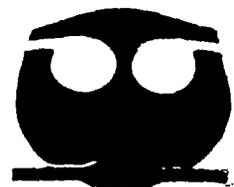




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización de una manganita de
Litio e Ytrio ($Y_{1-x}Li_xMnO_3$)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Q U Í M I C A
P R E S E N T A :
CITLALI ROMÁN LÓPEZ



México, D. F.

EXÁMENES SUPLENATORIALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado según el tema:

Presidente M. en C. Mercedes Meijueiro Morosini
Vocal M. en C. María Asunción Castellanos R.
Secretario M. en C. Aurelia Ma. Leticia Baños López
1er. Suplente Dr. Jesús Gracia Mora
2º. Suplente Dra. María del Pilar Gutierrez A.

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Rayos X. División de estudios de posgrado. Edificio B.
Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema

M en C. María Asunción
Castellanos Román



Sustentante

Citlali Román López



Viajar

*Viajar es marcharse de casa
es dejar los amigos
es intentar volar.*

*Volar conociendo otras ramas
recorriendo caminos
es intentar cambiar.*

*Viajar es vestirse de loco
es decir "no me importa"
es querer regresar.
Regresar valorando lo poco
saboreando una copa
es desear empezar.*

*Viajar es sentirse poeta
escribir una carta
es querer abrazar.
Abrazar al llegar a una puerta
añorando la calma
es dejarse besar.*

*Viajar es volverse mundano
es conocer otra gente
es volver a empezar.
Empezar extendiendo la mano
aprendiendo del fuerte
es sentir soledad.*

*Viajar es marcharse de casa
es vestirse de loco
diciendo todo y nada con una postal.
Es dormir en otra cama
sentir que el tiempo es corto
viajar es regresar.*

Gabriel Gamar

A

Dios por permitirme la vida y por tantas coincidencias.

Mis padres: Martín Román y Eréndira López por velar mis sueños.

Mis hermanos: Tito, Tere, Temo, Teto por el ejemplo y cariño incondicional.

Mis sobrinas: Ines, Erandi y Diana por las sonrisas más hermosas.

El amor de mi vida: Omar, por el apoyo, confianza y amor compartido.

Mis cuñados: Maribel, Susana y Tomás por hacer crecer la familia y sobre todo por su amistad.

En memoria de: Soledad Delgado, Brigido Román, Modesto López, Ruben Gómez, Tía Lupita, Tío Licho, Tío Napo.

La maestra Mary Castellanos por sus enseñanzas, orientación, tiempo y espacio otorgados.

Las maestras Mercedes Meijueiro y Leticia Baños por el tiempo y dedicación empleados en la revisión de este trabajo.

Sonia, Marina, Greys por la orientación, amistad y las sonrisas que aminoraban las horas de trabajo.

Cecilia Salcedo por el apoyo recibido en la obtención de resultados por difracción de rayos X de polvos para los productos sintetizados.

Sarita, Beto, Lupita, Lore, Bety, Don Heriberto, por facilitarme material y libros.

Mis amigas y compañeros: Alicia, Gloria, Edith, Eli, Haydee, Jorge, Beto, Pancho, Julio, Sandra, Luy, Francisco, Minerva, Irma, Chucho por compartir un sueño.

El apoyo económico recibido durante seis meses a través del "Programa de becas de tesis de licenciatura (PROBETEL)", de la Universidad Nacional Autónoma de México.

La Universidad Nacional Autónoma de México y en particular a la Facultad de Química por albergarme durante cinco años, así como contribuir a mi crecimiento profesional y personal.

Mi país: México, a Guerrero y a mi pueblo Apaxtla de C. que nunca olvido.

INTRODUCCIÓN	2
OBJETIVOS	3
1.1. YMNO ₃	4
1.1.1. Descripción bibliográfica.....	4
1.1.2. Estructura cristalina.....	5
1.2. QUÍMICA DE ELEMENTOS: LITIO, MANGANESO E YTRIO.....	9
1.2.1. Litio.....	9
1.2.2. Manganeso.....	10
1.2.3. Ytrio.....	11
1.3. REACTIVOS.....	12
1.3.1. Óxido de Ytrio (Y ₂ O ₃).....	13
1.3.2. Carbonato de Manganeso (MnCO ₃).....	13
1.3.3. Óxido de Manganeso (MnO).....	13
1.3.4. Carbonato de Litio (Li ₂ CO ₃).....	14
1.3.5. Hidróxido de Litio (LiOH).....	14
1.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS EN ESTADO SÓLIDO.....	14
1.4.1. Método Cerámico. Reacción en estado sólido.....	16
1.4.2. Métodos de síntesis no convencionales.....	17
1.4.2.a. Síntesis en estado sólido por irradiación de microondas.....	18
1.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X: MÉTODO DE POLVOS.....	19
1.6. SOLUCIONES SÓLIDAS.....	21
1.6.1. Soluciones Sólidas Intersticiales.....	22
1.6.2. Soluciones Sólidas Sustitucionales.....	22
1.7. ESTUDIO DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS.....	23
1.7.1. Difracción de Rayos X.....	23
1.7.2. Ley de Vegard.....	24
1.7.3. Medidas de Densidad.....	24
1.8. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	25
1.8.1. Susceptibilidad y Momento Magnético.....	25
1.9. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).....	26
1.10. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	27
1.10.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	28
CAPITULO 2. METODOLOGÍA	30
2.1. EQUIPOS, MATERIAL Y REACTIVOS.....	30
2.2. SÍNTESIS POR MÉTODO CERÁMICO.....	31
2.2.1. En atmósfera de aire.....	33
2.2.2. En flujo constante de Nitrógeno u Oxígeno.....	34

2.3.SÍNTESIS EN ESTADO SÓLIDO POR IRRADIACIÓN DE MICROONDAS.....	35
2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS: PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y MANEJO DE DATOS OBTENIDOS.....	35
2.5.DETERMINACIÓN DE DENSIDAD. MÉTODO DEL PICNÓMETRO.....	36
2.6.PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	37
2.7.MEDICIÓN DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA.....	37
2.8.PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	39
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
3.1.RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS.....	41
3.2.ESTUDIO DE LA LEY DE VEGARD.....	54
3.3.MEDIDAS DE DENSIDAD.....	56
3.4.SUSCEPTIBILIDAD Y MOMENTO MAGNÉTICO.....	58
3.5.ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).....	61
3.6.MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	65
3.6.1. <i>Análisis Cualitativo</i>	65
3.6.2. <i>Análisis Cuantitativo</i>	70
CONCLUSIONES.....	74
BIBLIOGRAFÍA.....	76

INTRODUCCIÓN

El reciente descubrimiento de magnetorresistencia colosal¹ en una manganita de lantano dopada con iones divalentes, ha promovido un gran interés en el estudio de estos compuestos (este fenómeno se manifiesta a un valor cercano al de su temperatura de transición magnética). (Wang, 1998).

En las manganitas del tipo $AMnO_3$, donde A es un ión trivalente, se encuentra al ión manganeso en estado de oxidación $3+$. Estos compuestos cristalizan en una fase hexagonal, donde el ángulo entre los iones Mn-O-Mn es cercano a 180° , lo cual permite una interacción indirecta de los iones manganeso a través del oxígeno y facilita la presencia de un ordenamiento magnético. (Huang, 1997). Se sabe que al dopar los sitios de A con un ión B monovalente se forma una manganita de fórmula $A_{1-x}B_xMnO_3$.

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación se realizó el estudio de una manganita de litio e ytrio de fórmula general $Y_{1-x}Li_xMnO_3$, se propone que al ser el ión Y^{3+} de menor tamaño que el ión La^{3+} y utilizar un ión monovalente en vez de uno divalente como dopante, se acortarán las distancias Mn-O-Mn y se favorecerá la magnetorresistencia colosal.

En este trabajo mediante experimentos, se establecieron las condiciones de síntesis para $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ por el método cerámico en atmósfera de aire, nitrógeno y oxígeno. Así como se estableció la existencia y los límites de una nueva solución sólida de fórmula $Y_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.18$.

¹ Un material exhibe magnetorresistencia colosal, cuando su resistencia eléctrica decae en varios ordenes de magnitud bajo la influencia de un campo magnético externo.

Se probó una nueva ruta de síntesis por irradiación de microondas a partir de una mezcla de reactivos en fase sólida para YMnO_3 . Con los resultados obtenidos se analiza la influencia de las condiciones de síntesis en la cristalización, microestructura y pureza de los productos obtenidos.

Los productos de síntesis fueron caracterizados cristalóquimicamente por difracción de rayos X por el método de polvos. El análisis cualitativo y cuantitativo de varias muestras en cuanto a su estudio microestructural se realizó por microscopía electrónica de barrido. Se inició un estudio de sus propiedades magnéticas a través de mediciones de susceptibilidad magnética.

Como una herramienta auxiliar de caracterización se usó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, por interpretación de valores de longitud de onda asignados para las vibraciones metal-oxígeno entre $700\text{-}240\text{cm}^{-1}$, que se encuentran comprendidos en la zona del infrarrojo medio y lejano.

Se analizó la solución sólida encontrada de $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ $0 \leq x \leq 0.18$ a través del método picnométrico de medidas de densidad, así como por el estudio de la ley de Vegard para dichas composiciones.

OBJETIVOS

- Establecer las condiciones de síntesis de $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ en atmósfera de aire.
- Investigar la posible formación de una solución sólida de $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$.
- Optimizar las condiciones de síntesis de YMnO_3 .
- Caracterizar los productos obtenidos.

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

1.1. YMnO₃

1.1.1. Descripción bibliográfica

De la revisión bibliográfica realizada durante el desarrollo de este trabajo de investigación para YMnO₃, sabemos que:

- Cristaliza en una fase hexagonal. Sus parámetros de red son: $a=6.136 \text{ \AA}$, $c=11.4 \text{ \AA}$, con un grupo espacial $P6_3cm(185)$ (PDF 25-1079).
- Es un semiconductor tipo p . (Rao, 1971)
- Presenta un ordenamiento antiferromagnético a su temperatura de Neel: 80 K. Registra una temperatura de Curie de 914 K a la cual muestra un comportamiento ferroeléctrico. (Huang, 1997)
- Presenta un ordenamiento ferromagnético a bajas temperaturas y se propone como un material potencial en dispositivos de memoria no volátil. Por el método de fundido con Bi₂O₃, se ha obtenido como monocristal, cuyos parámetros de red son: $a= 6.13 \text{ \AA}$ y $c=11.3 \text{ \AA}$. (Kim, 2000).
- Se reportan rutas de síntesis en atmósfera de aire por el método cerámico a partir de:
a) Y₂O₃ y Mn₂O₃ a 1400°C (PDF 25-1079), b) Una mezcla de Y₂O₃ y Mn₂O₃, se elabora una pastilla, temperatura de síntesis 1250°C (Taroh, 1997) y c) Y₂O₃ con solución de Mn(NO₃)₂, se evapora el disolvente con luz IR a 200°C, finalmente un quemado a 1100°C (Yakel, 1963).

1.1.2. Estructura cristalina

Las estructuras tipo perovskita y perovskita distorsionada han sido asignadas a compuestos ABO_3 donde B es un ión manganeso trivalente y A es un ión trivalente que pertenece al grupo de las tierras raras, entre éstas el ytrio. Debido al decremento en el radio iónico de los cationes trivalentes al aumentar el número atómico de los elementos de este grupo, los compuestos ABO_3 pueden adoptar nuevas estructuras cristalinas. El tamaño del ión Y^{3+} (96 pm) y su número atómico (39) son considerados como los factores principales que disminuyen la estabilidad de una estructura tipo perovskita, por lo que la manganita de ytrio, $YMnO_3$, adopta otra estructura cristalina.

La estructura cristalina de $YMnO_3$ puede ser considerada en términos de una secuencia de capas ABCACB (normal a z). Cada capa A contiene un ión manganeso en una coordinación cinco por átomos de oxígeno, formando un poliedro de bipirámide trigonal. Esta coordinación sugiere un mayor carácter covalente en el enlace Mn-O, el cual se explica por la formación de cinco orbitales híbridos dsp^3 para Mn^{3+} .

Para el átomo de ytrio, la coordinación por átomos de oxígeno es siete, formándose un poliedro poco común con cuatro distancias Y-O de mayor longitud que el resto de ellas.

La capacidad del manganeso trivalente para adoptar una coordinación cinco, se considera como la primera razón para explicar la estabilidad de esta estructura. (Yakel, 1963)

1.1.2.a. Representación de la estructura cristalina de $YMnO_3$ por empaquetamiento compacto.

Este modelo considera la manera más eficiente de empaquetar esferas en tres dimensiones. Para construirlo consideramos el valor del radio iónico según el número de coordinación para cada elemento en la estructura, el cual se registra en la siguiente tabla.

ATOMO	Y^{3+} (pm) N.C. 7	Mn^{3+} (pm)N.C. 5	O^{2-} (pm)
Radio Iónico	96	58	138

Tabla 1.1. Radios Iónicos (Shannon, 1976)

Las posiciones atómicas en la estructura cristalina de $YMnO_3$ que pertenece a un sistema hexagonal con un grupo espacial $P6_3cm(185)$, se registran en la tabla 1.2 y en la figura 1 se presenta el esquema de la celda unitaria.

ATOMO	POSICIÓN	X	Y	Z
Y(1)	2(a)	0.0000	0.0000	0.2705
Y(2)	4(b)	0.3333	0.6667	0.2266
Mn	6(c)	0.3212	0.0000	0.0000
O(1)	6(c)	0.3071	0.0000	0.1699
O(2)	6(c)	0.6328	0.0000	0.3397
O(3)	2(a)	0.0000	0.0000	0.4836
O(4)	4(b)	0.3333	0.6667	0.0189

Tabla 1.2. Posiciones atómicas en la estructura de $YMnO_3$ (Yakel, 1963)

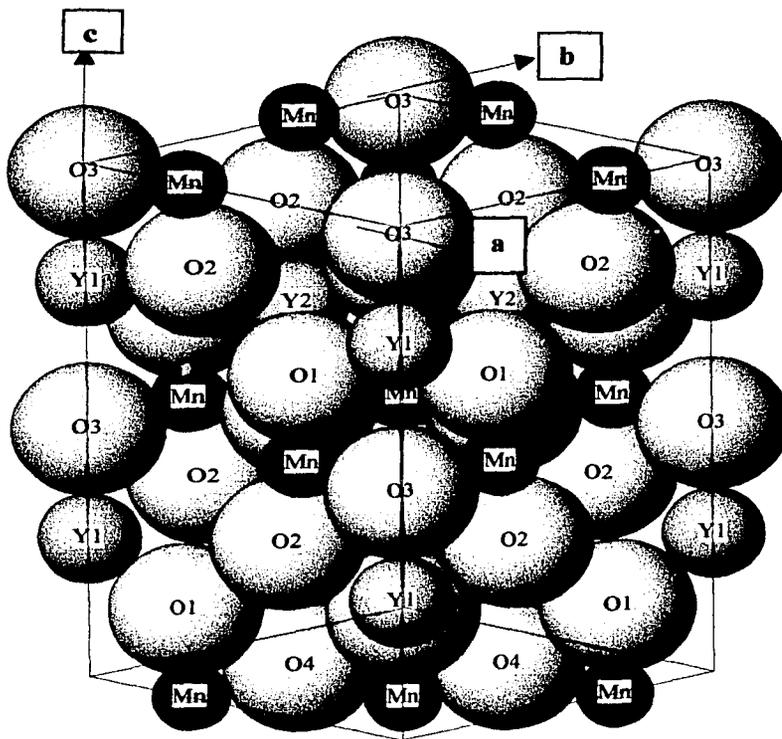


Fig. 1. Celda Unitaria de $YMnO_3$ representada por el modelo de empaquetamiento compacto

Por esta representación podemos distinguir los siete diferentes tipos de átomos de acuerdo a sus posiciones en esta estructura, como se indica en la figura 1. El empaquetamiento se realiza por los iones oxígeno, se indican los ejes cristalográficos de la celda unitaria. Por este modelo se visualiza claramente el tamaño de los diferentes iones y su ubicación dentro de la estructura.

1.1.2.b. Representación de estructura cristalina de $YMnO_3$ en poliedros.

La estructura cristalina representada en poliedros nos muestra la coordinación en que se encuentra cada átomo, en general se representa el catión con su coordinación por oxígeno, aunque en algunos casos suele hacerse la representación de la coordinación del oxígeno por los cationes. En $YMnO_3$ el manganeso se encuentra en una coordinación cinco y el ytrio en una coordinación siete, esto se visualiza en la siguiente figura.

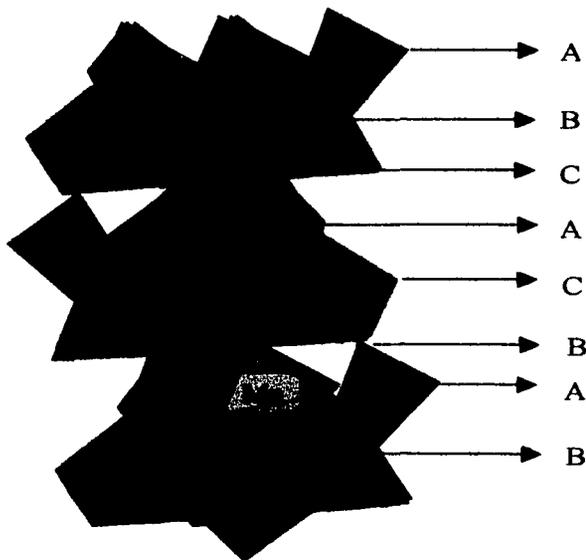


Fig.2. Estructura de $YMnO_3$ representada en poliedros de coordinación

Esta representación nos permite distinguir capas de bipirámides trigonales de manganeso, y capas de poliedros de ytrio unidos por aristas entre sí, así como a los poliedros de manganeso. Además podemos visualizar las capas de empacamiento ABCACB, indicadas en la figura 2, que se expresan también al cambiar la orientación de capa a capa tanto de los poliedros de ytrio como de manganeso.

1.2. Química de elementos: Litio, Manganeso e Ytrio.

1.2.1. Litio

El litio fue reconocido como metal alcalino por J.A. Arfvedson en 1817, es blando, blanco plateado y de menor reactividad que el resto de los metales alcalinos. Dentro de este grupo posee el mayor de los puntos de fusión y ebullición, posee un calor específico extraordinariamente alto (0.784 cal/g°C). Estas propiedades hacen que el litio sea un excelente líquido enfriador para intercambiadores de calor, pero tiene el grave inconveniente práctico de ser al mismo tiempo muy corrosivo.

La capacidad de retener en enlaces su electrón ns^1 de la capa más externa, acoplada con la elevada segunda energía de ionización de los metales alcalinos, explica la gran reactividad química de estos elementos y el hecho de que su estado de oxidación al formar compuestos nunca exceda de $1+$.

En la tabla 1.1 mostrada a continuación se resumen algunas de sus propiedades (Greenwood, 1984).

Propiedad	
Número atómico	3
Peso atómico	6.941
Configuración electrónica	[He]2s ¹
Electronegatividad	1.0
E° (M ⁺ (aq)+e ⁻ =M _(s) (V)	-3.03
Punto de Fusión (°C)	180
Punto de ebullición(°C)	1347
Primera Energía de ionización	520.2
Segunda Energía de ionización	7298.1
*Radio iónico N.C 5(pm)	59

Tabla 1.3 Propiedades del Litio. (*Shannon, 1976)

1.2.2.Manganeso

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

El ión Mn^{3+} se oxida fácilmente en solución acuosa, con una tendencia marcada a formar Mn^{4+} . Todos los complejos de Mn^{3+} son octaédricos y la mayoría son de alto espín con momentos magnéticos cercanos a 4.90 MB , valor esperado para 4 electrones desapareados. En la tabla 1.4 se resumen algunas de sus propiedades químicas (Greenwood, 1984).

Propiedad	
Número atómico	25
Peso atómico	54.9380
Configuración electrónica	$[Ar]3d^54s^2$
Electronegatividad	1.5
Punto de Fusión (°C)	1244
Punto de ebullición(°C)	2060
*Radio iónico N.C. 6 3+(pm)	58(a.e), 64.5(b.e)
N.C. 5	58
N.C. 5 4+	46

Tabla 1.4. Propiedades del Manganeso (*Shannon, 1976)

1.2.3. Ytrio

El Ytrio fue descubierto en 1794 por Johann Gadolin. Es obtenido de minerales de lantano, utilizándose ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o hidróxido de sodio para extraer las sales de ytrio y lantano.

La química de este elemento se atribuye a la formación preferente de un ión en estado de oxidación 3+, debido a la pérdida de todos sus electrones de valencia. En la tabla siguiente se resumen algunas de sus propiedades químicas (Greenwood, 1984).

Propiedad	
Número atómico	39
Peso atómico	88.9059
Configuración electrónica	[Kr]4d ¹ 5s ²
Electronegatividad	1.2
$E^{\circ} (M^{3+} + 3e^{-} = M_{(s)}(V))$	-2.372
Punto de Fusión (°C)	1530
Punto de ebullición(°C)	3264
Radio iónico N.C. 7 III (pm)	96

Tabla 1.5. Propiedades del Ytrio

1.3.Reactivos

1.3.1Óxido de Ytrio (Y₂O₃)

Peso molecular 225.81g/mol. Y 78.74%, 21.26%. Polvo de color blanco. Higroscópico

Densidad=5.03 g/mL. Punto de fusión 2439°C (Merck Index, 1996).

PDF 44-0399. Sistema: Monoclínico $a=13.8992 \text{ \AA}$, $b=3.4934 \text{ \AA}$, $c=8.6118 \text{ \AA}$, $\beta=100^\circ 27'$.

grupo espacial C2/m (15).

1.3.2.Carbonato de Manganeso (MnCO₃)

Peso molecular 114.95 g/mol. C 10.45%, Mn 47.79%, O 41.76%. Usualmente contiene agua y en aire presenta una coloración café. De manera natural se encuentra como el mineral rodocrosita. Insoluble en agua o alcohol, soluble en ácidos diluidos. Densidad= 3.1 g/mL (Merck Index, 1996).

PDF 44-1472. Sistema: Romboedral $a=4.7901 \text{ \AA}$, $c=15.6940 \text{ \AA}$. Grupo espacial R3c (167).

Dx=3.672g/cm³.

1.3.3. Óxido de Manganeso (MnO)

Peso molecular 70.94 g/mol. Mn 77.43%, O 22.54%. Color verde. Densidad= 5.45 g/mL (Merck Index, 1996).

PDF 7-230. Sistema cúbico. $a=4.445 \text{ \AA}$. Grupo espacial Fm3m (225). $D_x=5.36 \text{ g/cm}^3$.

1.3.4. Carbonato de Litio (Li₂CO₃)

Peso molecular 73.89 g/mol. C 16.25%, Li 18.79%, O 64.96%. Polvo blanco alcalino, muy soluble en agua, soluble en ácidos diluidos, prácticamente insoluble en alcohol. Densidad=2.11 g/mL. Punto de fusión 720°C (Merck Index, 1996).

PDF 22-1141. Sistema: Monoclínico. $a=8.359 \text{ \AA}$, $b=4.9767 \text{ \AA}$, $c=6.194 \text{ \AA}$, $\beta=114^\circ 43'$.

Grupo espacial C2/c (15). $D_x= 2.096 \text{ g/cm}^3$

1.3.5. Hidróxido de Litio (LiOH)

Peso molecular 23.95g/mol. H 4.21%, Li 28.98%, O 66.81%. Polvo granular de gran alcalinidad. Con gran facilidad absorbe CO₂ y agua del aire. Soluble en agua, poco soluble en alcohol. Irritante a las membranas mucosas y piel. Densidad= 2.54 g/mL. Punto de fusión 471°C (Merck Index, 1996).

PDF 32-564. Sistema: Tetragonal. $a=3.5528 \text{ \AA}$, $c=4.3476 \text{ \AA}$. Grupo espacial P4/nmm (129). $D_x= 1.449 \text{ g/cm}^3$

1.4. Métodos de síntesis en estado sólido

El conocimiento de varios métodos experimentales disponibles para la preparación de sólidos es una parte integral y muy importante de la Química del Estado Sólido.

Dentro de la química inorgánica, en el área de la química del estado sólido, se entiende por método de síntesis al procedimiento experimental que se sigue para la formación y/o desarrollo de un determinado compuesto químico o sistema de una determinada complejidad.

La preparación de sólidos puede estar orientada a uno o varios de los siguientes aspectos:

- I. Preparación de una serie de compuestos para investigar una propiedad específica.
Como ejemplo, una serie de perovskitas para investigar sus propiedades eléctricas.
- II. Preparación de miembros desconocidos de una clase de sólidos estructuralmente relacionada para extrapolar relaciones estructura-propiedad.
- III. Síntesis de una nueva clase de compuestos con nuevas propiedades estructurales.
- IV. Preparación de sólidos conocidos para caracterizarlos cristaloquímicamente.
- V. Investigar nuevas estrategias para síntesis de nuevos sólidos.

En este trabajo de investigación se preparó una serie de un producto ya conocido, YMnO_3 , en diferentes atmósferas. Se realizó un dopado de esta fase con litio y se ensayó una nueva ruta de síntesis para el compuesto conocido.

De forma general, los métodos de síntesis para la obtención de fases sólidas se pueden englobar en dos grandes grupos:

Método tradicional ó cerámico.

Métodos no convencionales

1.4.1.Método Cerámico. Reacción en estado sólido.

Este es el método más antiguo y de mayor uso para sintetizar sólidos policristalinos, a partir de una mezcla de sólidos. Usualmente los compuestos no reaccionan a temperatura ambiente, en las reacciones en estado sólido se tienen que vencer barreras energéticas muy altas para que dicho proceso se lleve a cabo; lo que implica el suministro de energía (en forma de calor y/o presión) al sistema en estudio, para que la reacción ocurra a velocidades apreciables. En este tipo de reacciones son importantes tanto los factores cinéticos como termodinámicos, las consideraciones termodinámicas nos indican si es posible que ocurra o no un proceso al considerar los cambios en la energía libre; los factores cinéticos determinan la velocidad a la cual ocurrirá la reacción.

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

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

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

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

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

1.4.2. Métodos de síntesis no convencionales

Dentro de los métodos de síntesis no convencionales se encuentran: Coprecipitación, Métodos sol-gel, Método hidrotermal, Intercalación y Desintercalación, Transporte en fase vapor, Preparación de película fina y Síntesis por irradiación de microondas.

1.4.2.a. Síntesis en estado sólido por irradiación de microondas

Recientemente se ha incrementado la búsqueda de nuevas rutas de síntesis en estado sólido, por razones entre las que se incluyen la necesidad de ahorrar tiempo, usar técnicas eficientes en energía, así como evitar reacciones en competencia y la formación de fases metaestables.

Las microondas son radiaciones electromagnéticas, sus frecuencias se sitúan en el intervalo de 0.3 a 300 GHz (1 mm a 1m de longitud de onda). La mayor parte del espectro electromagnético correspondiente a microondas es usado para propósitos de comunicación y las frecuencias asignadas para calentamiento dieléctrico por microondas están alrededor de 919MHz a 2.24GHz.

El equipo empleado para reacciones en estado sólido por radiación de microondas es a menudo un horno de microondas comercial.

El mecanismo exacto de la interacción de las microondas con los reactantes en un proceso sintético no es aún muy claro. Se supone que la energía de las microondas se transfiere a los reactantes a través de mecanismos de relajación o resonancia.

El hecho de que un material se caliente por exposición a radiación de microondas depende de la conductividad total (σ) y del campo eléctrico interno (E_i) del material reactante, a valores más altos de éstos se asimilará mayor energía de las microondas dentro del material.

Cuando la energía absorbida es suficiente, se facilita la vibración y difusión de los materiales en contacto. La energía absorbida es transmitida de una molécula a otra produciéndose un número cada vez mayor de moléculas activadas, al promoverse la difusión se forma la red cristalina del producto. Lo anterior conduce a una reducción en la energía de activación total del proceso, ya que muchas veces la difusión es el paso determinante de las reacciones en estado sólido. Por lo tanto este tipo de reacciones se llevan a cabo a temperaturas más bajas y tiempos más cortos (Ya-Fei Liu, 2001).

1.5. Difracción de Rayos X: Método de polvos

Los rayos X se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. De acuerdo con la longitud de onda, los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de aproximadamente 10^{-5} a 100\AA , aunque para fines experimentales en difracción de rayos X, 0.5 a 2.5\AA es suficiente. Las longitudes de onda de los rayos X son semejantes a las distancias entre los átomos en un cristal. Puede considerarse a un cristal como una serie de capas reticulares reflectoras que contienen

átomos en posiciones fijas, donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el proceso de la difracción, el cuál se representa muy apropiadamente por uno de "reflexión".

Estos átomos reflejarán dos ondas de rayos X en fase si se cumple la diferencia de fases entre las ondas es $2d\text{sen}\theta$, donde d es la diferencia entre las capas reticulares y $\text{sen}\theta$ es el seno del ángulo de incidencia de los rayos X. En el patrón de difracción de rayos X se observa una reflexión cuando el ángulo de incidencia cumple la condición:

$$n\lambda=2d\text{sen}\theta$$

donde $n=1,2$, etc, es el orden de difracción. Esta expresión se conoce como Ley de Bragg y es la base de la cristalografía de rayos X, que se aboca a la investigación estructural de los cristales por medio de su interacción con esta radiación.

El dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación X se le conoce como tubo de rayos X. Consta básicamente de una fuente de electrones y dos electrodos. El alto voltaje aplicado a través de los electrodos acelera los electrones hacia el ánodo, al cual también se le llama anticátodo o blanco. Los rayos X son generados en el punto de impacto de los electrones con el ánodo e irradiados en todas direcciones. Los anticátodos más utilizados están hechos de cobre, cobalto, molibdeno, plata y tungsteno.

El difractómetro de polvos está constituido por un goniómetro para medir ángulos de difracción, el cuál está acoplado a un sistema de "conteo" y circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo.

El patrón de difracción de rayos X de una sustancia policristalina, obtenido a través de cualquier técnica de difracción de rayos X, dependerá sólo de la forma y tamaño de la celda unitaria en la red cristalina, mientras que las intensidades de las reflexiones correspondientes, en el mismo patrón de difracción, serán función de la posición y naturaleza de los átomos que conforman la sustancia cuyo patrón fue registrado. Por lo anterior, siempre se producirá un patrón de difracción de rayos X característico y particular para cada compuesto cristalino, como las huellas digitales en el ser humano (Castellanos, 1990).

En la actualidad la difracción de rayos X es una de las técnicas más utilizadas en la Química del Estado Sólido principalmente con dos objetivos: a) Conocer estructuralmente la constitución de los compuestos cristalinos inorgánicos, orgánicos, organometálicos, minerales, por el método del monocristal y b) Analíticamente, para la identificación y determinación (a veces cuantitativa) de las fases presentes en las mezclas por el método de polvos.

1.6. Soluciones Sólidas

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable. En el caso de las soluciones sólidas es necesario conocer sus mecanismos de formación para tratar de entender aspectos cristalográficos y propiedades de las fases presentes, ya que muchas veces las propiedades cambian dramáticamente con la composición. Un número importante de materiales cerámicos son soluciones sólidas o fases dopadas.

En una solución sólida los átomos del soluto están distribuidos al azar en todo el cristal disolvente y se mantiene la estructura cristalina del disolvente. Los átomos en solución pueden ser incorporados en dos formas: si ocupan posiciones intersticiales, se tiene una solución sólida intersticial; en el otro caso si se reemplazan los átomos del disolvente se forma una solución sólida sustitucional (West, 1984).

1.6.1.Soluciones Sólidas Intersticiales

Este tipo de soluciones se forma cuando átomos de soluto se introducen en los huecos intersticiales de la estructura del disolvente. Por lo general se forman cuando el diámetro del átomo del soluto es 0.6% o menor que el diámetro de los átomos del disolvente.

1.6.2.Soluciones Sólidas Sustitucionales

En las soluciones sólidas sustitucionales, el átomo o ión introducido reemplaza directamente a un átomo o ión en la estructura del cristal del disolvente. Para que se forme una solución sólida sustitucional simple existen ciertos requerimientos mínimos. Los iones que son reemplazados por otros deben ser similares en tamaño, según resultados experimentales la diferencia máxima en el radio de los iones reemplazantes que puede ser aceptable es del 15%. Para tener miscibilidad sólida completa los dos componentes deben tener la misma estructura cristalina (West, 1984).

Los mecanismos de formación de soluciones sólidas pueden ser a través de sustituciones isovalentes en las cuales los iones sustituyentes presentan una carga similar a la de los iones

que se reemplazan o sustituciones aliovalentes en las cuales los iones de una determinada carga son sustituidos por iones de diferente carga. En estas sustituciones existen mecanismos adicionales de compensación de carga para preservar la electroneutralidad:

Mecanismos de compensación iónica, en este caso hay creación de sitios vacantes o intersticios.

Mecanismos de compensación electrónica, donde pueden localizarse electrones o crearse huecos positivos (West, 1993).

1.7. Estudio de las soluciones sólidas

1.7.1. Difracción de Rayos X

Existen dos maneras en que la difracción de Rayos X de polvos puede usarse para estudiar las soluciones sólidas, una es como un método simple de huella digital donde el objetivo es determinar las fases cristalinas presentes de manera cualitativa. La segunda es medir en forma precisa el patrón de polvos para obtener información sobre la composición de la solución sólida.

La celda unitaria sufre una pequeña contracción o expansión conforme la composición varía a través de una solución sólida.

La celda unitaria se expande si un ión pequeño es reemplazado por uno grande y sufre una contracción si un ión de mayor tamaño es reemplazado por un ión pequeño. De la ley de Bragg y de la fórmula de espaciamentos interplanares, un incremento en los parámetros de la celda unitaria conduce a un incremento en los espaciamentos interplanares en las líneas

del patrón de polvos, por lo tanto, el patrón de difracción se desplaza hacia valores más bajos de 2θ .

1.7.2.Ley de Vegard

De acuerdo con la ley de Vegard los parámetros de red deben cambiar linealmente con la composición. Esta ley generalmente se aplica a las soluciones sólidas que se forman por sustitución o distribución de los iones al azar y supone que los parámetros de red solo están influenciados por el tamaño de los átomos o iones que intervienen en el mecanismo de solución sólida.

1.7.3.Medidas de Densidad

En ciertos casos, el mecanismo de formación de solución sólida puede ser inferido mediante una combinación de las medidas de densidad y de los parámetros de la celda en un intervalo de composiciones.

Un mecanismo intersticial conduce a un incremento en la densidad porque se añaden átomos o iones extra a la celda unitaria, mientras que un mecanismo que involucra creación de vacancias catiónicas o sustitución de iones por otros de menor tamaño puede llevar a una densidad menor (West, 1984).

1.8. Propiedades Magnéticas

1.8.1. Susceptibilidad y Momento Magnético

Los materiales que contienen metales de transición con sus orbitales "d" parcialmente ocupados pueden presentar una gama de propiedades magnéticas dependiendo de su estado de oxidación, configuración electrónica y número de coordinación.

La susceptibilidad magnética expresa el grado en el cual un material está sujeto a magnetización. La susceptibilidad magnética y los momentos magnéticos de un compuesto se pueden medir por medio del método de Gouy utilizando una balanza de susceptibilidad magnética conocida como balanza de Gouy. Se pueden medir muestras de materiales paramagnéticos o diamagnéticos en estado sólido o líquido.

El método de Gouy al igual que el de Faraday se basa en determinar la fuerza que ejerce sobre la muestra un campo magnético homogéneo y en ambos casos se mide el peso de la sustancia en presencia y en ausencia del campo.

Las sustancias paramagnéticas, con electrones desapareados, son atraídas por un campo magnético y se observa un aumento aparente del peso de la muestra cuando se le aplica un campo magnético. Si la muestra es diamagnética, el peso decrece ya que es repelida por el campo magnético.

El momento magnético total (μ_n) es el resultado de la suma de los espines de los electrones y si además se considera la contribución del movimiento de los electrones alrededor del núcleo, es decir el momento orbital (μ_l), el momento magnético queda descrito completamente por la siguiente expresión:

$$\mu_{n+l} = g_e \mu_B [S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}$$

donde g_e es la constante giromagnética, μ_B magneton de Bohr, S es la suma de los números cuánticos de espín y L es el número cuántico de momento angular orbital.

De la balanza de Gouy se lee un valor que representa la susceptibilidad magnética específica por gramo del material (χ_g), al multiplicar este valor por el peso molecular de la muestra se obtiene la susceptibilidad magnética molar (χ_m). Es necesario reconocer que la susceptibilidad magnética incluye contribuciones del paramagnetismo y diamagnetismo de la muestra, por lo que para obtener el valor de susceptibilidad magnética corregida (χ_A) se suman estas contribuciones al valor de la susceptibilidad magnética molar.

Según la teoría clásica, la susceptibilidad magnética corregida (χ_A) se relaciona con el momento magnético efectivo de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\chi_A = N^2 \mu^2 / 3RT$$

donde N es el número de Avogadro, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta de trabajo y μ es el momento magnético en magnetones de Bohr (MB).

Despejando el momento magnético, obtenemos (Huheey, 1997):

$$\mu = [(3RT\chi_A)/N^2]^{1/2} = 2.84 (\chi_A T)^{1/2}$$

1.9. Espectroscopia Infrarroja (IR)

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

radiación incidente y se registra la cantidad de radiación absorbida o transmitida por la muestra.

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

Los sólidos inorgánicos tienen espectros vibracionales característicos, que unidos a una adecuada interpretación de espectros de DRX, son usados para propósitos de identificación (West, 1999).

1.10. Microscopía Electrónica

En 1933 el alemán Ernest Ruska y otros investigadores llegaron al desarrollo de microscopios basados en electrones, en lugar de luz. Dado que los electrones son partículas cargadas, las lentes de vidrio usadas para enfocar luz en un microscopio óptico deben ser sustituidas por lentes magnéticas, es decir, por campos magnéticos, que no son más que bobinas. Los dispositivos diseñados para dirigir y enfocar haces de partículas cargadas obedecen las leyes de la óptica desarrollada para las lentes de vidrio y, por este motivo, se llaman "lentes" y son de dos tipos: electrostáticas y electromagnéticas.

La lente electrostática, como es el caso del cañón de electrones del microscopio electrónico, se compone esencialmente de un conjunto de placas mantenidas a diferente potencial. La diferencia de potencial acelerará cualquier partícula cargada de un lado a otro dependiendo

del signo de la carga eléctrica. Las placas tienen un orificio central, de tal forma que permiten el paso de éstas y la curvatura del campo eléctrico provoca una acción de enfoque.

1.10.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. El primer microscopio electrónico de barrido fue construido por el físico alemán Manfred von Ardenne en 1938 y se distribuyó comercialmente en 1965.

El fundamento del microscopio electrónico de barrido es barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía para generar una imagen punto a punto de ella.

Cuando un haz de electrones de suficiente energía interacciona con la materia, se producen diferentes señales, para microscopía electrónica de barrido se analizan las siguientes:

1) Electrones del haz primario, que rebotan en la muestra. Nos proporcionan información acerca del núcleo atómico de la zona bombardeada. se denominan electrones retrodispersados.

2) Electrones arrancados de los átomos de la muestra por la acción del bombardeo de electrones del haz primario. Nos proporcionan información acerca de la topografía superficial de la muestra. Es la señal con la que comúnmente obtenemos la imagen de la muestra, se denominan electrones secundarios.

3)Rayos X, característicos del átomo que los ha producido. Nos proporcionan información química elemental de la zona de la que proceden. Con esta señal se obtienen los análisis químicos cualitativos y cuantitativos de la composición de la muestra.

En el microscopio electrónico existen dos detectores. Uno para electrones secundarios y un segundo detector de Rayos X.

El microscopio electrónico en todas sus versiones produce imágenes y en ese sentido estamos viendo "a través de él". Sin embargo, la imagen depende en gran medida del modo en que se formó. En el caso de un microscopio electrónico de barrido dependerá de la capacidad de la muestra para emitir electrones secundarios. Si una región de la muestra emite más electrones secundarios que otra, la imagen correspondiente aparecerá con diferente contraste que el de una región con diferente emisión, y en consecuencia veremos un contraste compuesto de zonas que van del claro al oscuro.

En el caso de la microscopía electrónica, durante muchos años se utilizó prácticamente un solo método de detección de imágenes: la placa fotográfica.

En general la imagen puede ser una microfotografía, tanto mostrando una imagen de campo claro, campo oscuro o un patrón de difracción, o una imagen de televisión y puede ser digitalizada con un microdensiómetro, una cámara de televisión o un detector bidimensional (Yacaman, 1998).

CAPITULO 2. METODOLOGÍA

2.1. Equipos, material y reactivos

En la realización de este trabajo experimental se utilizaron equipos, material y reactivos que se enlistan a continuación.

Y ₂ O ₃ (Aldrich 99.99%)	Pastilladora de acero inoxidable
MnCO ₃ (Alfa products 99.9%)	Prensa (Osyma)
MnO (Aldrich 99.9%)	Balanza Analítica Digital
Li ₂ CO ₃ (Aldrich 99.99%)	Vidrios de reloj
LiOH (Merck 98%)	Vasos de precipitados
Acetona (Baker 99.5%)	Piseta
CsBr(Aldrich 99.99%)	Horno Tubular Nabertherm 1200°C
KCl (Baker 99.99%)	Mufla Lindberg 1300°C
Hg[Co(SCN)] ₄ (Aldrich 99.99%)	Mufla Lindberg 800°C
Nitrógeno gas (Infra grado industrial)	Balanza Magnética Gouy (Jonhson Matthey)
Oxígeno gas (Infra 99.6%)	Difractómetro Siemens D5000, tubo de cobre y monocromador de grafito, operando a 30 mA y 35 kV. (USAI, Fac. Química)
Crisoles de Alúmina y Porcelana	Microscopio Electrónico de Barrido
Láminas de oro y platino	
Desecadores	
Picnómetro de 10 mL	
Mortero de ágata con pistilo	
Espátulas de cromo-níquel	

JEOL JSM-5900LV, operando a 30-
20kV con una resolución
de 3.5 nm. (USAI, Fac. Química, Edif. E)

Espectrofotómetro de FT-IR Bruker
Vector 22.(Fac. Química)
Horno de microondas (Panasonic 1300W)

2.2.Síntesis por Método Cerámico

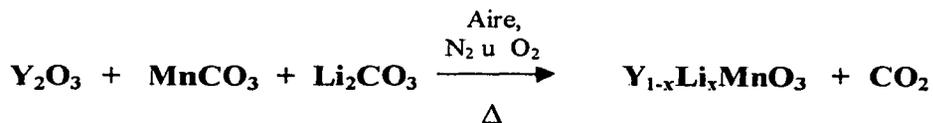
La metodología para efectuar una reacción en estado sólido por el método cerámico es la siguiente:

- a. Se toma un difractograma de cada uno de los reactivos a utilizar, con el fin de tener una referencia en el seguimiento de la reacción.
- b. En sendos vidrios de reloj se pesa la cantidad correspondiente de cada reactivo, según cálculos previos, de acuerdo a la estequiometría de la reacción.
- c. La mezcla de reactivos en polvo se realiza en un mortero de ágata, utilizando acetona como vehículo. En este paso se consigue aumentar el área superficial de contacto entre las partículas del material de partida y se favorece la reacción.
- d. Con los reactivos finamente molidos y en mezcla, se construye una pastilla de 1 cm de diámetro por 1 cm de alto. Se utiliza una pastilladora de acero inoxidable y se aplica una presión de 2.5 bar por 1 minuto.

- e. Se pesa la pastilla obtenida y se coloca en el portamuestras que en este caso se trata de una lámina de oro o platino (dependiendo de la temperatura de síntesis) soportada sobre un crisol de porcelana.
- f. El crisol se coloca dentro de la mufla y se aplica el primer tratamiento térmico, 500°C para descarbonatar la mezcla de reacción. Se continúa el tratamiento térmico : monitoreando el peso de cada muestra obtenida durante el proceso de síntesis (a fin de verificar una posible pérdida de litio) y caracterizando el producto por difracción de rayos X, método de polvos. La reacción continúa hasta obtener el producto deseado.

REACCIÓN

La síntesis de la manganita de litio e ytrio se llevó a cabo bajo la siguiente reacción:



2.2.1. En atmósfera de aire

Con el propósito de establecer las condiciones sintéticas adecuadas de la manganita de litio e ytrio, en cuanto a temperatura y tiempo, se realizó el seguimiento de la reacción al aplicar un tratamiento térmico con una diferencia de 100° entre cada temperatura, por un intervalo de tiempo de 4 horas entre cada punto, para finalmente establecer lo expresado en la tabla 2.1 como las condiciones óptimas de síntesis por el método cerámico:

TEMPERATURA _(°C)	TIEMPO _(HORAS)
500 (Descarbonatación)	4
800	6
1100	6
1200	18

Tabla 2.1. Tratamiento térmico para síntesis de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$

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

Para las composiciones de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ a partir de $x=0.2$, se extendió el tratamiento térmico a 1250°C por cuatro horas con el fin de obtener una fase pura del compuesto deseado.

De acuerdo a la composición de litio en la muestra el límite superior del tratamiento térmico se expresa en la tabla 2.2 mostrada a continuación.

COMPOSICIÓN	T (°C)
$Y_{1-x}Li_xMnO_3$	
$0 \leq x \leq 0.18$	1200
$0.2 \leq x \leq 0.9$	1250

Tabla 2.2. Tratamiento térmico para las composiciones de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ $0 \leq x \leq 0.9$ realizadas en atmósfera de aire.

2.2.2. En flujo constante de Nitrógeno u Oxígeno.

Se siguen los pasos del método cerámico hasta el inciso e. Por la forma tubular del horno utilizado en este proceso de síntesis, se utiliza un nave de porcelana como soporte de la lámina de platino. El flujo de nitrógeno y oxígeno en el caso correspondiente se ajusta desde el momento en que se inicia el tratamiento térmico y cesa cuando el producto obtenido se encuentra a temperatura ambiente.

Composiciones ensayadas a 1200°C

EN OXÍGENO		EN NITRÓGENO
$YMnO_3$		$YMnO_3$
$Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$		$Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$
$Y_{0.8}Li_{0.2}MnO_3$		$Y_{0.8}Li_{0.2}MnO_3$
		$Y_{0.75}Li_{0.25}MnO_3$

Tabla 2.3. Composiciones de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ $0 \leq x \leq 0.25$ en flujo de nitrógeno u oxígeno.

2.3. Síntesis en estado sólido por irradiación de microondas

Se siguen los pasos del método cerámico hasta el inciso e. El portamuestras utilizado es un crisol de alúmina, soportado sobre ladrillos refractarios. Se aplica una radiación de microondas en un horno comercial (Panasonic) a 868 W de potencia de salida.

Se realizan monitoreos de peso y caracterización por difracción de rayos X para los productos obtenidos.

COMPOSICIÓN	TIEMPO
YMnO ₃	20 min

Tabla 2.4. Composición de Y_{1-x}Li_xMnO₃ x=0 sintetizada por irradiación de microondas.

2.4. Difracción de rayos X de polvos: Preparación de muestras y manejo de datos obtenidos.

En la preparación de muestras para el difractómetro se busca tener una superficie plana, homogénea y uniforme de polvo fino, el cuál se deposita y distribuye sobre un portamuestras de vidrio para su exposición al haz de rayos X.

Durante la interpretación de datos obtenidos para cada muestra por esta técnica analítica, se utilizaron el método alfabético y el método Hanawalt del PDF-ICDD (sets 1-49) para asignar los picos registrados en cada patrón de difracción e identificar las fases presentes en la muestra.

2.5. Determinación de densidad. Método del picnómetro

El método del picnómetro consiste en lo siguiente:

1. Pesarse el picnómetro varias veces hasta observar una constancia en el peso ($M_{\text{picnómetro}}$).
2. Pesarse nuevamente el picnómetro pero ahora con algún disolvente en donde la sustancia a medir no sea soluble, por ejemplo, tetracloruro de carbono (CCl_4), ciclohexano (C_6H_{12}) o agua (H_2O) ($M_{\text{disolvente total}}$).
3. Al picnómetro vacío y seco se le agrega aproximadamente 0.5 gramos de la sustancia a la cual se le determinará la densidad en polvo finamente molido y se pesa nuevamente ($M_{\text{sustancia}}$).
4. Se le añade el disolvente hasta casi la mitad del volumen del picnómetro y se deja al vacío por unos 30 minutos a fin de eliminar el aire presente en la muestra.
5. Posteriormente se le agrega más disolvente hasta llenar el picnómetro y se pesa varias veces hasta observar constancia en el peso donde el porcentaje de error sea mínimo, obteniéndose la masa del disolvente ($M_{\text{disolvente}}$) y con el valor de densidad para el disolvente utilizado se calcula el volumen ocupado por el disolvente ($V_{\text{disolvente}}$).
6. Con los datos obtenidos se obtiene que: $V_{\text{sustancia}} = V_{\text{picnómetro}} - V_{\text{disolvente}}$.
7. Finalmente para obtener la densidad, se aplica la fórmula: $D_{\text{sustancia}} = M_{\text{sustancia}} / V_{\text{sustancia}}$

2.6.Preparación de muestras para Espectroscopia Infrarroja

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

En los espectros obtenidos para las diferentes muestras analizadas, se registra la longitud de onda asignada a cada vibración de los enlaces en el compuesto sometido a radiación infrarroja. Estos resultados se compararon con datos reportados en trabajos previos (Iliev, 1997 y Kim, 2000), en los cuales informan estudios por espectroscopia infrarroja para YMnO_3 , así como con resultados para longitudes de onda asignadas a vibraciones en Li-O (Wang, 2001).

2.7.Medición de Susceptibilidad Magnética

Se utilizó una balanza de Gouy. Se tomó la muestra en polvo finamente molido y se empaca en un tubo de vidrio, el cual es suspendido dentro de la balanza magnética de manera tal que el fondo de la muestra se encuentra en una región de campo magnético uniforme, mientras que el extremo superior se encuentra en una región de campo magnético despreciable (Figura 3).

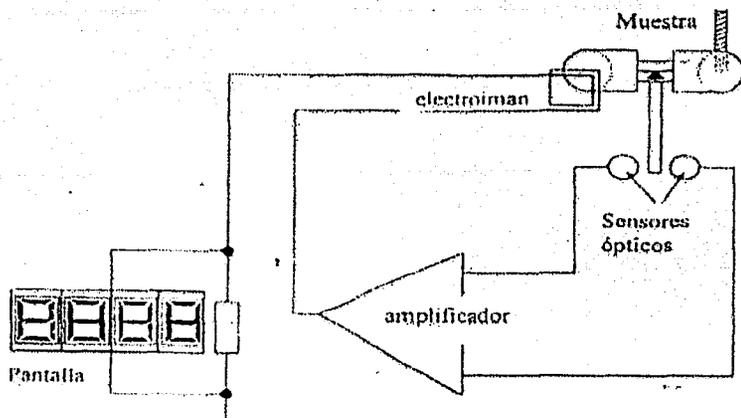


Fig.3. Diagrama del montaje de muestra en una balanza Gouy

La susceptibilidad magnética por gramo (χ_g) obtenida para cada composición de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ $0 \leq x \leq 0.9$ fue leída de la balanza y posteriormente se calculó la susceptibilidad magnética molar (χ_m). La susceptibilidad magnética molar corregida se obtuvo al sumar las contribuciones diamagnéticas de los iones presentes en las muestras :

Y^{3+} (-12×10^{-6}), M^{3+} (-10×10^{-6}), Mn^{4+} (-8×10^{-6}), Li^+ (-1×10^{-6}), O^{2-} (-12×10^{-6}) cm^3/mol (Earnshaw, 1968).

La temperatura de trabajo fue de $23^\circ C$.

2.8.Preparación de muestras para Microscopía Electrónica de Barrido

La superficie de las muestras a analizar debe ser conductora de corriente eléctrica. En caso contrario, todas las muestras no conductoras examinadas en un Microscopio Electrónico de Barrido necesitan recubrirse con una película de un material conductor. Este recubrimiento es necesario para eliminar o reducir la carga eléctrica que se crea rápidamente en la superficie de una muestra no conductora cuando esta es barrida con un haz de electrones de alta energía. En el caso de precisarse un análisis elemental es necesario recubrir la superficie con un material lo más transparente posible a los rayos X: Este es el carbono.

En un vaso de precipitados de 50mL limpio y seco, se coloca una pequeña cantidad de muestra en polvo finamente molido. Con la ayuda de un equipo de ultrasonido se dispersa la muestra, en el fondo del vaso se coloca un portamuestras de aluminio en forma de pastilla , el cual se encuentra recubierto por una película de carbón. Se cubre el vaso con papel glassine y con una perilla de succión se aspersa la muestra , el material que se deposite sobre la película de carbón que cubre al portamuestras es suficiente para hacer el análisis.

La microscopía electrónica de barrido se puede aplicar como técnica de microscopía electrónica analítica:

- a) Cualitativa, para analizar la microestructura de la muestra Se entiende por microestructura a las características del material asociadas con la disposición de los átomos que lo forman en una escala de $1\text{Å}(10^{-10}\text{m})$ a cientos de micras ($1\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$), esta se caracteriza por parámetros entre los que se incluyen: estructura del poro, forma del grano, tamaño del

grano, orientación del grano, cantidad relativa de cada fase y contactos entre las fases.

- b) Cuantitativa, por medio de la cual se determina la composición a través del sólido. Tomando en cuenta el peso molecular de los elementos presentes en el compuesto analizado y su fórmula general, se calcula el porcentaje en peso de cada elemento en la muestra. Este valor se obtiene también experimentalmente al hacer el barrido de electrones en diferentes zonas de la muestra. Se hace una comparación entre los valores experimentales y los calculados para conocer la composición de la muestra.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados de difracción de rayos X de polvos

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

En primer termino se presenta el patrón teórico de YMnO_3 (figura 4) obtenido a partir de los datos proporcionados en el programa CaRIne 3.1 para dibujar la estructura cristalina, así como un registro de sus datos cristalográficos (tabla 3.1).

Posteriormente se presentan los difractogramas de YMnO_3 obtenidos por el método cerámico en: atmósfera de aire (figura 5), flujo de nitrógeno (figura 6), flujo de oxígeno (figura 7); además del producto de síntesis por irradiación de microondas (figura 8).

En atmósfera de aire se realizaron todas las composiciones de $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$, $0 \leq x \leq 0.9$, se presentan sus difractogramas juntos para una mejor visualización y comparación de resultados (figura 9).

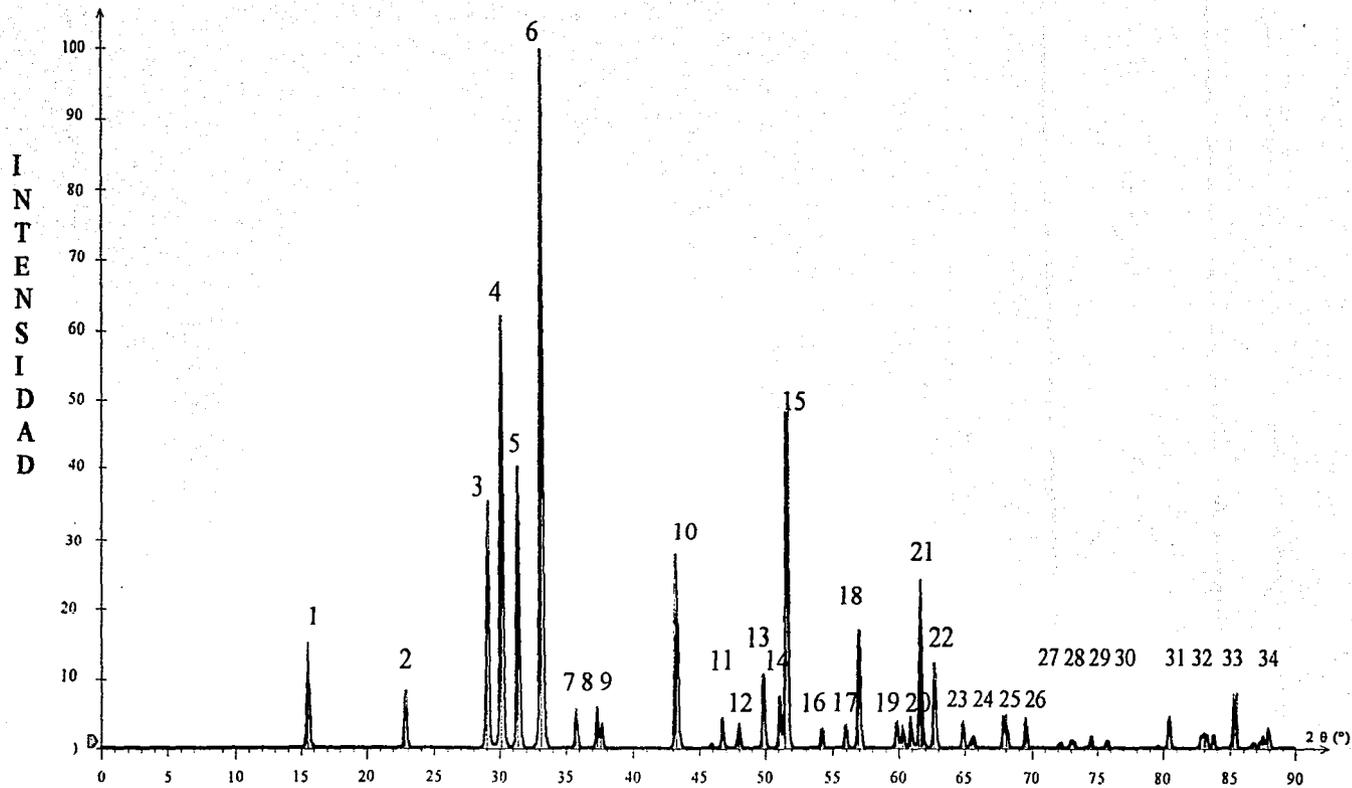


Fig. 4. Patrón teórico de difracción de rayos X para $YMnO_3$.

PICO N.º	d(Å)	I/I _o	hkl	2θ(°)
1	5.690	14.8	0 0 2	15.55
2	3.887	8.2	1 0 2	22.87
3	3.069	34.6	1 1 0	29.09
4	2.963	62	0 0 4	30.15
5	2.850	40.7	1 1 0	31.40
6	2.701	100	1 1 2	33.15
7	2.512	8.0	1 0 4	35.75
8	2.408	5.6	2 0 2	36.12
9	2.387	3.5	1 1 3	37.03
10	2.088	27.8	1 1 4	43.32
11	1.947	4.5	2 0 4	46.73
12	1.890	14.8	0 0 6	49.82
13	1.830	7.0	1 1 5	51.06
14	1.783	48.4	3 0 0	51.56
15	1.772	2.8	3 0 2	54.19
16	1.692	3.5	2 1 4	55.99
17	1.615	17.0	1 1 6	57.01
18	1.596	5	2 0 6	60.29
19	1.534	6.2	2 2 0	60.50
20	1.516	6.3	2 2 4	61.00
21	1.506	24.5	3 0 4	61.62
22	1.481	12.4	2 2 2	62.68
23	1.438	3.9	1 1 7	64.82
24	1.426	1.7	1 0 8	65.52
25	1.377	5.0	2 2 4	67.89
26	1.351	2.5	0 0 6	68.14
27	1.309	1	3 1 4	73.01
28	1.293	2	4 0 2	74.00
29	1.273	3	2 2 5	74.53
30	1.256	2	2 0 8	75.75
31	1.194	4.2	4 1 1	80.44
32	1.161	3.6	2 1 6	83.00
33	1.137	8.0	4 1 2	85.38
34	1.113	5.2	2 2 4	88.00

Tabla 3.1. Datos cristalográficos de YMnO₃.

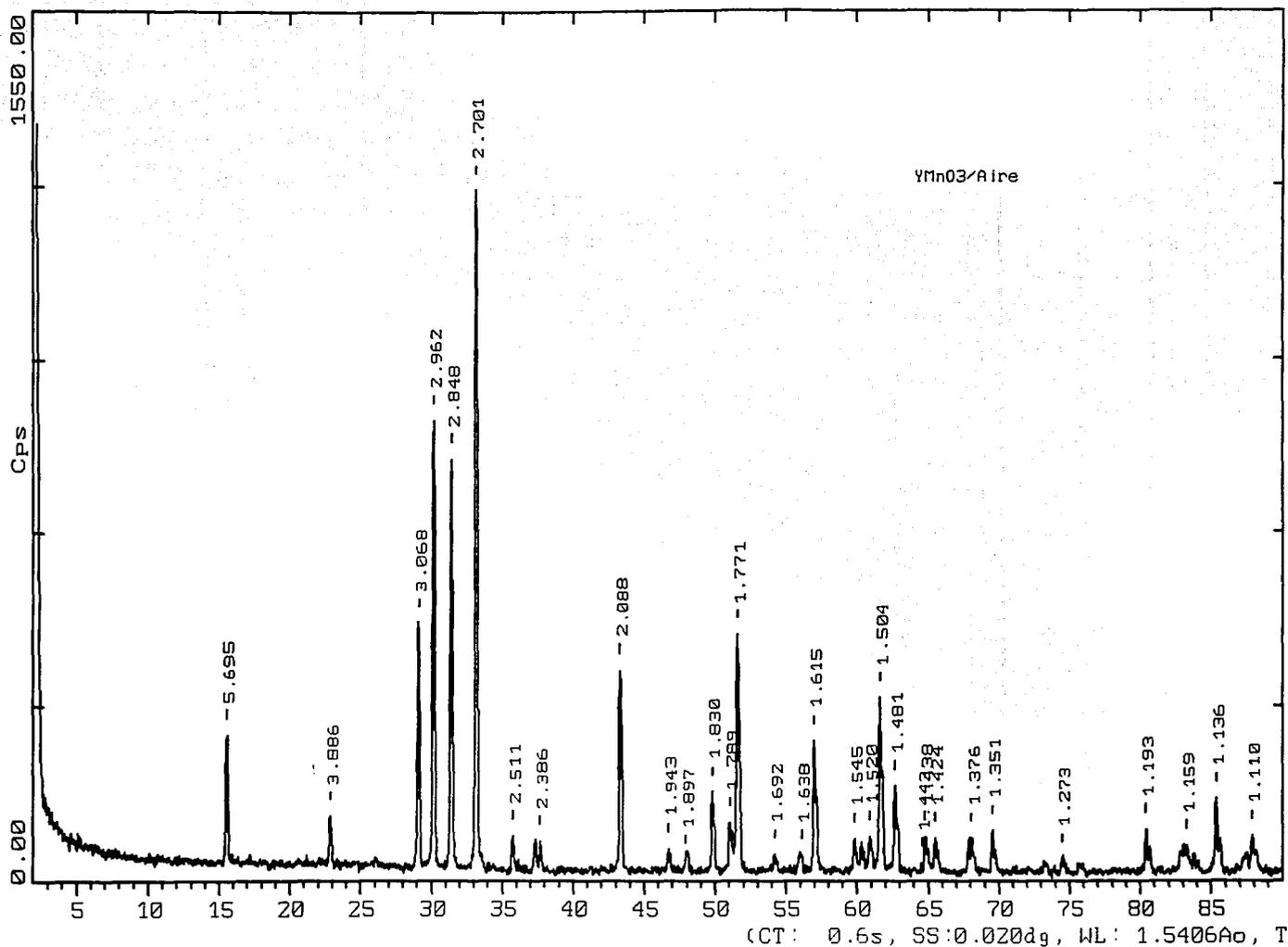


Fig 5. Difractograma de $YMnO_3$ sintetizado en atmósfera de aire a $1200^\circ C$ a partir de Y_2O_3 y $MnCO_3$.

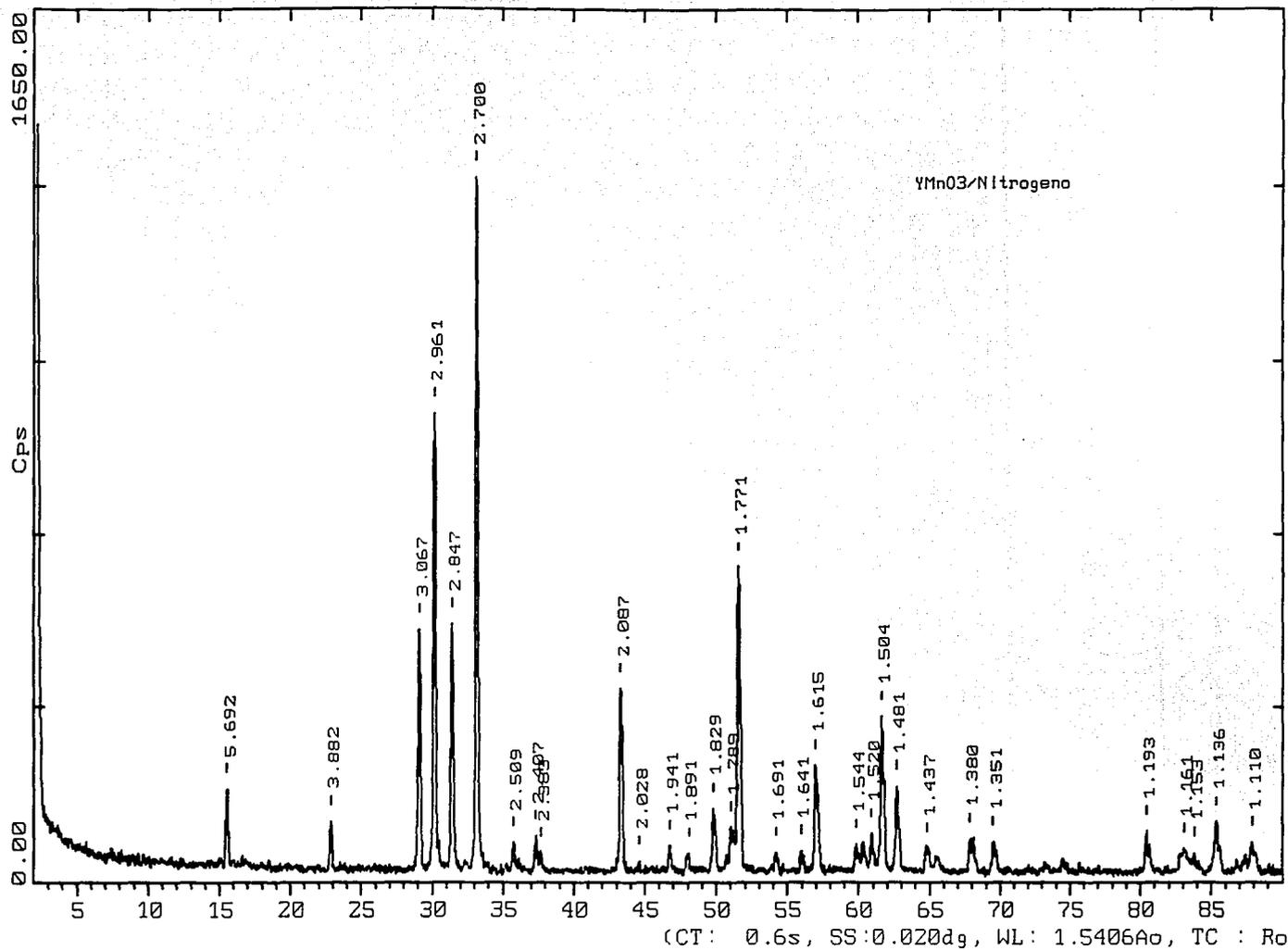


Fig 6. Difractograma de YMnO₃ sintetizado en flujo constante de nitrógeno a 1200°C a partir de Y₂O₃ y MnCO₃.

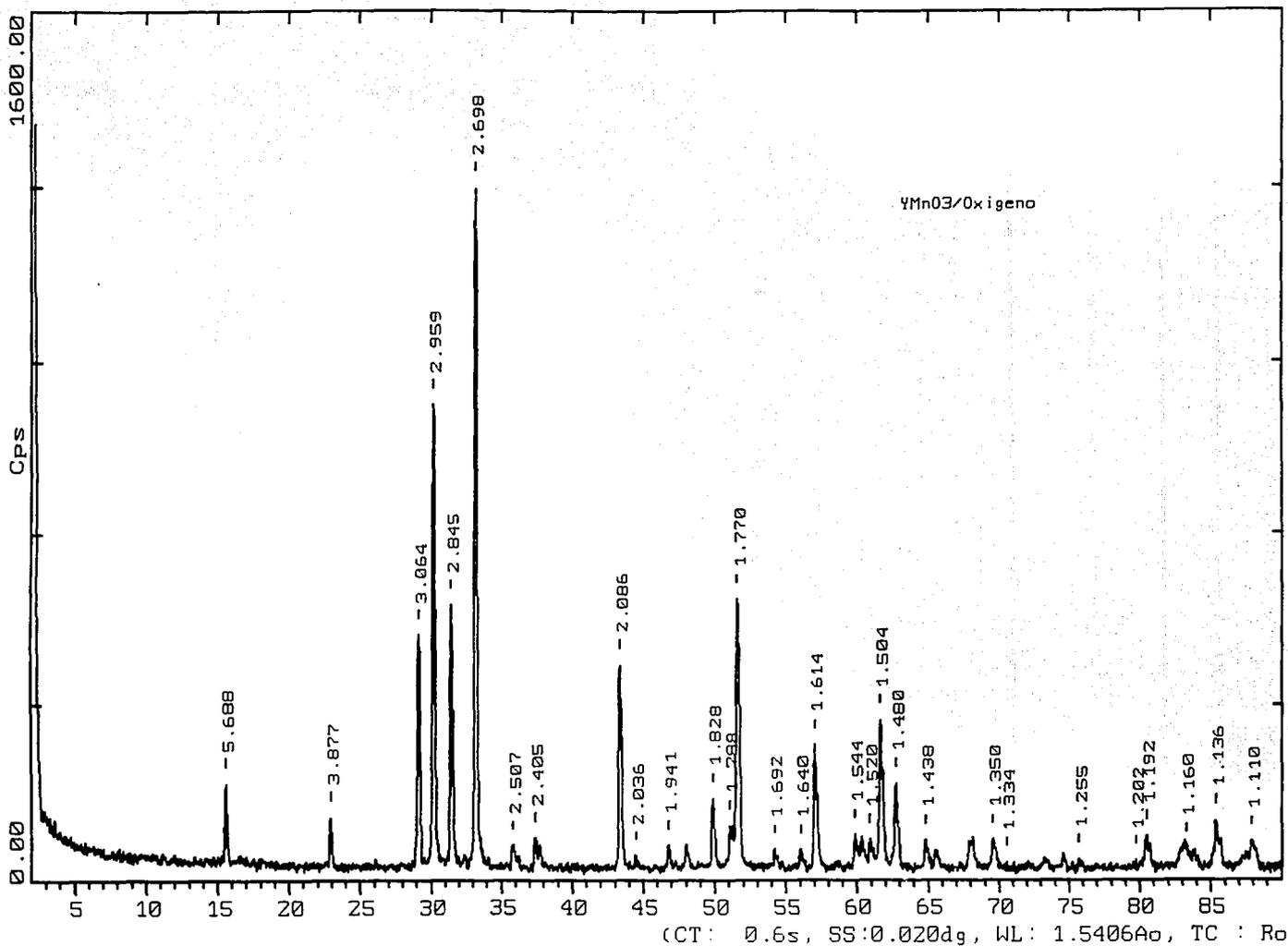


Fig 7. Difractograma de $YMnO_3$ sintetizado en flujo constante de oxígeno a $1200^\circ C$ a partir de Y_2O_3 y $MnCO_3$.

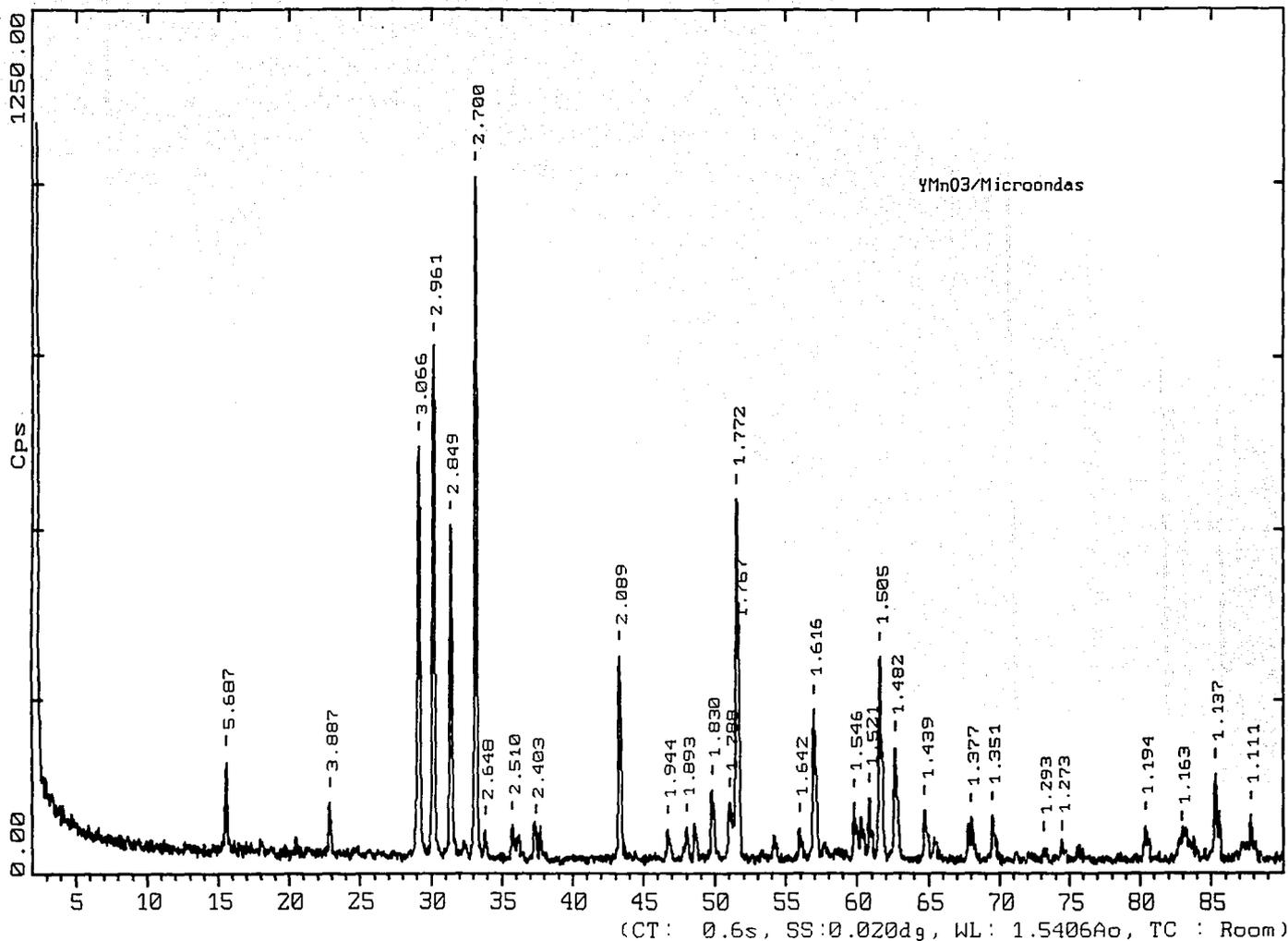


Fig 8. Difractograma de YMnO₃ sintetizado por irradiación de microondas a 868 W a partir de Y₂O₃ y MnCO₃.

Al comparar el difractograma obtenido por el método cerámico en atmósfera de aire con el patrón teórico de YMnO_3 , se observa una gran similitud entre ellos en cuanto a la distribución e intensidad de los picos. Las distancias interplanares presentan ligeras diferencias.

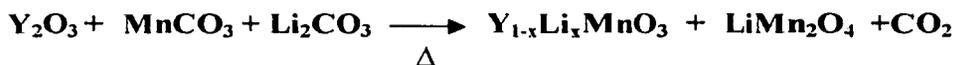
El difractograma de YMnO_3 sintetizado en atmósfera de nitrógeno presenta todos los picos y distancias interplanares muy cercanas a las registradas para el patrón teórico, sin embargo cambia la relación de intensidades para los picos 3 y 5. Este mismo comportamiento se observa para el producto de síntesis en atmósfera de oxígeno.

Las condiciones óptimas de síntesis y cristalización de YMnO_3 encontradas en este trabajo de investigación son: atmósfera de aire, 1200°C , 20 horas de reacción, a partir de MnCO_3 e Y_2O_3 . En este proceso sintético se lleva a cabo con un ahorro de energía de 200°C comparado con la ruta sintética reportada en el PDF 25-1079 y con liberación de CO_2 como producto secundario a diferencia del método sintético reportado por Yakel (1963), en el cual hay liberación de NO_2 .

Para el producto obtenido por irradiación de microondas, el difractograma presenta la misma distribución de los picos registrados en el patrón teórico, sin embargo en este caso la relación de intensidades de los picos 3 y 5 cambia, mostrando un comportamiento inverso al observado en la figura 4. Se comprobó la eficiencia del proceso sintético en estado sólido por irradiación de microondas, al realizarse en un tiempo de tan solo 20 minutos y efectuarse con un gasto energético menor.

La figura 9 muestra la serie de difractogramas para $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ desde $x=0$ a $x=0.9$ donde se evidencia la formación de una solución sólida de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ de $0 \leq x \leq 0.18$. Se conserva el patrón de $YMnO_3$, presentándose un ligero desplazamiento en el ángulo 2θ donde se localizan los picos al incorporarse litio en la red cristalina.

A composiciones mayores de litio en la muestra se observa un pico a 18° (2θ) que fue asignado a $LiMn_2O_4$, llevándose a cabo la siguiente reacción.



Con el objetivo de ampliar el intervalo de solución sólida formada en atmósfera de aire para $Y_{1-x}Li_xMnO_3$, se utilizó LiOH como fundente y fuente de litio en mezcla con $MnCO_3$ e Y_2O_3 en una relación p/p de 9 a 1. Se obtuvo como producto un fundido color negro, el cual por un análisis de difracción de rayos X presenta el difractograma mostrado en la figura 10. En este difractograma se observa una mezcla de productos que fueron identificados como $LiMn_2O_4$ (PDF 35-782) y $LiYO_2$ (PDF 24-671). Estos resultados nos indican que no se forma $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ al utilizar LiOH como fundente y fuente de litio, sino que hay formación de otros productos.

Reacción efectuada:



Por otra vía, se utilizó MnO en vez de MnCO₃ como fuente de manganeso para obtener Y_{1-x}Li_xMnO₃ cuando x=0.1. El resultado de esta reacción por el método cerámico en atmósfera de aire se presenta en la figura 11. Este difractograma corresponde a YMnO₃ con una ligera diferencia en los valores de las distancias interplanares respecto al patrón teórico de YMnO₃, estas diferencias se explican por el litio incorporado en la red cristalina de YMnO₃. Por lo que podemos sintetizar Y_{0,9}Li_{0,1}MnO₃ a partir del óxido ya formado (MnO) o por la formación del óxido de manganeso en el seno de la reacción al descarboxilar MnCO₃. Esto ya no sucede para composiciones superiores de litio, por lo que la solubilidad de litio se restringe a x=0.1

Reacción efectuada:



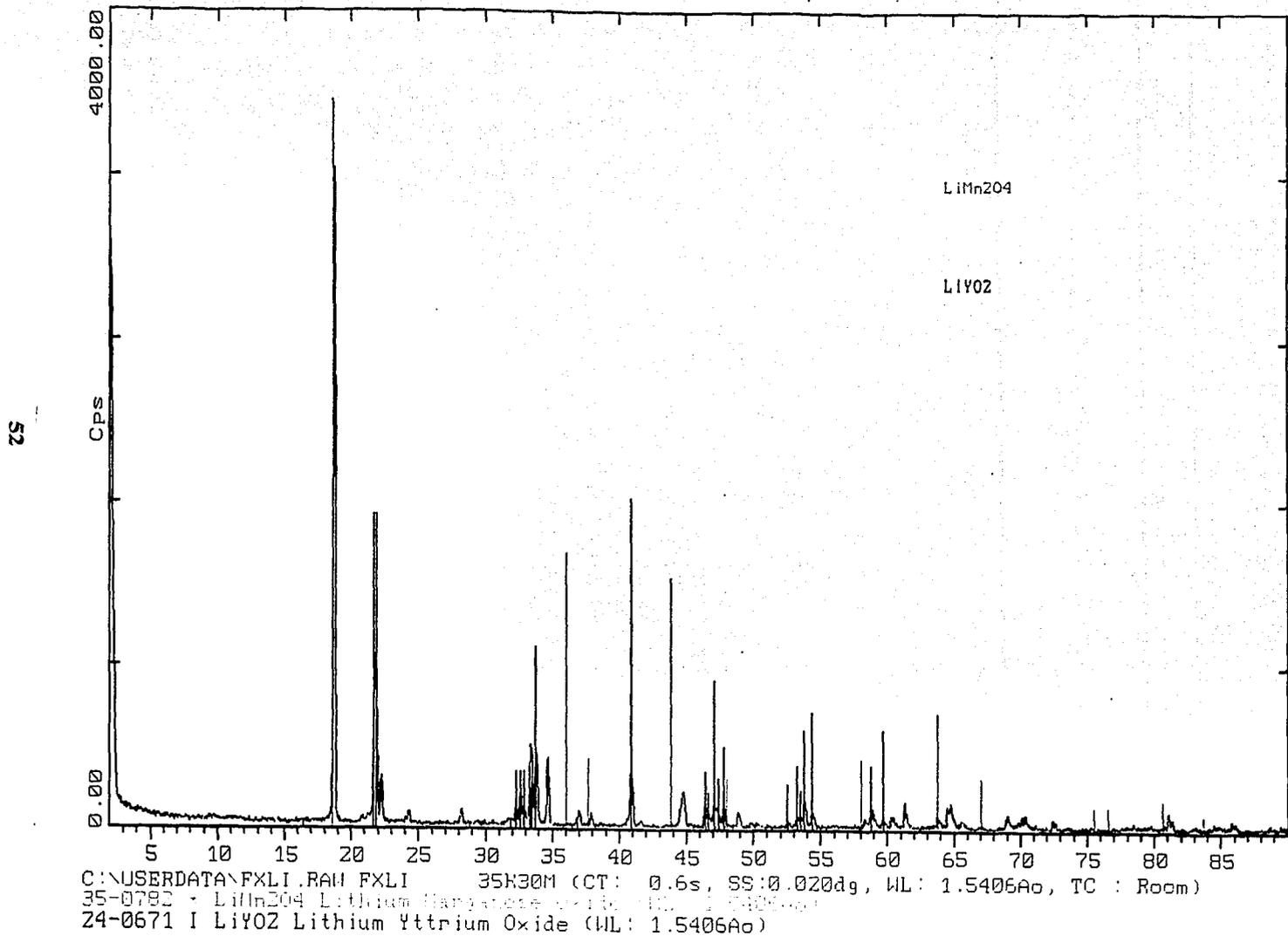


Fig.10. Difractograma de mezcla de productos obtenidos a partir de Y_2O_3 , $LiOH$ y $MnCO_3$.

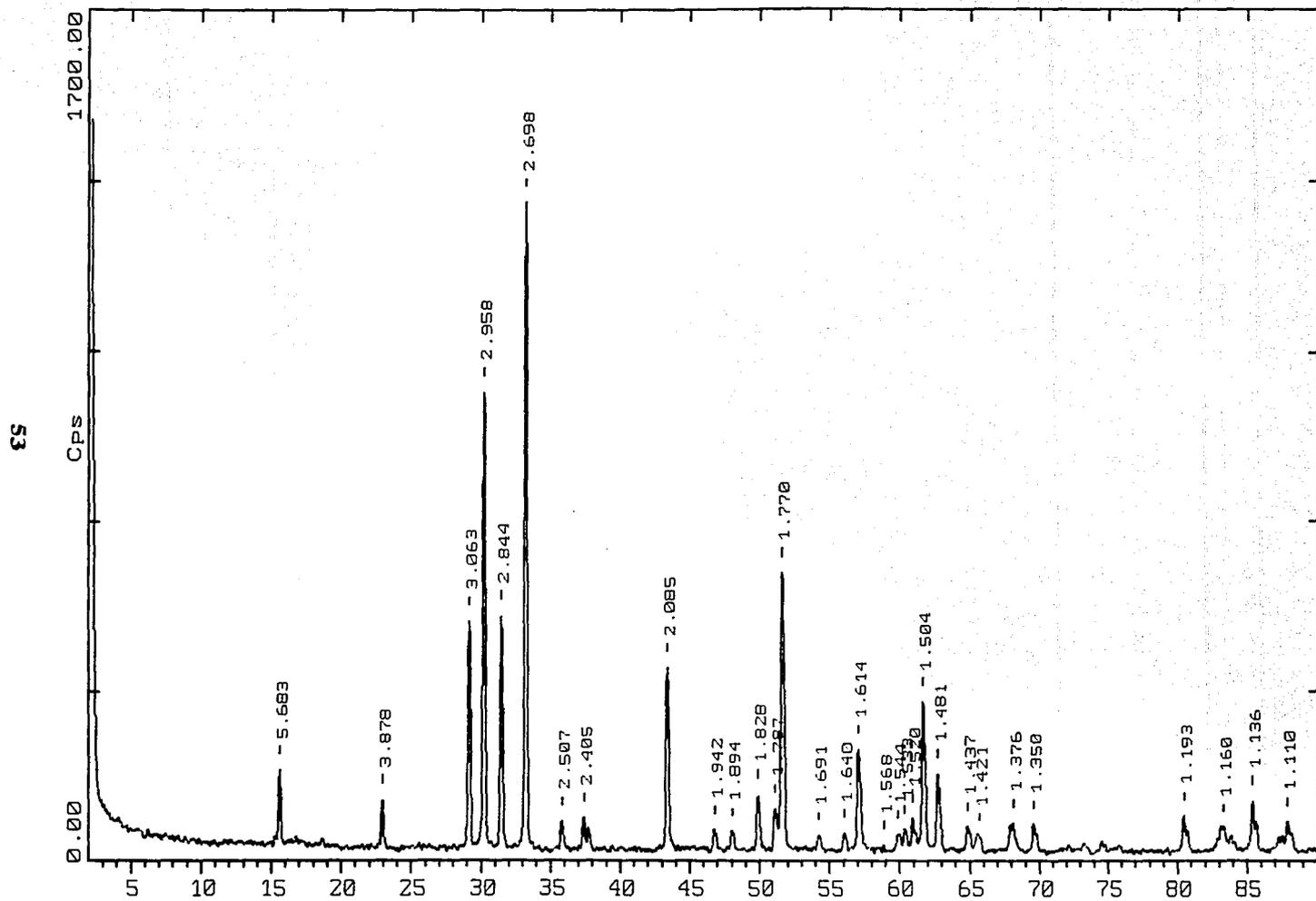


Fig 11. Difractograma de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ $x=0.1$ sintetizado en atmósfera de aire a $1200^\circ C$ a partir de Y_2O_3 , Li_2CO_3 y MnO .

3.2. Estudio de la Ley de Vegard

De la solución sólida de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.18$ sintetizada en aire a $1200^\circ C$ se calcularon los parámetros de celda utilizando KCl como estándar interno. Se analizó además una composición más fuera de esta, la cual corresponde a una cantidad de litio en la muestra ($x=0.2$). Se aplican las siguientes formulas para una celda hexagonal donde $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$

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

$$V = 0.866a^2c$$

Los resultados se muestran en la siguiente tabla

MUESTRA	a(Å)	c(Å)	V(Å)
YMnO ₃	6.135	11.388	371.188
Y _{0.9} Li _{0.1} MnO ₃	6.131	11.384	370.574
Y _{0.82} Li _{0.18} MnO ₃	6.127	11.376	370.444
Y _{0.8} Li _{0.2} MnO ₃	6.138	11.392	371.680

Tabla 3.2. Parámetros de red para $Y_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.2$.

Al construir gráficos de la variación de los parámetros de red en función de la cantidad de litio en la muestra se analiza el comportamiento de la solución sólida para inferir el mecanismo de formación de esta solución sólida.

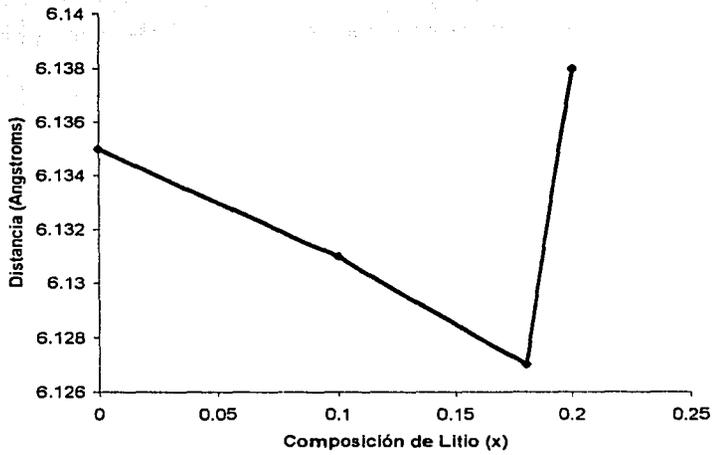


Fig.12. Variación de parámetro de "a" de celda unitaria de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ en función de la composición de litio en la muestra

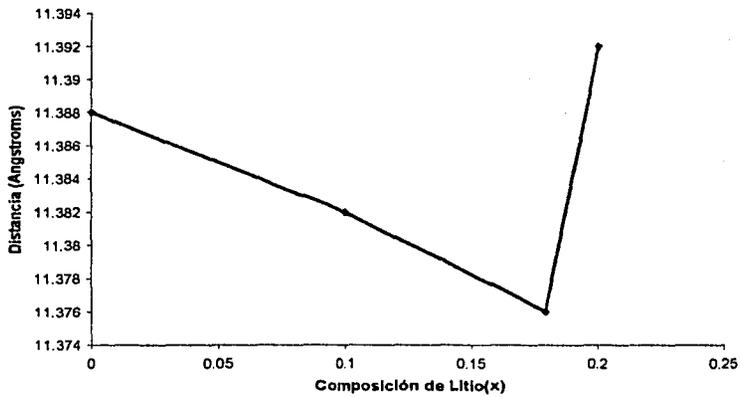


Fig.13. Variación de parámetro de "c" de celda unitaria de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ en función de la composición de litio en la muestra

Considerando una celda hexagonal donde $a=b \neq c$, al hacer el análisis sobre el parámetro de red a también se hace para b , sin embargo aunque no existe igualdad entre ellos y el parámetro c el comportamiento observado para la distancia de los parámetros al variar la composición de litio en la muestra es el mismo.

Del gráfico se observa que la distancia de los parámetros a y b disminuye al aumentar la composición de litio para la solución sólida encontrada en $Y_{1-x}Li_x MnO_3$ (hasta $x=0.18$), sin embargo al analizar un valor superior a esta composición, el comportamiento ya no se conserva y se presenta un aumento abrupto en el valor de distancia del parámetro de red.

La desviación negativa de los parámetros de red pueden ser evidencia de la sustitución de un ión por otro de menor tamaño, en este caso de Y^{3+} (radio iónico = 96 pm) por Li^+ (radio iónico = 59 pm), así como de una interacción netamente atractiva entre iones diferentes en la muestra.

3.3. Medidas de Densidad

A partir de los resultados sobre los parámetros de red para las composiciones que integran la solución sólida de $Y_{1-x}Li_x MnO_3$, podemos calcular el valor de densidad y hacer una comparación con el valor experimental.

Los valores de densidad se obtuvieron por el método del picnómetro, utilizando agua como disolvente a una temperatura de 293K. Se considera la densidad del agua a 293K de 0.99821 g/mL

	D CALCULADA (g/mL)	D EXPERIMENTAL (g/mL)	%ERROR
YMnO ₃	5.155	5.177	0.4
Y _{0.9} Li _{0.1} MnO ₃	4.938	5.112	3.5
Y _{0.82} Li _{0.18} MnO ₃	4.763	4.940	3.7

Tabla 3.3. Resultados teóricos y experimentales de densidad para Y_{1-x}Li_xMnO₃ 0 ≤ x ≤ 0.18.

Los valores de densidad para la solución sólida, muestran un decremento a cantidades de litio superiores en la muestra. Las densidades experimentales son mayores a los valores de densidad calculados, con un valor promedio en el porcentaje de error de 2.5%. Con estos resultados podemos proponer un mecanismo sustitucional con creación de vacancias aniónicas para la formación de la solución sólida de Y_{1-x}Li_xMnO_{3-δ}, ya que tanto la densidad como los parámetros de red muestran un decremento al aumentar la composición de litio en la muestra.

3.4. Susceptibilidad y Momento Magnético

A continuación se presentan los resultados de susceptibilidad magnética leídos en una balanza magnética Gouy a temperatura constante, así como el momento magnético calculado para cada muestra de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.9$.

MUESTRA	Xg	μ_{eff} MB A 296 K
MnCO ₃	1.734×10^{-4}	6.9027
YMnO ₃	2.540×10^{-5}	3.4332
Y _{0.9} Li _{0.1} MnO ₃	2.371×10^{-5}	3.2455
Y _{0.82} Li _{0.18} MnO ₃	2.280×10^{-5}	3.1264
Y _{0.8} Li _{0.2} MnO ₃	2.596×10^{-5}	3.3197
Y _{0.7} Li _{0.3} MnO ₃	2.970×10^{-5}	3.4627
Y _{0.6} Li _{0.4} MnO ₃	3.122×10^{-5}	3.4623
Y _{0.5} Li _{0.5} MnO ₃	2.694×10^{-5}	3.1348
Y _{0.4} Li _{0.6} MnO ₃	-	-
Y _{0.1} Li _{0.9} MnO ₃	-	-

(-) fuera de rango de la balanza

Tabla 3.4. Susceptibilidad y Momento magnético de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 0.9$

Con los resultados anteriores se construye un gráfico que representa la variación de momento magnético en función de la cantidad de litio en $Y_{1-x}Li_xMnO_3$.

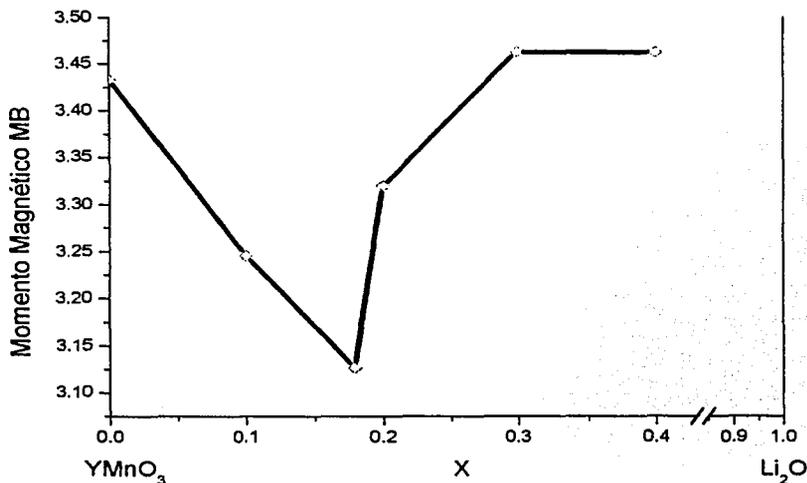


Fig.14. Variación de momento magnético a temperatura constante para $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ en función de la composición de litio en la muestra.

Los compuestos de Mn^{4+} , configuración d^3 , por cálculo presentan un valor de momento magnético de 3.75MB, en la práctica sin embargo se presentan valores menores. Los compuestos de Mn^{3+} , configuración d^4 , pueden ser de alto espín o de bajo espín, con momentos de 4.8 y 3.5 MB respectivamente. Para un Mn^{3+} de bajo espín en el laboratorio se reportan medidas entre 2.6 y 3.9 MB (Sergey, 1998).

De la tabla 3.4 se observan valores entre 3.46 y 3.12 MB, los cuales están en el intervalo esperado para un Mn^{3+} de bajo espín, con dos electrones desapareados en orbitales d.

En el $YMnO_3$ tenemos al manganeso como Mn^{3+} . En $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ al introducir litio como dopante se genera la presencia de Mn^{4+} , encontrándose en mezcla con Mn^{3+} . Este método no permite cuantificar la cantidad de Mn^{4+} formado, sin embargo por los resultados presentados se observa un comportamiento magnético debido a iones Mn^{3+} .

El gráfico que representa la variación del momento magnético con la composición de litio en las muestras de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$, nos indica una clara disminución del momento magnético en el intervalo de solución sólida obtenido ($0 \leq x \leq 0.18$), sin embargo esta tendencia se revierte a composiciones mayores de litio en la muestra.

Si la susceptibilidad magnética se visualiza como una relación expresada por $\chi = M/H$, donde M es la magnetización de la muestra y H es el campo magnético aplicado, entonces el valor de magnetización es directamente proporcional a la susceptibilidad magnética. Por los resultados obtenidos, se observa que al aumentar la composición del litio en la muestra y la cantidad de Mn^{4+} , la magnetización que presenta la muestra decrece.

3.5. Espectroscopia Infrarroja (IR)

Con el fin de tener una herramienta más de caracterización para los productos sintetizados, en el curso de este trabajo experimental se realizaron estudios de espectroscopia infrarroja a la solución sólida de $Y_{1-x}Li_x MnO_3$, $0 \leq x \leq 0.18$, sus espectros se obtuvieron por transformada de Fourier en la zona del infrarrojo lejano.

De la revisión bibliográfica se encontraron informes sobre espectroscopia infrarroja para $YMnO_3$, en los cuales se reportan bandas debidas a las vibraciones metal-oxígeno en este compuesto y son las siguientes:

270,247,303,352,388,430,454,498,602 cm^{-1} (Kim, 2000)

211,265,238,281,308,398,428,457,459,596 y 612 cm^{-1} (Iliev, 1997)

La asignación de una longitud de onda para vibraciones del enlace Li-O es un trabajo de investigación intensa y reciente, pero poco exitosa, la única información disponible son las siguientes bandas : 297-247 , 597 cm^{-1} (Wang, 2001)

Los espectros obtenidos por esta técnica espectroscópica se presentan en las figuras 15,16 y 17 mostradas a continuación.

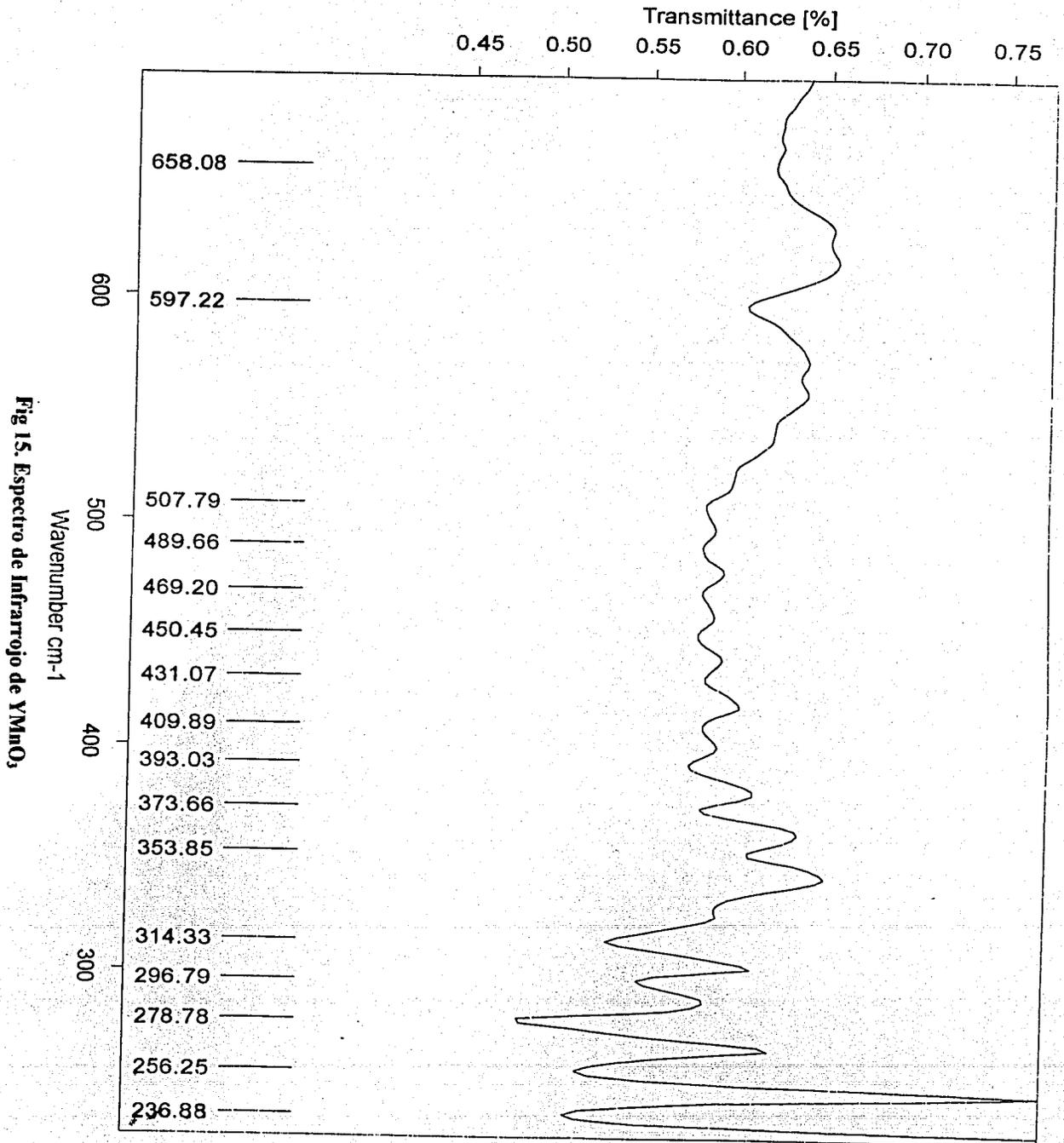


Fig 15. Espectro de Infrarrojo de YMO₃

Transmittance [%]
0.56 0.58 0.60 0.62 0.64 0.66

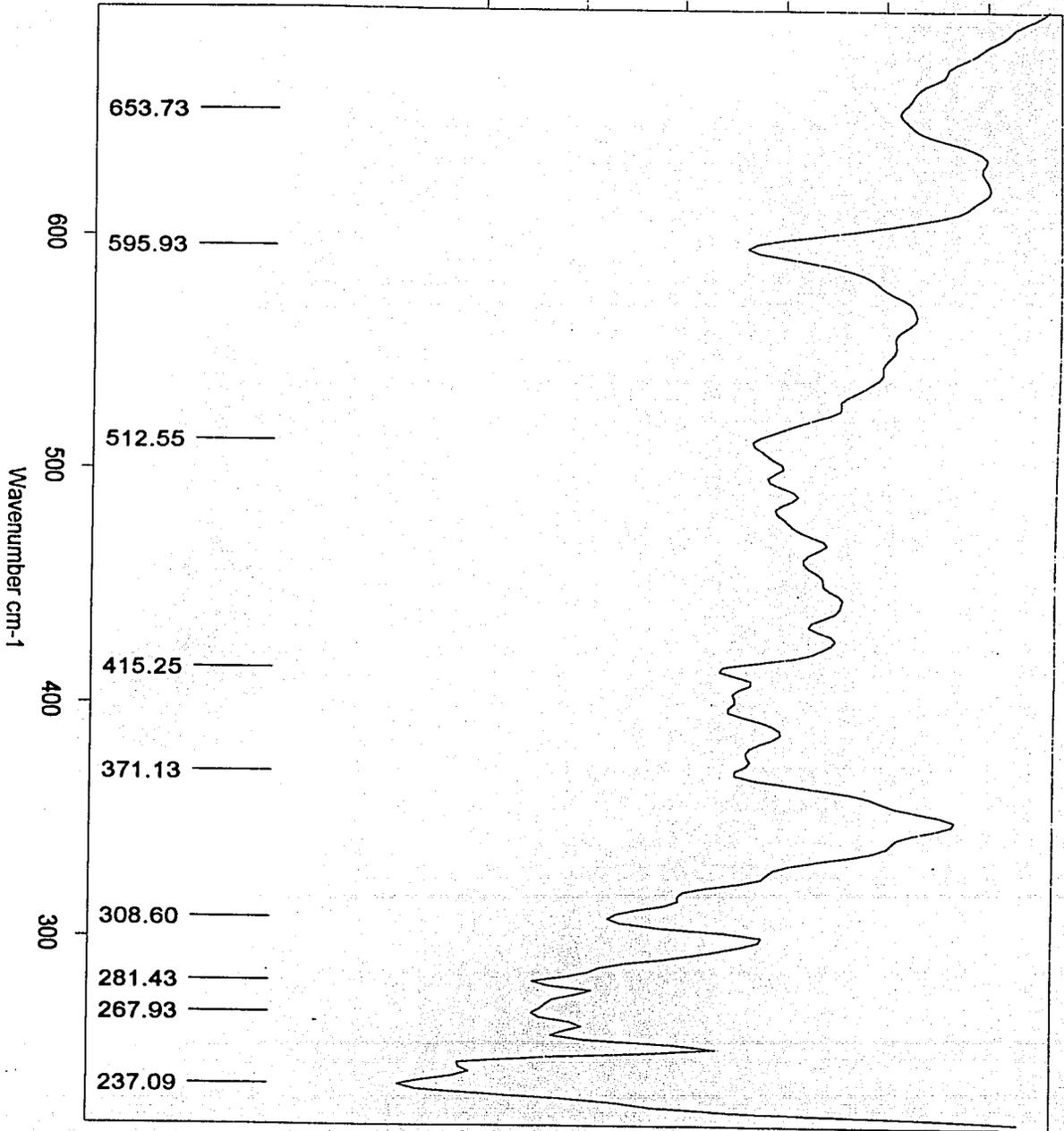
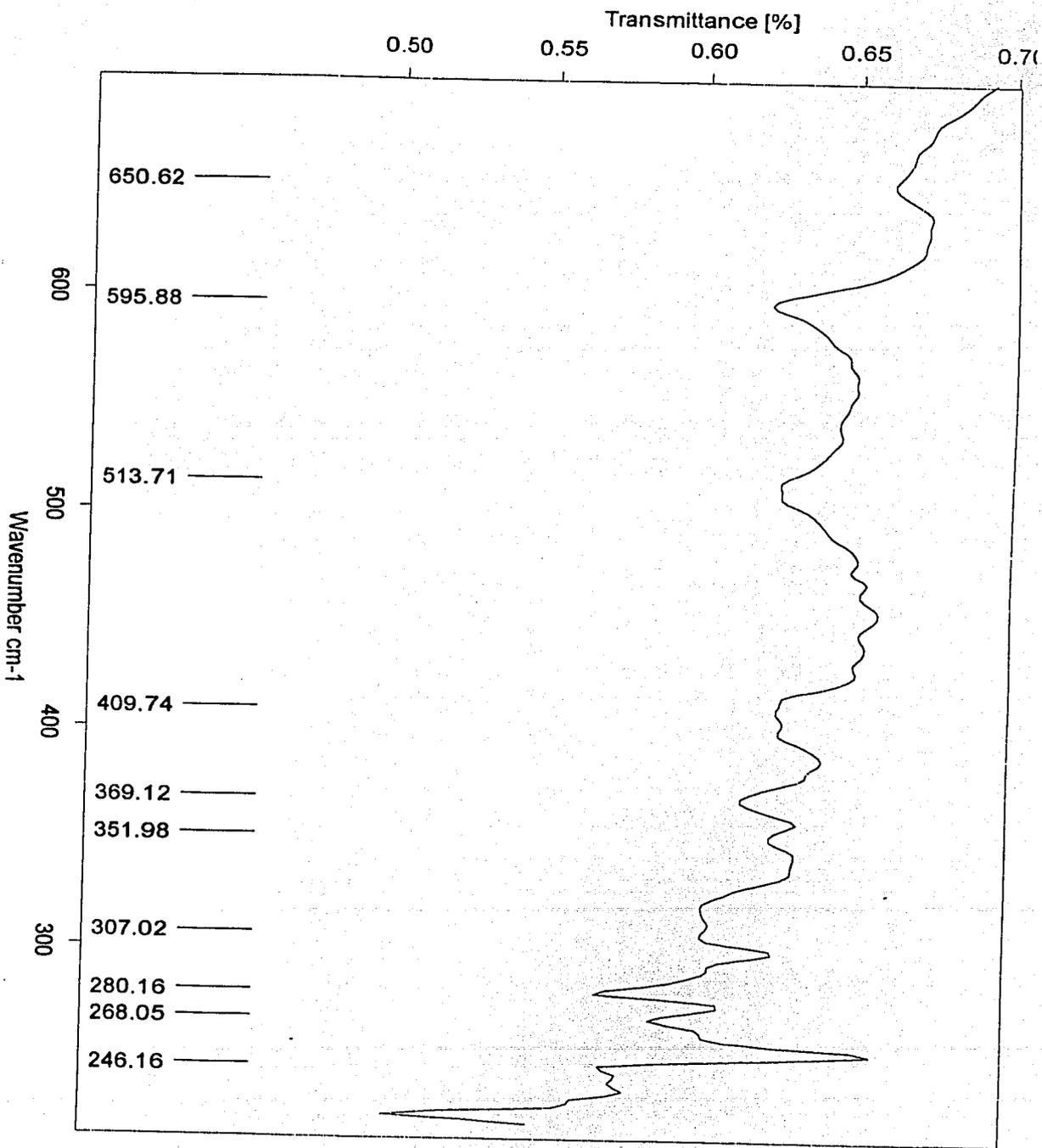


Fig 16. Espectro de Infrarrojo de $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$

Fig 17. Espectro de infrarrojo de YarlicianMnO_3 .

En los espectros mostrados anteriormente tanto para el YMnO_3 como para las composiciones $\text{Y}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ e $\text{Y}_{0.82}\text{Li}_{0.18}\text{MnO}_3$ se observan la mayoría de las bandas reportadas, con un desplazamiento de $1-9\text{ cm}^{-1}$ en las bandas presentadas en este trabajo. Las bandas debidas a la vibración litio-oxígeno solo se observan en los espectros correspondientes a las composiciones de $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ para $x=0.1$ y 0.18 , por lo que podemos confirmar la presencia de litio en las muestras y la formación de una red de YMnO_3 . Sin embargo al ser aún escasa la información acumulada, no es posible por esta técnica deducir la coordinación en que se encuentran los metales en la muestra.

3.6. Microscopía Electrónica de Barrido

3.6.1. Análisis Cualitativo

Se presentan microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para analizar la influencia de la atmósfera de síntesis de YMnO_3 . Para hacer este análisis se caracteriza cada muestra por: su estructura del poro, forma del grano, tamaño y orientación del grano.

Los productos sintetizados presentan una distribución muy heterogénea en tamaños de poro y de granos. A continuación se presenta una selección de microfotografías de muestras obtenidas de los diferentes métodos de síntesis.

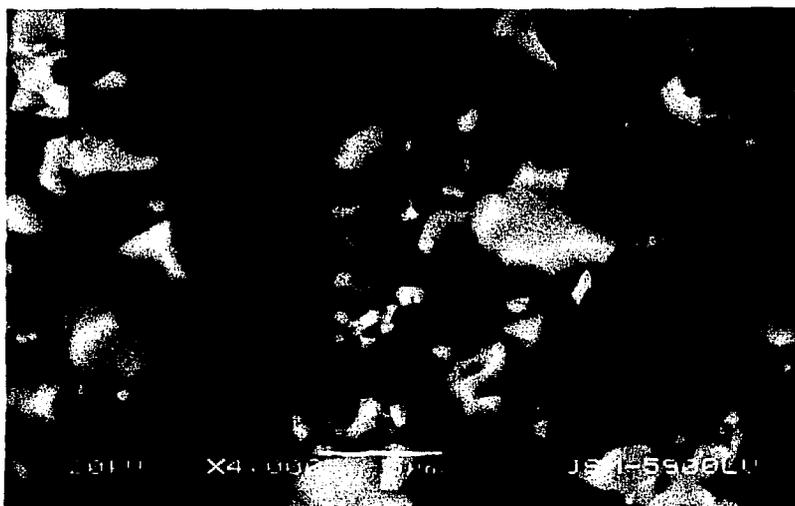


Fig.18. Microfotografía de $YMnO_3$ sintetizado en atmósfera de aire

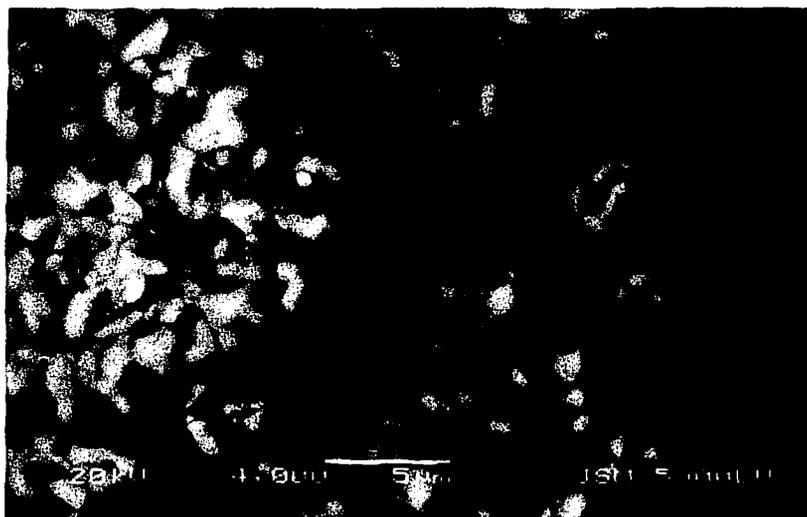


Fig.19. Microfotografía de $YMnO_3$ sintetizado en atmósfera de nitrógeno

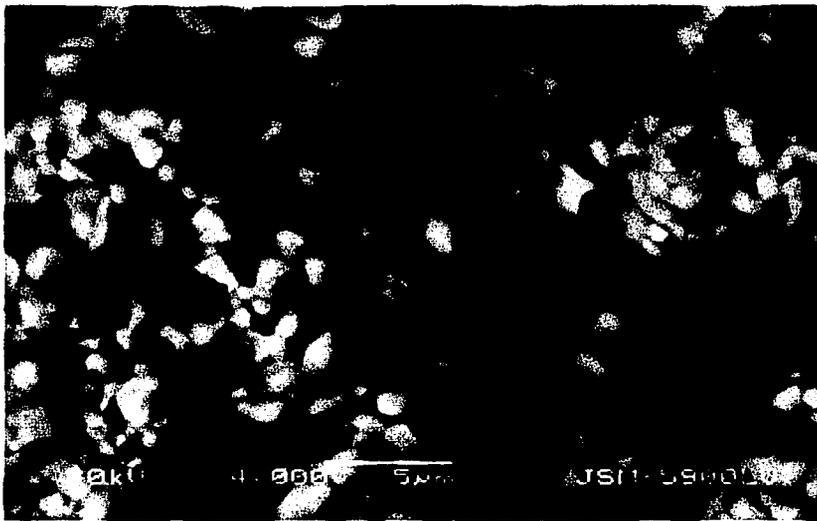


Fig.20. Microfotografía de $YMnO_3$ sintetizado en atmósfera de oxígeno



Fig.21. Microfotografía de $YMnO_3$ sintetizado en radiación de microondas

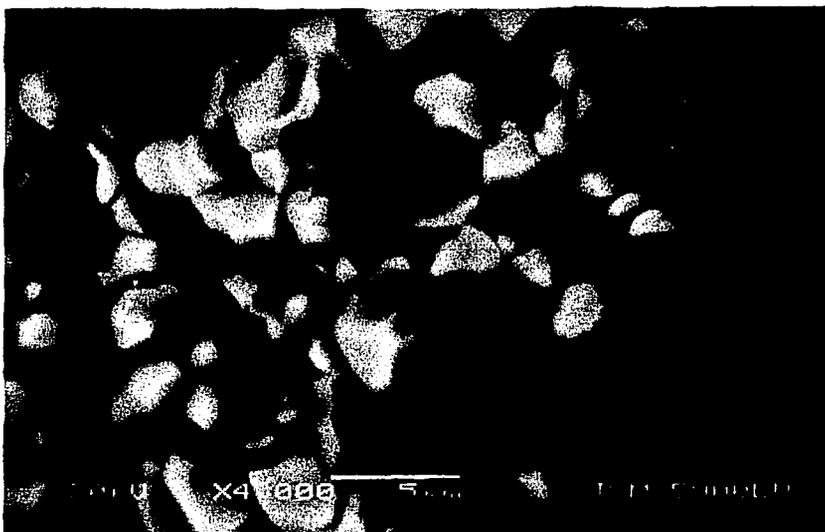


Fig.22. Microfotografía de $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ sintetizado en atmósfera de aire

La figura 18 muestra la microfotografía de $YMnO_3$ sintetizado en atmósfera de aire, en la que podemos observar granos de $1\mu m$ sin definir caras o alguna forma, así como granos con caras definidas de $4-5\mu m$ que presentan evidencias de un proceso de sinterizado. Al centro de esta imagen se observa la unión de dos granos, con poros localizados en ambos lados de la frontera de grano y un poro esférico en el centro de un grano. En algunos granos es posible distinguir formas hexagonales.

Los productos de síntesis en un flujo constante de nitrógeno y oxígeno respectivamente son mostrados en las figuras 19 y 20. Estas microfotografías no denotan amplias diferencias entre sí, ambas presentan una distribución de grano y porosidad uniforme. Se observa aglomerados de cristales que presentan formas sin caras definidas, con un tamaño de $1-4\mu m$.

En la figura 21 que corresponde a YMnO_3 sintetizado por irradiación de microondas, se observan cristales con gran variedad en tamaños, oscilan entre 1 y 6 μm . Estos granos presentan formas angulares sin distinción de formas geométricas, hecho que se explica por el tiempo de reacción de tan solo 20 minutos, por lo que no se lleva a cabo un proceso de sinterizado en esta muestra. El tamaño de poro es mayor al observado en las microfotografías anteriores.

La imagen de $\text{Y}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$ obtenida por microscopía electrónica de barrido y mostrada en la figura 22, muestra un aglomeramiento de granos de 3-5 μm con caras definidas, presentando un proceso de sinterizado. Se distingue un poro esférico al centro de un grano y uniones entre granos a través de sus caras.

Esta técnica nos permite evaluar la influencia de la atmósfera en la síntesis de YMnO_3 obtenido a partir de los mismos reactivos, con estos resultados podemos comprobar que aunque por un análisis de difracción de rayos X los productos muestran gran similitud en cuanto a pureza y cristalización, la distribución y tamaño de grano son diferentes. Por lo que de acuerdo al uso práctico que se le dará, se podrán elegir ciertas condiciones de síntesis. Se deseamos un material para depositarlo en película fina, se elegirá una atmósfera de nitrógeno u oxígeno por presentar mayor uniformidad en tamaño y distribución de los cristales, con lo que obtendremos una película uniforme en su superficie y en consecuencia en sus propiedades.

3.6.2. Análisis Cuantitativo

Considerando los pesos moleculares para cada uno de los siguientes elementos:

ELEMENTO	P.M
Y	88.905
Mn	54.938
O	15.999
Li	6.939

Tabla 3.5. Pesos moleculares de los elementos presentes en $Y_{1-x}Li_xMnO_3$.

Se calculó el porcentaje en peso (p/p) para cada uno de estos en $YMnO_3$ e $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$.

Los resultados se muestran en las tablas 3.6 y 3.7.

ELEMENTO	p/p
Y	46.336
Mn	28.647
O	25.015

Tabla 3.6. Relación p/p para Y, Mn y O en $YMnO_3$.

ELEMENTO	p/p
Y	43.570
Mn	29.915
O	26.131
Li	0.377

Tabla 3.7. Relación p/p para Y, Mn, Li y O en $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$.

Del análisis por Microscopia electrónica se obtuvieron los siguientes resultados que se presentan en la tabla siguiente para la composición p/p para cada elemento presente en $YMnO_3$ en sus diferentes condiciones de síntesis.

	Y(p/p)	Mn(p/p)	O(p/p)
$YMnO_3$ /aire	45.90	29.93	24.17
$YMnO_3$ /MO	44.22	30.70	25.06
$YMnO_3$ /N ₂	46.02	30.09	23.89
$YMnO_3$ /O ₂	45.86	28.17	25.97
promedio	45.5	29.72	24.77

Tabla3.8. Relación p/p de Y, Mn,O en $YMnO_3$ a las diferentes condiciones de síntesis.

Por esta técnica no es posible cuantificar el litio presente en la muestra, pero si permite analizar las diferencia en composición del resto de los elementos al introducir litio comparado con $YMnO_3$ obtenido a las mismas condiciones de síntesis.

Se cuantificó la proporción de litio, manganeso e ytrio en $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$, los resultados se muestran en la siguiente tabla.

	Y(p/p)	Mn (p/p)	O(p/p)
$Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$	42.32	33.21	24.47

Tabla 3.9. Relación p/p para Y, Mn y O en $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$

En $YMnO_3$ obtenido a diferentes condiciones sintéticas, el valor promedio de la proporción de ytrio es menor al valor calculado, con un porcentaje de error de 1.8. El valor promedio del manganeso es mayor con 3.7% de error y la cantidad de oxígeno es menor en todos los casos, excepto en atmósfera de oxígeno. En cuanto al oxígeno, estos resultados coinciden con un informe publicado anteriormente (Taroh, 1997), en el cual por un análisis por termogravimetría, se reporta un 24.76 % de oxígeno en $YMnO_3$.

En $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$ la cantidad de ytrio cuantificado es menor al valor calculado y al medido en $YMnO_3$. De acuerdo con la fórmula general, $Y_{1-x}Li_xMnO_3$, en la misma proporción que se introduzca litio en la muestra se tendrá un decremento en la cantidad de ytrio. La cantidad de oxígeno es menor comparado el valor calculado en $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$, así como con el valor promedio en la muestra sin dopante, $YMnO_3$.

Estos resultados evidencian la deficiencia de oxígeno en la muestra y una disminución de la cantidad de ytrio al dopar la muestra con litio, con lo que es posible proponer un mecanismo de formación de solución sólida a través de la sustitución de litio en los sitios de ytrio con creación de vacancias aniónicas.

Esta propuesta se sustenta a la vez en el estudio de la ley de Vegard, discutido en párrafos anteriores, donde se observa que los parámetros y el volumen de la celda disminuyen al aumentar la composición de litio en la muestra. Esto es congruente con la sustitución de un átomo de ytrio, con un radio iónico de 96 pm, por un litio de menor tamaño de radio iónico 59 pm.

El mecanismo propuesto de formación de solución sólida para $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ se describe como:



CONCLUSIONES

Se obtuvo YMnO_3 en fase pura a 1200°C a partir de MnCO_3 e Y_2O_3 por el método cerámico: en atmósfera de aire, N_2 y O_2 , así como por irradiación de microondas a 868 W.

Se introdujo litio como dopante en la red de YMnO_3 para formar $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$, $0 \leq x \leq 0.9$, adicionando Li_2CO_3 como fuente de litio, el proceso de síntesis se realizó en atmósfera de aire a 1200°C por 18 horas.

La caracterización cristaloquímica de los productos de síntesis se realizó por difracción de rayos X de polvos.

Se encontró una solución sólida de $\text{Y}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_3$ para $0 \leq x \leq 0.18$, sintetizada en atmósfera de aire a 1200°C , utilizando MnCO_3 , Y_2O_3 y Li_2CO_3 como reactivos. Esta solución sólida fue caracterizada por difracción de rayos X y medidas de densidad por el método picnométrico. El estudio de la ley de Vegard mostró que tanto los parámetros como el volumen de celda disminuyen al aumentar la composición de litio en la muestra. Este comportamiento se observó también en el valor de densidad para las composiciones en las que se realizó la medición.

Por espectroscopia infrarroja, en la región del medio y lejano, se logró comprobar la presencia de litio en la red de YMnO_3 , así como la formación de esta manganita.

Por medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente, se calculó el momento magnético de cada muestra, el cual corresponde a un Mn^{3+} de bajo espín. De estos

resultados se hizo evidente un decremento en la magnetización de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ a una mayor composición de litio.

Se analizó la microestructura y composición de $YMnO_3$ a sus diferentes condiciones de síntesis, además de $Y_{0.9}Li_{0.1}MnO_3$, por microscopía electrónica de barrido. Este método nos permitió estimar el tamaño de grano de $Y_{1-x}Li_xMnO_3$, $x=0,0.1$, en un intervalo de $1-6\mu m$ dependiendo de sus condiciones sintéticas. El análisis de la composición de esta manganita de litio e ytrio mostró una deficiencia de oxígeno y un decremento en la cantidad de ytrio al adicionar el litio como dopante, por lo que su fórmula general puede quedar expresada como: $Y_{1-x}Li_xMnO_{3-\delta}$.

Para una mejor conclusión de este trabajo de investigación y como una continuación del mismo, nos hemos propuesto la realización de mediciones para $Y_{1-x}Li_xMnO_3$ de propiedades tales como:

a) Susceptibilidad magnética a bajas temperaturas a fin de verificar su ordenamiento magnético y caracterizarlo de acuerdo a este comportamiento, b) Magnetorresistencia colosal, motivo de la realización de este trabajo, ya que se comprobó que el volumen de celda disminuye y por ende las distancias Mn-O-Mn, por lo se espera que se favorezca este comportamiento magnetoelectrico. Y c) Resistencia eléctrica a temperatura ambiente, sin aplicar un campo magnético externo, con equipos de mayor alcance, ya que se realizó una medida en la que registró un valor de resistencia eléctrica superior a $100M\Omega$, por lo que se sospecha pueda ser un material aislante.

BIBLIOGRAFÍA

- Boudias C., Monceau D., "CaRIne Crystallography 3.1", 1998.
- Castellanos R. María A. Cuadernos de Posgrado, 29. Fac. de Química. UNAM. (1990) 21-43.
- Earnshaw A. Introduction to Magnetochemistry. London . 1968.
- Fujimura N., Ishida T., Yoshimura T., Ito T. Applied Physics Letters. 69, 7 (1996) . 1011.
- Greenwood N.N, Earnshaw A. Chemistry of the elements. U.K. 1984.
- Huang Z.J., Cao Y., Sun Y., Xue Y., Chu C.W. Physical Review B. 56. 5 (1997). 2623.
- Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L. Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad. Cuarta Edición. México 1997.
- Iliev M., Lee H.G., Popov N.N., Abrashev M.V., Maamesh R., Chen L. Physics Review B. 56 (1997), 2488.
- Kim S.H., Lee S.H., Kim T.H., Zyung T., Jeong Y.H. Crystal Research Technology. 35,1 (2000), 19-27.
- Merck Index. 12^a edition. 1996.
- Powder Diffraction File (PDF). Alphabetical Indexes and Hanawalt Search Manual. Inorganic Phases. Sets 1-49. International Centre for Diffraction Data. 1999.
- Rao C.N., Rao G.V., Wanklyn R.M. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 32 (1971). 345.
- Sergey G. Molecular Magnetochemistry. 1968.
- Shannon R.D. Acta crystallography. A 32 (1976), 751.

- Taroh A., Tatsue O., Hideki N., Naoki K. *Journal of Alloys and Compounds*.252, (1997), 67-70.
- Wang X., Dung J., *Journal of Molecular Structure*. 596,1 (2001), 145-149.
- Wang X.L., Kennedy S.J., Liu H.K. *Journal of Applied Physics*. 83, 11 (1998). 7177.
- West A.R. *Basic Solid State Chemistry*. U.K.1999.
- West A.R., *Solid State Chemistry and Its applications*. U.K. 1984.
- West A.R: *Journal of Materials Chemistry*. 3,5 (1993), 433-440.
- Yacaman M., Reyes J. *Microscopia Electrónica: Una visión del microcosmos*. México. 1998.
- Ya-Fei L.,Xing-Qin L., Guang-Yac M., *Materials Letters*.48 (2001), 176-183.
- Yakel H.L., Koehler W. *Acta crystallography*. 16 (1993),957.