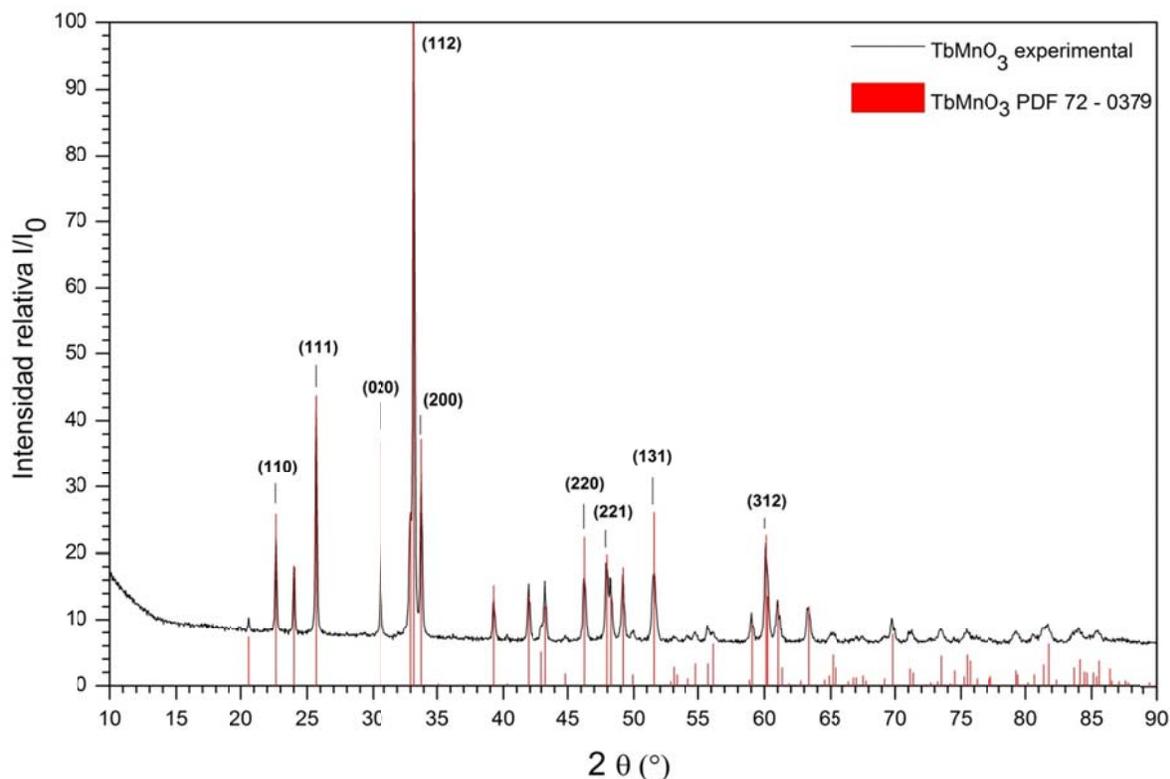


Figura 4.18. Difractograma del compuesto puro TbMnO_3 sintetizado, que corresponde al patrón de difracción PDF 72-0379.

4. Resultados y discusión

El TbMnO_3 con estructura tipo perovskita cristaliza en fase ortorrómbica y pertenece al grupo espacial no centrosimétrico Pbnm , la estructura está formada por octaedros MnO_6 , muy distorsionados, en la que cada octaedro $[\text{MnO}_6]$ comparte los vértices con otros seis $[\text{MnO}_6]$ vecinos, los octaedros $[\text{MnO}_6]$ crean cadenas en zigzag, a lo largo del eje c .

Las cadenas unidas entre sí originan túneles a lo largo de los ejes a y b , dentro de los cuales se encuentran los iones Tb^{3+} .²¹

4.4.2. Caracterización por MEB de TbMnO_3

A continuación se presentan los resultados de la caracterización topográfica del compuesto de TbMnO_3 mediante microscopía electrónica de barrido, el análisis fue realizado en muestras policristalinas. En la figura 4.19, se muestran las micrografías obtenidas para el compuesto: a) para 10,000 y b) para 20,000 aumentos. De las micrografías se observa una distribución de tamaño de partícula amplio, encontrando partículas grandes aglomeradas mayores a $2 \mu\text{m}$ y partículas pequeñas dispersas, de las cuales no se puede determinar su tamaño debido a que se encuentran formando aglomerados con las partículas más grandes. Las partículas presentan una forma irregular. Además se observa que el contraste en las imágenes es uniforme indicando que no existen otras fases presentes.

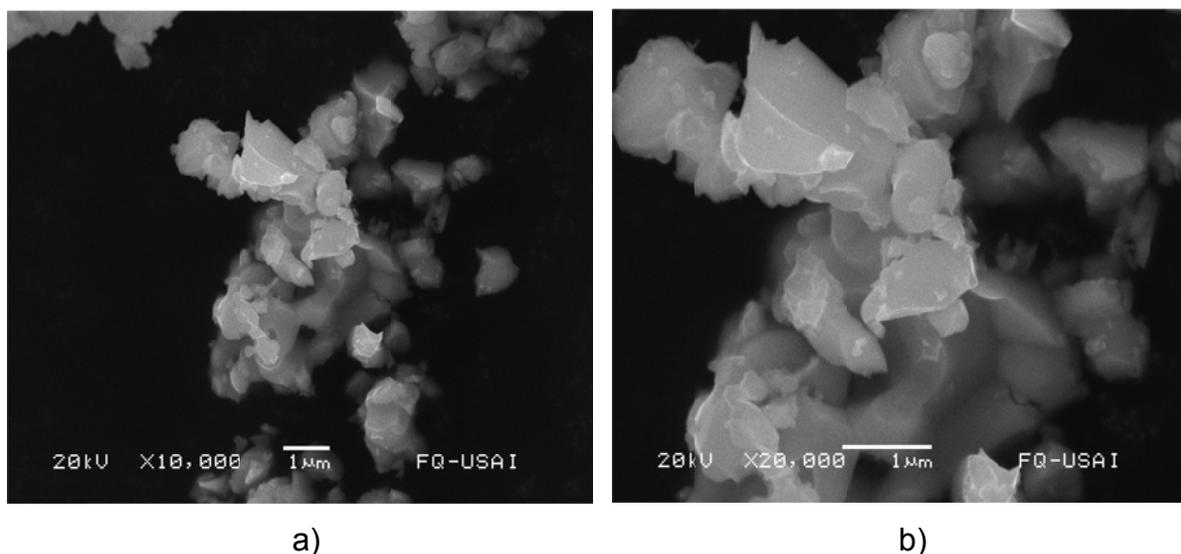


Figura 4.19. Micrografía del TbMnO_3 , a) 10,000 aumentos y b) 20,000 aumentos.

4. Resultados y discusión

En la figura 4.20 se muestra el mapeo con diferentes contrastes y se confirma la existencia de una sola fase, la de $TbMnO_3$.

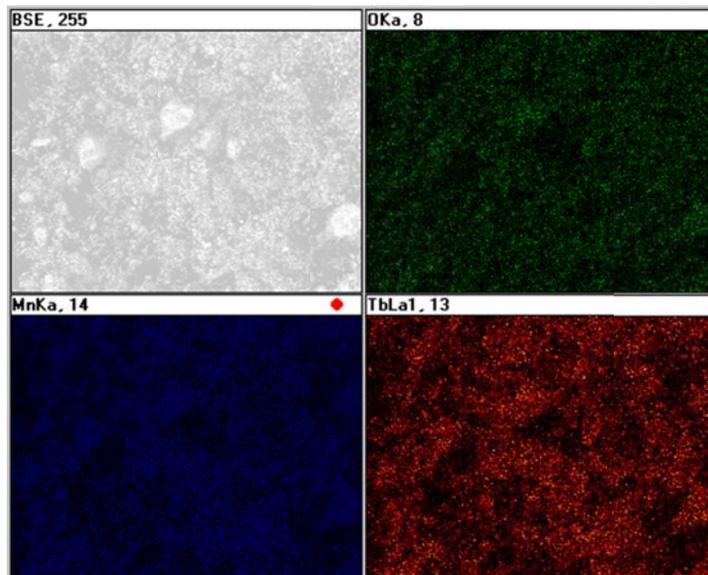


Figura 4.20. Mapeo de $TbMnO_3$

Análisis de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)

Se realizó el microanálisis EDS de rayos X característico, el cual se presenta en la figura 4.21. El análisis EDS de la muestra $TbMnO_3$ indica que el compuesto obtenido contiene solo los elementos correspondientes al Mn, Tb y O. Los porcentajes de los pesos registrados para cada uno de los elementos detectados se observan en la tabla 4.3:

Tabla 4.3. Porcentaje en peso calculado de acuerdo a la literatura y porcentaje en peso obtenido a partir del análisis EDS para el $TbMnO_3$.

Elemento	Peso atómico	% Peso calculado de la literatura	% Peso Promedio obtenido con el análisis EDS
Tb	158.92534	60.69058849	61.69058849
Mn	54.93805	20.97980464	20.89266667
O(3)	47.9982	18.32960687	18.14433333
Peso molecular	261.86159	100	100.7275885

4. Resultados y discusión

Los porcentajes expuestos en esta tabla concuerdan con la fórmula propuesta para el óxido TbMnO_3 .

De la tabla se observa que los valores obtenidos con EDS corresponden a los valores teóricos y que las diferencias pueden asociarse a la incertidumbre de la medición.

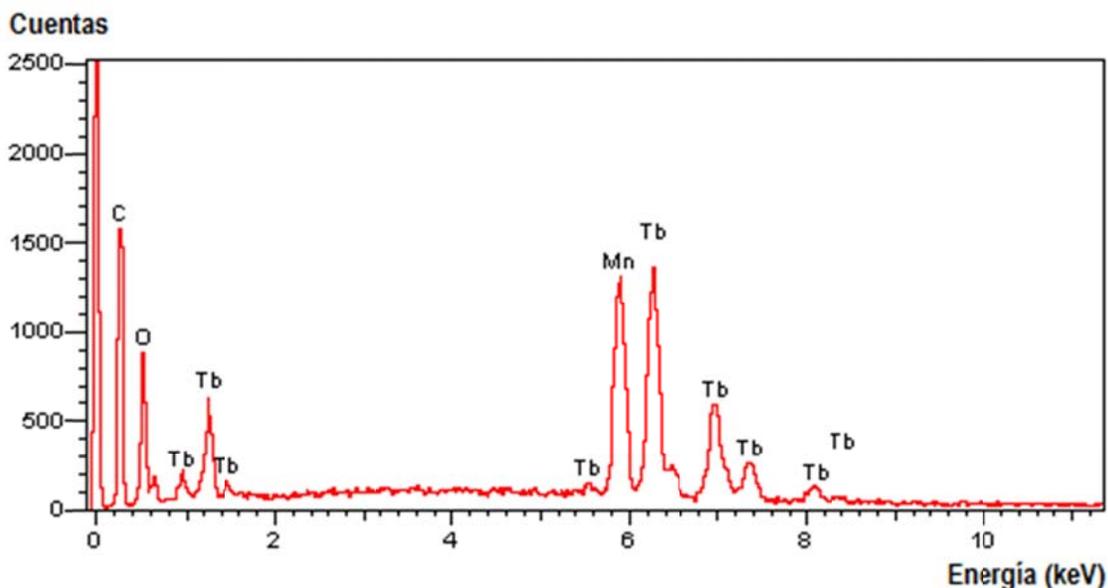


Figura 4.21. Espectro de dispersión de energía de la muestra TbMnO_3 .

4.4.3. Caracterización por RPE de TbMnO_3

En la Figura 4.22 se observa el espectro de RPE del TbMnO_3 , donde se detecta un singlete asociado a electrones desapareados con espín $5/2$ del Mn^{2+} . Esta población de iones Mn^{2+} , se asocia a vacancias de oxígeno; como en los casos anteriores el ión esperado es Mn^{3+} y que debido a su espín $S = 2$, no se detecta por RPE (ver tabla 4.1). Cabe señalar que el Tb^{3+} tiene un espín $S = 3$ y esto origina una interacción sobre el momento angular de los electrones desapareados del Mn^{2+} originando una forma de línea Lorentziana, es decir más angosta.

4. Resultados y discusión

Al realizar el cálculo correspondiente del factor g , se encuentra que el valor de $g = 2.77$, considerando que el valor de g del electrón libre es de 2.0023, se puede concluir que el compuesto presenta un comportamiento paramagnético debido a electrones desapareados generados por los iones de Mn^{2+} , asociados a vacancias de oxígeno. Esta pequeña población de Mn^{2+} , puede ser detectada debido a la alta sensibilidad de la técnica de RPE.

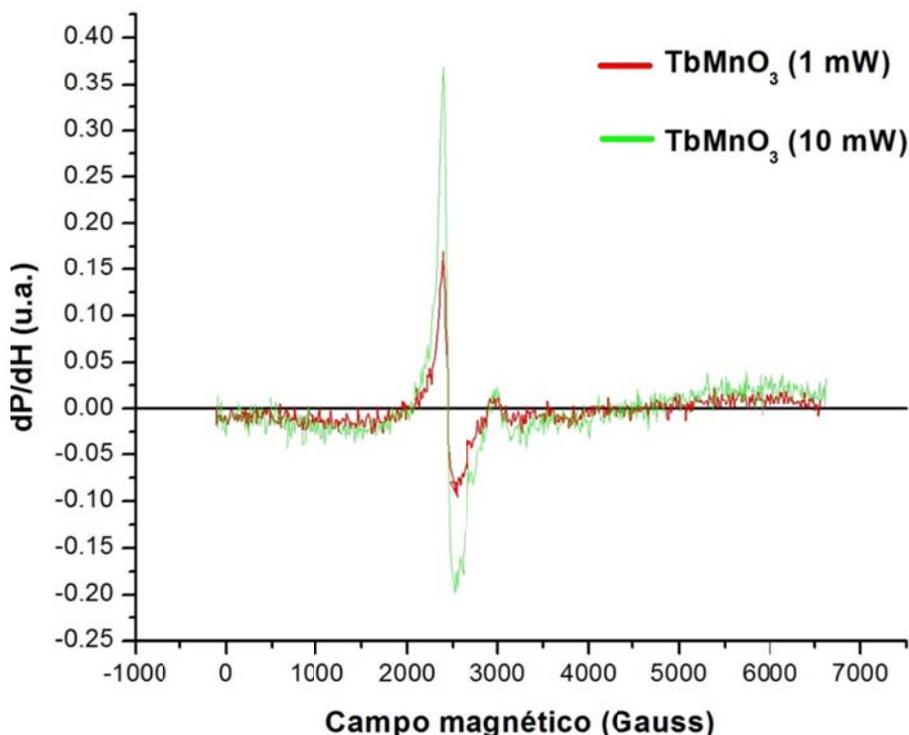


Figura 4.22. Espectro RPE de $TbMnO_3$ medido a 1 y 10 mW.

Generalmente en óxidos complejos de manganeso también llamadas manganitas, las propiedades magnéticas y electrónicas son examinadas dentro del esquema de la existencia de un doble intercambio, que considera el acoplamiento magnético entre iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . La presencia de Mn^{4+} da origen a una señal RPE intensa en estos materiales. Sin embargo los óxidos complejos de: $HoMnO_3$, $ScMnO_3$, $YMnO_3$, $TbMnO_3$, solo se espera la contribución del ión Mn^{3+} el cual no es detectable normalmente por RPE a temperatura ambiente. En estos óxidos es

4. Resultados y discusión

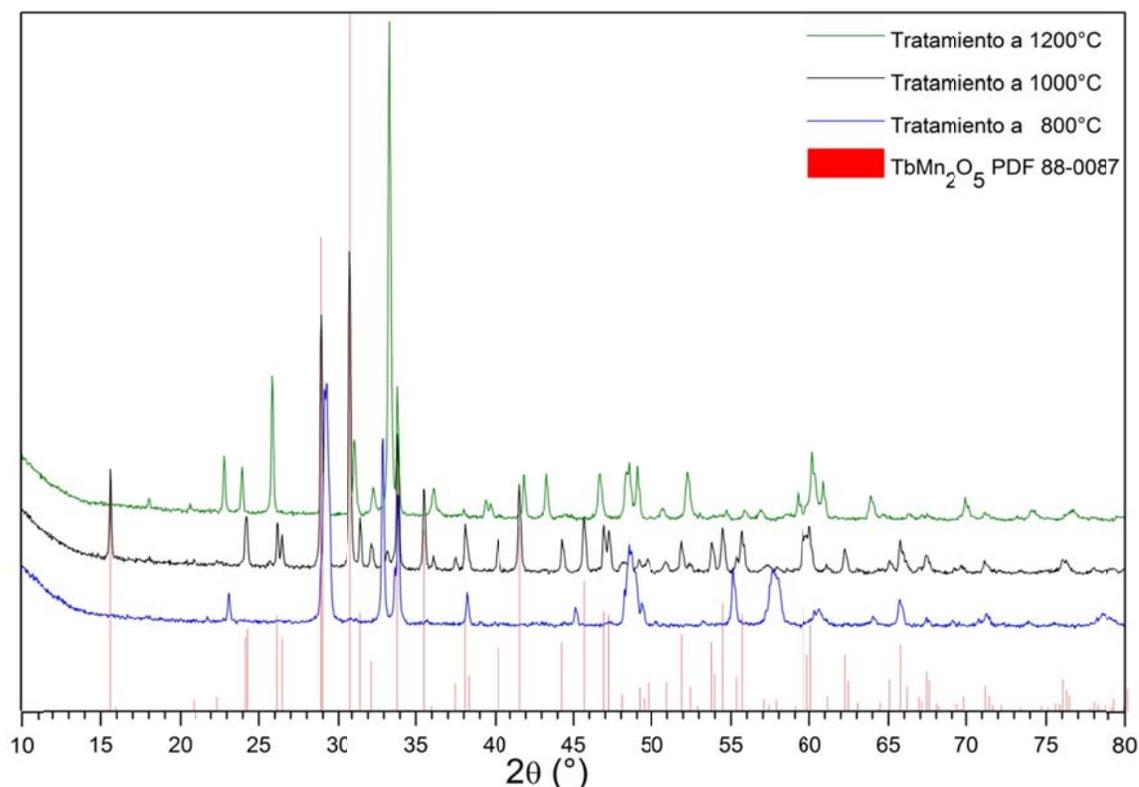
posible detectar el ión Mn^{2+} debido a vacancias de oxígeno en la estructura cristalina de los óxidos complejos. La pequeña población de Mn^{2+} originada por las vacancias de oxígeno no da origen a la interacción de doble intercambio, recordando que para que se origine esta interacción requiere del estado de oxidación mixto del ión Mn en la estructura. Sin embargo la presencia de Mn^{2+} permite establecer la diferencia en los ambientes electrónicos para cada óxido complejo estudiado en este trabajo.

Por lo tanto en los óxidos mencionados anteriormente, las señales de RPE corresponden a poblaciones muy pequeñas de Mn^{2+} , con diferentes ambientes electrónicos. Las vacancias de oxígeno se infieren por los porcentajes en peso promedio, obtenidos con el análisis EDS. Ver tablas 4.1, 4.2 y 4.3.

4.5. Síntesis de $TbMn_2O_5$

4.5.1. Caracterización por DRX de $TbMn_2O_5$

Se presenta la caracterización mediante difracción de rayos X del compuesto $TbMn_2O_5$, para este compuesto se realizó el seguimiento de la reacción con DRX con diferentes experimentos.



4. Resultados y discusión

Figura 4.23. Seguimiento de la síntesis de $TbMn_2O_5$ variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

En la figura 4.23 se observan los difractogramas del primer experimento para las temperaturas de 800°C, 1000°C y 1200°C. Se observa cómo va avanzando la reacción en función del aumento de temperatura, en el primer difractograma (tratamiento a 800 °C) se observa la descarbonatación; en el difractograma (color verde) a 1200°C se observa una fase cristalina pura diferente al compuesto deseado, la cual corresponde al óxido $TbMnO_3$. En el difractograma color negro, producto del tratamiento térmico a 1000°C, se muestra como resultado la obtención de una fase cristalina pura, la cual si corresponde al óxido esperado $TbMn_2O_5$ PDF 88-0087.

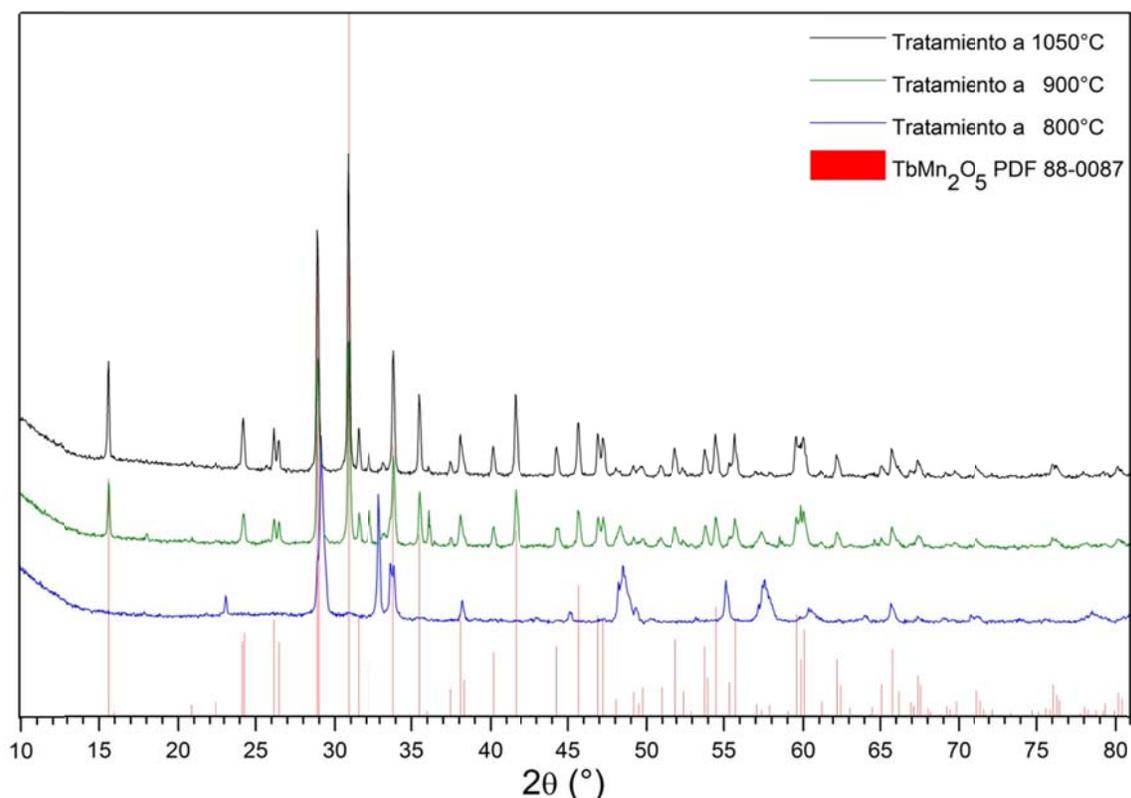


Figura 4.24. Seguimiento de la síntesis de $TbMn_2O_5$ variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

4. Resultados y discusión

En la figura 4.24 se observan los difractogramas del segundo experimento para las temperaturas de 800 °C, 900°C y 1050°C. Se observa cómo va avanzando la reacción en función del aumento de temperatura, en el primer difractograma (tratamiento a 800°C) se observa la descarbonatación; en el difractograma (verde) a 900°C se observa una fase cristalina aún con algunas impurezas, pero en el que se observa ya la presencia de la fase cristalina $TbMn_2O_5$. En el difractograma color negro, producto del tratamiento térmico a 1050°C, se muestra como resultado la obtención de una fase cristalina más pura, la cual si corresponde al óxido esperado $TbMn_2O_5$ PDF 88-0087.

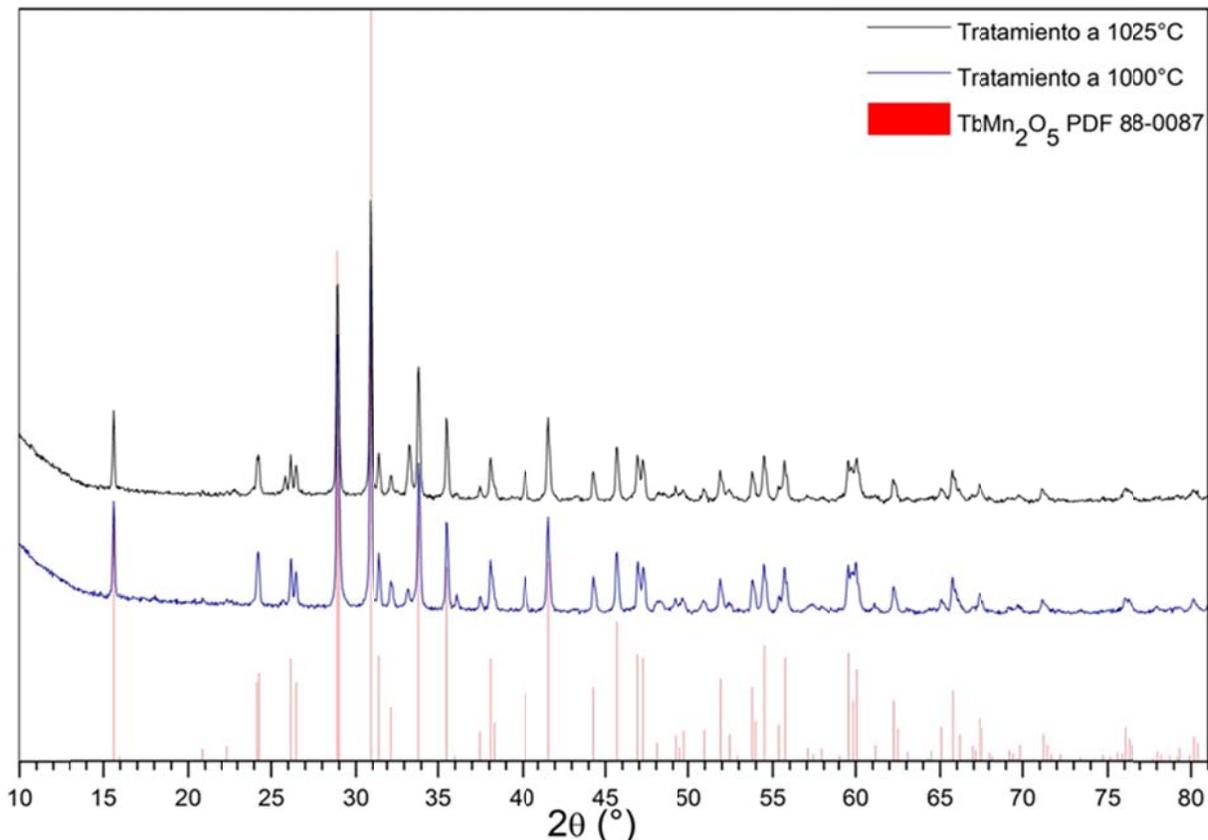


Figura 4.25. Seguimiento de la síntesis de $TbMn_2O_5$ variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

4. Resultados y discusión

En la figura 4.25 se observan los difractogramas del tercer experimento para las temperaturas de 1000 °C y 1050°C. En este experimento la reacción se lleva directamente a un tratamiento térmico de 1000°C, en el difractograma color azul se observa la fase cristalina pura que corresponde al TbMn_2O_5 PDF 88-0087. En el difractograma color negro, producto del tratamiento térmico a 1025°C, también se muestra como resultado la obtención de la misma fase, la diferencia de este difractograma con respecto al otro es que los picos comienzan a crecer, pero sigue correspondiendo a la misma fase TbMn_2O_5 PDF 88-0087.

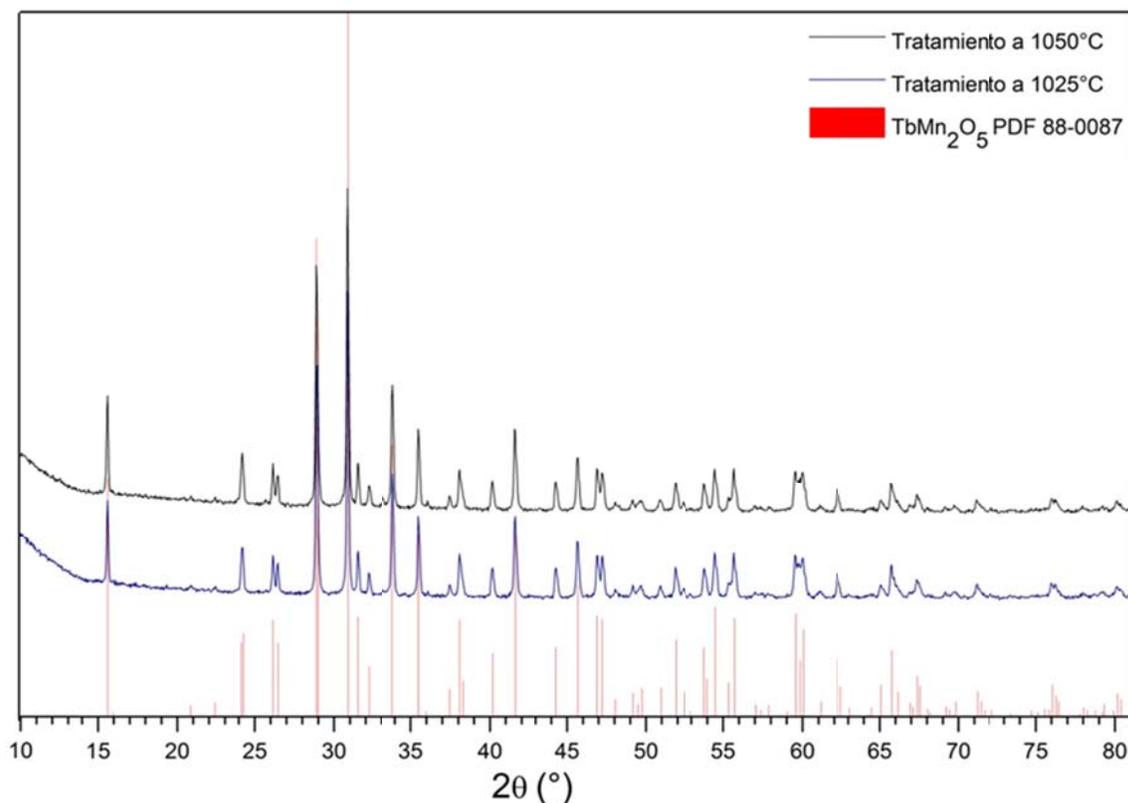


Figura 4.26. Seguimiento de la síntesis de TbMn_2O_5 variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

En la figura 4.26 se observa una comparación de los difractogramas obtenidos anteriormente a temperaturas de 1025 °C y 1050°C. Se observa que el difractograma de color azul corresponde con el difractograma de color negro, a excepción de que en el difractograma de color negro, producto del tratamiento

4. Resultados y discusión

térmico a 1050°C, se observa la aparición de un pico muy pequeño, pero en general ambos difractogramas corresponden a la misma fase cristalina pura TbMn_2O_5 PDF 88-0087.

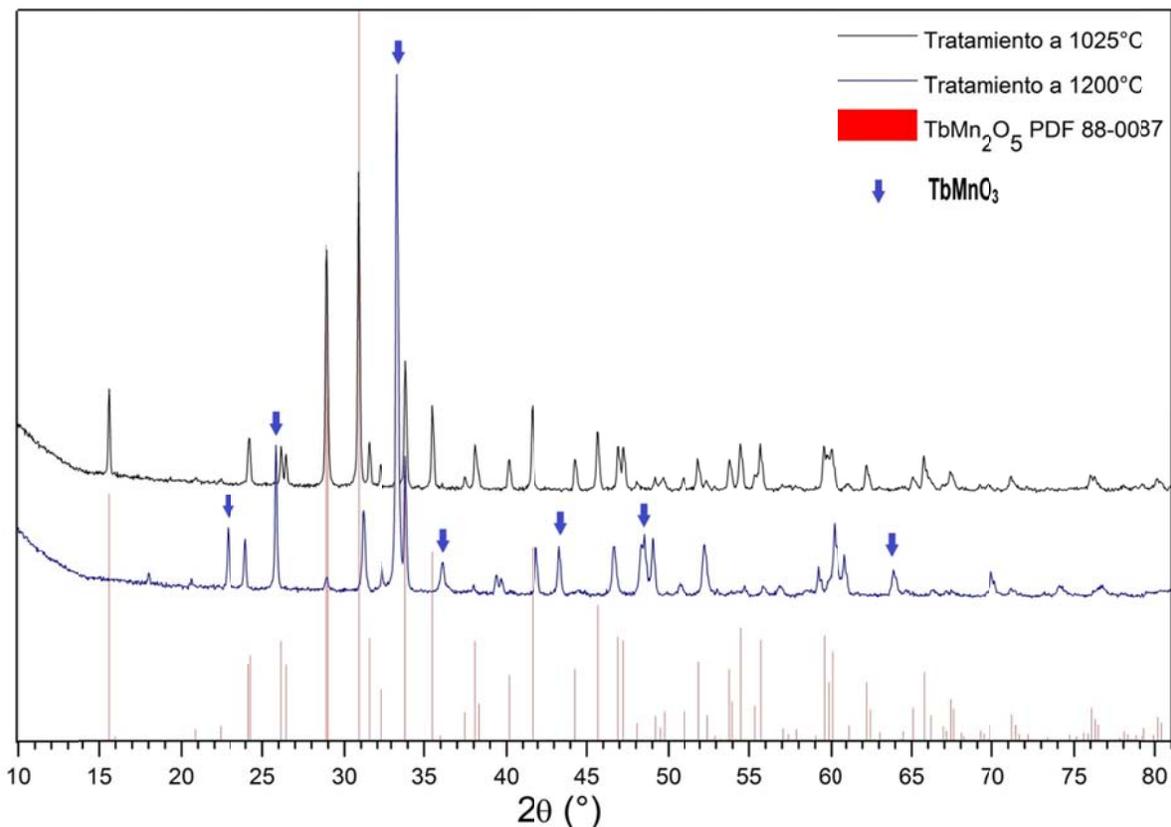


Figura 4.27. Seguimiento de la síntesis de TbMn_2O_5 variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

En la figura 4.27 se observa una comparación de los difractogramas obtenidos anteriormente a temperaturas de 1025 °C y 1200°C. En el difractograma color azul, producto del tratamiento térmico a 1025°C, se muestra como resultado la obtención de una fase cristalina pura, la cual corresponde al óxido TbMn_2O_5 PDF 88-0087. Mientras que en el difractograma color negro se observa una fase cristalina distinta al TbMn_2O_5 , que corresponde a la fase cristalina pura TbMnO_3 PDF 72-0379.

4. Resultados y discusión

En la figura 4.28 se observan los difractogramas del cuarto experimento, en el cual se tomaron las muestras sintetizadas previamente a 1000°C y a 1200°C, cada una de ellas se sometió a un tratamiento térmico de 1025°C. En el difractograma color azul, producto del tratamiento térmico de 1000°C a 1025°C se observa la fase cristalina pura que corresponde al TbMn_2O_5 PDF 88-0087. En el difractograma color negro, producto del tratamiento térmico de 1200 a 1025°C, también se muestra como resultado la obtención de la misma fase.

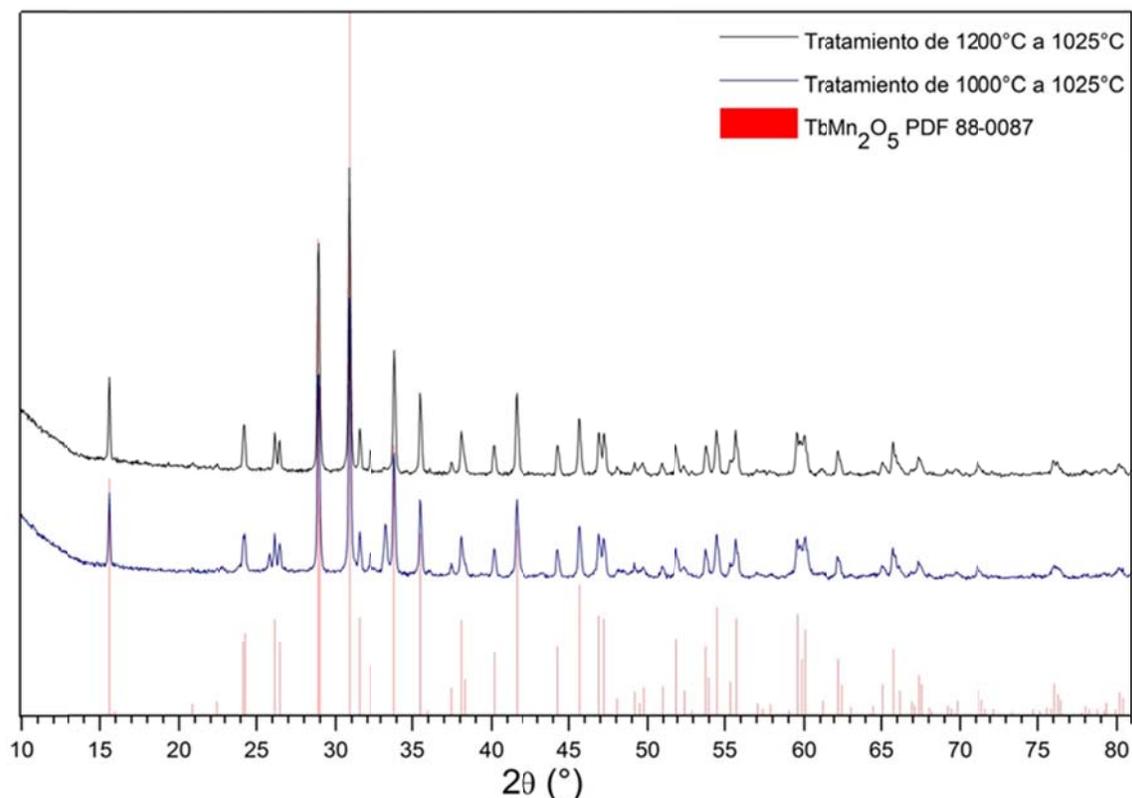


Figura 4.28. Seguimiento de la síntesis de TbMn_2O_5 variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

En la figura 4.29 se observa una comparación entre el difractograma (azul) producto de la síntesis de TbMnO_3 obtenido a 1200°C, y el difractograma del primer experimento para la obtención de TbMn_2O_5 a 1200°C, que en realidad corresponde a la fase cristalina pura TbMnO_3 . Solo en el difractograma color negro se observan algunas impurezas, picos muy pequeños que no corresponden a la fase cristalina pura TbMnO_3 PDF 72-0379. Pero en ambos difractogramas se

4. Resultados y discusión

muestra como resultado la obtención de la fase cristalina, que corresponde al óxido TbMnO_3 PDF 72-0379. Aunque la fase cristalina más pura se observa en el difractograma azul, producto de la síntesis de TbMnO_3 .

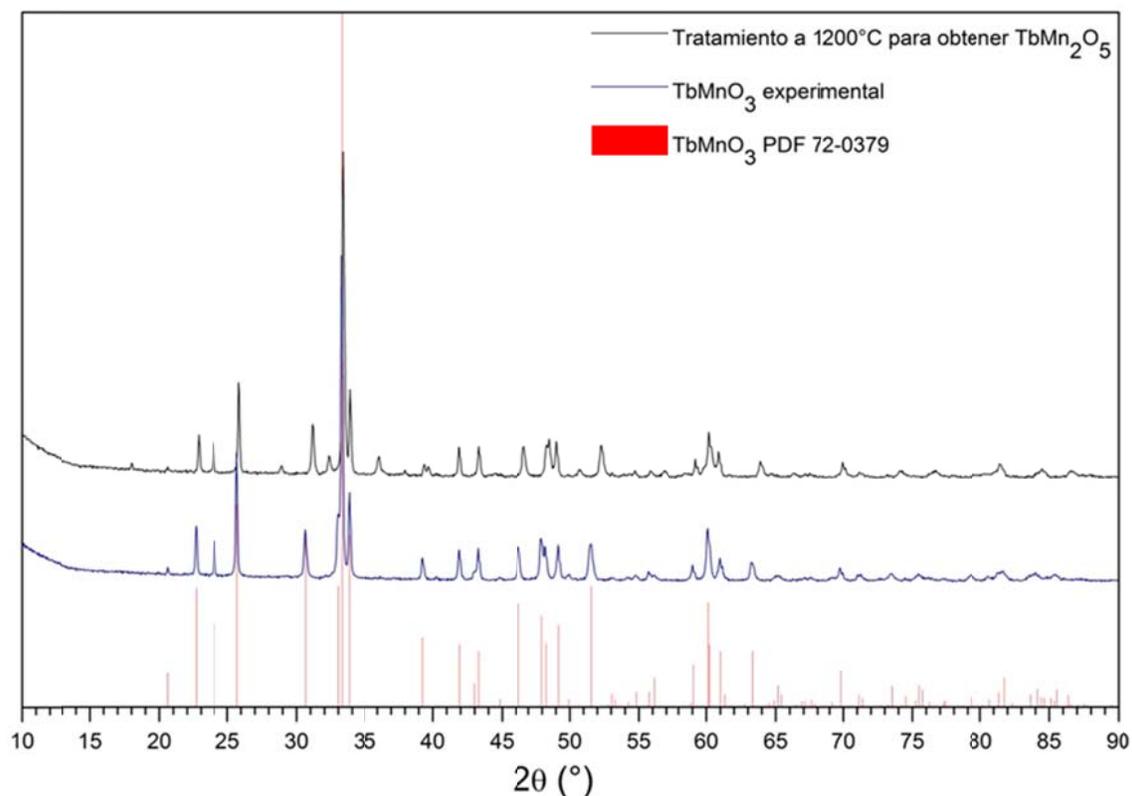


Figura 4.29. Seguimiento de la síntesis de TbMn_2O_5 variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

En la figura 4.30 se muestra el difractograma del compuesto obtenido y se compara con el patrón de difracción de la tarjeta PDF 88-0087, donde se observa que todos los picos de difracción coinciden con la fase esperada, y que no se presentan picos debidos a impurezas o a otras fases. De acuerdo a la tarjeta PDF la fase reportada para el TbMn_2O_5 es ortorrómbica.

4. Resultados y discusión

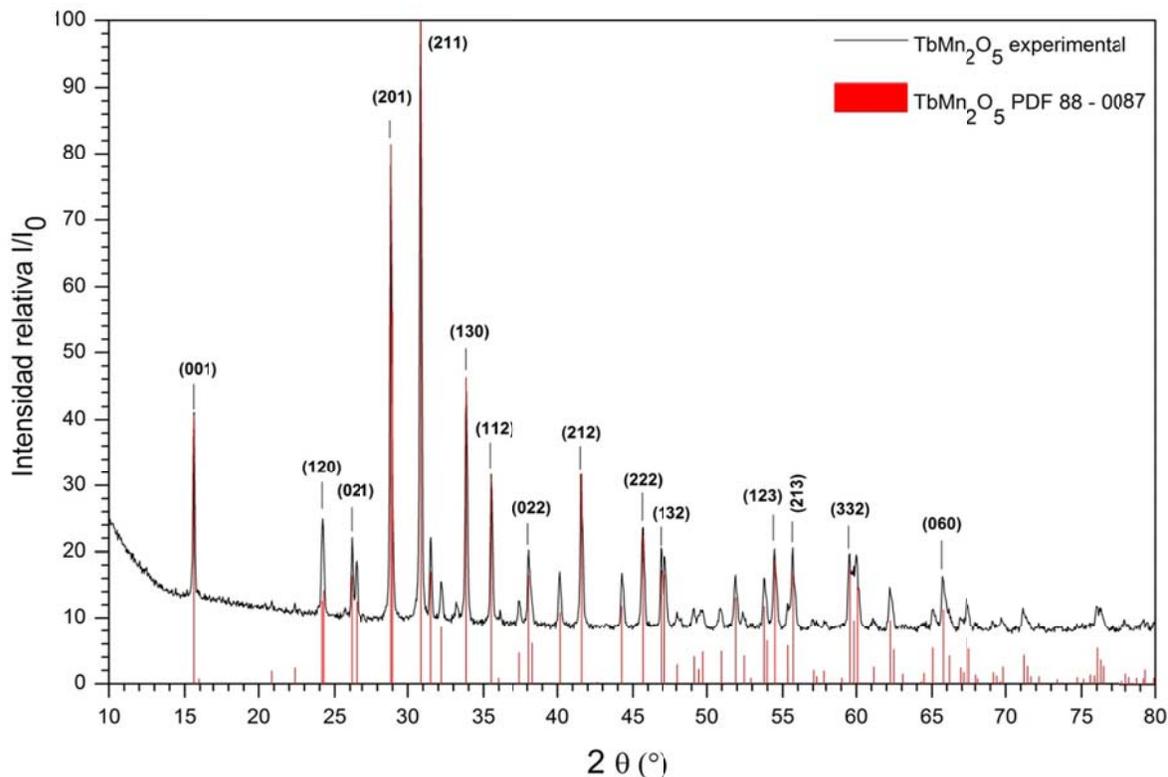


Figura 4.30. Difractograma del compuesto puro $TbMn_2O_5$ sintetizado, que corresponde al patrón de difracción PDF 88-0087.

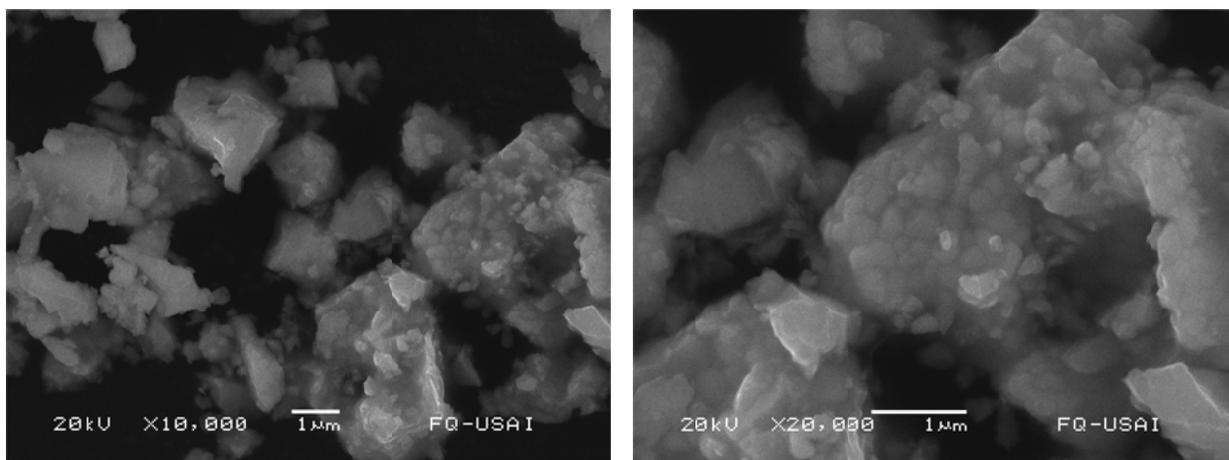
El óxido $TbMn_2O_5$ presenta una fase ortorrómbica, con 4 unidades formulares por celda unitaria primitiva (32 átomos en total), contiene octaedros $Mn^{4+}O_6$ y pirámides $Mn^{3+}O_5$.²³

4.5.2. Caracterización por MEB de $TbMn_2O_5$

A continuación se presentan los resultados de la caracterización topográfica del compuesto de $TbMn_2O_5$ mediante microscopía electrónica de barrido, el análisis fue realizado en muestras policristalinas. En la figura 4.31, se muestran las micrografías obtenidas para el compuesto a) para 10,000 y b) para 20,000 aumentos. De las micrografías se observa una distribución de tamaño de partícula amplio, encontrando partículas grandes aglomeradas del orden de 2 μm y partículas pequeñas dispersas, de las cuales no se puede determinar su tamaño debido a que se encuentran formando aglomerados, las cuales presentan una

4. Resultados y discusión

forma muy irregular. Además se observa que el contraste en las imágenes es uniforme indicando que no existen otras fases presentes.



a)

b)

Figura 4.31. Micrografía del $TbMn_2O_5$, a) 10,000 aumentos y b) 20,000 aumentos.

En la figura 4.32 se muestra el mapeo con diferentes contrastes y se confirma la existencia de una sola fase, la de $TbMn_2O_5$.

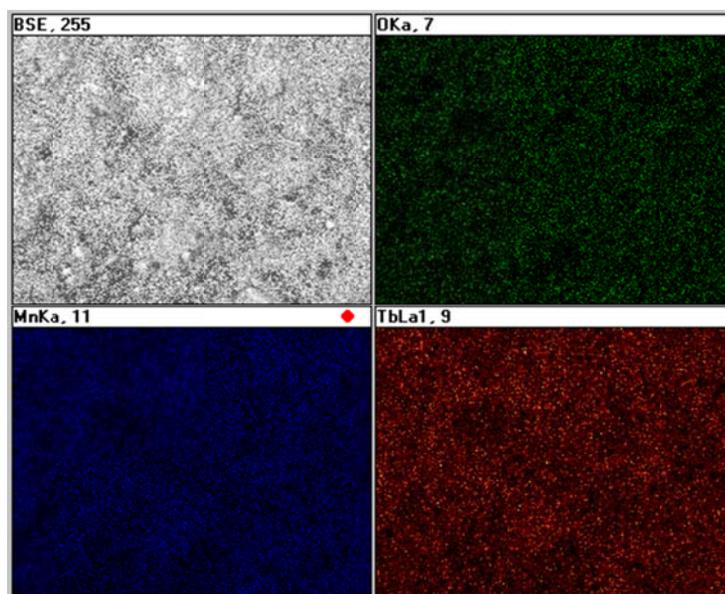


Figura 4.32. Mapeo de $TbMn_2O_5$

4. Resultados y discusión

Análisis de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)

Se realizó el microanálisis EDS de rayos X característico, el cual se presenta en la figura 4.33. El análisis EDS de la muestra $TbMn_2O_5$ indica que el compuesto obtenido contiene solo los elementos correspondientes al Mn, Tb y O. Los porcentajes de los pesos registrados para cada uno de los elementos detectados se observan en la tabla 4.4:

Tabla 4.4. Porcentaje en peso calculado de acuerdo a la literatura y porcentaje en peso obtenido a partir del análisis EDS para el $TbMn_2O_5$.

Elemento	Peso atómico	% Peso calculado de la literatura	% Peso Promedio obtenido con el análisis EDS
Tb	164.93032	46.48498597	46.83833333
Mn(2)	109.8761	30.9681626	30.55033333
O(5)	79.997	22.54685144	23.138
Peso molecular	354.80342	100	100.5266667

Los porcentajes expuestos en esta tabla concuerdan con la fórmula propuesta para el óxido $TbMn_2O_5$.

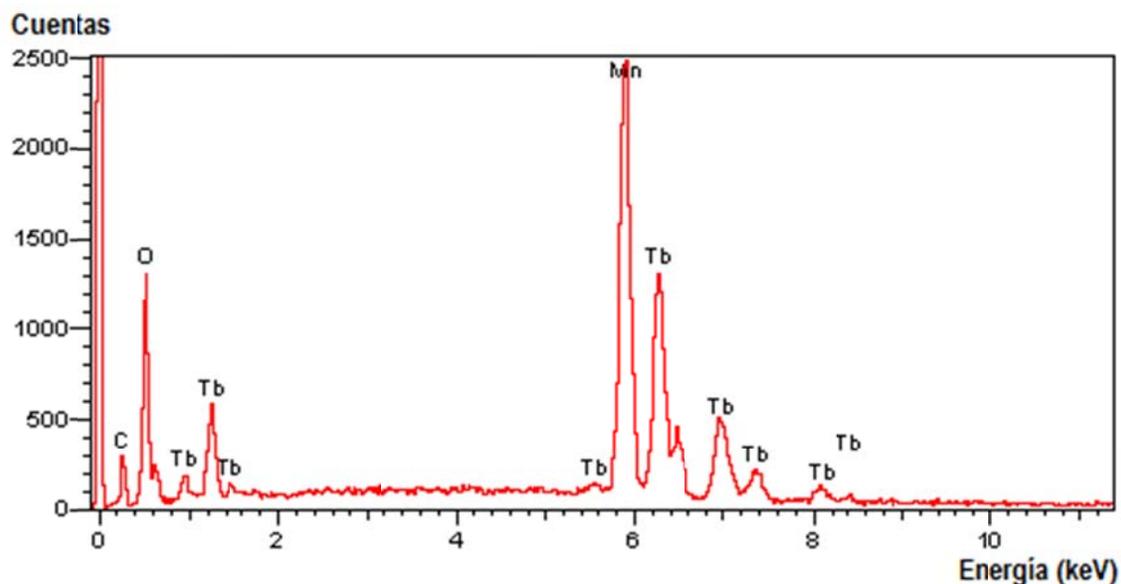


Figura 4.33. Espectro de dispersión de energía de la muestra $TbMn_2O_5$

4. Resultados y discusión

4.5.3. Caracterización por RPE de TbMn_2O_5

En la Figura 4.34 se observa el espectro de RPE del TbMn_2O_5 , donde se detecta un singulete asociado a electrones desapareados con espín $3/2$ del ión Mn^{4+} . Esta absorción se observa alrededor de 3400 Gauss. Se descarta la contribución de los iones Mn^{3+} dado que tienen espín $S = 2$. Así mismo el Tb^{3+} tiene un espín $S = 3$, por lo que tampoco se detecta por RPE. Los iones Mn^{4+} así como los iones Mn^{3+} , forman parte de la estructura del TbMn_2O_5 , por lo que la única señal que se esperaba detectar era la de los iones Mn^{4+} , debido a que tiene espín fraccionario; ver Tabla 3.9. Esta señal es muy diferente a las señales observadas en los espectros de RPE de los óxidos HoMnO_3 , ScMnO_3 , YMnO_3 y TbMnO_3 , porque la absorción paramagnética asociada a los iones Mn^{4+} corresponde a la interacción dipolar entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} .

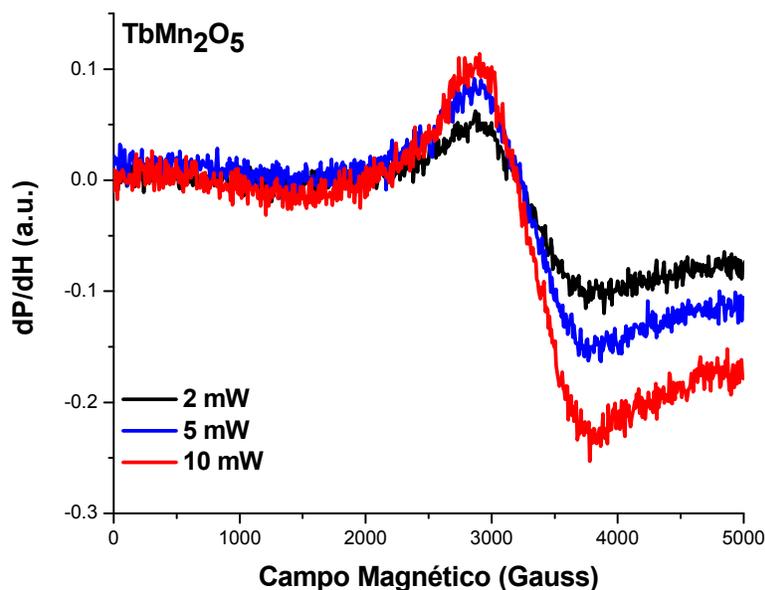


Figura 4.34. Espectro RPE de Tb_2MnO_5 medido a 1, 5 y 10 mW.

Al realizar el cálculo correspondiente, se encuentra que el valor de $g = 2.77$, considerando que el valor de g del electrón libre es de 2.0023, podemos concluir que el compuesto presenta un comportamiento paramagnético debido a electrones

4. Resultados y discusión

desapareados generados por el Mn^{4+} , el ancho de la absorción se origina por una fuerte interacción dipolar entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} .

4.6. Síntesis de MnGa_2O_4

4.6.1. Caracterización por DRX de MnGa_2O_4

Se presenta la caracterización mediante difracción de rayos X del compuesto TbMn_2O_5 , para este compuesto se realizó el seguimiento de la reacción con DRX con dos experimentos. En la figura 4.35 se observan los difractogramas del primer experimento para las temperaturas de 800 °C, 1000°C y 1200°C.

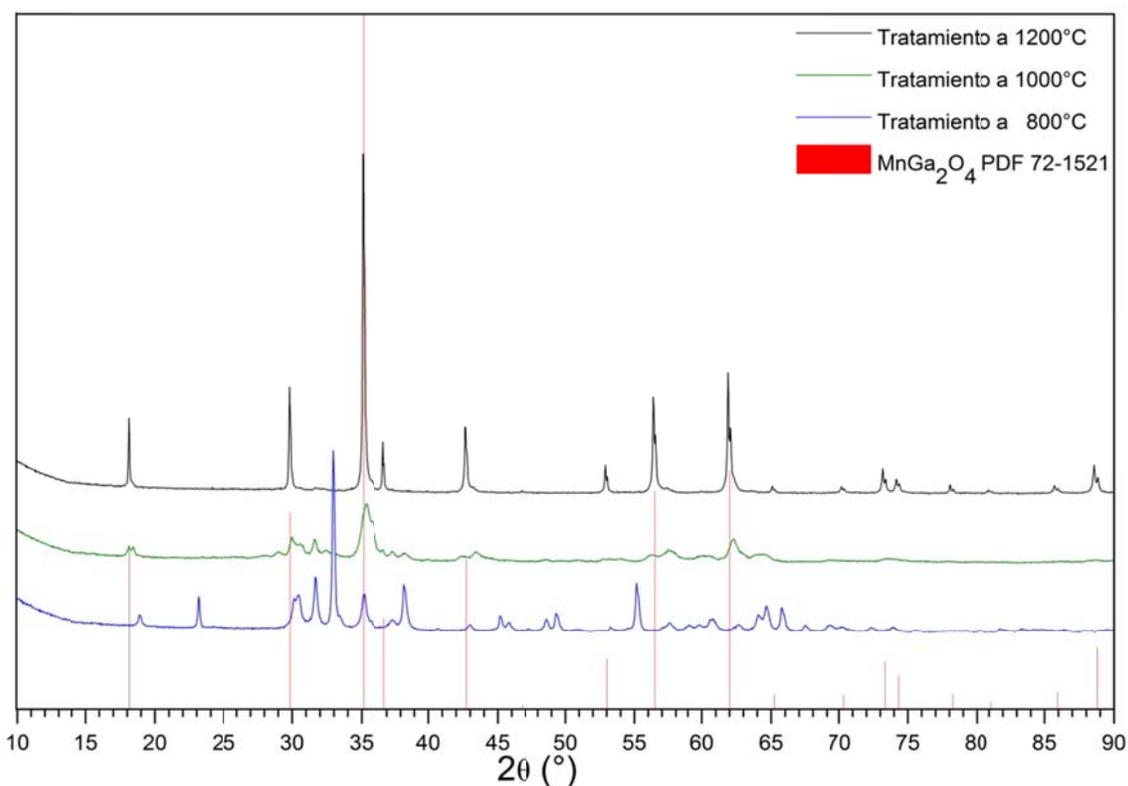


Figura 4.35. Seguimiento de la síntesis de MnGa_2O_4 variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

Se observa cómo va avanzando la reacción en función del aumento de temperatura, en el primer difractograma (azul) se observa la descarbonatación; en el siguiente difractograma (verde) se observa una fase diferente con tendencia a formar MnGa_2O_4 pero con picos no bien definidos.

4. Resultados y discusión

En el difractograma color negro, producto del tratamiento térmico a 1200°C, se muestra como resultado la obtención de la fase cristalina pura, que corresponde al MnGa_2O_4 PDF 72-1521

En la figura 4.36 se observan los difractogramas del segundo experimento para las temperaturas de 800 °C, 1000°C, 1200°C durante 6 horas y 1200°C durante 12 horas.

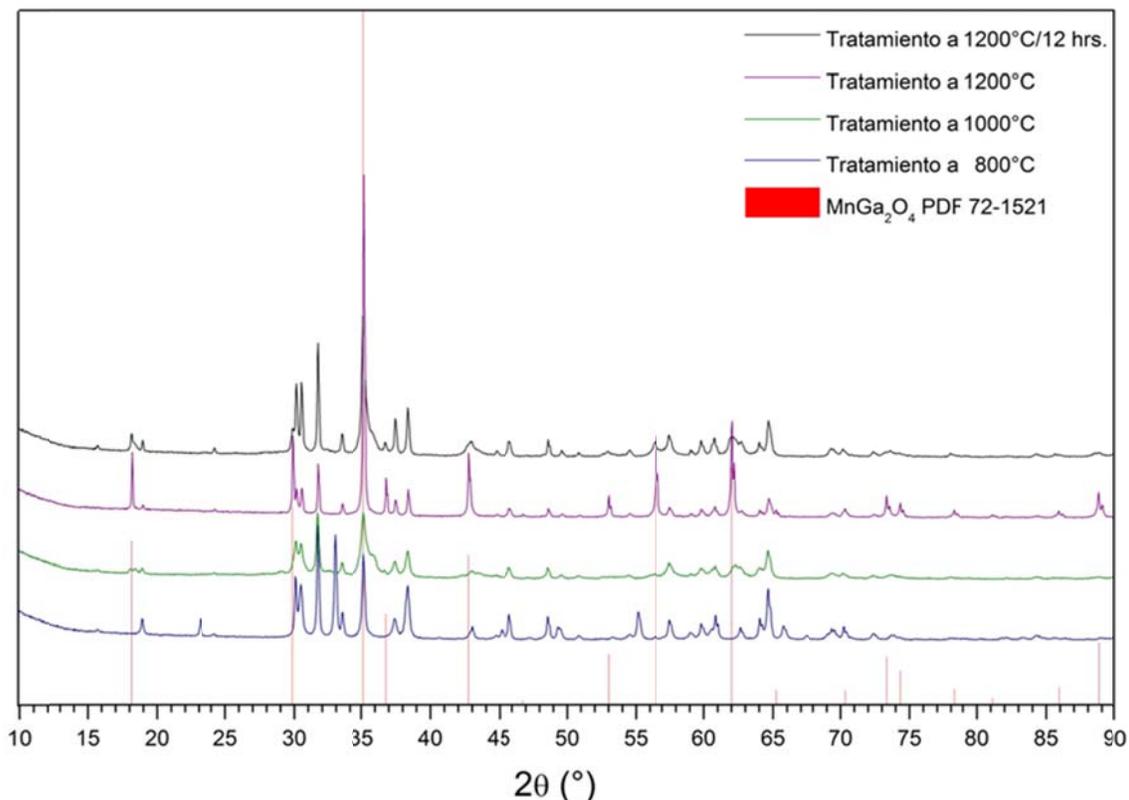


Figura 4.36. Seguimiento de la síntesis de MnGa_2O_4 variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

Se observa cómo va avanzando la reacción en función del aumento de temperatura, en el primer difractograma (azul) se observa la descarbonatación; en el siguiente difractograma (verde) se observa la fase con tendencia a formar MnGa_2O_4 con picos no bien definidos. En el difractograma color lila, producto del tratamiento térmico a 1200°C durante 6 horas, se muestra como resultado la obtención de la fase cristalina que corresponde al MnGa_2O_4 PDF 72-1521, pero

4. Resultados y discusión

con impurezas. De la misma forma en el difractograma color negro se muestra como resultado la obtención de la misma fase solo que en este se observan más impurezas.

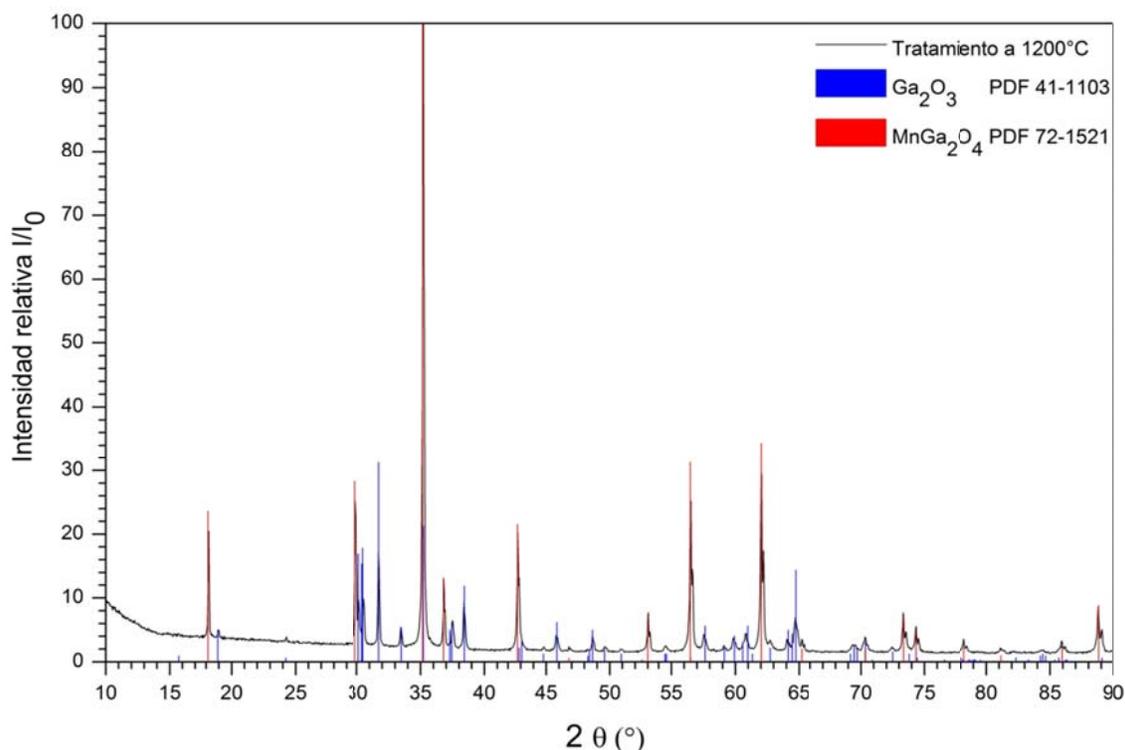


Figura 4.37. Seguimiento de la síntesis de MnGa_2O_4 variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado.

Las impurezas observadas en los difractogramas del segundo experimento corresponden al óxido de Galio Ga_2O_3 . En la figura 4.37 se observa una comparación del difractograma obtenido a temperaturas de 1200 °C durante 12 horas con los patrones de difracción del MnGa_2O_4 PDF 72-1521 y del Ga_2O_3 PDF 41-1113. Lo cual nos indica que con esas condiciones se obtuvo una mezcla de fases.

En la figura 4.38 se muestra el difractograma del compuesto obtenido y se compara con el patrón de difracción de la tarjeta PDF 72-1521, donde se observa que todos los picos de difracción coinciden con la fase esperada, y que no se

4. Resultados y discusión

presentan picos debidos a impurezas o a otras fases. De acuerdo a la tarjeta PDF la estructura reportada es cúbica.

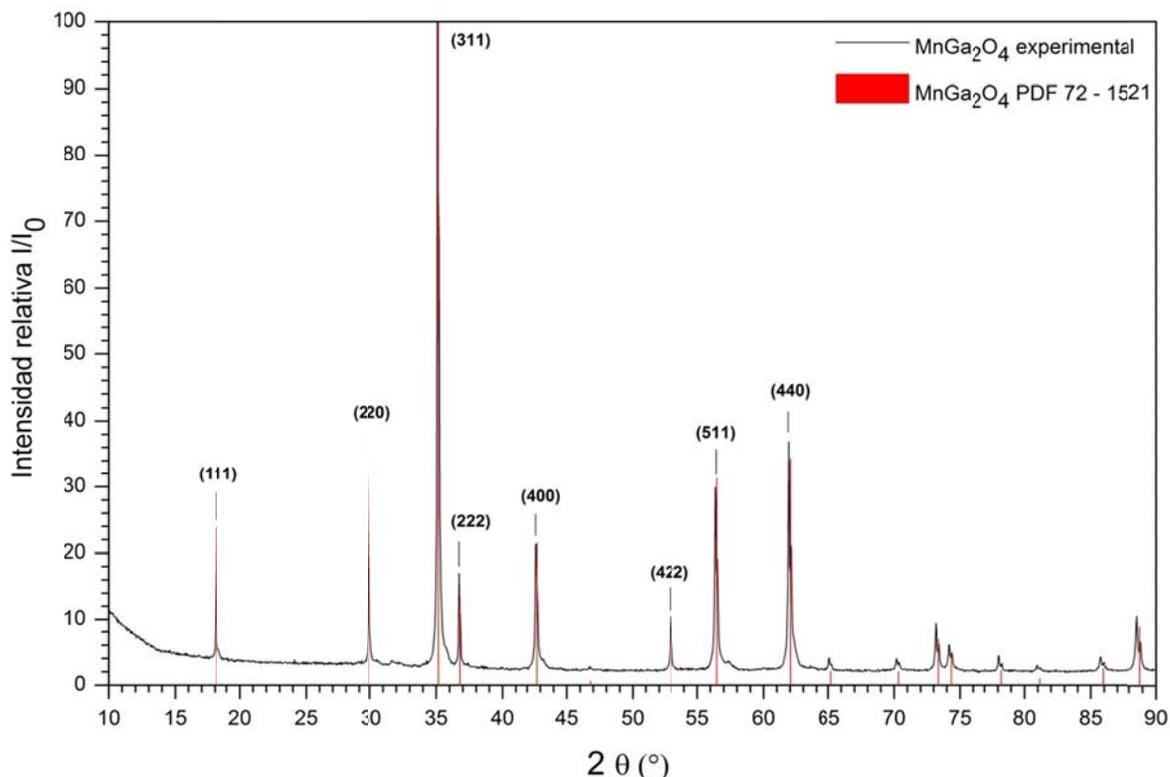


Figura 4.38. Difractograma del compuesto puro $MnGa_2O_4$ sintetizado, que corresponde al patrón de difracción PDF 72-1521.

$MnGa_2O_4$ tiene una estructura de espinela cúbica en la que los sitios tetraédricos (sitios A) están ocupados por iones Mn^{2+} y los sitios octaédricos (sitios B) están ocupados por iones Ga^{3+} .²⁶

4.6.2. Caracterización por MEB de $MnGa_2O_4$

A continuación se presentan los resultados de la caracterización topográfica del compuesto de $MnGa_2O_4$ mediante microscopía electrónica de barrido, el análisis fue realizado en muestras policristalinas. En la figura 4.39, se muestran las micrografías obtenidas para el compuesto a) para 10,000 y b) para 20,000 aumentos. De las micrografías se observa una distribución de tamaño de partícula amplio, encontrando partículas grandes aglomeradas del orden de $2\ \mu m$ y partículas pequeñas de distintos tamaños dispersas, las cuales presentan una

4. Resultados y discusión

forma irregular. Se observa que el contraste en las imágenes es uniforme indicando que no existen otras fases presentes.

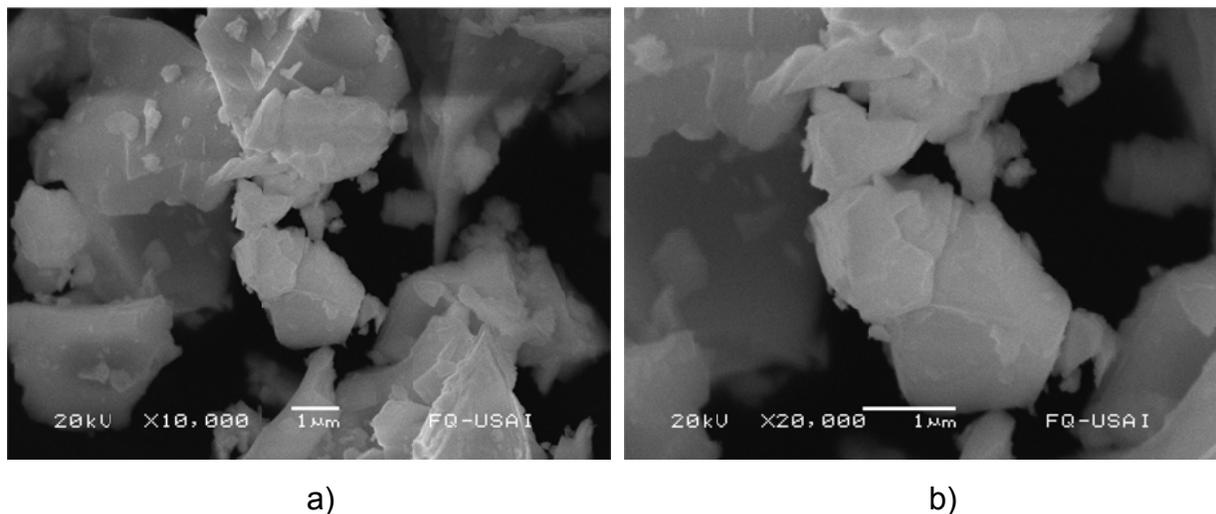
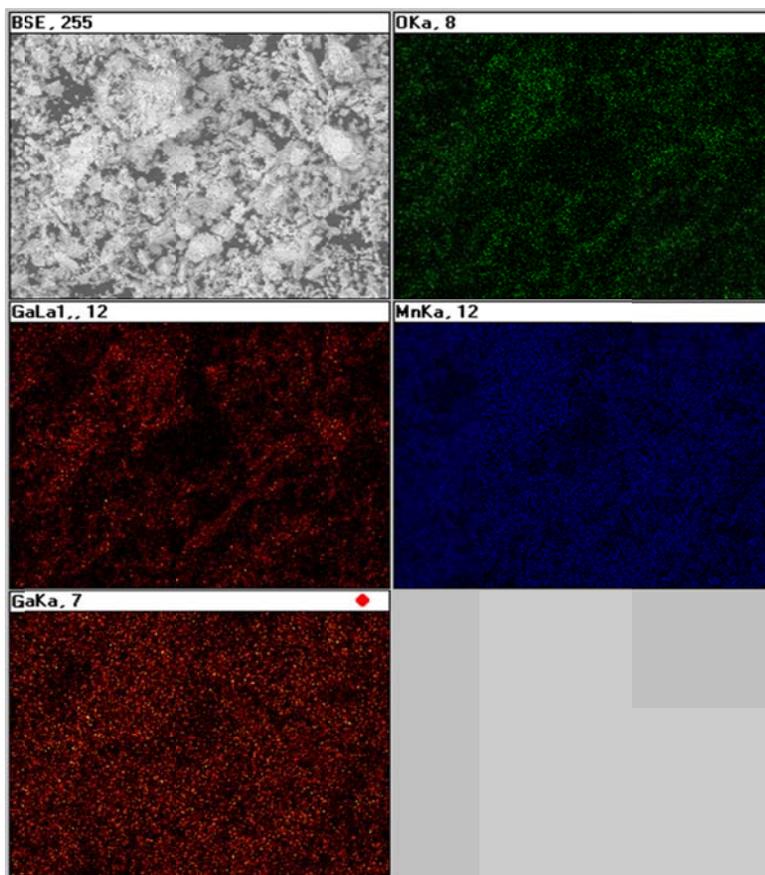


Figura 4.39. Micrografía del $MnGa_2O_4$, a) 10,000 aumentos y b) 20,000 aumentos.

En la figura 4.40 se muestra el mapeo con diferentes contrastes y se confirma la existencia de una sola fase, la de $MnGa_2O_4$.



4. Resultados y discusión

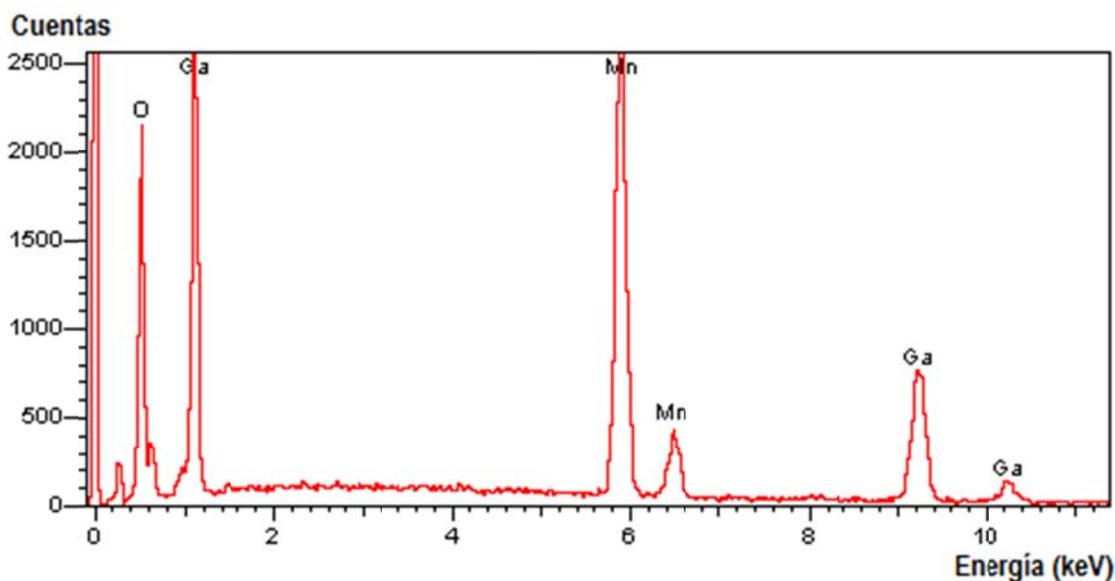
Figura 4.40. Mapeo de $MnGa_2O_4$ **Análisis de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)**

Se realizó el microanálisis EDS de rayos X característico, el cual se presenta en la figura 4.41. El análisis EDS de la muestra $MnGa_2O_4$ indica que el compuesto obtenido contiene solo los elementos correspondientes al Mn, Ga y O. Los porcentajes de los pesos registrados para cada uno de los elementos detectados se observan en la tabla 4.5:

Tabla 4.5. Porcentaje en peso calculado de acuerdo a la literatura y porcentaje en peso obtenido a partir del análisis EDS para el $MnGa_2O_4$.

Elemento	Peso atómico	% Peso calculado de la literatura	% Peso Promedio obtenido con el análisis EDS
Ga(2)	139.446	53.96900283	50.47116667
Mn	54.93805	21.26236519	23.93491667
O(4)	63.9976	24.76863198	25.263
Peso molecular	258.38165	100	99.66908334

Los porcentajes expuestos en esta tabla concuerdan con la fórmula propuesta para el óxido $MnGa_2O_4$.

Figura 4.41. Espectro de dispersión de energía de la muestra $MnGa_2O_4$.

4. Resultados y discusión

4.6.3. Caracterización por RPE de MnGa_2O_4

En la figura 4.42 se observa el espectro de RPE del MnGa_2O_4 , el espectro consiste de una señal con ancho de línea de pico a pico de 3000 Oe que es debida a la alta población de Mn^{2+} ($S = 5/2$) y a la fuerte interacción dipolar magnética que se origina entre ellos. Se calcula el valor de $g = 1.92$; determinando un comportamiento paramagnético asociado a los iones de Mn^{2+} presentes estructuralmente en el material, este comportamiento es el esperado a temperatura ambiente y comprueba la presencia de iones Mn^{2+} . De acuerdo a la fórmula del óxido MnGa_2O_4 , el manganeso se encuentra en estado de oxidación $2+$, por lo tanto el singulete se encuentra asociado a electrones desapareados con espín $5/2$ del Mn^{2+} , ver tabla 3.9. Los iones Mn^{2+} presentan un comportamiento paramagnético.

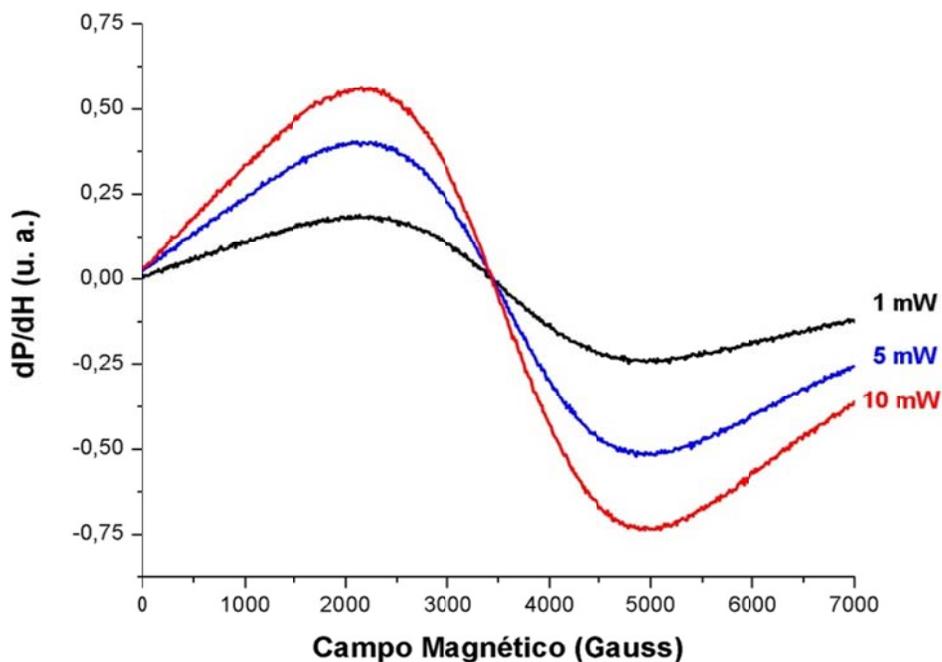


Figura 4.42. Espectro RPE en MnGa_2O_4 a 300 K medido a 1, 5 y 10 mW.

5. Conclusiones

5. Conclusiones

Mediante el método cerámico se obtuvieron los óxidos complejos de manganeso: HoMnO_3 , ScMnO_3 , YMnO_3 , TbMnO_3 , MnGa_2O_4 , en fase pura a 1200°C , y el óxido de TbMn_2O_5 en fase pura para 1000°C , 1025°C y 1050°C ; a partir de MnCO_3 . Para todos los óxidos complejos de manganeso se establecieron las condiciones de síntesis, mediante diversos experimentos, en atmósfera de aire; esto con el fin de optimizar el método de obtención de estos óxidos, además de utilizar equipos, materiales y reactivos más accesibles.

En este trabajo por primera vez se reporta y realiza la síntesis del óxido complejo de manganeso tipo espinela, MnGa_2O_4 (como polvo policristalino), en fase pura, por el método de reacción química en estado sólido.

Se estableció el tipo de estructura cristalina que se obtiene para cada óxido bajo las condiciones de síntesis en estado sólido, como se observa en la siguiente tabla:

Tabla 5.1. Estructura cristalina de cada óxido complejo de manganeso.

Óxido complejo	Estructura tipo	Fase	Grupo espacial
HoMnO_3	Perovskita	Hexagonal	$P6_3cm$ (185)
ScMnO_3	Perovskita	Hexagonal	$P6_3cm$ (185)
YMnO_3	Perovskita	Hexagonal	$P6_3cm$ (185)
TbMnO_3	Perovskita	Ortorrónica	$Pbnm$ (62)
TbMn_2O_5	Perovskita	Ortorrónica	$Pbam$ (55)
MnGa_2O_4	Espinela	Cúbica	$Fd3m$ (227)

5. Conclusiones

Para los óxidos con fórmula tipo perovskita RMnO_3 , se tienen diferencias en su estructura cristalina, debido al tamaño de los iones y a su número atómico, los cuales son considerados como los factores principales que disminuyen la estabilidad de una estructura tipo perovskita, como consecuencia las manganitas adoptan diferentes estructuras cristalinas, o distorsiones estructurales originadas por el tamaño del ión metálico. La capacidad del manganeso trivalente para adoptar una coordinación cinco, se considera como la principal causa que origina la estabilidad de estas estructuras.

La caracterización por rayos X revela la formación de una sola fase para cada uno de los óxidos sintetizados, por lo que se concluye que la síntesis de los óxidos complejos en fase pura fue exitosa.

La caracterización microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras sintetizadas en polvo, muestra que los granos tienden a ser irregulares con un tamaño de grano alrededor de $2 \mu\text{m}$ para todos los óxidos complejos sintetizados. Para todos los casos, el contraste que se observa en las micrografías muestra la presencia de una sola fase.

Los microanálisis EDS muestran que cada uno de los óxidos contiene solamente los elementos correspondientes, sin presencia de impurezas. Por otro lado, los porcentajes en peso obtenidos del microanálisis, para cada óxido muestran deficiencias mínimas en algún elemento, tales como el oxígeno, pero en general coinciden con los porcentajes calculados. Los porcentajes concuerdan con la fórmula propuesta para cada óxido complejo de manganeso.

Debido a su alta sensibilidad, la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica permite la detección de electrones libres con comportamiento paramagnético, ya que esta técnica tiene una sensibilidad de detección del orden de partes por millón, por lo que es posible detectar defectos puntuales como lo son vacancias de oxígeno que dan origen a Mn^{2+} .

Una revisión bibliográfica exhaustiva sobre estos óxidos permitió establecer, que en este trabajo por primera vez se caracterizaron los óxidos complejos HoMnO_3 ,

5. Conclusiones

ScMnO₃, TbMn₂O₅ y MnGa₂O₄ mediante la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), y que los óxidos YMnO₃ y TbMnO₃, ya habían sido estudiados mediante esta técnica; cabe mencionar que con la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica se determinan los diferentes ambientes electrónicos y la existencia de defectos puntuales derivados de las diferencias estructurales.

Los espectros de RPE son diferentes para cada uno de los óxidos sintetizados, por lo que se establece que cada óxido complejo presenta diferente ambiente electrónico asociado a las poblaciones de iones manganeso, Mn²⁺, Mn⁴⁺, dado que estos iones son los que presentan espín fraccionario, además se detectó la contribución debido interacciones dipolares entre Mn²⁺ y Mn³⁺.

Las vacancias de oxígeno generadas en los óxidos de manganeso con estructura tipo perovskita, se pueden atribuir a una pérdida de oxígeno durante la reacción química en estado sólido en atmósfera de aire, ver tabla 5.2.

Todos los materiales sintetizados en este trabajo presentan paramagnetismo a presión y temperatura ambiente, pero el tipo de paramagnetismo es diferente para cada uno de ellos, debido a que presentan diferentes estructuras, lo que origina una simetría diferente para cada uno de estos óxidos, así como las diferencias en el radio iónico y como consecuencia la resonancia paramagnética observada en cada uno de ellos, también es diferente.

5. Conclusiones

Tabla 5.2. Tabla comparativa de los resultados obtenidos por la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica.

Óxido complejo	Estructura tipo	Fase	Ión detectado	Señales	Valor de g	Debida a:	Comportamiento magnético
HoMnO₃	Perovskita	Hexagonal	Mn ²⁺	Singlete (3500 Gauss)	g = 1.97	Pequeña población de Mn ²⁺ debida a vacancias de oxígeno	Paramagnético
ScMnO₃	Perovskita	Hexagonal	Mn ²⁺	Dos señales resonantes:		Distorsión en la estructura cristalina**	Paramagnético
				Primera señal (1500 Gauss)	g = 4.3	Interacción entre los iones Mn ²⁺ y Mn ³⁺ **	
				Segunda señal (2500 Gauss)	g = 3.3	Pequeña población de Mn ²⁺ debida a vacancias de oxígeno	
YMnO₃	Perovskita	Hexagonal	Mn ²⁺	Dos señales resonantes:		Distorsión en la estructura cristalina**	Paramagnético
				Primera señal (1500 Gauss)	g = 4.82	Fuerte interacción dipolar magnética entre los iones Mn ²⁺ y Mn ³⁺ **	
				Segunda señal (3500 Gauss)	g = 2.42	Pequeña población de Mn ²⁺ debida a vacancias de oxígeno	
TbMnO₃	Perovskita	Ortorrónica	Mn ²⁺	Singlete (2400 Gauss)	g = 2.77	Pequeña población de Mn ²⁺ debida a vacancias de oxígeno	Paramagnético
TbMn₂O₅	Perovskita	Ortorrónica	Mn ⁴⁺ (Esperado)	Singlete (3400 Gauss)	g = 2.77	Población de iones Mn ⁴⁺ (presentes estructuralmente)	Paramagnético
MnGa₂O₄	Espinela	Cúbica	Mn ²⁺ (Esperado)	Singlete (3500 Gauss)	g = 1.92	Alta población de Mn ²⁺ (presentes estructuralmente)	Paramagnético

5. Conclusiones

Los óxidos complejos de manganeso tipo perovskita, HoMnO_3 , ScMnO_3 , YMnO_3 , TbMnO_3 y TbMn_2O_5 prometen ser materiales multifuncionales que se apliquen en el desarrollo de nuevas tecnologías, en el área de sensores magnetoeléctricos, además que el óxido complejo de manganeso tipo espinela, MnGa_2O_4 tiene aplicaciones en dispositivos electrónicos, como es el caso de los diodos emisores de luz.

Como trabajo futuro se espera continuar con los estudios de RPE en función de la temperatura de estos óxidos complejos de manganeso, y poder determinar la respuesta magnética a bajas temperaturas, además de la caracterización eléctrica de cada uno de ellos.

6. Bibliografía

6. Bibliografía

1. Schultz, Emeric. Fully Exploiting the Potential of the Periodic Table through Pattern Recognition, *J. Chem. Educ.* (2005), 82, 1649.
2. Wells, Alexander Frank. *Structural inorganic chemistry*, Oxford Science Publications; 5th Edition, Clarendon, 1984, pp. 531 – 596 y 1382.
3. C. Barry Carter, M. Grant Norton. *Ceramic Materials, Science and Engineering*, Springer, USA, 2007, pp. 71 – 79.
4. Natashascia Lampist, Philippe Sciau y Alessandra Geddo Lehmann, *Journal of Physics Condensed Materials*, (2000), Vol. 12, pp. 2367.
5. J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratosa, *Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España, MA, 1993, pp. 261 – 283.
6. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica*, (1950), 16, 337.
7. C. Zener, Interaction between the d shells in the transition metals, *Phys. Rev.* (1951a), 81, 440 - 444.
8. M. Fiebig, Revival of the magnetoelectric effect, *J. Phys. D: Appl Phys*, (2005), 38, R123.
9. N. Fijimura, et. al., Epitaxially grown YMnO₃ film: New candidate for nonvolatile memory devices, *Appl. Phys. Lett.* (1996), 69, 1011 – 1013.
10. Z. G. Ban, S. P. Alpay, Fundamentals of graded ferroic materials and devices, *Phys. Rev. B.* (2003), 67, 184104.
11. D. I. Khomskii, Classifying multiferroics: Mechanisms and effects, *Physics*, (2009), 2, 20.
12. Kurt E. Sickafus and John M. Wills, Structure of Spinel, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1999), 82 [12], 3279 – 3292.
13. D. M. Adams, *Inorganic Solid and Introduction to Concepts in Solid State Structural Chemistry*, John Wiley and Sons, 1974, p. 204.
14. A. Muñoz, J. A. Alonso et al. Evolution of the Magnetic Structure of Hexagonal HoMnO₃ from Neutron Powder Diffraction Data, *Chem. Mater.* (2001), 13, 1497 – 1505.

6. Bibliografía

15. Heiko Lueken, A Magnetoelectric Effect in YMnO_3 and HoMnO_3 , *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008), 47, 8562 – 8564.
16. M. Bieringer and J. E. Greedan, Magnetic Structure and Spin Reorientation Transition in ScMnO_3 , *Journal of Solid State Chemistry*, (1999), 143, 132 – 139.
17. Thomas Bredow, Karl Jug and Robert A. Evarestov, Electronic and magnetic structure of ScMnO_3 , *Phys. Stat. Sol.* (2006), 2, 243.
18. Aken, B. B. van, Palstra, T. T. M., Filippetti A., Spaldin N.A. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 . *Nature Mater.* (2004), 3, 164-169.
19. Bernd Lorenz, Ya-Qi Wang and Ching-Wu Chu, Ferroelectricity in perovskite HoMnO_3 and YMnO_3 , *Physical Review B*, (2007), 76, 104405.
20. Aken, B. B. van, Meetsma, A., Palstra, T. T. M. Hexagonal YMnO_3 . *Act. Cryst.* (2001), C57, 230-232.
21. Arash A. Samimi, S. H. Curnoe, Exchange interactions in TbMnO_3 , *Journal of Physics: Conference Series*, (2010), 200, 032015.
22. Yimin Cui, Liuwan Zhang, Guanlin Xie, Rongming Wang. Magnetic and transport and dielectric properties of polycrystalline TbMnO_3 , *Solid State Communications*, (2006), 138, 481–484.
23. Chenjie Wang, Guang-Can Guo, and Lixin He. First-principles study of the lattice and electronic structures of TbMn_2O_5 , *Condens. Matter Sci.*, (2008), 1 – 11.
24. S. Y. Haama, et al. Evolution of Ferroelectric and Antiferromagnetic Phases of TbMn_2O_5 Under High Magnetic Field up to 45 T, *Ferroelectrics*, (2006), 336, 153 — 159.
25. Kazuhiro Saito and Kay Kohn, Magnetoelectric effect and low-temperature phase transitions of TbMn_2O_5 , *J. Phys.: Condens. Matter*, (1995), 7, 2855 – 2863.
26. Jin Young Lee, Dae Sung Kim, Chan Woong Na, and Jeunghee Park. MnGa_2O_4 and Zn-doped MnGa_2O_4 1-Dimensional Nanostructures, *J. Phys. Chem. C*, (2007), 111, 12207-12212.

6. Bibliografía

27. Garcia Casado, P.; Rasines, I. Crystal data for the spinels MGa_2O_4 (M = Mg, Mn), *Zeitschrift fuer Kristallographie*, (1982), 160, 33-37.
28. Y.P. Song et al. Magnetism and photoluminescence in manganese–gallium oxide nanowires with monoclinic and spinel structures, *Physica*, (2006), E 31, 67–71.
29. Hiroaki Yanagida, et al. *The chemistry of ceramics*, John Wiley and Sons, 1996, pp. 28, 29, 44 – 66.
30. A. R. West. *Solid state chemistry and its applications*. Chichester, John Wiley and Sons, 1984, pp. 226-240.
31. Paul J. van der Put, *The inorganic chemistry of materials: How to make things out of elements*, Plenum Press, New York, 1998, p. 131.
32. Lalena, J. N., Cleary, D. A., Carpenter, E. E. Dean, N. F. *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*. EUA, John Wiley and Sons, 2008, pp. 183-184.
33. W. S. Dent Glasser. *Crystallography and its applications*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1977, pp. 45-50.
34. M. A. Castellanos. *Difracción de rayos X: método de polvos*. México, Cuadernos de Posgrado No. 29, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM, 1990, pp. 26-34.
35. M. J. Yacamán, J. R. Gasga. *Microscopía electrónica una visión del microcosmos*. México, Fondo de Cultura Económica, 1998, pp. 34-39.
36. A. Huanosta. El abc de la formación de imágenes en un microscopio electrónico. *Revista Mexicana de Física*. (2000), 46, 91-102.
37. Huanosta Tera Alfonso, Para entender cómo se forma una imagen de electrones, *Ciencia Nicolaita*, (2001), 27, 107 – 118.
38. John E. Wertz, James R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, Mc Graw-Hill, Series in advanced chemistry, 1972, pp. 1 – 20 y 164 – 187.
39. Guillermo Álvarez Lucio, *Caracterización de la absorción de potencia en materiales ferroeléctricos a muy altas frecuencias*. Tesis Doctoral, ESFM, IPN, Marzo 2006, pp. 38 – 50.

6. Bibliografía

40. Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Center for Diffraction Data. *Powder Diffraction File Data Base*. Versión 2.4, 2003.
41. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* (1976), A32, 751-767.
42. Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, Cuarta Edición, México, 1997, pp. 46 – 74, 252 – 276.
43. D. M. Adams, J. B. Raynor, *Advanced practical inorganic chemistry*, London, J. Wiley, 1965, p. 182.
44. Crystal Impact. *Match! Phase Identification from Powder Diffraction*. Version 1.5a, 2006.

7. Apéndice

7. Apéndice

Tarjetas PDF de los óxidos complejos de manganeso: HoMnO_3 , ScMnO_3 , YMnO_3 , TbMnO_3 , TbMn_2O_5 y MnGa_2O_4 .

25-1059	Quality: I	HoMnO_3
CAS Number:		Holmium Manganese Oxide
Molecular Weight: 267.87		Ref: Gallagher, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1973)
Volume[CD]: 371.66		
83-0395	Quality: C	ScMnO_3
CAS Number:		Scandium Manganese Oxide
Molecular Weight: 147.89		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 328.75		Ref: Greedan, J.E et al., J. Solid State Chem., 116, 118 (1995)
Dx: 4.482	Dm:	
Sys: Hexagonal		
Lattice: Primitive		
S.G.: $P6_3cm$ (185)		
Cell Parameters:		
a 5.828	b	c 11.173
α	β	γ
I/Cor: 3.06		
Rad: $\text{CuK}\alpha 1$		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 079483		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
15.850	18	0	0	2	54.492	433	3	0	0	72.003	1	3	1	3
17.556	1	1	0	0	57.126	4	3	0	2	73.201	13	2	2	4
23.737	54	1	0	2	58.541	12	2	1	4	75.407	1	1	1	8
30.653	69	1	1	0	58.795	155	1	1	6	76.193	32	3	0	6
31.705	999*	1	1	1	61.867	26	2	0	6	77.481	1	4	0	2
32.014	397	0	0	4	63.827	7	2	2	0	77.982	2	2	1	7
34.689	511	1	1	2	64.129	5	2	1	5	78.260	36	2	2	5
36.741	7	1	0	4	64.432	82	2	2	1	80.973	1	3	1	5
39.133	55	2	0	2	64.612	241	3	0	4	83.941	1	3	2	1
39.220	86	1	1	3	66.230	62	2	2	2	84.324	37	2	2	6
44.912	98	1	1	4	66.763	70	1	1	7	84.815	7	1	1	9
47.626	1	2	1	0	66.763	70	3	1	0	85.582	6	3	2	2
48.359	8	2	1	1	66.941	52	0	0	8	86.236	6	2	1	8
48.577	18	2	0	4	67.356	3	3	1	1	87.000	14	3	1	6
48.866	41	0	0	6	69.173	14	3	1	2	88.309	1	3	2	3
50.509	20	2	1	2	69.173	14	2	2	3	88.745	5	4	1	0
51.490	199	1	1	5	69.812	9	1	0	8	89.289	40	4	1	1
52.320	50	1	0	6	70.622	30	2	1	6	89.832	13	1	0	10

7. Apéndice

72-0379		Quality: C	Tb Mn O3											
CAS Number:			Terbium Manganese Oxide											
Molecular Weight: 261.86			Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)											
Volume[CD]: 228.66			Ref: Quezel-Ambrunaz, S., Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 91, 339 (1968)											
Dx: 7.607		Dm:												
Sys: Orthorhombic Lattice: Primitive S.G.: Pbnm [62] Cell Parameters: a 5.297 b 5.831 c 7.403 α β γ														
I/Icor: 6.06														
Rad: CuKα1														
Lambda: 1.54060														
Filter:														
d-sp: calculated														
ICSD #: 015720														
2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
20.601	49	1	0	1	58.889	6	2	3	0	75.252	9	2	1	5
22.661	172	1	1	0	59.074	61	0	2	4	75.480	31	2	4	1
24.023	121	0	0	2	60.144	151	3	1	2	75.720	25	0	4	3
25.691	291	1	1	1	60.243	90	2	2	3	76.233	7	3	1	4
30.640	245	0	2	0	60.243	90	2	3	1	77.264	7	0	0	6
32.993	174	0	2	1	61.030	80	2	0	4	77.373	9	3	3	2
33.260	999*	1	1	2	61.332	18	3	2	0	78.360	1	4	1	2
33.817	248	2	0	0	61.860	2	1	2	4	79.295	15	2	4	2
35.106	2	1	2	0	62.737	5	3	2	1	79.417	11	4	2	0
37.209	1	1	2	1	63.340	80	2	1	4	80.199	3	2	3	4
37.209	1	2	1	0	63.340	80	1	3	3	80.676	11	4	2	1
39.262	101	2	1	1	64.528	6	2	3	2	81.381	21	2	2	5
39.262	101	0	2	2	64.884	10	3	0	3	81.763	42	1	1	6
40.286	2	1	0	3	65.172	31	0	4	1	82.341	6	3	2	4
41.909	90	2	0	2	65.395	18	1	0	5	83.666	18	3	3	3
42.990	34	1	2	2	66.468	4	1	4	0	84.132	26	1	3	5
43.288	80	1	1	3	66.851	8	3	2	2	84.431	14	4	2	2
44.822	12	2	1	2	67.073	8	3	1	3	84.635	13	4	1	3
46.274	149	2	2	0	67.576	10	1	1	5	85.117	13	1	5	0
47.967	132	2	2	1	67.815	5	1	4	1	85.363	9	0	2	6
48.279	91	0	2	3	69.211	7	0	4	2	85.556	25	3	0	5
49.191	119	0	0	4	69.834	52	2	2	4	85.556	25	2	4	3
49.941	11	1	3	0	71.139	17	4	0	0	86.361	17	1	5	1
51.543	174	1	3	1	71.395	13	0	2	5	86.509	5	3	4	0
52.800	4	2	2	2	71.782	1	1	4	2	87.061	4	2	0	6
53.056	19	2	1	3	72.229	1	3	3	0	87.530	5	3	1	5
53.295	11	3	0	1	72.716	3	1	3	4	87.751	3	3	4	1
54.237	7	3	1	0	73.239	4	4	1	0	87.751	3	1	2	6
54.806	22	1	1	4	73.527	30	3	3	1	89.062	1	2	1	6
55.751	22	3	1	1	74.195	2	2	4	0	89.475	4	4	3	0
56.154	42	1	3	2	74.530	15	4	1	1					

7. Apéndice

88-0087		Quality: C		Tb Mn2 O5										
CAS Number:				Terbium Manganese Oxide										
Molecular Weight: 348.80				Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++										
Volume[CD]: 354.04				Ref: Alonso, J.A et al., J. Phys.: Condens. Matter, 9, 8515 (1997)										
Dx: 6.544		Dm:												
Sys: Orthorhombic														
Lattice: Primitive														
S.G.: Pbam (55)														
Cell Parameters:														
a 7.325	b 8.516	c 5.675												
α	β	γ												
I/Icor: 3.51														
Rad: CuK α 1														
Lambda: 1.54060														
Filter:														
d-sp: calculated														
ICSD #: 084353														
2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
15.602	338	0	0	1	51.913	109	2	3	2	68.027	11	0	6	1
15.946	6	1	1	0	51.913	109	3	3	1	68.164	6	1	1	4
20.843	16	0	2	0	52.462	35	4	0	1	69.201	14	2	5	2
22.381	20	1	1	1	52.921	7	0	2	3	69.201	14	3	5	1
24.155	105	1	2	0	53.784	98	0	4	2	69.421	10	1	6	1
24.282	118	2	0	0	53.977	54	3	2	2	69.421	10	4	3	2
26.141	137	0	2	1	54.493	155	1	2	3	69.665	3	4	4	1
26.469	104	2	1	0	54.493	155	4	2	0	69.831	21	0	2	4
28.885	678	1	2	1	55.339	48	1	5	0	69.831	21	5	2	1
28.992	469	2	0	1	55.339	48	1	4	2	71.212	36	3	3	3
30.871	999*	2	1	1	55.699	139	2	1	3	71.212	36	2	0	4
31.504	141	0	0	2	57.055	17	4	2	1	71.450	22	2	4	3
32.211	71	2	2	0	57.372	9	3	4	0	71.670	9	4	0	3
33.836	385	1	3	0	57.858	16	1	5	1	72.206	9	2	1	4
35.499	258	1	1	2	59.039	7	2	2	3	72.552	1	5	3	0
35.978	7	2	2	1	59.581	145	3	3	2	73.399	5	2	6	1
37.459	39	1	3	1	59.845	80	2	4	2	74.715	8	0	6	2
38.079	137	0	2	2	59.845	80	3	4	1	74.715	8	5	3	1
38.317	51	3	1	0	60.083	123	4	3	0	75.136	6	2	2	4
40.170	90	2	3	0	60.083	123	4	0	2	75.579	11	4	2	3
40.170	90	2	0	2	61.159	21	4	1	2	75.845	10	3	5	2
41.602	264	2	1	2	62.246	80	2	5	1	76.050	45	1	6	2
41.602	264	3	1	1	62.481	43	4	3	1	76.050	45	1	3	4
42.419	1	0	4	0	63.067	12	3	1	3	76.277	30	1	5	3
42.650	2	3	2	0	64.323	3	4	2	2	76.277	30	4	5	0
44.265	98	1	4	0	64.323	3	2	3	3	76.453	22	5	2	2
45.681	186	2	2	2	64.487	13	5	1	0	77.762	4	3	6	0
45.681	186	3	2	1	65.072	45	1	5	2	78.021	13	3	4	3
46.902	143	1	3	2	65.768	94	0	6	0	78.241	9	6	0	0
47.214	138	1	4	1	65.768	94	0	0	4	78.447	2	4	5	1
48.059	24	0	0	3	66.180	35	3	2	3	78.755	8	3	1	4
49.179	34	3	3	0	66.925	20	3	5	0	79.197	7	6	1	0
49.476	18	2	4	0	66.925	20	3	4	2	79.321	18	5	4	0
49.750	40	4	0	0	67.114	14	1	6	0	79.912	8	2	6	2
50.417	1	3	1	2	67.388	57	1	4	3	79.912	8	2	3	4
50.967	41	1	1	3	67.388	57	4	4	0	80.160	33	2	5	3
50.967	41	4	1	0	67.565	44	5	2	0	80.390	25	4	3	3

7. Apéndice

72-1521	Quality: C	Mn Ga2 O4
CAS Number:		Manganese Gallium Oxide
Molecular Weight: 258.38		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 605.00		Ref: Garcia Casado, P., Rasines, I., Z. Kristallogr., 160, 33 (1982)
Dx: 5.673	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)		
Cell Parameters:		
a 8.457	b	c
α	β	γ
I/lor: 5.46		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 017067		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
18.153	236	1	1	1	52.998	72	4	2	2	73.343	69	5	3	3
29.856	283	2	2	0	56.491	313	5	1	1	74.333	48	6	2	2
35.164	999*	3	1	1	62.023	343	4	4	0	78.248	22	4	4	4
36.782	131	2	2	2	65.206	21	5	3	1	81.147	10	7	1	1
42.730	215	4	0	0	66.249	1	4	4	2	85.931	25	6	4	2
46.781	6	3	3	1	70.342	20	6	2	0	88.786	88	7	3	1

OTRO EXPERIMENTOS

- Síntesis de InMnO₃, por reacción química en estado sólido y por mezcla de líquidos.

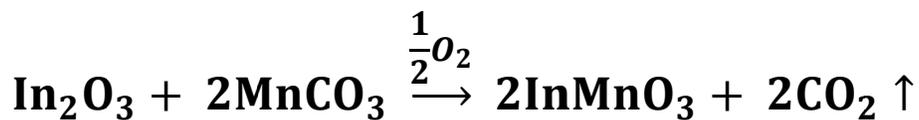


Tabla 7.1. Condiciones de reacción para sintetizar InMnO₃, por el método de reacción química en estado sólido.

Temperatura	Tiempo
800°C	6 horas
1000°C	12 horas
1200°C	6 horas

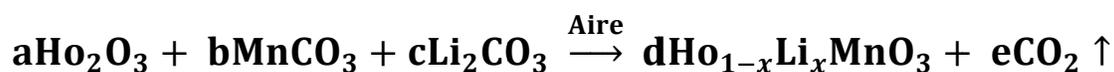
7. Apéndice

Se obtuvieron resultados infructuosos, no se obtuvo el compuesto esperado InMnO_3 .

NOTA: Se recomienda buscar otro método de síntesis para la obtención de este óxido complejo de manganeso.

➤ **Síntesis de las manganitas $\text{Ho}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$**

Ecuación general de reacción propuesta para $\text{Ho}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$; $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$.



No se obtuvieron ninguna de las disoluciones sólidas propuestas en las ecuaciones de reacción, por el método cerámico aquí utilizado. Esto se verificó por Difracción de Rayos X.

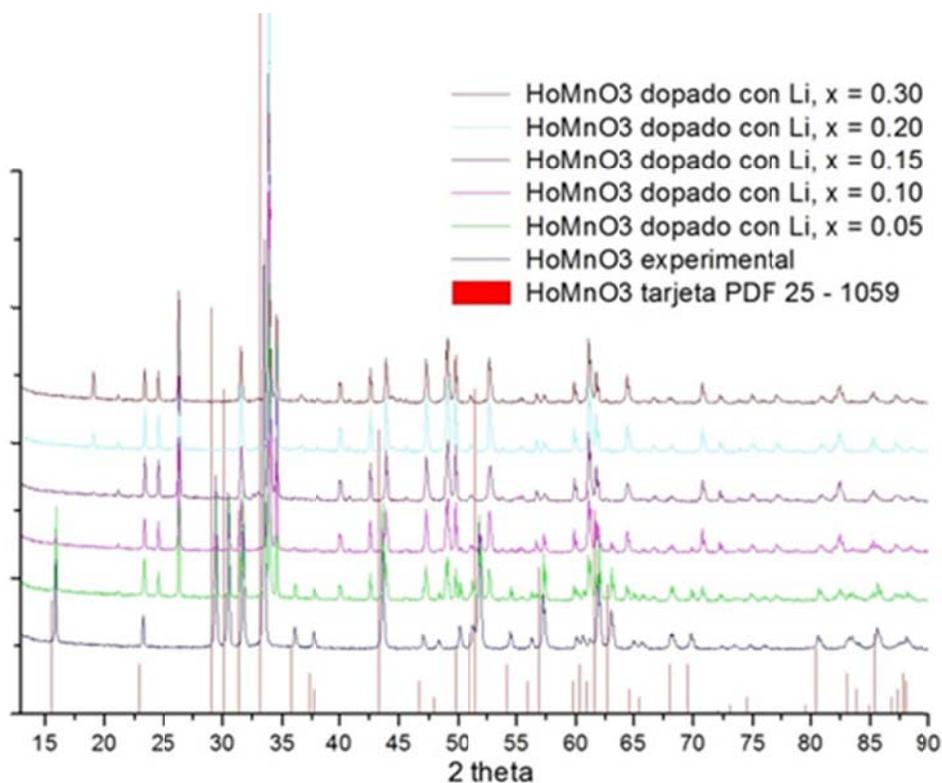


Figura 7.1. Difractogramas de la manganita HoMnO_3 dopada con litio, obtenida por reacción en estado sólido.

7. Apéndice

Perspectivas. Ensayar otros métodos de síntesis tales como coprecipitación, combustión microondas, etc.

➤ **Presupuesto para la síntesis de un óxido complejo de manganeso.**
Presupuesto de la síntesis de HoMnO_3 a lo largo de un semestre.

Reactivos	\$ 12,000.00
DRX	\$ 2,000.00
MEB	\$ 4,000.00
RPE	\$ 7,000.00
Equipo de laboratorio	\$ 5,000.00
Asesoría	\$ 17,000.00
Servicios (agua, luz, etc.)	\$ 6,000.00
Total	\$ 53,000.00

Costos de reactivos:

Reactivo	Cantidad	Costo
MnCO_3	250 g	\$ 844.00
Ho_2O_3	1 g	\$ 937.00
Sc_2O_3	500 mg	\$ 1022.00
Y_2O_3	10 g	\$ 1149.00
Ga_2O_3	10 g	\$ 1785.00