



---

---

**Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

**“Estudio de la manganita  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$   
obtenida mediante las técnicas de coprecipitación  
química y poliol”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA

**MARIBEL SANTIAGO TEODORO**

DIRECTORES DE TESIS

DRA. LETICIA ESPERANZA HERNÁNDEZ CRUZ

DR. MARCO ANTONIO FLORES GONZÁLEZ



PACHUCA HGO., 2010

---

---

## RESUMEN

En este trabajo se discute la síntesis de la manganita de calcio dopada con europio ( $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ) mediante dos rutas de síntesis, coprecipitación química y poliol. Así también, se presenta la aplicación de un surfactante en la síntesis por coprecipitación y se estudia la influencia que tiene éste en cuanto a la estructura y morfología del material.

Los polvos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) para determinar su pureza y determinar los parámetros de red cristalina usando el método de refinamiento Rietveld. Así también, se utilizaron otras técnicas para la caracterización estructural, morfológica y magnética, como es microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), magnetometría de muestra vibrante y resonancia paramagnética electrónica.

Para el caso de muestras sintetizadas por coprecipitación química, se obtuvo la manganita  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  utilizando alcohol como medio de reacción, el material fue monofásico con estructura tipo perovskita ortorrómbica con grupo espacial pnma. En cuanto a la morfología y tamaño, las partículas tuvieron tendencia esférica menores a  $1\mu\text{m}$ , así también, al utilizar el surfactante TOPO se lograron obtener partículas aciculares de aproximadamente 500 nm en una de sus dimensiones. Por otro lado mediante el método poliol, se obtuvieron partículas de morfología acicular de un tamaño aproximado de 400 nm a  $5\mu\text{m}$ , sin embargo, en este caso la estructura tuvo más de una sola fase.

En cuanto a la caracterización magnética, los resultados por magnetometría de muestra vibrante mostraron que los materiales presentan un comportamiento paramagnético y mediante resonancia paramagnética electrónica se observaron diferencias importantes entre las muestras, indicando que la sustitución de cationes alcalinos divalentes por iones de tierras raras trivalentes, permiten la formación de un estado de valencia mixto del manganeso,  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ .

## ABSTRACT

The current work shows two alternative synthesis routes for manganite  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ , using chemical co-precipitation and polyol. Also the application of a surfactant in the synthesis by coprecipitation is shown, in order to study their influence on the microstructure and structure of the material.

Powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) to determine their purity and lattice parameters using the Rietveld refinement method. So other techniques were carried out for structural, morphological and magnetic characterization, such as scanning electron microscopy (SEM), spectroscopy Fourier transform infrared (FTIR), vibrating sample magnetometer and electron paramagnetic resonance.

$\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  manganite was synthesized by chemical coprecipitation using alcohol as reaction medium, the material was single phase with orthorhombic perovskite structure with space group *pnma*. Spherical particles were obtained with size smaller than 1 micron while using the TOPO surfactant acicular particles were achieved approximately 500 nm in one dimension. On the other hand by the polyol method were obtained acicular morphology of particles with a size ranging from 400 nm to 5  $\mu\text{m}$ , however, in this case the structure had more than one phase.

Magnetic characterization by vibrating sample magnetometer showed that the materials exhibit paramagnetic behavior and electronic paramagnetic resonance, there were significant differences between samples, indicating that the substitution of divalent alkaline cations by trivalent rare earth ions allow the formation of a mixed valence state of manganese,  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$ .

*Esta tesis la dedico a mis papás, mi gran motor en la vida.*

*Con todo mi cariño.*

## *Agradecimientos*

*A Dios, gracias por estar conmigo siempre en cada proyecto que he emprendido en mi vida, gracias por acompañarme en mi camino.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) porque sin su apoyo financiero no hubiera podido realizar mis estudios de doctorado. Agradezco que existan este tipo de instituciones encaminadas a la investigación científica, porque gracias a ello, conocí y aprendí nuevas cosas sobre el estudio de los materiales, los cuales han sido para mí una de las más hermosas experiencias y aprendizajes en mi vida.*

*A FOMIX HGO 129910, por los recursos otorgados para la realización de este trabajo.*

*A mis directores de tesis, Dra. Leticia Hernández Cruz y Dr. Marco Antonio Flores González por su gran paciencia y la enorme confianza que me tuvieron para la realización de este proyecto. Les agradezco la libertad con que pude trabajar, el apoyo brindado, y por todas las enseñanzas durante mi doctorado. Mil gracias!*

*También agradezco al Dr. Marco Antonio Flores por apoyarme en la parte experimental, por haberme permitido trabajar en el laboratorio de las instalaciones de la Universidad Politécnica de Pachuca (UPP). Asimismo, agradezco sus grandes aportaciones y su ayuda para la realización de esta tesis.*

*A la Dra. Ma. Herlinda Montiel Sánchez del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, por sus grandes aportaciones en la parte de caracterización magnética, ya que sin su apoyo no hubiera sido posible realizar esta importante sección de resultados. Así también, le agradezco cada uno de los comentarios y observaciones a mi trabajo de tesis, ya que ello contribuyó a mejorarlo.*

*Al Dr. Guillermo Alvarez Lucio de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, por el apoyo en las mediciones magnéticas por absorción de microondas.*

*Al Dr. Facundo Ruíz de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por haberme permitido realizar mi estancia de investigación en las instalaciones de la Facultad de Ciencias de la UASLP, ya que con ello pude realizar parte de la caracterización estructural mediante difracción de rayos X. Además, gracias a esta estancia tuve la fortuna de conocer a grandes amigos como Iván, Memo, Fanny y Azdrubal por lo que mi estancia en San Luis Potosí fue enriquecedora en todos los aspectos. ¡Gracias!*

*Agradezco a todos mis amigos y compañeros que contribuyeron de alguna manera en mi formación e hicieron que el doctorado fuera fructífero y agradable.*

*A la Dra. Maricela Villanueva de la UPP por el apoyo brindado durante mi estancia en el laboratorio, por las sugerencias e ideas en la parte experimental.*

*Al Dr. Felipe Legorreta, le agradezco porque en su momento me brindó su apoyo y me dio ánimos para no bajar la guardia y continuar echándole ganas a mi proyecto de tesis.*

*A mis profesores del doctorado, ya que gracias a ellos aprendí muchas cosas nuevas, por su apoyo y motivación por el área de materiales y es por ello que hoy en día sé que elegir el doctorado en materiales fue una de mis mejores decisiones en mi vida.*

*A mis papás, mis dos grandes tesoros en este mundo, mi máxima inspiración en esta vida, gracias por haberme dado la vida, por haberme formado con sus principios y valores y sobre todo haberme hecho una mujer que no se da por vencido fácilmente, y que siempre lucha por sus objetivos. Gracias porque siempre, aunque lejos han estado conmigo. ¡Gracias los quiero mucho!*

*A Mis hermanos y hermanas, gracias por estar ahí siempre, por saber que puedo contar con ustedes, por estar siempre cada uno a su manera respaldándome para alcanzar mis metas. ¡Gracias los quiero mucho!*

*No podría dejar de agradecerte a ti Juan Luis, que eres una de las personas más importantes en mi vida, que has estado conmigo toda esta etapa de mi doctorado, en la cual hemos compartido tantas cosas. Gracias por la confianza que me has tenido y por todo el apoyo que me has brindado para lograr este objetivo. Gracias, ¡te amo!*

*A todas esas personas que han participado directa e indirectamente en mi formación y en la realización de este trabajo.*

*¡Gracias!*

# ÍNDICE

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
DEDICATORIA.....	3
AGRADECIMIENTOS.....	4
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABLAS.....	14
1. INTRODUCCIÓN.....	15
2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.....	19
2.1. Estructura tipo perovskita .....	19
2.2. Generalidades de las manganitas .....	20
2.2.1. Estructura cristalina.....	20
2.2.2. Estructura electrónica.....	24
2.2.3. Interacciones magnéticas. ....	25
2.2.3.1. Interacción de doble intercambio.....	25
2.2.3.2. Orden de carga.....	26
2.2.4. El fenómeno de la magnetorresistencia. ....	27
2.3. Métodos de síntesis para la preparación de manganitas.....	29
2.3.1. Reacción en estado sólido.....	29
2.3.2. Sol-gel.....	30
2.3.3. Hidrotérmico.....	32
2.3.4. Combustión.....	32
2.3.5. Mecanosíntesis.....	34
2.3.6. Coprecipitación.....	35
2.3.7. Poliol.....	36
3. ANTECEDENTES.....	38
3.1. Historia de las manganitas.....	38
3.2. Estudios relevantes de manganitas tipo perovskita dopados con tierras raras.....	40
3.2.1. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .....	40
3.2.2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .....	42
3.2.3. $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ .....	44
3.2.4. $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln= Sm, Th, Pr, Nd).....	45
3.2.5. $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_3$ .....	48
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	53
4.1. Reactivos utilizados para la síntesis.....	53
4.2. Síntesis.....	54
4.2.1. Síntesis vía coprecipitación química.....	54

4.2.2. Síntesis vía poliol.....	55
4.3. Variables iniciales de síntesis.....	58
4.4. Caracterización.....	59
4.4.1. Analizador de Tamaño de Partícula (ATP).....	60
4.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	61
4.4.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	62
4.4.4. Análisis térmico.....	64
4.4.4.1. Análisis Termogravimétrico (ATG).....	64
4.4.5. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared).....	65
4.4.6. Magnetómetro de Muestra Vibrante (MMV).....	66
4.4.7. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).....	67
5. RESULTADOS.....	71
5.1. Síntesis por coprecipitación química.....	71
5.1.1. Resultados de la síntesis de $\text{CaMnO}_3$ .....	71
5.1.2. Síntesis de $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ .....	82
5.1.2.1. Resultados de la síntesis de $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ .....	82
5.1.2.1.1. Síntesis con NaOH.....	82
5.1.2.1.2. Síntesis con $\text{NH}_4\text{OH}$ .....	86
5.1.2.2. Resultados de la síntesis de $\text{Eu}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ .....	89
5.1.2.2.1. Parámetros de celda obtenidos mediante el programa MAUD.....	91
5.1.2.2.2. Volumen de la celda unitaria.....	91
5.1.2.3. Resultados de la síntesis por coprecipitación química utilizando diferentes modificadores de superficie (TOPO y DEHPA).....	93
5.2. Síntesis por el método poliol.....	99
5.2.1. Resultados de la síntesis de $\text{CaMnO}_3$ obtenida por el método poliol.....	99
5.2.2. Resultados de la síntesis de $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ obtenida por poliol.....	102
5.2.2.1. Resultados de la síntesis de la manganita $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ por el método poliol agregando HCl durante la reacción.....	105
5.3. Caracterización magnética.....	110
5.3.1. Resultados obtenidos por Magnetometría de Muestra Vibrante.....	110
5.3.2. Resultados obtenidos por Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.....	114
CONCLUSIONES.....	120
BIBLIOGRAFÍA.....	122



## Lista de Figuras

Figura		Página
2.1	Estructura de la manganita tipo perovskita cúbica ideal.	20
2.2	Estructura electrónica. La última capa ocupada de los iones de manganeso es la 3d. Los cinco orbitales se separan en los $e_g$ (dos orbitales degenerados, $d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$ ) y $t_{2g}$ (tres niveles degenerados, $d_{xy}$ , $d_{yz}$ y $d_{zx}$ ) debido a la simetría cúbica del cristal. Esta separación se ha estimado en 1 eV.	24
2.3	Diagrama esquemático del mecanismo del doble intercambio. Un electrón se transfiere de un Mn al O a la vez que un electrón del O se transfiere al otro Mn.	26
2.4.	Orden de espines, carga y orbital de una manganita $x=1/2$ . Se observa el orden del orbital $e_g$ de los $Mn^{3+}$ .	27
2.5.	Esquema general del proceso Sol-gel.	31
2.6.	Reacción por combustión basada en una reacción química exotérmica. Es característica de esta reacción la formación de una llama, que es la masa gaseosa incandescente que emite luz y calor, que está en contacto con la sustancia combustible.	33
2.7.	Esquema de un molino de bolas. Su principal característica es que permite pulverizar material más fino que otros tipos de molino. Esto es debido a que las bolas presentan más superficie de contacto con el material permitiendo alcanzar con mayor facilidad partículas más finas.	34
2.8.	Esquema del proceso de formación de partículas durante la coprecipitación.	35
2.9	Esquema de las diferentes etapas del proceso de reacción en la síntesis polirol.	37
4.1.	Dispositivo general de síntesis de la manganita por el método de coprecipitación química.	55

4.2.	Dispositivo experimental para la síntesis de la manganita por el método poliol.	56
4.3.	Diagrama de flujo del desarrollo experimental general de la síntesis de la manganita $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ por los métodos de coprecipitación química y poliol.	57
4.4.	Analizador de tamaño de partículas Beckman Coulter LS 13320.	60
4.5.	Microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSH 6300.	62
4.6.	Difractómetro de rayos X, marca GBC con radiación $\text{CuK}\alpha$ .	64
4.7.	Magnetómetro de muestra vibrante modelo 9600.	67
4.8.	Diagrama de niveles de energía para un sistema spin ( $s=1/2$ ).	69
4.9.	Ejemplo de un espectro de EPR típico. En este caso corresponde al espectro de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ en banda X (9.4 GHz) a 300K.	70
5.1.	Morfología de las partículas obtenidas por el método de coprecipitación química en medio acuoso, tratadas a 700 °C-se observan aglomerados de 2-10 $\mu\text{m}$ .	72
5.2.	Modelo (A) - formación del aglomerado del hidróxido sintetizado en medio acuoso.	74
5.3.	Gráfico de tamaño de partículas para $\text{CaMnO}_3$ sintetizado en medio acuoso.	75
5.4.	Difractograma de los polvos obtenidos por el método de coprecipitación química en medio acuoso – observación de tres fases presentes.	76
5.5.	Morfología de las partículas obtenidas por coprecipitación química utilizando etanol como medio de reacción - se observan partículas homogéneas con tamaños aproximados de 1 a 3 $\mu\text{m}$ y con poca aglomeración entre ellas.	77
5.6.	Modelo (B) - Formación del aglomerado del hidróxido sintetizado en alcohol.	78
5.7.	Gráfico de tamaño de partículas para $\text{CaMnO}_3$ sintetizado en etanol. Diámetro de partícula vs. volumen (%).	79
5.8.	Difractograma de los polvos obtenidos por el método de	

	coprecipitación química utilizando etanol como medio de reacción – se observa al compuesto $\text{CaMnO}_3$ como fase principal.	80
5.9.	Comparación de la manganita de calcio experimental con la reportada. El compuesto corresponde a la manganita de calcio de estructura ortorrómbica y grupo espacial $\text{pnma}$ (ICSD#50997).	81
5.10.	Micrografía de los polvos obtenidos por coprecipitación química a una temperatura de síntesis de $60\text{ }^\circ\text{C}$ y tratados térmicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ – se observan partículas con tendencia esférica en forma de aglomerados, con un rango en tamaño de 1 a $10\text{ }\mu\text{m}$ .	83
5.11.	Espectro obtenido por FTIR de la manganita $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ obtenida por coprecipitación utilizando $\text{NaOH}$ en la síntesis y tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ .	84
5.12.	Difractograma de los polvos obtenidos por el método de coprecipitación y tratado térmicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ – se observa la presencia únicamente de la fase correspondiente a $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ .	85
5.13.	Curvas de TGA, precursores de a) $\text{CaMnO}_3$ y b) $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ .	86
5.14.	Micrografía de la manganita $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ obtenida por coprecipitación química utilizando $\text{NH}_4\text{OH}$ como agente precipitante - se observan aglomerados constituidos de partículas muy finas menores a $1\text{ }\mu\text{m}$ , aproximadamente de $100\text{ nm}$ .	87
5.15.	Espectro obtenido por FTIR de la manganita $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ obtenida por coprecipitación utilizando $\text{NH}_4\text{OH}$ durante la síntesis y tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ .	88
5.16.	Difractograma de los polvos obtenidos por coprecipitación química utilizando hidróxido de amonio como agente precipitante-se observan dos fases principales, $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ y $\text{CaCO}_3$ .	89

- 5.17. Difractograma del compuesto  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.30$ ) obtenido por coprecipitación química. 90
- 5.18. Evolución del parámetro de red en función de Eu, para el compuesto  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05$  y  $0.30$ ). 92
- 5.19. Micrografía de la manganita  $\text{Eu}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  – observándose aglomerados con partículas menores a  $1\mu\text{m}$ . 93
- 5.20. Micrografía de la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  obtenida por coprecipitación, utilizando TOPO como surfactante - se observan partículas con morfología acicular con tamaño en una de sus dimensiones de aproximadamente  $500\text{ nm}$  con longitud de varios micrómetros. 95
- 5.21. Difractograma de los polvos obtenidos por el método de coprecipitación, utilizando TOPO como surfactante y tratado térmicamente a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  – se observan cinco picos característicos de la manganita, posicionados en  $24.22, 34.2, 41.56, 48.98, 54.76, 61.16, 71.64$  y  $81.44$  de  $2\theta$ . 96
- 5.22. Micrografía de los polvos obtenidos por coprecipitación utilizando DEHPA como surfactante - la morfología fue amorfa e irregular, observándose la formación de aglomerados de un tamaño de entre  $2$  y  $8$  micrómetros. 97
- 5.23. Difractograma obtenido de los polvos sintetizados por coprecipitación, utilizando DEHPA como surfactante y tratado térmicamente a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Se muestran tres compuestos, la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  y dos óxidos de manganeso como fases secundarias, el  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . 98
- 5.24. Morfología de las partículas del compuesto  $\text{CaMnO}_3$  sintetizado por el método poliol sin aplicarle tratamiento térmico. Se puede notar que el producto está formado por ligeras aglomeraciones de entre  $2$  y  $5\mu\text{m}$ , los cuales a su vez están formados de entidades esféricas con un tamaño aproximado de  $400\text{ nm}$ . 100
- 5.25. Micrografía del compuesto  $\text{CaMnO}_3$  sintetizados por poliol,

	tratados térmicamente a 700 °C - se observan partículas de aproximadamente 600 nm.	101
5.26.	Difractograma de los polvos sintetizados por el método poliol. Se observan dos fases presentes, $Mn_3O_4$ y $CaO$ .	102
5.27.	Micrografía de la manganita $Eu_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ sintetizada por el método poliol, tratados térmicamente a 700 °C – se observan partículas aglomeradas de forma esférica, con un tamaño de 500 nm a 1 $\mu m$ .	103
5.28.	Difractograma del polvo obtenido por el método poliol, tratado térmicamente a 700 °C – se observan dos fases presentes.	104
5.29.	Morfología de los polvos obtenidos por el método poliol utilizando 1 mL de HCl, sin aplicarle tratamiento térmico – se observan partículas homogéneas de forma acicular con un tamaño de 400 nm a 5 $\mu m$ .	106
5.30.	Morfología de los polvos obtenidos por poliol con 1 mL de HCl, tratado a 700 °C – se observa un crecimiento similar al obtenido sin tratamiento térmico.	107
5.31.	Espectros FTIR de los polvos obtenidos por el método poliol utilizando HCl, a) 100 °C, b) 700 °C y c) 800 °C.	108
5.32.	Difractograma del polvo obtenido por el método poliol utilizando HCl en la síntesis, tratada a 700 °C – se observan dos fases presentes, $CaMnO_3$ y $Mn_2O_3$ .	109
5.33.	Magnetización (M) <i>vs</i> campo aplicado (H) a temperatura ambiente de $CaMnO_3$ obtenido por coprecipitación química, tratado a 700 °C.	111
5.34.	Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de la manganita de calcio sustituida con europio, obtenida por coprecipitación química, tratada a 700 °C.	112
5.35.	Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de la manganita $Eu_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ obtenida por el método poliol, utilizando HCl en la síntesis.	113

5.36.	Señal de RPE del compuesto $\text{CaMnO}_3$ obtenido por el método de coprecipitación y tratado a 700 °C.	115
5.37.	Señal de RPE de la muestra de $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ obtenida por coprecipitación química, tratado a 700 °C.	116
5.38.	Señal de RPE de la muestra de $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ obtenida por poliol, utilizando HCl en la síntesis, tratada a 700 °C.	117
5.39.	Señales de RPE a 300K y 77K para el compuesto $\text{CaMnO}_3$ obtenido por coprecipitación química.	118
5.40.	Señales de RPE a 300K y 77K para la manganita $\text{Eu}_{0.30}\text{Ca}_{0.70}\text{MnO}_3$ obtenida por coprecipitación química.	119

## Lista de Tablas

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
3.1.	Parámetros de la celda unitaria de $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ ).	49
3.2.	Parámetros de red y estructuras de $\text{EuMnO}_3$ y $\text{Eu}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr).	50
4.1.	Lista de reactivos usados.	53
5.1.	Parámetros de red y volumen de celda de la manganita obtenida por coprecipitación.	91

# 1. INTRODUCCIÓN

La síntesis y el procesamiento de los materiales constituyen un punto esencial para el desarrollo de la tecnología, en donde la obtención de nuevas propiedades y la aplicación de éstos, sólo es posible cuando son sintetizados en las dimensiones, morfología, microestructura, cristalinidad y composición química deseada [1, 2]. Hoy en día existen diversos trabajos de investigación relacionados con la síntesis de materiales en forma masiva, éstos han presentado diversas propiedades aplicables a la industria, sin embargo, muchos de ellos no han sido estudiados cuando éstos están a nivel sub-micrométrico ó nanoestructurado.

Desde los años 50, las manganitas de valencia mixta han atraído mucha atención científica a investigadores, debido a que presentan una rica variedad de fases cristalográficas, magnéticas y electrónicas. El interés por este tipo de compuestos ha crecido principalmente por sus propiedades de magnetorresistencia colosal (MRC), debido a que su resistividad puede ser variada por varias órdenes de magnitud al aplicarles un campo magnético [3-8]. La fórmula de estos óxidos de manganeso es  $A_{1-x}B_xMnO_3$ , en donde A puede ser una tierra rara, B un alcalino divalente y “x” la proporción de los iones A y B. El manganeso en general puede presentar valencia  $3^+$  ó  $4^+$  y su proporción se controla directamente con la variación de x [9, 10].

La MRC existente en estos compuestos fue explicada en primera instancia sobre la base del mecanismo de un doble intercambio de electrones acoplados ferromagnéticamente entre los iones  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ . Sin embargo, posteriormente este fenómeno también le fue atribuido a otros efectos tales como la distorsión Jahn-Teller (JT), que afecta la fuerza de las interacciones electrón-fonón, mismas que al parecer controlan las diversas transiciones de fase tanto estructurales, magnéticas y eléctricas de estos óxidos [11-15]. Estas transiciones pueden ocurrir a diferentes temperaturas, las cuales pueden estar influenciadas por factores como la preparación de la manganita, composición, presión hidrostática, temperatura y la aplicación de un campo magnético externo [16-21]; las cuales han sido discutidas en



términos de inhomogeneidades magnéticas y electrónicas como consecuencia de diversas segregaciones de fase [21-24]. Una de las técnicas que proporciona información importante acerca de estos fenómenos es la técnica de resonancia paramagnética electrónica (RPE) la cual analiza el comportamiento de compuestos paramagnéticos sometidos a un campo magnético externo y a los que se les hace incidir una radiación electromagnética de frecuencia adecuada. La interacción que se produce entre el campo magnético de la radiación y los momentos magnéticos de las especies químicas en presencia del campo magnético externo, da lugar a transiciones entre los diferentes niveles magnéticos de los electrones. Se trata de una técnica espectroscópica muy selectiva, ampliamente utilizada para el estudio de compuestos paramagnéticos (radicales orgánicos, iones de metales de transición, compuestos organometálicos, defectos en sólidos, estados tripletes, biradicales, etc.) [25-27], sin embargo, hasta donde se sabe existe muy poca investigación sobre el efecto que tiene la ruta de síntesis en el comportamiento eléctrico y magnético de las manganitas [28, 29].

La justificación de obtener manganitas del sistema  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  en tamaños sub-micrométricos o nanoestructurados por medio de dos rutas diferentes, es debido a que éste material puede exhibir nuevos fenómenos físicos con respecto a los materiales que se encuentran en estado masivo, es decir, pueden presentarse propiedades magnéticas de interés tecnológico, ya que éstas están intrínsecamente determinadas por sus características estructurales, tales como la cristalinidad y las dimensiones de partícula. Por lo tanto, la capacidad de controlar tales características, va a permitir de alguna manera comprender el comportamiento magnético de dicho sistema. Además, el método de obtención de la manganita es muy importante porque de éste dependen las propiedades finales de los materiales, como los defectos estructurales que a menudo controlan algunas de las propiedades físicas y químicas de los sólidos.

Entre los procesos de obtención de manganitas, se encuentra el método de coprecipitación química y se propone como nueva alternativa al método poliol, debido a que ambos métodos resultan adecuados para poder controlar el crecimiento de partícula durante la síntesis y además, utilizan dispositivos experimentales relativamente sencillos y de bajo costo.

Es por ello que en este trabajo se propone el siguiente **objetivo general**:

Sintetizar la manganita  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ , mediante los métodos de coprecipitación química y poliol y caracterizarla morfológica, estructural y magnéticamente, con la finalidad de conocer el comportamiento que presentan los polvos al ser obtenidos por dos vías de síntesis.

De acuerdo a lo anterior se plantean los siguientes **objetivos específicos**:

1. Estudiar la viabilidad de utilizar los métodos poliol y coprecipitación química para la obtención de la manganita  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ .
2. Caracterizar las manganitas obtenidas mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido, análisis de tamaño de partícula, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo, con la finalidad de estudiar su estructura cristalina, morfología, composición y tamaño de partícula. Así también, llevar a cabo un análisis térmico de las muestras, mediante termogravimetría.
3. Estudiar las propiedades magnéticas de los materiales sintetizados, mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) y resonancia paramagnética electrónica (RPE) para determinar el comportamiento magnético de los polvos sintetizados.

El desarrollo de este trabajo se inicia con la parte de introducción en donde se habla de manera general el tema de estudio y se da a conocer la justificación del trabajo y los objetivos del mismo. En el capítulo 2 se describen las consideraciones teóricas de las manganitas, como es la estructura, generalidades, propiedades físicas y los diferentes métodos existentes para la síntesis de estos materiales. En el capítulo 3, se dan a conocer los antecedentes, mencionando los trabajos más importantes que se han realizado con respecto al estudio de manganitas en general y de tierras raras, así también, se da a conocer la historia de las manganitas desde el descubrimiento de la magnetorresistencia colossal. En el capítulo 4 se describen las técnicas experimentales para las síntesis de la manganita en estudio, obtenidas por los métodos de coprecipitación química y poliol, así también, se mencionan los dispositivos utilizados, las variables y se describen las distintas técnicas de caracterización estructural, morfológica y magnética. En el capítulo 5 se discuten los principales resultados obtenidos al realizar este trabajo. Finalmente se presentan las conclusiones generales.

## 2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

El desarrollo tecnológico ha impulsado a realizar nuevos desafíos con la finalidad de obtener materiales que presenten mejores beneficios debido a sus peculiares características o que permitan la miniaturización de los sistemas existentes, como memorias de tamaño cada vez menores para el almacenamiento y procesamiento de gran cantidad de datos [2]. En este sentido, los óxidos mixtos de manganeso con estructura tipo perovskita han suscitado gran interés. Es por ello que en este capítulo se dan a conocer las generalidades de las manganitas, estructura, y propiedades físicas de estos compuestos.

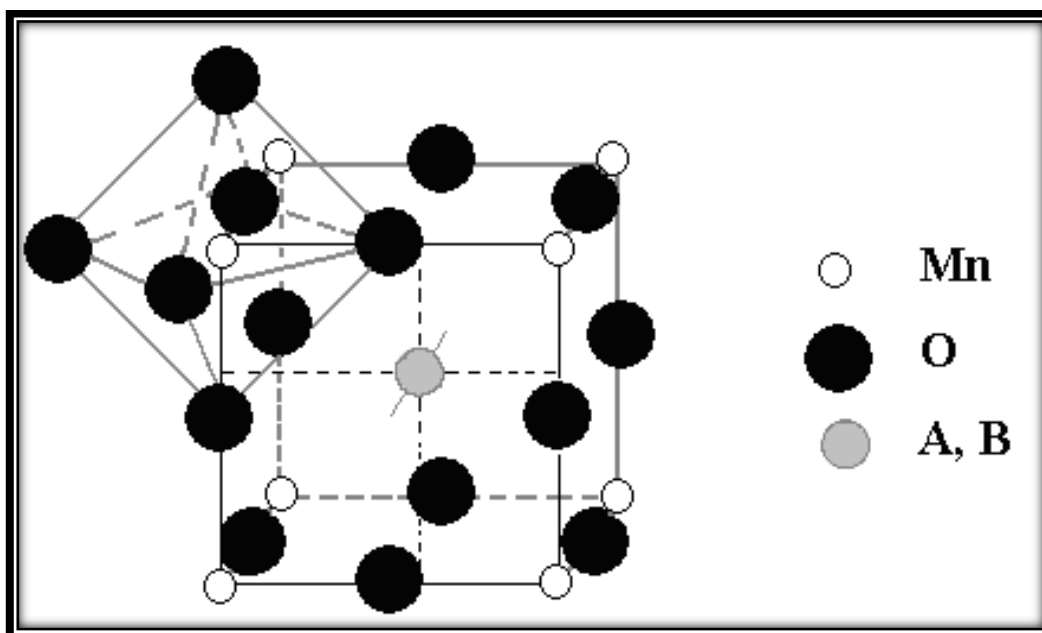
### 2.1. Estructura tipo perovskita

Durante los últimos cincuenta años, se ha venido estudiando compuestos con estructura tipo perovskita, debido a la gran variedad de propiedades estructurales y físicas que ellos pueden generar (eléctricas y magnéticas).

Perovskita, es originalmente el nombre del mineral titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Sin embargo, hoy en día, este término es usado generalmente para óxidos con el mismo arreglo atómico que este mineral. La fórmula general para la estructura tipo perovskita es  $\text{ABX}_3$ , donde A es típicamente una tierra alcalina o catión de tierra rara y B un catión de metal de transición. El anión X es regularmente un oxígeno, pero también pueden existir perovskitas con halógenos, nitrógeno e hidrógeno [30]. Las perovskitas tienen una característica distintiva de los otros óxidos y es la gran variedad de sustituciones que pueden aceptar en su estructura cristalográfica, obteniendo así, materiales con propiedades fisicoquímicas muy diferentes. Existen diferentes tipos de perovskitas, como son la cúbica que es la estructura ideal, ortorrómbica, tetragonal y hexagonal, éstas últimas son modificaciones de la estructura perovskita cúbica con inclinaciones o distorsiones octaédricas debido a interacciones entre cationes o vacancias de oxígeno [31].

## 2.2. Generalidades de las manganitas

Se denominan manganitas a las familias de Perovskitas que contienen manganeso como principal componente. La fórmula de estos compuestos es  $A_{1-x}B_xMnO_3$ , donde A puede ser una tierra rara trivalente y B un alcalino divalente; usualmente  $A=La, Pr, Nd, etc.$ ,  $B=Sr, Ca, Ba, etc.$  y  $0 \leq x \leq 1$  [9, 10], como se muestra en la figura 2.1.



*Figura 2.1. Estructura de la manganita tipo perovskita cúbica ideal.*

### 2.2.1. Estructura cristalina.

La estructura cristalina de estos compuestos, es de tipo perovskita, en donde los manganesos forman una red cúbica. Cada Mn está rodeado de seis oxígenos que forman un octaedro. Por lo que se tiene una red cúbica de octaedros. Los iones A y B están en los huecos entre octaedros. Cuando se modifica el nivel y tipo de dopante, los cationes siguen formando una red cúbica, pero los octaedros de  $O^{2-}$  se distorsionan modificando la estructura.

Algo importante a destacar es que los iones de Mn están unidos por medio de un oxígeno. Entonces, si  $x=0$ , sólo hay  $Mn^{3+}$  en el sistema, por lo tanto, la banda de conducción está llena y el sistema es aislante (además es un antiferromagneto, AF). La interacción antiferromagnética proviene de la interacción de superintercambio entre los espines localizados en los orbitales  $t_{2g}$ . Si, por el contrario,  $x=1$ , sólo hay  $Mn^{4+}$ , la banda de conducción está vacía y también es aislante y antiferromagnético. Para  $x$  intermedio, la banda está parcialmente llena y el sistema es metálico y ferromagnético (FM) [10].

Las manganitas pueden presentar en su estructura cristalina distorsiones debido a factores como:

- Diferencias de los radios más allá de lo óptimo para el arreglo cúbico
- Defectos (vacancias, orden-desorden)
- Variaciones estructurales con la temperatura

En el caso de la perovskita cúbica existe un empaquetamiento compacto perfecto si se cumple la siguiente relación,

$$(r_A + r_O) = \sqrt{2} \cdot (r_B + r_O) \quad (1)$$

Donde  $r_A, r_B$  y  $r_O$  son los radios iónicos correspondientes a los iones A, B y  $O^{2-}$ .

En los casos en que esta relación no se cumpla, aún puede que sea estable la estructura perovskita, pero probablemente dejará de ser cúbica. Por otra parte, un requisito indispensable para que se pueda formar la estructura perovskita es que el catión B pueda soportar una coordinación octaédrica y el catión A una coordinación dodecaédrica [2].

En un óxido, este requisito establece límites inferiores para el radio de los cationes A y B en 0.90 Å y 0.51 Å, respectivamente.

- Si  $r_B < 0.51$ , la distancia B-O no alcanza su valor óptimo en una coordinación octaédrica y se estabiliza una estructura con una coordinación menor.
- Si  $r_A < 0.90$ , este catión no puede acomodar 12 vecinos y aparece una estructura en la que tanto el catión A como el B presentan coordinación 6.

Goldschmidt definió el término factor de tolerancia “t” que expresa la diferencia de la relación de los radios respecto a los correspondientes para la estructura cúbica, este parámetro da una medida de la desviación de la estructura ideal, y la ecuación es la siguiente:

$$t = (r_A + r_O) / (2)^{1/2} (r_B + r_O) \quad (2)$$

- La estructura cúbica ideal presenta un valor de  $t=1$ , aunque la estructura perovskita está presente como tal dentro del intervalo  $0.75 < t < 1$ .
- Un valor del factor de tolerancia menor a 1 produce una compresión de los enlaces B-O, a la vez que los enlaces A-O se estiran. No obstante, la estructura compensa esa tensión a través de un giro cooperativo de los octaedros  $BO_6$ .
- Según el eje de la celda cúbica primitiva alrededor del cual se produce el giro de los octaedros, resulta un determinado grupo espacial de simetría:
  - Si  $0.9 < t < 1$ , el giro se produce alrededor del eje cúbico [111] dando lugar a la aparición de la estructura romboédrica (simetría  $3c$ ) característica del  $LaAlO_3$ .
  - Si  $0.75 < t < 0.9$ , el giro cooperativo tiene lugar alrededor del eje cúbico [110], lo que optimiza las distancias de enlace A-O, reduce el ángulo de enlace B-O-B y produce un alargamiento de la celda unitaria. Esto da lugar a una distorsión ortorrómbica y a la aparición del grupo espacial de simetría  $Pbmm$  o  $Pnm$ , característico del compuesto  $GdFeO_3$ .

- Finalmente, puede darse el caso de  $t > 1$ , donde se estiran los enlaces B-O y comprimen los A-O. Normalmente da como resultado la estabilización de la estructura de simetría hexagonal [32].

En las manganitas es frecuente la persistencia de su estructura cristalina a pesar de que existan vacancias en la ocupación de alguno de sus sitios. En estos compuestos suelen observarse diferencias en las propiedades físicas para muestras de una misma composición sintetizadas por un método distinto. Estas variaciones pueden deberse a la distinta presión parcial de oxígeno en las distintas condiciones térmicas de los tratamientos, por ejemplo una muestra de  $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$  sintetizada en atmósfera oxidante es ferromagnética y cambiando la atmósfera a nitrógeno (atmósfera inerte) o reductora resulta anti ferromagnética. Los defectos asociados a exceso de oxígenos crean vacancias catiónicas en los sitios AB de la estructura [33].

Para la manganita que se está estudiando, se le realizó el cálculo del factor de tolerancia de Goldschmidt, encontrando el valor de 0.90.

Se realizó el cálculo con la fórmula,  $t = (r_{\langle A,A \rangle} + r_O) / (2)^{1/2} (r_B + r_O)$ , donde  $t$ , es el factor de tolerancia,  $r_{\langle A,A \rangle}$ , es el promedio de los radios iónicos de los cationes  $A$  y  $A'$ ,  $r_O$ , es el radio iónico del oxígeno y  $r_B$ , el radio iónico del manganeso. Los valores de los radios iónicos fueron tomados de los datos publicados por Shannon [34].

Europio = 0.947 Å, Calcio = 1.34 Å, Manganeso = 0.5875 Å, Oxígeno = 1.40 Å.

Por lo tanto, sustituyendo los valores de los radios iónicos en la fórmula, el factor de tolerancia de la manganita de calcio dopada con europio es,

$$t = (r_{\langle A,A \rangle} + r_O) / (2)^{1/2} (r_B + r_O)$$

$$t = (1.1435 + 1.40) / (2)^{1/2} (0.5875 + 1.40)$$

$$t = 2.5435 / 2.8107$$

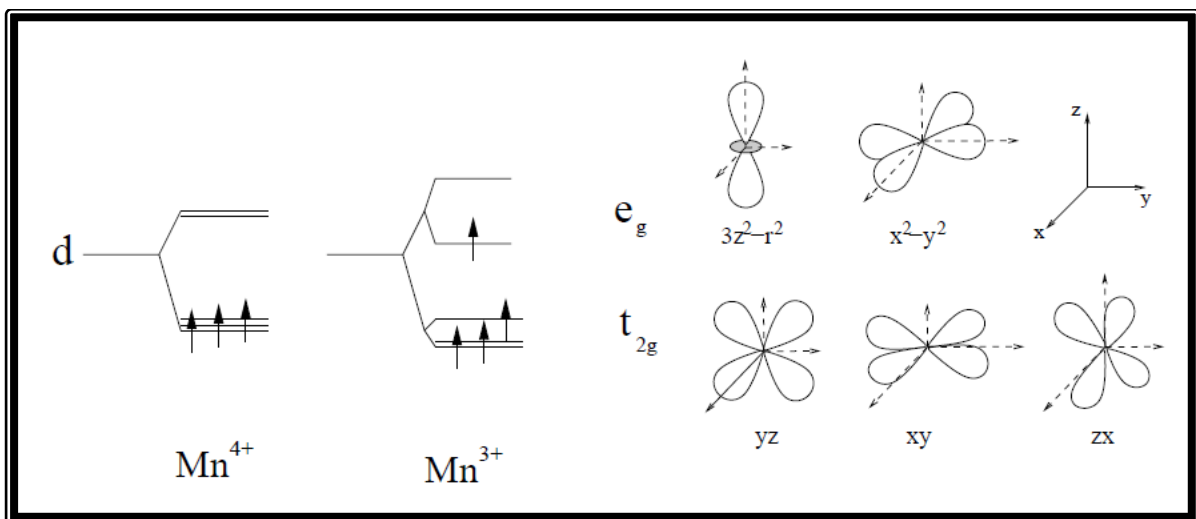
$$t = 0.90$$

Este valor se encuentra dentro de los parámetros establecidos por Goldschmidt, resultando que tendrá una estructura tipo perovskita y muy posiblemente de tipo ortorrómbica.



## 2.2.2. Estructura electrónica.

En las manganitas el oxígeno está en un estado de oxidación  $O^{2-}$  y tiene su última capa  $p$  llena y “x” da la proporción de los iones A y B en el compuesto. La configuración electrónica del manganeso está formada por orbitales  $d$  incompletos =  $[Ar] 3d^5 4s^2$ . La valencia de los átomos es determinada considerando neutralidad de carga. Así el ión  $Mn^{3+}$  tiene cuatro electrones  $d$ . El orbital  $d$  del manganeso es separado en dos bandas:  $t_{2g}$  y  $e_g$ . El primero tiene 3 electrones, mientras que el último está separado energéticamente y está ocupado por  $1e^-$ . Este último electrón juega un rol crucial en la conducción y en las propiedades magnéticas de las manganitas [10, 35]. Ver figura 2.2.



**Figura.2.2.** Estructura electrónica. La última capa ocupada de los iones de manganeso es la  $3d$ . Los cinco orbitales se separan en los  $e_g$  (dos orbitales degenerados,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{3z^2-r^2}$ ) y  $t_{2g}$  (tres niveles degenerados,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$ ) debido a la simetría cúbica del cristal. Ésta separación se ha estimado en 1 eV [36, 37].

Los  $t_{2g}$  tienen menor energía por razones de simetría. El  $Mn^{4+}$  tiene tres electrones en su última capa que se colocan paralelos (regla de Hund) en los niveles  $t_{2g}$ . Éstos electrones están localizados en el ion y sus espines se suman para dar un espín total

$|S|=3/2$ . Los orbitales  $e_g$  son los únicos activos para el transporte (se hibridan con p del oxígeno dando lugar a la banda de conducción) y en el caso del  $Mn^{4+}$  están vacíos. Por otra parte, el  $Mn^{3+}$  tiene un electrón extra que se coloca en un orbital  $e_g$  con el espín paralelo al de los  $t_{2g}$  ( $|S|=2$ ). “x” es, por lo tanto, la densidad de huecos en la banda de conducción. Los orbitales  $e_g$  del  $Mn^{3+}$  rompen su degeneración debido al teorema de Jahn-Teller que dice que un estado fundamental degenerado se deforma de manera espontánea para disminuir su simetría a no ser que la degeneración sea sólo de espín [35].

### **2.2.3. Interacciones magnéticas.**

Las manganitas suelen ser importantes no sólo por las posibles aplicaciones tecnológicas, sino también, por ser un sistema en que sobresalen diferentes interacciones que compiten de igual a igual, dando lugar a diagramas de fase muy complejos. A continuación se dan a conocer las interacciones magnéticas que originan las diferentes propiedades de las manganitas.

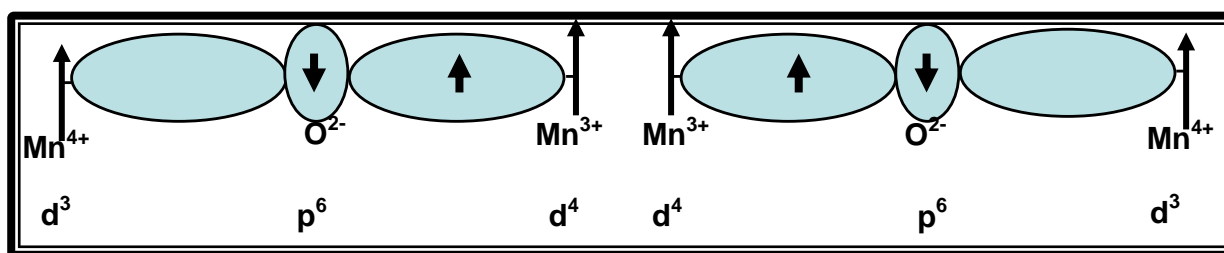
#### **2.2.3.1. Interacción de doble intercambio.**

Desde hace más de medio siglo se conoce la correlación entre ferromagnetismo y conductividad eléctrica en las manganitas, en las que están presentes Mn(III) y Mn(IV), la explicación cualitativa de este fenómeno fue dada por Zener [38] y fue llamado doble intercambio. El proceso de conducción se produce por medio del orbital  $p$  completo del O.

Un electrón se transfiere de un Mn al O a la vez que un electrón del O se transfiere al otro Mn. El nombre de doble intercambio se debe a la necesidad de dos procesos simultáneos. Este mecanismo de doble intercambio es sensible a modificaciones estructurales pues depende básicamente del ángulo que forman las uniones Mn-O-

Mn, en consecuencia el radio de los cationes que ocupan el sitio A:B de la perovskita y la dispersión de los mismos se transforman en variables fundamentales.

Un ejemplo de este tipo es el  $\text{LaMnO}_3$ , el cual es un aislante y su transición a un estado metálico es inducida mediante dopaje del sitio B. Si, por ejemplo, se introduce un metal bivalente ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) en el sitio del  $\text{La}^{3+}$ , se induce un cambio de la valencia de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ , en el cual el ion  $\text{Mn}^{3+}$  pierde el electrón  $e_g$  que puede ser descrita como la creación de un hueco. La coexistencia de  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , hace que el electrón  $e_2$  se acople entre los átomos y pueda moverse a través del enlace Mn-O-Mn, en un mecanismo conocido como doble intercambio (figura 2.3).

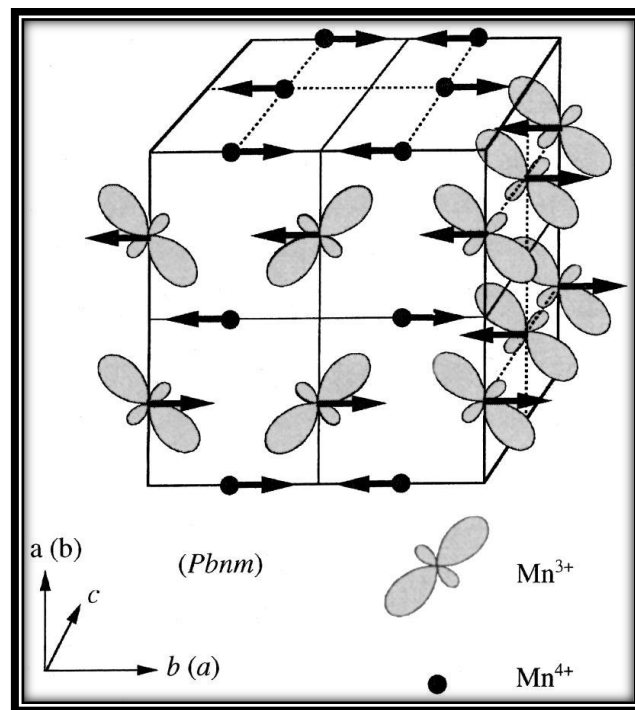


**Figura 2.3.** Diagrama esquemático del mecanismo del doble intercambio. Un electrón se transfiere de un Mn al O a la vez que un electrón del O se transfiere al otro Mn [39].

### 2.2.3.2. Orden de carga.

El orden de carga (CO) se establece cuando se localizan electrones debido a que iones con distinta carga ocupan sitios específicos y ordenados en la celda cristalina, en las manganitas aparece un CO cuando los Mn(III) y (IV) se disponen en una red periódica. El efecto Jahn-Teller del Mn (III) y la diferencia de radio iónico de los iones que ocupan el sitio A de la perovskita favorecen la aparición de este ordenamiento, generalmente se da para composiciones  $(A_{0.5} A'_{0.5})$  o  $(A_{2/3} A'_{1/3})$ . En la figura 2.4 se representan los casos de orden de carga y orden del orbital para el caso  $(A_{0.5} A'_{0.5})$  [40].

Estos materiales tienen un comportamiento aislante ya que los electrones están localizados, este orden puede romperse si se les somete a la interacción con un campo magnético fuerte. Esto origina un cambio importante en las propiedades del material, es decir, se transforma en un material ferromagnético conductor. El valor del campo magnético mínimo necesario para romper el orden de carga depende de la estructura cristalina del material que es una consecuencia de su composición química [2].



**Figura 2.4.** Orden de espines, carga y orbital de una manganita  $x = 1/2$ . Se observa el orden del orbital  $e_g$  de los  $Mn^{3+}$  [40].

#### 2.2.4. El fenómeno de la magnetorresistencia.

La Magnetorresistencia (MR) es el cambio en la resistencia eléctrica de un material conductor cuando éste se encuentra en presencia de un campo magnético externo, generalmente definida por la siguiente ecuación,

$$MR = [\Delta\rho / \rho(0)] = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0) \quad (3)$$

Donde  $\rho(H)$  y  $\rho(0)$  son las resistencias a una temperatura dada y campos magnéticos cero, respectivamente.

La magnetorresistencia puede ser negativa o positiva dependiendo del aumento o disminución de la resistividad.

En materiales conductores magnéticos, Fe por ejemplo, la polarización de espín de los electrones genera una contribución a la magnetorresistencia. La propiedad de transporte de los metales de transición puede ser expresada como la suma de dos contribuciones de los electrones de conducción con espín hacia arriba ( $\uparrow$ ) y espín hacia abajo ( $\downarrow$ ). La dependencia de la resistencia con el ángulo entre la magnetización y la corriente eléctrica, se conoce con el nombre de magnetorresistencia anisótropa (AMR, por sus siglas en inglés anisotropic magnetoresistance). El desorden de espín a escala atómica incrementa la resistividad de materiales ferromagnéticos. En el caso de multicapas magnéticas la resistencia puede disminuir a menos de la mitad de su valor original cuando se aplica un campo magnético. Este efecto fue conocido con el nombre de magnetorresistencia gigante (MRG), fue descubierto en 1988 en superredes de Fe/Cr.

En 1993, Von Helmont y colaboradores [41] reportaron un gran efecto de magnetorresistencia negativa, de orden  $\Delta R / R(H = 0) < 60\%$  a temperatura ambiente en un campo de 7T, en láser depositado sobre una película delgada de  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Este efecto también fue reportado por McCormack, Jin y colaboradores (1994), concluyendo que la película delgada de  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  exhibió  $\Delta R / R(H = 6T) = 127000\%$  a 77K. Este gran efecto de magnetorresistencia fue referido como “Magnetorresistencia colosal” (MRC) [42, 43]. Desde entonces, estos materiales se han estudiado a fondo y también se han encontrado otros con magnetorresistencia similar, como las dobles perovskitas, los pirocloros de óxido de manganeso o el hexaboruro de europio. Estos materiales no son sólo importantes

por las posibles aplicaciones tecnológicas de la MRC si no que, además, presentan una complejidad tal que suponen un reto, tanto teórico como experimental.

En el caso particular de las manganitas, cuando una fracción de iones  $A^{3+}$  es sustituida por iones  $B^{2+}$  en el  $A_{1-x}B_xMnO_3$  algunos de los iones  $Mn^{3+}$  se convierten en  $Mn^{4+}$ , creando huecos en la banda de conducción y haciendo que el material deje de ser semiconductor y se torne conductor. Sin embargo, tal conducción depende del estado de espín del compuesto y es estimulada por el campo externo y sustentan las afirmaciones hechas sobre el papel fundamental que juegan los espines locales de los manganesos  $Mn^{4+}$  en el origen del fenómeno MRC.

## **2.3. Métodos de síntesis para la preparación de manganitas.**

Las propiedades eléctricas, magnéticas y eléctricas dependen en gran manera de las técnicas de preparación del material, ya que estas propiedades están directamente relacionadas con las rutas de síntesis empleadas. Por ejemplo los defectos estructurales controlan a menudo muchas de las propiedades físicas y químicas de los sólidos, el tipo y concentración de esos defectos pueden estar determinados por las rutas de síntesis empleadas para su elaboración. A continuación se mencionan algunos métodos más utilizados.

### **2.3.1. Reacción en estado sólido.**

Es una reacción en la que al menos interviene un sólido, es decir pueden ser reacciones sólido-sólido, sólido-líquido o sólido-gas. Esta ruta de síntesis comprende las transformaciones de los reactivos de partida en otra fase con la composición final deseada, lo que requiere habitualmente de altas temperaturas y presiones. Se usan como reactivos de partida óxidos o carbonatos de los elementos en proporciones estequiométricas los cuales son sometidos a una molienda en seco o húmedo (con

algún solvente orgánico que se descompone a altas temperaturas sin dejar residuos sólidos) para lograr su homogeneización. En estas condiciones los átomos de las especies reactivas pueden difundirse a través de los materiales sólidos para reaccionar de una manera más efectiva. Las altas temperaturas y presiones empleadas disminuyen el tiempo de reacción de estos procesos y ayudan a que este se produzca completamente asegurando la ausencia de impurezas en el compuesto final [32, 44, 45].

Un inconveniente de este método es la posible formación de fases secundarias por reacción del producto final con algunos de los reactivos que todavía no han reaccionado completamente. Para evitar este problema se realizan sucesivos tratamientos térmicos y moliendas entre cada uno de estos tratamientos, para conseguir una completa homogenización de la mezcla reactiva. Es requerido el uso de materiales que no introduzcan contaminantes durante la molienda, por lo cual el mortero de ágata resulta ser adecuado. El tamaño de grano debe ser tan pequeño como sea posible para facilitar la difusión; en ciertos casos es necesaria la compresión en una pastilla para maximizar el contacto entre granos. Los productos obtenidos por este método son generalmente polvos de muy baja área específica y con tamaño cristalino grande.

### **2.3.2. Sol-gel.**

Uno de los métodos de síntesis más empleados en la preparación de materiales, es el proceso sol-gel especialmente en el caso de óxidos.

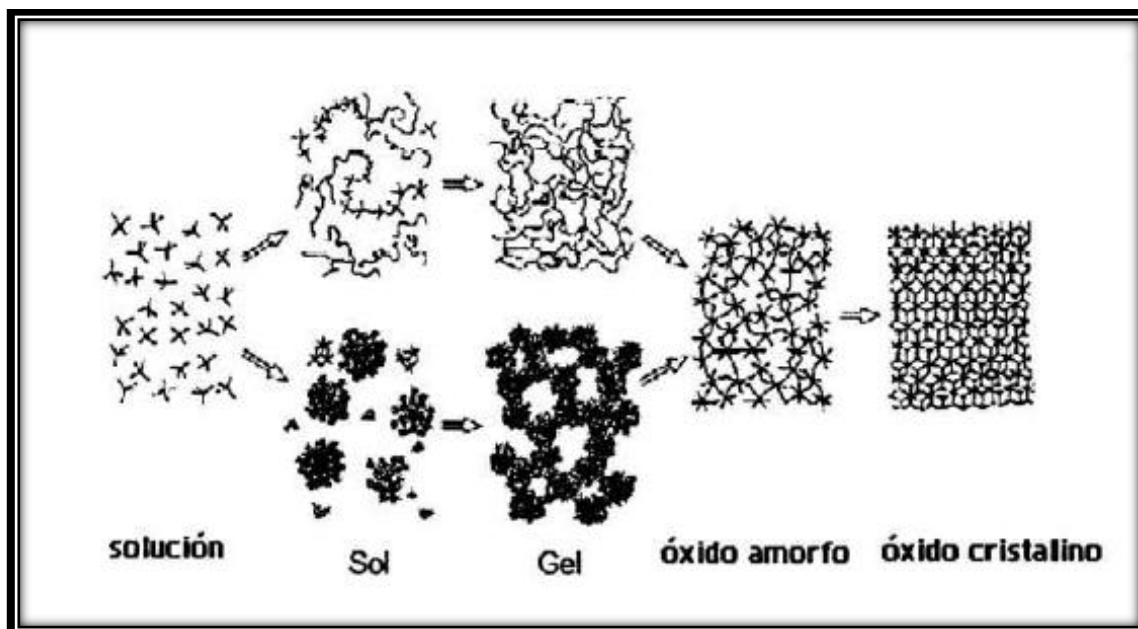
En sol-gel, los precursores se conectan a través de reacciones de hidrólisis y condensación para formar el sol. Dependiendo de las condiciones de la reacción, el sol obtenido puede ser de naturaleza polimérica o particulada (figura 2.5).

Este proceso puede ser llevado a cabo usando como solvente el agua (método acuoso) o alcoholes (método no acuoso). En el método acuoso el reactivo de partida es una sal ( $M_mX_n$ ) que contiene al metal de interés, el cual al ser disuelto en agua, se

dispersa en iones. Por incremento del pH los acuoligandos ( $M-OH_2$ ), productos de la solvatación del metal en agua son convertidos en hidroxoligandos ( $M-OH$  ó  $M-OH-OH$ ) y oxoligandos ( $M=O$  ó  $M-O-M$ ). Precipitados, soles estables o geles, son obtenidos por modificación de la concentración, pH o temperatura de la solución.

El proceso de sol-gel es un método eficiente para la preparación de partículas ultrafinas dispersadas en diferentes matrices y particularmente para producir películas delgadas. A través de este método, se puede obtener un buen control en la morfología de la muestra, la textura, la estructura, y la composición química, monitoreando cuidadosamente los parámetros durante la preparación de las partículas [46-49]. Los materiales obtenidos por el método sol-gel tienen diversos usos en óptica, electrónica, como sensores, catalizadores, etc.

Esta técnica tiene varias ventajas sobre otros procesos de síntesis más tradicionales, por ejemplo consigue una mezcla homogénea de los componentes a escala atómica, reduce en gran medida las temperaturas y tiempos de tratamiento requeridos para formar la fase final (la etapa de nucleación no implica la reconversión de la estructura de los óxidos de partida) y permite un buen control de tamaño de partícula [50].



**Figura 2.5.** Esquema general del proceso Sol-gel.



### **2.3.3. Hidrotérmico.**

El proceso hidrotérmico es un método no convencional para obtener materiales inorgánicos nanocristalinos [51-53]. Este método aprovecha la gran solubilidad en agua de casi todas las sustancias a elevadas temperaturas y presiones, y la subsiguiente cristalización del material disuelto en agua. Como su nombre lo indica, el agua a elevadas temperaturas juega un papel esencial en la transformación del material precursor. Este método funciona para óxidos de metal y algunos semiconductores y cerámicos. El principio del proceso es la disolución, sobresaturación y la cristalización. La temperatura, la presión y el tiempo de reacción son los tres principales parámetros que controlan los procesos de nucleación y crecimiento, así como la calidad cristalina y distribución de tamaño de las nanoestructuras. La temperatura juega un papel importante en la cinética de formación de nanoestructuras, la presión gobierna la solubilidad de los reactantes, el tiempo de reacción es importante en la formación de la fase [54].

En general, éste método de síntesis es llamado solvotermal [51, 52], porque su medio es el agua, pero también pueden ser usados otros solventes, tanto polares como no polares. Éstos solventes presentan algunas ventajas, sin embargo, también tienen desventajas específicas principalmente su toxicidad y problemas de corrosión para los materiales del autoclave.

### **2.3.4. Combustión.**

En 1967, Munir et al. [55] desarrollaron el método de combustión en estado sólido que comenzó a implementarse como método de síntesis alternativo a las vías tradicionales. La síntesis por combustión es un método rápido, fiable y eficaz para obtener polvos cerámicos, metálicos, vidrios y cementos. En este proceso se utiliza como fuente de energía un combustible que pueda oxidarse con los reactivos de síntesis. La elección del combustible es importante debido a que la exotermicidad de

la combustión varía con el combustible, modificando con ello las características de los productos obtenidos. Los combustibles más utilizados son el tetraformato de trazina (TFTA,  $C_4H_{16}N_6O_2$ ), hidrazidas como la hidrazida maleica ( $C_4H_4N_2O_2$ ), y la carbohidrazida ( $CO(N_2H_3)_2$ ), urea ( $CON_2H_4$ ), y el ácido cítrico ( $C_6H_8O_7H_2O$ ). Todos estos compuestos difieren entre sí por su poder reductor y por la cantidad de gases que liberan durante la combustión, siendo éstos dos factores determinantes tanto de las condiciones de reacción, como de la morfología y composición de los productos obtenidos.

La síntesis mediante combustión, consiste en preparar una solución acuosa, a partir de sales metálicas y un combustible apropiado. La disolución se seca e inmediatamente se produce una reacción exotérmica y muy rápida (figura 2.6), obteniendo un polvo seco y por lo general cristalino [56]. Este método, al involucrar gran cantidad de energía en cortos intervalos de tiempo, provoca gradientes térmicos muy elevados y ello puede permitir la obtención de materiales con partículas de tamaño nanométrico. Debido a la velocidad del proceso, la reacción es muy difícil de estudiar, aunque se están desarrollando métodos para su estudio en tiempo real [57].

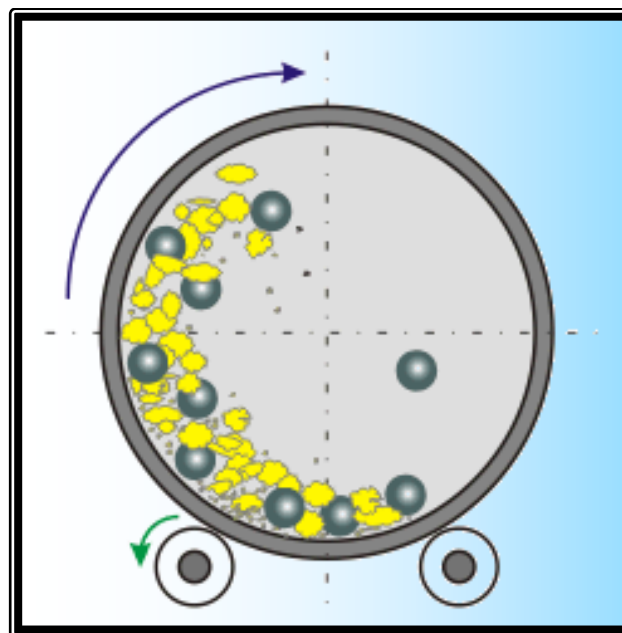


**Figura 2.6.** *Reacción por combustión basada en una reacción química exotérmica. Es característica de esta reacción la formación de una llama, que es la masa gaseosa incandescente que emite luz y calor, que está en contacto con la sustancia combustible.*

### 2.3.5. Mecanosíntesis.

La mecanosíntesis es considerada como una técnica muy útil para el procesamiento y producción de una diversidad de nuevos materiales, tanto metálicos como no metálicos, introducida por primera vez por J. S. Benjamín desde 1970 seguido posteriormente por C. C. Koch (1989) [58].

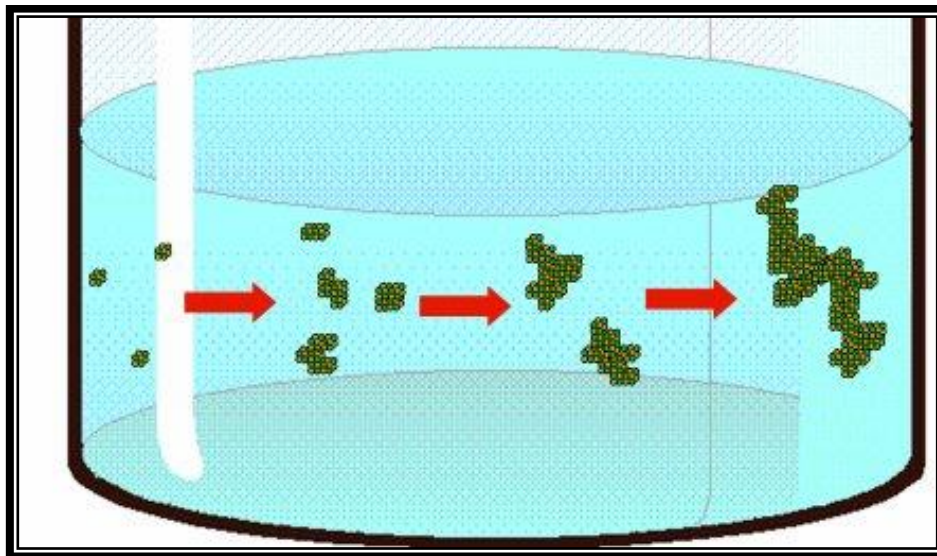
La mecanosíntesis es una técnica de procesamiento de materiales basada fundamentalmente en reacciones sólido-sólido, por medio de la cual una mezcla de polvos es mecánicamente molida y diferentes aleaciones, cerámicos, materiales amorfos, etc., pueden ser sintetizados a temperatura ambiente (ver figura 2.7). Con este método es difícil obtener partículas de orden sub-micrométricos ya que resulta complicado controlar la morfología [59].



**Figura 2.7.** Esquema de un molino de bolas. Su principal característica es que permite pulverizar material más fino que otros tipos de molino. Esto es debido a que las bolas presentan más superficie de contacto con el material permitiendo alcanzar con mayor facilidad partículas más finas.

### 2.3.6. Coprecipitación.

La coprecipitación es una técnica usada extensamente en la preparación de polvos para lograr una composición homogénea, dando como resultado homogeneidad en la microestructura del producto al ser calcinado. Este método consiste primeramente en disolver las sales precursoras, después se adiciona un agente precipitante a la solución, en donde hay un período de inducción antes de que ocurra la nucleación. Este período de inducción puede variar de un proceso extremadamente rápido a un proceso que dure algunos minutos. Después ocurre la nucleación, donde pequeños agregados de partículas se forman y constituyen los “núcleos” de las partículas de mayor tamaño que formarán los cristales, haciendo que las especies que forman a la sustancia que precipita se congreguen a su alrededor. Después de la nucleación, ocurre el crecimiento de los cristales, creciendo los cristales más grandes a costa de los pequeños, que se disuelven (ver figura 2.8).



*Figura 2.8. Esquema del proceso de formación de partículas durante la coprecipitación.*

La coprecipitación es un método fácil, factible y económico para producir polvos ultra finos, homogéneos a temperaturas menores (de 600° a 800° C) [60]. Para aplicaciones comerciales se requiere de reactivos precipitantes que no sean caros y comúnmente disponibles. También el método puede ser adaptable a operaciones continuas. Este método es más eficiente en la preparación de polvos cerámicos que un método convencional como lo es el de reacción en estado sólido. Es un buen procedimiento para la preparación de polvos finos en una composición dada para sistemas multicomponentes, porque lo complicado de los pasos repetitivos de la reacción en estado sólido, son remplazados por el proceso en un solo paso a menor temperatura. La precipitación controlada de las diversas especies catiónicas es esencial, cuidando los diversos cationes para precipitar por separado a las partículas sólidas en diferentes regiones de pH [61].

Se tiene reportado en la literatura, que la coprecipitación a pH altos puede causar la precipitación simultánea de los diversos cationes con una relación del cation teórico específico en una mezcla de solución acuosa [62].

Se han sintetizado compuestos cerámicos por coprecipitación directa, obteniendo resultados de gran importancia al utilizar etanol como reactivo, así como para el lavado. A través de este método se tuvieron cerámicos con microestructura homogénea de alta densificación y distribución de tamaño uniforme [63].

También el método de coprecipitación fue usado para preparar partículas ultrafinas de  $ZnNb_2O_6$  y  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ . La fase  $ZnNb_2O_6$  fue encontrada, formada a 750° C con un tamaño de partícula de 100 nm. También han sido reportadas las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  obtenidos por este proceso [64-66].

### **2.3.7. Poliol.**

Actualmente se tiene conocimiento de un método denominado poliol, el cual está siendo utilizado debido a que mediante éste, es posible obtener nanopartículas o nanoestructuras de forma y tamaño homogéneas. Sin embargo, hasta el momento

sólo se tiene reportado la obtención de nanopartículas metálicas y bimetalicos y algunos óxidos.

El método poliol, se lleva a cabo mediante la reducción de sales en un polialcohol en ebullición, esta síntesis alcohólica, está basada en una precipitación directa a baja temperatura de un sólido dentro de una solución poli-alcohólica en la cual la formación de compuestos de tipo hidróxido se ve limitada [67-69]. Algunas ventajas de este método es que, se obtienen directamente óxidos sin necesidad de tratamiento térmico, la síntesis se lleva a temperaturas relativamente bajas (~200° C) y con ella es posible obtener partículas nanométricas o polvos nanoestructurados con tamaño y morfología controlada.

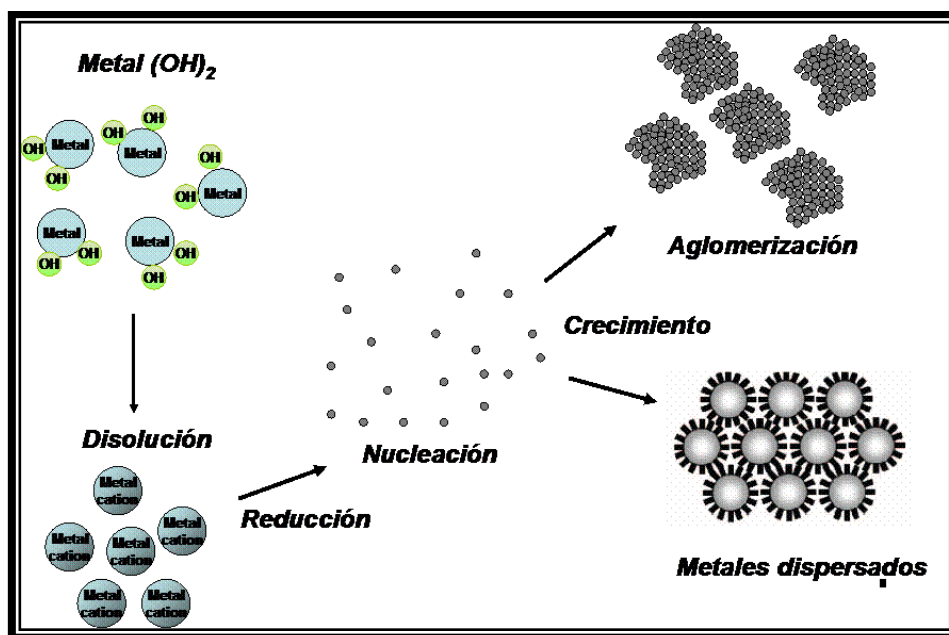


Figura 2.9. Esquema de las diferentes etapas del proceso de reacción en la síntesis poliol.

### 3. ANTECEDENTES

En este capítulo se da una breve reseña bibliográfica de los trabajos realizados en la obtención de manganitas, primeramente se menciona la historia de las manganitas y en segundo lugar los estudios relevantes de manganitas tipo perovskita dopados con tierras raras.

#### 3.1. Historia de las manganitas.

A mediados de la década de los 50' Jonker y Van Santen [70 - 72] describieron la preparación de muestras policristalinas de manganitas de  $(La, Ca)MnO_3$ ,  $(La, Sr)MnO_3$ , y  $(La, Ba)MnO_3$ , reportando ferromagnetismo e irregularidades en la conductividad cerca de la temperatura de Curie, variando el parámetro de red en función del dopaje. Unos años más tarde Volger observó una notable disminución de la resistividad para  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  en estado ferromagnético (FM), con un campo magnético aplicado. Después un importante equipo de investigación comenzó a realizar estudios sobre manganitas a temperaturas bajas, obteniendo mediciones tales como, calor específico, magnetización, resistividad dc y ac, magnetorresistencia, magnetostricción, curvas I-V, constante dieléctrica y efecto Hall [73, 74].

Posteriormente, Wollan y Koehler en 1955 [75], realizaron un estudio extenso en difracción de neutrones para caracterizar y graficar las primeras estructuras magnéticas de  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  en un rango completo de composición (Wollan y Koehler, en 1955 fueron los primeros en usar la técnica de barrido de neutrones para estudiar el magnetismo en materiales). Ellos encontraron, además de la fase FM muchas otras fases anti-ferromagnéticas interesantes que estaban presentes también en la manganita.

Jirak (1979), Poller (1982) y colaboradores [76, 77] estudiaron la estructura y propiedades magnéticas de la manganita  $(\text{Pr}, \text{Ca})\text{MnO}_3$  utilizando la técnica de difracción de rayos x y difracción de neutrones. Ellos observaron una fase de orden de carga, la cual fue totalmente diferente a la fase ferromagnética de las otras manganitas.

Una gran investigación sobre manganitas comenzó durante los años 90 debido a la observación de una magnetorresistencia grande. Kuster y colaboradores (1989) [78] trabajaron con  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  a granel, el cual mostró un gran efecto de magnetorresistencia. Von Helmholtz y col. (1993) [41] trabajaron en películas delgadas de  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ , las cuales mostraron un gran efecto de magnetorresistencia a temperatura ambiente.

Más adelante Chahara y col. (1993) [79] llegaron a conclusiones similares usando películas delgadas de  $\text{La}_{3/4}\text{Ca}_{1/4}\text{MnO}_3$  y Ju y col. (1994) [42] con películas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Ellos observaron valores de MR más grandes que los observados en multicapas creadas artificialmente. Algo definitivo en el campo de las manganitas fue la publicación hecha por Jin y col. (1993) [43] con resultados reales de magnetorresistencia colosal (MRC). Ellos reportaron MR  $((R_H - R_0) \times 100 / R_H)$  cerca de los 1500 % a 200K y superior a 100,000 % a 77K usando películas delgadas de  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Este gran factor afectó a cambios en la resistividad de orden de miles con y sin campo magnético.

De igual forma Xiong y col. (1995) [80] reportaron la proporción de MR por más de 100,000 % usando películas de  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  cerca de 60K con la presencia de un campo magnético de 8T. Estos estudios llevaron a la conclusión de que las manganitas poseían un alto potencial en sistemas de MR.



## 3.2. Estudios relevantes de manganitas tipo perovskita dopados con tierras raras.

En esta sección se resumirán los estudios más relevantes de algunas manganitas tipo perovskita que han sido dopadas con tierras raras, como son lantano, praseodimio, neodimio, cerio, europio, samario, torio, gadolinio, holmio, iterbio, etc.

### 3.2.1. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .

Gao F. y colaboradores estudiaron los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.1-0.5$ ) preparados por reacción en estado sólido a partir de carbonatos y óxidos con un tratamiento térmico a 1100 °C durante 12 horas, con una molienda posterior y un segundo tratamiento térmico a 1150 °C durante 12 horas. La caracterización hecha por difracción de rayos X determinó que todas las muestras fueron ortorrómbicas y que los parámetros de red obtenidos correspondían con los previamente reportados en la literatura. El aumento de la concentración de Ca originó una disminución en los parámetros de red y se observó un aumento en la temperatura de Curie al aproximarse a  $x= 1/3$  [81].

Nagabhushana B. M., y colaboradores [82] sintetizaron el material nanocristalino de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) por el proceso de combustión a baja temperatura, utilizando nitratos metálicos como oxidantes y  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$  (ODH) como combustible a muy baja temperatura (~ 300 °C) comparada con la ruta cerámica convencional. La microestructura y la morfología de las partículas fueron de forma esférica con aglomeración. Así también, concluyeron que la estabilización de la fase cúbica en la manganita de lantano dopada fue debido a la sustitución de  $\text{Ca}^{2+}$  en los sitios de  $\text{La}^{3+}$ , como resultado de un alto contenido de  $\text{Mn}^{4+}$ . El estudio por infrarrojo mostró que ambas manganitas de lantano, la dopada y sin dopar presentaron dos modos vibracionales en 400 y 600  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al modo de flexión ( $\nu_b$ ) y al modo de estiramiento ( $\nu_s$ ) respectivamente del enlace Mn-O-Mn.

Calleja y colaboradores sintetizaron el compuesto de  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  mediante sales solubles y alcohol polivinílico, obteniendo un producto amorfo a 600 °C, posterior a esto se le dio un tratamiento a 900 °C durante 12 horas cristalizando en forma multifásica, transformándose en una estructura tipo perovskita a una temperatura de 1000 °C después de 5 horas [83].

Yuan S. L. y colaboradores (2002) obtuvieron el compuesto  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  por el método sol-gel, siguiendo la síntesis reportada por Hueso L. E. y colaboradores. El material presentó un tamaño de partícula de aproximadamente 100 nm, a medida que se trató la muestra a temperaturas superiores (entre 700 y 1450 durante 8 horas.) se observó un crecimiento del grano modificando fuertemente la conductividad eléctrica y el comportamiento magnetoresistente [84].

El análisis en la microestructura de muestras sintetizadas por reacción en estado sólido (1200 y 1400 °C durante 60 horas en atmósfera oxidante), demostró que los granos crecen por un mecanismo de espiral a lo largo de una dirección favorable hasta 1300 °C y a mayor temperatura aparece una fase amorfa agregada (Zhang Y. B., y colaboradores) [85].

Para estudiar el efecto del borde de grano con respecto al origen de la magnetorresistencia Yuan S.L y colaboradores (2003) [86] hicieron una investigación sistemática de las propiedades de transporte y magnéticas en muestras obtenidas por el método sol-gel para  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  (R. D. Sánchez y colaboradores) con tamaño de grano de aproximadamente 300 nm. Observando que los resultados no difieren de los predecibles a partir de un modelo “*spin-polarized tunneling*”, y propusieron que los spines del Mn se alinean dentro de los granos y se acoplan con los granos vecinos simultáneamente [87].

### 3.2.2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

El compuesto de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  fue sintetizado por el método de combustión a baja temperatura (1000 –1600 °C) por Pingbo X. y colaboradores partiendo de cantidades estequiométricas de nitratos en solución, agregando glicina como combustible (Gly). La solución fue sometida a una fuente de calor, comenzando la combustión después de la sequedad total, el proceso tomó sólo algunos minutos. El tamaño de partícula del producto aumentó a mayor temperatura. Se obtuvieron partículas de 20, 40 y 80 nm con relaciones Gly/  $\text{NO}_3^-$  de 1.1, 1.0 y 0.8 [88].

Para estudiar las interfases en la magnetorresistencia, Balcells Ll. y colaboradores sintetizaron muestras cerámicas del compuesto de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  por el método de reacción en estado sólido, con una molienda y tratamiento térmico posterior en atmósfera oxidante para hacer crecer el grano. Obtuvieron muestras con tamaño promedio de partícula de 15, 20, 25, 30, 40, 75 nm, 0.3 y 10  $\mu\text{m}$ . La temperatura de Curie fue de 352K para todas las muestras. El análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución mostró un orden cristalino hasta en la superficie del grano para partículas de 9 y 25 nm [89].

Lamas D.G. y colaboradores [90] estudiaron el magnetismo y las propiedades de transporte en  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  sintetizado por el método de gel-combustión usando ácido cítrico como combustible y como reactivos  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  y Mn metálico. Las cenizas producidas por la combustión fueron tratadas a 350 °C en atmósfera oxidante durante 1 hora para eliminar los residuos carbonosos y luego fueron calcinadas a 600 °C durante 2 horas. Mediante los datos de difracción obtenidos del polvo observaron un tamaño de partícula de 29 nm. Las medidas de magnetización demostraron la existencia de una capa de 1.4 nm de material desordenado en el borde de grano. Este compuesto es utilizado como cátodo de celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) debido a sus propiedades, existe mucha información en la bibliografía sobre esta aplicación.

Jiang S. P. y colaboradores [91] estudiaron los cambios estructurales inducidos por la polarización del electrodo durante la operación para  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . El material del cátodo fue sintetizado por coprecipitación seguida de un tratamiento térmico a 1000 °C durante 4 horas en atmósfera oxidante. Después de pasar una corriente catódica ( $500 \text{ mA cm}^{-2}$  y 1000 °C durante 3 horas) los aglomerados de tipo plaquitas presentes originalmente se transformaron en aglomerados de partículas esféricas, estas favorecieron a la reacción de reducción del  $\text{O}_2$  debido a la existencia de una mejor difusión.

Sfeir J. y colaboradores [92] utilizaron diferentes vías de síntesis para obtener perovskitas de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , entre ellas: i) spray pirolisis seguido por una molienda en molino de bolas y calcinación a 1450 °C por 2 horas, ii) vía citratos modificada, iii) precipitación de oxalatos, iv) precipitación de carbonatos usando urea. Ellos observaron diferencias estructurales y composicionales dependiendo de la vía de síntesis, por ejemplo los polvos producidos por spray pirolisis presentaron agregados mesoporosos con diámetro de partícula de 500 nm después de la molienda, los obtenidos por la vía precipitación de carbonatos dieron un polvo más fino (100 nm) con composición más homogénea. Las diferencias en microestructura y composición superficial de estos polvos produjeron distinta respuesta como cátodos de SOFC.

Gibbons K. E. y colaboradores [93] sintetizaron el compuesto de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  usando calentamiento por irradiación de microondas. El material presentó simetría ortorrómbica y un grupo espacial  $Pnma$ , los parámetros de celda fueron ajustados por el método Rietveld usando el programa GSAS ( $a=0.54640$  (4),  $b=0.77277$  (6),  $c=0.55285$  (4) nm). También observaron que la magnetorresistencia colosal de esta muestra difiere de la obtenida por la ruta de síntesis de cerámicos convencional.

### 3.2.3. $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ .

Zeng et al. [94] y Caspi et al. [95], reportaron la estructura y las mediciones magnéticas y de transporte del sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  ( $x \leq 0.2$ ) sintetizados por el método sol-gel, pero sólo por debajo de 400K. Los resultados por XAS del estado de oxidación formal de Ce fueron de  $\text{Ce}^{4+}$ , el dopamiento de cerio permitió una valencia mixta de  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  y se observó una gran magnetorresistencia para la fase  $\text{Ca}_{0.925}\text{Ce}_{0.075}\text{MnO}_3$ . Éstos autores reportaron datos de difracción de rayos X y neutrones en el sistema de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  con  $0.1 \leq x \leq 0.167$  exhibiendo una estructura monoclinica con cambios muy pequeños en el ángulo, que va de  $90.088(4) \leq \beta \leq 90.189$ .

Por otro lado las propiedades eléctricas y de transporte de  $(\text{Ca}_{0.9}\text{M}_{0.1})\text{MnO}_3$  ( $\text{M}=\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Pb}, \text{Bi}$ ) preparados por métodos cerámicos, fueron investigados por Ohtaki et al. [96]. Ellos reportaron que la sustitución en el sitio del Ca produce un incremento en la conductividad eléctrica atribuido en menor parte por un aumento en la concentración causado por el efecto del dopaje de los cationes de valencia altos. Sin embargo, ellos observaron una relación lineal negativa cuando se graficó,  $\text{Log}(\sigma T)$  contra  $1/T$  para algunas fases, indicando un mecanismo de conducción en el dopaje en estos óxidos.

M. E. Melo y colaboradores [97] estudiaron el sistema de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  ( $x \leq 0.25$ ) observando una estructura ortorrómbica con parámetros de celda de  $a \approx a_p \sqrt{2}, b \approx 2a_p, c \approx a_p \sqrt{2}$  ( $a_p$  referida al parámetro de red para la estructura perovskita cúbica ideal).

Por otra parte estos autores mencionaron que al dopar con Ce en el sitio de calcio la resistividad bajó rápido y significativamente en varias órdenes de magnitud con respecto a  $\text{CaMnO}_3$ , y el comportamiento de la fase dopada con Ce fue muy diferente.

También concluyeron que al introducir el electrón por dopaje, éste juega un rol importante en la conductividad eléctrica de estos materiales. Por lo tanto las propiedades estructurales y magnéticas de las manganitas  $\text{CaMnO}_3$  son dominados por el estado de carga del Mn en vez del tamaño de ion tetravalente de cerio en el dopaje. Así también, los resultados indicaron que el estado de valencia del Mn juega un papel significativo en  $T_{MI}$ ,  $\rho_{300K}$ , y valores  $E_a$ .

### 3.2.4. $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln= Sm, Th, Pr, Nd).

Algunas revisiones sobre las manganitas de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  para  $0 \leq x \leq 0.2$  en incrementos de 0.01, permitieron demostrar propiedades de magnetorresistencia colosal, las cuales fueron evidenciadas por primera vez, demostrando que para  $x=0.15$ , exhiben una proporción de resistencia  $\rho_0 / \rho_{TT}$  de  $10^2$  y 10 en 50 y 100K, respectivamente. Éstos resultados fueron totalmente inesperados, ya que el tamaño medio de los cationes interpolados  $\langle r_A \rangle$ , fue pequeño comparado con el requerido para la aparición del efecto de MRC en manganitas dopadas.

De igual manera A. Maignan y colaboradores [98], estudiaron los sistemas  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  y  $\text{Th}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  mediante óxidos y carbonatos. Estas muestras fueron monofásicas. No se detectaron impurezas por ED y el análisis EDS confirmó las composiciones catiónicas nominales. Los patrones de DRX de estos óxidos pudieron ser indexados en el sistema ortorrómbico con grupo espacial Pbnm con  $a \sim b \sim a_p \sqrt{2}$  y  $c \sim 2a_p$ .

La evolución del volumen de la celda contra x confirmó que el elemento dopante entró dentro de la matriz de la perovskita y mostró que a pesar de que se usen Ln, Ce, o Th, el volumen si incrementa con x.

Este efecto es más fácilmente entendible por la diferencia entre Mn(III) y Mn(IV) (0.645 y 0.53 Å, respectivamente) que entre Ca(II) y Ln(III) (1.18 y 1.132 Å, respectivamente).

Con respecto a la manganita de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{MnO}_3$ , ésta es dopada con un elemento tetravalente, debido a que se encuentra muy cerca al del praseodimio, éste es un elemento sustituyente muy potencial para las manganitas. Además gracias a su carácter tetravalente, éste es más susceptible para introducir dos veces más electrones por cada átomo sustituyente que los lantánidos.

A. Maignan y colaboradores [98], estudiaron a las manganitas de este tipo para  $x < 0.20$ . Observando que las curvas de  $M(T)$  registradas bajo 1.45 T y la curva de  $\rho(T)$  al sustituir torio en  $\text{CaMnO}_3$  tuvieron el mismo efecto que los lantánidos tetravalentes. Para concentraciones más bajas ( $x \leq 0.05$ ), el ferromagnetismo aumentó lentamente a bajas temperaturas ( $T < 100\text{K}$ ) y momentos magnéticos de  $1 \mu_B$  en  $x \cong 0.05$ . Sin embargo, para estas composiciones y rangos de temperatura la resistividad disminuyó lentamente cuando se tuvo una concentración de  $x = 0.04$ . Para concentraciones menores,  $x \leq 0.07$ , se observó un pico en la curva  $M(T)$ , cuya intensidad disminuía al aumentar  $x$ . Se observó un pico ancho para valores de dopaje grandes ( $x \sim 0.10-0.12$ ).

Con respecto a los lantánidos trivalentes, se observó un incremento en  $T$  con respecto a “ $x$ ”, coincidiendo con la temperatura de transición  $T_R$  deducido de las curvas de  $\rho(T)$ , las cuales demuestran también una transición de semimetálico a semiconductor cuando disminuye  $T$ . Así pues, la muestra de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{MnO}_3$ , mostró al igual que la muestra de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ , una competencia entre ferromagnetismo y antiferromagnetismo a temperaturas menores.

Anis Biswas y I. Das [99] prepararon nanopartículas de  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ , por el método de sol-gel. Al final del proceso, el gel fue descompuesto cerca de los  $100^\circ\text{C}$  y fue obtenido un polvo negro poroso. A este polvo se le dio tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  por 6 horas, para obtener la muestra nanocristalina.

En el estudio de DRX se confirmó la fase única de la muestra con estructura cristalina ortorrómbica (simetría  $\text{pbnm}$ ) similar a la muestra a granel. Los valores de las constantes de red ( $a = 5.420 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.449 \text{ \AA}$ , y  $c = 7.660 \text{ \AA}$ ) de la muestra fueron

bastante similares a los reportados en la literatura para la muestra a granel. Estudios en microscopía electrónica de transmisión (MET) revelaron que el tamaño promedio de tamaño de partícula fue de ~40 nm.

Una investigación sistemática de la serie de lantánidos trivalentes  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$  con  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$  y  $\text{Ho}$  para una  $x$  de rango 0 a 0.2 con incrementos de 0.01, mostraron un comportamiento similar al de las fases de Samario  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ . Para valores de  $x$  entre  $0 < x \leq 0.14$ , y a una baja temperatura,  $T < 100\text{K}$  fue inducido un estado ferromagnético. Para valores de  $x$  entre  $0.14 < x \leq 0.2$ , el momento magnético disminuyó abruptamente a bajas temperaturas, pasando al estado antiferromagnético mientras que a la vez la resistencia es incrementada drásticamente.

La síntesis del compuesto de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) fue reportada por Taguchi H. y colaboradores [100] mediante el método “*liquid mix*” (mezcla líquida) a una temperatura relativamente baja (1273K en atmósfera oxidante). El material resultante fue un polvo con tamaño de partículas, entre 28 y 56 nm (calculado con la fórmula de Scherrer), dependiente de la composición. Toda la serie mostró una estructura ortorrómbica y la composición  $x=0.5$  presentó los siguientes parámetros de red:  $a=0.53838$ ,  $b=0.56614$  y  $c=0.76296$  nm.

Spooren J. y colaboradores [101] reportaron que la obtención de este compuesto sería muy complicado por la vía de síntesis hidrotérmica, ya que este método es aplicable sólo a compuestos en los que el factor de tolerancia es mayor que 0.9 y con una variación muy pequeña del radio del ion en el sitio A.

Un compuesto similar, el  $\text{Nd}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , fue obtenido mediante el método “*liquid mix*” con un tratamiento a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas, el tamaño promedio de la partícula, calculado con la fórmula de Scherrer fue de 25 nm (Venkataiah G. y colaboradores) [102].



### 3.2.5. $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_3$ .

I.O. Troyanchuk y colaboradores estudiaron las propiedades magnéticas y de transporte del sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}$  y  $\text{Lu}$ ) preparados por el método de reacción en estado sólido [103]. Ellos concluyeron que la sustitución de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{La}$ ,  $\text{Eu}$  o  $\text{Lu}$  arriba de  $x=0.1$ , permite de alguna manera aumentar la magnetización y resistividad, es decir, se da un aumento en la parte ferromagnética debido a la interacción de superintercambio, por el incremento del contenido de  $\text{Mn}^{3+}$ ; y de esta manera la magnetización es aumentada drásticamente.

Así también, I.O. Troyanchuk y colaboradores [104] estudiaron la manganita  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_3$  para  $x < 0.2$  mostrando que al sustituir la tierra rara trivalente  $\text{Eu}$  (III) por calcio induce un efecto de magnetorresistencia. Este estudio fue realizado utilizando como método de síntesis el de reacción en estado sólido. Los compuestos presentaron cuatro regiones de concentración en la cual coexisten diferentes fases magnéticas. La fase antiferromagnética asociada con un arreglo regular de iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  en proporción 1:3 y 1:1. La fase ferromagnética atribuida a la carga desordenada de estados y encontrada en rangos de concentración de  $0 \leq x \leq 0.2$  y  $0.6 < x < 1$ . Las muestras entre  $0.1 < x < 0.2$  mostraron un comportamiento metamagnético las cuales pueden resultar por el acceso al estado de orden de carga (1:3).  $\text{LaCaMnO}_{2.94}$  y  $\text{EuMnO}_{3.02}$  fueron ferromagnetos débiles con  $T_N = 122$  y  $40$  K, respectivamente.

Las muestras de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.2$ ) exhibieron una correlación entre las propiedades magnéticas y eléctricas. La aplicación de un campo magnético redujo fuertemente la resistividad y al aumentar los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en el sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_3$  ocurrió un tipo de orden de carga. Las propiedades magnéticas de  $\text{EuMnO}_3$  fueron típicas de un ferromagneto débil.

Otro estudio referente a este compuesto también fue reportado por Troyanchuk y colaboradores [105], en el cuál estudiaron el ordenamiento magnético en la perovskita  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ), preparada por el método cerámico estándar. La síntesis se llevó a cabo en aire a 1700 K. En el intervalo de  $0 < x < 0.5$  todas las muestras fueron perovskitas monofásicas y se caracterizaron como estructuras  $O^1$ -ortorrómbicas distorsionadas. Los parámetros de celda se muestran en la tabla 3.1. Ellos reportaron que cuando incrementa el contenido del calcio hasta  $x=0.2$ , la magnetización y la temperatura de bloqueo de los momentos magnéticos de los clusters aumenta y la anisotropía disminuye. Así también, observaron anomalías en las propiedades magnéticas para las composiciones de  $x=0.4$  y  $0.5$  a 40 K; estas anomalías fueron atribuidas a la transición al estado ferromagnético en la fase de orden de carga.

Tabla 3.1. Parámetros de la celda unitaria de  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ).

Compuesto	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å
$\text{EuMnO}_3$	5.331	5.819	7.494	58.12
$\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$	5.345	5.710	7.486	56.96
$\text{Eu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	5.337	5.634	7.517	56.51
$\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	5.363	5.530	7.536	55.87
$\text{Eu}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$	5.348	5.467	7.549	55.18
$\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	5.353	5.431	7.540	54.80

Mukovski, Hilscher y H. Michor en 1998, hicieron estudios en compuestos de  $\text{EuMnO}_3$  y  $\text{Eu}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ). Ellos presentaron resultados magnéticos, de resistividad y capacidad calorífica. El método utilizado fue reacción en estado sólido, utilizando óxidos y carbonatos de alta pureza, sinterizando a temperaturas de entre 900-1100 °C por 24 horas. Las muestras fueron analizadas en DRX y tuvieron una estructura tipo perovskita distorsionada, conteniendo impurezas de menos del 5% [106]. Los parámetro de red y datos estructurales se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros de red y estructuras de  $\text{EuMnO}_3$  y  $\text{Eu}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  (A=Ca, Sr). El error se indica entre corchetes.

	Estructura	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\gamma$	v(Å <sup>3</sup> )
$\text{EuMnO}_3$	Ortorrónica	5.336(2)	5.833(2)	7.456(3)	90	232.1(3)
$\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	Ortorrónica	5.436(3)	5.458(3)	7.666(2)	90	227.5(3)
$\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	Monoclínica	5.376(2)	5.516(3)	7.553(2)	89.71(3)	224.0(3)

También encontraron que la manganita  $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  puede tener una transición de aislante a metal al ser inducido por un campo magnético por debajo de los 60K, mientras que el sistema de  $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  permaneció como aislante.  $\text{EuMnO}_3$  presentó dos transiciones magnéticas en 35 y 47K las cuales estuvieron relacionadas con la aparición de un componente ferromagnético débil y de orden antiferromagnético. Con respecto a la sustitución del Ca y Sr aumentó significativamente el componente ferromagnético, sin embargo, para campos bajos y ZFC (Zero Field cooling) el estado de crecimiento antiferromagnético se conservó en gran parte.

En 1999, F. W. Oliver y colaboradores estudiaron las propiedades magnéticas del sistema  $\text{Eu}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  en forma masiva y los resultados encontrados fueron que a temperatura ambiente son materiales paramagnéticos y que sufren un cambio de fase paramagnético a 230K. Estos cambios magnéticos complejos ocurrieron de manera similar con la estructura perovskita  $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ . En este trabajo se demostró que es posible sustituir Europio en las manganitas de tierras raras, ya que se obtuvo información importante en cuanto a las propiedades eléctricas y magnéticas usando la espectroscopia de Mössbauer [107].

Con respecto al método poliol, no se encontraron trabajos reportados sobre la síntesis de manganitas, la mayoría han sintetizado óxidos y otro tipo de materiales, en los cuales han logrado obtener materiales con tamaños nanométricos.

El proceso poliol fue desarrollado por Fievét et al., [108] usando un alcohol o diol (etilenglicol o di-etilenglicol) como solventes y agentes reductores de los precursores metálicos, para la preparación de nanopartículas metálicas y bimetálicas, principalmente materiales magnéticos [109-114]. Esta ruta de síntesis también fue utilizada con algunas modificaciones tales como, la adición de pequeñas cantidades de agua o NaOH para la preparación de diversos materiales [115-118].

Otra interesante variación de esta metodología fue realizada por Sun et al. [119] reemplazando la cadena corta del diol (etilenglicol) por una cadena larga (hexadecanodiol) sintetizando nanopartículas de FePt utilizando estabilizadores, los cuales proporcionaron un mejor control de nucleación y proceso de crecimiento, por lo tanto se pudieron obtener nanopartículas con una amplia mono-dispersión.

También fueron preparadas nanopartículas de PtCo/C mediante el proceso de poliol, usando una cadena larga de diol como reductor (hexadecanodiol) y ácido oleico y oleilamina como estabilizantes, obteniendo nanopartículas de PtCo/C ( $1.9 \pm 0.2$  nm) y una distribución homogéneamente dispersada en el soporte del carbono con alto grado de aleación sin necesidad de realizarle un tratamiento térmico [120].

R. Bazzi y colaboradores [121], sintetizaron nanopartículas de óxidos de lantánidos con propiedades luminiscentes a partir de la ruta poliol. El tamaño de las partículas obtenidas fue de entre 2-5 nm con forma esférica. También mediante ésta técnica obtuvieron nanocristales de óxidos conteniendo europio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ). La estructura fue cúbica y los nanocristales fueron altamente cristalinos a pesar de que el tamaño de partícula era pequeño. Los espectros de luminiscencia indicaron algunas diferencias importantes con respecto a los materiales en forma masiva, por lo que pudieron probar que la reducción de tamaño de la partícula en un rango nanométrico permite obtener nuevas propiedades ópticas [122].

M. A. Flores y colaboradores prepararon polvos de tamaño sub-micrométricos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopados con Tb usando el método poliol. El polvo estuvo constituido de aglomerados con forma esférica de un rango de 400-500 nm. Cada aglomerado

estuvo compuesto de cristalitos ultra-pequeños (de 3-6 nm) con estructura bcc (cúbica centrada en el cuerpo), éstos presentaron características originales de luminiscencia en comparación con los materiales en forma masiva [123].

De acuerdo a lo anterior se puede señalar que las manganitas dopadas con europio no han sido todavía elaboradas por el método poliol ni por coprecipitación química, razón por la cual resulta interesante realizar esta síntesis para observar los cambios producidos en las propiedades al ser preparados por estos métodos.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado se dan a conocer los reactivos utilizados para la síntesis de  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ , así como la metodología experimental de síntesis.

### 4.1. Reactivos utilizados para la síntesis.

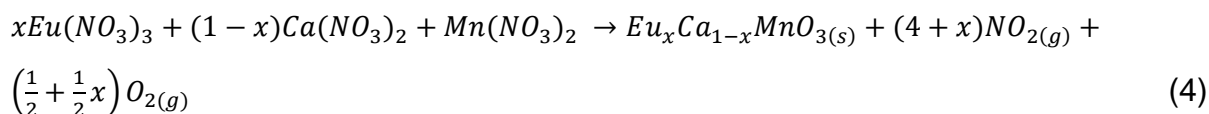
A continuación, en la tabla 4.1 se muestran los reactivos utilizados para la realización de la síntesis, donde se indica el nombre, fórmula química, pureza y distribuidor. Los reactivos son una parte esencial para lograr obtener el compuesto con la estequiometría deseada. Para la realización de la síntesis se utilizaron nitratos hidratados como precursores, debido a que éstos poseen un marcado carácter oxidante lo que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción, así también, se puede garantizar una mezcla homogénea a temperaturas menores, debido a que éstos funden a bajas temperaturas.

Tabla 4.1. Lista de reactivos usados.

Nombre	Fórmula química	Pureza (%)	Distribuidor
Nitrato de Calcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99	Aldrich
Nitrato de Manganeso	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	98	Aldrich
Nitrato de Europio	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9	Aldrich
Alcohol etílico absoluto anhidro	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.9	J. T. Baker
Hidróxido de amonio	$\text{NH}_4\text{OH}$	28.0-30.0	J. T. Baker
Hidróxido de sodio	$\text{NaOH}$	97+	Sigma-Aldrich
Óxido de trioctil fosfina (TOPO)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{PO}$	99	Sigma-Aldrich
Ácido di-2-etilhexil fosfórico (DEHPA)	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$	97	Sigma-Aldrich
Di-etilenglicol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$	99	Sigma-Aldrich
Agua desionizada	--		
Aceite de silicón	--		Thomas Scientific

## 4.2. Síntesis.

La síntesis se llevó a cabo a partir de los siguientes precursores comerciales de alta pureza,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Aldrich),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99%, Aldrich),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (98%, Aldrich). Con el fin de obtener el compuesto  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  se tuvo en cuenta la siguiente reacción:



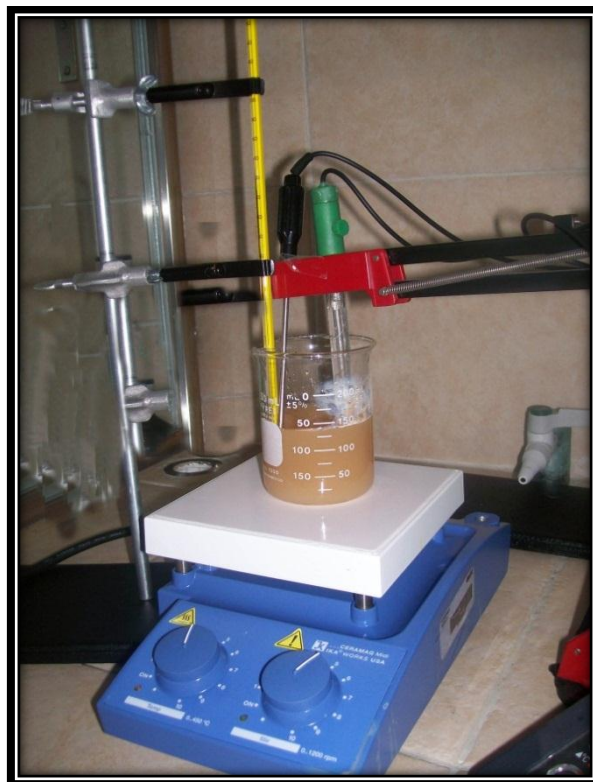
### 4.2.1. Síntesis vía coprecipitación química.

Se disolvió en etanol (o agua) una cantidad estequiométrica de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  por separado, manteniéndolos en agitación a 60 °C hasta su completa disolución, y después éstas soluciones fueron mezcladas. Posteriormente fue adicionado un hidróxido ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) hasta obtener un pH de 10 manteniendo en agitación por 30 minutos más. Ésta solución fue sometida a dispersión mediante ultrasonido por 60 minutos, después fue filtrada utilizando filtros de nylon de tamaño de 0.2  $\mu\text{m}$  y lavada con etanol (o agua). El producto fue secado a 100 °C por 120 minutos y finalmente se le dio tratamiento térmico en una mufla.

Se hicieron pruebas utilizando dos tipos de modificadores de superficie (óxido de trioctil fosfina (TOPO) y el ácido di-2-etilhexil fosfórico (DEHPA)), los cuales fueron agregados durante la síntesis junto con el hidróxido. Estos compuestos fueron utilizados con la finalidad de estudiar el efecto que tienen los surfactantes sobre el tamaño de partícula.

Para la síntesis se utilizó como dispositivo, un vaso de precipitado de 150 mL colocado en una parrilla de agitación/calentamiento de marca IKA C-MAG HS 7. Se

utilizó un pH metro HANNA intruments pH 211 para el control del potencial de hidrógeno. En la figura 4.1 se muestra el dispositivo general para esta síntesis.



**Figura 4.1.** Dispositivo general de síntesis de la manganita por el método de coprecipitación química.

#### **4.2.2. Síntesis vía poliol.**

Se disolvieron cantidades estequiométricas de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  en 50 mL de di-etilenglicol. La solución se agitó a una temperatura de 60 °C para permitir una completa disolución y homogeneización de la reacción. Posteriormente se incrementó la temperatura a 120 °C, manteniéndola así por una hora (en el caso de la prueba hecha con el HCl, esta temperatura se incrementó a los 100 °C, adicionando en ese momento el ácido (0.5, 1, 2 y 4 mL)), enseguida se incrementó



nuevamente la temperatura hasta los 180 °C, manteniendo en agitación vigorosa a reflujo durante dos horas.

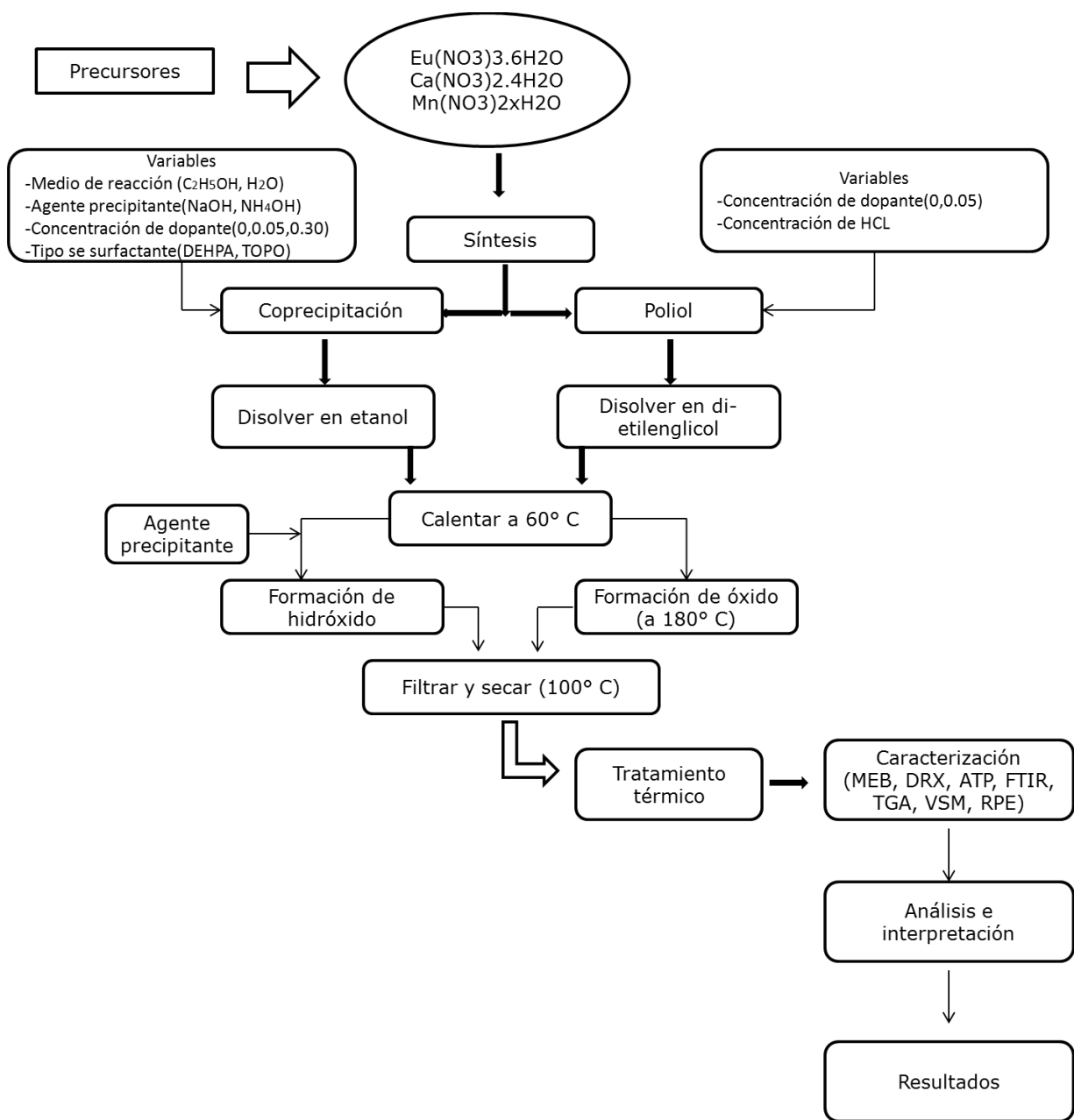
La solución obtenida fue dispersada mediante ultrasonido por 60 minutos, y posteriormente filtrada y lavada repetidamente con etanol para eliminar los residuos orgánicos. Después, el producto fue secado en una mufla durante 2 horas a 100 °C. Finalmente los polvos fueron tratados térmicamente a 700 °C, con la finalidad de eliminar los residuos orgánicos.

El sistema de reacción se realizó mediante calentamiento, utilizando un matraz balón de 250 mL sumergido en un cristalizador conteniendo aceite de silicón con la finalidad de mantener constante la temperatura. El matraz fue unido a un condensador para que la solución se mantuviera en continuo reflujo y la agitación fue de tipo magnética. El dispositivo general de síntesis se presenta en la Figura 4.2.



**Figura 4.2.** Dispositivo experimental para la síntesis de la manganita por el método poliol.

En la figura 4.3 se muestra el diagrama de flujo de la metodología experimental de manera general para la síntesis y caracterización de la manganita  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  obtenida mediante las técnicas de coprecipitación química y polioli.



**Figura 4.3.** Diagrama de flujo del desarrollo experimental general de la síntesis de la manganita  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  por los métodos de coprecipitación química y polioli.

### 4.3. Variables iniciales de síntesis

Para la síntesis de la manganita se tomaron en cuenta las siguientes variables de proceso, tales como:

- Ruta de síntesis
- Medio de reacción
- Concentración del dopante
- Agente precipitante
- Temperatura de síntesis
- Temperatura en el tratamiento térmico
- pH
- Tipo de surfactante

A continuación se describe brevemente cada una de las variables, mencionando el porqué de su estudio.

#### a) Ruta de síntesis.

Una de los principales variables es la elección de la ruta de síntesis, debido a que el método de síntesis es muy importante ya que de esto dependen las propiedades finales del material.

#### b) Concentraciones del dopante.

De acuerdo a la literatura, el nivel de dopaje resulta de gran importancia en las diferentes propiedades del material, ya que se menciona que el aumento de las concentraciones de dopante puede incrementar la concentración en las vacancias de oxígeno, por lo que es importante estudiar la estabilidad de la fase.

#### c) Agente precipitante.

Un agente precipitante debe de reaccionar específicamente, o al menos, selectivamente con el elemento de interés para dar un precipitado cristalino fácilmente filtrable y lavable, de solubilidad baja, que no reaccione con los

componentes atmosféricos y que tenga una composición conocida. Entre los factores que favorecen la formación de precipitados cristalinos cabe destacar: el empleo de disoluciones diluidas, la adición lenta y con agitación constante del reactivo precipitante, la precipitación en caliente y el ajuste del pH del medio de precipitación cuando la solubilidad del precipitado dependa de éste.

**d) Temperatura de síntesis.**

Este parámetro resulta ser muy importante en la realización de la síntesis, ya que éste puede afectar la homogeneidad y las propiedades del material.

**e) Tratamiento térmico.**

A los materiales obtenidos se les necesita realizar un tratamiento térmico para asegurar una reacción completa y para eliminar pequeñas trazas de los precursores utilizados durante la síntesis.

**f) pH.**

El pH resulta ser una variable significativa en una precipitación, ya que controlando el pH, se puede hacer una precipitación selectiva de varios iones.

**g) Surfactante.**

El uso de surfactantes durante la síntesis permite modificar el área superficial de las partículas, el cual puede originar una disminución en el tamaño de las mismas.

#### **4.4. Caracterización.**

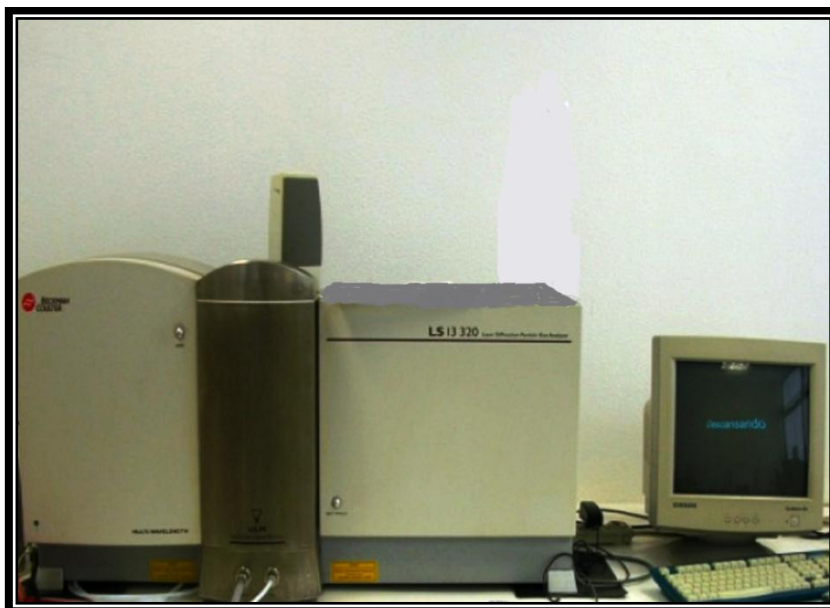
En este apartado se describen las técnicas de caracterización estructural y morfológica utilizadas en los polvos obtenidos por los dos métodos de síntesis. Así también, se describen las técnicas involucradas para el estudio del comportamiento magnético.

#### 4.4.1. Analizador de Tamaño de Partícula (ATP).

El tamaño de la partícula es una de las características más importantes de un polvo cerámico, debido a la influencia que se genera en la interacción entre las partículas al reducirse el tamaño, de tal manera que las partículas mantienen una configuración estable generando una estructura porosa.

Dada la importancia actual en la obtención de polvos cerámicos con características predeterminadas, aparece el interés científico e industrial de determinar de manera confiable tamaño, distribución y morfología de las partículas. Los métodos ópticos son un importante medio para obtener dicha información. En este trabajo se presenta un análisis cuyo sistema de medida se basa en la difracción que experimenta el haz láser al interaccionar con las partículas sólidas.

Para este estudio se utilizó un analizador de tamaño Beckman Coulter LS 13320, el cual mide la distribución de tamaños de partículas suspendidas en líquido o en forma de polvo seco, de acuerdo al principio de dispersión de luz (figura 4.4). Este analizador proporciona resultados confiables y reproducibles para los investigadores, laboratorios de control de calidad, departamentos de productos de control de proceso o para todo aquello en lo que se necesite medir tamaños de distribución de partículas.



**Figura 4.4.** Analizador de tamaño de partículas Beckman Coulter LS 13320.

#### **4.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).**

El microscopio electrónico de barrido es de suma utilidad para el estudio de la microestructura de las muestras. Este equipo permite la observación de la morfología y topografía sobre la superficie de los sólidos con muy buena resolución y gran profundidad de campo, debido a la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con la muestra.

En MEB, la imagen es formada mediante la focalización de una fina fuente de electrones sobre la superficie de la muestra. La fuente de electrones barre la muestra en una serie de líneas y redes, construyéndose una imagen de la superficie en un monitor. La imagen se forma a partir de los electrones secundarios, debido a que éstos son atraídos hacia el portamuestras (reflectante) mediante un potencial positivo (50 volt). Al atravesar la muestra e incidir sobre el portamuestras se genera una luz que mediante un fotomultiplicador se convierte en una señal de voltaje, la cual se convierte en imagen.

Esta técnica permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas, características que pueden estar relacionadas con los diferentes tipos de síntesis y condiciones utilizadas en este trabajo. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre diferentes fases.

Para la caracterización morfológica se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) como el que se muestra en la figura 4.5, marca JEOL-JSM 6300 con una corriente de sonda de  $10^{-2}$  a  $10^{-5}$  Amperes y un voltaje de 25 kv. El equipo está provisto de un detector de estado sólido, lo que permite realizar microanálisis semicuantitativos por dispersión de energías (EDS). Las muestras se montaron sobre un portamuestra de cobre y sobre él un adhesivo de grafito, donde se colocó una pequeña cantidad de polvo del producto precipitado para posteriormente recubrir, con una fina capa de oro dentro de una evaporadora marca DENTUM BACUUM en un tiempo de recubrimiento de 2 minutos a una presión de 20 millitorr. De esta manera, se logró realizar un examen adecuado de las muestras, destacando su morfología, estructura y microanálisis químico.



**Figura 4.5.** Microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL-JSM 6300.

#### **4.4.3. Difracción de Rayos X (DRX).**

El avance de la ciencia y tecnología de materiales se fundamentan en el conocimiento de las propiedades físicas y químicas de los distintos compuestos. El estudio de la estructura cristalina de los materiales aporta una información muy valiosa para su caracterización físico-química. Es por ello que se realiza un estudio sobre la caracterización de la manganita a través de la técnica de rayos X.

La técnica de difracción de rayos X, es ampliamente aplicada para la caracterización de materiales cristalinos. El método ha sido tradicionalmente usado para análisis cualitativo, cuantitativo de fases y para la determinación de la estructura cristalina. La difracción de rayos X es una técnica no destructiva de caracterización estructural.

Para tratar ampliamente los problemas con datos de difracción de rayos X experimentales, se emplea el método Rietveld. Éste método se utiliza, entre otros,

para resolver los siguientes problemas: (1) refinamiento de estructuras cristalinas; (2) análisis cuantitativo de fases cristalinas y de la cantidad de fase amorfa; (3) resolución de estructuras cristalinas “*ab initio*”; (4) estimación de la medida y la forma de micro partículas; (5) estudio de tensiones y estrés residual, etc.

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., así como experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma en polvo suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

En la determinación de la estructura cristalina el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra. Los programas que desarrollan este método y que están disponibles en forma libre son *Fullprof*, *DBWS*, *GSAS*, *MAUD*, entre otros.

El fenómeno de difracción de rayos X se debe al proceso de dispersión elástica que tiene lugar cuando un haz de radiación electromagnética, monocromática y de longitud de onda del orden de la distancia interplanar incide sobre una muestra cristalina. A la salida de dicha muestra, las ondas dispersadas por el cristal interfieren de forma constructiva, dando lugar a la aparición de máximos de intensidad según ciertas direcciones, que vienen dadas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  es el espaciado de la familia de planos hkl y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

En este trabajo se realizó difracción de rayos X para determinar las fases cristalinas presentes en los polvos obtenidos, con un difractómetro XRD GBC MMA (figura 4.6) con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ), en un rango de  $2\theta$  comprendido entre  $20$  y  $90^\circ$  con un incremento de  $0.02^\circ$  por etapa.





**Figura 4.6.** *Difractómetro de rayos X marca GBC con radiación  $\text{CuK}\alpha$ .*

#### **4.4.4. Análisis térmico.**

Los métodos de análisis térmicos se basan en la medida de la relación entre la temperatura y alguna propiedad de un sistema, como la masa o el calor de reacción. En este trabajo se llevó a cabo un análisis Termogravimétrico para la manganita obtenida.

##### **4.4.4.1. Análisis Termogravimétrico (ATG).**

El análisis termogravimétrico consiste en el estudio de la variación de masa con la temperatura, mediante este estudio se puede analizar la pureza de los reactivos o conocer las temperaturas mínimas necesarias para la obtención de los productos deseados. La gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina

termograma y proporciona información cuantitativa y cualitativa de las muestras. El equipo utilizado para la caracterización termogravimétrica de los polvos fue un TGA/SDTA 851e Mettler- Toledo.

#### **4.4.5. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared).**

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier se empleó con el fin de conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular del compuesto; para ello se utilizó un espectrómetro de infrarrojo Perkin Elmer System 2000, con transformada de Fourier.

Esta espectroscopía se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión, están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

La espectroscopía infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ ) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre  $1300$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

#### **4.4.6. Magnetómetro de Muestra Vibrante (MMV).**

Las características de cualquier material magnético definen sus posibles aplicaciones y éstas son descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético ( $M$  vs  $H$ ). El instrumento más usado para la determinación de curvas  $M$  vs  $H$  (lazo de histéresis) es el Magnetómetro de Muestra Vibrante o VSM por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetometer) (ver figura 4.7). Esta técnica está basada en la ley de inducción electromagnética de Faraday, cuando el flujo de campo magnético varía en el tiempo aparece una fuerza electromotriz inducida.

En esta técnica la muestra vibra siendo detectada la fuerza electromotriz inducida en unos solenoides secundarios. El voltaje que aparece en los solenoides debido a la vibración de la muestra es de la misma frecuencia que la del movimiento armónico simple de la muestra, alcanzándose sensibilidades de  $10^{-6}$  emu al utilizar un sistema *lock-in* para realizar la medida.

En este equipo se obtienen ciclos de histéresis a temperatura ambiente, graficando magnetización ( $M$ ) contra campo magnético ( $H$ ). El equipo utilizado es un magnetómetro de muestra vibrante modelo 9600.



*Figura 4.7. Magnetómetro de muestra vibrante modelo 9600.*

#### **4.4.7. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).**

La técnica de resonancia paramagnética electrónica es una de las herramientas más útiles en el estudio de las propiedades de sistemas magnéticos, aunque su empleo no está demasiado extendido en la investigación de manganitas.

La RPE es una técnica muy útil en la caracterización de especies de capa electrónica abierta: Radicales orgánicos, metales de transición, etc., es decir, que poseen en su estructura electrones desapareados. Estudia los dipolos magnéticos de origen electrónico y, dado que la magnitud que los gobierna es el magnetón de Bohr, habitualmente se manifiesta en el rango de las microondas ( $10^9$  -  $10^{11}$  Hz, para la banda X).

La espectroscopía de RPE, analiza el comportamiento de sustancias paramagnéticas sometidas a un campo magnético externo y a las que se les hace incidir una radiación electromagnética de frecuencia adecuada. La interacción que se producen entre el campo magnético de la radiación y los momentos magnéticos de las especies químicas en presencia del campo magnético externo da lugar a transiciones entre los diferentes niveles magnéticos de los electrones. Se trata de una técnica espectroscópica muy selectiva, ampliamente utilizada para el estudio de compuestos paramagnéticos (radicales orgánicos, iones de metales de transición, compuestos organometálicos, defectos en sólidos, estados tripletes, birradicales, etc.)

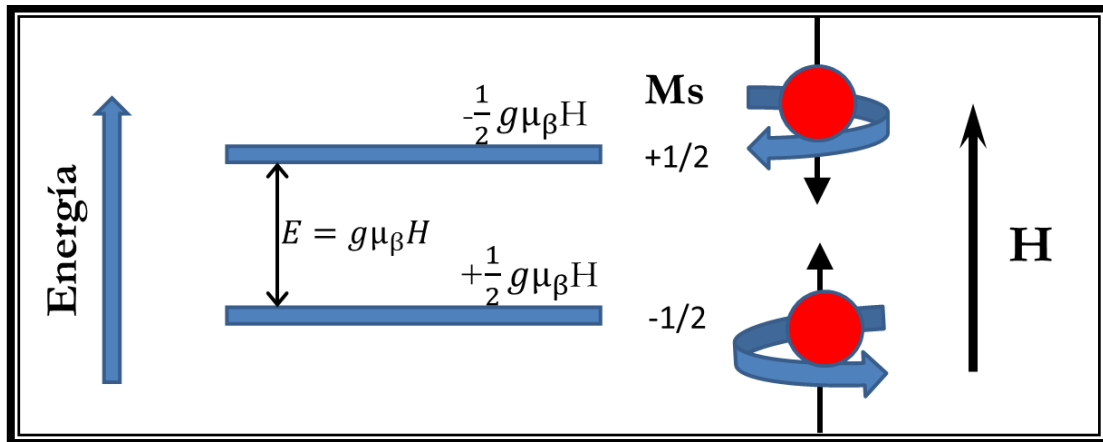
Es una de las técnicas más útiles para el estudio de las propiedades estructurales y procesos dinámicos de radicales en disolución. El carácter local de las interacciones magnéticas responsables del espectro de hace que éste sea altamente sensible a los cambios en la estructura geométrica y electrónica. Por otra parte, gracias a su escala de tiempo de respuesta (nanosegundos), los experimentos de RPE también pueden ser muy sensibles a los detalles de la dinámica rotacional e interna.

Las aplicaciones de la RPE son muy numerosas y se extienden a diversos campos de investigación de la química, física, biología, geología y medicina. Por su carácter no destructivo y su alta versatilidad es el complemento ideal de otros métodos de análisis, permitiendo obtener valiosa información estructural y dinámica. A diferencia de otras técnicas, puede utilizarse en el estudio de procesos físico-químicos en evolución sin influenciar en su desarrollo. Entre sus múltiples áreas de aplicación se pueden destacar las siguientes: proceso redox, reacciones poliméricas, fenómenos de relajación, semiconductores, cinéticas de reacción, transiciones de fase, materiales magnéticos, etc.

El principio básico de la técnica es muy simple: la muestra se somete a la acción de un campo magnético estático  $H$  y simultáneamente se aplica un pequeño campo magnético alterno  $h$ , en la región de microondas (GHz), linealmente polarizado, perpendicular a  $H$ . De esta forma, la absorción resonante tiene lugar cuando la frecuencia del campo alterno aplicado es igual a:

$$h\omega = -g\mu_B H \quad (5)$$

que corresponde a una transición entre los niveles energéticos adyacentes para los que  $\Delta M_s = \pm 1$ . Este proceso físico es el que se muestra en la figura 4.8 para el caso  $S=1/2$ :

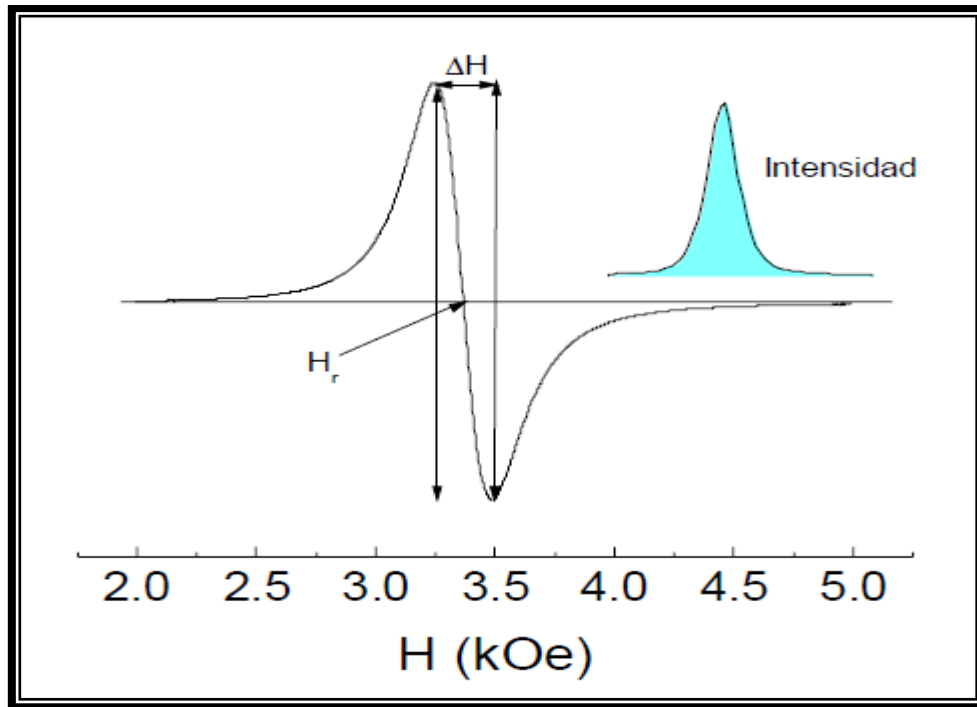


**Figura 4.8.** Diagrama de niveles de energía para un sistema de spin ( $S=1/2$ ).

Los electrones interactúan con su entorno hasta que se alcanza el equilibrio térmico entre el sistema de espines y la red, lo que da lugar a procesos de relajación. Los dos mecanismos de transferencia de energía más usuales entre el sistema de spin y la red son el proceso directo y el proceso Raman. En el modo directo, la relajación ocurre por la transferencia de energía a un modo vibracional de la red cristalina que tiene la misma frecuencia. Es evidente que sólo una fracción muy pequeña de los modos fonónicos tiene la frecuencia adecuada para ese acoplamiento. Cuando la relajación ocurre mediante un proceso de este tipo, el ancho de la línea de resonancia es directamente proporcional a la temperatura y es independiente de la concentración del spin. Normalmente, el proceso directo es importante a bajas temperaturas, del orden de 4K. A altas temperaturas suele predominar el proceso Raman o indirecto. En este caso se produce la dispersión inelástica de un fonón y el ancho de línea a altas temperaturas es proporcional a  $T^2$ . Por otra parte, los electrones también pueden interactuar con un spin vecino

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

Los espectros EPR son obtenidos por modulación del campo magnético  $H_{dc}$  con campo de modulación  $H_{mod}$  de frecuencia típicamente de 100 kHz, esto provoca que la señal detectada sea proporcional al producto de la derivada de la potencia absorbida respecto al campo magnético ( $dP/dH$ ) y a la amplitud del campo magnético de modulación, ver figura 4.9



**Figura 4.9.** Ejemplo de un espectro de EPR típico. En este caso corresponde al espectro del  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  en banda X (9.4 GHz) a 300K.

## 5. RESULTADOS

En este apartado, se dan a conocer los resultados obtenidos de las manganitas sintetizadas por los métodos de coprecipitación química y poliol. En primer lugar se presentan los resultados de la síntesis de la manganita de calcio sin la adición de europio ( $\text{CaMnO}_3$ ), posteriormente se muestran los resultados obtenidos de la síntesis de la manganita de calcio dopada ( $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ), ambas fueron realizadas por los dos métodos estudiados.

### 5.1. Síntesis por coprecipitación química

En primera instancia se sintetizó la manganita de calcio sin la adición del europio con la finalidad de encontrar las condiciones adecuadas para su obtención, y de esta manera observar los cambios ocurridos al agregar al ion  $\text{Eu}^{3+}$ , así como llevar a cabo una comparación en cuanto a microestructura, tamaño de partícula y propiedades del material obtenido.

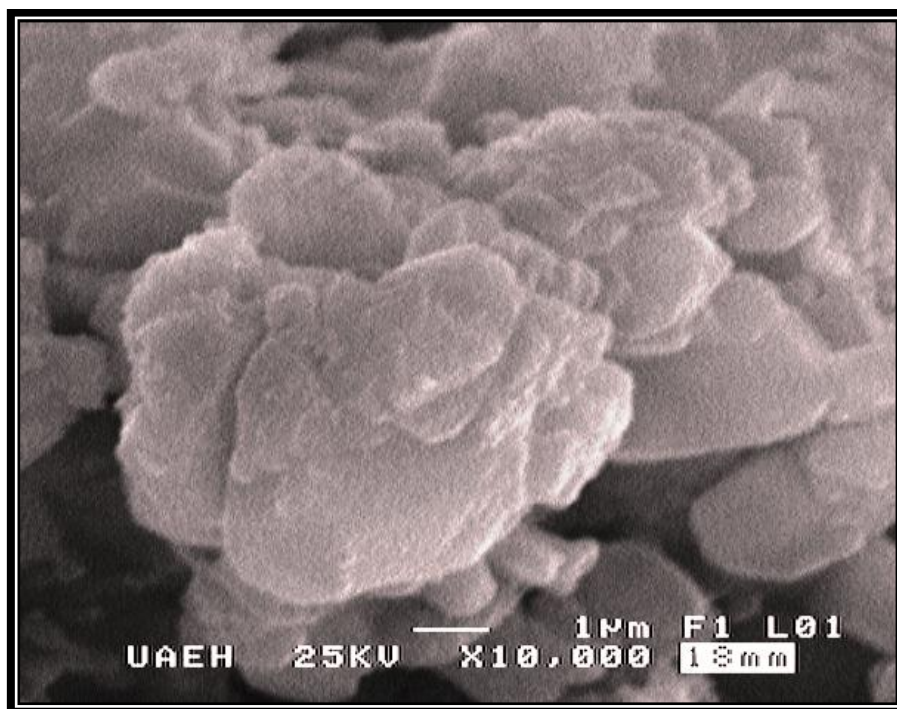
#### 5.1.1. Resultados de la síntesis de $\text{CaMnO}_3$

Uno de los métodos utilizados en este trabajo para la obtención de manganitas es el de coprecipitación química, ya que de acuerdo a la literatura [60-66], mediante este método es posible obtener polvos ultrafinos homogéneos, siempre y cuando se tenga un buen control de los parámetros, por tal razón en este apartado se discuten los resultados obtenidos mediante esta técnica, en donde se presentan las modificaciones de algunas condiciones de síntesis. Para ello, en esta primera parte se realizaron pruebas utilizando agua como solvente y medio de reacción, tal como lo manejan en varios artículos para la síntesis de diversos materiales [60-63].



Una característica importante para el estudio de las propiedades de un material, es sin duda la morfología de las partículas, ya que las propiedades no son las mismas al tener un material amorfo e irregular o un material cristalino y homogéneo, por lo que en primera instancia se hace un estudio de los polvos obtenidos mediante MEB para conocer las características de las partículas sintetizadas.

En la figura 5.1 se muestra la morfología de las partículas sintetizadas en un medio acuoso mediante el método de coprecipitación descrito en el Cap. 4 – § 4.2.1. El polvo fue tratado térmicamente a 1000 °C por dos horas. En esta imagen se observan aglomerados de gran tamaño aproximadamente de 2-10 micrómetros, además, las partículas no se observan definidas es decir, son irregulares.



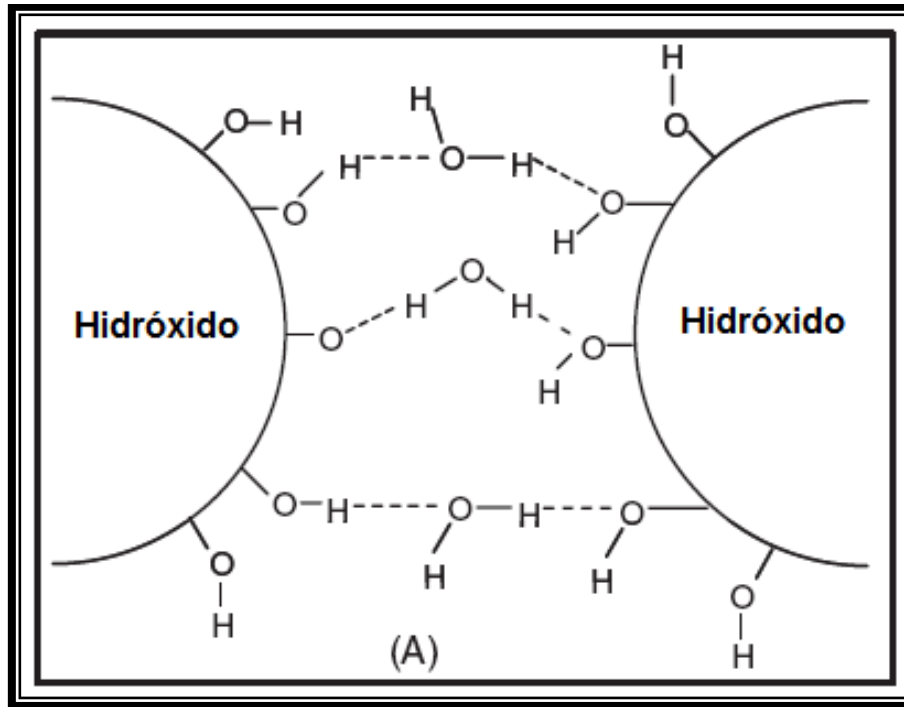
**Figura 5.1.** Morfología de la partícula obtenida por el método de coprecipitación química en medio acuoso, tratada a 700 °C – se observan aglomerados de 2-10 µm.

Como se puede observar en esta síntesis, las partículas presentan un elevado grado de aglomeración atribuido a la gran cantidad de agua presente en el medio de reacción. Es decir, existen fuertes interacciones entre los enlaces de hidrógeno y los grupos hidroxilos de la superficie del material.

Se conoce que el puente de hidrógeno es un enlace que se establece entre moléculas capaces de generar cargas parciales. El agua, es la sustancia en donde los puentes de hidrógeno son más efectivos, en su molécula, los electrones que intervienen en sus enlaces, están más cerca del oxígeno que de los hidrógenos y por esto se generan dos cargas parciales negativas en el extremo donde está el oxígeno y dos cargas parciales positivas en el extremo donde se encuentran los hidrógenos. La presencia de cargas parciales positivas y negativas hacen que las moléculas del agua se comporten como imanes en los que las partes con carga parcial positiva atraen a las partes con cargas parciales negativas.

En la figura 5.2 se muestra el modelo A [64], en donde se puede observar cómo se lleva a cabo la interacción de los enlaces hidrógeno del agua que se tiene en el medio con los grupos hidroxilos formados al precipitarse el material, observándose que este medio acuoso es propicio para la unión de estos enlaces, permitiendo así, que las partículas se unan para formar aglomerados de gran tamaño. Con este modelo se tiene una idea de cómo se lleva a cabo la formación de aglomerados usando como solvente al agua y se nota que éstos pueden ser tan grandes como la formación del precipitado. De esta manera el precursor hidróxido y el producto final pueden llegar a ser sólidos muy duros, debido a estas interacciones establecidas entre las partículas.

La formación de estos aglomerados no resulta conveniente si se requiere que un material presente propiedades de interés tecnológico, debido a que la partícula amorfa, provoca que no haya una homogeneidad en el material, modificando substancialmente la energía superficial.

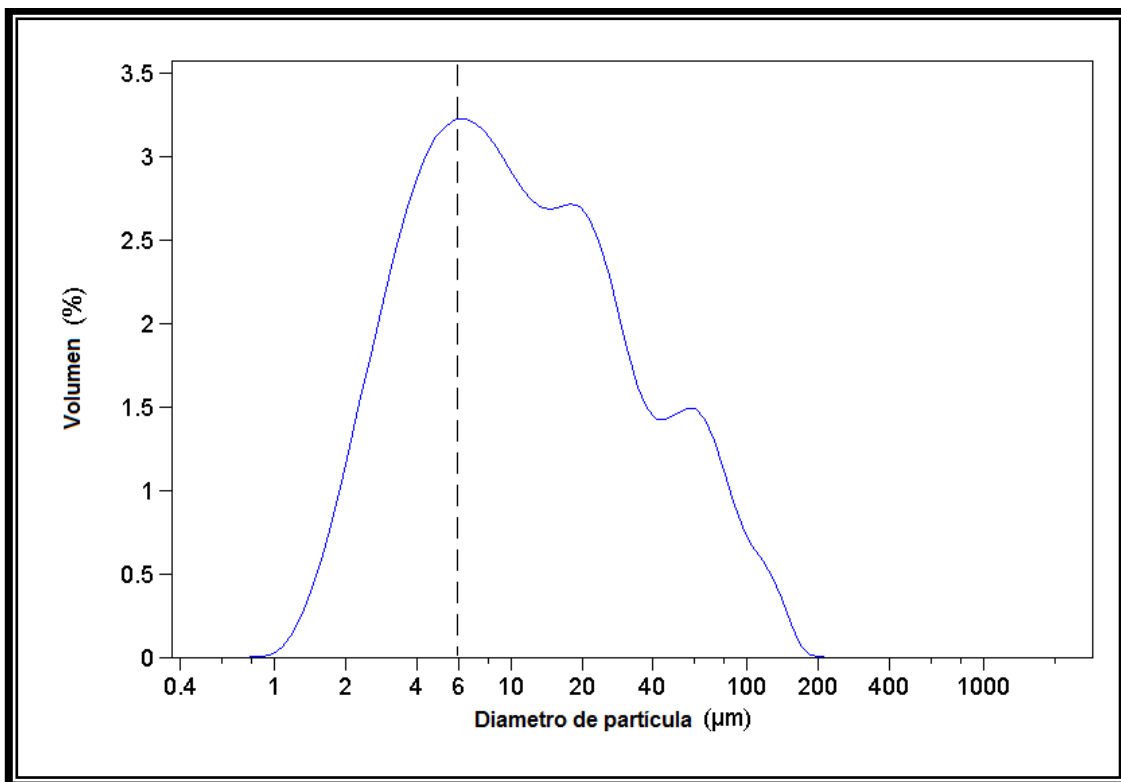


**Figura 5.2.** Modelo (A) - formación del aglomerado del hidróxido sintetizado en medio acuoso [64].

Tener una distribución apropiada del tamaño de partículas, es una parte importante para la formación de un material. Sin embargo, el poder controlar el tamaño de partículas y que éstas resulten homogéneas, resulta algo complicado, sobre todo para poder controlar los diversos parámetros que son involucrados para este fin.

En la siguiente gráfica (figura 5.3) se muestra la distribución de diámetro de partícula de los polvos del compuesto de  $\text{CaMnO}_3$ , observando que se tiene un promedio de 6  $\mu\text{m}$ , sin embargo, existen partículas que llegan a tener un tamaño de hasta 200  $\mu\text{m}$ .

Esta diferencia de tamaños corresponde con la morfología observada por microscopía electrónica de barrido donde se mostró una gran aglomeración de las partículas, siendo estas irregulares y de gran tamaño. Con estos resultados se puede notar que el utilizar agua como medio de reacción para este tipo de material no resulta adecuado por la gran cantidad de aglomerados que se generan.

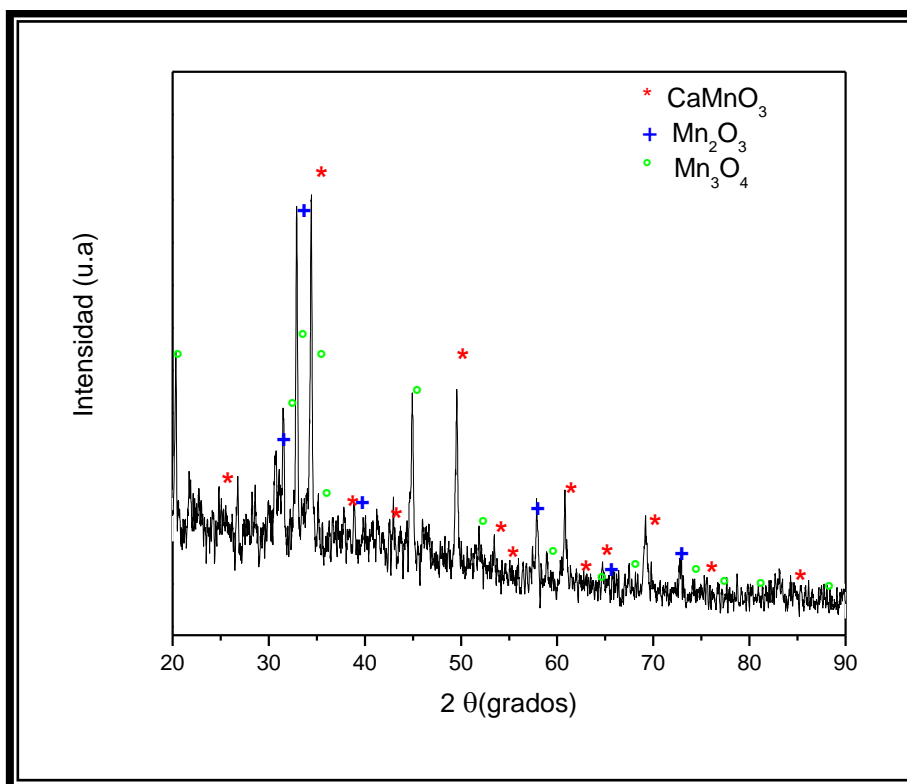


**Figura 5.3.** Gráfico de tamaño de partícula para  $\text{CaMnO}_3$  sintetizado en medio acuoso.

Así también, para conocer las fases presentes en los polvos obtenidos, se utilizó la técnica de DRX, obteniendo el difractograma que se muestra en la figura 5.4. En este difractograma se observa un material cristalino por los picos definidos que presenta, de acuerdo a éstos picos, y después de un análisis de los mismos, se pudo conocer que el material presenta tres fases correspondientes a los compuestos de  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , el análisis se llevó a cabo mediante una comparación con difractogramas conocidos, haciendo un refinamiento de perfil utilizando el programa MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) y el *FindIt* como base de datos.

Al utilizar agua como solvente y medio de reacción, se puede observar mediante esta técnica que no fue posible obtener a la manganita en fase pura, esto puede ser debido a que los precursores reaccionaron a velocidades diferentes en función de las

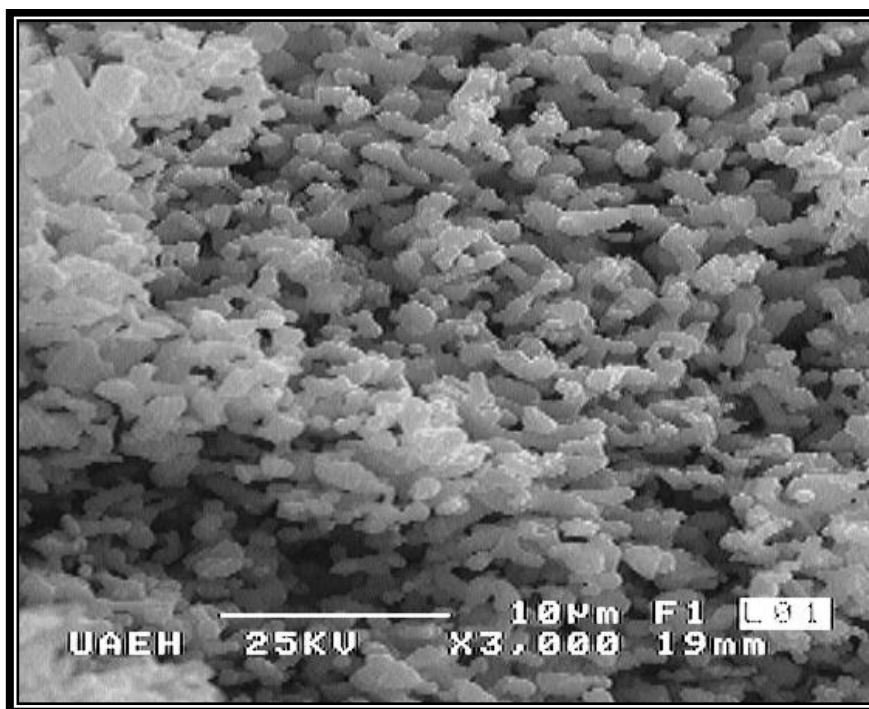
características propias de los reactantes y de las condiciones del proceso, lo cual pudo originar además la formación de una gran cantidad de aglomerados.



**Figura 5.4.** Difractograma de los polvos obtenidos por el método de coprecipitación química en medio acuoso – observación de tres fases presentes.

También se estudió otro tipo de medio de reacción, en este caso fue el uso de etanol, ya que se conoce que se han llevado a cabo algunos estudios referentes a la precipitación de materiales, utilizando alcohol como solvente y medio de reacción, en donde se ha encontrado que el alcohol juega un papel muy importante en la reducción de la formación de aglomerados y agregados. El alcohol es utilizado frecuentemente como disolvente y medio de reacción en los métodos de precipitación, solvotermal y sol-gel. En este trabajo de acuerdo a una revisión bibliográfica, se propuso la utilización del alcohol en la síntesis de la manganita, como un medio para que la coprecipitación se lleve a cabo, y así obtener partículas uniformes y dispersas.

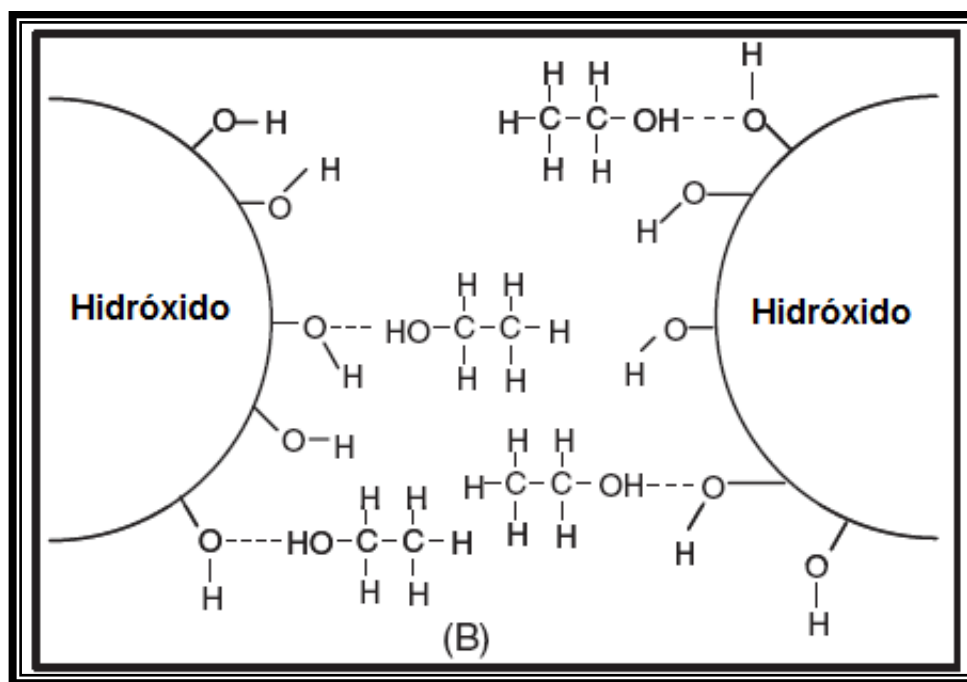
En la figura 5.5 se muestra la morfología y el tamaño de partícula sintetizada en un medio alcohólico, en esta imagen se observa que las partículas son más homogéneas con tamaños aproximados de 1 a 3  $\mu\text{m}$  y con menor grado de aglomeración entre ellas, esto comparado con los polvos sintetizados en un medio acuoso (figura 5.1). Así también, se puede observar que el tamaño de partícula disminuyó, debido a que en este caso los enlaces de hidrógeno del etanol se unieron con los grupos hidroxilos de la superficie del material, creando una difícil interacción entre partícula-partícula. No obstante, todavía se lograron formar pequeños aglomerados como resultado a la fuerza de atracción de Van der Waals y a la tendencia del sistema para minimizar la superficie total o energía interfacial, pero estos fueron ya en menor proporción.



**Figura 5.5.** Morfología de las partículas obtenidas por coprecipitación química para el  $\text{CaMnO}_3$  utilizando etanol como medio de reacción - se observan partículas homogéneas con tamaños aproximados de 1 a 3  $\mu\text{m}$  y con poca aglomeración entre ellas.

En la figura 5.6 se muestra el modelo (B), en donde se explica la interacción del alcohol con la superficie del hidróxido, y cómo la aglomeración puede ser evitada desde el origen, justo en la formación del precipitado, permitiendo así, que el precursor hidróxido y el producto final sean suaves y menos aglomerados [64].

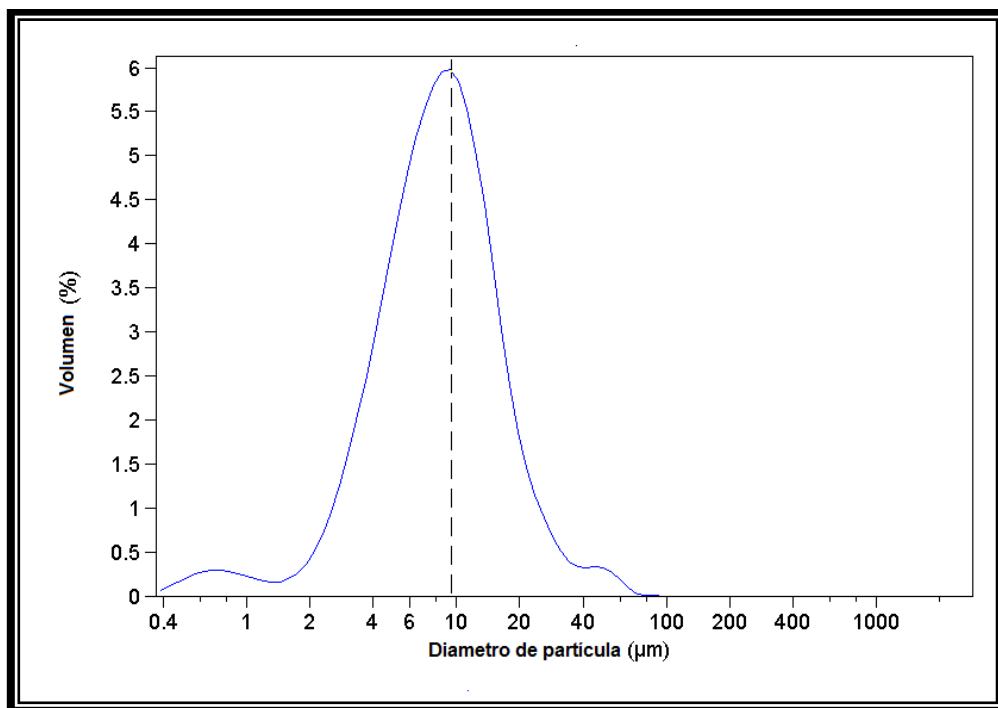
En este modelo se observa como los enlaces OH del hidróxido formado tienen mayor disposición a unirse al hidrógeno del alcohol, y así reducir las interacciones entre las partículas, logrando la formación de la manganita sin fases secundarias y menos aglomeradas, esto corroborado por el análisis de DRX (figura, 5.8), en donde se observa que la única fase presente es la de la manganita  $\text{CaMnO}_3$ .



**Figura 5.6.** Modelo (B) - Formación del aglomerado del hidróxido sintetizado en alcohol [64].

En la figura 5.7 se muestra la gráfica de tamaño de partículas vs. volumen (%) de los polvos obtenidos al utilizar etanol como medio de reacción. Observándose un diámetro de partícula menor a  $100\ \mu\text{m}$ , teniendo un valor promedio de  $10\ \mu\text{m}$ ,

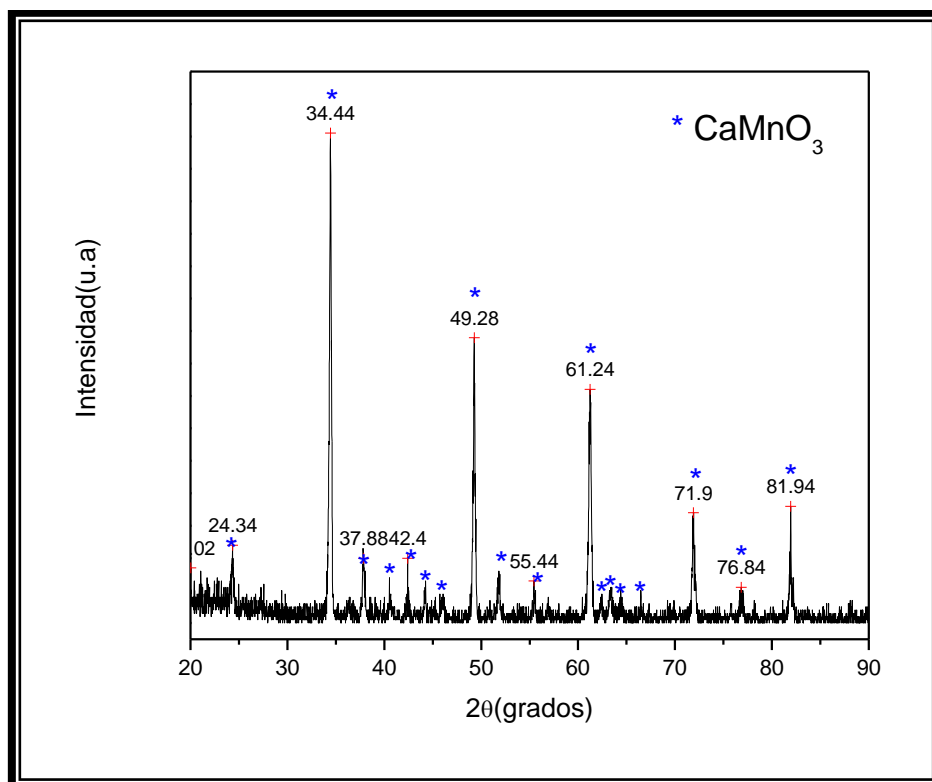
notando que las partículas muestran una mayor homogeneidad, tal como se observó en microscopía electrónica de barrido. Apreciando que al utilizar etanol como medio de reacción, las partículas tienden a ser más uniformes y regulares.



**Figura 5.7.** Gráfico de tamaño de partículas para  $\text{CaMnO}_3$  sintetizado en etanol. Diámetro de partícula vs volumen (%).

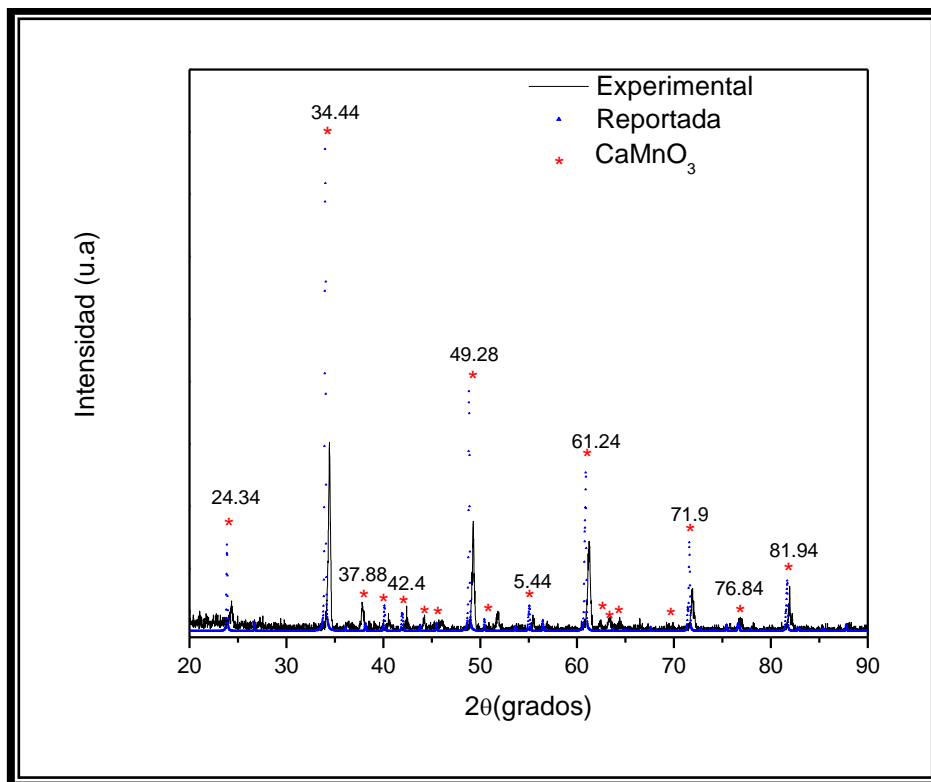
Con respecto a la cristalinidad del material y a las fases formadas en el compuesto sintetizado, en la figura 5.8 se muestra el difractograma obtenido por DRX, en donde se observan cinco picos principales en  $24.34$ ,  $34.44$ ,  $49.28$ ,  $61.24$ ,  $71.9$  y  $81.94^\circ$  de  $2\theta$  característicos de la manganita  $\text{CaMnO}_3$  (ICSD#50997), los cuales correspondieron a una estructura perovskita de tipo ortorrómbica con grupo espacial  $pnma$ . Con base en esta identificación se pudo corroborar que el material se obtuvo en forma monofásica con la estequiometría propuesta. El obtener al compuesto sin fases secundarias, resulta una gran ventaja, ya que para conocer que efectivamente sean las propiedades del material de interés, es necesario no tener otras fases que interfieran en los resultados.





**Figura 5.8.** Difractograma de los polvos obtenidos por el método de coprecipitación química utilizando etanol como medio de reacción, tratados a 700 °C - se observa al compuesto CaMnO<sub>3</sub> como fase principal.

Para verificar la presencia de la fase indicada anteriormente, se llevó a cabo un refinamiento de perfil mostrado en la figura 5.9, en donde se demuestra que el compuesto sintetizado corresponde a la manganita CaMnO<sub>3</sub> mediante la comparación del difractograma obtenido experimentalmente y el diagrama de difracción reportado de CaMnO<sub>3</sub>, observando que las posiciones de los ángulos de difracción 2θ coinciden con precisión. El difractograma de los polvos obtenidos experimentalmente fue comparado con un patrón de difracción de la manganita con estructura ortorrómbica reportado en la base de datos de *FindIt* (ICSD#50997), con lo que se logró corroborar que el compuesto corresponde con una manganita de calcio de estructura ortorrómbica y grupo espacial *pnma*.



**Figura 5.9.** Comparación de la manganita de calcio experimental con la reportada. El compuesto corresponde a la manganita de calcio de estructura ortorrómbica y grupo espacial *pnma* (ICSD#50997).

Mediante éstos resultados, se puede notar la gran influencia que tiene el solvente en la síntesis sobre la formación de las partículas, ya que con el etanol se obtuvieron mejores resultados en cuanto a tamaño y estructura, atribuido a que el etanol impidió una rápida interacción entre partícula-partícula, por lo que el crecimiento de las partículas se vio limitado. Con respecto a la estructura, el etanol resultó ser un medio estable y apropiado para llevarse a cabo la reacción completamente y así no generar productos secundarios.

Para los siguientes resultados de la síntesis por coprecipitación química, se utilizó únicamente como medio de reacción al etanol, variando sólo los demás parámetros.

### **5.1.2. Síntesis de $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ .**

Después de haber realizado la síntesis de la manganita sin agregar el europio y definido el medio de reacción, se continuó con la síntesis de la manganita pero ahora adicionándole europio, con la finalidad de observar el comportamiento que presenta en cuanto a tamaño de partícula, formación de la fase y propiedades con respecto a la sintetizada sin europio.

#### **5.1.2.1. Resultados de la síntesis de $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$**

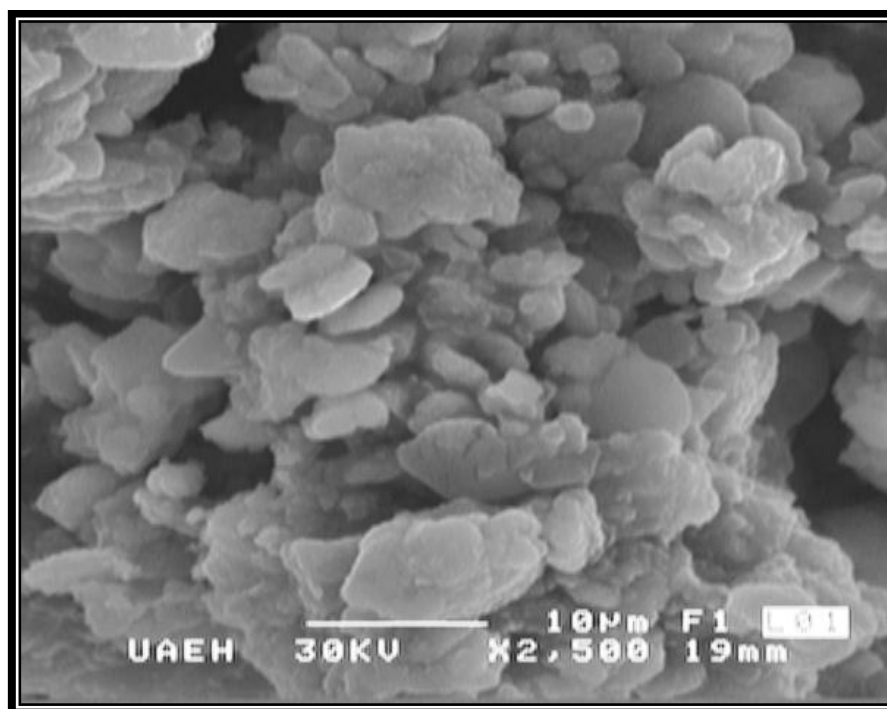
Otra variable estudiada en este trabajo, fue el uso del agente precipitante, ya que de acuerdo a la literatura éste también tiene influencia en lo que es la microestructura del material, como es la homogeneidad y tamaño de partícula cuando se realiza una síntesis por coprecipitación química [56-61].

Por tal razón en este apartado se dan a conocer los resultados obtenidos al variar el agente precipitante y de qué manera influye en la síntesis de la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ . Los agentes precipitantes utilizados fueron, hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

##### **5.1.2.1.1. Síntesis con NaOH.**

El agente precipitante se utiliza para llevar a cabo la precipitación de varios compuestos, en donde el precipitado que se obtiene se encuentra en forma de hidróxido por lo que es necesario realizarle un tratamiento posterior para obtener al óxido deseado.

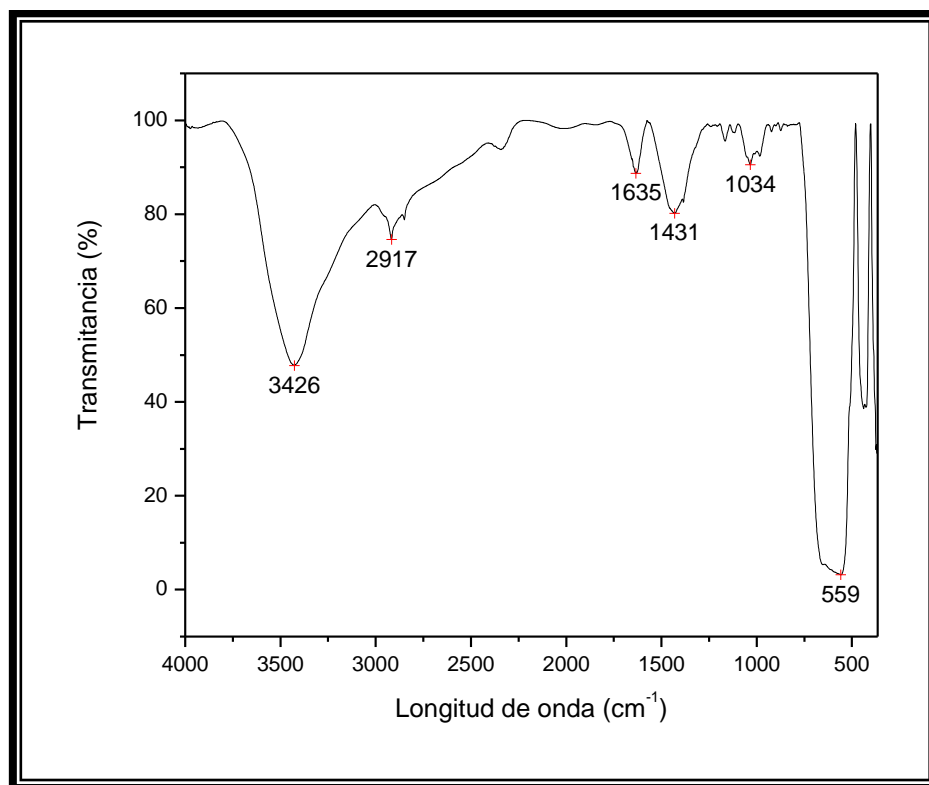
En la figura 5.10 se observan partículas del polvo obtenido por coprecipitación y tratado a 700 °C, utilizando NaOH como precipitante. Estas partículas son de forma redondeada con ligera aglomeración, con un rango en tamaño de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . El tamaño de estas partículas no varió significativamente con respecto a las obtenidas sin agregar el europio mostrado en la figura 5.5, notando que al sustituir un catión diferente a la estructura matriz, no se observa gran influencia en el crecimiento y formación de la partícula.



**Figura 5.10.** Micrografía de los polvos obtenidos por coprecipitación química a una temperatura de síntesis de 60 °C y tratados térmicamente a 700 °C – se observan partículas con tendencia esférica en forma de aglomerados, con un rango en tamaño de 1 a 10  $\mu\text{m}$ .

Con la finalidad de conocer los principales grupos funcionales contenidos en los polvos sintetizados se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopía de infrarrojo. El espectro de infrarrojo del polvo obtenido por coprecipitación se muestra en la figura 5.11, en donde se observa que a una temperatura de 700 °C, el compuesto

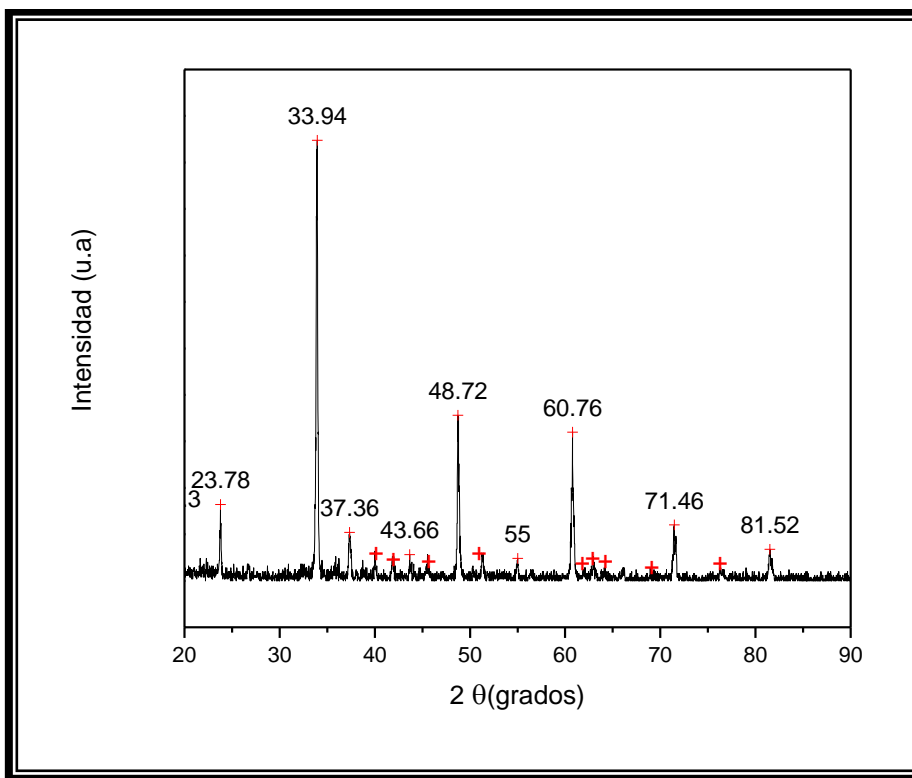
todavía contiene impurezas, debido a la presencia de una banda ancha alrededor de los  $3500\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo OH. Así también, se observa la banda presente en  $2917\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-H, tensión y flexión del C-OH por las bandas en  $1431$  y  $1034\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Sin embargo, a esta temperatura se nota la formación del enlace metal-oxígeno, por las bandas espectrales presentes alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 5.11.** Espectro obtenido por FTIR de la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  obtenida por coprecipitación utilizando NaOH en la síntesis y tratados a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

La identificación estructural fue realizada mediante DRX con la finalidad de conocer las fases presentes en el compuesto, obteniendo el difractograma que se presenta en la figura 5.12, en donde se observan los picos correspondientes a la manganita tipo perovskita de estructura ortorrómbica en donde se considera al elemento europeo dentro de la estructura debido a que ninguno de los picos presentes correspondió al

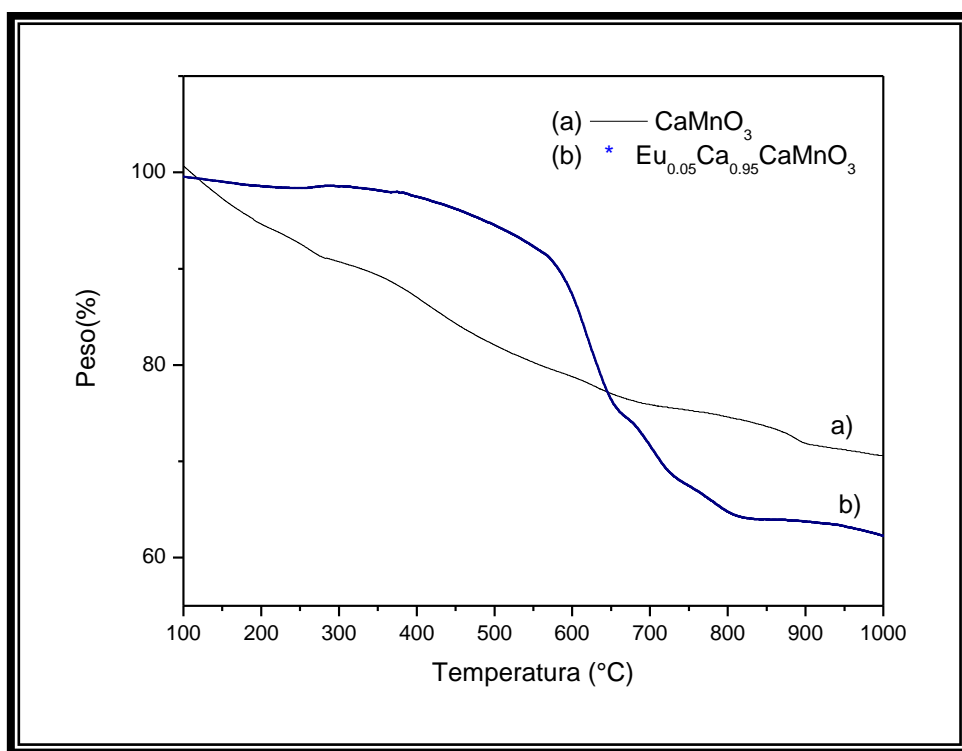
óxido de europio, además los picos se encuentran ligeramente desplazados hacia la izquierda, por lo que el elemento agregado es el que posiblemente esté llevando a cabo una distorsión en la estructura.



**Figura 5.12.** Difractograma de los polvos obtenidos por el método de coprecipitación y tratado térmicamente a 700 °C – se observa únicamente la presencia de la fase correspondiente a  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ .

Se realizaron pruebas de análisis termogravimétrico (TGA) para obtener información sobre la estabilidad del compuesto y descomposición de los precursores. En la figura 5.13 se muestran las curvas de TGA de los precursores para la formación de los compuestos de  $\text{CaMnO}_3$  y  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  secados a 100 °C sin tratamiento térmico. Los materiales precursores para la formación del  $\text{CaMnO}_3$  se descomponen de manera estable por todo el rango de temperatura analizado (100-1000 °C) como se observa en la curva de la figura 5.13a, sin embargo, la curva del precursor de  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  (figura 1b) comienza a tener una variación de peso notable a una

temperatura alrededor de los 300 °C, relacionado con el comienzo en la descomposición de los nitratos. Así mismo, alrededor de los 600 °C existe una variación de peso debido a la pérdida de los materiales orgánicos [124, 125], así también, alrededor de esta temperatura la pérdida de peso puede deberse a la evaporación de NO<sub>x</sub> que se encuentra adsorbido en la superficie de los polvos originado por los nitratos [126]. Después de los 800 °C se observa un pequeño incremento de peso debido a que a esta temperatura se lleva a cabo la oxidación del material.

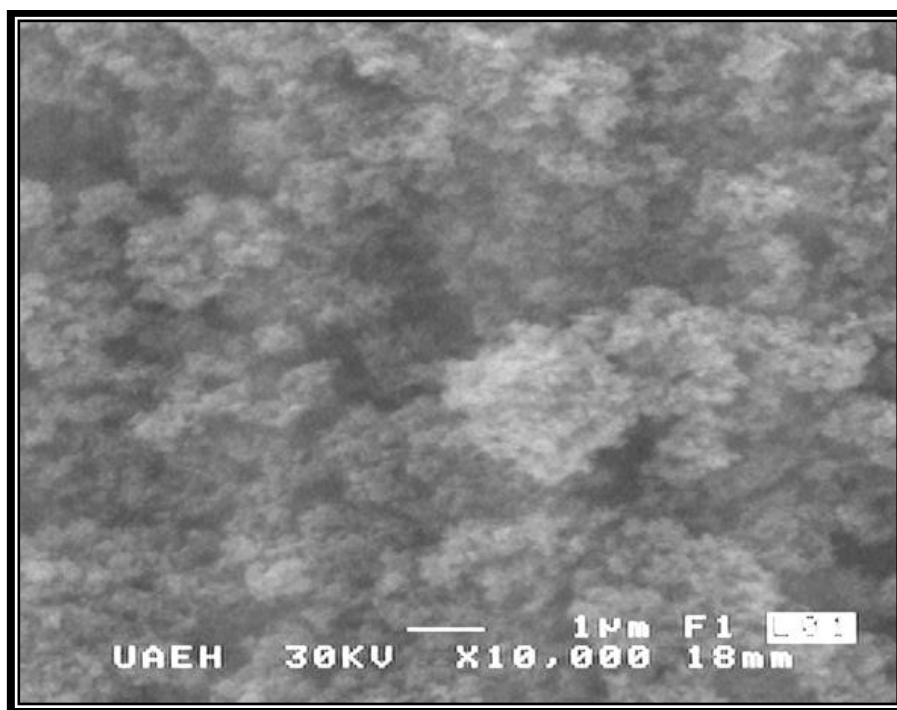


**Figura 5.13.** Curvas de TGA, precursores de a) CaMnO<sub>3</sub> y b) Eu<sub>0.05</sub>Ca<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub>.

#### 5.1.2.1.2. Síntesis con NH<sub>4</sub>OH.

Otro tipo de agente precipitante utilizado en la síntesis de la manganita por coprecipitación fue el NH<sub>4</sub>OH. Con la finalidad de conocer el efecto sobre la manganita, se agregó este hidróxido a la síntesis hasta alcanzar un pH de 10. Las

partículas obtenidas tuvieron una gran variación con respecto a la obtenida con el agente precipitante de NaOH, ya que se obtuvieron aglomerados constituidos de partículas menores a 1  $\mu\text{m}$ , aproximadamente de 100 nm con morfología esférica, tal como se muestran en la figura 5.14.

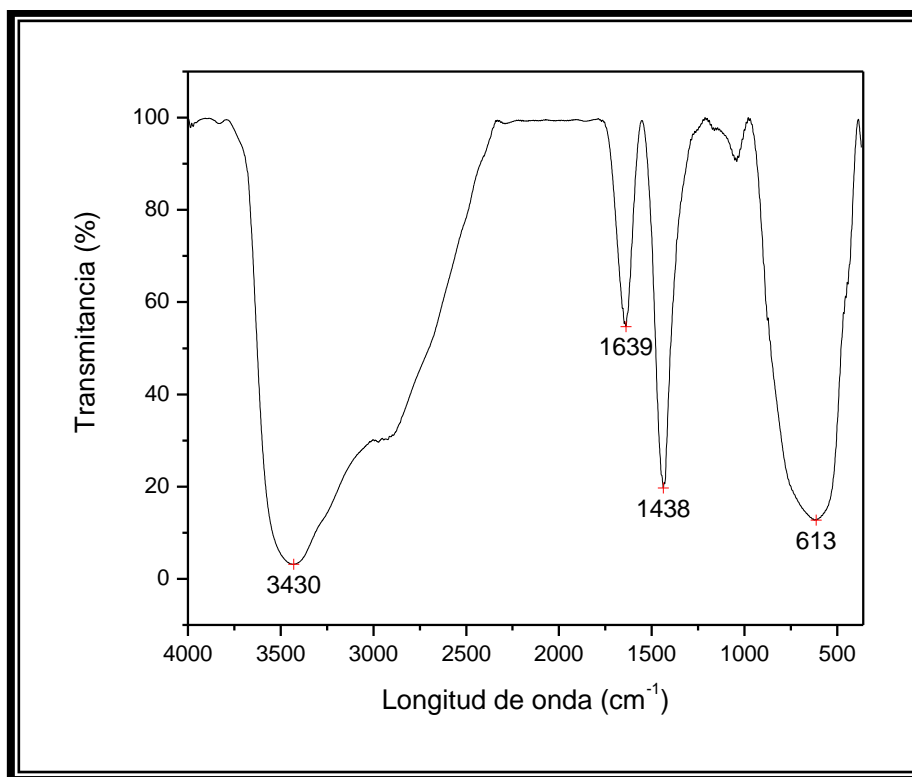


**Figura 5.14.** Micrografía de la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ , obtenida por coprecipitación química utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante - se observan aglomerados constituidos de partículas muy finas menores a 1  $\mu\text{m}$ , aproximadamente de 100 nm.

También se le realizó un estudio por espectroscopía de infrarrojo con el fin de conocer los principales grupos funcionales presentes en el compuesto. En la figura 5.15 se muestra el espectro de FTIR de la muestra obtenida mediante coprecipitación química utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  en la síntesis y tratada a 700  $^\circ\text{C}$ , se observa que a esta temperatura no se ha logrado eliminar todo el material que se encuentra como impureza. De acuerdo a las bandas obtenidas en 3430, 1438 y 1049 muestra la presencia de material orgánico correspondiente a grupos OH. Además, se



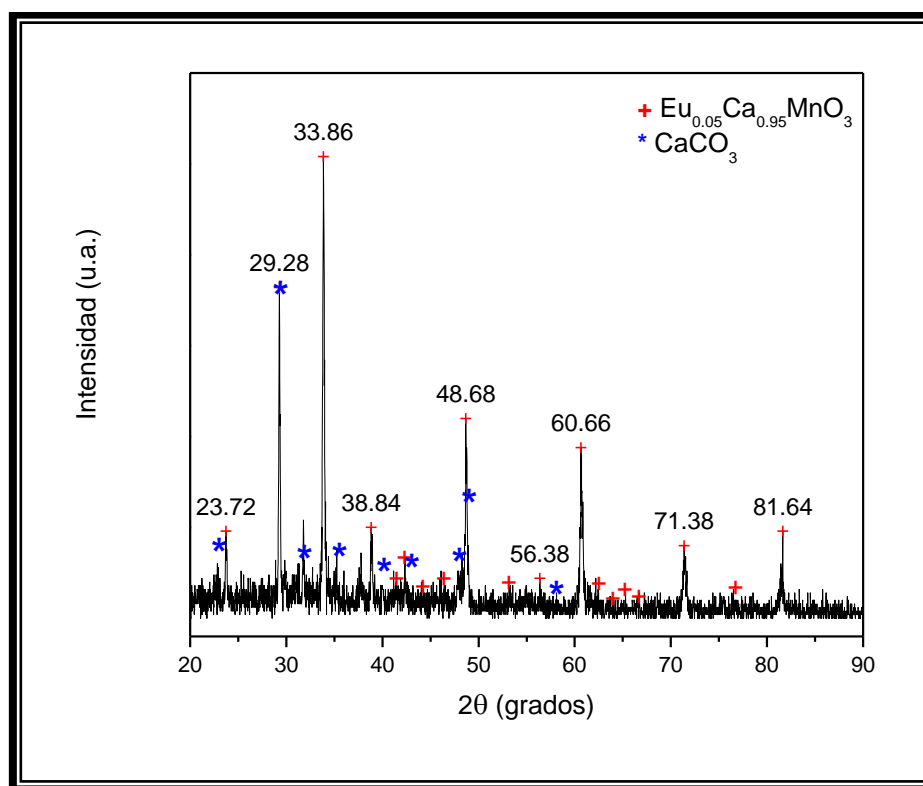
tienen otra banda en  $1639\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-O, por la presencia de carbonatos, tal como se muestra en los resultados por DRX de la figura 5.16. Las bandas alrededor de  $600$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  corresponden al enlace metal-oxígeno del material.



**Figura 5.15.** Espectro obtenido por FTIR de la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  obtenida por coprecipitación utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  durante la síntesis y tratados a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los resultados obtenidos en este apartado mostraron que el agente precipitante para llevarse a cabo la coprecipitación, influyó en gran parte para la formación de partículas con determinada morfología y tamaño. Sin embargo, al utilizar hidróxido de amonio, no se lograron buenos resultados en cuanto a la estructura deseada debido a la presencia de fases secundarias, como el carbonato de calcio, observado mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo y corroborado mediante los datos obtenidos por difracción de rayos x, tal como se muestra en el difractograma de la

figura 5.16. Por lo que de acuerdo a estos resultados, en las pruebas siguientes únicamente se usa el hidróxido de sodio como agente precipitante modificando las demás variables.



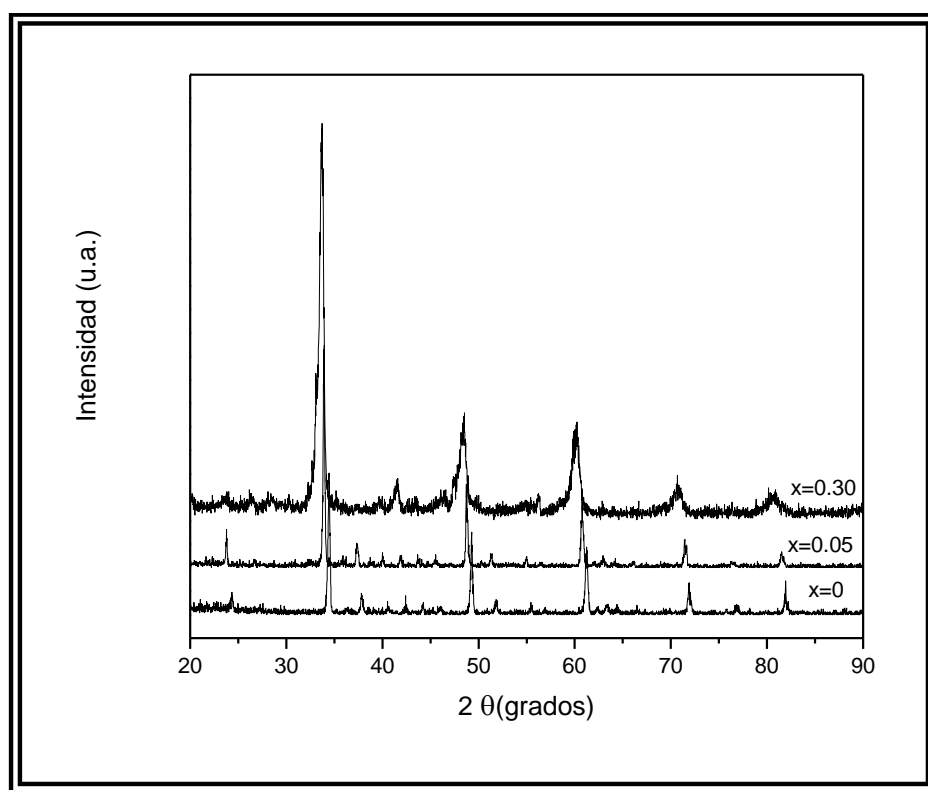
**Figura 5.16.** Difractograma de los polvos obtenidos por coprecipitación química utilizando hidróxido de amonio como agente precipitante-se observan dos fases principales,  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ .

#### 5.1.2.2. Resultados de la síntesis de $\text{Eu}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$

En la figura 5.17 se muestra el diagrama de difracción de rayos X para la manganita  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x=0.30$ ). El difractograma de los polvos obtenidos revela que la muestra presenta una sola fase de estructura tipo perovskita ortorrómbica con grupo espacial  $pnma$ . Las muestras fueron refinadas por el método Rietveld, utilizando el programa MAUD (Materials Analysis Using Diffraction).

En este difractograma, se puede observar que al dopar con un 30 % atómico de europio, los picos de difracción tienen un ligero desplazamiento hacia la izquierda, este efecto no sólo puede deberse a la sustitución de los iones europio en los sitios de calcio, sino también, a la conversión de iones  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , por lo que la longitud del enlace Mn-O-Mn y el ángulo son variables importantes para modificar los parámetros de red, provocando así diferentes distorsiones en la misma. Esto último, se corrobora mediante el cálculo de los parámetros de celda (tabla 5.1), los cuales evolucionan en función del contenido del ion  $Eu^{3+}$ .

Por lo que mediante éste resultado se podría afirmar que los iones del europio se encuentran dentro de la estructura matriz de  $CaMnO_3$ .



**Figura 5.17.** Difractograma del compuesto  $Eu_xCa_{1-x}MnO_3$  ( $x=0, 0.05, 0.30$ ) obtenido por coprecipitación química.

### 5.1.2.2.1. Parámetros de celda obtenidos mediante el programa MAUD.

En la tabla 5.1, se muestra la evolución de los parámetros a, b y c, en donde se nota que los valores aumentan a medida que se incrementa el contenido de europio. Este efecto representa una clara evidencia de la sustitución del ion  $\text{Eu}^{3+}$  en sitios de calcio, permitiendo la formación de un estado de valencia mixto del manganeso, debido a que la sustitución del europio por calcio da lugar a un aumento en la concentración de  $\text{Mn}^{3+}$  (0.645 Å) en la estructura, y siendo éste más grande que  $\text{Mn}^{4+}$  (0.530 Å) [34] el volumen de celda incrementa, mostrándose una expansión progresiva, tal como se observa en la tabla 5.1. Observando que al aumentar el nivel de dopaje en un 30%, el volumen de celda incrementa considerablemente con respecto a la manganita sin europio.

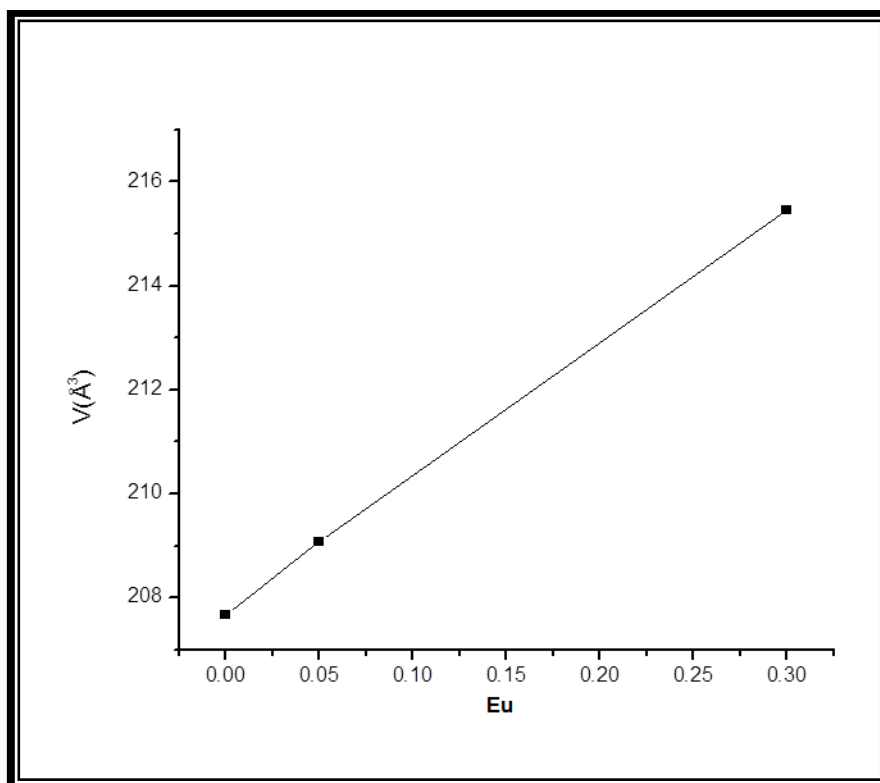
Tabla 5.1. Parámetros de red y volumen de celda de la manganita obtenida por coprecipitación.

Compuesto	Estructura	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{CaMnO}_3$	Ortorrómbica	5.2819	7.4547	5.2658	207.6635
$\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$	Ortorrómbica	5.2942	7.4676	5.2882	209.0747
$\text{Eu}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$	Ortorrómbica	5.3992	7.4991	5.3213	215.4605

### 5.1.2.2.2. Volumen de la celda unitaria

La evolución del volumen de la celda en función de x (figura 5.18) confirma que el elemento dopante se encuentra dentro de la matriz de estructura perovskita y muestra que a medida que aumenta la concentración del dopante (x), aumenta el volumen de la celda (v), presentando así un comportamiento de tipo lineal, tal como se observa en la figura 5.18.

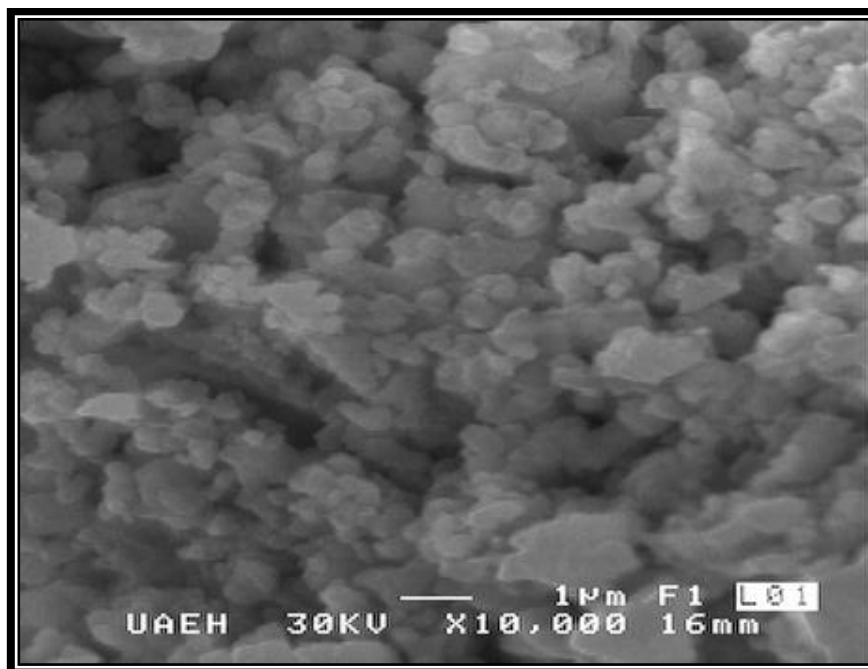
De acuerdo a estas variaciones de concentraciones, al incrementar la cantidad de iones de europio, se lleva a cabo la interacción de doble intercambio entre los manganesos, por lo que el material puede ir presentando modificaciones tanto en la estructura como en las propiedades.



**Figura 5.18.** Evolución del parámetro de red en función de Eu para el compuesto  $Eu_xCa_{1-x}MnO_3$  ( $x=0, 0.05$  y  $0.30$ )

En la figura 5.19 se muestra el estudio realizado por microscopía electrónica de barrido, presentando el tamaño y morfología de las partículas de la muestra en polvo del compuesto  $Eu_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ . Se puede observar que se tienen partículas con tendencia esférica, las cuales se presentan en forma de aglomerados que a su vez lo forman partículas con tamaños menores a  $1 \mu m$ .

Así también, se observa que a medida que es agregado un 30% de europio, las partículas tienden a disminuir, comparadas con  $\text{CaMnO}_3$  y  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ . Por lo que se puede decir que la morfología y el tamaño de partícula también se ven afectados con la variación de la concentración del dopante debido a que el ordenamiento atómico cambia, produciendo un crecimiento diferente al hábito normal del material.



**Figura 5.19.** Micrografía de la manganita  $\text{Eu}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  – observándose aglomerados con partículas menores a  $1\mu\text{m}$ .

### 5.1.2.3. Resultados de la síntesis por coprecipitación química utilizando diferentes modificadores de superficie (TOPO y DEHPA).

De acuerdo a la literatura, se conoce que al utilizar un tipo de surfactante durante la síntesis, se pueden modificar las partículas, ya que el área y energía superficial cambian substancialmente, originando una mejor homogeneidad y menor tamaño de

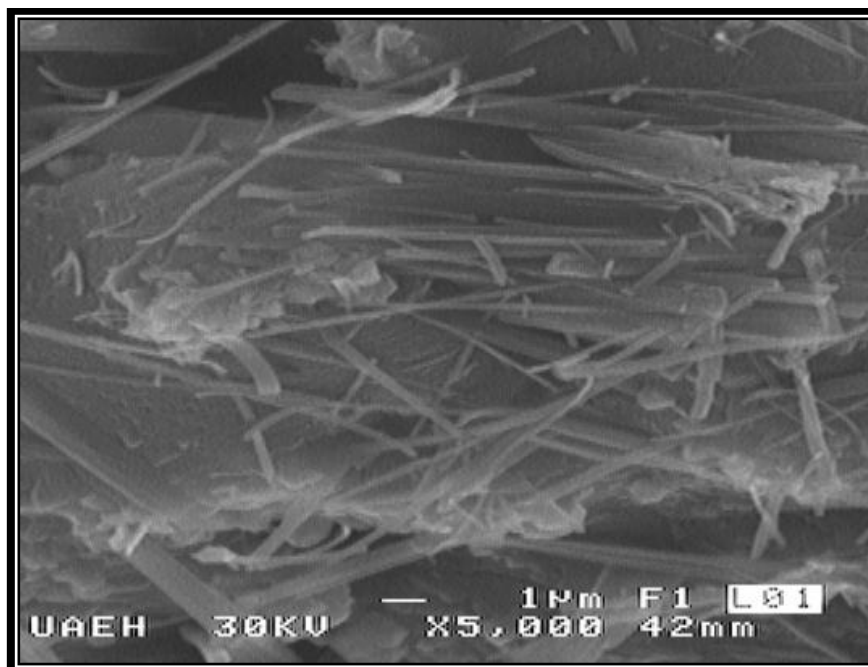
partícula, por lo que en este apartado se propone la utilización de un modificador de superficie (surfactante) para estudiar la influencia que tiene sobre las partículas de las manganitas en estudio.

“Surfactante” es un término que normalmente se utiliza para designar en forma abreviada los compuestos con actividad interfacial. Cuando se utilizan surfactantes en bajas concentraciones en un sistema, se adsorben en las superficies o interfases, modificando substancialmente la energía superficial o interfacial de tales sistemas.

La tarea del surfactante es producir la repulsión entrópica necesaria para vencer la intensa atracción de Van der Waals de corto alcance, que de otra forma resulta una agregación de partículas. Se estudió la influencia del modificador de superficie en la partícula, mediante dos tipos de surfactantes, el óxido de trioctil fosfina (TOPO) y el ácido di-2etilhexil fosfórico (DEHPA).

Al utilizar el surfactante TOPO se lograron obtener partículas con morfología acicular con tamaño en una de sus dimensiones de aproximadamente 500 nm con longitud de varios micrómetros (Figura 5.20). Esta adsorción selectiva al utilizar surfactante, es lo que pudo conllevar la inhibición del crecimiento de las partículas en estas superficies, y así inducir un crecimiento anisotrópico que puede ser diferente al hábito de crecimiento del material.

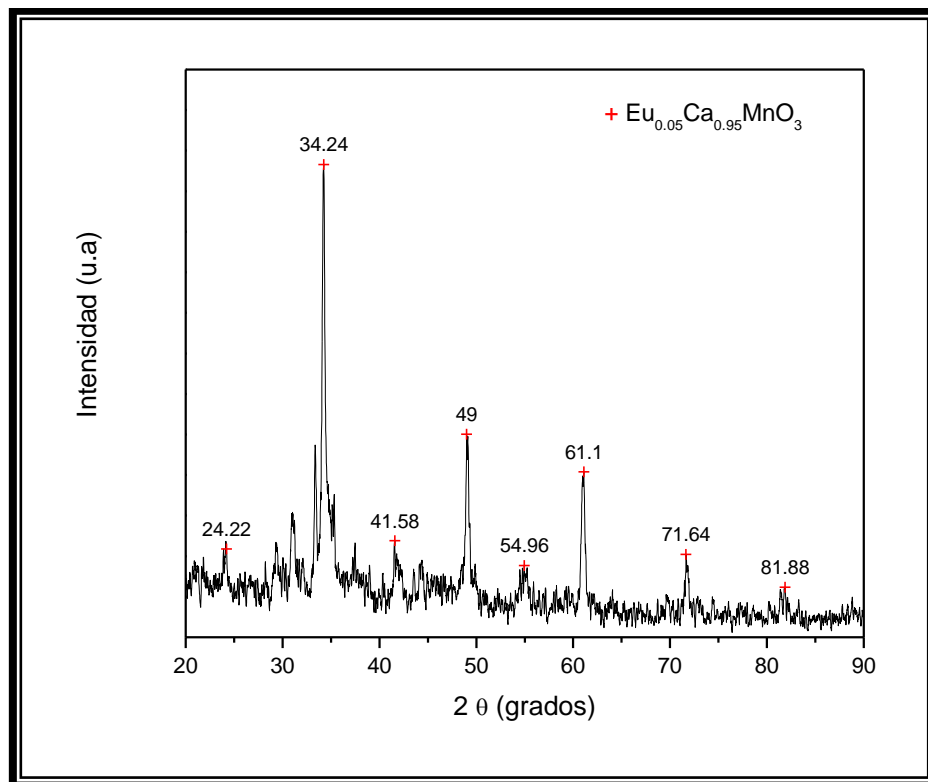
Por otra parte, cabe destacar que la adición de moléculas o aniones foráneos a la solución inicial modifica la cinética de las reacciones químicas que se dan en solución, alterando los procesos de nucleación y crecimiento de las partículas, lo que puede emplearse para controlar su tamaño.



**Figura 5.20.** Micrografía de las partículas de la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  obtenida por coprecipitación, utilizando TOPO como surfactante - se observan partículas con morfología acicular con tamaño en una de sus dimensiones de aproximadamente 500 nm con longitud de varios micrómetros.

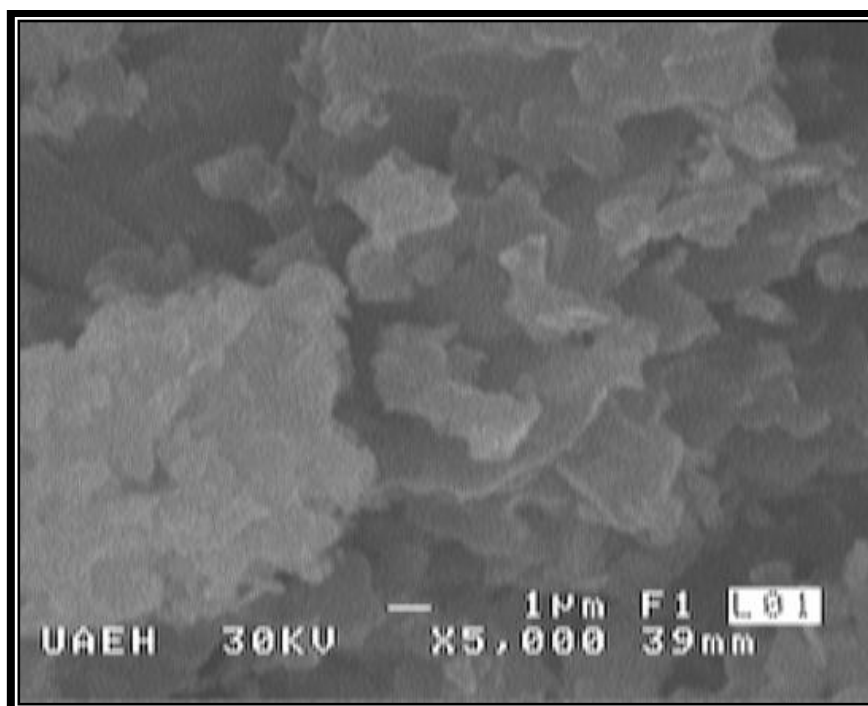
Para corroborar que el compuesto obtenido fuera la manganita deseada, se realizó DRX a los polvos y en la figura 5.21 se muestra el difractograma del compuesto obtenido utilizando TOPO como surfactante, en donde se obtuvieron cinco picos característicos de la manganita, posicionados los ángulos de difracción en 24.22, 34.2, 41.56, 48.98, 54.76, 61.16, 71.64 y 81.44 de  $2\theta$ . De acuerdo a estos datos se pudo observar que se obtuvo a la manganita como principal fase y pequeñas impurezas de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .





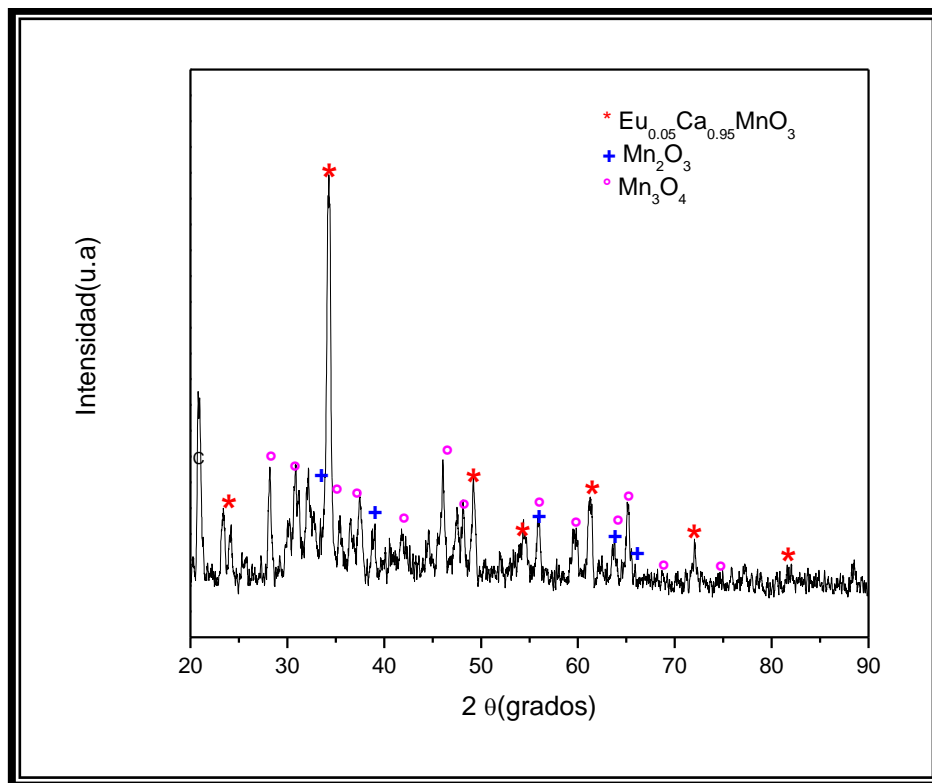
**Figura 5.21.** Difractograma de la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  obtenida por el método de coprecipitación, utilizando TOPO como surfactante y tratado térmicamente a 700 °C – se observan cinco picos característicos de la manganita, posicionados en los ángulos de difracción en 24.22, 34.2, 41.56, 48.98, 54.76, 61.16, 71.64 y 81.44 de  $2\theta$ .

En cuanto a la utilización de DEHPA como surfactante, la morfología fue irregular, observándose partículas de tamaño de  $2\mu\text{m}$  hasta la formación de aglomerados de un tamaño aproximado de 8 micrómetros (Figura 5.22). Esto pudo haber sido porque la solución no fue propicia para llevarse a cabo la reacción correctamente, ya que al momento de agregar el surfactante se notó una reacción con éste. Así también, la solución fue muy viscosa por lo que probablemente los iones en solución no pudieron interactuar en forma adecuada entre sí, de tal manera que la eficiencia en la reacción disminuyó y por consecuencia se formaron partículas aglomeradas amorfas (figura 5.22).



**Figura 5.22.** Micrografía de los polvos obtenidos por coprecipitación, utilizando DEHPA como surfactante - la morfología fue irregular, observándose la formación de aglomerados de un tamaño de entre 2 y 8 micrómetros.

Como se mencionó anteriormente la síntesis llevada a cabo con el DEHPA tuvo mucho que ver con la morfología del compuesto y el ordenamiento estructural, así como, la posible formación de productos secundarios como se observa en el difractograma de la figura 5.23, en donde se muestran tres compuestos, los cuales después de su análisis correspondieron a la manganita y a dos óxidos de manganeso como fases secundarias, el  $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$ .



**Figura 5.23.** Difractograma obtenido de los polvos sintetizados por coprecipitación, utilizando DEHPA como surfactante y tratado térmicamente a 700 °C. Se muestran tres compuestos, la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  y dos óxidos de manganeso como fases secundarias, el  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Tal como se ha observado en estos resultados el cambio en el surfactante, origina una alteración en el crecimiento del cristal, lo cual es muy importante para ocasionar la formación de nuevas estructuras cristalinas, inestables en otras circunstancias. En este caso al utilizar TOPO, favoreció la formación de partículas nanoestructuradas logrando obtener la fase deseada con mínimas impurezas.

## 5.2. Síntesis por el método polioli.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para la síntesis realizada por el método polioli. Esta síntesis se llevó a cabo, con la finalidad de compararla con el método de coprecipitación y determinar la mejor opción para la síntesis de la manganita.

### 5.2.1. Resultados de la síntesis de $\text{CaMnO}_3$ obtenida por el método polioli.

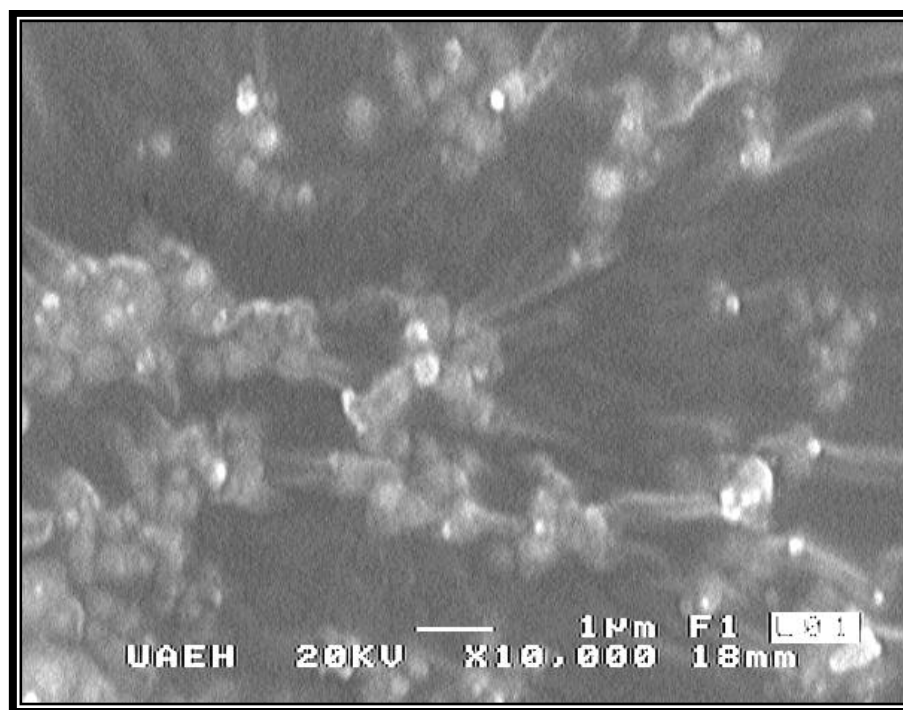
El alcohol utilizado en el método de coprecipitación como medio de reacción, resultó ser un factor muy importante en la obtención de la manganita, ya que de esta forma se lograron obtener buenos resultados en cuanto a homogeneidad de partícula y obtención de la fase deseada.

En este apartado se presentan los resultados del otro método para la síntesis de la manganita en estudio, el método polioli, que como se mencionó en el apartado de consideraciones teóricas (capítulo 2, § 2.2.7), se lleva a cabo mediante la reducción de sales en un polialcohol en ebullición, obteniendo materiales de tamaño nanométrico, característica muy importante en lo que respecta a propiedades, por lo que se estudiará la viabilidad de éste para la obtención de la manganita del sistema  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ .

En la figura 5.24 se muestra la morfología de las partículas obtenidas del compuesto  $\text{CaMnO}_3$  sintetizado por el método polioli (descrito en el capítulo 4, § 4.2.2). En esta imagen se puede notar que el producto está formado por ligeras aglomeraciones de entre 2 y 5  $\mu\text{m}$ , los cuales a su vez están formados de entidades esféricas con un tamaño aproximado de 400 nm, se observa también que gran parte posee homogeneidad en cuanto a tamaño y forma.

La imagen que se muestra fue obtenida del precipitado sintetizado en di-etilenglicol sin realizarle ningún tratamiento térmico. El di-etilenglicol en este tipo de síntesis

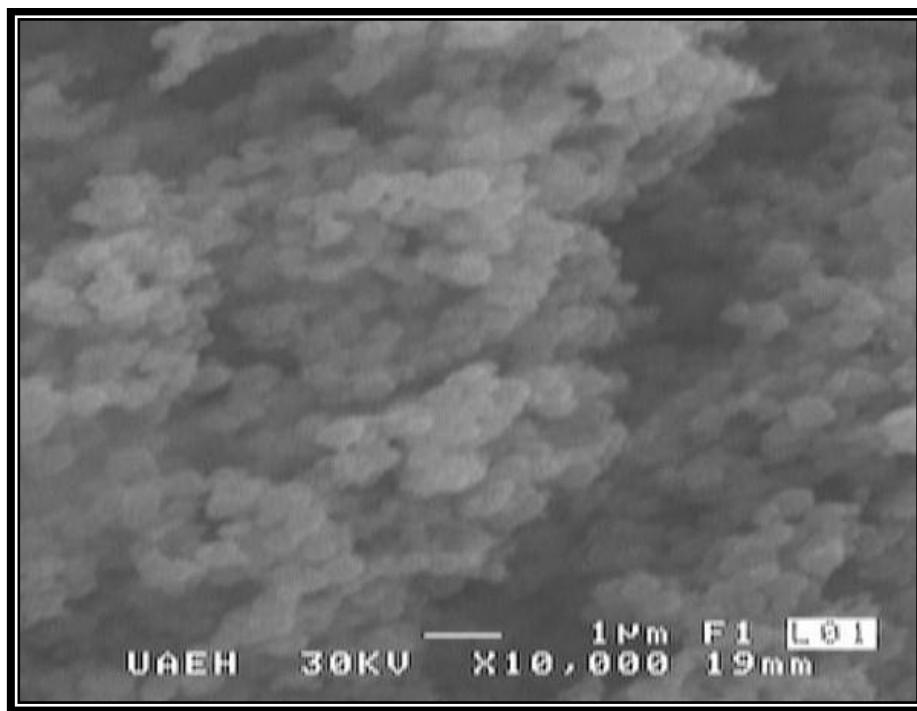
tiene la función de disolvente y agente reductor de los nitratos, así también, funciona como medio de impedimento para el rápido crecimiento de las partículas, debido a que éstas son formadas en un medio de reacción viscoso, lo que provoca que la dinámica interna sea más lenta.



**Figura 5.24.** Morfología de las partículas obtenidas del compuesto  $\text{CaMnO}_3$  sintetizado por el método poliol sin aplicarle tratamiento térmico. Se puede notar que el producto está formado por ligeras aglomeraciones de entre 2 y 5  $\mu\text{m}$ , los cuales a su vez están formados de entidades esféricas con un tamaño aproximado de 400 nm.

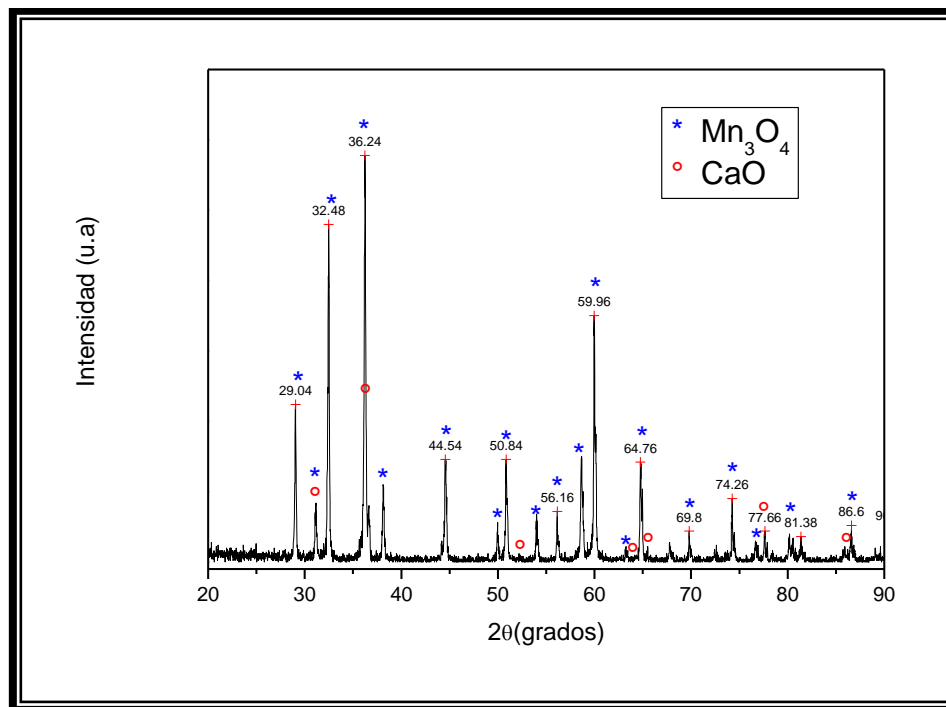
Con la finalidad de densificar las partículas, se realizó un tratamiento térmico a 700 °C, así como para eliminar el di-etilenglicol de las mismas. En la figura 5.25 se muestran los polvos observados por microscopía electrónica de barrido, los cuales fueron sintetizados por el método poliol y tratados térmicamente a 700 °C. En esta imagen se pueden observar partículas de 600 nm aproximadamente, con lo que se pudo notar que a medida que se le hizo el tratamiento térmico, éstas crecieron

alrededor de 200 nm aproximadamente con respecto a las obtenidas sin aplicarle el tratamiento térmico.



**Figura 5.25.** Micrografía de los polvos obtenidos del compuesto  $\text{CaMnO}_3$  sintetizados por poliol, tratados térmicamente a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  - se observan partículas de aproximadamente 600 nm.

En la figura 5.26 se muestra el difractograma de la muestra obtenida por poliol y tratada térmicamente a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , el cual después de su análisis se encontró que los picos en 29.04, 32.48, 36.24, 38.35, 44.54, 50.84, 56.16, 58.62, 59.96, 64.76, 69.8, 74.26, 81.38 y 86.6 corresponden a un óxido de manganeso ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) y los picos en 31.29, 36.24, 52.32, 63.57, 65.68, 77.66 y 85.83 a un óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ). De acuerdo a esto, se pudo conocer que los precursores no reaccionaron en su totalidad para dar origen a la manganita  $\text{CaMnO}_3$ , y es posible que se necesite una mayor energía de activación para que la reacción se lleve a cabo completamente. Sin embargo, en cuanto a tamaño se obtuvieron partículas con tamaños menores a  $1\text{ }\mu\text{m}$  con y sin tratamiento térmico.



**Figura 5.26.** Difractograma de los polvos obtenidos por el método polioliol – se observan dos fases presentes,  $Mn_3O_4$  y  $CaO$ .

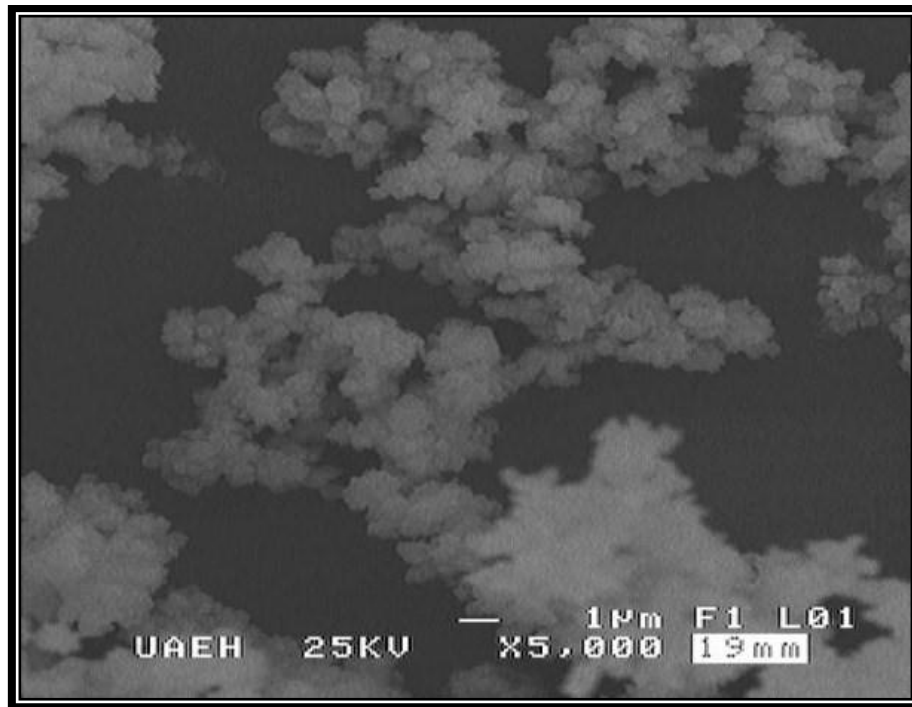
Con el refinamiento de perfil realizado, se pudo corroborar la existencia de una combinación de los dos compuestos, los cuales correspondieron a  $Mn_3O_4$  y  $CaO$ , ya que como se mencionó antes los precursores no reaccionaron completamente para formar la estructura perovskita de la manganita, y por lo tanto se formaron otras fases no deseadas.

### 5.2.2. Resultados de la síntesis de $Eu_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ obtenida por polioliol.

En esta sección se hace un estudio de la síntesis de la manganita adicionada con europio, utilizando el método polioliol, con la finalidad de estudiar los efectos que surgen al sustituir el ion  $Eu$  en la estructura matriz  $CaMnO_3$ .

Como se ha venido mencionando una característica importante para el estudio de las propiedades de un material, es la morfología de las partículas del polvo, así como el tamaño, ya que el hecho de obtener partículas homogéneas y de tamaño menor, puede dar origen a que mejoren las propiedades del material, debido a que en estas partículas el área superficial es mayor.

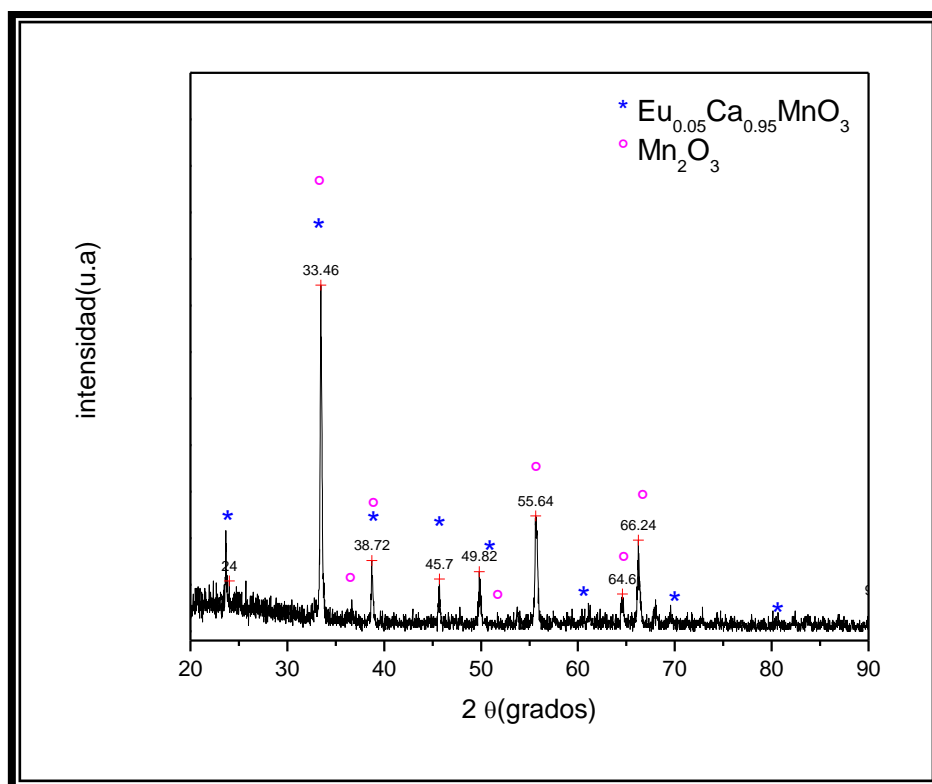
Se llevó a cabo la caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). En la figura 5.27 se muestran las partículas del polvo sintetizadas en di-etilenglicol y tratadas térmicamente a 700 °C, donde se observan partículas aglomeradas de forma esférica, con un tamaño de 500 nm a 1 µm.



**Figura 5.27.** Micrografía de los polvos obtenidos ( $Eu_{0.05}CaMnO_3$ ), sintetizados por el método poliol, tratado térmicamente a 700 °C – se observan partículas aglomeradas de forma esférica, con un tamaño de 500 nm a 1 µm.



Para conocer las fases presentes en el polvo obtenido, el compuesto fue caracterizado por difracción de rayos X, obteniendo el difractograma que se muestra en la figura 5.28, en donde se muestran los picos en  $2\theta$ , correspondientes a dos fases que son Eu-Ca-Mn-O y  $Mn_2O_3$ . Observando que los polvos conservan aún impurezas en su etapa final.



**Figura 5.28.** Difractograma del polvo obtenido por el método poliol, tratado térmicamente a 700 °C – se observan dos fases presentes.

Como se puede observar mediante este método se lograron obtener partículas nanoestructuradas de forma esférica, sin embargo, no se logró obtener la manganita como fase única, por lo que se variaron algunas condiciones de síntesis, como es el pH del medio de reacción, utilizando para ello ácido clorhídrico, HCl.

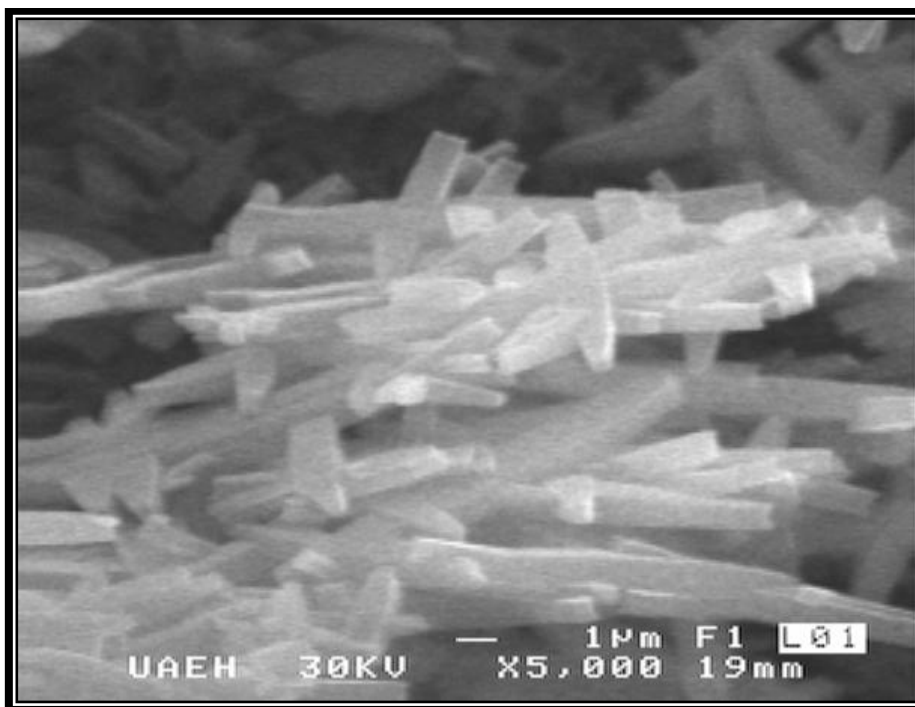
### **5.2.2.1. Resultados de la síntesis de la manganita $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ por el método poliol agregando HCl durante la reacción.**

Se conoce que el medio donde se lleva a cabo la reacción, es un factor importante para realizarse debidamente una reacción, por lo que en este apartado se muestran los resultados obtenidos de la síntesis de la manganita realizada por el método poliol, modificando la acidez de la solución, utilizando para ello una cantidad de HCl con la finalidad de estudiar el efecto que tiene éste en la cinética de la reacción y de qué manera éste puede modificar el proceso de nucleación y crecimiento de partícula, así como la influencia en la estructura del material.

En la figura 5.29 se muestran las partículas obtenidas al agregar 1 mL de ácido clorhídrico al sistema de reacción, se puede notar que éstas se modifican con relación a las que no tienen ácido (figura 5.27). En la síntesis llevada a cabo sin el HCl, se obtuvieron aglomerados en forma esférica con tamaños menores a 1 micrómetro y al agregar 1mL de éste ácido las partículas fueron homogéneas, cambiando drásticamente la morfología, ya que éstas fueron de forma acicular con tamaño de 400 nm a 5  $\mu\text{m}$ , creadas posiblemente por un crecimiento ordenado de la manganita. Este crecimiento anisotrópico de las partículas, influyó en lo que es la morfología y características de la partícula, ya que debido a esto los polvos resultaron ser muy suaves y frágiles.

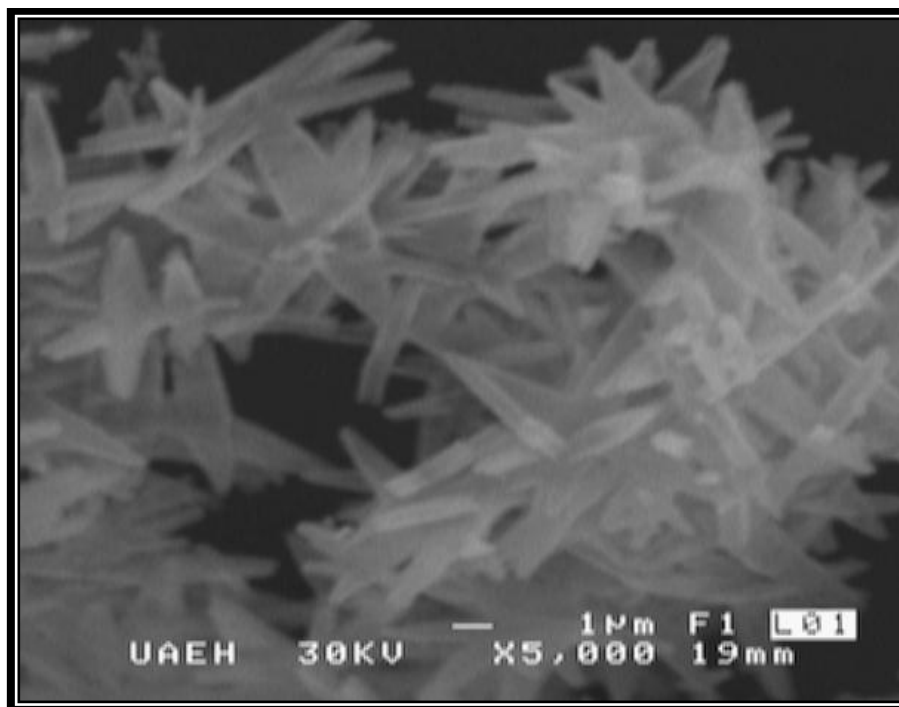
La homogeneidad de una partícula resulta interesante para el estudio de las propiedades, debido a que entre más homogénea sea la superficie de la partícula, mayor es la energía de superficie, por lo que el material puede presentar propiedades distintas a las ya conocidas.

En la figura 5.29 también se puede observar que la morfología del polvo secado a 100 °C, no tiene variación con respecto al polvo que se le realizó un tratamiento térmico a 700 °C (figura 5.30), mostrando así, que la forma acicular de la partícula se creó durante la reacción y no después del tratamiento térmico.



**Figura 5.29.** Morfología de los polvos obtenidos por el método poliol utilizando 1mL de HCl, sin aplicarle tratamiento térmico – se observan partículas homogéneas de forma acicular con un tamaño de 400 nm a 5 µm.

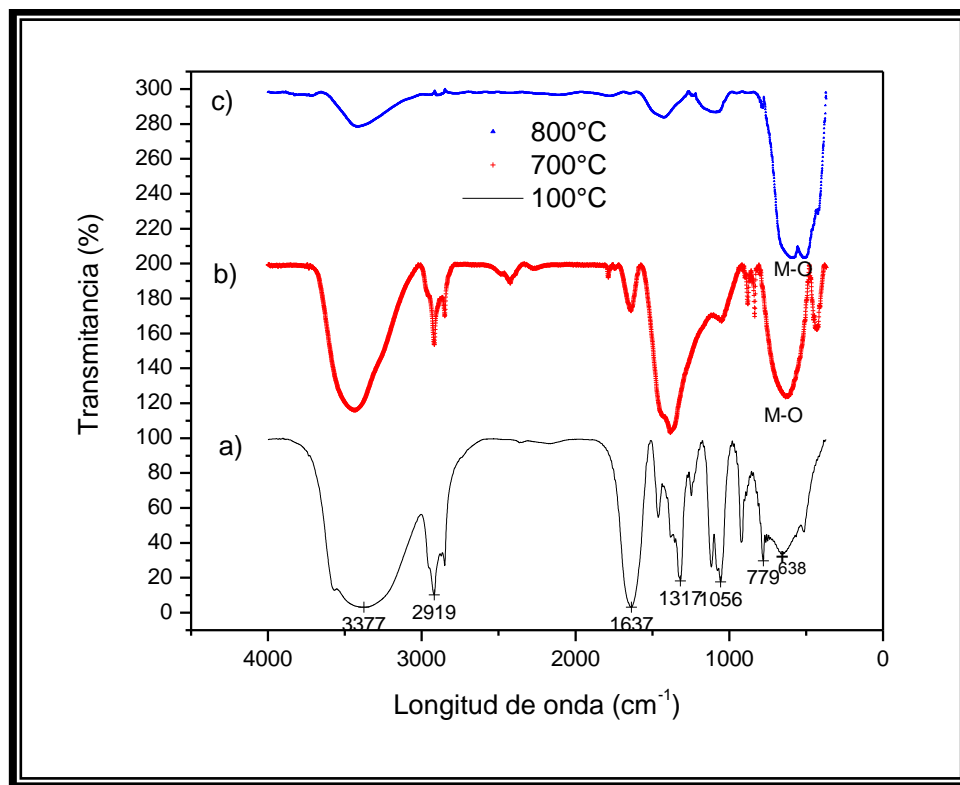
En la figura 5.30 se presenta la morfología de las partículas obtenidas por poliol en una solución ácida y tratadas a 700 °C, observándose una morfología similar a la obtenida por el método poliol sin tratamiento térmico, conservando la anisotropía del cristal. Se puede notar que el tamaño de partícula está alrededor de los 5 micrómetros, además, las partículas se encuentran bien distribuidas y no se aprecian aglomerados. El crecimiento anisotrópico de las partículas en solución es llevada a cabo normalmente por la presencia de moléculas en el sistema que tienen una unión preferencial a diferentes caras cristalográficas mientras las partículas van creciendo ordenadamente.



**Figura 5.30.** Morfología de los polvos obtenidos por poliol con 1mL de HCl, tratado a 700 °C – se observa un crecimiento similar al obtenido sin tratamiento térmico.

Los polvos obtenidos también fueron caracterizados por FTIR con la finalidad de conocer los principales grupos funcionales presentes en el compuesto, obteniendo los espectros que se muestran en la figura 5.31, secado a 100 °C y tratado térmicamente a 700 °C y 800 °C. En estos espectros se pudo apreciar que el enlace metal-oxígeno ( $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ ) se presentó aún sin el tratamiento térmico, esto fue debido a que mediante el método poliol es posible obtener a los óxidos sin necesidad de algún tratamiento térmico posterior, sin embargo, también se pudo observar que a 100 °C, todavía se tuvo gran cantidad de impurezas orgánicas (figura 5.31.a). A los 700 °C (figura 5.31.b) la banda espectral en  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$  se definió mejor, pero a esta temperatura todavía se conservaban algunas impurezas, al estar presente la banda en  $2919\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-H y otra banda ancha en  $1217\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-O. En el espectro 5.31.c se observó la formación del

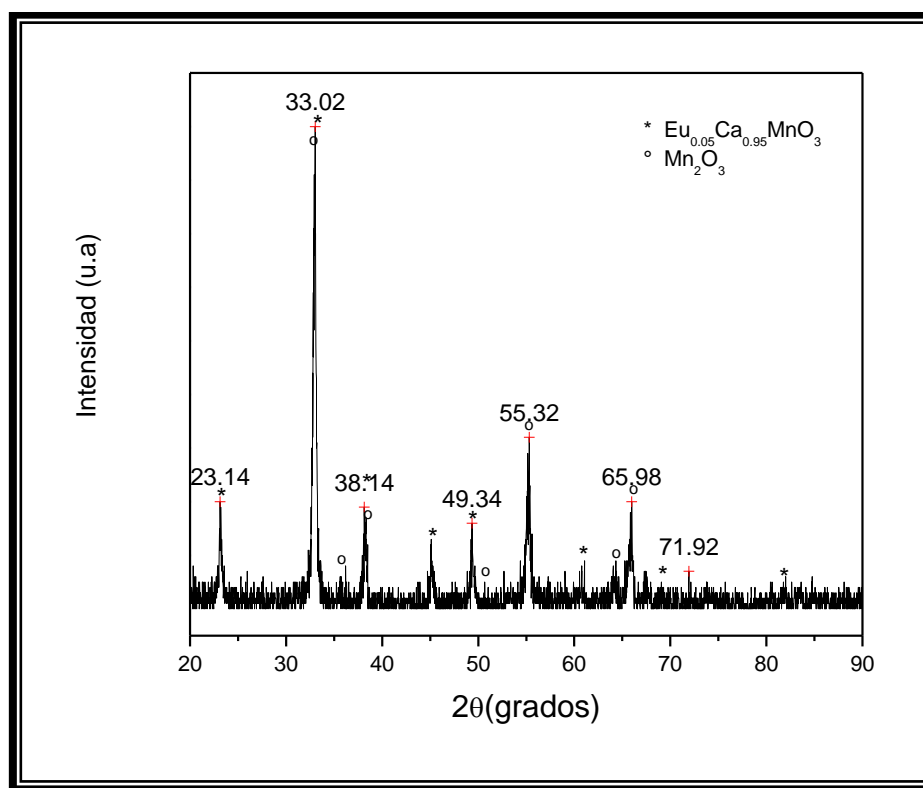
enlace metal-oxígeno del producto final correspondiente a una temperatura de 800 °C, organizado dentro de la estructura octaédrica  $MnO_6$ , reportado por algunos autores [127- 130].



**Figura 5.31.** Espectros FTIR de los polvos obtenidos por el método polirol utilizando HCl, a) 100 °C, b) 700 °C y c) 800 °C.

Para corroborar las fases presentes en el compuesto obtenido, los polvos fueron caracterizados por DRX (figura 5.32). De acuerdo a los picos que presentó y después de un análisis utilizando el programa MAUD (Materials Analysis Using Diffraction), junto con la base de datos de *FindIt*, se pudo conocer que el material está formado por dos fases cristalinas, la de  $CaMnO_3$  y  $Mn_2O_3$ . El diagrama de difracción fue comparado con  $CaMnO_3$  como se mencionó anteriormente. Debido a que el ion europio presenta una emisión de luminiscencia en ciertas matrices, el material

sintetizado fue excitado con una longitud de onda de 254 nm. La emisión roja evidenció la inserción de dicho ion en la estructura del material. De igual manera la presencia del ion europeo en la matriz fue corroborada mediante un análisis por EDS.



**Figura 5.32.** Difractograma del polvo obtenido por el método poliol utilizando HCl en la síntesis, tratado a 700 °C- se observan dos fases presentes,  $\text{CaMnO}_3$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

De acuerdo a los resultados obtenidos al sintetizar la manganita de calcio dopada con europio ( $\text{EuCaMnO}_3$ ), mediante el método de coprecipitación se lograron obtener mejores resultados en cuanto a la obtención de la fase. En lo que se refiere al tamaño, al utilizar TOPO como surfactante se lograron obtener nanoestructuras aciculares aproximadamente de 500 nm. Por otra parte, al utilizar el método poliol se obtuvo la fase deseada junto con dos fases secundarias, en cuanto al tamaño, se lograron obtener partículas nanoestructuradas de tamaño de 600 nm con morfología esférica.

### **5.3. Caracterización magnética.**

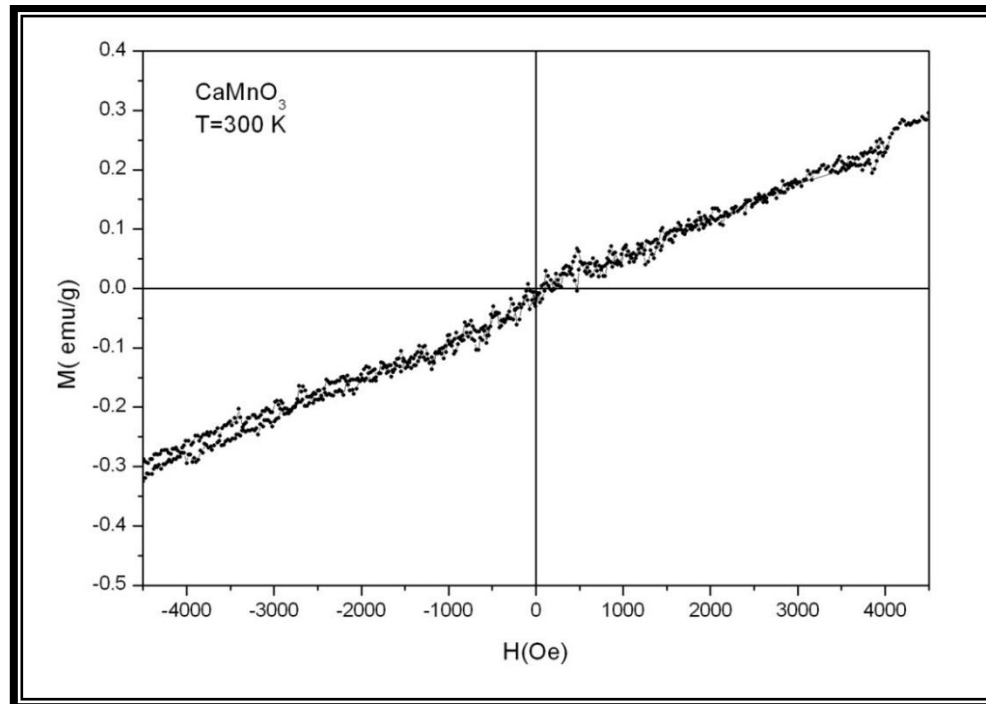
Otro objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento magnético de la manganita adicionada con europio. Este apartado contiene los resultados del comportamiento magnético de la manganita, para ello se caracterizaron las muestras obtenidas por los métodos estudiados, coprecipitación química y poliol, mediante un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) y por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE).

El comportamiento magnético es originado por la interacción de la materia con el campo magnético. Cualquier sustancia colocada en un campo magnético se magnetiza por inducción, es decir, manifiesta en su superficie la presencia de polos magnéticos. La respuesta magnética depende del valor de la magnetización, la cual está intrínsecamente relacionada con los momentos magnéticos presentes en el material. Los resultados de las pruebas magnéticas realizadas a las manganitas se presentan a continuación.

#### **5.3.1. Resultados obtenidos por Magnetometría de Muestra Vibrante.**

La manganita de calcio ( $\text{CaMnO}_3$ ) que fue sintetizada por el método de coprecipitación química utilizando alcohol como medio de reacción e hidróxido de sodio como agente precipitante, se le realizó un análisis de magnetometría de muestra vibrante (MMV), para obtener la histéresis correspondiente a este material y analizar su comportamiento al aplicarle un campo magnético. En la figura 5.33 se muestra el resultado de la medida de magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético ( $H$ ) a 300K, en donde se presenta una curva con comportamiento lineal, correspondiente a una fase paramagnética. Lo que significa que el material presenta electrones desapareados, los cuales en su movimiento generan un flujo magnético en la misma dirección que el campo aplicado. Este resultado coincide con diversos

trabajos reportados sobre manganitas, en donde se menciona que este efecto puede ser causado por el ordenamiento regular de los iones  $Mn^{4+}$  [4,129, 130]. También se conoce que este comportamiento puede ser modificado disminuyendo la temperatura, por ejemplo, antes de la temperatura de Neel ( $T_N=120K$ ) el compuesto  $CaMnO_3$  también puede mostrar ferromagnetismo débil.



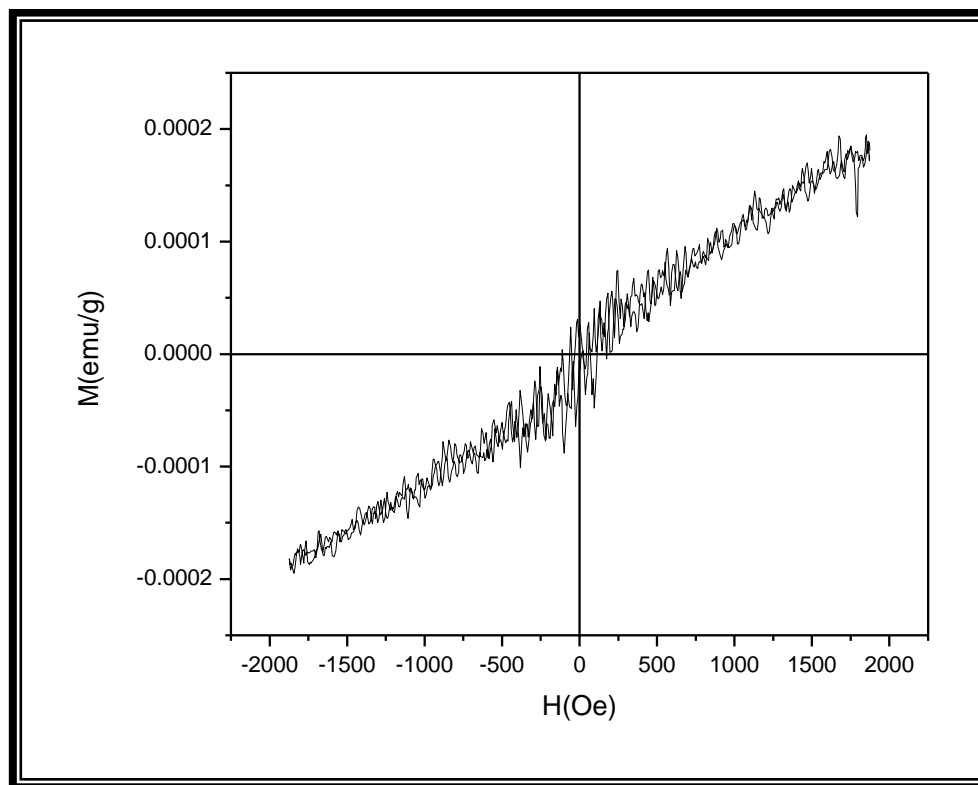
**Figura 5.33.** Magnetización ( $M$ ) vs. campo aplicado ( $H$ ) a temperatura ambiente de  $CaMnO_3$  obtenido por coprecipitación química, tratado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

El paramagnetismo de una sustancia, se debe a que contiene electrones, cuyos momentos magnéticos no están cancelados. Puesto que la no cancelación implica la existencia de pares de electrones de igual espín, los átomos, iones o moléculas presentan paramagnetismo como consecuencia de la interacción del momento angular orbital y el momento angular de espín de los electrones desapareados con el campo aplicado. Sin embargo, esta propiedad no sólo depende de la existencia de este tipo de agrupamiento electrónico, ya que los átomos, iones o moléculas con número par de electrones pueden también presentar paramagnetismo, para lo cual



es condición necesaria y suficiente que haya pares de electrones de espines paralelos, en vez de antiparalelos (opuestos). Tal es el caso de ciertos iones de transición y moléculas de estado triplete.

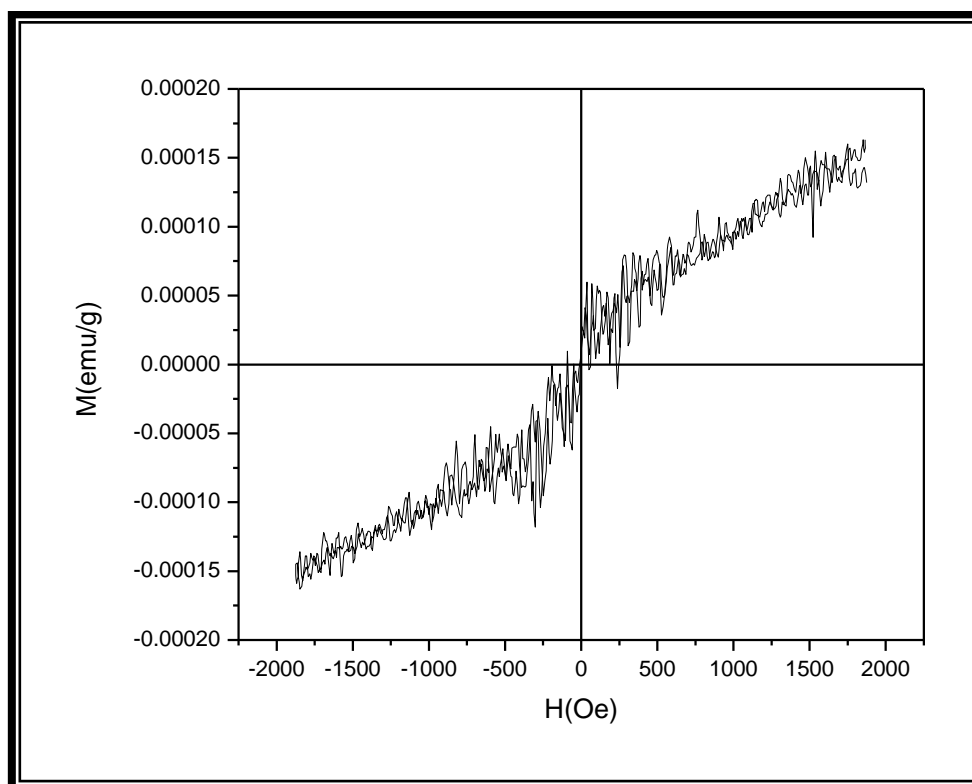
Con la finalidad de comparar el comportamiento magnético de la manganita dopada con europio con respecto a la manganita sin dopar, se llevó a cabo un análisis por MMV a temperatura ambiente, en donde se obtuvo la gráfica de histéresis mostrada en la figura 5.34. En esta gráfica se presenta la curva de histéresis de la muestra de la manganita de  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  obtenida por coprecipitación química, tratada a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta curva fue obtenida a  $300\text{K}$ , donde se observa un comportamiento lineal como el obtenido en  $\text{CaMnO}_3$ , observándose una fase paramagnética. Notando que a una concentración de dopante del 5% atómico y a temperatura ambiente carece de estructura de dominios que origine un ordenamiento magnético.



**Figura 5.34.** Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de la manganita de calcio sustituida con europio obtenida por coprecipitación química, tratada a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

De igual manera se llevó a cabo la caracterización con MMV para determinar el comportamiento magnético de la manganita obtenida por el método poliol, cuando se encuentra dopada en un 5% atómico de Eu.

En la figura 5.35 se muestra el ciclo de histéresis de la manganita de calcio dopada con europio obtenida por el método poliol, utilizando HCl en la reacción y tratada a 700 °C. En esta figura se puede observar que se tiene un comportamiento similar al de  $\text{CaMnO}_3$ , mostrando paramagnetismo, debido a que todavía se tiene una alta concentración de iones  $\text{Mn}^{4+}$  con respecto a los iones  $\text{Mn}^{3+}$ , por lo tanto, aunque se tenga una interacción de doble intercambio, ésta no es lo suficientemente grande como para que se logre un ordenamiento magnético del material.



**Figura 5.35.** Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  obtenida por el método poliol, utilizando HCl en la síntesis.

Como se puede observar en los resultados realizados por magnetometría de muestra vibrante, las muestras en polvo sintetizadas presentaron comportamientos de tipo lineal, correspondientes a fases paramagnéticas, debido a que no existe un alineamiento de dipolos magnéticos como para generar un ordenamiento magnético causado por la alta concentración de  $Mn^{4+}$ .

### **5.3.2. Resultados obtenidos por Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.**

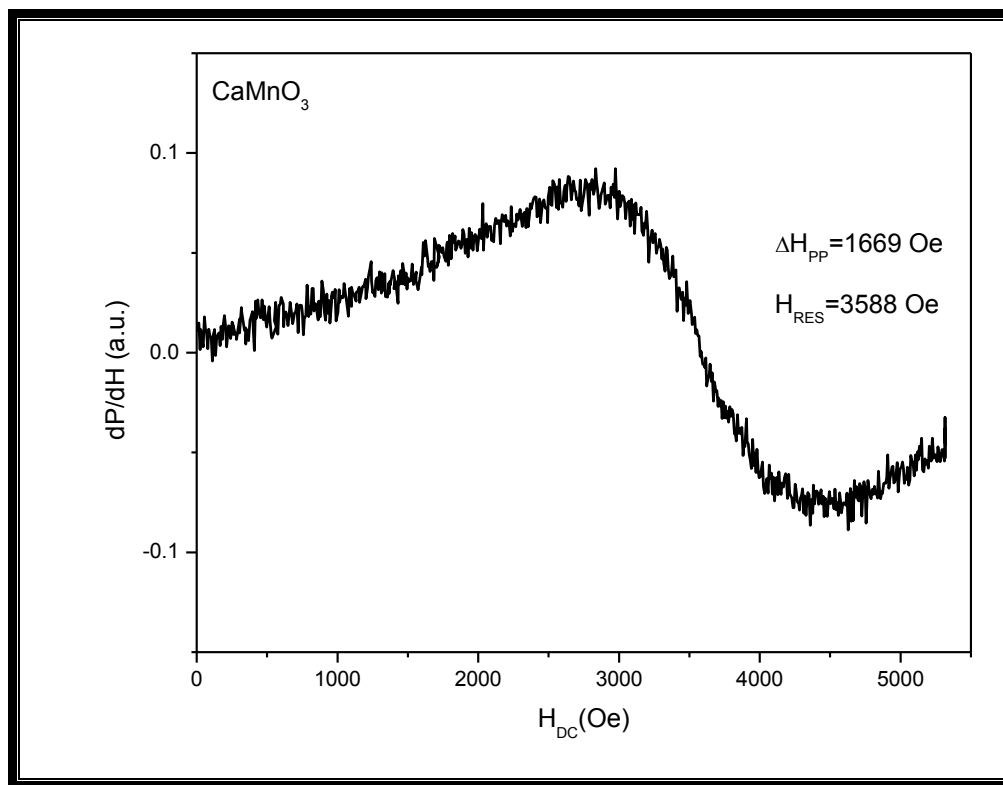
La magnetización no sólo depende del número de electrones desapareados, sino también, de la función de onda que los caracteriza. De ahí la importancia química del paramagnetismo. Los principales métodos seguidos en el estudio de estas sustancias son dos: la medida de la susceptibilidad magnética y la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica.

En este apartado se llevó a cabo la medición magnética mediante la técnica de espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica para las muestras de  $CaMnO_3$  y  $Eu_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$  obtenidas por los métodos de coprecipitación química y poliol.

El espectro de la figura 5.36 muestra el comportamiento magnético del compuesto  $CaMnO_3$ , sintetizado por coprecipitación utilizando alcohol como medio de reacción, el cual corresponde a una absorción paramagnética debida a la presencia de los iones de  $Mn^{4+}$ . Presenta un ancho de línea de 1669 Oe originado por una alta concentración de iones  $Mn^{4+}$  dando lugar a una fuerte interacción dipolar.

A medida que se agregan cationes diferentes a la estructura, en este caso europeo que sustituye al Ca, se puede observar que el ancho de línea es menor como se muestra en la figura 5.37, ya que la estructura se modifica originando una interacción de doble intercambio (DI). La interacción DI induce un adelgazamiento en el ancho

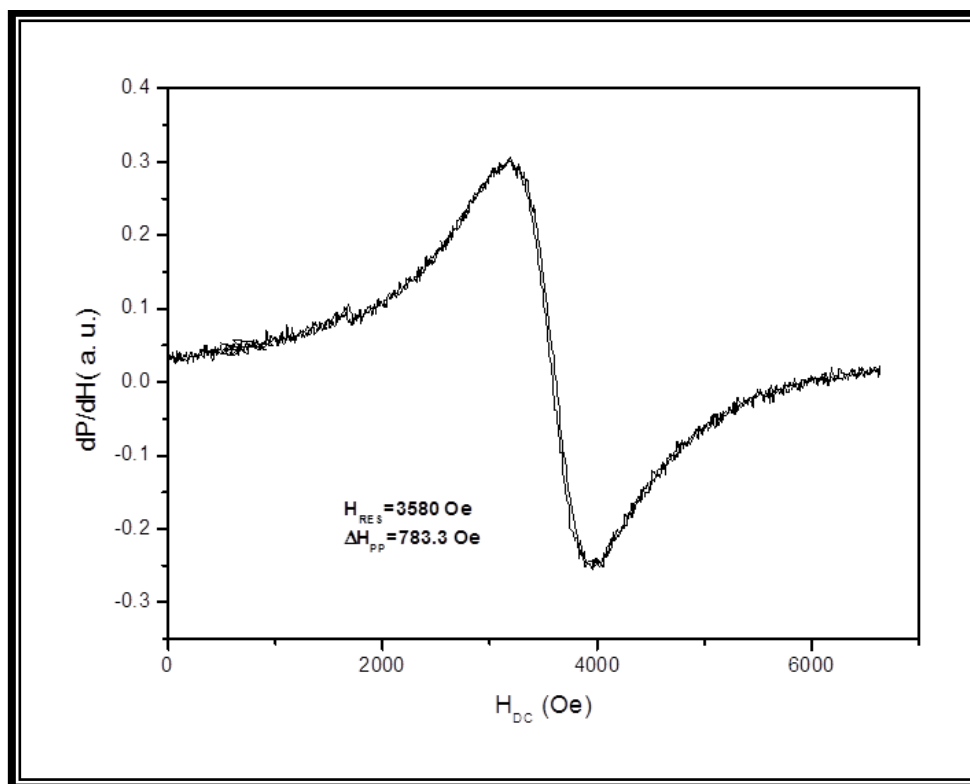
de línea debido a que cambia los tiempos de relajación. Observándose una competencia entre la interacción dipolar y la interacción DI. Sin embargo, la contribución de DI es muy pequeña para originar un ordenamiento magnético.



**Figura 5.36.** Señal de RPE del compuesto  $\text{CaMnO}_3$  obtenido por el método de coprecipitación y tratado a  $700^\circ\text{C}$ .

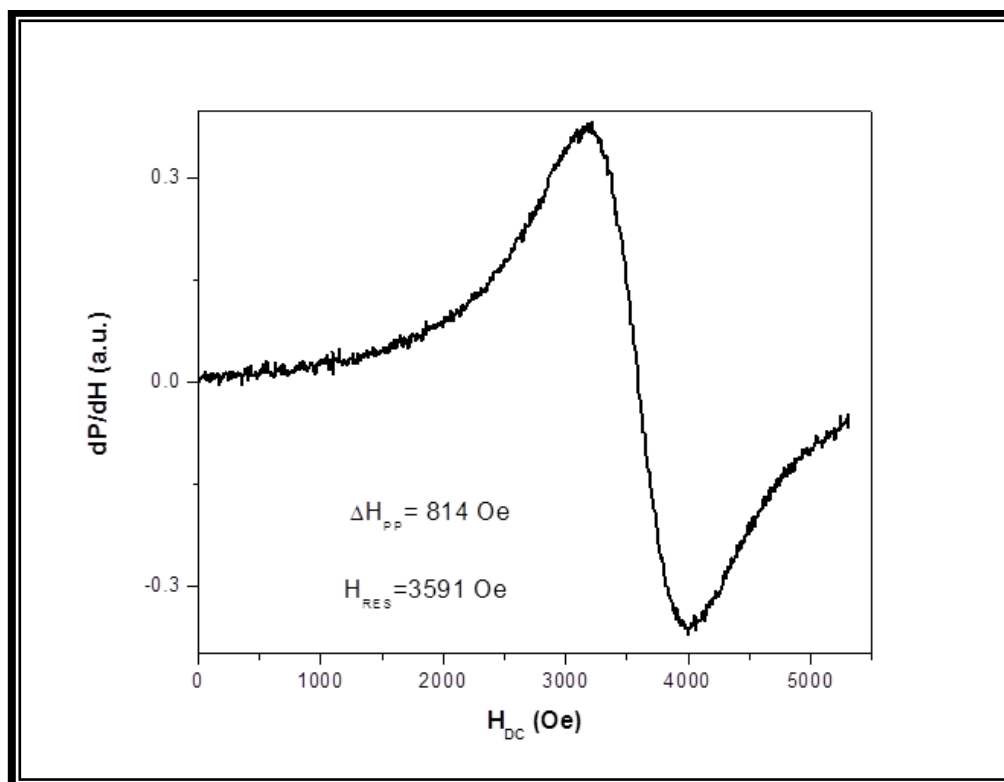
El espectro RPE de la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  obtenida por coprecipitación química, utilizando hidróxido de sodio como agente precipitante se muestra en la figura 5.38, mostrando un singulete simétrico originado por una interacción entre los iones  $\text{Mn}^{3+}$ -  $\text{Mn}^{4+}$ .

La presencia de Eu origina una interacción de doble intercambio debido al estado de valencia mixto del manganeso. Esta señal puede estar asociada a la presencia de las interacciones de  $\text{Mn}^{3+}$  -  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ -  $\text{Mn}^{4+}$ .



**Figura 5.37.** Señal de RPE de la muestra de  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  obtenida por coprecipitación química, tratada a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En el siguiente espectro (figura 5.38) se muestra la señal de la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ , obtenida por el método polioli, utilizando HCl durante la reacción, en donde se observa una respuesta similar al obtenido por el método de coprecipitación, correspondiente a un singulete simétrico originado por una disminución de la interacción dipolar, dado que el ancho de línea es menor que el de  $\text{CaMnO}_3$ . Sin embargo, se observa que a una concentración de dopaje del 5%, el material a temperatura ambiente, se encuentra en estado paramagnético y por lo tanto carece de una estructura de dominios magnéticos que originen histéresis a microondas.

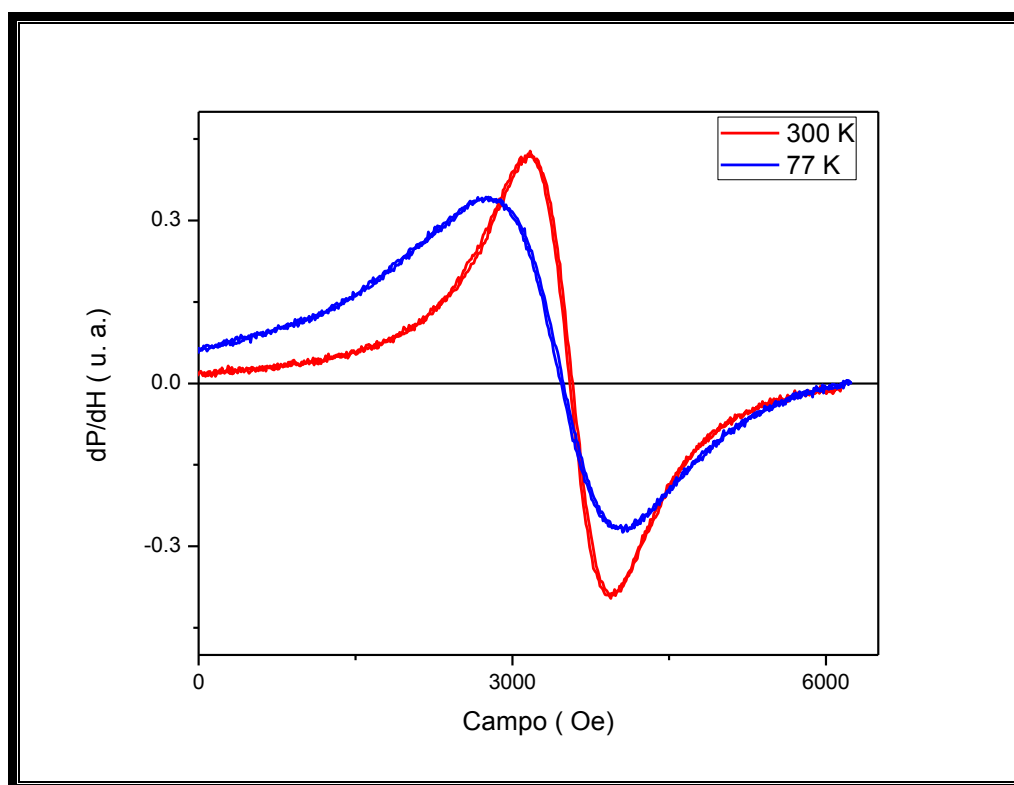


**Figura 5.38.** Señal de RPE de la muestra de  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$  obtenida por poliol, utilizando HCl en la síntesis, tratada a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Al igual que por la técnica de magnetometría de muestra vibrante, los resultados obtenidos con respecto al comportamiento magnético de las manganitas sintetizadas por coprecipitación y poliol, presentaron un comportamiento paramagnético con la técnica de RPE debido a que, a temperatura ambiente, no se tiene un ordenamiento de los espines electrónicos, por lo que es necesario aplicarle una disminución de entropía, el cual sólo puede existir en equilibrio a bajas temperaturas. Los cambios en el ancho de línea indican sin lugar a dudas, un cambio fuerte en el ambiente magnético por la presencia de una pequeña interacción de intercambio entre iones  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ .

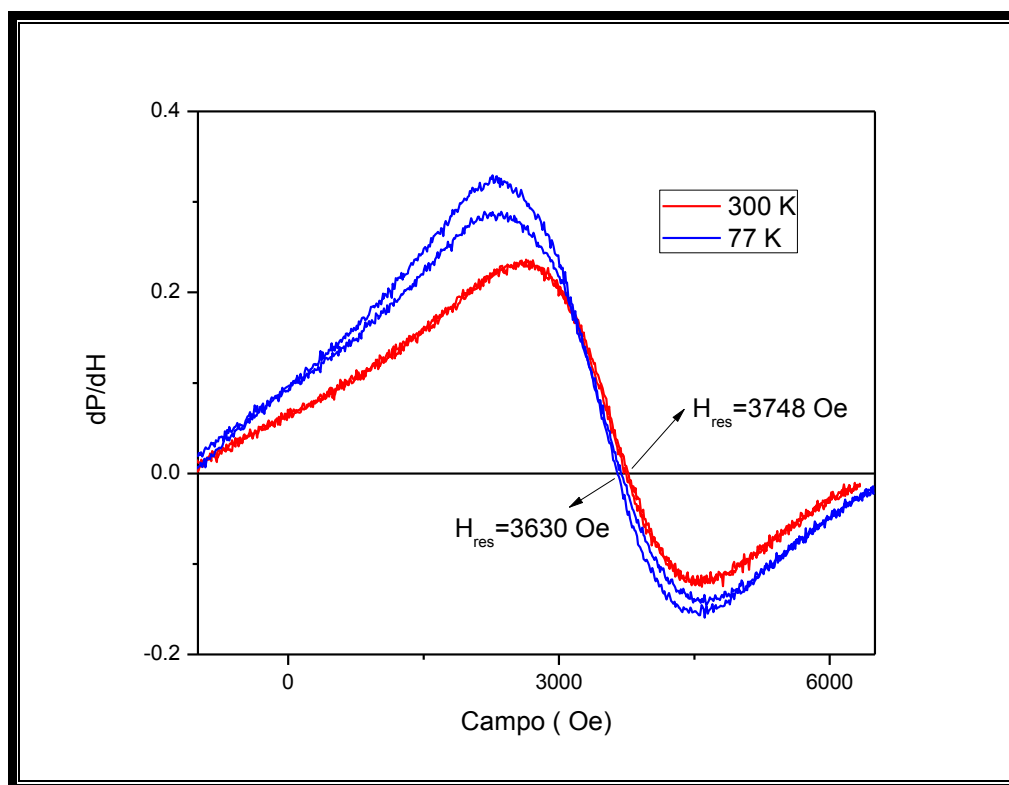
Con la finalidad de conocer el comportamiento magnético a temperaturas bajas, se llevó a cabo una comparación de los espectros de resonancia paramagnética a 300 y 77K, para los compuestos de  $\text{CaMnO}_3$  y  $\text{Eu}_{0.30}\text{Ca}_{0.70}\text{MnO}_3$ .

En la figura 5.39 se observa un singulete (300K) de la muestra de  $\text{CaMnO}_3$  obtenida por coprecipitación química, tratada a 700 °C, la cual describe una absorción paramagnética homogénea con un campo de resonancia de 3577 Oe y un ancho de línea de 789 Oe originada por una alta interacción dipolar. A 77K se observa un desplazamiento del singulete a un campo de resonancia de 3464 Oe y el ancho de línea es de 1325 Oe, sin embargo, a esta temperatura el material todavía se encuentra en estado paramagnético, y debido a que carecen de estructura de dominios magnéticos no presentan histéresis a microondas.



**Figura 5.39.** Señales de RPE a 300K y 77K para el compuesto de  $\text{CaMnO}_3$  obtenido por coprecipitación química.

En la figura 5.40 se muestran las curvas para la manganita  $\text{Eu}_{0.30}\text{Ca}_{0.70}\text{MnO}_3$  obtenida por coprecipitación química en donde se observa un singulete ancho con un campo de resonancia de 3748 Oe que describe una absorción paramagnética. A una temperatura baja, 77K, su campo de resonancia cambia y se nota la presencia de histéresis debida posiblemente a un ordenamiento magnético. La presencia de histéresis puede indicar procesos de absorción y magnetización irreversibles, sin embargo, diversos científicos continúan investigando sobre los procesos que la originan, pero se conoce que esta señal puede modificarse de acuerdo al ordenamiento magnético de los materiales [131].



**Figura 5.40.** Señales de RPE a 300K y 77K para la manganita  $\text{Eu}_{0.30}\text{Ca}_{0.70}\text{MnO}_3$  obtenida por coprecipitación química.



## CONCLUSIONES

Mediante el método de coprecipitación química, se logró obtener a la manganita  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.30$ ), teniendo como fase principal a la perovskita ortorrómbica con grupo espacial  $\text{pnma}$ .

Con el método poliol, se logró sintetizar a la manganita  $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ , utilizando sales metálicas en forma de nitratos, sin embargo, se tuvo una fase secundaria. Los tamaños de partículas obtenidos, fueron de un rango de 400 nm - 1  $\mu\text{m}$ , cuya morfología fue esférica y acicular al utilizar ácido clorhídrico durante la síntesis.

En la síntesis por coprecipitación química, se observó que el agente precipitante y la utilización de un surfactante, resultaron ser variables importantes para la obtención de partículas sub-micrométricas, ya que al utilizar el surfactante TOPO, se obtuvieron partículas aciculares con tamaño en una de sus dimensiones de aproximadamente 500 nm con longitud de varios micrómetros.

A la manganita sintetizada por el método de coprecipitación se le determinaron los parámetros de celda, observando que el elemento dopante fue integrado dentro de la estructura, debido a que al aumentar el nivel de dopaje, los valores a, b, y c del parámetro de celda aumentaron. Este efecto fue atribuido a la sustitución de iones diferentes en la estructura, ya que con esto se indujo la formación de un estado de valencia mixto del manganeso.

En cuanto a la caracterización magnética, por magnetometría de muestra vibrante, a temperatura ambiente, las muestras presentaron un comportamiento paramagnético. Con respecto a los espectros de Resonancia paramagnética electrónica, las muestras presentaron diferencias importantes, indicando que los procesos de absorción magnética se ven influenciados por el orden/desorden local asociado a la ruta de preparación. Además mediante RPE fue posible determinar la influencia que tiene el europio al sustituir algunos sitios del calcio dentro de la estructura de la manganita, induciendo así una interacción de doble intercambio, el cual fue observado por la disminución del ancho de línea del espectro.

Al realizar RPE a baja temperatura (77K), se obtuvieron muy buenos resultados para la manganita dopada con un 30% de europio, debido a que se pudo tener un ordenamiento magnético, lo que indicó la presencia de magnetización en el material. Como conclusión final de este trabajo se tiene que el método que resultó mejor para la obtención de la manganita fue por el método de coprecipitación química, ya que además de obtener partículas sub micrométricas, se obtuvo la estructura perovskita ortorrómbica deseada.

## BILIOGRAFÍA

1. M. A. Flores-González, M. Villanueva, G. Núñez Esquer, O. Tillement. Caracterización estructural y propiedades ópticas de óxidos nanoestructurados sintetizados por el método polyol, Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, Habana, Cuba, 395-400 (2006).
2. A. G. Leyva. Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición. Tesis Doctorado-Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología. República Argentina, 12-23 (2006).
3. S. Bilger, E. Syskakis, A. Naomidis, and H. Nickel, J. Am. Ceram. Soc., 75, 964-70 (1992).
4. O. Troyanchuk and N. V. Samsonenko, J. Solid. State Chem., 131, 144-149 (1997).
5. W. H. Jung, J. H. Sohn, J. H. Lee, J. H. Sohn, M. S. Park, and S. H. Cho, J. Am. Ceram. Soc., 83 [4] 797-801 (2000).
6. Y. H. Li, F. Damay, F. Lesley, A. Kodenkandath, K. Akther, J. L. MacManus-Driscoll, J. Am. Ceram. Soc., 84 [4] 747-52 (2001).
7. M. E. Melo, M. R. Nunes, R. Silva, and D. Sousa, Chem. Mater., 17, 2069-2075 (2005).
8. D. R. Sahu, B. K. Roul, P. Pramanik, Jow-lay Huang, Physica B, 369, 209-214 (2005).
9. N. Orlovskaya and Nigel Browning, Mixed ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems, NATO science series, II. Mathematics, Physics and Chemistry, 173 (2004).
10. C. Prieto M. José, Magnetic and Electric Properties of Systems with Colossal Magnetoresistance, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC). Memoria Dpto. de Física de la Materia condensada de la Universidad Autónoma de Madrid.
11. A. J. Millis, P. B. Littlewood y B. I. Shraiman. Phys. Rev. Lett. 74, 5144 (1995).

12. H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota y H. Yoshizawa. *Phys. Rev. B* 53, R14709, (1996).
13. Y. Yamada, O. Hino, S. Hondo, R. Kanao, T. Inami y S. Katano. *Phys. Rev. B* 77, 904 (1996).
14. Y. Moritomo, A. Asamitsu y Y. Tokura. *Phys. Rev. B* 56, 12190 (1997).
15. T. Mizokawa, D.I. Khommski y G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* 61, R3776 (2000).
16. A. Urishibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido y Y. Tokura. *Phys. Rev. B* 51, 14103 (1995).
17. A. Asamitsu, Y. Moritomo, R. Kunai, Y. Tomioka y Y. Tokura. *Phys. Rev. B* 54, 1716 (1996).
18. J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, y S. D. Bader. *Phys. Rev. B* 54, 6172 (1996).
19. J. S. Zhou, J. B. Goodenough, A. Asamitsu, y Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* 79, 3234 (1997).
20. N. Zhang, F. Wang, W. Zhong y W. Ding. *J. Phys.: Condens. Matter.* 11, 2625 (1999).
21. A. I. Shames, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, J. Pelleg y B.K. Chaudhuri. *Solid State Comm.* 107, 91 (1998).
22. A. Moreo, M. Mayr, A. Feiguin, S. Yunoki, y E. Dagotto. *Phys. Rev. Lett.* 84, 5568 (2000).
23. S. Angappane, G. Rangarajan, K. y Sethupathi. *Physica B* 339, 87 (2003).
24. J. P. Joshi, A. K. Sood, S.V. Bhat, S. Parashar, A.R. Raju y C.N.R. Rao. *J. of Magn. Magn. Mater.* 279, 91 (2004).
25. A. Carrington, A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Chapman and Hall, London, pp. v-266 (1967).
26. J. W. Orton, *Electron Paramagnetic Resonance*. Gordon and Breach Science Publishers: New York, pp. 240 (1968).
27. A. Abraham, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions*. Clarendon Press: Oxford (England), 926 (1970).
28. S. Angappane, G. Rangarajan, K. y Sethupathi. *Physica B* 339, 87 (2003).

29. J. P. Joshi, A. K. Sood, S.V. Bhat, S. Parashar, A.R. Raju y C.N.R. Rao. *J. of Magn. Magn. Mater.* 279, 91 (2004).
30. J. A. Játiva Herrera. Estudio de transporte eléctrico y magnético de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  dopada con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 10, 20, y 30% en peso. Tesis Magíster en Física –Universidad Nacional de Colombia, 13 (2008).
31. T. Lichtenthaler. Ordering of Oxygen Vacancies in Reduces Phases of  $\text{CaMnO}_{3-x}$  and  $\text{SrMnO}_{3-x}$ . Thesis for the degree of Candidatus Scientiarum- University of Oslo, Department of Chemistry, Blindern, Oslo, 5-7 (2005).
32. J. F. Rivadulla F., tesis “Magnetotransporte y resonancia de spin electrónico en manganitas”, Universidad de Santiago de Compostela, 4-10 (2001).
33. J.A.M. Roosmalen, E.H.P. Corfunke, R.B. Helmholtz, and H.W. Zanbergen, *J. Solid State Chem.*, 110, 100 (1994).
34. R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32, 751 (1976).
35. P. Johnsson, Tesis “Processing and Properties of Ultrathin Perovskite Manganites”, Royal Institute of Technology, Condensed Matter Physics, 2-20 (2003).
36. Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistance Oxides*. Gordon & Breach Monographs in Condensed Matter Science, London (1999).
37. Y. Tokura, *Fundamental Features of Colossal Magnetoresistive Manganese Oxides in Colossal Magnetoresistance Oxides*, edited by Y. Tokura, Gordon & Breach Monographs in Condensed Matter Science, London (1999).
38. C. Zener. Interaction Between the d-shells in the Transition Metals. III. Calculation of the Weiss Factors in Fe, Co, and Ni, *Phys. Rev.*, 83, 299–301 (1951).
39. J. M. D. Coey, M. Viret y S. Von Molnár, *Mixed – Valence Manganites*, *Advances in Physics*, 48, 2, 167-293 (1999).
40. Y. Tokura, and Y. Tomioka, *J. Magn. Mater.* 200, 1 (1999).
41. R. Von Helmholtz, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, "Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  Ferromagnetic Films", *Phys. Rev. Lett.*, 71, 14, 2331 (1993).
42. S. Jin, M. McCormack, T. Tiefel, and R. Ramesh, 1994, *J. Appl. Phys.* 76, 6929.

43. S. Jin, T. Tiefel, M. McCormack, R. Fastnacht, R. Ramesh, and L. Chen, *Science* 264, 413 (1994).
44. C. Koch Carl, *Nanostructured Materials, Processing, Properties and Potential Applications*, Noyes Publications/ William Andrew Publishing, Norwich, New York, U. S. A, 3-32 (2002).
45. G. Wang, Z. d. Wang, L. D. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B*, 116, 183 (2005).
46. D. R. Sahu, A. K. Pradhan, P.K. Mishra, D. Behera, P. Datta, B. K. Roul, *Mater. Chem. Phys.* 77, 165 (2002).
47. A. Oleaga, A. Salazar, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, *Phys. Rev. B* 70, 184402 (2004).
48. H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *J. Mater. Sci. Lett.* 15, 1245 (1996).
49. Y. Ohara, K. Koumoto, T. Shimizu, H. Yanagida, *J. Mater. Sci.* 30, 263 (1995).
50. A. Hassini, M. Gervais, S. Roger, P. Simon, J. Lecomte, N. Raimboux, F. Gervais, *solid State Sci.* 4, 907 (2002).
51. D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, S. Pignoni, G. Gnappi, *J. Mater. Sci.* 31, 3153 (1996).
52. L. Lan, A. Montenero, G. Ganappi, E. Dradi, *J. Mater. Res.* 30, 03137 (1995).
53. Q. Zhao, W. Chen, Q. Zhu, *Mater. Lett.* 57, 1756 (2003).
54. G. R. Fox, E. Breval, R. E. Newnham, *J. Mater. Sci.* 26, 2566 (1991).
55. ZA, Munir, Holt JB, *J. Matter. Sci.*, 22, 2, 710-714 (1987).
56. Varma, H., Warriar, K.G. and Damodaran, A.D., *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 3103-3105 (1990).
57. E. Chinarro, B. Moreno, D. Martín, L. González, E. Villanueva, D. Guinea, J.R. Jurado. *Bol. Soc. Ceram.* V. 44 105-112 (2005).
58. M. H. Lee, A. Halliyal, R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 986 (1989).
59. A. Safari, Y. H. Lee, A. Halliyal, R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.* 66, 668 (1987).
60. T. Jun Rong, Xiao Xian Huang, Shi Wei Wang, Shi Ke Zhao, and Jin Kun Guo, "State of Magnesia (10.4 mol%)-Doped Zirconia Powder Prepared from Coprecipitation", *J.Am.Ceram. Soc.*, 85, 5, 1324-26 (2002).

61. J. Takahashi, Toshiaki Ohtsuka, "Vibrational Spectroscopic Study of Structural Evolution in The Coprecipitated Precursors to  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ", *J.Am.Ceram.Soc.*, 72, 3, 426-31 (1989).
62. F. Tsang-Tse, Horng-Bin Lin, and Jim-Bin Hwang, "Thermal Analysis of Precursors of Barium Titanate Prepared by Coprecipitation", *J.Am.Ceram. Soc.*, 73, 11, 3363-67 (1990).
63. D. Morgan, Milena Maric, Dan Luss, and James T. Richardson, "Preparation of 1-2-3 Superconductors from Hydroxide- Carbonate Coprecipitation", *J.Am.Ceram. Soc.*, 73, 12, 3557-61 (1990).
64. S. Wang and Yuchun Zhai, Xiaoan Li, Yan Li, and Kaiming Wang, "Coprecipitation Synthesis of MgO-Doped  $\text{ZrO}_2$  Nano Powder", *J.Am.Ceram. Soc.*, 89, 11, 3577-81 (2006).
65. V. Deshpande, m. Patil, S.C. Navale and V. Ravi, "A Coprecipitation Technique to Prepare  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  Powders", *Bull. Matter. Sci.*, 28, 3, 205-207 (2005).
66. A. Vadivel Murugan, A. B. Gaikwad, V. Samuel and V. Ravi, "A Coprecipitation Technique to Prepare  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ", *Bull. Matter. Sci.*, 29, 3, 221-223 (2006).
67. M. A. Flores-Gonzalez, C. Louis, R. Vais, G. Ledoux, K. Lebbou, S.Roux, P. Perriat, O. Tillement, *Appl. Phys. A* 81, 1385-1391 (2005).
68. M. A. Flores-González, M. Villanueva-Ibáñez, J. L. Díaz de León Santiago, E. Palacios Beas, O. Tillement, *Superficies y Vacío* 19, 2, 23-26 (2006).
69. C. Guozhong, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, (2004).
70. GH. Jonker and Van Santen J H, *Physica*, 16, 337(1950).
71. JH. Van Santen and Jonker GH, *Physica*, 16, 559 (1950).
72. GH. Jonker and Van Santen J H, *Physica*, 19, 120 (1953).
73. J. Volger, *Physica*, 20, 49 (1954).
74. GH. Jonker, *Physica*, 20, 1118 (1954).
75. EO. Wollan and Koehler WC, *Phys. Rev.*, 100, 545 (1955).
76. Z. Jirak, Vratislav S and Zajicek J., *Phys Stat Sol, (a)* 52, K39 (1979).
77. E. Pollert, Krupicka S., and Kuzmicova E, *J Phys Chem. Solids*, 43, 1137(1982).

78. RM. Kusters, Singleton DA, Keen DA, McGreevy R and Hayes W, *Physica*, 115B 362 (1989).
79. Chahara K., Ohno T., Kasai M and Kozond Y., *Appl. Phys. Lett.*, 63, 1990 (1993)
80. Xiong GC., Li Q., Ju HL., Bhagat SM., Lofland SE., Green RL., and Venkatesan T., *Appl. Phys. Lett.*, 67, 3031 (1995).
81. F. Gao, R.A.Lewis, X.L.Wang, S.X.Dou, *Journal of Alloys and Compounds* 347, 314-318 (2002).
82. B. M. Nagabhushana, R. P. Sreekanth Chakradhar, K. P. Ramesh, C. Shivakumara, G. T. Chadappa, *Materials Chemistry and Physics* 102, 47-52 (2007).
83. A. Calleja, M. Segarra, I. G. Serradilla, X. G. Capdevila, A. I. Fernández, F. Espiell, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 1369-1373 (2003).
84. S. L. Yuan, M. H. Liu, Z. Y. Li, G-Peng, Z. C. Xia, Y. P. Yang, F. Tu, G. Q. Zhang, J. Liu, L. Liu, J. Tang, G. H. Zhang, L. J. Zhang, W. Feng, C. S. Xiong, Y. H. Xiong. *Solid State Communications*, 121, 291-294 (2002).
85. Y. B. Zhang, S. li, C. Q. Sun, S. Widjaja, P. Hing. *Journal of Processing Technology*, 122, 266-271 (2002).
86. S. L. Yuan, Z. Y. Zhao, Z. C. Xia, L. Liu, G-H. Zhang, J. Tang, L. J. Zhang, W. Feng, W. Cheng, L. F. Zhao, S. Liu. *Solid State Communications* 125, 653-657 (2003).
87. R. D. Sanchez, J. Rivas, C. Vazquez, M. A. López-Quintela, M. T. Causa, M. Tovar, S. Oseroff. *Appl. Phys. Lett.* 68, 134 (1996)
88. X. Pingbo, Z. Weiping, Y. Kuo, J. Long, Z. Weiwei, X. Shangda. *Journal of Alloys and Compounds* 311, 90-92 (2000).
89. Li. Balcells, B. Martinez, F. Sandiumenge, J. Fontcuberta. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 211, 193-199 (2000).
90. D. G. Lamas, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R. D. Sánchez, D. García, B. Alascio. *Physica B* 320, 104-106 (2002).
91. S. P. Jiang, J. G. Love. *Solid state ionics* 158, 45-53 (2003).



92. J. Sfeir, S. Vaucher, P. Holtappels, U. Vogt, H. J. Schindler, J. Van Herle, E. Suvorova, P. Buffat, D. Perret, N. Xanthopoulos, O. Bucheli. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 1991-1995 (2005).
93. K. E. Gibbons, M. O. Jones, S. J. Blundell, A. I. Mihut, I. Gameson, P. P. Edwards, Y. Miyazaki, N. C., *Rev. sci. instrum.*, 46, 1546-1554 (1975).
94. Z. Zeng, Greenblatt, M., Croft, M. *Phys. Rev. B.*, 63, 224410 – 1 (2001).
95. E. N. Caspi, Avdeev, M., Short, S., Jorgensen, J. D., Lobanov, M. V., Zeng, Z., Greenblatt M.A, Thiyagarajan, P., Botez, C. E., Stephens P. W., *Phys. Rev. B*, 69, 104402-1 (2004).
96. Ohtaki, M.; Kiga, H.; Tokunaga, T.; Eguchi, K.; Arai, H. *J. Solid State Chem.*, 120, 105 (1995).
97. M. E. Melo Jorge, M. R. Nunes, R. Silva Maria, and D. Sousa, *Chem. Mater.*, 17, 2069-2075 (2005).
98. A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, and B. Raveau, *Phys. Rev. B*, 60, 12, 191 (1999).
99. A. Biswas and I. Das, *Physical Review B*, 74, 172405 (2006).
100. H. Taguchi, Miyaco Io, Masaru Yoshinaka, Ken Hirota, Osamu Yamguchi. *Solid State Ionics*, 172, 611-615 (2004).
101. J. Sporeen, Walton R.I., *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 1683-1691 (2005).
102. G. Venkataiah, Venupogal Reddy P. *Solid State Communications* 136, 114-119 (2005).
103. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, N.V. Samsonenko, H. Szymezak and A. Nabialek, *Magnetic and Transport Properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$  (Ln=La, Eu or Lu)*, *J. Phys., Condens. Matter*, 8, 10627-10632 (1996).
104. I. O. Troyanchuk, N.V. Samsonenko, H. Szymezak and A. Nabialek, *Magnetic Study of the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Perovskites*, *Journal of Solid State Chemistry*, 131, 144-149 (1997).
105. I. O. Troyanchuk, N.V. Samsonenko, G. Shimchak and A. Nabialek, *Magnetic Ordering in the Perovskites  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ )*, *Phys. Solid. State*, 39, 1 (1997).

106. Y. M. Mukovskii, G. Hilscher and H. Michor, A. M. Ionov, Magnetic Properties, Resistivity, and Heat Capacity of  $\text{EuMnO}_3$  and  $\text{Eu}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  (A= Ca, Sr) compounds, *Journal of Applied Physics*, 83, 11, 7163-7165 (1998).
107. F. W. Oliver, D. Seifu, E. Hoffman, C. Williams, E. Kannan, B. Hallen, and C. Hinmon, A. Kebede and M. Kutz, G. Tessema, Magnetic Properties of Bulk  $\text{Eu}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , *Journal of Applied Physics*, 85, 8, 5387-5389 (1999).
108. F. Fietvét, J. P. Lagier, M. Figlarz, *MRS Bull.*, 14, 29 (1989).
109. X. P. Yan, H. F. Liu, K. Y. Liew, *J. Matter. Chem.*, 11, 3387 (2001).
110. N. Toshima, *W. Y. Langmuir*, 10, 4574 (1994).
111. G. M. Chow, L. K. Kurihara, K. M. Kemmer, P. E. Schoen, W. T. Elam, A. Ervin, S. Keller, Y. D. Zhang, J. Budnick, T.J. Ambrose, *Mater. Res.*, 10, 6, (1995).
112. G. Viau, F. Fievet-Vincent, F. Fievet, *Solid State Ionics*, 8, 259 (1996).
113. P. Lu, J. Dong, N. Toshima, *Langmuir*, 15, 7980, (1999).
114. F. Bonet, S. Grugeon, L. Dupont, U. R. Herrera, C. Guery, J. M. Tarascon, *J. Solid State Chem.*, 172, 111 (2003).
115. C. Roychowdhury, F. Matsumoto, P. F. Mutolo, H. D. Abruña, F. Disalvo, *J. Chem. Mater*, 17, 5871 (2005).
116. Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, Y. Tang, *Chem. Mater.*, 12, 1622 (2000).
117. A. K. Sra, T. D. Ewers, R. E. Schaak, *Chem. Mater.*, 17, 758 (2005).
118. Z. H. Zhou, S. L. Wangs, W. J. Zhou, G. X. Wang, L. H. Jiang, W. Z. Li, S. Q. Song, J. G. Liu, G. Q. Sun, Q. Xin, *Chem. Commun.*, 3, 394 (2003).
119. W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, *Appl. Catal. B.*, 46, 273 (2003).
120. E. I. Santiago, L. C. Varanda, and H. M. Villullas, *J. Phys. Chem. C*, 14801-970 (2007).
121. R. Bazzi, M. A. Flores, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein, P. Perriat, Synthesis and Luminescent Properties of Sub-5-nm Lanthanide Oxides Nanoparticles, *Journal of luminescence*, 102-103, 445-450 (2003).
122. R. Bazzi, M. A. Flores, C. Louis, K. Lebbou, W. Zhang, C. Dujardin, S. Roux, B. Mercier, G. Ledoux, E. Bernstein, P. Perriat, and O. Tillement, Synthesis and

- Properties of Europium-Based Phosphors on the Nanometer Scale:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , and  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 191-197 (2004).
123. M. A. Flores, G. Iedoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Perriat, O. Tillement, Preparing Nanometer Scaled Tb-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Luminescent Powder by the Polyol Method, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 989-997 (2005).
124. Ju-Hyeon Lee, Jae-Chun Lee, Myung-Kyun Park, Sung Park, Characteristics of Nano-sized  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  Powders Prepared by Solution Combustion Method and Solid State Reaction Method for CMR Applications, *Journal of Materials Processing Technology* 171, 240-243(2006).
125. J. Philip, T. R. N. Kutty, Preparation of Manganite Perovskites by a Wet-Chemical Method Involving a Redox Reaction and their Characterization, *Materials Chemistry and Physics*, 218-225 (2000).
126. N. Chakrabarti, H.S. Maiti, Chemical Synthesis of PZT Powder by Auto-Combustion of Citrate-nitrate gel, *Mater. Lett.*, 30, 169-173 (1997).
127. M. H. Alejandra, C. Miriam S., Rodríguez-Páez Jorge E., Nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  obtenidas por el método de precipitación controlada, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 26, 2, 51-60 (2006).
128. A. Ianculescu, A. Braileanu, M. Zaharescu, I. PASOK, E. Chirtop, C. Popescu, E. Segal, Phase Formation Study of the Substituted Lanthanum Manganites Solid Solutions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64, 1001-1010 (2001).
129. K. Vijayanandhini E. T. R. N. Kutty, Phase Conversions in Calcium Manganites with Changing Ca/Mn Ratios and their Influence on the Electrical Transport Properties, *J Mater Sci: Mater Electron*, DOI 10.1007/s10854-008-9749-3 (2008).
130. M. Muroi, R. Street, P.G. McCormick, Enhancement of Critical Temperature in fine  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  Particles Prepared by Mechanochemical Processing, *Journal of Applied Physics*, 87, 7, 3424-3431 (2000).
131. H. Montiel, G. Alvarez, M. P. Gutiérrez, R. Zamorano y R. Valenzuela, *J. Alloy Comp.*, 369 (2004).