



Universidad Autónoma del Estado de
Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

***Estudio de la obtención de la manganita
de calcio dopada con terbio mediante el
método poliol***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA

ING. ELDA LAYLA DELGADILLO ARCE

DIRECTORES DE TESIS

DRA. LETICIA ESPERANZA HERNÁNDEZ CRUZ

DR. MARCO ANTONIO FLORES GONZÁLEZ

Mineral de la Reforma, Hgo. Mayo del 2018



Mineral de la Reforma, Hgo., a 13 de abril de 2018

Número de control: ICBI-D/334/2018
 Asunto: Solicitud de impresión de tesis.

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
 DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Elda Layla Delgadillo Arce** con número de cuenta 166857, quien presenta el trabajo de tesis titulado **"Estudio de la obtención de la manganita de calcio dopada con terbio mediante el método poliol"**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

- PRESIDENTE: Dr. Felipe Legorreta García
- SECRETARIO: Dr. Marco Antonio Flores González
- VOCAL: Dra. Leticia Esperanza Hernández Cruz
- SUPLENTE: Dr. Fidel Pérez Moreno

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"


 Dr. Óscar Rodolfo Suárez
 Director del ICBI



ORS/IBO

Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

*“Lo que sabemos es una gota de agua,
lo que ignoramos es el océano”*

Isaac Newton

AGRADECIMIENTOS

A mi gran inspiración que son mis padres Antonia Arce Castelán y José Fabián Delgadillo León les doy las gracias por su cariño, por creer en mí, por motivarme a ser siempre una mejor persona y sobre todo por estar incondicionalmente conmigo porque estoy segura que sin ustedes no lo hubiera logrado, ¡Muchas gracias y recuerden que los AMO!.

A mis hermanos Waldo y Aldo, por ser parte de mi vida y porque cada uno a su manera me respalda para alcanzar mis metas. También agradezco a mi familia en general, por sus consejos y apoyo incondicional.

Gracias a la Dra. Leticia Hernández Cruz y al Dr. Marco Antonio Flores González por aceptar ser mis tutores, y por la gran paciencia que mostraron hacia mí, por compartir su conocimiento y apoyarme durante este proyecto.

A mi gran amiga Ana Cristina, quien ha sido clave en mi vida profesional y personal, motivándome, aconsejándome, regañándome, etc., gracias por acompañarme en el camino, ya que siempre haces que cada etapa compartida se vuelva un suceso único y especial.

A la Dra. Maricela por su gran apoyo durante la realización de este proyecto y por permitirme trabajar en el laboratorio de las instalaciones de la Universidad Politécnica de Pachuca (UPP), al mismo tiempo agradezco a la Dra. Patricia y al Mtro. Roel por apoyarme con la caracterización, a mis compañeros de laboratorio por acogerme como parte de ellos haciendo que mi estancia resultara enriquecedora en todos los aspectos ya que conocí gente maravillosa.

A mis sinodales por la aportación de sus comentarios y observaciones hacia mi trabajo de tesis, y a todos los doctores que sin ser parte de mi proyecto estuvieron apoyándome y pusieron su granito de arena para la culminación y mejoramiento del proyecto, especialmente a la Dra. Ana Bolarin por no dejar que me diera por vencida y al Dr. Raúl Barrientos por apoyarme con la caracterización.

A Ana Sará por empujarme a esta gran aventura, a todos mis amigos y compañeros que estuvieron al pendiente de mí o escuchándome en mis momentos de frustración.

A CONACYT por el apoyo económico brindado, mediante el número de becario 584512.

A mi máxima casa de estudios.

A la Universidad Politécnica de Pachuca.

A todos ustedes muchas ¡GRACIAS!

RESUMEN

En este trabajo se estudió la obtención de la manganita de calcio dopada con terbio ($Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$), empleando el método poliol y como precursores nitratos ($Tb(NO_3)_3$, $Ca(NO_3)_2$ y $Mn(NO_3)_2$), los cuales fueron disueltos en DEG. La sustancia obtenida fue sometida a diferentes técnicas de separación como: filtrado, centrifugación, diálisis y evaporación. Posteriormente con el propósito de conseguir polvos sin fases secundarias, se evaluaron los siguientes parámetros: pH (3, 5, 7, 12) y temperatura de tratamiento térmico (700 °C, 800 °C y 900 °C). También se realizó la síntesis de $Ca_{0.4}Tb_{0.6}MnO_3$.

Los polvos conseguidos fueron caracterizados por análisis termogravimétrico (ATG) para conocer la temperatura a la cual se forma la manganita y determinar la temperatura del tratamiento térmico. Para determinar la estructura cristalina y morfología del material se utilizó difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB). Mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se comprobó la presencia de los enlaces entre el metal y el oxígeno. La distribución del tamaño de partícula fue evaluada por análisis de tamaño de partícula (ATP). La caracterización magnética se efectuó mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV).

Los resultados obtenidos mostraron que las mejores condiciones de trabajo fueron conseguidas cuando la síntesis se realizó a pH básico y posteriormente realizando un tratamiento térmico a temperatura de 800 °C. Los espectros obtenidos por espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) comprobaron la presencia de los enlaces entre el metal y el oxígeno indicada por la banda espectral presente alrededor de 600 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . Por difracción de rayos X se notó la presencia de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ con estructura perovskita ortorrómbica y grupo espacial *pnmb*, con fases secundarias. En cuanto a la morfología y distribución de tamaño de partícula se observaron partículas semiesféricas con la formación de cuellos de sinterización, de tamaño irregular, predominando un tamaño de $166.8\text{ }\mu\text{m}$.

Para el caso de la caracterización magnética, los resultados arrojados por magnetometría de muestra vibrante mostraron que los polvos obtenidos en todos los casos presentaron un comportamiento paramagnético debido a la presencia de iones Mn^{3+} y Mn^{4+} .

ABSTRACT

In this work the obtaining of the calcium manganite doped with terbium ($\text{Tb}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$) was studied, using the polyol method and as nitrate precursors ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$), which were dissolved in DEG. The substance obtained was subjected to different separation techniques such as filtering, centrifugation, dialysis and evaporation. Later, with the purpose of obtaining powders without secondary phases, the following parameters were evaluated: pH (3, 5, 7, 12) and temperature of thermal treatment (700 °C, 800 °C and 900 °C). The synthesis of $\text{Ca}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{MnO}_3$ was also realized.

The powders obtained were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) to know the temperature at which the manganite is formed and to determine the temperature of the thermal treatment. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to determine the crystal structure and morphology of the material. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) verified the presence of the bonds between metal and oxygen. Particle size distribution was evaluated by particle size analysis (ATP). The magnetic characterization was carried out by vibrating sample magnetometry (VSM).

The results obtained showed that the best working conditions were achieved when the synthesis was carried out at basic pH and further thermal treatment at 800 °C. The spectra obtained by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) verified the presence of bonds between the metal and oxygen indicated by the spectral band present around 600 cm^{-1} and 400 cm^{-1} . X-ray diffraction showed the presence of $\text{Tb}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ with orthorhombic perovskite structure and spatial group *pnmb*, with secondary phases. Regarding the morphology and particle size distribution, hemispherical particles were observed with the formation of sintering necks, of irregular size, with a average size of $166.8\text{ }\mu\text{m}$.

Results obtained by vibrating sample magnetometry showed that the powders obtained in all cases presented a paramagnetic behavior due to the presence of Mn^{3+} and Mn^{4+} ions.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABLAS	XI
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1.- MARCO TEÓRICO	4
1.1.-Definición de manganitas.....	4
1.1.1.-Estructura perovskita	4
1.1.2.-Estructura electrónica de las manganitas	6
1.1.3.-Doble Intercambio.....	8
1.2.- Algunos métodos de síntesis	10
1.2.1.-Mecanosíntesis.....	10
1.2.2.-Hidrotermal	10
1.2.3.-Combustión	11
1.2.4.-Sol-Gel.....	11
1.2.5.-Poliol.....	12
1.3.-Propiedades magnéticas.....	15
1.3.1- Momento magnético	16
1.3.2.- Permeabilidad magnética	17
1.3.3.- Magnetización.....	18
1.3.4.- Susceptibilidad magnética	18
1.3.5.-Temperatura de Curie.....	19
1.3.6.-Temperatura de Neel.....	19
1.3.7.- Ciclo de histéresis.....	20
1.4.-Clasificación de los materiales magnéticos.....	21

1.4.1.- Diamagnetismo.....	21
1.4.2.-Paramagnetismo	22
1.4.3.- Ferromagnetismo	22
1.4.4.- Antiferromagnetismo	22
Capítulo 2.- ANTECEDENTES	24
2.1.-Antecedentes de manganitas dopadas con tierras raras	24
2.2.-Antecedentes del método poliol.....	26
Capítulo 3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	30
3.1.-Metodología.....	30
3.2.-Reactivos.....	31
3.3.-Cálculos estequiométricos	31
3.4.-Síntesis mediante el método poliol	32
3.4.1.- Variables estudiadas	33
3.5.-Dispositivos Experimentales.....	34
3.6.-Técnicas de caracterización	37
3.6.1.- Análisis termogravimétrico (ATG).....	37
3.6.2.-Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR, Fourier Transform Infrared)	38
3.6.3.- Difracción de Rayos X (DRX)	39
3.6.5.-Análisis de Tamaño de Partícula (ATP).....	42
3.6.6.-Magnetometria de Muestra Vibrante (MMV).....	42
Capítulo 4.-RESULTADOS Y ANÁLISIS	44
4.1.-Cálculos del factor de tolerancia.....	44
4.2.-Cálculos estequiométricos.....	45
4.3.- Resultados de la síntesis de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$, obtenida por el método poliol. 47	
4.3.1.- Resultados de la variación de pH en la síntesis de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$	53
4.3.2.- Resultados de la variación de la temperatura de tratamiento térmico en la síntesis de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ con pH 12	64
4.3.3.- Resultados de la caracterización magnética.....	72
CONCLUSIONES	76
REFERENCIAS	78

LISTA DE FIGURAS

<i>Número</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág.</i>
1.-	Estructura de la manganita tipo perovskita cúbica ideal.....	5
2.-	Distribución de los electrones de los iones Mn^{4+} y Mn^{3+}	7
3.-	Efecto Jahn – Teller del ion Mn^{3+}	7
4.-	Distorsión Jahn- Teller en estructuras perovskitas [21].	8
5.-	Fenómeno de doble intercambio.	9
6.-	Cambio de energía libre del radio del embrión o del núcleo creado por la solidificación	14
7.-	Formación de partículas por el método poliol.....	15
8.-	Alineamiento de los dipolos o momentos en dirección del campo aplicado	16
9.-	Momento magnético a) momento magnético orbital y b) momento magnético de spin [1]......	17
10.-	Curva de magnetización en nanopartículas de $LaMnO_3$; M frente a T [43].	19
11.-	Ciclo de histéresis de una muestra que no ha sido magnetizada [44]......	20
12.-	Materiales magnéticos. a) Paramagnéticos $H = 0$, b) Ferromagnéticos $H = 0$ y c) Antiferromagnéticos $H = \rightarrow$	23
13.-	Desarrollo experimental de la síntesis de $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ por el método poliol. ...	30
14.-	Dispositivo experimental para la síntesis de manganita por el método poliol.	34
15.-	Proceso de separación de sólidos de la solución.....	35
16.-	Equipo de ultrasonido.....	35
17.-	Estufa para secado del material.	36
18.-	Horno para tratamiento térmico.....	36
19.-	Analizador termogravimétrico.....	37
20.-	Rayos difractados.	39
21.-	Equipo de difracción de rayos X.....	40
22.-	Señales detectadas mediante la interacción del haz de electrones y la muestra en MEB	41
23.-	Analizador de tamaño de partícula.....	42
24.-	Magnetómetro de muestra vibrante.....	43
25.-	Diagrama de distribución de especies de los precursores	46
26.-	Etapas de la síntesis de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ realizada a pH 12.....	47
27.-	Filtrado con papel filtro (121 mm \varnothing y 110 mm \varnothing).	48
28.-	Filtrado con membrana de 0.2 μm \varnothing y 0.4 μm \varnothing	49
29.-	Separación de fases por centrifugación	50
30.-	Relación tiempo vs velocidad de centrifugado	50

31.-Diálisis de la síntesis obtenida por el método poliol.	51
32.-Dispositivo experimental utilizado para recuperación de solventes posterior a la diálisis.	51
33.-Sistema de separación por evaporación	52
34.-Micrografía a 250x obtenida del material recuperado después de la evaporación.	53
35.-Cambio de color de la solución al ajustar el pH a 3 con la adición de HCl.....	54
36.-Cambio de color de la solución a la temperatura de 120 °C a 180 °C, a pH 5, sin adición de agentes externos.	55
37.-Cambio físico de la solución al adicionar NaOH, a la temperatura de 120 °C.....	56
38.-Productos de la síntesis realizada a pH a) 7 y b) 12	56
39.-Difractogramas del material obtenido a pH 5, 7 y 12, calcinado a 800 °C.....	58
40.-Difractograma obtenido con $\lambda_{Cu}=1.54 \text{ \AA}$ de la síntesis de CaMnO_3 [67].	59
41.-Espectro de FTIR del material sintetizado por el método poliol a pH de 5 y 12, con tratamiento térmico de 800 °C.....	60
42.-Micrografía obtenida con electrones secundarios a 10,000x del material sintetizado a pH 5	61
43.-Distribucion de tamaño de partícula del material obtenido a pH 5, con tratamiento térmico de 800 °C.	62
44.-Micrografía obtenida a 10,000x de $\text{Tb}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ sintetizada a pH 12 con tratamiento térmico de 800 °C.	63
45.-Análisis de tamaño de partícula de la muestra de $\text{Tb}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ a pH 12, con tratamiento térmico a 800 °C.	64
46.-Difractograma del material obtenido después de secarlo a 100 °C.....	65
47.-Espectro de FTIR de los polvos obtenidos a pH 12 por el método poliol posterior a la etapa de secado.....	66
48.-Mecanismo de reacción de los iones metálicos a la temperatura de 60 °C [29].	67
49.-Mecanismo de la reacción de los iones metálicos a la temperatura de 120° y 180 °C. [29, 79]	68
50.-Micrografía de los polvos obtenidos después de la etapa de secado, a)1000x y b)5500x	69
51.-Análisis ATG-DATG desde 25-1000 °C de $\text{Tb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$, sintetizada a pH 12..	70
52.-Difractogramas de la manganita $\text{Ca}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{MnO}_3$ a valor de pH=12 con tratamientos térmicos de 800 ° y 900 °C	71
53.-Magnetometría de la muestra $\text{Tb}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$	73
54.-Magnetometría obtenida de la muestra $\text{Ca}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{MnO}_3$	74

LISTA DE TABLAS

<i>Número</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág.</i>
1.-	Susceptibilidades magnética X_m de varios materiales [41].	18
2.-	Lista de reactivos utilizados.	31
3.-	Radios iónicos de los átomos empleados.	44
4.-	Datos utilizados en la ecuación 7	46
5.-	Concentración de los resultados de las síntesis a pH de 3, 5, 7 y 12.	57

INTRODUCCIÓN

Los cerámicos son materiales inorgánicos formados por elementos metálicos y no metálicos, enlazados principalmente mediante enlaces iónicos [1] el cual les confiere características específicas de un cerámico, como son, alto punto de fusión, elevada fragilidad, alta dureza, etc. Estos a su vez se clasifican en cerámicos tradicionales y avanzados. Los cerámicos avanzados son materiales obtenidos refinando cerámicos naturales [2] u procesados en laboratorios, estos han tomado un lugar cada vez más primordial en el mundo científico e industrial desde hace más de medio siglo debido a su gran uso tecnológico y aplicaciones como sensores, abrasivos, capacitores, inductores, bujías de motores, aislantes eléctricos y térmicos, entre otros [2,3]; dentro de esta categoría se encuentran las manganitas de calcio, las cuales se caracterizan por poseer una estructura cristalina muy especial llamada perovskita cuya estequiometría general es ABO_3 , donde A es el catión mayor y B el menor. Cuando el átomo B es substituido por Manganeso y este se encuentra mayoritariamente, estos compuestos reciben el nombre de manganita, por lo que las manganitas son óxidos de manganeso los cuales al estar dopados adquieren la formula $R_xA_{1-x}MnO_3$, donde R es un elemento de tierra rara trivalente: La, Nd, Ce, Eu, Tb, etc., B un alcalino-terreo divalente: Ca, Sr, Ba, Pb, Cd y "x" es la proporción de los iones R y A ($0 \leq X \leq 1$). La estructura perovskita, presenta distorsiones respecto de la estructura cúbica ideal según los iones R y A presentes [4].

En los últimos años la comunidad científica se ha interesado nuevamente en las manganitas de valencia mixta ya que estas llegan a poseer propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas debido a su estructura cristalina y a algunos fenómenos como: doble intercambio, efecto Jahn–Teller, magnetorresistencia colosal (MRC), entre otras, siendo este último el fenómeno en el cual cambia la resistencia eléctrica del sistema en presencia de un campo magnético externo.

Por lo que estos materiales han sido sujetos a numerosos estudios ya que ofrecen enormes oportunidades de aplicación por ejemplo, materiales para cabezas de grabación magnética, imanes permanentes, sensores, pigmentos y catálisis [5].

Se sabe que las propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas de los materiales de óxidos mixtos dependen en gran medida del método de síntesis utilizado. Los científicos han usado diferentes rutas de síntesis con la finalidad de entender y controlar la obtención de una fase deseada con características específicas, controlando los parámetros tales como, temperatura, pH, variación de la concentración del dopaje, etc. Las manganitas son obtenidas comúnmente mediante diferentes métodos de síntesis como es, sol-gel [6], mecano-síntesis [7], reacción en estado sólido [8], hidrotermal [9], combustión [10], entre otros; cabe mencionar que la gran mayoría de estos métodos de síntesis presentan sus ventajas y desventajas. Un método que no ha sido utilizado para su síntesis es el poliol y existe muy poca información acerca de su uso para la síntesis de manganitas de calcio dopadas con terbio. Es necesario señalar que este método de síntesis en comparación a los antes mencionados tiene algunas ventajas como: obtención de partículas homogéneas con morfología semiesférica, el sistema es sencillo y el tamaño de las partículas es estrecho [11]. Razón por la cual en este trabajo, se propone la utilización de este método para la obtención de manganitas de calcio dopadas con tierras raras.

Teniendo como objetivo principal y general: obtener manganita de calcio dopada con terbio, mediante el método poliol; con la finalidad de caracterizarla y evaluar su comportamiento magnético.

Planteando los siguientes objetivos específicos:

- I. Obtener las condiciones adecuadas que permitan sintetizar a la manganita de calcio dopada con terbio mediante el método poliol.
- II. Caracterizar los polvos obtenidos mediante: Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido, Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier y Analizador de Tamaño de Partícula. Para conocer su composición, estructura, morfología, topografía y tamaño de partícula.

- III. Evaluar las propiedades magnéticas de la manganita obtenida, mediante magnetometría de muestra vibrante.

El desarrollo de este trabajo de investigación se encuentra organizado de la siguiente manera: en el Capítulo 1 se abordan las definiciones básicas para el entendimiento del trabajo, en el Capítulo 2 se muestran los antecedentes más sobresalientes sobre las manganitas dopadas con diferentes tierras raras y del método poliol, mientras que en el Capítulo 3 se describe el procedimiento experimental que se realizó, así como las técnicas de caracterización empleadas, en el Capítulo 4 se exponen los resultados obtenidos y la discusión de estos y por último se presentan las conclusiones.

Capítulo 1.- MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describen las definiciones básicas para el entendimiento de las manganitas de calcio dopadas con terbio así como de sus propiedades magnéticas, las cuales permiten describir el comportamiento del material cuando está bajo la acción de un campo magnético.

1.1.-Definición de manganitas

Las manganitas son óxidos de manganeso con fórmula general $R_{1-x}A_xMnO_3$ donde R , es un elemento de tierra rara trivalente (La, Eu, Gd, Ho, Tb, etc.), A , un alcalinotérreo divalente (Ca, Sr, Ba, etc.) y “ x ” es la proporción de los iones R y A ($0 \leq X \leq 1$) [5,10]. En años recientes, se ha mostrado mucho interés en la investigación de óxidos de manganeso dopados con tierras raras, con estructura cristalina tipo perovskita, debido a que estos óxidos exhiben propiedades como transición metal–aislante, magnetorresistencia, transición ferromagnética, entre otras.

1.1.1.-Estructura perovskita

La estructura cristalina de estos compuestos, es de tipo perovskita ABO_3 , donde A y B son cationes metálicos y O es un anión no metálico. A es un ion grande como: Ca^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} , etc., mientras que B es un ion pequeño como: Mn^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} , entre otros [12]. En el presente caso los iones de manganeso (Mn^{3+} , Mn^{4+}) forman una red cúbica, mientras que los iones de oxígeno (O^{2-}) se encuentran en los puntos medios de las aristas de la red cúbica por lo que cada ion de manganeso está rodeado de seis iones de oxígeno que forman un octaedro, creando una red cúbica de octaedros (figura 1). Los iones A (Ca^{2+} , Tb^{3+}) se encuentran entre los huecos de los octaedros los cuales están rodeados por doce iones de oxígenos [12,13].

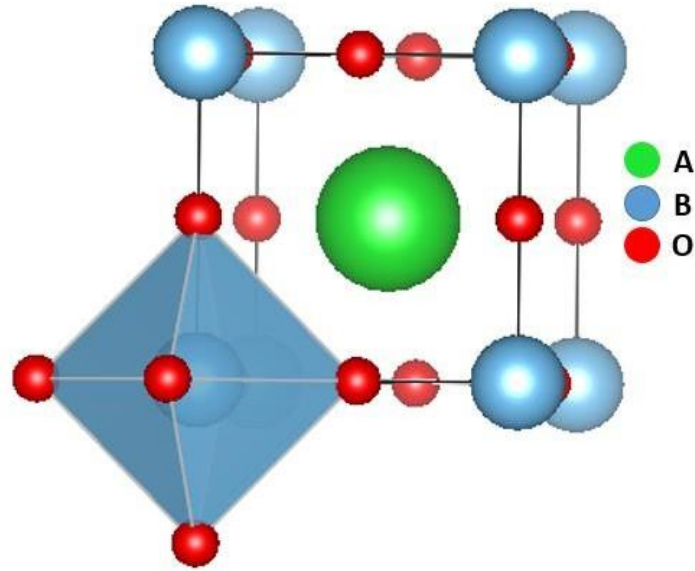


Figura 1.-Estructura de la manganita tipo perovskita cúbica ideal.

Lo que hace interesante a este tipo de estructura perovskita es la habilidad de incorporar átomos de diferentes tamaños y cargas, debido a que sus esquinas son flexibles, por lo tanto cuando se modifica el átomo A, los cationes siguen formando una red cúbica, mientras que los octaedros de oxígeno se distorsionan modificando la estructura, presentando diferentes simetrías cristalinas dependiendo del tamaño e interacción del catión A con los octaedros de MnO_6 [14], esta simetría se puede predecir con el factor de tolerancia.

Goldschmidt introdujo el factor de tolerancia “ t ” como un parámetro que define la simetría del sistema ya que ésta relaciona el tamaño de los radios iónicos de los átomos de la estructura [13]. El cual está dado por la siguiente ecuación:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Ec.1}$$

donde r_A es el radio iónico del catión A, r_O es el radio iónico del anión O^{2-} y r_B el radio iónico del catión B [15].

La estructura perovskita es estable en valores de $0.89 < t < 1.02$. Cuando $t = 1$ se tiene una estructura cúbica ideal, para $0.94 < t < 0.98$ asociado a una distorsión romboedra, de $0.89 < t < 0.94$ para una estructura ortorrómbica [16] donde el ángulo Mn-O-Mn se desvía de 180° a 161° dando origen a que los octaedros MnO_6 se inclinen, produciendo una compresión en los enlaces Mn-O, a la vez que los enlaces A-O se estiran. Si $t > 1$ la estructura será hexagonal dando paso al estiramiento de los enlaces Mn-O y los enlaces A-O se harán estrechos, cabe mencionar que el efecto *Jahn-Teller* también influye en la distorsión de la estructura [17], dicho tema se abordará más adelante.

1.1.2.-Estructura electrónica de las manganitas

El átomo de oxígeno posee una configuración electrónica $[He] 2s^2 2p^4$, en las manganitas este tiene un estado de valencia O^{2-} , por lo que su última capa p se encuentra llena ($O^{2-} = [He] 2s^2 2p^6$), mientras que la configuración electrónica del átomo de manganeso está dada por orbitales d incompletos $[Ar] 3d^5 4s^2$; debido a que todos los iones involucrados deben tener neutralidad de carga y a la presencia de los cationes Tb^{3+} y Ca^{2+} , el átomo de manganeso estará presente en la estructura como ion de manganeso Mn^{3+} y Mn^{4+} , teniendo una configuración electrónica $[Ar] 3d^4$ para el ion Mn^{3+} y para el ion Mn^{4+} $[Ar] 3d^3$.

La última capa ocupada de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} es la $3d$ que posee cinco orbitales los cuales son separados en dos bandas t_{2g} y e_g . La banda t_{2g} es de menor energía de modo que la banda e_g es de mayor energía [18]. El ion Mn^{4+} , tiene tres electrones en el orbital d , estos ocupan la banda t_{2g} ; para el ion Mn^{3+} , tres electrones están distribuidos en la banda t_{2g} y un electrón en la banda e_g , dicha banda se separa energéticamente, ver figura 2 [19].

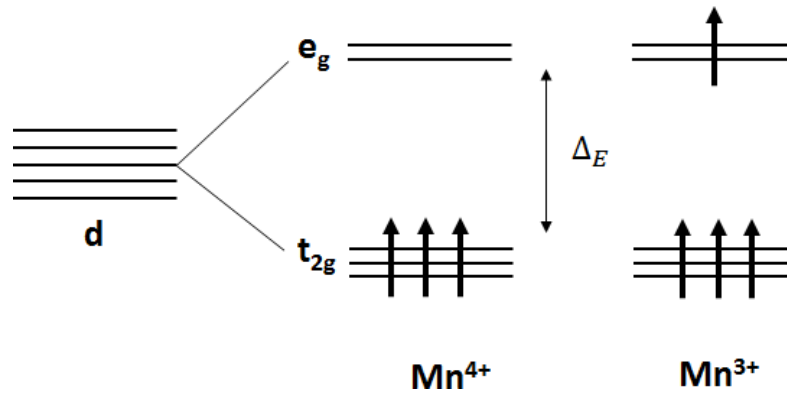


Figura 2.-Distribución de los electrones de los iones Mn^{4+} y Mn^{3+} .

Puesto que el ion Mn^{3+} tiene un electrón en la banda e_g , Los orbitales de la banda e_g , rompen su degeneración debido al teorema de *Jahn Teller* (J-T) el cual dice: “para una molécula no lineal en un estado degenerado electrónicamente, debe producirse distorsión para reducir la simetría, eliminar la degeneración y disminuir la energía” [20]. Los octaedros MnO_6 se consideran como moléculas no lineales y en particular el ion Mn^{3+} tiene un estado fundamental degenerado electrónicamente (e_g), como se muestra en la figura 3 [21] .

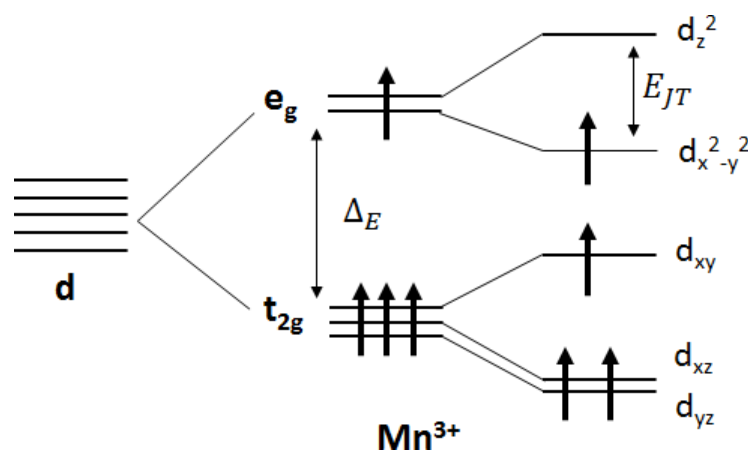


Figura 3.-Efecto Jahn – Teller del ion Mn^{3+} .

El efecto J-T causa extensión o compresión de pares de enlaces Mn-O como se presenta en la figura 4, en consecuencia los octaedros se inclinan para optimizar la longitud de los enlaces Tb-O, sin embargo para el ion Mn^{4+} en coordinación octaédrica no presenta distorsión J-T [19, 21] puesto que sus electrones se encuentran en la banda de baja energía t_{2g} y en consecuencia todos los enlaces Mn-O presentan la misma longitud. El efecto J-T es compatible con la estructura cristalina tipo perovskita.

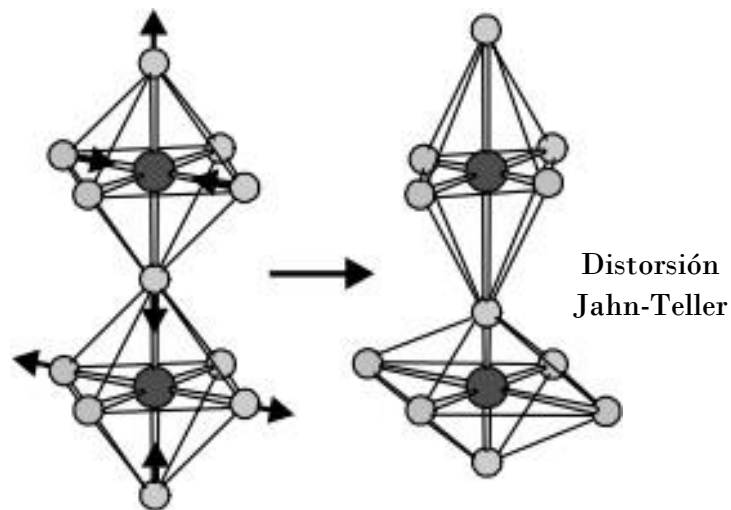


Figura 4.- Distorsión Jahn- Teller en estructuras perovskitas [21].

Los orbitales e_g son los únicos activos para el transporte (se hibridan con el oxígeno dando lugar a la banda de conducción) y en el caso del ion Mn^{4+} se encuentran vacíos, por lo tanto “x” corresponde a la densidad de huecos en la banda de conducción [19].

1.1.3.-Doble Intercambio

Este mecanismo fue propuesto por Zener en 1951 [22], para explicar la correlación entre el ferromagnetismo y la conductividad eléctrica observada por Jonker y Santen en las manganitas de valencia mixta [23] hace ya más de medio siglo.

Este mecanismo muestra como el sistema se hace gradualmente más ferromagnético conforme aumenta la cantidad de huecos por la introducción de iones Mn^{4+} [24]. Dicho mecanismo consiste en la transferencia simultánea de un electrón del ion Mn^{3+} al oxígeno y del oxígeno al ion Mn^{4+} , dicha transferencia es llamada doble intercambio, ver figura 5 [25,26].

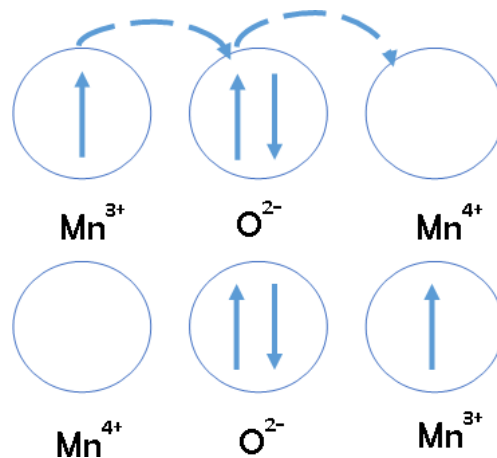


Figura 5.- Fenómeno de doble intercambio.

Un ejemplo de este tipo es $LaMnO_3$, el cual es un aislante y su transición a un estado metálico es inducida mediante dopaje del sitio B . Si, se induce un metal bivalente (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) en el sitio del ion La^{3+} , se incita un cambio de valencia de Mn^{3+} a Mn^{4+} , en el cual el ion Mn^{3+} pierde el electrón de la banda e_g y eso puede ser descrito como la correlación de un hueco. La coexistencia de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} , hace que el electrón se acople entre los átomos y pueda moverse a través del enlace $Mn-O-Mn$ [25].

Los orbitales e_g son los únicos activos para el transporte (se hibridan con el oxígeno dando lugar a la banda de conducción) y en el caso del ion Mn^{4+} se encuentran vacíos, por lo tanto "x" corresponde a la densidad de huecos en la banda de conducción.

1.2.- Algunos métodos de síntesis

Las propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas y ópticas dependen del tipo de enlace y estructura cristalina, esta última puede ser modificada con el tipo de síntesis empleada por lo que se vuelve un factor importante la elección del método de síntesis que se empleara para obtener un material, aunque para elegir el método correcto para la síntesis se deben de tomar en cuenta otros factores, como son: el tiempo que dura la síntesis, costo de los reactivos utilizados, sistema fácil de montar, etc. A continuación se describen algunos de ellos.

1.2.1.-Mecanosíntesis

Método de activación mecanoquímica utilizada para la obtención de nuevos materiales tanto metálicos como no metálicos, aleaciones, compuestos intermetálicos, materiales nanoestructurados y materiales amorfos.

La técnica está basada fundamentalmente en reacciones en estado sólido, que ocurren cuando se suministra gran cantidad de energía mecánica al sistema permitiendo que se lleve a cabo procesos de evolución microestructural sin salir de la fase sólida y sin necesidad de pasar por los puntos de fusión de los elementos participantes en la reacción [7, 27].

1.2.2.-Hidrotermal

Este método está basado en una oxidación al aire, donde las temperaturas de solución se incrementa entre 100-350 °C aproximadamente, empleando presiones superiores a 15 MPa. Una de las ventajas que posee este método en la producción de polvos electrocerámicos particularmente dieléctricos, es su habilidad para producir partículas de solución sólida de tamaño controlado sin embargo, requiere equipo especial, lo cual es una limitante del uso de este método.

1.2.3.-Combustión

Este método es poco usual y simple para sintetizar cerámicos avanzados y materiales intermetálicos. Este método ha recibido considerable atención como una alternativa comercial en la tecnología de hornos. El principio de esta técnica es que una vez iniciada una alta reacción exotérmica puede llegarse a mantener por sí misma y podría propagarse a través de la mezcla de reactivos en forma de combustión [28]. Para que suceda una reacción química debe de tener una relativamente alta energía de activación y también debe de generarse una suficiente cantidad de calor.

1.2.4.-Sol-Gel

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

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.

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 hidroxiligandos ($M-OH$ 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 preparación de partículas ultra finas dispersadas en diferentes matrices y particularmente para producir películas delgadas.

1.2.5.-Poliol

El método polioliol consiste en una precipitación directa de los materiales precursores en forma de óxidos en un medio polioliol. Debido a que los polvos sintetizados en esta tesis fueron obtenidos mediante el método polioliol, a continuación se da una descripción detallada del método.

En este procedimiento el término "polioliol" se refiere a los polialcoholes con alto punto de ebullición por ejemplo di-etilenglicol, etilenglicol, poli-etilenglicol con capacidad suficiente para disolver sales inorgánicas como nitratos, sulfatos, carbonatos, acetatos y cloruros [29]. Por otra parte, el polioliol actúa como disolvente con un efecto quelante que evita la aglomeración entre partículas durante la preparación [30].

De manera específica el método polioliol, se lleva a cabo mediante la reducción de sales en un polialcohol en ebullición, también es conocido como síntesis alcohólica, y este se basa en una precipitación directa de un sólido dentro de una solución poli-alcohólica.

Esta síntesis ha recibido considerable atención debido a su simplicidad y a las ventajas sobre la mayoría de los otros métodos para preparar óxidos mixtos de alta pureza.

Algunas ventajas del método es que existe la posibilidad de controlar cinéticamente las condiciones experimentales y de llevarlo a escala fácilmente [31], la síntesis se lleva a temperaturas de aproximadamente 200 °C y con ella es posible obtener partículas con morfología homogénea cuasi esférica y distribución de tamaño de partícula estrecha [30, 32].

Este método consiste en tres etapas las cuales son: disolución de los reactivos, nucleación y crecimiento de partículas que se explican a continuación. La primera etapa consiste en la disolución completa de las sales precursoras en el polioliol.

1.2.5.1.-Nucleación

La nucleación es el proceso mediante el cual los núcleos o semillas actúan como plantillas para el crecimiento del cristal, por lo que ésta se divide en dos tipos, los cuales son: nucleación homogénea y nucleación heterogénea.

Nucleación Homogénea

La nucleación homogénea se produce cuando se forma uniformemente una fase (núcleos) a partir de la fase primaria. Esto ocurre cuando el líquido se enfría justo debajo de su temperatura de solidificación, debido a que la energía asociada con la estructura cristalina del sólido es menor que la energía del líquido [33].

La diferencia de energía entre el líquido y el sólido es la energía libre por unidad de volumen ΔG_v . Cuando se forma el sólido se crea una interfaz sólido-líquido a la cual se asocia una energía libre superficial σ_{sl} por lo que el cambio total de energía ΔG de la figura 6 [1,34], se expresa en la ecuación 2:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{sl} \quad \text{Ec.2}$$

dónde: $\frac{4}{3}\pi r^3$ es el volumen de un embrión esférico de radio r , $4\pi r^2$ es la superficie de un embrión esférico, σ_{sl} es la energía libre de la interfaz sólido-líquido y ΔG_v es el cambio de energía libre por unidad de volumen, el cual es negativo suponiendo que la transformación de fase es termodinámicamente factible.

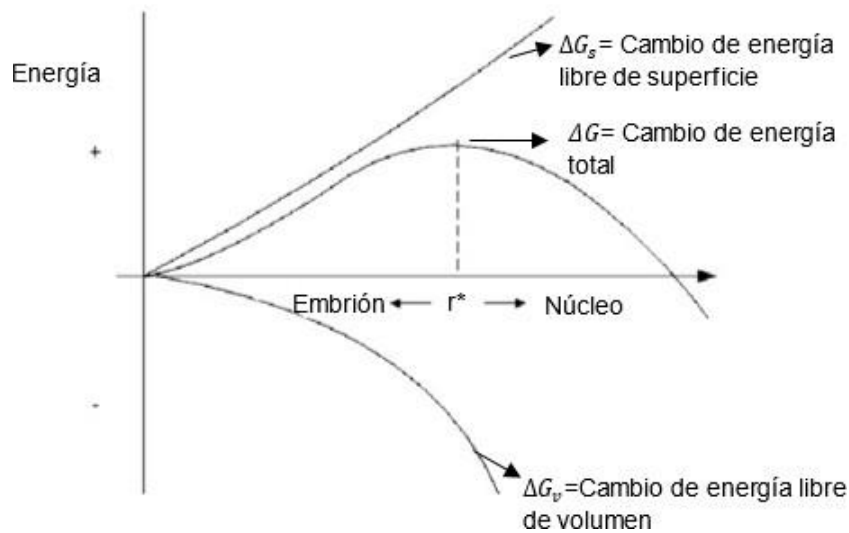


Figura 6.-Cambio de energía libre del radio del embrión o del núcleo creado por la solidificación.

Un embrión se refiere a una partícula diminuta de sólido que se forma en el líquido cuando se agrupan los átomos, este puede crecer y formar un núcleo estable o redisolverse lo que depende de su radio crítico (r^*).

El radio crítico corresponde al tamaño mínimo al que una partícula puede sobrevivir en solución sin ser redisuelta. Si el embrión tiene un $r < r^*$ este se redisuelta ya que al aumentar el tamaño del radio crítico la energía total aumenta, por otro lado si se tienen embriones con un $r \geq r^*$, hace que la energía libre total disminuya, de tal forma que sucede la nucleación y comienza el crecimiento de la partícula sólida.

Nucleación Heterogénea

Esta tiene lugar cuando un líquido está en contacto con impurezas (agentes nucleantes, superficie del material) ya sea, que estén suspendidas en el o en las paredes del recipiente que lo contiene [35], debido a que proporcionan una superficie donde se puede comenzar a formar un sólido.

1.2.5.2.-Crecimiento

Etapa final del método poliol donde ocurre una agregación entre núcleos provenientes de la etapa de nucleación dando paso a un crecimiento de los núcleos formando una partícula y/o a un reordenamiento de los átomos [33,36], ver figura 7.

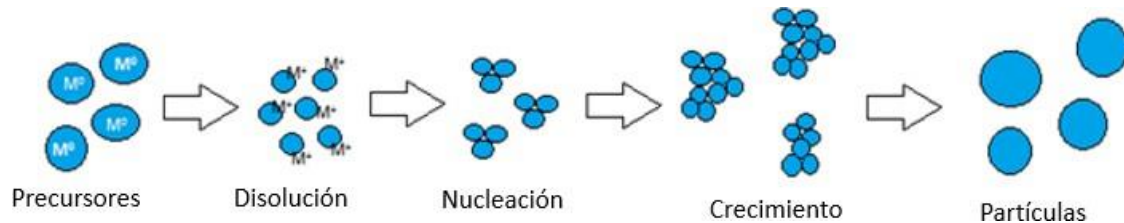


Figura 7.-Formación de partículas por el método poliol.

1.3.-Propiedades magnéticas

Debido a que uno de los objetivos de la tesis es estudiar las propiedades magnéticas del material, a continuación se abordan de manera breve algunos términos sobre magnetismo, para hacer más fácil la comprensión de la información durante la lectura del trabajo.

Los primeros fenómenos magnéticos observados se relacionaron con fragmentos de magnetita (óxido de hierro) encontrada aproximadamente hace 2000 años, dándose cuenta que estos atraían pequeños trozos de hierro no magnetizados.

Por lo que el magnetismo es un fenómeno que se manifiesta en los materiales como una fuerza de atracción o de repulsión. Las propiedades magnéticas de un material son el resultado de la interacción de su estructura atómica con el campo magnético [37].

Los dipolos magnéticos atómicos presentes en una sustancia inducen los fenómenos magnéticos en ella. Estos dipolos son el resultado del movimiento de los electrones alrededor de su núcleo atómico, y debido a los momentos magnéticos de los núcleos atómicos [38]. El campo exterior alinea los dipolos magnéticos según su dirección, como se observa en la figura 8.

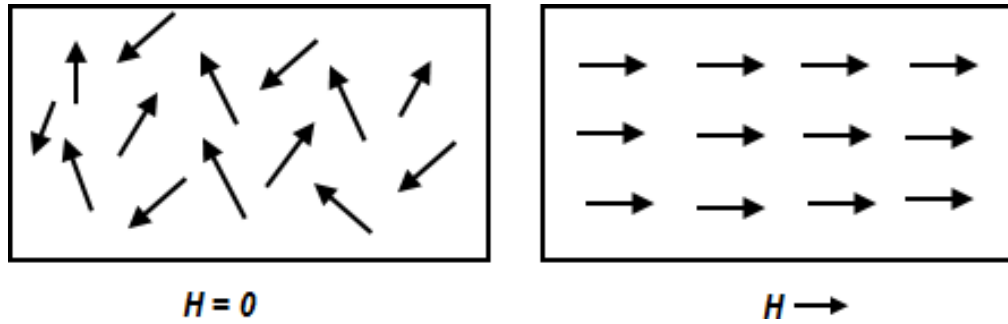


Figura 8.-Alineamiento de los dipolos o momentos en dirección del campo aplicado.

Todos los átomos dentro de un dominio están polarizados magnéticamente a lo largo de un eje cristalino. En un material no magnetizado, estos dominios se orientan en direcciones al azar.

1.3.1- Momento magnético

En un átomo cada electrón tiene dos momentos magnéticos. El momento magnético es la efectividad del campo magnético asociado a un electrón. Este momento es denominado magnetón de Bohr μ_B por lo tanto es expresado en la ecuación 3:

$$\mu_B = \frac{qh}{4\pi m_e} \quad \text{Ec.3}$$

donde q es la carga electrónica, h es la constante de Planck y m_e es la masa electrónica. Los momentos magnéticos se deben al movimiento del electrón alrededor del núcleo y al giro del propio electrón sobre sí mismo también llamado spin [1] ver figura 9. Estos dos tipos de momentos magnéticos son los que dan origen al magnetismo en los materiales.

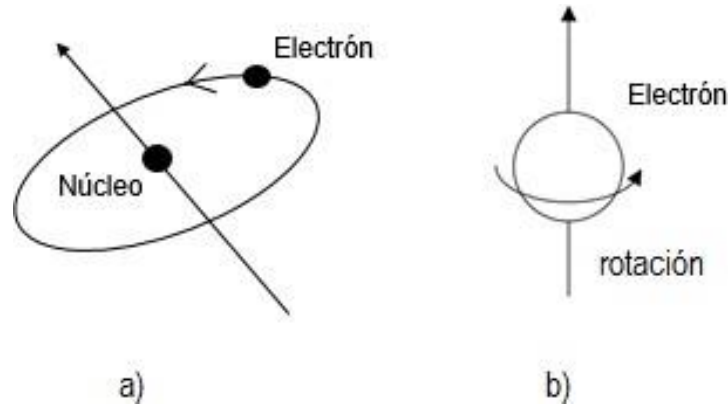


Figura 9.-Momento magnético a) momento magnético orbital y b) momento magnético de spin [1].

1.3.2.- Permeabilidad magnética

La permeabilidad magnética μ define la capacidad de un material a ser magnetizado como respuesta al campo magnético aplicado. De esta forma, cuando se coloca un material en un campo magnético, la permeabilidad magnética μ está dada por la ecuación 4:

$$\mu = \frac{B}{H}$$

Ec.4

Donde B , representa la inducción magnética y H representa la intensidad del campo magnético [39].

Por lo tanto, los materiales magnéticos que se magnetizan con facilidad serán ferromagnéticos. Su permeabilidad magnética será elevada por ejemplo el hierro, gadolinio, cobalto, níquel, etc., por otro lado, los materiales que presentan permeabilidad magnética ligeramente mayor que la del vacío tienen un comportamiento paramagnético. Ejemplos: aluminio, litio, platino, cloruro férrico, etc., [40].

1.3.3.- Magnetización

La magnetización, imantación o imanación, corresponde a la densidad de momentos dipolares magnéticos y ocurre cuando los dipolos magnéticos inducidos o permanentes de un material o sustancia se encuentran orientados por interacción con el campo magnético [2]. La magnetización se relaciona con la intensidad de campo magnético H a través de la susceptibilidad magnética X_m .

1.3.4.- Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética es el grado de magnetización presente en un material en respuesta de un campo magnético. Dado que la imantación de un material magnético es proporcional al campo aplicado, el factor de proporcionalidad llamado susceptibilidad magnética X_m se define como lo muestra la ecuación 5:

$$X_M = \frac{M}{H}$$

Ec.5

donde M , representa la magnetización del material y H , representa la intensidad del campo magnético externo. En la tabla 1, se presentan los valores de susceptibilidad magnética de varios materiales.

Tabla 1.-Susceptibilidades magnética X_m de varios materiales [41].

Material	X_m (x 10^{-5})
Platino	26
Aluminio	2.2
Oxígeno	0.19
Bismuto	-16.6
Plata	-2.6
Cobre	-1

La susceptibilidad magnética depende generalmente de la temperatura.

1.3.5.-Temperatura de Curie

Se denomina temperatura de Curie o punto de Curie a la temperatura por encima de la cual la magnetización de los materiales ferromagnéticos se hace cero, por lo que pierden sus propiedades magnéticas y se comportan como materiales paramagnéticos [42].

En la Fig. 10 se muestra la curva $M_{FC}(T)$ presenta una transición paramagnética a ferromagnética típica. Para obtener la temperatura de transición, se extrae $dM_{FC}(T)/dT$ frente a T , el cual se presenta en el inserto de la figura 10. Obteniendo una temperatura de Curie de $T_C = 150\text{ K}$ [43].

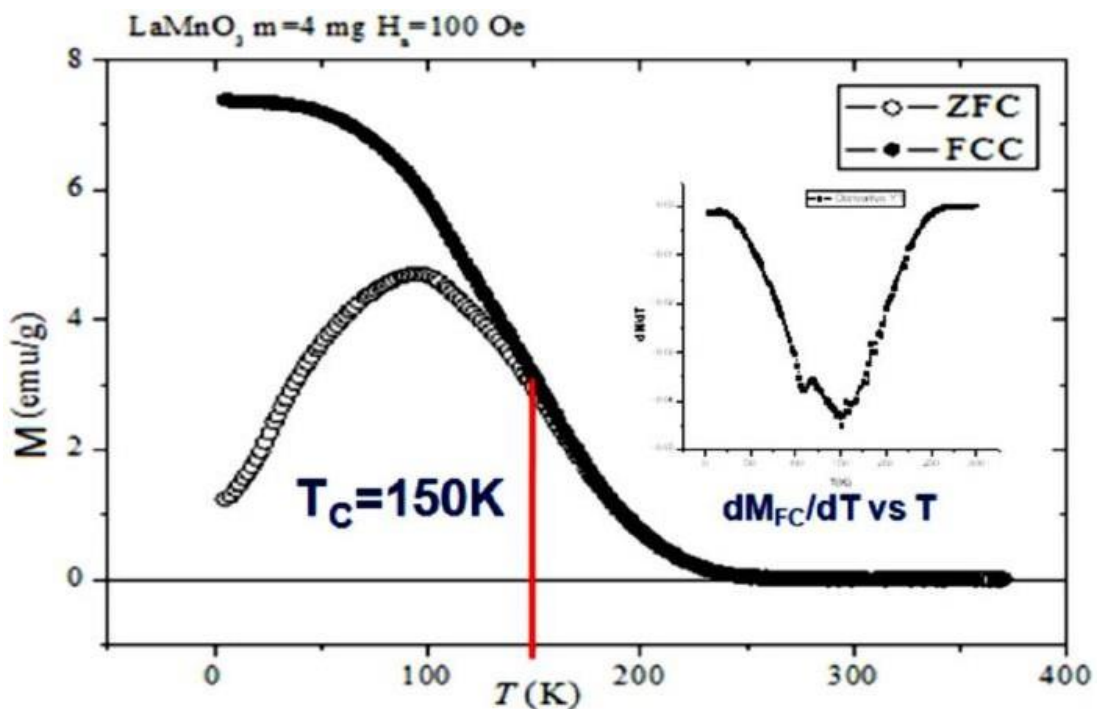


Figura 10.-Curva de magnetización en nanopartículas de LaMnO_3 ; M frente a T [43].

1.3.6.-Temperatura de Neel

Es la temperatura por encima de la cual desaparece el efecto antiferromagnéticos en los materiales y pasan a comportarse como materiales paramagnéticos.

1.3.7.- Ciclo de histéresis

El ciclo de histéresis señala el cambio de inducción magnética B en función de la fuerza H del campo magnético aplicado a una muestra que no ha sido magnetizada previamente [2] ver figura 11. En el punto 1, la muestra se encuentra en su estado virgen, con sus dominios orientados en forma aleatoria, que no producen magnetización neta. Del punto 1 al 3, los dominios de orientación favorable crecen a expensas de los dominios no alineados. Finalmente, se llega a una inducción de saturación, B_s . En este punto, los dipolos de todos los dominios están alineados con el campo. El campo mínimo requerido para obtener la inducción de saturación se llama campo de saturación, H_s [44,45].

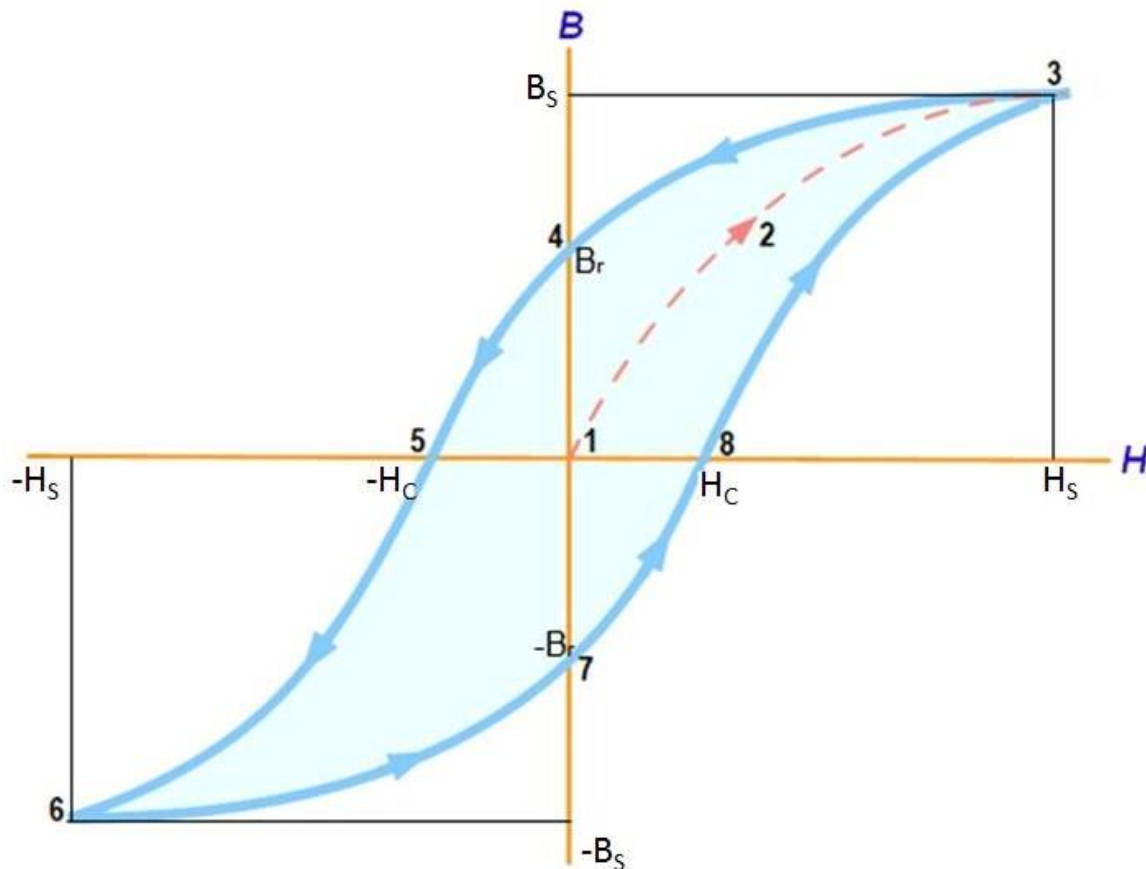


Figura 11.-Ciclo de histéresis de una muestra que no ha sido magnetizada [44].

Cuando el campo se reduce en forma gradual a cero, la inducción no regresa a cero siguiendo la trayectoria 3-2-1. Para hacerlo se requerirá gran rotación de dipolos y movimiento irreversible de paredes de Bloch. Por lo que la inducción solo disminuye un poco a lo largo de la trayectoria 3-4. La reducción de B se debe a la recuperación del movimiento reversible de paredes de Bloch y a la rotación de los dipolos alejándose de la dirección de magnetización, y regresando a una dirección de magnetización fácil. Aún después de haber reducido a cero el campo externo, queda algo de inducción. Esta inducción residual, cuando $H=0$, se llama inducción remanente o remanencia, B_r .

Cuando la magnitud del campo aplicado en dirección inversa aumenta, los procesos de crecimiento de dominios favorecidos y de rotación de dipolos comienzan otra vez [46]. Observando que se necesita un campo eléctrico de fuerza $-H_c$, que se llama campo coercitivo para obtener una microestructura con una fracción volumétrica igual de dominios, alineados en direcciones paralelas y antiparalelas a la del campo externo (es decir, $B=0$). Los incrementos posteriores en la fuerza del campo dan como resultado el movimiento a lo largo de la trayectoria 5-6 hasta una inducción de saturación, $-B_s$, cuando la fuerza del campo de saturación es $-H_s$. La trayectoria 6-7-8-3 es la complementaria de la 3-4-5-6. Este tipo de curva de histéresis la muestran los materiales ferromagnéticos como el hierro.

1.4.-Clasificación de los materiales magnéticos

1.4.1.- Diamagnetismo

El diamagnetismo se observa en los sólidos formados por átomos cuyas capas electrónicas están totalmente llenas. Por lo tanto en una capa llena hay cantidades iguales de electrones con espines positivo y negativo, por lo que el momento magnético total generado por el espín es cero. El efecto diamagnético produce una susceptibilidad magnética negativa muy pequeña del orden de $\chi_m \approx -10^{-6}$ [3,1], como ejemplos de materiales diamagnéticos se tiene al cobre $\chi_m = -1 \times 10^{-5}$, plata $\chi_m = -2.6 \times 10^{-5}$, óxido de calcio $\chi_m = 15 \times 10^{-6}$, entre otros.

1.4.2.-Paramagnetismo

Son aquellos materiales que exhiben una pequeña susceptibilidad magnética positiva en la presencia de un campo magnético que va de 10^{-6} a 10^{-2} , esto se debe a la alineación de los dipolos magnéticos individuales de átomos o moléculas en un campo magnético aplicado. Sin embargo, en ausencia de un campo magnético externo los espines individuales apuntan en direcciones diversas, de manera que sus contribuciones individuales se anulan; como consecuencia, no se observa un campo magnético resultante.

Debido a que la agitación térmica hace aleatorias las direcciones de los dipolos magnéticos, un incremento en la temperatura disminuye el efecto paramagnético [44].

1.4.3.- Ferromagnetismo

Se caracterizan por la fuerte interacción entre los dipolos atómicos vecinos que es suficientemente intensa para hacer que los momentos se alineen espontáneamente, incluso en ausencia del campo magnético aplicado, algunos materiales como el hierro y sus aleaciones con níquel, cobalto, tungsteno son ejemplos comunes de materiales magnéticos [47].

1.4.4.- Antiferromagnetismo

Al estar en presencia de un campo magnético, los momentos magnéticos de los átomos de materiales antiferromagnéticos se alinean por si solos en direcciones opuestas [1] ver figura 12.

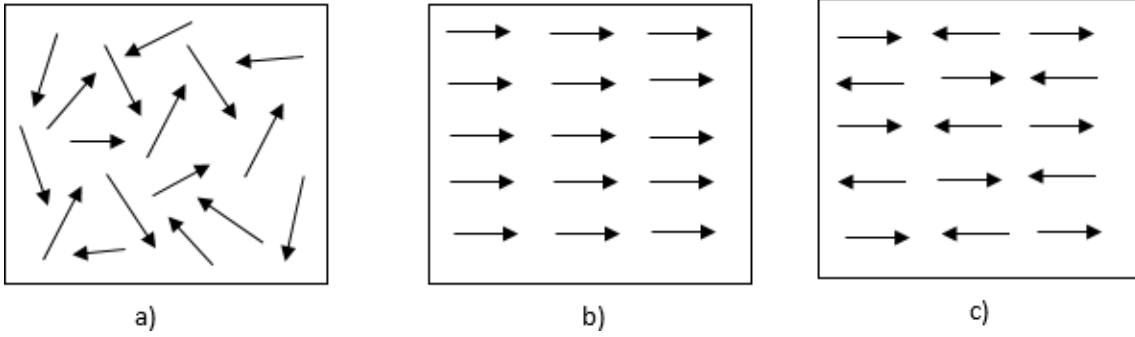


Figura 12.-Materiales magnéticos. a) Paramagnéticos $H = 0$, b) Ferromagnéticos $H = 0$ y c) Antiferromagnéticos $H = \rightarrow$

Los términos antes expuestos son necesarios para poder comprender el trabajo de investigación realizada, a continuación se abordan los antecedentes de las manganitas dopadas con diferentes tierras raras así como del método poliol.

Capítulo 2.- ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta una reseña bibliográfica de los trabajos previos realizados en la obtención de manganitas, en el cual, primeramente se mencionan los relacionados a las manganitas dopadas con tierras raras, y en segundo lugar, a los estudios previos de la utilización del método de síntesis poliol.

2.1.-Antecedentes de manganitas dopadas con tierras raras

En 1950 Jonker y Van Santen [23] prepararon muestras policristalinas de manganita de $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$, $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, $(\text{La,Ba})\text{MnO}_3$ reportando ferromagnetismo e irregularidades en la conductividad cerca de la temperatura de Curie.

En 1954; Volger [48] por primera vez describe la magnetorresistencia y otras propiedades de transporte, mostrando que la magnetorresistencia de $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ es negativa con un pico cercano a la temperatura de Curie.

En 1955; Wollan y Koehler [49] estudiaron extensamente mediante difracción de neutrones la caracterización de las primeras estructuras magnéticas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ en un rango completo de composición; encontrando además de la fase ferromagnética (FM) muchas otras fases anti-ferromagnéticas interesantes que estaban presentes en la manganita.

Durante los años 90 se comenzó una gran investigación sobre manganitas debido a la observación de magnetorresistencia. En 1989; Kusters et al. [50] estudiaron $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ a granel, el cual mostró un gran efecto de magnetorresistencia.

En 1993; Von Helmholtz et al. [51] 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. En 1993; Chahara et al. [52] llegaron a conclusiones similares usando películas delgadas de $\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$.

En el 2003; Machida et al. [53] investigaron la interrelación entre la estructura de la red y el orden de espín, realizando el análisis estructural en el patrón de neutrones para $Tb_{1-x}Ca_xMnO_3$ a 10 K, mostrando que para valores menores y mayores del rango de x se tiene una fase ortorrómbica ($Pnma$) y en el rango de concentración de $0.65 \leq x \leq 0.85$ los patrones se reproducen para dos fases ortorrómbica y monoclinica ($P2_1/m$). Al mismo tiempo estudiaron la dependencia del dopante en la estructura magnética de $Tb_{1-x}Ca_xMnO_3$ donde establecieron que el fuerte acoplamiento entre el espín, carga y grados libres de orbital gobierna la estructura magnética de $Tb_{1-x}Ca_xMnO_3$.

En el 2005, Sfeir et al. [54] obtuvieron manganitas de $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ con estructura cristalina tipo perovskita, por diferentes vías de síntesis, entre ellas: i) spray pirolisis seguido por una molienda en molino de bolas y calcinación a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas, ii) vía citratos modificada, iii) precipitación de oxalatos y por iv) precipitación de carbonatos, usando urea. Observando diferentes estructuras y composiciones dependiendo de la vía de síntesis, por ejemplo, por spray pirolisis se presentaron agregados mesoporosos con diámetro de partícula de 500 nm después de la molienda, mientras que por precipitación de carbonatos dieron un polvo de 100 nm con composición más homogénea.

Al mismo tiempo Amano et al. [55] estudiaron manganitas policristalinas de $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ las cuales fueron obtenidas por el método de reacción en estado sólido y por sol-gel donde observaron la influencia del método de síntesis en la respuesta de resonancia paramagnética electrónica, dándose cuenta que la muestra preparada por reacción en estado sólido presenta un comportamiento metálico entre ciertas temperaturas críticas, mientras que la muestra obtenida por sol-gel es aislante en todo el intervalo de temperatura menores a la temperatura de Curie.

En el 2008, Sankar et al. [56] realizaron la síntesis de $La_{0.67-x}Tb_xCa_{0.33}MnO_3$ mediante reacción en estado sólido con $x= 0, 0.03, 0.07, 0.10, 0.11, 0.12, 0.125, 0.13, 0.15, 0.20$ y 0.25 . Obteniendo como resultado que para valores menores de x las composiciones son ferromagnéticas y para valores mayores, muestran

comportamiento de vidrio de espín (spin glass - es un sistema magnético en el que el acoplamiento entre los momentos magnéticos de los distintos átomos es aleatorio, tanto ferromagnético como antiferromagnético). Así como a concentración $x = 0.125$ se muestra la transición de ferromagnético a vidrio de espín, así como una anomalía a baja temperatura, 30 K, observada en la curva de susceptibilidad de corriente alterna, desaparece para composiciones por encima de este valor crítico de x .

En el 2012, Khule y Acharya [57] prepararon por la ruta de co-precipitación química $TbMnO_3$ obteniendo nanorodillos (nanorods) de aproximadamente 100 nm. Mostrando que alrededor de 8K muestran un comportamiento antiferromagnético debido al orden de los momentos de Tb^{3+} . Una ligera curva de histéresis es observada a 4K, y la magnetización es casi saturada a campo alto, debido al ferromagnetismo débil de los átomos de Mn.

En el 2016, Sinclair et al. [58] realizaron estudios de manganitas policristalinas dopando la cuarta parte de estas $R_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ ($R=Y, Tb, Dy, Ho$ y Er). Los cinco ejemplos son ortorrómbicos y exhiben propiedades magnéticas similares: el ferromagnetismo aumenta debajo de T_1 (~ 80 K) y un estado de vidrio de espín por debajo de TSG (~ 30 K).

2.2.-Antecedentes del método poliol

En 1989 Fievet, Lagier y Figlarz [59, 60] desarrollaron un nuevo proceso para preparar polvos metálicos como: cobre, cobalto, níquel, cadmio, etc. por la precipitación de sales en un poliol líquido, obteniendo polvos cristalinos, con partículas de tamaño medio de 1-10 μm y con morfología homogénea (semiesférica, cúbica, filamentos, etc.) lo anterior depende del metal considerado y de las condiciones de reacción. Este método se extendió para la síntesis de otros metales, y aleaciones tales como Re, Ru, Rh, Au, $Co_{20}Ni_{80}$, FeNi, CoNi, Co_xCu_{1-x} o FeCoNi impulsado por el grupo de Fievet [61], al mismo tiempo por Chow et.al [62].

Con el paso del tiempo se extendió el método poliol para la preparación de nanopartículas de diversos óxidos.

En 1995 [63] se dio a conocer el primer reporte sobre la elaboración de partículas de óxido mediante el método poliol; sintetizando óxido de zinc a partir de acetato de zinc dihidratado y dietilenglicol, calentado a 180 °C, obteniendo partículas monodispersas esféricas encontradas en el rango submicrométrico (0.2-0.4 μm), este fue obtenido a concentraciones bajas de sal (0.1 mol/L).

En el 2003, Feldmann [64] extendió el método poliol para la síntesis de diversos óxidos obteniendo materiales funcionales a nanoescala tales como materiales luminiscentes (ZnS:Ag^+ , Cl^- ; $\text{LaPO}_4\text{:Ce}^{3+}$, Tb^{3+} ; $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$), pigmentos de color (CoAl_2O_4 ; Cr_2O_3 ; ZnCo_2O_4 ; $(\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{Nb}_{0.10})\text{O}_2$; TiO_2 ; Cu(Fe,Cr)O_4 , óxidos conductores transparentes (ZnO:In^{3+}) y óxidos con actividad catalítica (CeO_2 ; Mn_3O_4 ; V_2O_5). Las partículas resultantes son de forma esférica y cuasi monodispersas, dependiendo de las condiciones experimentales, muchos de los materiales son directamente cristalinos después de la preparación mediante el método poliol $\text{LaPO}_4\text{:Ce}^{3+}\text{Tb}^{3+}$, Cr_2O_3 , ZnCo_2O_4 , etc. En algunos casos, es necesario un post-calentamiento $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, CoAl_2O_4 , V_2O_5 . Sin embargo, se requiere de temperaturas bajas de 400 ° a 650 °C.

En el 2004; Siemons et al. [30], Introdujeron por primera vez la aplicación de la síntesis poliol para preparar óxidos de tipo perovskita como nanopartículas de diferente composición; donde mencionan que la preparación varía en el agente de hidrólisis; por ejemplo: en algunos casos se añadió una cantidad extra de agua, o de solución de ácido (HNO_3 o ácido acético) o una base (KOH , H_2O_2 o NH_3). Y que en algunos casos, el agua presente en los compuestos de partida, era suficiente para la hidrólisis. Observaron que el material obtenido después de la síntesis era amorfo y el cual, al ser sometido a calcinación a 700°C se vuelve totalmente cristalino.

En el 2009, Bai et al. [65], llevaron a cabo la síntesis de polvos de Ni mediante el método poliol agregando diferentes concentraciones de NaOH . Obteniendo como resultados que a concentraciones inferiores de 0.3 M, no se podía obtener Ni

metálico. Cuando trabajaron con concentración 1.2 M de NaOH obtuvieron partículas con morfología de nanohojuelas formando grupos de flores y a concentraciones de 0.4 y 0.5 M obtuvieron poliedros dispersados.

Beji et al., 2010 [66] estudiaron el sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sintetizado mediante el método poliol, observando por DRX que las muestras obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico 400, 600 y 800°C, indexan para una estructura de tipo espinela encontrada en fase pura, al ser comparadas entre sí, se notó que aumenta su cristalinidad debido a que existe un crecimiento del tamaño de cristal al ir aumentando la temperatura y eso se ve reflejado en el patrón de difracción percibiendo que los picos son más acentuados.

En el 2010; Santiago et al. [67], describieron la síntesis de manganita de calcio dopada con europio ($Eu_xCa_{1-x}MnO_3$) obteniendo partículas de un tamaño aproximado de 400 nm a 1 μ m con morfología esférica y acicular al utilizar ácido clorhídrico y tratadas a 700°C durante la síntesis, sin embargo, se obtuvo con una fase secundaria (Mn_2O_3).

En el 2012; Sui et al. [68], efectuaron la síntesis de nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ por el método poliol, con tamaño de partícula de 6.3 nm, observando mediante DRX la presencia de la estructura espinela cúbica de $ZnFe_2O_4$ y la ausencia de picos pertenecientes a otra fase secundaria, indicando que después de sintetizado el material se encuentra en estado de alta pureza.

Villanueva et al. 2013 [69], presentan en su trabajo los resultados obtenidos para el $BaHfO_3$ y $BaZrO_3$ utilizando la síntesis poliol, adicionando HNO_3 para promover la obtención de la fase, el material recuperado se trató térmicamente a 700 ° y 900 °C, contemplando mediante el análisis de DRX la estructura cúbica tipo perovskita con fases secundarias de $BaCO_3$ y MO_2 (M=Hf o Zr) en ambos materiales.

En el 2014; Quievryn et al. [70], sintetizaron nanopartículas de óxido de praseodimio mediante el método poliol con nitratos de praseodimio. Al término de la síntesis se obtuvo hidróxido de praseodimio y después de la calcinación a 600 °C se transformó

el material precursor en nanopartículas de Pr_6O_{11} , con tamaño de partícula aproximado a 10 nm.

En el 2016; Tenorio et al. [71], sintetizaron nano-cristales de hexaferrita de estroncio mediante la complejación de iones hierro y estroncio con dietilenglicol, seguido de un recocido a temperaturas bajas de 750 °C. La hexaferrita obtenida tiene propiedades magnéticas adecuadas para ser aplicada como un material magnético permanente.

De acuerdo a lo antes expuesto se puede notar que no se encuentra estandarizado el método poliol, al mismo tiempo se percibe que el sistema $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.4$) no ha sido sintetizado por dicho método de síntesis y que el método de síntesis tiene una gran importancia en las propiedades del material, por lo que en este trabajo se realizó el estudio de $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.4$) utilizando el método poliol.

Capítulo 3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el procedimiento experimental empleado en este trabajo de investigación, haciendo referencia a los materiales de partida, a los instrumentos utilizados para llevar a cabo la obtención del material, así como a las técnicas de caracterización y equipos empleados.

3.1.-Metodología

En el siguiente diagrama de flujo (figura 13) se presenta la metodología experimental de forma general que se realizó durante el desarrollo de esta tesis.

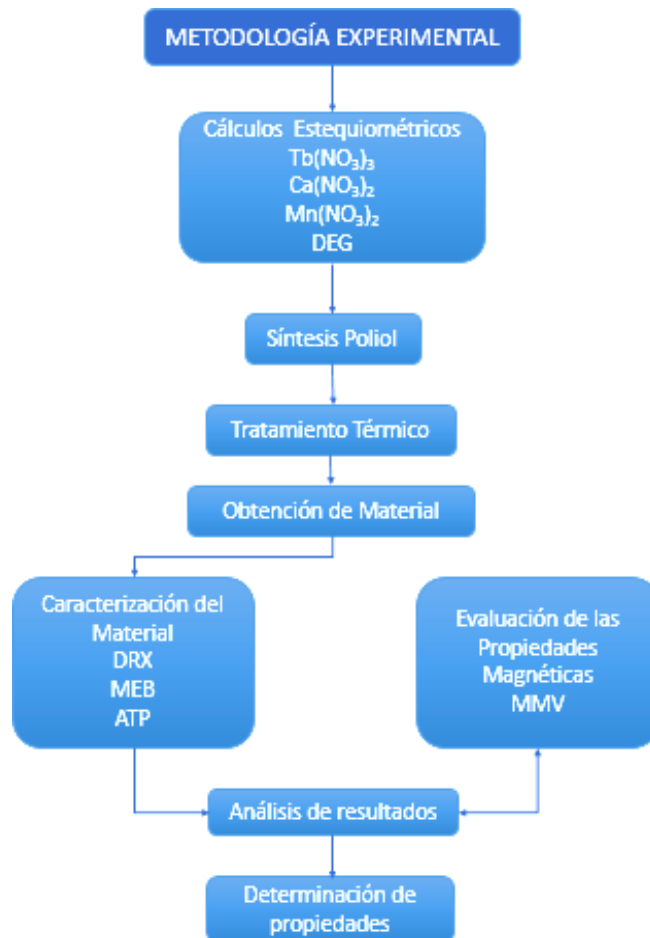


Figura 13.-Desarrollo experimental de la síntesis de $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ por el método poliol.

3.2.-Reactivos

En la Tabla 2, se muestran los reactivos utilizados durante la síntesis, donde se indica el nombre, fórmula química, pureza y marca.

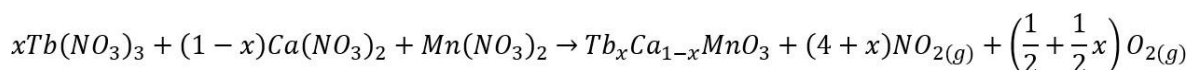
Tabla 2.-Lista de reactivos utilizados.

Nombre	Fórmula química	Pureza (%)	Marca
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 terbio	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.9	Aldrich
Hidróxido de Sodio	NaOH	97	Sigma – Aldrich
Dietilenglicol (DEG)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$	99	Sigma – Aldrich
Aceite de silicón	-----	-----	Tomas Scientific
Etanol Absoluto	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.5	Tecsiquim

La síntesis se ejecutó empleando nitratos hidratados como precursores, ya que con estos se puede garantizar una mezcla homogénea a temperaturas menores, debido a que funden a bajas temperaturas. Al mismo tiempo se empleó un poliol, el cual es un tipo de disolvente no acuoso que al igual que el agua son líquidos unidos por hidrógeno con un alto valor de permitividad relativa. Por lo tanto son, capaces de disolver compuestos inorgánicos iónicos [61]. El poliol empleado fue el DEG el cual posee permitividad relativa (ϵ_r) de 32, con punto de ebullición de 246 °C. Este también puede actuar como un estabilizador, limitando el crecimiento de partícula y al mismo tiempo prohíbe la aglomeración de partículas durante la síntesis [64].

3.3.-Cálculos estequiométricos

Con el fin de obtener el compuesto, se consideró la siguiente reacción (Ec. 6):



Ec.6

Mediante la cual se hicieron los cálculos de las cantidades de nitratos que se utilizaron.

Para obtener la relación de los nitratos y la solución sólida final, es necesario multiplicar la masa de la solución sólida por el número de moles y el peso molecular, y dividir todo entre el peso molecular de la solución sólida de acuerdo a la ecuación 7:

$$Gramos_{SP} = \frac{Masa_{SS} \times No. Moles_{SP} \times P. M_{SP}}{P. M_{SS}} \quad Ec.7$$

Donde: $Gramos_{SP}$, son los gramos de la sal precursora en g, $Masa_{SS}$, es la masa de la solución sólida (manganitas) en g, $No. Moles_{SP}$ es el número de moles de la sal precursora, $P. M_{SS}$ se refiere al peso molecular de la solución sólida (g/mol), y $P. M_{SP}$ es el peso molecular de la sal precursora (g/mol).

3.4.-Síntesis mediante el método poliol

Se utilizaron cantidades estequiométricas de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ y $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, los cuales fueron adicionados a 25 mL de DEG. La mezcla fue agitada y calentada a 60 °C durante una hora, para permitir la disolución total de las sales, después se incrementó la temperatura a 120 °C, manteniendo la solución a esta temperatura durante una hora, para llevar a cabo la nucleación, nuevamente se aumenta la temperatura a 180 °C dejando la solución a esta temperatura durante dos horas para lograr el crecimiento de las partículas. Lo antes mencionado se realizó bajo agitación vigorosa y reflujo.

La solución obtenida fue centrifugada para separar el material sólido de la solución. Posteriormente a los sedimentos se les agregó etanol para ser redispersados nuevamente, mediante ultrasonido. Dicho procedimiento se repite varias veces para disminuir la presencia de DEG en el material. A continuación, el producto fue secado en una estufa durante una hora a 100 °C. Finalmente los polvos fueron tratados

térmicamente a 800 °C durante cuatro horas, con la finalidad de eliminar los residuos orgánicos.

3.4.1.- Variables estudiadas

- ▲ *Método de separación.*- Se realizó un estudio sobre la separación de la solución mediante filtrado en vacío (con papel filtro y membrana), centrifugación. Se propuso el método de diálisis durante 24 h. y evaporación.

- ▲ *pH.*- Se llevaron a cabo cuatro síntesis con pH diferente (pH= 3, 5, 7 y 12), con el fin de conocer cómo afecta al material y encontrar el pH adecuado para realizar la síntesis.

- ▲ *Temperatura de tratamiento térmico.*- Debido a que en la literatura se menciona la posibilidad de obtener el material después de la síntesis, por esta razón se caracterizó la muestra secada a 100 °C. Posteriormente se realizaron tratamientos térmico de 700°, 800° y 900 °C al producto de la síntesis, para conocer la temperatura adecuada a la cual se obtiene el material de forma cristalina.

- ▲ *Evaluación del comportamiento magnético.*-Se comparó el comportamiento magnético de la síntesis realizada de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ con la síntesis $Ca_{0.4}Tb_{0.6}MnO_3$ para conocer cómo afecta el terbio en las propiedades magnéticas.

3.5.-Dispositivos Experimentales

El sistema experimental consta de una parrilla de calentamiento con agitación magnética marca Thermo Scientific, un matraz balón de fondo plano con un agitador magnético sumergido en aceite de silicón, el cual se encuentra en un cristalizador.

El aceite de silicón debe mantenerse en agitación para conservar la temperatura constante en todo el matraz y durante todo el tiempo de síntesis. El matraz balón se unió a una columna de refrigeración debido a que el sistema debe de permanecer en reflujo, la temperatura es monitoreada con un termómetro, ver figura 14.

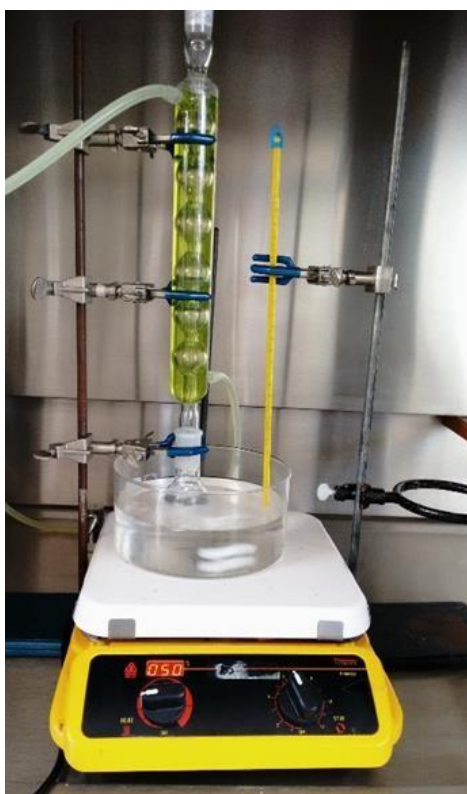


Figura 14.-Dispositivo experimental para la síntesis de manganita por el método poliol.

Una vez obtenida la manganita se realizó la separación mediante una centrifugadora marca Eppendorf, modelo 5804, a 7500 rpm durante 20 min para separar los sólidos y retirar el DEG presente en la solución, figura 15.



Figura 15.- Proceso de separación de sólidos de la solución.

La redispersión se realizó adicionando etanol a los sedimentos y sometiéndolos a baño ultrasónico durante 30 min, mediante un ultrasonido marca Cole-Parmer, figura 16.



Figura 16.- Equipo de ultrasonido.

El secado del material fue realizado en una estufa Thermo Scientific, modelo 6530, durante una hora a 100 °C, ver figura 17.



Figura 17.- Estufa para secado del material.

Para la obtención del material en su fase cristalina se realizó un tratamiento térmico en una mufla marca Thermolyn, modelo 1300, figura 18.



Figura 18.- Horno para tratamiento térmico.

En el siguiente apartado se describen las técnicas de caracterización y equipos utilizados.

3.6.-Técnicas de caracterización

Una vez que fue obtenido el material, el siguiente paso es la caracterización, esto se puede llevar a cabo mediante diversas técnicas, a continuación se mencionan las que se utilizaron y se describen de manera breve en este apartado.

3.6.1.- Análisis termogravimétrico (ATG)

Técnica en la que el peso de la muestra es monitoreado en función del tiempo o de la temperatura, cuando la temperatura de la muestra sigue cierto programa en una atmósfera específica. La muestra puede presentar ganancia o pérdida de peso.

El equipo de esta técnica generalmente consiste en un horno el cual es calentado mediante una resistencia eléctrica, el control de la temperatura mediante uno o varios termopares y el peso se mide con una microbalanza. El equipo utilizado fue un TGA/SDTA 851e Mettler Toledo, figura 17. El rango de temperatura analizado fue de 25–1000 °C, con un calentamiento gradual de 10 °C/min. Bajo una atmosfera de aire.



Figura 19.- Analizador termogravimétrico.

El resultado de esta técnica se suele presentar en forma de una gráfica de peso en función de la temperatura, denominado termograma o curvas termogravimétricas. En este caso en específico se empleó esta técnica para observar, la degradación del

material orgánico (pérdida de masa) y la reducción de algunos materiales (ganancia de masa).

3.6.2.-Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR, Fourier Transform Infrared)

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja, para que esto ocurra la molécula debe de someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración.

En esta técnica se distinguen 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 y dentro de ellas se encuentran las vibraciones de tensión asimétrica y antisimétrica. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces dentro de esta categoría se encuentran la de balanceo, tijereteo, aleteo y torsión.

Por lo que con esta técnica se usa para la identificación y el estudio de los grupos funcionales de las moléculas que componen el material a analizar, y durante este trabajo se utilizó esta técnica para observar la presencia de enlaces M-O y M-O-M. Las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Frontier, mediante pastillas de KBr. Los espectros se obtuvieron en un intervalo de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

3.6.3.- Difracción de Rayos X (DRX)

El estudio de la estructura cristalina de los materiales aporta una información muy valiosa para su caracterización. Es por ello que se realiza un estudio sobre la caracterización de la manganita a través de la técnica de difracción de rayos X.

Por lo que esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X (radiación electromagnética comprendida entre 10^{-12} a 10^{-7} m) en una muestra, la cual difractará el haz, haciendo que los rayos X difractados vayan hacia el detector el cual mandará la información a una computadora donde se obtendrá un patrón de difracción, el cual al ser interpretado arrojará información sobre la identificación de planos cristalinos, parámetro de red, tipos de celda, sistema cristalino.

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 que incide sobre una muestra cristalina. A la salida de dicha muestra, las ondas dispersadas por el cristal interfieren de forma constructiva ver figura 20, dando lugar a la aparición de máximos de intensidad según ciertas direcciones.

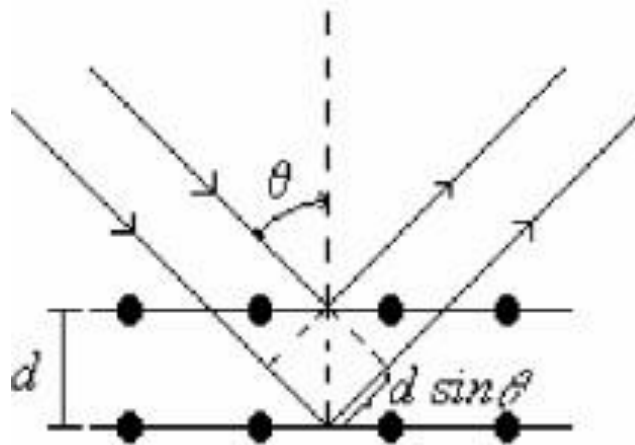


Figura 20.- Rayos difractados.

Que vienen dadas por la ley de Bragg, ver ecuación 8:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ec.8}$$

donde λ , es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia interplanar, y θ es el ángulo de difracción.

Cada fase cristalina produce un patrón de difracción específico, esto hace posible la identificación cualitativa por medio del uso de una base de datos.

La caracterización del material, fue llevada a cabo mediante un difractómetro de rayos X marca INEL, modelo Equinox 2000, (figura 21) con radiación $\text{CoK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.78901 \text{ \AA}$), en un rango de 2θ comprendido entre 20 y 100° .



Figura 21.- Equipo de difracción de rayos X.

3.6.4.-Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Dicha técnica emplea un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un material. Esta imagen es formada por la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra, al realizar lo antes mencionado se produce una excitación de electrones dando como resultado electrones de diferentes grados de energía (ver figura 22), estos pasan por los detectores y generan diferente información y al mismo tiempo una imagen.

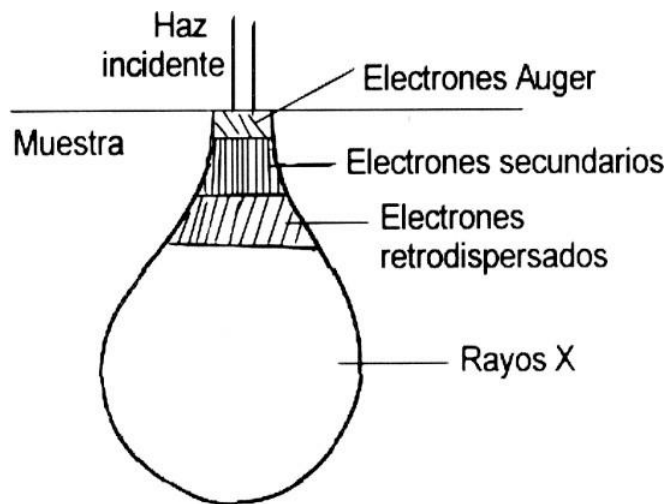


Figura 22.- Señales detectadas mediante la interacción del haz de electrones y la muestra en MEB.

Por lo tanto, el microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, como el detector de electrones secundarios SEI (Secondary Electron Image) para obtener imágenes de alta resolución, detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image) y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) el cual permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar un análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie del material.

Para la caracterización morfológica, del material de estudio se empleó un microscopio electrónico de barrido, marca JEOL modelo JSM-10L. La muestra se montó sobre un adhesivo de grafito, la cual estaba soportada en un portamuestras de cobre. De esta manera, se logró realizar un examen adecuado de las muestras.

3.6.5.-Análisis de Tamaño de Partícula (ATP)

Para este estudio se utilizó un analizador de tamaño de partícula marca Beckman Coulter LS 13 320 (figura 23), el cual mide la distribución de tamaño de partículas a partir de la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas dispersadas, posteriormente se analizan los datos de la intensidad de dispersión angular para calcular el tamaño de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión, utilizando la teoría de Mie de la dispersión de luz.



Figura 23.- Analizador de tamaño de partícula.

3.6.6.-Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV)

El magnetómetro de muestra vibrante (MMV) o VSM por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetometer) es el instrumento de medición más comúnmente usado para la determinación de curvas M vs H (curvas de histéresis), dada su

capacidad de medir las propiedades magnéticas básicas de materiales como función del campo magnético DC externo, la temperatura y el tiempo.

Un magnetómetro de muestra vibrante mide el momento magnético de una muestra cuando esta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. El principio de funcionamiento del magnetómetro es la Ley de Inducción de Faraday, la cual nos dice que un campo magnético variable nos dará un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y por ende nos brindará información acerca del campo magnético. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán. El equipo utilizado para evaluar la magnetización y la susceptibilidad magnética del material de estudio fue un magnetómetro de muestra vibrante modelo EV7 marca microsence, figura 24.



Figura 24.- Magnetómetro de muestra vibrante.

Capítulo 4.-RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este apartado se dan a conocer los resultados obtenidos durante y después de la síntesis del material, así como la caracterización de los polvos sintetizados por el método poliol, mediante las técnicas descritas anteriormente.

4.1.-Cálculos del factor de tolerancia

Inicialmente se realizó cálculo del factor de tolerancia para conocer si teóricamente se podía efectuar el dopaje y predecir la estructura cristalina, llevando a cabo el cálculo con la ecuación 9:

$$t = \frac{(r_{\langle A, \dot{A} \rangle} + r_O)}{\sqrt{2}(r_{\langle B, \dot{B} \rangle} + r_O)} \quad \text{Ec.9}$$

donde $r_{\langle A, \dot{A} \rangle}$, es el promedio de los radios iónicos de los cationes (Tb^{3+} y Ca^{2+}), r_O , es el radio iónico del oxígeno y $r_{\langle B, \dot{B} \rangle}$ es el promedio de los radios iónicos del manganeso (Mn^{3+} y Mn^{4+}). Los valores de los radios iónicos fueron tomados de los datos publicados por Shannon [72], considerando su estado de oxidación y número de coordinación, en la Tabla 2 se muestran los radios iónicos utilizados en este trabajo.

Tabla 3.- Radios iónicos de los átomos empleados.

Ion	Radio iónico	Sitio
Ca^{2+}	1.18 Å	A
Tb^{3+}	1.09 Å	A'
Mn^{4+}	0.53 Å	B
Mn^{3+}	0.58 Å	B'
O^{2+}	1.40 Å	O

Por lo tanto, sustituyendo los valores de los radios iónicos en la ecuación 9, el factor de tolerancia de la manganita de calcio dopada con terbio con $x=0.4$ es:

$$t = (1.135 + 1.40)/\sqrt{2}(0.555 + 1.40) \quad \text{Ec.9.1}$$

$$t = 2.535/2.764 \quad \text{Ec.9.2}$$

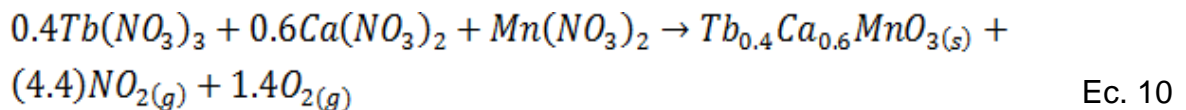
$$t = 0.917 \quad \text{Ec.9.3}$$

Este valor de $t = 0.917$ se encuentra dentro de los parámetros establecidos por Goldschmidt [13] prediciendo una estructura perovskita tipo ortorrómbica, posteriormente el resultado obtenido fue corroborado mediante difracción de rayos X.

Notando teóricamente, que es factible la realización de dopaje con la concentración $x=0.4$, se procede a realizar los cálculos estequiométricos correspondientes.

4.2.-Cálculos estequiométricos

Se realizaron los cálculos estequiométricos correspondientes a la ecuación 6, donde $x=0.4$, obteniendo como resultado la ecuación 10 la cual se muestra a continuación:



En la Tabla 4, se muestran los datos empleados para realizar los cálculos de la ecuación 7, así como los gramos de las sales precursoras que fueron utilizados para la síntesis de manganita de calcio dopada con terbio.

Tabla 4.-Datos utilizados en la ecuación 7.

Datos	Mas _{ass}	P. M _{ss}	No. Moles _{SP}	P. M _{SP}	Gramos _{SP}
Mn(NO ₃) ₂	1g	190.55 g/mol	1	196.96 g/mol	1.033
Ca(NO ₃) ₂			0.6	236.1 g/mol	0.743
Tb(NO ₃) ₃			0.4	344.95 g/mol	0.724

A continuación se muestra un diagrama de distribución de especies de los precursores en medio acuoso, elaborado con el programa HYDRA/MEDUSA, ver figura 25. El diagrama obtenido muestra el logaritmo de la concentración de los diferentes iones en función del pH, donde se aprecian la formación de los iones Tb³⁺, Ca²⁺ y Mn³⁺ a pH ácidos, por otro lado, a pH básico existe la formación de hidróxidos: Tb(OH)₃, Ca(OH)₂, Tb(OH)₄⁻, Ca(OH)⁺, así como el óxido de manganeso (Mn₂O₃), notando que no es posible generar la manganita en un medio acuoso

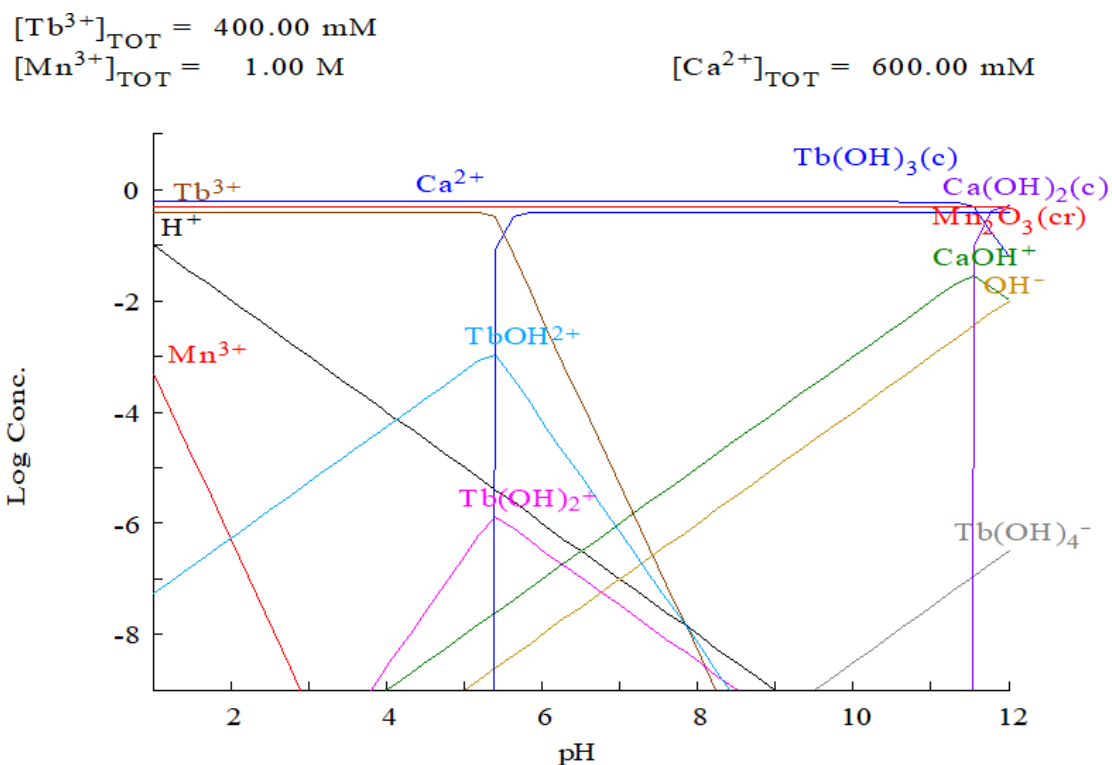


Figura 25.- Diagrama de distribución de especies de los precursores.

Cabe aclarar que durante la síntesis, se espera un comportamiento diferente de los precursores, debido a que las sales precursoras son disociadas en medio no acuoso (DEG), por lo que el diagrama antes expuesto fue para tener una idea de las posibles especies que pudieran formarse.

4.3.- Resultados de la síntesis de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$, obtenida por el método poliol.

En primera instancia se realizó la síntesis de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$, donde se obtuvieron los siguientes cambios físicos durante la síntesis, a la temperatura de 60 °C se observó que las sales precursoras estaban en completa disolución obteniendo una solución totalmente transparente y homogénea. Al incrementar la temperatura a 120 °C se observó un cambio de color a beige (esto ocurre cuando se adiciona NaOH) este cambio de color es atribuido al proceso de nucleación. En cuanto se incrementó la temperatura a 180 °C la solución llega a su punto de ebullición y el color café de la etapa anterior se intensifica hasta obtener un color café oscuro, ver figura 26, a este cambio se le atribuye al crecimiento de partículas.

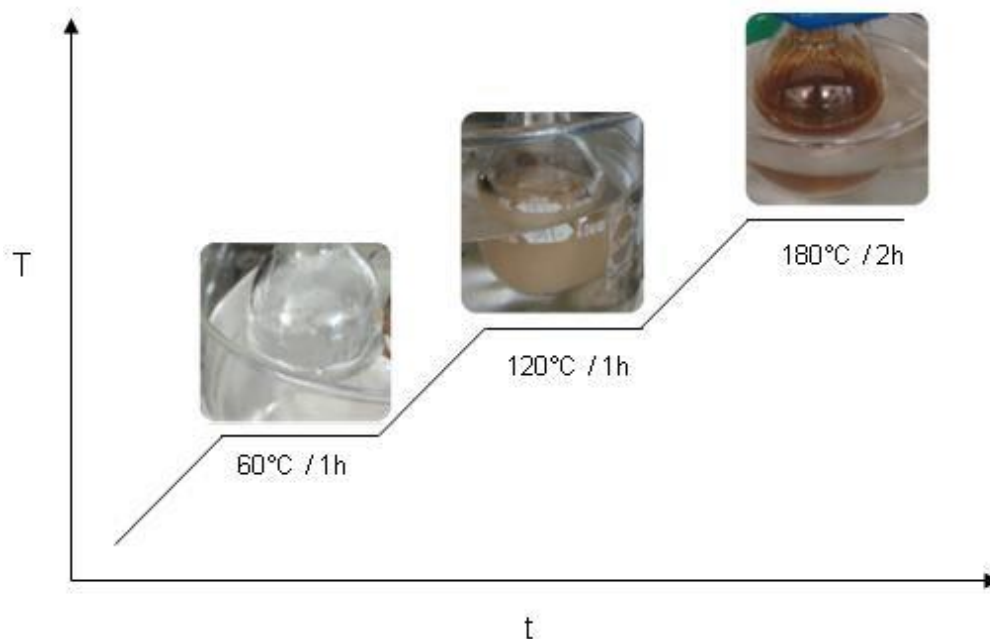


Figura 26.- Etapas de la síntesis de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ realizada a pH 12.

Una vez efectuada la síntesis se procedió a separar el material sólido de la solución. A continuación se presentan los resultados obtenidos del método de separación por filtrado, centrifugado, diálisis y evaporación.

De acuerdo a Santiago et al. [67], el material sólido se puede separar de la solución mediante filtrado, por lo que se realizó la filtración con papel filtro Ahlstrom de poro fino (121 mm \varnothing), al utilizar este medio no se obtuvo un buen resultado, debido a que las partículas sólidas son más pequeñas que el tamaño de poro del papel filtro, teniendo como consecuencia el paso total del fluido sin retención de sólidos como se muestra en la figura 27. También se probó con papel Whatman (110 mm \varnothing) el cual tiene un tamaño menor de poro que el papel filtro Ahlstrom, sin embargo, se obtuvo el mismo resultado.

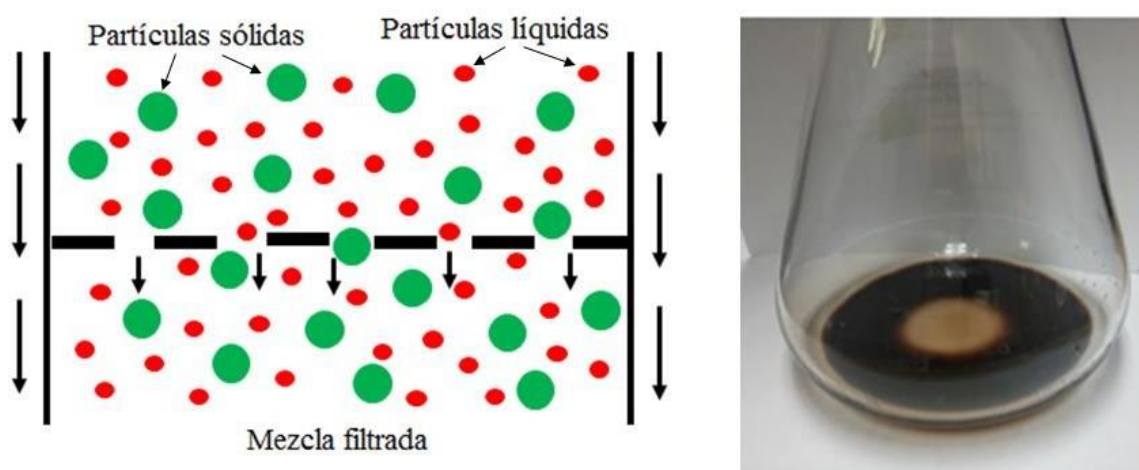


Figura 27.- Filtrado con papel filtro (121 mm \varnothing y 110 mm \varnothing).

Al notar que las partículas son pequeñas, se probó separar el material con membrana de 0.2 μm \varnothing , observando que al adicionar la solución al sistema de filtración, una pequeña cantidad de fluido (gotas) logró pasar por la membrana, el cual disminuye conforme avanza el tiempo de filtrado, llegando al punto donde no existe el paso del fluido. Este resultado es atribuido a dos fenómenos: a la influencia de la viscosidad del DEG, debido a que la viscosidad provoca una resistencia al movimiento del fluido lo que hace lento el flujo y por consecuencia se necesitará de

una mayor fuerza de empuje para lograr que el fluido se deslice por los poros de la membrana.

Por otro lado, también se ve afectada esta técnica por la formación de una película delgada de partículas sólidas que se deposita sobre la membrana, obstruyendo los poros de la membrana e impidiendo el paso del fluido, ver figura 28, por lo que se probó con membrana de tamaño de poro mayor ($0.4 \mu\text{m } \varnothing$) notando el mismo resultado, debido a lo antes expuesto, esta técnica de separación fue descartada.

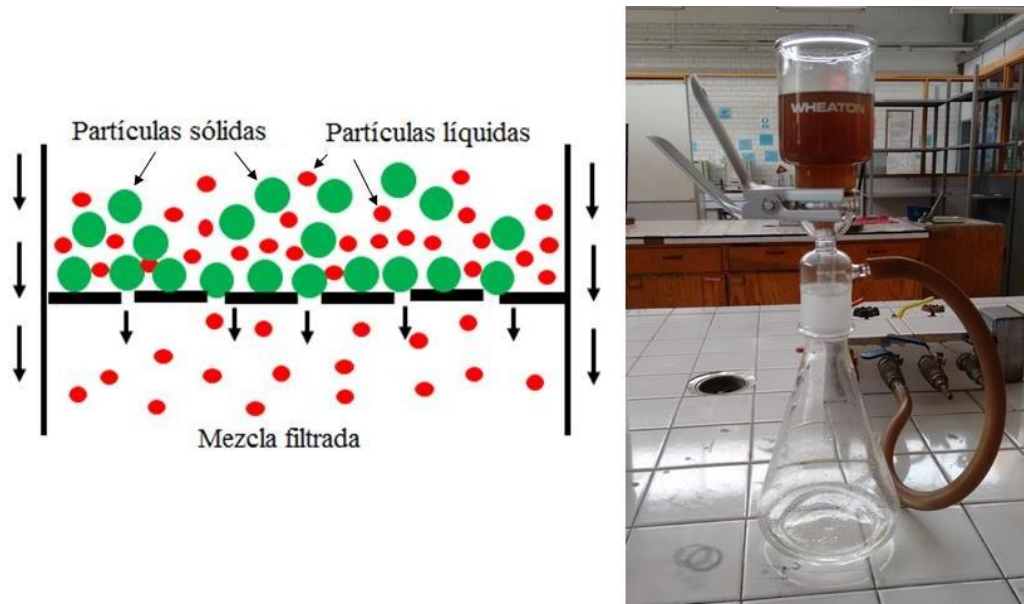


Figura 28.- Filtrado con membrana de $0.2 \mu\text{m } \varnothing$ y $0.4 \mu\text{m } \varnothing$.

Siemons, et al. [31] y Qiu et al. [73]; reportan en sus trabajos el uso del método de centrifugación. Durante la realización del proceso, se consiguió la separación de fases (líquida-sólida) tal y como puede apreciarse en la figura 29, por lo tanto se retiró el sobrenadante y el precipitado se redispersó en etanol (relación 1:1), posteriormente se llevaron a cabo cuatro lavados, para disminuir la cantidad de DEG en el material, al observar que dichos lavados no eran suficientes para que la muestra seicara a temperatura ambiente, se realizaron más lavados hasta conseguir que la muestra seicara a temperatura ambiente, este resultado se logró después de hacer ocho lavados.

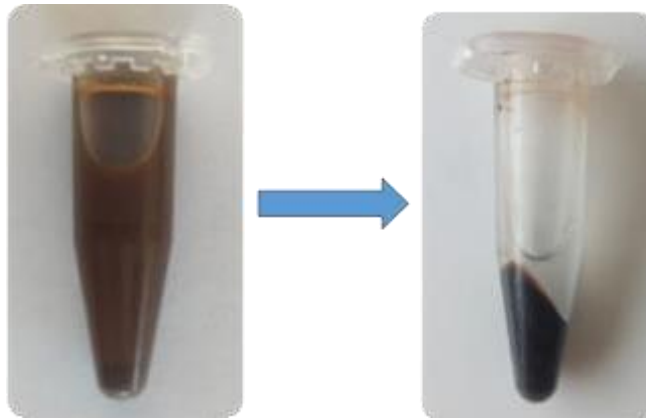


Figura 29.- Separación de fases por centrifugación.

Durante esta etapa se notó que el tamaño de partícula afecta la velocidad de separación del material sólido. Encontrando como inconveniente en algunas muestras, que las partículas de mayor tamaño se sedimentaron más rápido, dejando a las partículas de menor tamaño suspendidas en la solución, por lo que la velocidad (rpm) o el tiempo (min) de centrifugado son alterados.

Para lograr que las partículas pequeñas formen parte del precipitado se aumenta el tiempo de centrifugado manteniendo la misma velocidad de centrifugado o viceversa, ver figura 30, por lo que todas las partículas formarán un sedimento si se centrifugan lo suficiente [74, 75].

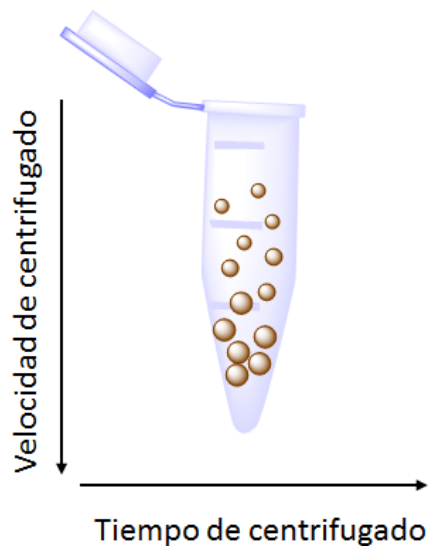


Figura 30.- Relación tiempo vs velocidad de centrifugado.

Para reducir el tiempo destinado para el lavado del material se efectuó una diálisis a la solución obtenida, la cual fue depositada en un medio de acetona/etanol (30:70), bajo agitación, ver figura 31, esperando que las moléculas de acetona/etanol traspasaran los poros de la membrana y removieran moléculas de DEG.



Figura 31.-Diálisis de la síntesis obtenida por el método polioli.

Posterior a la diálisis, a la solución de acetona/etanol se le realizó una destilación, ver figura 32, para evidenciar si se efectuó el intercambio de moléculas entre la mezcla etanol/acetona-solución, logrando recuperar el 88% de la mezcla acetona-etanol, sin obtener restos de DEG, el 22% faltante se perdió durante el periodo de recuperación, por lo tanto, esta técnica de separación no es factible, debido a que no se consiguió retirar DEG de la solución.



Figura 32.- Dispositivo experimental utilizado para recuperación de solventes posterior a la diálisis.

Y finalmente se probó separar por evaporación. La solución obtenida de la síntesis se llevó a la temperatura de 300 °C para evaporar el DEG, como lo muestra la figura 33, consiguiendo separar el material sólido de la solución de manera satisfactoria.



Figura 33.- Sistema de separación por evaporación.

El material sólido que se logró conseguir, se observó mediante MEB notando la formación de aglomerados con tamaño y morfología irregular como lo muestra la figura 34, debido a que las partículas se encuentran rodeadas de material orgánico (DEG) lo cual impide la separación entre partículas, al ir degradando el DEG se generaron aglomerados. En consecuencia la técnica fue descartada, ya que después de la evaporación se requiere de una molienda, la cual afecta tanto la morfología como el tamaño de las partículas.

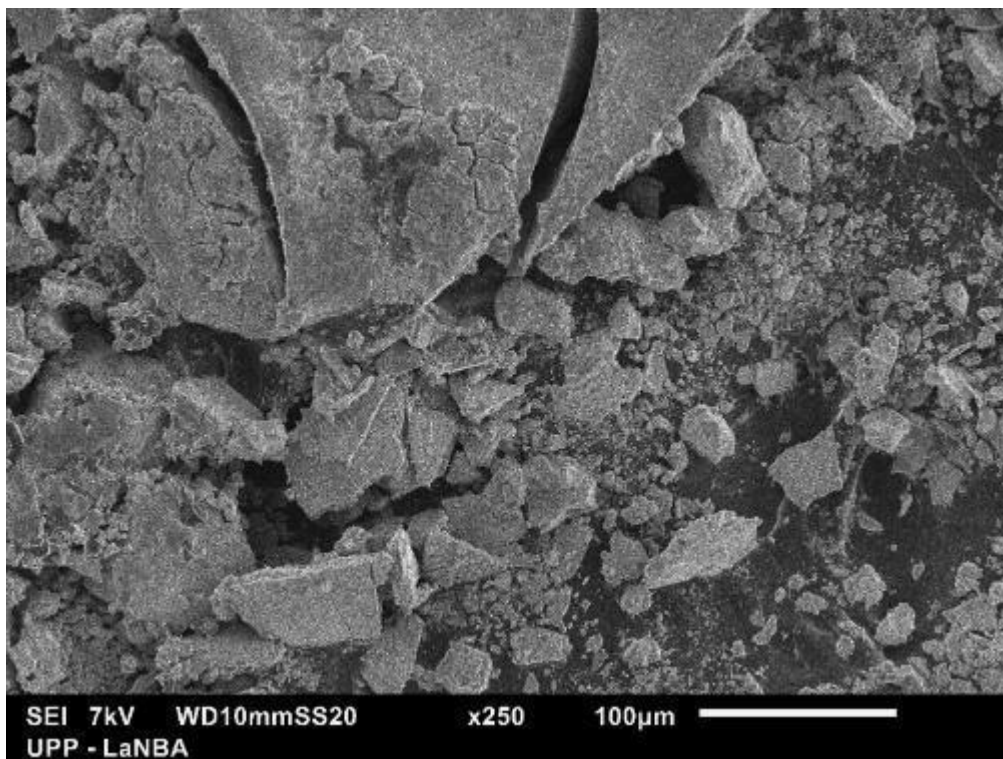


Figura 34.-Micrografía a 250x obtenida del material recuperado después de la evaporación.

Después de evaluar diferentes técnicas de separación, se optó por utilizar el método de centrifugación, debido a que es posible separar el material sólido de la solución, sin necesidad de triturar el material para pruebas posteriores. Más adelante se hizo un estudio del pH adecuado para realizar la síntesis y así obtener la manganita de calcio dopada con terbio.

4.3.1.- Resultados de la variación de pH en la síntesis de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$

Se sabe que el pH es un factor importante en la síntesis por el método poliol por lo que en este apartado se muestran los resultados obtenidos al variarlo. De acuerdo a la literatura [25, 26, 59, 61] la síntesis se puede realizar a valores de pH básicos para lograr la formación de óxidos, adicionando diferentes tipos de agentes hidrolizantes como: NaOH, HCl, KOH, HNO₃, NH₃, entre otros; también mencionan que se puede

lograr la síntesis simplemente con el agua contenida en los precursores [58]. Por lo que se realizaron pruebas de la síntesis a pH 3, 5, 7 y 12.

a) Resultado de la síntesis a pH=3

Al realizar la síntesis se observó un cambio de color de la solución, durante el aumento de temperatura a 120 °C, que pasó de transparente a rosa claro, en el momento de ajustar el valor de pH a 3 con HCl, notando un cambio gradual en la coloración de la solución, ver figura 35. Al finalizar la síntesis, la solución continúa con la coloración transparente.

El primer cambio de color de transparente a rosa claro es atribuido a la formación de embriones, los cuales no alcanzan el tamaño de radio crítico para poder ser núcleos estables y como consecuencia se redisuelven. Debido al resultado obtenido, la muestra fue descartada para estudios posteriores.

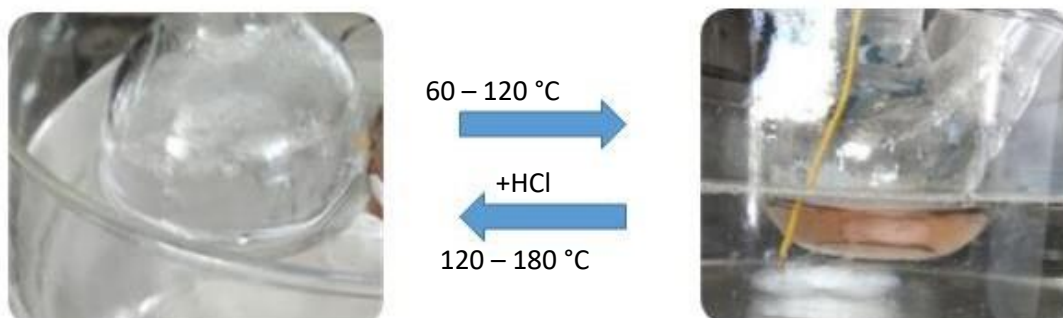


Figura 35.- Cambio de color de la solución al ajustar el pH a 3 con la adición de HCl.

b) Resultado de la síntesis a pH=5, sin adición de HCl y NaOH.

Al realizar la síntesis sin ninguna adición de agentes hidrolizantes se logró observar el primer cambio de color al incrementar la temperatura a 120 °C, posteriormente se notó un cambio gradual de color, de rosa claro a café, ver figura 36, el primer cambio de color es atribuido a la formación de núcleos y el segundo a la etapa de crecimiento.

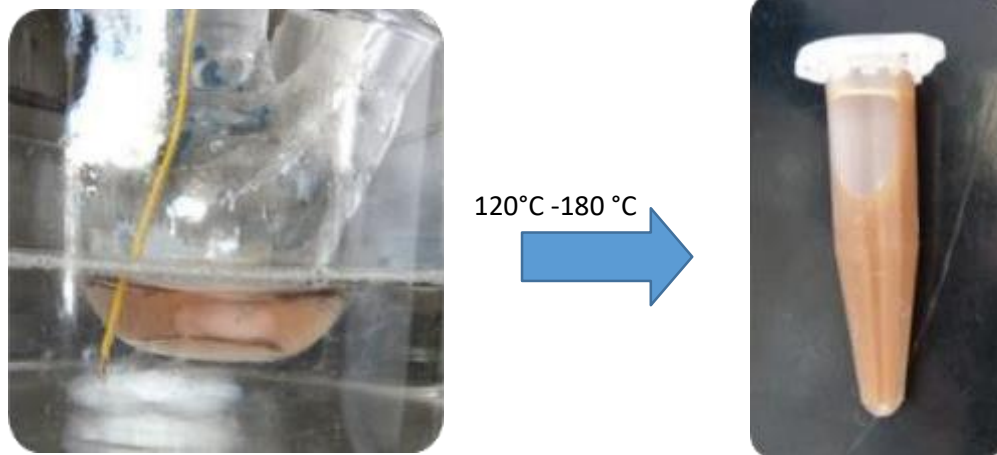


Figura 36.-Cambio de color de la solución a la temperatura de 120 °C a 180 °C, a pH 5, sin adición de agentes externos.

Después de la etapa de secado se obtuvo un rendimiento igual a 61.2 % el cual fue calculado con la fórmula de la ecuación 11:

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100 \quad \text{Ec. 11}$$

donde: el rendimiento real, es el peso de los polvos obtenidos en la síntesis y el rendimiento teórico es aquel que fue calculado considerando la estequiometría.

c) Resultados de la síntesis a pH=7 y 12.

A la temperatura de 120 °C se adicionó NaOH notando que el color de la solución (rosa claro) cambia conforme se adiciona el NaOH obteniendo un color beige figura 37, el cual se atribuye a la formación de una especie intermedia de hidróxidos metálicos.

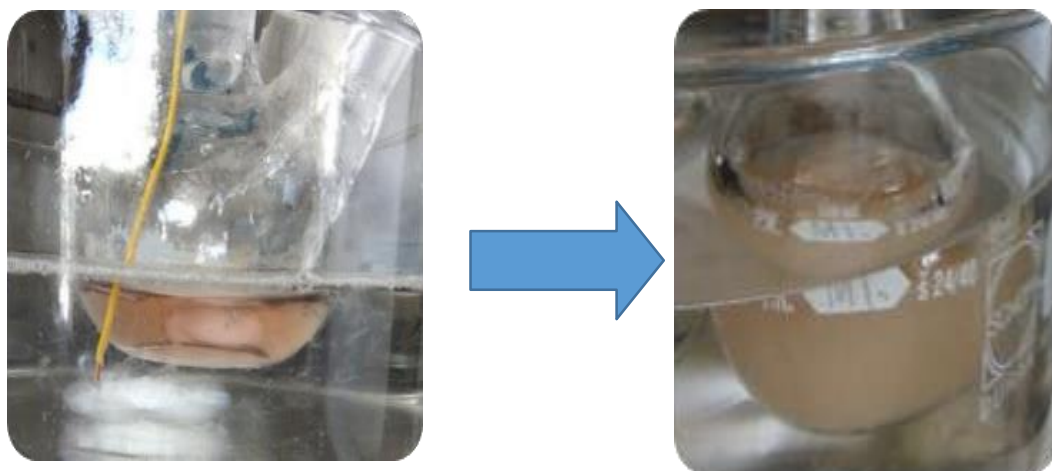


Figura 37.-Cambio físico de la solución al adicionar NaOH, a la temperatura de 120 °C.

Debido a que las cantidades de NaOH adicionadas fueron diferentes para alcanzar el pH de 7 y 12, se obtuvo como producto final un color diferente de cada solución (ver figura 38). Se consiguió el rendimiento de 78.5% para la síntesis a pH 7 y de 92.8% para pH 12

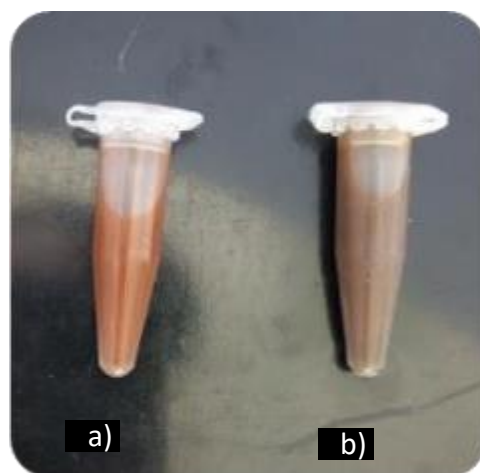


Figura 38.-Productos de la síntesis realizada a pH a) 7 y b) 12.

A continuación en la Tabla 5 se concentran los resultados y rendimientos conseguidos en las síntesis expuestas anteriormente. Donde se observó que a

valores de pH básicos se encuentra el rendimiento más elevado como consecuencia de una gran cantidad de iones OH^- , lo cual promueve la formación de un mayor número de núcleos para poder llevar a cabo la precipitación, a diferencia de la síntesis realizada a pH 5, en la cual no se adicionó ninguna cantidad de NaOH logrando la mínima cantidad de núcleos, por lo que, se generó el rendimiento más bajo.

Tabla 5.-Concentración de los resultados de las síntesis a pH de 3, 5, 7 y 12.

Síntesis a pH de 3, 5, 7 y 12.					
pH		3	5	7	12
Cambios durante la síntesis	60°-120°C	Rosa claro			
	Agente hidrolizante	HCl	-----	NaOH	
	Durante la adición de HCl o NaOH	Transparente	-----	Beige	
	120° - 180°C	Transparente	Café claro	Café	Café oscuro
	Rendimiento (%)	-----	61.2	78.5	92.8

A continuación se muestran los resultados obtenidos al caracterizar el material sólido por la técnica de DRX (ver figura 39), donde se observa que los polvos conseguidos a pH 5 con tratamiento térmico de 800 °C se encuentran en estado semi-amorfo, ya que el difractograma no se encuentra bien definido, sin embargo, se observa el pico característico de una manganita, por lo que el comportamiento amorfo es atribuido al tamaño de las partículas, debido a que en la etapa de separación se tuvo inconveniente para lograr la separación de las fases, por lo que se aumentaron las rpm a 8000 para poder conseguir la separación del material sólido.

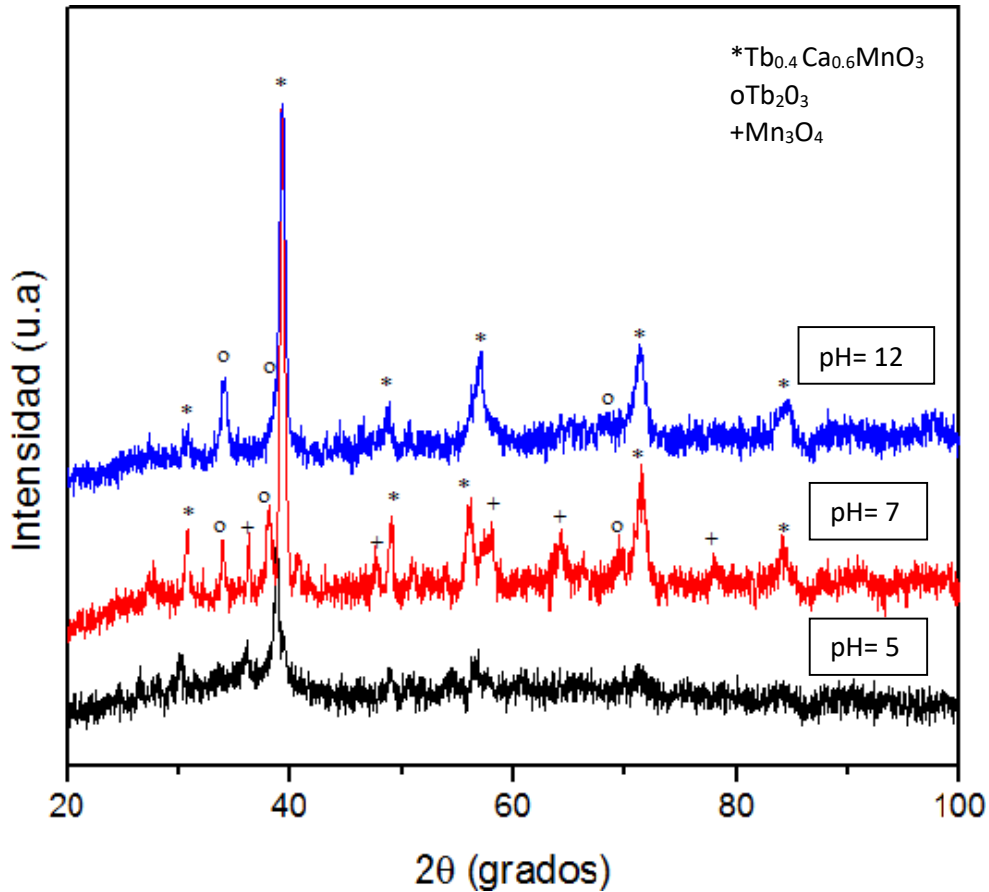


Figura 39.-Difractogramas del material obtenido a pH 5, 7 y 12, calcinado a 800 °C.

Los difractogramas de los polvos sintetizados a pH 7 y 12 son característicos de un material cristalino por lo que en la figura 39 se puede observar la existencia de la fase ortorrómbica de la manganita $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ ($x=0.4$) (PDF 00-050-1733). Por otra parte, a valores de pH 7 se encuentran dos fases secundarias correspondientes a Mn_3O_4 y Tb_2O_3 , mientras que a pH 12 se observa una fase secundaria correspondiente a Tb_2O_3 .

Al comparar los difractogramas antes expuestos con el de la manganita de calcio sin dopar ($CaMnO_3$) reportado en la base de datos *FindIt* (ICSD#50997) [67], ver figura 40, se nota que los difractogramas obtenidos por el método poliol se desplazaron ligeramente hacia la izquierda debido a que la estructura cristalina se deforma por la inserción de los átomos de terbio.

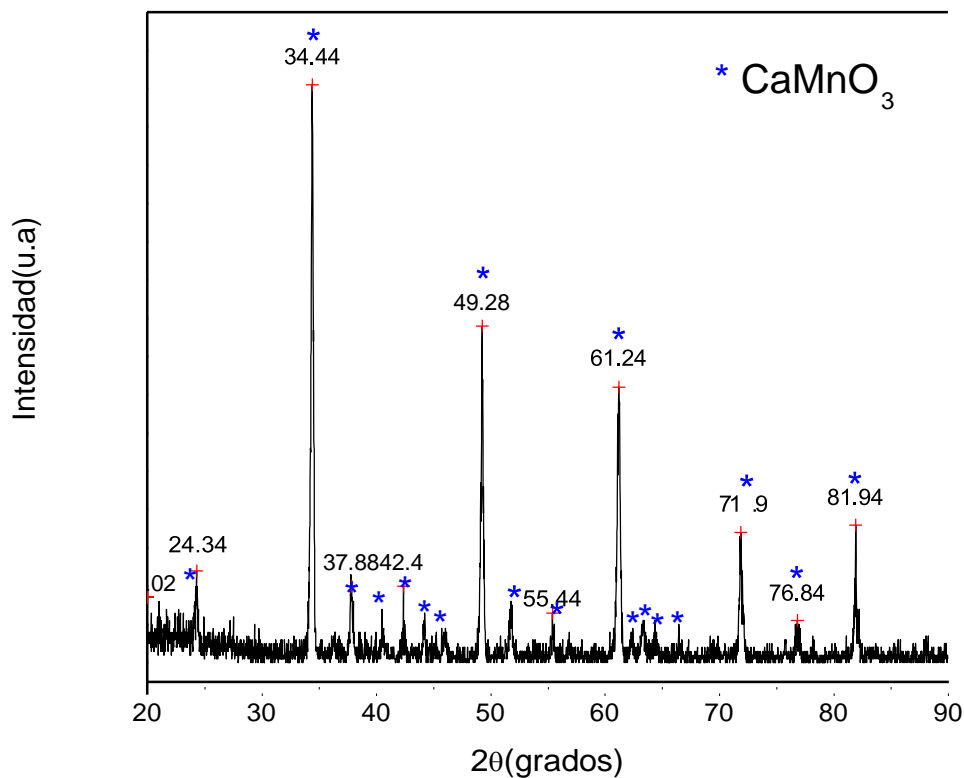


Figura 40.-Difractograma obtenido con $\lambda_{Cu}=1.54 \text{ \AA}$ de la síntesis de CaMnO_3 [67].

Con la finalidad de conocer la influencia del pH en un medio ácido y básico se hicieron estudios de FTIR para confirmar la presencia de los enlaces característicos de una manganita, por lo tanto, estos estudios solo se realizaron a valores de pH 5 y 12.

En el espectro de FTIR de la figura 41, es posible apreciar una banda ancha (3600 - 2500 cm^{-1}) que se encuentra centrada aproximadamente en 3410 cm^{-1} y 3440 cm^{-1} la cual pertenece al modo de estiramiento de grupos -O-H los cuales son atribuidos al agua atraída por el KBr y por la presencia de DEG. Las dos bandas presentes alrededor de 2930 cm^{-1} -2800 cm^{-1} corresponden al estiramiento de C-H, así como las bandas a 1071 cm^{-1} pertenecientes al tijereteo de C-H, las cuales son atribuidas al DEG.

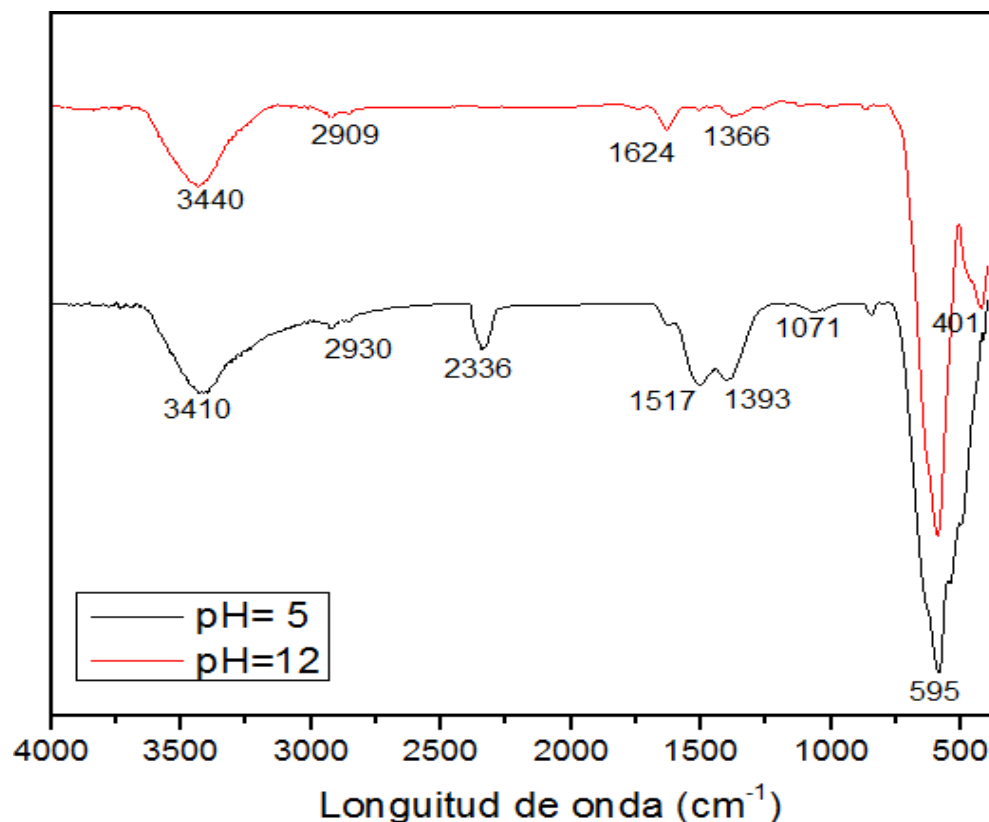


Figura 41.- Espectro de FTIR del material sintetizado por el método poliol a pH de 5 y 12, con tratamiento térmico de 800°C.

A 1517 cm^{-1} y 1393 cm^{-1} corresponden a la vibración de tensión de NO_2 , perteneciente a los precursores, la cual desaparece en el material sintetizado a pH 12, debido a que a pH básico reaccionan satisfactoriamente. La banda alrededor de 595 cm^{-1} pertenece al modo vibracional de tensión de los enlaces Mn-O o Mn-O-Mn [76], la cual se observa tanto en la muestra de pH 5 y pH 12, también se logra apreciar la banda alrededor de 400 cm^{-1} en la muestra a pH 12 que se debe al modo vibracional de flexión del enlace O-Mn-O de los octaedros [77], característica de las manganitas, cabe mencionar que en la muestra a pH 5 la banda del enlace O-Mn-O está ausente, debido a esto se hace la suposición de que a pH 5 solo se forman óxidos metálicos, y que la síntesis se necesitará dejar en la temperatura de 180 °C

por más tiempo hasta que se observe un cambio de color en la solución (café oscuro) para poder obtener $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$.

La banda a 2336 cm^{-1} corresponde al CO_2 del aire, debido a que el equipo no se encuentra bajo una atmósfera controlada, por tal motivo no se visualiza en ambos espectros.

Una característica importante para el estudio de las propiedades de un material, es sin duda la morfología de las partículas, ya que las propiedades pueden variar al tener un material amorfo a uno cristalino o que presente una morfología irregular u homogénea. En la figura 42 se presenta la micrografía de la muestra obtenida a pH 5, donde se aprecian, a 10,000x aumentos, partículas semiesféricas homogéneas, con tamaños de partícula irregulares.

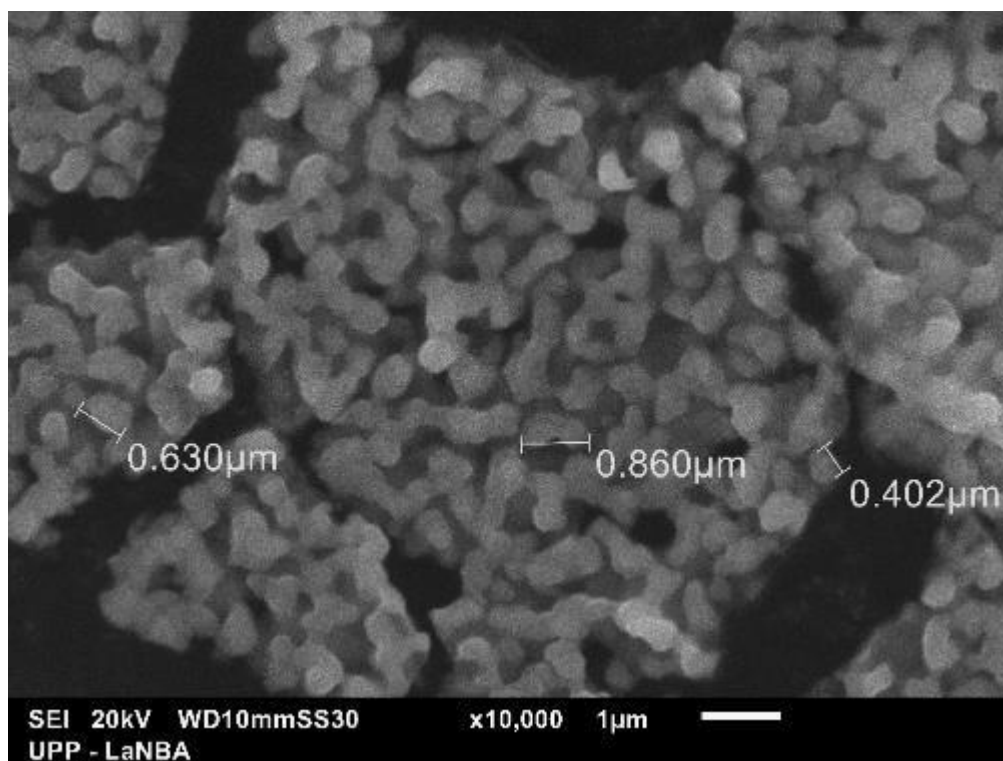


Figura 42.-Micrografía obtenida con electrones secundarios a 10,000x del material sintetizado a pH 5.

La figura 43 muestra el análisis de tamaño de partícula realizado al material obtenido a pH 5, apreciando una distribución bimodal, donde están presentes aglomerados de partículas con tamaños de 1.6 μm hasta 100 μm los cuales tienen un tamaño predominante de 10.29 μm , el tamaño y la morfología son atribuidos al tipo de nucleación que se lleva a cabo durante la síntesis por lo que, la nucleación es una nucleación homogénea debido a que es espontánea.

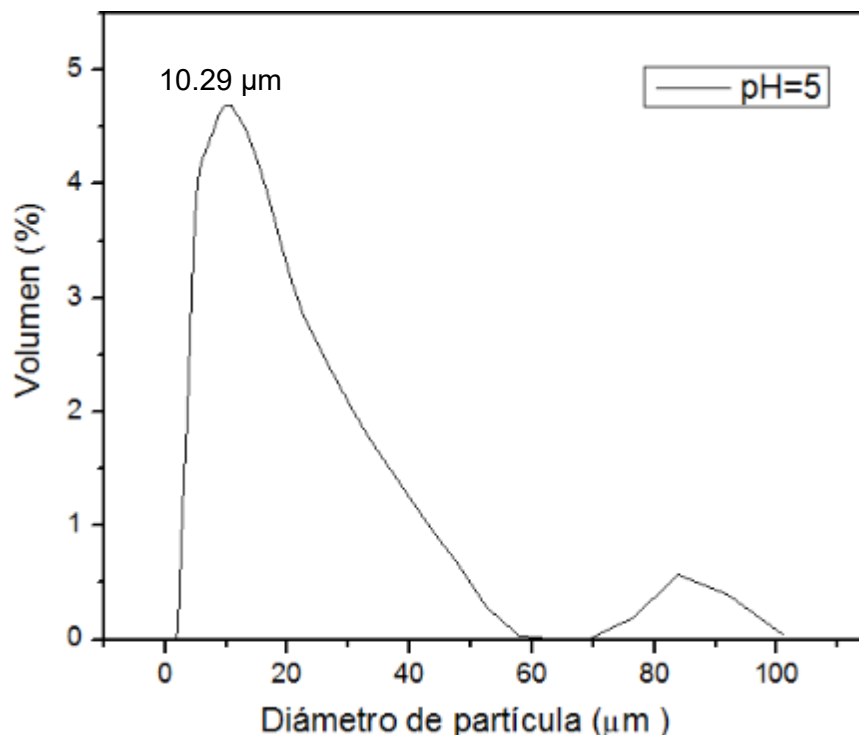


Figura 43.- Distribución de tamaño de partícula del material obtenido a pH 5, con tratamiento térmico de 800 $^{\circ}\text{C}$.

Con respecto a la muestra sintetizada a pH 12, se obtuvo la formación de partículas con morfología y tamaños irregulares (ver figura 44), notando la formación de partículas aglomeradas.

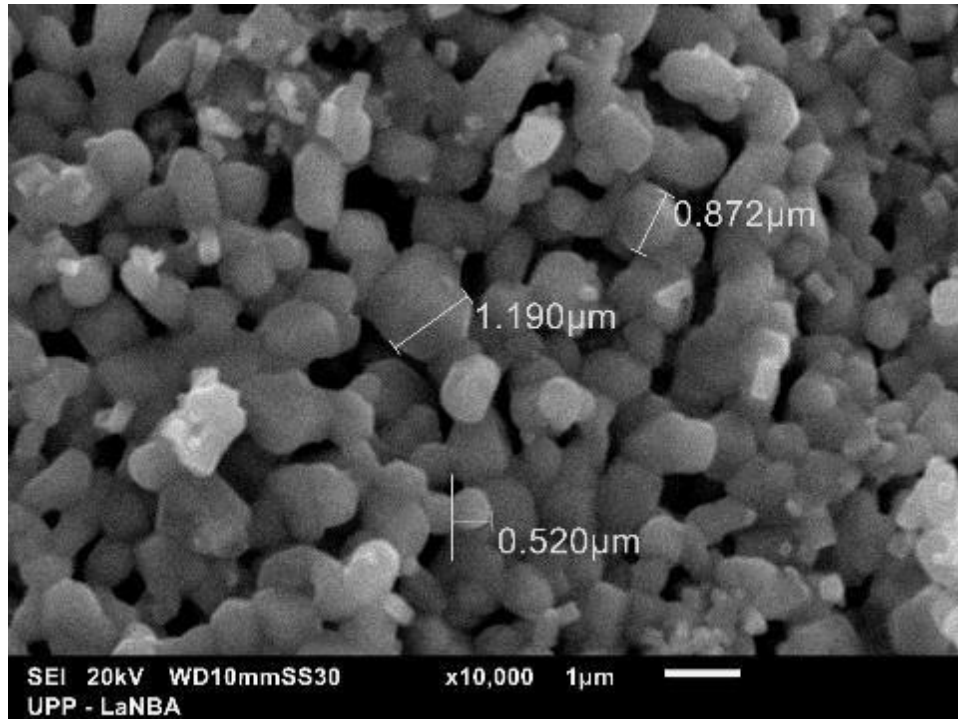


Figura 44.-Micrografía obtenida a 10,000x de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ sintetizada a pH 12 con tratamiento térmico de 800 °C.

Al realizar el análisis de tamaño de partículas se obtuvo como resultado una distribución de tamaño multimodal que se encuentra en el rango de 2.6 - 234 μm con tamaño predominante de 166.8 μm , ver figura 45. Dicha variación de tamaño es atribuida a la adición de NaOH debido a que se genera una nucleación heterogénea, donde la formación de núcleos depende de la adición de NaOH, donde puede afectar a la formación de núcleos, la velocidad a la cual se agrega el NaOH y a la concentración del mismo.

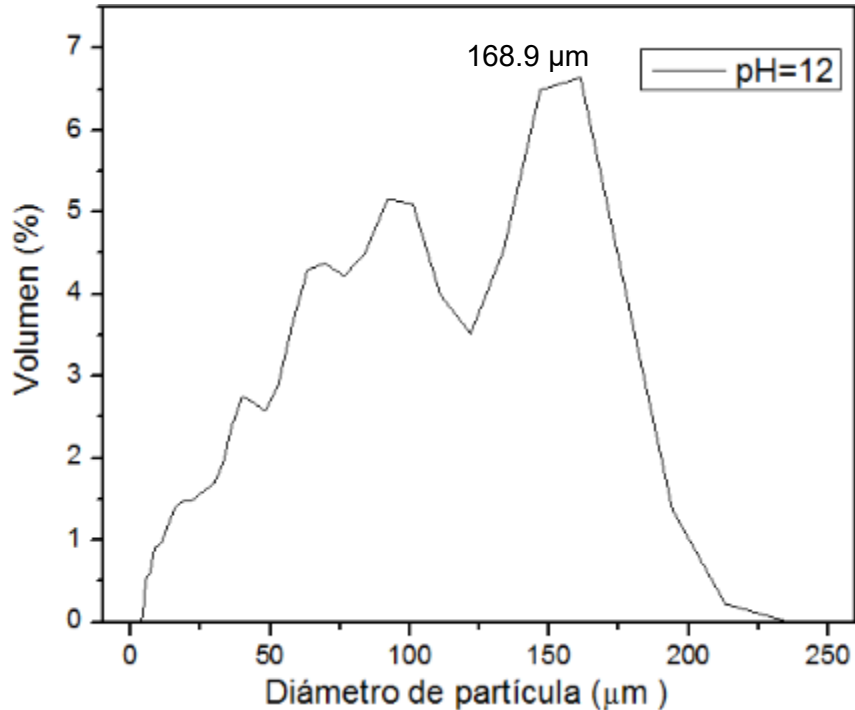


Figura 45.-Análisis de tamaño de partícula de la muestra de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ a pH 12, con tratamiento térmico a 800 °C.

Tanto en la micrografía obtenida a pH 5 como a 12 se observan partículas semiesféricas las cuales presentan cuellos de sinterización, por lo que se establece que la formación de la manganita y de los óxidos se lleva a cabo después del tratamiento térmico.

A continuación se muestra el estudio realizado a las muestras obtenidas después de secar el material y posterior al tratamiento térmico.

4.3.2.- Resultados de la variación de la temperatura de tratamiento térmico en la síntesis de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ con pH 12.

De acuerdo a Felman [76], los materiales sintetizados por el método poliol se puede obtener posterior a la síntesis mientras que Siemons [30], menciona que es posible conseguir las manganitas después de aplicar tratamiento térmico a los polvos, por lo que se evaluó el material después de secarlo a 100 °C y posterior al tratamiento térmico.

Al analizar el material obtenido después de secarlo a 100 °C, se consiguió el difractograma de la figura 46, característico de un material amorfo ya que no se aprecian picos definidos. El difractograma muestra esta forma, por la presencia remanente de DEG debido a que puede estar cubriendo las partículas afectando el resultado de DRX ya que es un material orgánico el cual no posee estructura cristalina, esta hipótesis se realiza en base al punto de fusión de DEG ya que es de 246 °C por lo que se cree que a 100 °C no es eliminado completamente de las partículas, por lo tanto, se realizó un análisis de FTIR para refutar la hipótesis.

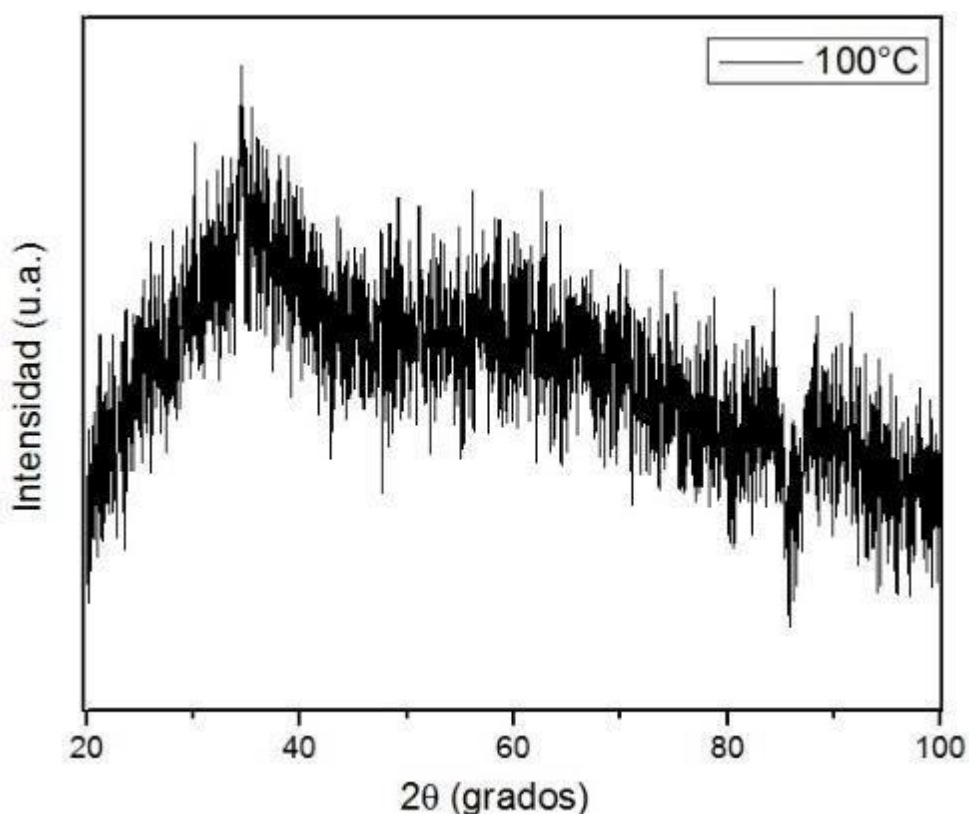


Figura 46.-Diffractograma del material obtenido después de secarlo a 100 °C.

En la figura 47 se muestra un espectro de FTIR donde se aprecia una banda ancha centrada a 3400 cm^{-1} asignada al estiramiento del enlace O-H originario de los grupos hidroxilo pertenecientes al DEG, debido a que se encuentra en la superficie de las partículas [77, 78], enseguida aparecen dos bandas a 2925 cm^{-1} y 2864 cm^{-1} las

cuales son características del estiramiento del enlace C-H [31], a 1384 cm^{-1} propia del estiramiento del enlace de NO_2 , el cual se atribuye a los grupos $(\text{NO}_3)^-$ pertenecientes a las sales precursoras, las vibraciones a $1109 - 1059\text{ cm}^{-1}$ corresponden al estiramiento del enlace C-O, por lo que se afirma la existencia de material orgánico (DEG) aún después de lavar y secar el material; por otra parte, se aprecia una banda a 914 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración M-O-H, al mismo tiempo se observa la ausencia de las bandas a 600 y 400 cm^{-1} las cuales son características de una manganita [78], confirmando lo expuesto en el apartado 4.3.2 donde menciona que la síntesis de la manganita dopada con terbio se logra después del tratamiento térmico.

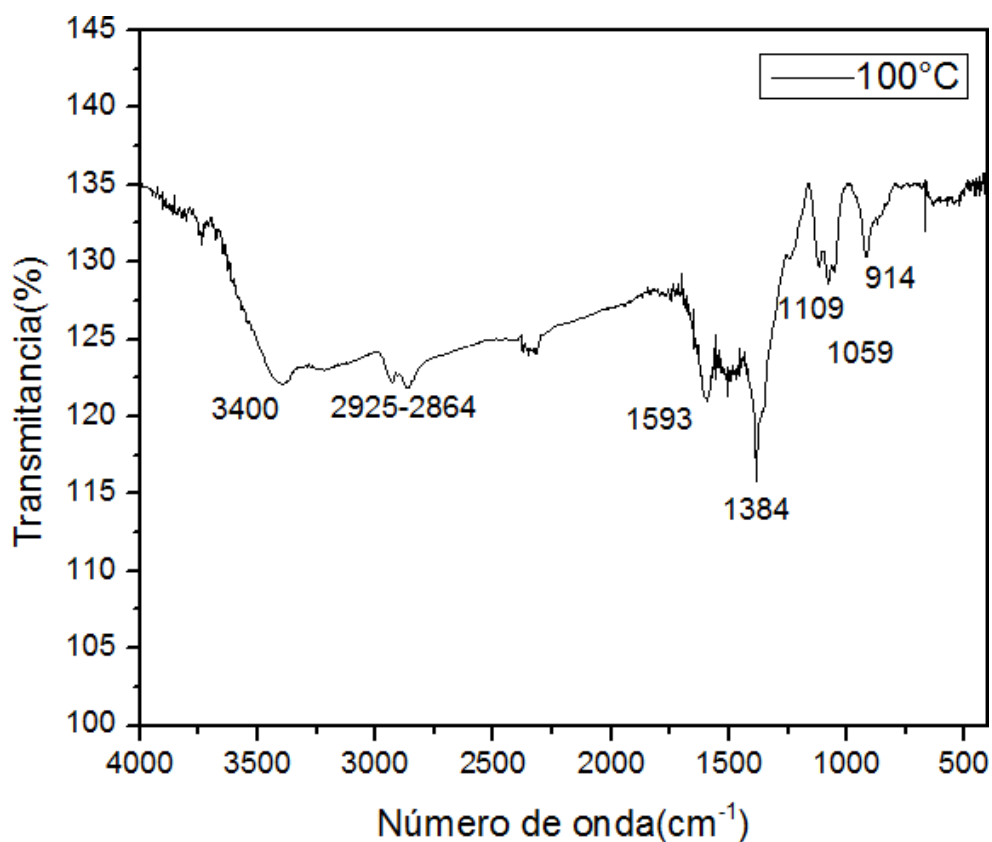


Figura 47.- Espectro de FTIR de los polvos obtenidos a pH 12 por el método poliol posterior a la etapa de secado.

De acuerdo a los resultados obtenidos y mostrados hasta ahora, se propone el siguiente esquema del mecanismo de reacción durante la síntesis polioliol con la adición de una base (NaOH) de acuerdo a Müller et al. [29] y Shlapa et al. [79].

En la figura 48 se muestra el esquema del mecanismo, el cual comienza cuando las sales precursoras se disuelven formando iones metálicos (Ca^{2+} , por ejemplo) por lo que son intercalados con moléculas de DEG (solvatación a 60 °C).

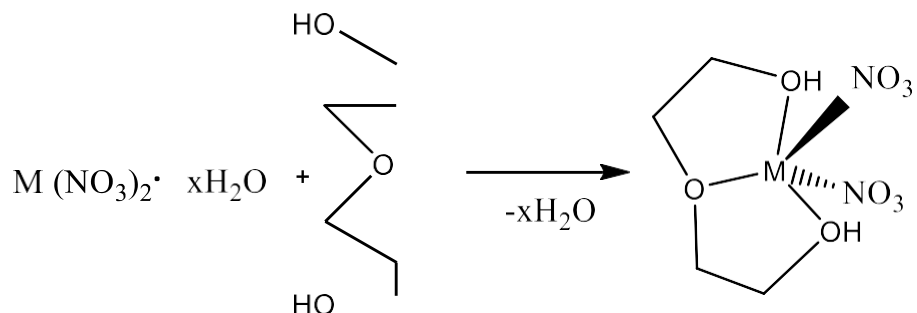


Figura 48.- Mecanismo de reacción de los iones metálicos a la temperatura de 60 °C [29].

A la temperatura de 120 °C, se adicionan iones OH^- , estos iones reaccionan con el DEG formando una especie intermedia de alcoholatos y moléculas de agua, (ver figura 49). Posteriormente al incrementar la temperatura hasta 180 °C la solución comienza a ebullición trayendo como consecuencia la condensación, debido a que el sistema se mantiene a reflujo, dando paso a la hidrólisis simultánea, donde los grupos nitrilo (NO_3^-) son remplazados por grupos hidroxilo llegando a la formación de hidroxicomplejos.

De acuerdo al resultado de FTIR, antes expuesto en la figura 47 se observa la presencia de la banda a 914 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional M-O-H y la banda 1384 cm^{-1} propia del estiramiento del NO_3 por lo que se postula que al finalizar la síntesis polioliol se obtiene hidroxicomplejos metálicos amorfos.

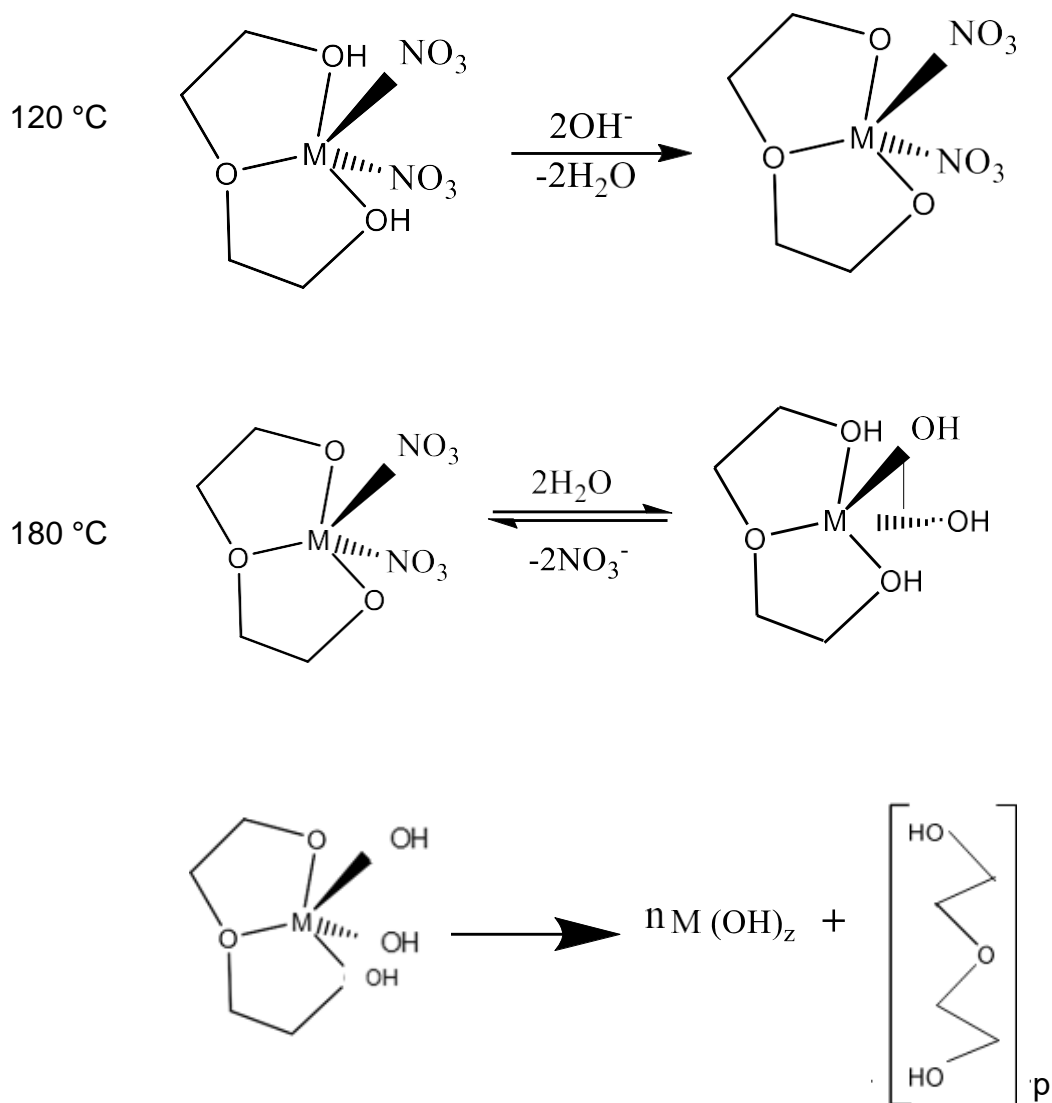


Figura 49.-Mecanismo de la reacción de los iones metálicos a la temperatura de 120° y 180 °C. [29, 79]

Por otro lado, mediante MEB fue posible observar la microestructura de los polvos conseguidos después de secarlos a 100 °C, apreciando partículas con morfología semiesférica de tamaño irregular, las cuales se encuentran aglomeradas (ver figura 50-a), esto se comprueba haciendo un acercamiento a la muestra, (figura 50-b), donde se comprueba la presencia de partículas semiesféricas con tamaños irregulares.

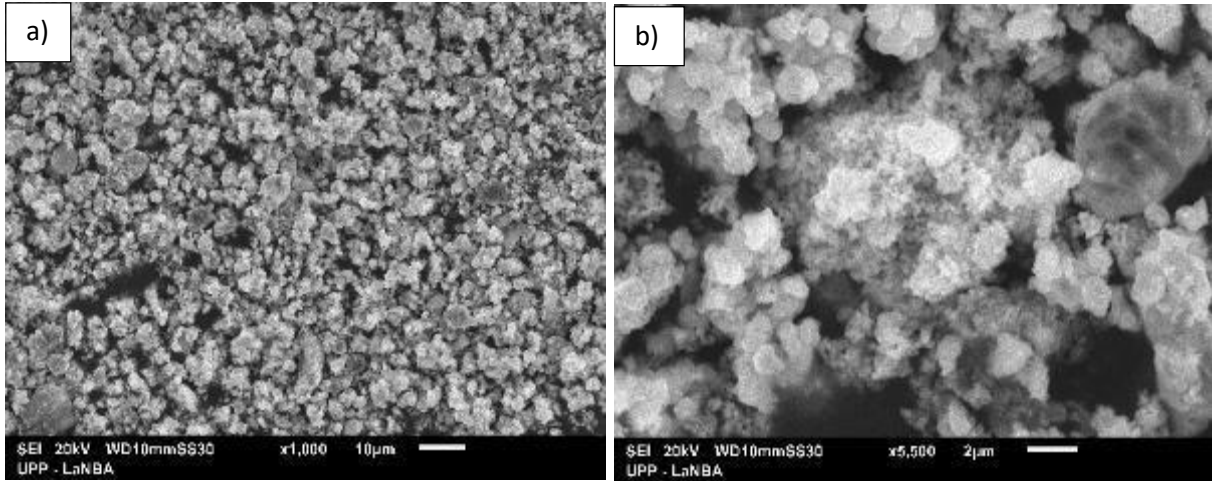


Figura 50.- Micrografía de los polvos obtenidos después de la etapa de secado, a)1000x y b)5500x.

Al darse cuenta que el DEG permanece después de hacer los lavados y a la inexistencia de la estructura cristalina, se concluye que es necesario realizar tratamiento térmico.

Para lo cual, primero se efectuó un ATG, al que se le realizó su derivada (DATG) para poder apreciar de manera clara las temperaturas a las cuales se efectúa un cambio de masa, y así obtener información sobre la estabilidad del compuesto y su descomposición, aplicando la gama de temperaturas de tratamiento térmico reportadas en la literatura para trabajos similares. Por lo que se realizó el ATG desde los 25 °C hasta 1000 °C. En la figura 51 se muestran las curvas de ATG y DATG del material obtenido después de los lavados, notando el primer cambio de masa en el rango de 49.09–105.02 °C con un pico máximo de temperatura de 69.37 °C el cual se atribuye a la evaporación de etanol que fue utilizado durante los lavados, la segunda pérdida de material fue registrada entre 108.25-205.30 °C, con pico máximo a 164.20 °C correspondiente a la eliminación de agua cristalizada [29], en tercer lugar se encuentra el cambio a la temperatura de 216.61-276.89 °C, con pico máximo a 247.50 °C asociándolo a la descomposición de DEG ya que su punto de fusión es

de 246 °C, por último existe un cambio de masa entre 597.63-735.31 °C con pico máximo de 679.26 °C atribuido a la descomposición de los nitratos aún existentes, formación de óxidos y a la reacción de síntesis durante el proceso de generación de $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ [80].

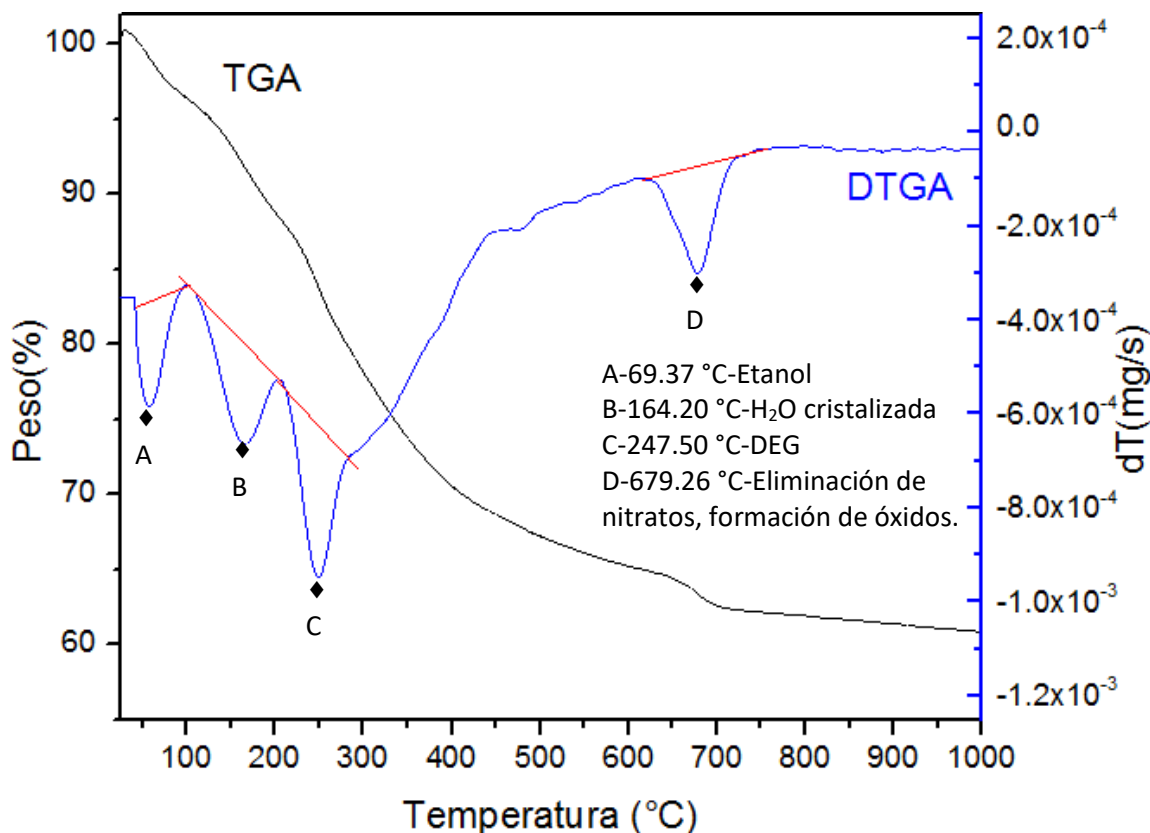


Figura 51.-Análisis ATG-DATG desde 25-1000 °C de $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$, sintetizada a pH 12.

En cuanto al rendimiento en peso desde los 25 °C a los 1000 °C se obtuvo un rendimiento aproximado de 66.3%, con una pérdida total de 1.40 mg equivalente al 33.7% considerando el peso inicial de 4.16 mg. Notando que en la primera etapa se perdió el 6%, en la segunda el 8.8%, en la tercera el 10.3% y finalmente en la cuarta etapa el 8.6%, observando que el mayor cambio de masa fue a la temperatura de 216.61-276.89 °C debido a que después de los lavados sigue presente el DEG ya que se encuentra recubriendo la superficie de las partículas [66]. Al observar que el

último cambio de masa fue en el rango de 597.63-735 °C se procedió a efectuar el tratamiento térmico a temperaturas de 700°, 800° y 900 °C para establecer la temperatura adecuada para obtener el material.

En la figura 52 se muestran los difractogramas obtenidos a la temperatura de 100°, 700°, 800° y 900 °C donde se aprecia que a temperatura de 800° y 900°C se obtiene un material cristalino ya que se logran apreciar un difractograma con picos definidos. Al comparar los difractogramas obtenidos se percibe que la intensidad de dichos picos se incrementa al aumentar la temperatura, debido a que los cristales del material aumentan su tamaño. Tanto para el caso de 800° y 900 °C se obtuvo una estructura perovskita tipo ortorrómbica perteneciente a la manganita $\text{Ca}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{MnO}_3$ identificada con el símbolo (°) referente al PDF (01-087-1092) con espacio grupal *pnma*. En ambos casos se encuentra una fase secundaria perteneciente a un óxido de terbio identificado con el PDF (03-065-6985) y con el símbolo Δ.

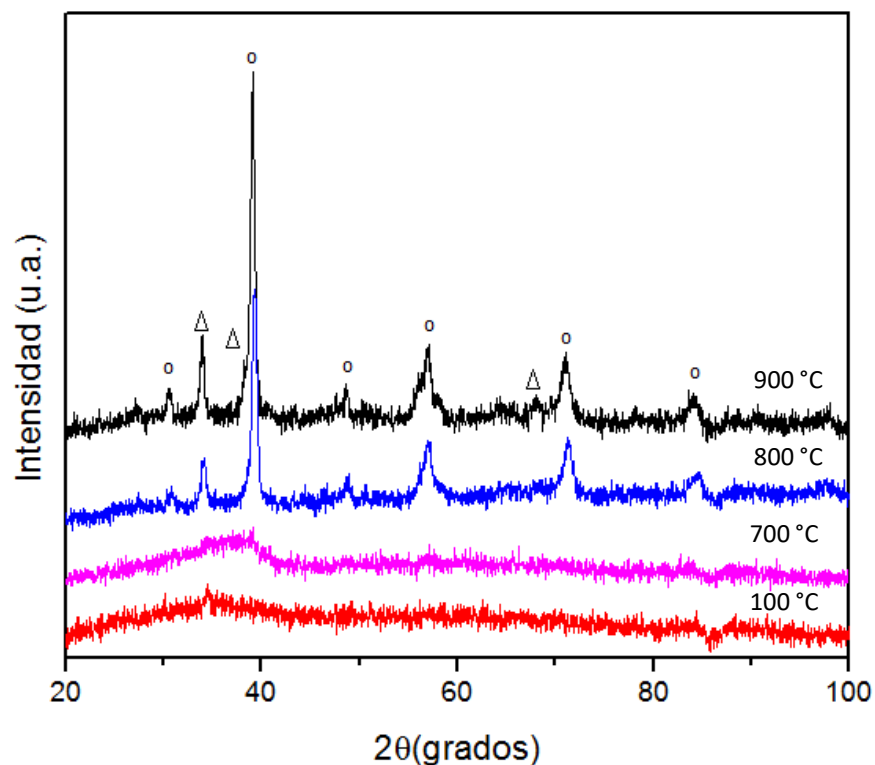


Figura 52.-Difractogramas de la manganita $\text{Ca}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{MnO}_3$ a valor de $\text{pH}=12$ con tratamientos térmicos de 700 °C, 800 °C y 900 °C.

De acuerdo a la información obtenida por DATG el último cambio de masa es en el rango de 597.63-735 °C por lo que se realizó el tratamiento térmico a 700 °C, notando mediante DRX que el difractograma obtenido, es el de un material amorfo por lo que se postula que el material cristalino es formado por arriba de 700 °C.

Después de estudiar los resultados antes mencionados se establece que la temperatura adecuada para obtener una manganita es a 800 °C, apreciando que a esta temperatura es posible obtener un difractograma de un material cristalino.

4.3.3.- Resultados de la caracterización magnética.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV). Se sabe que el comportamiento magnético es originado por la interacción de la materia con el campo magnético. La respuesta magnética depende del valor de la magnetización, la cual está intrínsecamente relacionada con los momentos magnéticos presentes en el material.

En la figura 53 se muestra una gráfica, en la cual se observa la magnetización (M) en función del campo magnético (H) a temperatura ambiente de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$, donde es posible apreciar un comportamiento paramagnético, ya que la curva de M, resultó lineal en función de H. Dicho comportamiento se puede explicar en términos de la coexistencia de pares iónicos Mn^{3+}/Mn^{4+} , debido a que el comportamiento magnético es explicado por el mecanismo de doble intercambio entre el Mn^{3+} y Mn^{4+} , por lo tanto, en este caso existe 40% de iones Mn^{3+} y 60% Mn^{4+} dando paso a una susceptibilidad magnética promedio de $X_p = 1.43$ característica de un material paramagnético.

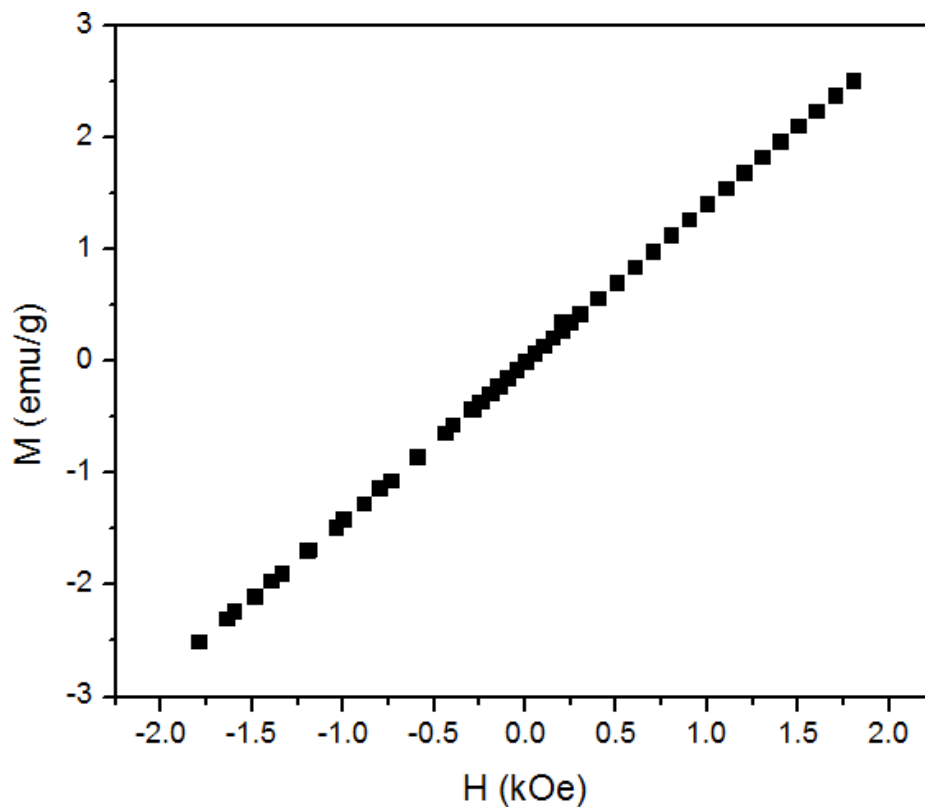


Figura 53.-Magnetometría de la muestra $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$.

Posteriormente para observar el efecto del terbio en las propiedades magnéticas, se caracterizó la muestra $Tb_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ obtenida a pH 12, con tratamiento térmico de $800^{\circ}C$, donde se aprecia una gráfica de histéresis con comportamiento lineal (ver figura 54) característica de un material paramagnético, con $X_p = 1$.

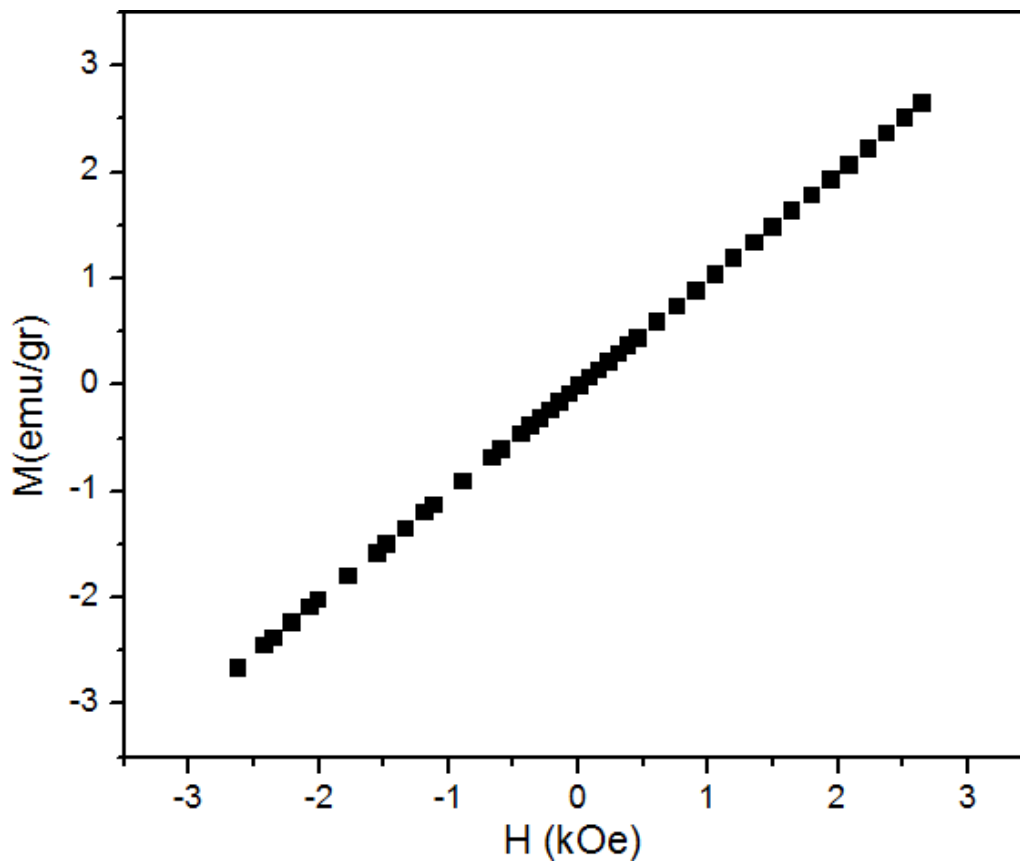


Figura 54.-Magnetometría obtenida de la muestra $Ca_{0.4}Tb_{0.6}MnO_3$.

Como se puede notar en ambos casos existe un comportamiento lineal, el cual es característico de un material paramagnético debido a la alineación de los dipolos magnéticos en un campo aplicado, sin embargo, en ausencia del campo magnético externo los espines apuntan a direcciones diversas, en consecuencia, no se observa un campo magnético resultante.

Se logró notar que la susceptibilidad magnética de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$, es $X_p = 1.43$ mayor a la de $Ca_{0.4}Tb_{0.6}MnO_3$. ($X_p = 1$) debido a que el fenómeno de doble intercambio se ve afectado, por la disminución de huecos, los cuales se atribuyen al ion Mn^{4+} dando a notar que el valor de x se vuelve un factor importante para las propiedades magnéticas .

Cabe mencionar que esta misma caracterización se efectuó a todas las demás muestras cuyos resultados no se presentan debido a que el comportamiento encontrado (paramagnético) fue el mismo.

CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible sintetizar manganitas de calcio dopadas con terbio mediante el método poliol, en temperaturas menores a 180 °C y con tamaños de agregados micrométricos, en donde las condiciones más adecuadas para su síntesis permitió una reproductibilidad óptima.

Se trabajó condiciones de pH de síntesis, en donde se demostró que a pH neutro (7) y básico (12) se logra la formación de la manganita de calcio dopada con terbio, mientras que a un pH ácido (3,5) no se consigue la formación del material. A pH básico se obtuvo un rendimiento del 92.8% atribuido a que la adición de iones OH^- promueve que estos reaccionen con los cationes metálicos. Cabe aclarar que bajo ninguno de los valores de pH experimentado fue posible obtener la manganita de calcio dopada con terbio sin fases secundarias. Las fases secundarias encontradas fueron: óxidos de terbio y de manganeso.

Por la naturaleza de los materiales obtenidos, fue necesario establecer metodología para la separación de los mismos, entre ellos, la técnica centrifugación, ya que con ésta fue posible recuperar la mayor cantidad de material sinterizado, sin necesidad de una molienda posterior a la etapa de secado. Las otras técnicas probadas tales como, diálisis, filtrado y evaporación presentaron la desventaja de no separar adecuadamente el material sólido.

La morfología y el tamaño de partícula dependen del tipo de nucleación que ocurre durante la síntesis; bajo una nucleación homogénea existe una morfología semiesférica con una distribución de tamaño de partícula estrecha, mientras que si se adiciona un agente externo, como por ejemplo, NaOH, se lleva a cabo una nucleación heterogénea, donde la morfología y la distribución de partícula se ven afectados, lo cual dependerá de la velocidad a la que se adiciona el NaOH y de la concentración del mismo. Los resultados obtenidos mediante MEB y ATP mostraron que donde ocurrió la nucleación heterogénea se obtuvieron tamaños de partícula irregular, con morfología semiesférica irregular.

La caracterización de los materiales obtenidos después de la síntesis presenta características diferentes a las esperadas, por consecuencia, es necesario establecer un procedimiento de tratamientos térmicos para alcanzar la estructura perovskita.

Esto fue confirmado con las micrografías conseguidas mediante MEB, observando que para los polvos con tratamiento térmico, se notaron cuellos de sinterización, confirmando la formación de cuellos a la difusión que ocurre entre partículas durante la formación de la manganita. A este respecto, se encontró que la temperatura a la cual se debe de realizar el tratamiento térmico debe de ser de 800°C, puesto que a dicha temperatura fue posible conseguir la estructura cristalina tipo perovskita. El tipo de estructura cristalina que fue predicha para la $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ de manera teórica calculada con el factor de tolerancia, fue comprobada con los resultados experimentales obtenidos por DRX, donde se consiguió una estructura cristalina perovskita tipo ortorrómbica.

Con respecto a la caracterización magnética por MMV de los polvos de $Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ ($X_p = 1.43$) y $Ca_{0.4}Tb_{0.6}MnO_3$ ($X_p = 1$), mostraron un comportamiento totalmente paramagnético, apreciando que la manganita dopada con terbio tiene una susceptibilidad magnética más grande ya que existe una cantidad mayor de huecos por la existencia de los iones Mn^{4+} .

Finalmente, el método poliol es un buen método para utilizarse como método de síntesis para obtener óxidos dopados, debido a que no se requiere de equipo especializado como lo es para el método hidrotermal, mecano-síntesis; tampoco requiere de temperaturas elevadas para realizar la síntesis como las empleadas en reacción en estado sólido así como no es necesario un periodo de residencia en el tratamiento térmico como en el caso de *sol-gel* el cual va de 8 a 24 h. A pesar de la cantidad de variables que se deben de controlar en el método poliol, se puede tener un buen control en cuanto a la estequiometría, morfología y tamaño de partículas.

Como trabajo a futuro se podría probar con otros tiempos de residencia u otros precursores con la finalidad de obtener la manganita de calcio dopada con terbio sin fases secundarias.

REFERENCIAS

- 1.W. F. Smith and J. Hashemi, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Mc-Graw-Hill, (1998), ISBN: 0-07-05921-1.
- 2.D. R. Askeland and P. P. Phulé, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Thomson, (2004), ISBN: 0-534-95373-5.
- 3.J. F. Shackelford, Ciencia de Materiales para Ingenieros, Prentice Hall Hispanoamericana, (1995), ISBN: 968-880-475-4.
- 4.J. Dukic, S. Boskovic and B. Matovic, Crystal structure of Ce-doped CaMnO_3 perovskite, *Ceramics International*, 35, (2009), p.787-790, doi:10.1016/j.ceramint.2008.02.023.
- 5.D. Markovic, V. Kusigerski, M. Tadic, J. Blanusa, M. V. Antisari and V. Spasojevic, Magnetic properties of nanoparticle $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ prepared by glycine-nitrate method without additional heat treatment, *Scripta Materialia*, 59, (2008), p.35-38, doi:10.1016/j.scriptamat.2008.02.020.
- 6.S. M. Zhou, S. Y. Zhao, L. F. He, Y. Q. Guo and L. Shi, Facile synthesis of Ca-doped manganite nanoparticles by a nonaqueous sol-gel method and their magnetic properties, *Materials Chemistry and Physics*, 120, (2010), p.75–78, doi:10.1016/j.matchemphys.2009.10.024.
- 7.K. V. Nagesha, M. Rajanish and D. A. Shivappa, A review on Mechanical Alloying, *International Journal of Engineering Research and applications*, 3, (2013), p.921- 924. ISSN: 2248-9622.
- 8.R. Kabir, R. Tian, T. Zhang, R. Donelson, T. T. Tan and S. Li, Role of Bi doping in thermoelectric properties of CaMnO_3 , *Journal of Alloys and Compounds*, 628, (2015), p.347-351, doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.141.
- 9.J. Spooren, R. I. Walton and F. Millange, A study of the manganites $\text{La}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{MnO}_3$ (M=Ca, Sr, Ba) prepared by hydrothermal synthesis, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 2005, p.1542–1551, doi:10.1039/b417003b.
- 10.L. Dhal, Chattarpal, R. Nirmala, P. N. Santhosh, T. G. Kumary and A. K. Nigam, Bulk and nanocrystalline electron doped $\text{Gd}_{0.15}\text{Ca}_{0.85}\text{MnO}_3$: Synthesis and

- magnetic caracterizacion, *Physical B*, 448, (2014), p.300-303, doi:10.1016/j.physb.2014.02.035.
- 11.D. Park, D. J. Moon and T. Kim, Effects of polyvinyl-pyrrolidone in a poliol method on preparing of a perovskite-type catalystfor steam-CO₂ reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, (2015), p.1481-1489, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.11.095.
- 12.Q. Zhou and B. J. Kennedy, Thermal expansion and structure of orthorrombic CaMnO₃, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, (2006), p.1595-1598. doi:10.1016/j.jpccs.2006.02.011.
- 13.C. Moure and O. Peña, Recent advancesin perovskites: procesessing and properties, *Progress in Solid State Chemistry*, 43, (2015), p.123-148., doi:10.1016/j.progsolidstchem.2015.09.001.
- 14.K. Cherif, J. Dhahri, E. Dhahri, M. Oumezzine, and H. Vincent, Effect of the A cation size on the structural, Magnetic, and Electrical Properties of Perovskites (La_{1-x}Nd_x)_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, *Journal of Solid State Chemistry*, 163, (2002), p.466-471, doi:10.1006/jssc.2001.9429.
- 15.W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon and R. G. Palgrave, On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: A revised system, *Chemical Science*, 7, (2016), p.1-10, doi:10.1039/c5sc04845a.
- 16.Z. Li, M. Yang, J-S. Park, S-H. Wei, J. Berry and K. Zhu, Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys, *Chemistry of Materials*, (2015), p.1-21, doi:10.1021/acs.chemmater.5b04107.
- 17.A. Abdel-Latif, Rare earth manganites and their applications, *Journal of Physics*, 1, (2012), p.15-31.
- 18.R. S. Becker and W. E. Wentworth, *Química General*, Reverte, S.A, (1977), ISBN: 84-291-7043-X.Ro.
- 19.P. Johansson, *Processing and Properties of Ultrathin Perovskite Manganites*, Royal Institute of Technology, (2003), ISBN 91-628-5693-6.

- 20.H. A. Jahn and E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states-I-Orbital degeneracy, Royal Society, Ser.A, (1937), p. 161-220, doi: 10.1098/rspa.1937.0142.
- 21.M. N. Iliev and M. V. Abrashev, Raman phonons and Raman Jahn–Teller bands in perovskite-like manganites, Journal of Raman Spectroscopy, 32, (2001), p. 805-811, doi: 10.1002/jrs.770.
- 22.C. Zener, Interaction between the d shell in the transition metals, Physical Review, 81, (1951), p.440-444.
- 23.G. H. Jonker and J. H. Van Santen, Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, Physica, 3, (1950), p.337-349, doi: 10.1016/0031-8914(50)90033-4.
- 24.P. G. de Gennes, Effects of double exchange in magnetic crystals, Physical Review, 118, (1960), p.141-154.
- 25.J. M. D. Coey and M. Viret, Mixed-valence manganites, Advances in Physics, 48, (1999), p. 167-293.
- 26.M. B. Salamon and M. Jaime, The physics of manganites: Structure and transport, Reviews of modern physics, 73, (2001), p.583-590, doi:10.1103/RevModPhys.73.583.
- 27.C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science, 46, (2001), p.1-184, doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- 28.K. C. Patil, S. T. Aruna and T. Mimani, Combustion synthesis: an update, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6, (2002), p.507–512, doi:10.1016/S1359-0286(02)00123-7.
- 29.A. Müller, O. Heim, M. Panneerselvam and M. Willert-Porada, Polyol method for the preparation of nanosized Gd₂O₃, boehmite and other oxides, Materials Research Bulletin, 40, (2005), p.2153–2169, doi:10.1016/j.materresbull.2005.07.006.
- 30.M. Siemons, T. Weirich, J. Mayer and U. Simon, Preparation of nanosized perovskite-type oxides via polyol method, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 630, (2004), p.2083-2089, doi:10.1002/zaac.200400300.

- 31.W. Cai and J. Wan, Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols, *Journal of Colloid and Interface Science*, 305, (2007), p.366–370, doi:10.1016/j.jcis.2006.10.023.
- 32.P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Guillet, E. Bruneton and F. Fievet, CoNi and FeCoNi fine particles prepared by the polyol process: physico-chemical characterization and dynamic magnetic properties, *Journal of Materials Science*, 35, (2000), p.3767– 3784, doi: 10.1023/A:1004864927169
- 33.S. Karthika, T. K. Radhakrishnan and P. Kalaichelvi, A Review of classical and nonclassical nucleation theories, *Crystal Growth & Design*, 16, 2016, 6663-6681, doi: 10.1021/acs.cgd.6b00794
- 34.K. J. Carroll, J. U. Reveles, M. D. Shultz, S. N. Khanna and E. E. Carpenter, Preparation of elemental Cu and Ni nanoparticles by the polyol method: an experimental and theoretical approach, *Journal of Physical Chemistry C*, 115, (2011), p. 2656-2664, doi.org/10.1021/jp1104196.
- 35.F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles, *Solid State Ionics*, 32/33, (1989), p.198-205, doi: 10.1016/0167-2738(89)90222-1.
- 36.M. Ocaña, R. R. Clemente and C. J. Serna, Uniform colloidal particles in solution: formation mechanisms, *Advanced Materials*, 7, (1995), p.212-216, doi: 0935-9648/95/0202-0212.
- 37.E. Tippens, *Física, Conceptos y Aplicaciones*, McGraw-Hill, (1996).
- 38.F. Kip, *Fundamentos de Electricidad y Magnetismo*, McGraw-Hill, (1982), ISBN: 2016030809014077.
- 39.R. C. O’Handley, *Modern Magnetic Materials Principles and Applications*, (1999), ISBN: 9780471155669.
- 40.H. P. Montiel, *Física general, Patria*, (2015), ISBN: 978-607-744-281-3.
- 41.F. W. Sears, A. L. Ford and R. A. Freedman, *Física universitaria*, Person Education, (2005).
- 42.A. Gonzales, *¿Qué es el magnetismo?*, Universidad de Salamanca, (2001).

- 43.E. Hernández, V. Sagredo and G. E. Delgado, Synthesis and magnetic characterization of LaMnO_3 nanoparticles, *Revista Mexicana de Física*, 61, (2015), p.166–169.
- 44.J. P. Schaffer, *Ciencia y Diseño de Materiales para Ingeniería*, Grupo Patria Cultural S.A de C.V, (2004).
- 45.J. F. Ferrer and M. P. Carrera, *Iniciación a la física*, Reverte S.A., (1992), ISBN: 8429142738.
- 46.P. Feynman, R. B. Leighton and M. Sands, *Electromagnetismo y Materia*, Fondo Educativo Interamericano S.A., (1972).
- 47.G. Santamaría and A. Castejón, *Electrotecnia*, EDITEX, (2009), ISBN: 8497715365.
- 48.J. Volger, Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica*, 20, (1954), p.49-66.
- 49.E. O. Wollan and W. C. Koehler, Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$, *Physical Review*, 100, (1955), p.545-563, doi: 10.1103/PhysRev.100.545.
- 50.R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy and W. Hayes, Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$, *Physica B: Condensed Matter*, 155, (1989), p.362-365, doi: 10.1016/0921-4526(89)90530-9.
- 51.R. von Helmolt, J. Wecker, K. Samwer and K. Barner, Transport properties of manganates with giant magnetoresistance, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 151, (1995), p.411-416, doi: 10.1016/0304-8853(95)00513-7.
- 52.K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai and Y. Kozono, Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure, *Applied Physics Letters*, 63, (1993), p.1990, doi: 10.1063/1.110624.
- 53.A. Machida, Y. Moritomo and K. Ohoyama, Addendum to “doping-dependent magnetic structure of $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 72, (2003), pp.1312–1312, doi:10.1143/JPSJ.72.1312.
- 54.J. Sfeir, S. Vaucher, P. Holtappels, U. Vogt, H.-J. Schindler, J. Van Herle, E. Suvorova, P. Buffat, D. Perret, N. Xanthopoulos, and O. Bucheli, O.

- Characterization of perovskite powders for cathode and oxygen membranes made by different synthesis routes, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, (2005), pp. 1991-1995.
- 55.M. E. Amano, I. Betancourt and M. P. Gutiérrez, Síntesis, estructura y propiedades de manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x=0.00 - 1.00$), *Superficies y Vacío*, 23, (2010), p.127-131.
- 56.R. Sankar, S. Vijayanand and P. A. Joy, Ferromagnetic to spin glass cross over in $(\text{La,Tb})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, *Solid State Sciences*, 11, (2009), p.714–718, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.002.
- 57.S. M. Khule and S. A. Acharya, Synthesis and magnetic properties of TbMnO_3 nanorods, *Journal of Experimental Nanoscience*, 8, (2013), p.288–294, doi:10.1080/17458080.2012.674645.
- 58.R. Sinclair, H. B. Cao, V. O. Garlea, M. Lee, E. S. Choi, Z. L. Dun, S. Dong, E. Dagotto and H. D. Zhou, Canted magnetic ground state of quarter-doped manganites $\text{R}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Y, Tb, Dy, Ho, and Er}$), *Journal of Physics Condensed Matter*, 29, (2016), p.1-11, doi:10.1088/1361-648X/aa4de1.
- 59.F. Fievet, J. Lagier and M. Figlarz, Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process, *MRS Bulletin*, 14, (1989), p.29-34, doi:10.1557/S0883769400060930.
- 60.F. Fievet and M. Figlarz, Process for the reduction of metallic compounds by polyol and metallic powders obtained by this, (1984), (FR2537898).
- 61.F. Fiévet and R. Brayner, *The Polyol Process*, Springer Verlag London, (2013), p.1-26, ISBN: 9781447142133.
- 62.G. M. Chow, J. D'ing, J. Zhang, K. Y. Lee, D. Surani, and S. H. Lawrence, Magnetic and hardness properties of nanostructures Ni-Co films desposited by a nonaqueous electroless method, *Applied Physics Letters*, 74, (1990), p.1889-1891, doi: 10.1063/1.123703.
- 63.D. Jézequél, J. Guenot, N. Jouini and F. Fievet, Submicrometer zinc oxide particles: Elaboration in polyol medium and morphological characteristics, *Journal of Materials Reserch*, 10, (1995), p.7783, doi:10.1557/JMR.1995.0077.

- 64.C. Feldmann, Polyol-Mediated synthesis of nanoscale functional materials, *Advances Functional Materials*, 13, (2003), p.101-107.
- 65.L. Bai, J. Fana, Y. Cao, F. Yuan, A. Zuo and Q. Tanga, Shape-controlled synthesis of Ni particles via polyol reduction, *Journal of Crystal Growth*, 311, (2009), p.2474–2479, doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.02.009.
- 66.Z. Beji, L. S. Smiri, N. Yaacoub, J.-M. Grenéche, N. Menguy, S. Ammar and F. Fiévet, Annealing effect on the magnetic properties of polyol-made Ni-Zn ferrite nanoparticles, *Chemistry of Materials*, 22, (2010), p.1350-1366, doi:10.1021/cm901969c.
- 67.M. Santiago Teodoro, L. E. Hernández Cruz and M. A. Flores Gonzalez. Estudio de la manganita $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ obtenida mediante las técnicas de coprecipitación química y polioliol, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2010).
- 68.J. Sui, C. Zhang, J. Li and W. Cai, Facile synthesis of multifunctional ZnFe_2O_4 nanoparticles in liquid polyols, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, (2012), p.3867–3872, doi:10.1166/jnn.2012.5872 3867.
- 69.M. Villanueva-Ibáñez, M. A. Hernández-Pérez, P. N. Rivera Arzola and M. A. Flores-González, Síntesis en medio poli-alcohólico y caracterización de Perovskitas BaHfO_3 y BaZrO_3 , *REVISTAMATERIA*, 18, (2013), p.1501-1509.
- 70.C. Quievryn, S. Bernard and P. Miele, Polyol-based synthesis of praseodymium oxide nanoparticles, *Nanomater Nanotechnol*, 4, (2014), p.1-8, doi: 10.5772/58458.
- 71.F. N. Tenorio Gonzalez, A. M. Bolarín Miró, F. Sánchez De Jesús, C. A. Cortés Escobedo and S. Ammarc, Mechanism and microstructural evolution of polyol mediated synthesis of nanostructured M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 407, (2016), p.188–194, doi:10.5772/58458.
- 72.R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica*, A 32, p.751-758
- 73.L. Qiu, V. G. Pol, J. Calderon-Moreno and A. Gedanken, Synthesis of tin nanorods via a sonochemical method combined with a polyol process, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, (2005), p.243–247, doi:10.1016/j.ultsonch.2004.02.001.

- 74.M. Frei, Centrifugation Separation, BioFiles, 6, p.6-7, www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biofiles/centrifugation-separations.html.
- 75.M. Ammersbach and D. Bienzle, Methods for assessing feline immunodeficiency virus infection, infectivity and purification, *Veterinary Immunology and Immunopathology*, 143, (2011), p.202–214, doi:10.1016/j.vetimm.2011.06.004
- 76.C. Feldmann, Polyol mediated synthesis of oxide particle suspensions and their application, *Scripta mater*, 44, (2001), p.2193–2196.
- 77.P. T. Phong, S. J. Jang, B. T. Huy, Y.I. Lee and I.-J. Lee, Structural, magnetic, infrared and Raman studies of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_x\text{Ca}_{0.2-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$), *Journal of Materials Science: Mater Electron*, 24, (2013), p.2292–2301, doi:10.1007/s10854-013-1092-7
- 78.B. P. Jacob, S. Thankachan, S. Xavier and E.M. Mohammed, Effect of Tb^{3+} substitution on structural, electrical and magnetic properties of sol–gel synthesized nanocrystalline nickel ferrite, *Journal of Alloys and Compounds*, 578, (2013), p.314–319, doi:10.1016/j.jallcom.2013.04.147.
- 79.Y. Shlapa, S. Solopan, O. Yelenich, V. Trachevskii and A. Belous, Synthesis of ferromagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanoparticles by precipitation from diethylene glycol solution and their properties, *Journal of Advanced Ceramics*, 5, (2016), p.1-7, doi:10.1007/s40145-016-0190-4
- 80.X. Meng, S. Hao, J. Li, Q. Fu and D. Fu, Preparation of $\text{Ca}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{MnO}_3$ powders and effects of calcination temperature on structure and electrical property, *Powder Technology*, 224, (2012), p.96–100, doi:10.1016/j.powtec.2012.02.034.