

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición (*)

por Ana Gabriela Leyva

Director del Trabajo

Dr. Pablo Levy

Codirector del Trabajo: Dr. Daniel Vega

(*) Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Física

República Argentina

2007

Resumen

En este trabajo se discute la síntesis de óxidos mixtos mediante la descomposición de soluciones por irradiación con microondas y se presenta la aplicación de un nuevo método de síntesis para la obtención de estructuras formadas por nanopartículas de óxidos.

El objetivo es la obtención de compuestos de interés tecnológico pulverulentos, aquí se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de polvos de óxidos mixtos de manganeso con estructura tipo perovskita. En estos materiales se observan propiedades eléctricas y magnéticas peculiares como la magnetorresistencia colosal y efectos de memoria no volátil que están fuertemente correlacionados con su estructura cristalina. Se obtuvieron las siguientes fases tipo perovskita, con composición nominal: $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, $\text{Y}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{MnO}_3$ y YMnO_3 .

Los polvos se caracterizan por difracción de rayos X para determinar su pureza y determinar los parámetros de celda cristalina usando un método de refinamiento estructural. Para el compuesto $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ se comparan los resultados de las composiciones $x = 0.1$ y $x = 0.3$ sintetizados por otra vía. En el compuesto con $x = 0.3$ se estudia el crecimiento cristalino debido a tratamientos térmicos.

Se presenta un método de síntesis de nanoestructuras por llenado de un molde polimérico con soluciones nítricas de composición estequiométrica y posterior tratamiento de irradiación con microondas y calcinación en horno por convección. Se sintetizan nanoestructuras de óxidos mixtos con estructura perovskita tubulares o sólidas con diámetros entre 800 y 50 nm y tamaño de partículas entre 7 y 40 nm. Se caracterizan mediante técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, microscopía de fuerza atómica y mediciones de magnetización.

Se muestran las nanoestructuras obtenidas para las siguientes composiciones: $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, LaMnO_3 , también se muestran nanoestructuras de los óxidos simples TiO_2 , SnO_2 . Los materiales se sintetizan prestando principal atención en obtener la morfología, composición y estructura cristalina que mejor se adapte al potencial uso.

Las nanoestructuras del compuesto $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$ presentan un aumento del campo coercitivo en función de descenso de la temperatura mayor que el observado para el material no estructurado.

Finalmente se discute la síntesis de nanoestructuras fijadas sobre sustratos cerámicos, la aplicación de nanoestructuras de perovskitas de cobalto como cátodos de celdas de combustibles de óxidos sólidos (SOFCs) y la síntesis de nanotubos de SnO_2 sobre una superficie de silicio nitrurado, posible aplicación como material sensor de narices electrónicas.

Abstract

The aim of this work is the synthesis of mixed oxides with perovskite like crystal structure through microwave irradiation of nitric solutions and the synthesis of nanostructures using a new method of synthesis.

Mixed manganese perovskite like oxides present interesting properties, as magnetoresistance and non volatile memory. These properties depend on the chemical composition and crystalline structure. $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, $\text{Y}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{MnO}_3$ and YMnO_3 have been synthesized and characterized using X ray diffraction technique to obtain the crystalline cell parameters. The obtained values are in agreement with those measured in samples obtained by different methods. The crystalline enhancement with thermal treatments is studied for $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, $x=0.3$ sample.

A new method to synthesize nanostructures is introduced. Hollow and solid nanostructures of mixed oxides have been obtained using a porous polycarbonate template filled with a nitric solution of the cations, microwave irradiation and a final thermal treatment. The manganese perovskite nanostructures have been synthesized with diameter between 50 and 800 nm and particle sizes of 15 to 40 nm depending on the chemical composition and the pore size of the template. The structures have been characterized using X ray powder diffraction, scanning and transmission electron microscopy, atomic force microscopy and magnetic measurements. $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, LaMnO_3 perovskite like nanostructures and single oxides nanostructures of TiO_2 and SnO_2 are presented.

$\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$ nanostructures show higher coercive field than unconfined or sintered powders.

Finally the sintering of these nanostructures on ceramic surfaces is discussed. The application of cobalt perovskite nanostructures used as cathodic material for solid oxide fuel cells (SOFCs) as well as SnO_2 nanotubes grown on top of silicon nitride surface with potential application as sensors are being described.

Indice

Introducción	1
1 Conceptos generales	5
1.1 Descripción de la estructura perovskita	6
1.2 Propiedades físicas	9
1.2.1 Interacciones magnéticas	9
1.2.2 Estructura electrónica y Efecto Jahn –Teller	12
1.2.3 Orden de carga	13
1.2.4 Separación de fases	15
1.2.5 Magnetorresistencia colosal	16
1.3 Métodos de caracterización	19
1.3.1 Difracción de rayos X	19
1.3.2 Análisis termogravimétrico	31
1.3.3 Microscopia electrónica de barrido y microanálisis dispersivo en energía	33
1.3.4 Microscopia electrónica de transmisión	36
1.3.5 Microscopia de fuerza atómica	37
1.3.6 Caracterización magnética	39
1.4 Referencias	42
2 Síntesis de óxidos mixtos de manganeso por desnitración mediante irradiación de microondas	43
2.1 Fundamentos de la síntesis	46
2.2 Descripción del equipo utilizado	57
2.3 Caracterización de reactivos	59
2.4 Antecedentes de los compuestos estudiados	67
2.5 Obtención de óxidos mixtos	72
2.6 Estudio del crecimiento cristalino en polvo de $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$	84
2.7 Conclusiones	86

2.8 Referencias	88
3 Síntesis de nanoestructuras	91
3.1 Antecedentes	91
3.2 Metodología de obtención	101
3.3 Nanoestructuras de $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$	105
3.4 Nanoestructuras de $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	132
3.5 Nanoestructuras de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	142
3.6 Nanoestructuras de LaMnO_3	147
3.7 Nanoestructuras de TiO_2	150
3.8 Nanoestructuras de SnO_2	155
3.9 Conclusiones	157
3.10 Referencias	159
4 Aplicaciones de nanoestructuras	161
4.1 Nanoestructuras de óxidos mixtos sinterizadas sobre sustratos cerámicos	161
4.2 Nanoestructuras de SnO_2 sobre silicio nitrurado	164
5 Conclusiones generales	167
6 Publicaciones	169

Introducción

La nanotecnología es un tema de actualidad que involucra a varias ramas de la ciencia por lo que se hace difícil definirla. Podría decirse que es el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales y el conocimiento de las relaciones entre las propiedades o fenómenos físicos y las dimensiones del material. Se refiere a materiales o estructuras en escala nanométrica, entre décimas y centenas de nanómetros ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$).

Es un nuevo campo o dominio científico debido a que los materiales o estructuras en escala nanométrica poseen propiedades físicas distintas del material micrométrico o exhiben nuevos fenómenos físicos.

A través de la nanotecnología se imagina la posibilidad de acceder a nanoestructuras de fases metaestables con propiedades tales como superconductividad o magnetismo, o de crear instrumentos miniaturizados, como sensores biológicos que nos alerten de enfermedades en estadios tempranos, nanorobots que puedan reparar un daño interno y remover toxinas de nuestro organismo, o llevar a escala nanométrica sensores de toxinas en el ambiente.

En todo caso la síntesis y procesamiento de nanomateriales es el punto esencial para el desarrollo de la nanotecnología. El estudio de nuevas propiedades físicas y aplicaciones de nanomateriales sólo es posible cuando estos materiales son sintetizados en las dimensiones, morfología, microestructura, cristalinidad y composición química deseadas.

Los materiales en dimensiones micrométricas generalmente exhiben las mismas propiedades determinadas en tamaños mayores pero no es así cuando las dimensiones son nanométricas. Por ejemplo, los cristales en escala nanométrica tienen puntos de

fusión varios órdenes menor (hasta 1000°C de diferencia) y constantes de red cristalográfica reducidas en comparación con el material micrométrico debido a que el número de átomos o iones superficiales es proporcionalmente grande y la energía superficial juega un rol importante en la estabilidad térmica.

Esta tesis pretende aportar al estudio de óxidos simples y complejos aplicables a la nanotecnología. El objetivo de esta tesis es el estudio de materiales con propiedades de interés tecnológico (magnetorresistencia, catálisis, etc.) sintetizados en partículas y estructuras de tamaño nanométrico.

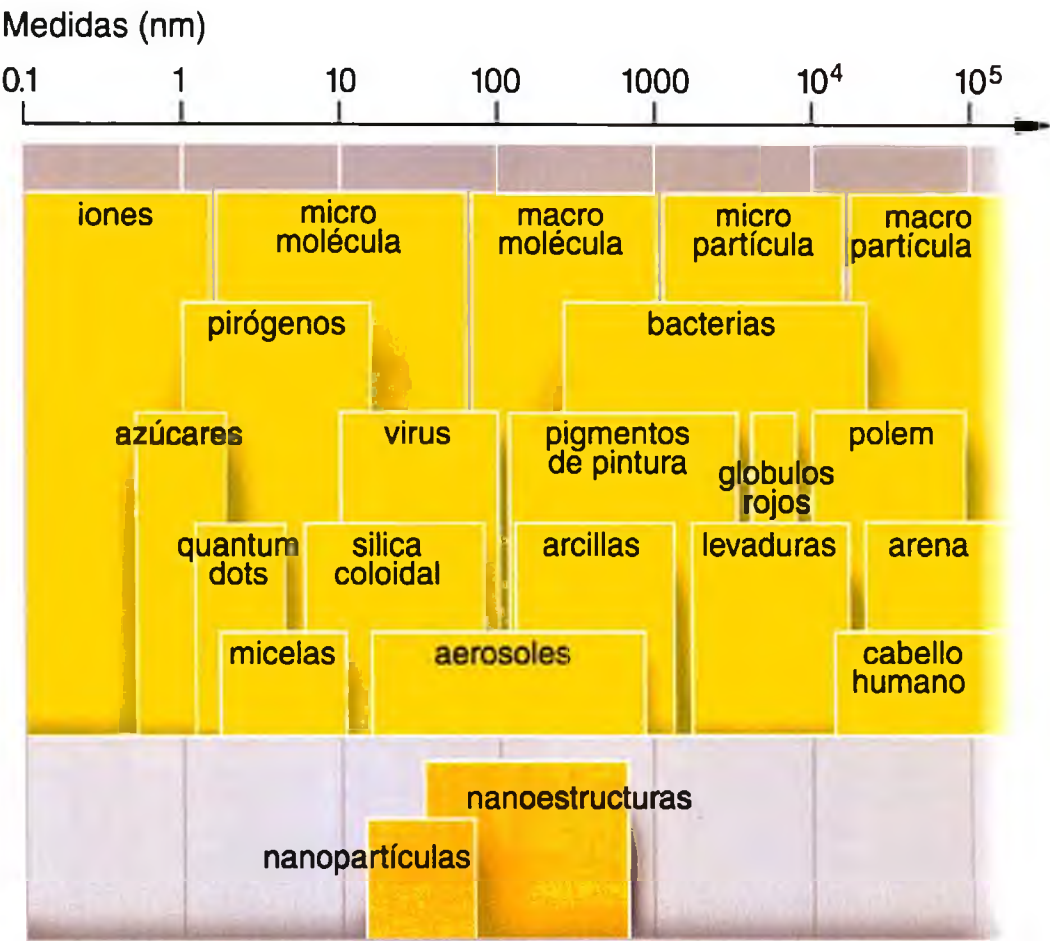
Es bien conocido el comportamiento magnetorresistente de ciertos óxidos mixtos de manganeso con estructura de perovskita, en los que la aplicación de un campo magnético redundaría en el aumento de su conductividad. Debido a esta propiedad se los considera como posibles componentes de sistemas para el almacenamiento magnético de información. Asimismo, algunos de estos óxidos complejos son buenos candidatos para ser usados como cátodos de celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)

En este trabajo se presenta una nueva forma de síntesis y la caracterización de algunos de estos compuestos en forma de polvos con tamaño de partícula de decenas de nanómetros obtenidos mediante el empleo de radiación de microondas para descomponer soluciones nítricas (capítulo 2).

En el capítulo 3 se aborda la síntesis y caracterización de nanoestructuras formadas por partículas nanométricas de estos compuestos, obtenidas mediante un método original ideado para evitar contaminantes en el producto final. Se aplica el método de nanoestructuración también a óxidos simples de interés tecnológico como el óxido de titanio (fotocatalizador) y el óxido de estaño (sensor de gases tóxicos).

En el capítulo 4 se detallan algunas aplicaciones posibles de estas nanoestructuras. Algunos óxidos mixtos tipo perovskita de Mn y de Co pueden ser utilizados como material catódico de celdas de combustibles de óxidos sólidos. Se muestran, además, los primeros resultados de nanoestructuras de óxido de estaño sinterizado sobre silicio nitrurado, de posible aplicación en narices electrónicas.

Esta escala de tamaños está bastante alejada de nuestra percepción sensorial. Para tener algún marco de referencia en la siguiente figura se muestra la relación de tamaños de sistemas o materiales conocidos y las dimensiones de los materiales objeto de esta tesis.



Conceptos generales

1. Conceptos generales

El desarrollo tecnológico ha impulsado nuevos desafíos como obtener materiales que presenten nuevas prestaciones debido a sus peculiares características o que permitan la miniaturización de los sistemas existentes, como memorias de tamaño cada vez más reducido para el almacenamiento y procesamiento de gran cantidad de datos. En ese sentido los óxidos mixtos de manganeso con estructura perovskita han suscitado gran interés.

Los óxidos metálicos mixtos con estructura perovskita han sido estudiados desde hace más de 50 años. Esta estructura ofrece un amplio grado de flexibilidad química lo que permite encontrar variadas composiciones químicas con esta estructura cristalina

En las últimas décadas se ha puesto énfasis en el estudio de los óxidos mixtos de manganeso con esa estructura, genéricamente llamados manganitas, debido a que sus propiedades magnéticas y eléctricas resultan atractivas desde el punto de vista tecnológico.

En estos compuestos se han descubierto nuevos fenómenos como el de magnetorresistencia colosal, entendida como la disminución de la resistencia eléctrica por aplicación de un campo magnético, y la aparición de memoria magnética no volátil en sistemas que muestran coexistencia de fases submicrónicas con ordenamiento ferromagnético (conductoras) con zonas que presentan orden de carga (aislantes).

El esfuerzo por entender el origen de estos fenómenos ha dado lugar a un gran número de publicaciones referidas a perovskitas con distinta composición química en las que es posible encontrar algún catión con valencia mixta (Mn, Co, Fe, etc.), en ellas existe una gran correlación entre las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas, además, entre las variables a considerar también debe tenerse en cuenta el tamaño de las partículas.

En este capítulo se detallan la estructura y propiedades de estos compuestos y se describen las técnicas de caracterización utilizadas en su estudio.

1.1 Descripción de la estructura tipo perovskita

La estructura perovskita describe la organización cristalina de ciertos óxidos mixtos con fórmula general ABO_3 (Galasso F.). Este ordenamiento se caracteriza por una celda unidad cúbica en la que los cationes de distinto tamaño ocupan distintos sitios. Se la puede describir situando al catión de mayor tamaño en el centro del cubo, el catión más pequeño en los vértices y los oxígenos en la mitad de las aristas. En esta configuración los cationes pequeños adoptan una coordinación octaédrica con los oxígenos vecinos y el ión central una coordinación dodecaédrica con los mismos. Si visualizamos los octaedros correspondientes al entorno del ión más pequeño podemos ver que estos están vinculados entre sí ya que comparten los oxígenos de los vértices (Fig. 1).

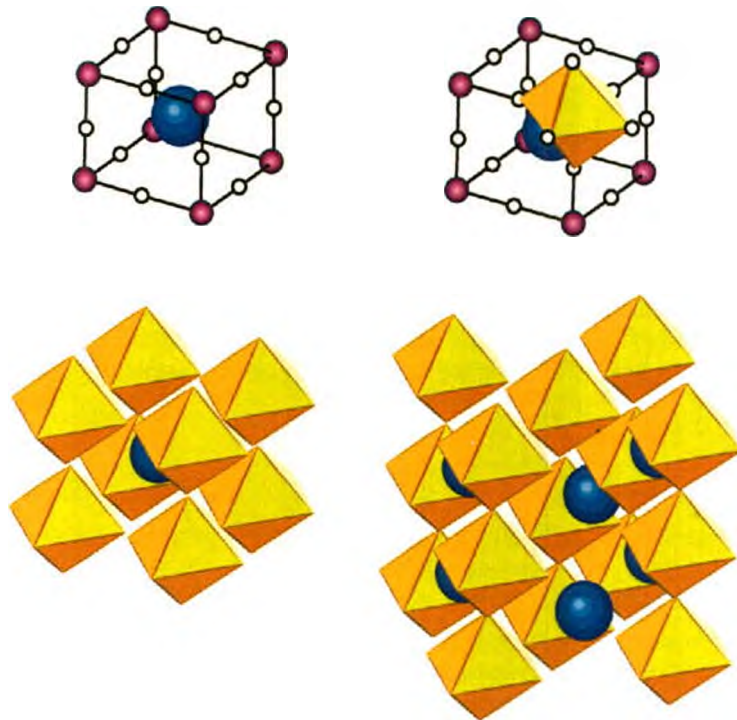


Figura 1-1: Estructura tipo perovskita ideal

Estas estructuras pueden presentar distorsiones en su estructura cristalina debido a factores como:

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

En el caso de la perovskita cúbica existirá empaquetamiento compacto perfecto si se cumple la relación trigonométrica:

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

donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos correspondientes a los iones A, B y O^{2-} . En los casos en que esta relación no se cumple aún puede que sea estable la estructura perovskita, pero probablemente dejará de ser cúbica. Goldschmidt definió el término “factor de tolerancia, t ” que expresa la diferencia de la relación de los radios respecto a los correspondientes para la estructura cúbica, este parámetro da una medida de la desviación de la estructura ideal.

$$t = (r_A + r_O) / [\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)]$$

Cuando $t = 1$ se tendrá una estructura cúbica. Si r_A decrece la celda tenderá a una estructura romboédrica ($0.96 < t < 1$), cuando $t < 0.96$ la estructura tenderá a una ortorrómbica, en ella el ángulo B-O-B (θ) se desviará de 180° y dará origen a que los octaedros BO_6 se inclinen y roten (Tokura Y. y colaboradores.). La estabilidad de la estructura perovskita está comprendida en el intervalo $0.78 < t < 1.05$.

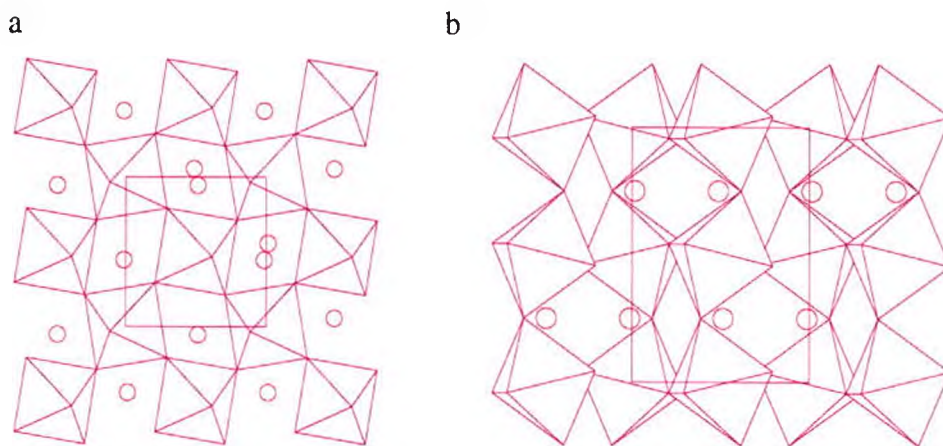
En las perovskitas de manganeso otro de los posibles orígenes en la distorsión de la celda es la deformación del octaédro MnO_6 debido al efecto Jahn-Teller que es inherente al alto spin ($S=2$) del Mn^{3+} .

En estos compuestos es bastante frecuente la persistencia de su estructura cristalina a pesar de que existan vacancias en la ocupación de alguno de sus sitios. Es muy frecuente la existencia de vacancias de oxígeno, como por ejemplo en el compuesto $\text{CaFeO}_{2.5}$ (Berastegui P. y colaboradores) donde algunos de los Fe están coordinados octaédricamente y otros tetraédricamente. En las manganitas suelen observarse diferencias en las propiedades físicas para muestras de una misma composición sintetizadas por distinto método. Estas variaciones pueden deberse a la distinta presión parcial de oxígeno en las distintas condiciones térmicas de los tratamientos, por ejemplo una muestra de $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ sintetizada en aire (atmósfera oxidante) es ferromagnética y cambiando la atmósfera a nitrógeno (atmósfera inerte) resulta antiferromagnética. Los defectos asociados a exceso de oxígeno crean vacancias catiónicas en los sitios A B de la estructura (Roosmalen J.A.M. y colaboradores.)

Entre las perovskitas existen las de fórmula $\text{AA}'\text{BO}_3$, en las que un dado sitio puede ser ocupado indistintamente por dos elementos, por ejemplo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. En este caso el estado de oxidación del manganeso varía como $3 + x$. Esto significa la desaparición de un electrón e_g en una proporción x por sitio de Mn.

Cuando un sitio puede ser ocupado por más de un elemento, la ocupación puede ser al azar (desordenada) o puede ser ordenada, cuando se alternan periódicamente en el sitio. Galasso F.S., Katz L. y colaboradores llegaron a la conclusión de que cuando mayor sea la diferencia de radio iónico y de estado de oxidación de los elementos más probable será que se organicen ordenadamente en la estructura. La existencia de orden o desorden iónico conduce a materiales con distintas propiedades físicas.

En el caso de la perovskita $(\text{Y,Ca})\text{MnO}_3$ la diferencia de radio iónico entre Y ($r = 0.102 \text{ nm}$) y Ca ($r = 0.134 \text{ nm}$) es de 0.032 nm (Shannon R.D.) lo que introduce importantes distorsiones en la estructura. En la figura 1.2a se observa una vista del plano ab, donde se manifiesta la rotación de los octaedros, y en la figura 1.2b se muestra el plano ac donde se observa la inclinación de los mismos.



Estos materiales suelen sufrir transiciones estructurales en función de la temperatura, este cambio estructural se ve reflejado en la modificación de las propiedades físicas. Por ejemplo, la perovskita BaTiO_3 presenta a temperaturas mayores que la temperatura de Curie (120°C) una estructura cúbica, y a medida que disminuye la temperatura se transforma en tetragonal, ortorrómbica y finalmente romboédrica a temperaturas menores que -190°C .

Se puede concluir que la estructura cristalina tipo perovskita puede ser distorsionada a conveniencia mediante la elección de los elementos que la constituyen, la variación de temperatura o de presión.

1.2 Propiedades físicas

1.2.1 Interacciones magnéticas

Interacción de doble intercambio

Desde hace más de medio siglo se conoce la correlación entre ferromagnetismo y conductividad eléctrica en las manganitas, en las que están presentes Mn(III) y Mn(IV) , la explicación cualitativa de este fenómeno fue dada por Zener y es llamado *doble intercambio*.

El proceso de doble intercambio es la transferencia de un electrón del Mn(III) hacia el Mn(IV) mediante un intermediario, el O^{2-} . Esto es posible cuando los espines de ambos Mn se alinean ferromagnéticamente, dando lugar a un estado ferromagnético y conductor (metálico), como se esquematiza en la figura 1-3. La magnitud de este intercambio depende del ángulo relativo entre espines vecinos.

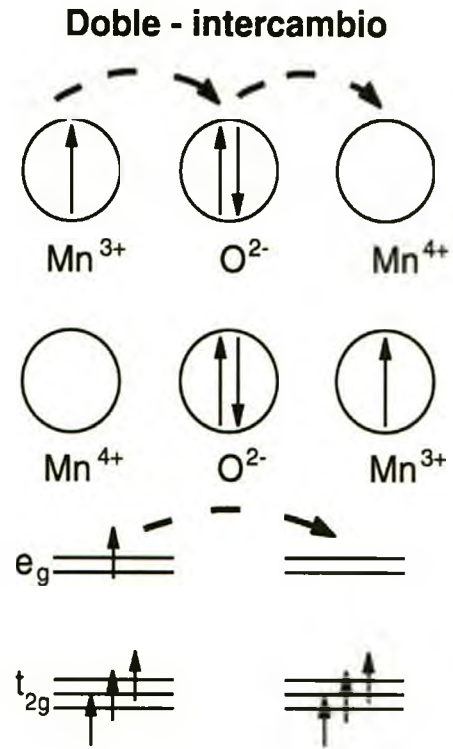
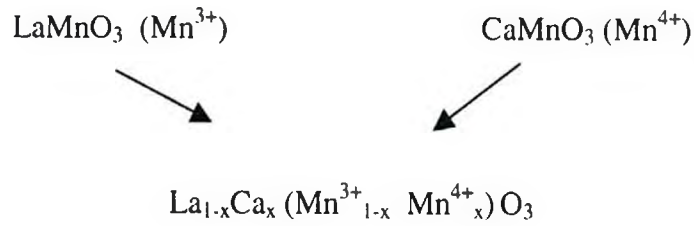


Figura 1-3: Esquema de las configuraciones electrónicas y el doble intercambio

Dado que el proceso de doble intercambio requiere de la coexistencia de los dos estados de oxidación del Mn, no todas las perovskitas van a ser conductoras a través de este mecanismo, por ejemplo el compuesto $LaMnO_{3.00}$ será aislante lo mismo que el $CaMnO_{3.00}$. Sin embargo si existe una sustitución parcial de la tierra rara por el metal alcalinoterreo, como el presentado en el siguiente esquema, aparecerán necesariamente los dos estados de oxidación del Mn.



La consecuencia de esta solución sólida es la aparición de un diagrama de fases muy rico en función de la temperatura y del porcentaje de sustitución, en el que aparecen fases ferromagnéticas metálicas (FM, zona celeste del diagrama), fases antiferromagnéticas (AFM, zona amarilla), antiferromagnética con spin cantedo (AFM cantedo, zonas ocre), con orden de carga (CO, zonas verde), ferromagnéticas aislantes (FMI, zona lila).

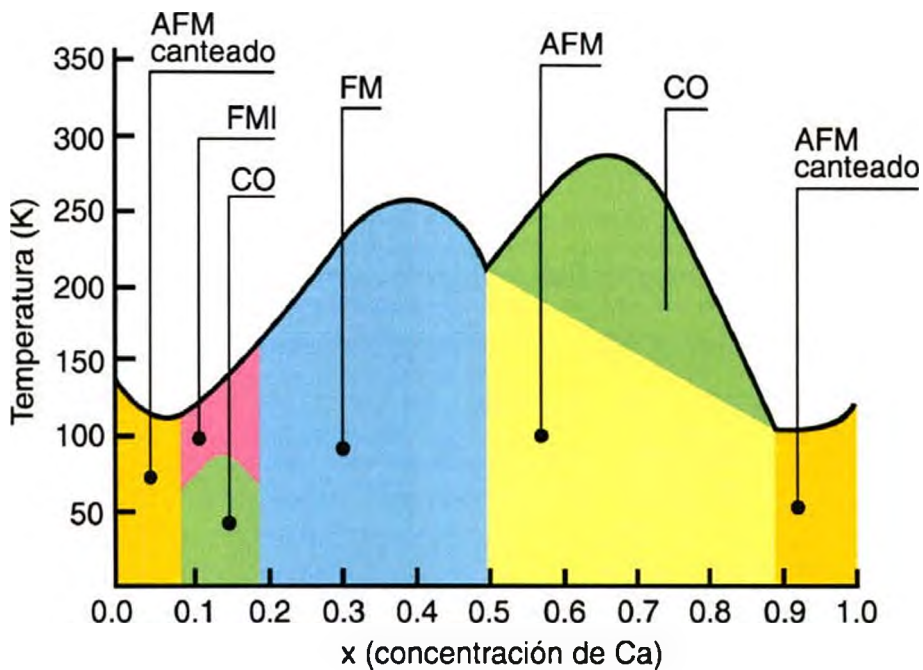


Figura 1-4: Esquema del diagrama de fases del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ antiferromagnético cantedo (AFM cantedo), antiferromagnético aislante (AFMI), ferromagnético aislante (FMI), orden de carga (CO), antiferromagnético (FM) (Cheong y Hwang)

1.2.2 Estructura electrónica y efecto Jahn-Teller

La forma tradicional de considerar la configuración electrónica de los metales de transición del tercer período ($3d^x$) en compuestos iónicos, es imaginar configuraciones de los electrones $3d$ bien establecidas con un número entero de electrones localizados por orbital. Sin embargo, la transferencia y la mezcla de orbitales serían más representativas y deberían tratarse como un modelo de bandas. Las propiedades de los óxidos de estos metales de transición dependen de múltiples interacciones, en particular aparece una fuerte repulsión coulombiana entre los O^{2-} y los orbitales $3d$ que se denomina efecto de *Campo Cristalino*.

Los cinco orbitales d degenerados, se diferencian energéticamente por el efecto de *campo cristalino octaédrico* separándose en dos grupos: tres orbitales tipo t_{2g} de menor energía ya que sus lóbulos apuntan hacia los intersticios entre oxígenos vecinos y dos orbitales del tipo e_g que apuntan sus orbitales en la dirección de la coordinación octaédrica.

Esta separación de orbitales da lugar a un Mn rodeado por seis oxígenos en una estructura octaédrica regular. Sin embargo en el caso del Mn (III) existe un fuerte acoplamiento del electrón en el orbital e_g con la red, por lo tanto aparece un nuevo esquema de energía de los orbitales que da lugar a un octaedro distorsionado, a este fenómeno se lo llama *efecto Jahn-Teller*. Esta distorsión permite minimizar la energía del conjunto como se puede observar en el esquema de la figura 1-5 (Tokura Y, Y, Tomioka)

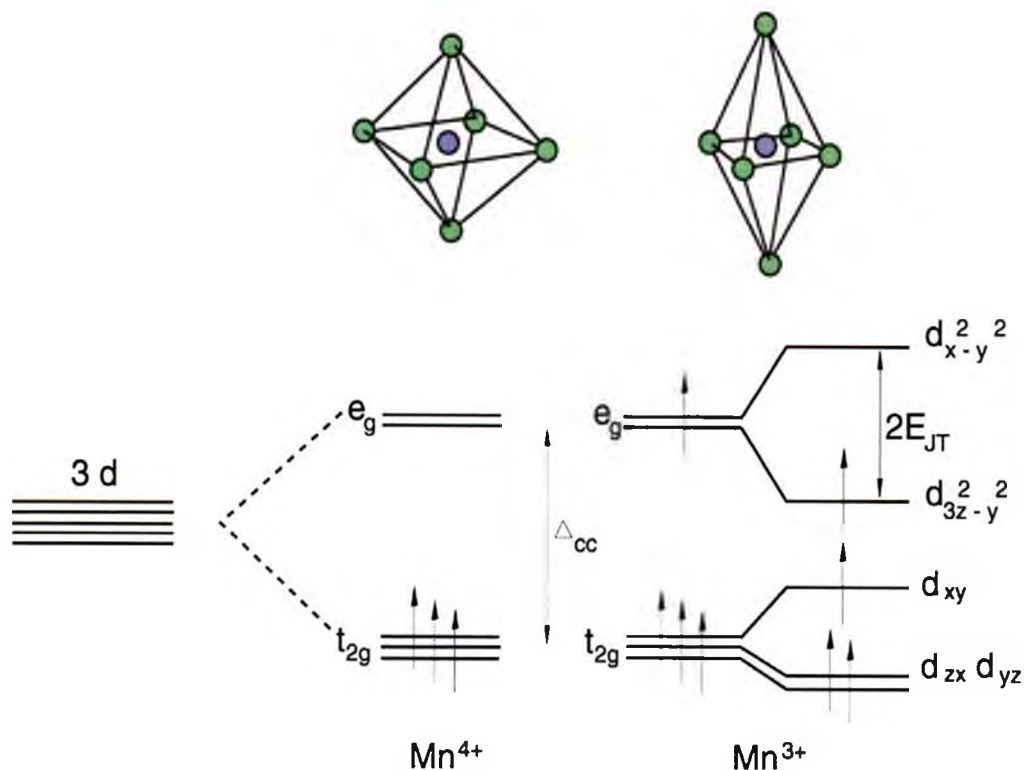


Figura 1-5: Esquema de la configuración electrónica en un campo octaédrico de $Mn(III)$ y $Mn(IV)$

1.2.3 Orden de carga

El orden de carga (CO) se establece cuando los electrones se localizan debido a que iones con distinta carga ocupan sitios específicos y ordenados en la celda cristalina, en las manganitas aparece CO cuando los Mn (III) y (IV) se disponen en una red periódica.

El efecto Jahn - Teller del Mn (III) y la diferencia de radio iónico de los iones que ocupan el sitio A de la perovskita favorecen la aparición de este orden, generalmente se da para composiciones $(A_{0.5} A'_{0.5})$ o $(A_{2/3} A'_{1/3})$. En algunos casos al orden catiónico se le suma la aparición de orden orbital.

Este orden de carga ha sido observado por técnicas estructurales en varias perovskitas antiferromagnéticas (AFM) con estructura magnética de tipo CE como $Ln_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ con $Ln = La, Nd, Pr, Sm$. En la estructura magnética de tipo CE

existen cadenas ferromagnéticas (FM) de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ que están acopladas AFM con las cadenas vecinas. En estos óxidos con CO se observa una dimensión doble de uno de los parámetros de celda, a , cuando se enfría el material por debajo de T_C . Este comportamiento obedece al orden 1:1 de las especies Mn^{3+} y Mn^{4+} . En el sistema $\text{Sm}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ para $0.4 \leq x \leq 0.75$ se observó por microscopía electrónica de alta resolución la alternancia de bandas que denotan el orden catiónico para $x=3/4$, $2/3$ y $1/2$ a 92K, temperatura por debajo de T_C (Raveau B. y colaboradores).

En la figura 1-6 se representan los casos de orden de carga y orden orbital para el caso $(\text{A}_{0.5}\text{A}'_{0.5})$ (Tokura Y., Y.Tomioka).

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

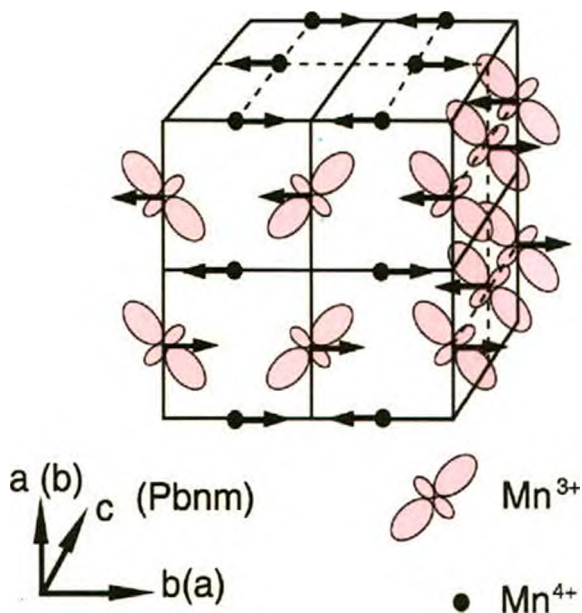


Figura 1-6: Orden de espines, carga y orbital para una estructura de tipo CE observada en la mayoría de las manganitas $x=1/2$. Se observa el orden del orbital e_g de los Mn^{3+}

1.2.4 Separación de fases

Existen sistemas en los que la diferencia energética entre distintas configuraciones es despreciable por lo que es frecuente que en ciertas condiciones aparezca una coexistencia intrínseca de fases con distintas propiedades físicas.

En perovskitas de manganeso pueden coexistir una fase ferromagnética metálica (FMM) con una fase aislante antiferromagnética (AFMI). Esta coexistencia de regiones con diferente concentración de portadores dentro del mismo cristal da lugar a fenómenos interesantes como la magnetorresistencia colosal (CMR). Esta separación de fases (PS) originada a partir de la coexistencia de las mismas ha sido observada como transiciones estructurales en muchos de estos óxidos (Raveau B. y colaboradores), por medidas de transporte eléctrico y magnetización (Uehara y colaboradores), por medidas de resonancia magnética nuclear (Dho y colaboradores) y de difracción de neutrones (Huang Q y colaboradores).

La diferencia de energía entre los estados FMM y AFMI, determinada por mediciones magnéticas y de relajación temporal es pequeña (Roy M. y col.).

En el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, cuyo diagrama de fases se esquematiza en la figura 1.4, se puede observar que la fase FM es estable para $x < 0.5$ y que para $x > 0.5$ lo es una AFM. La concentración $x = 0.5$ es la frontera entre ambos estados por lo tanto es posible esperar para esta composición la coexistencia de fases dando un estado de separación de fases (PS). Huang Q. y col. encontraron PS en este compuesto para $x = 0.47, 0.50, 0.53$. También cuando se introducen sustituyentes en el sitio B de la estructura es posible la aparición de PS como en el caso del compuesto $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (Mahendiran y col) y en $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (Kimura y col.).

Mediante estudios de magnetización, transporte y microscopía electrónica Uehara y col. encontraron evidencias de PS en el compuesto $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$. Este compuesto en particular y los de la serie $\text{La}_{(0.625-x)}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ han sido sintetizados por distintas vías de síntesis y ha sido estudiado su comportamiento eléctrico y magnético, lo que ha dado origen a varias publicaciones (Levy P. y colaboradores)

1.2.5 Magnetorresistencia colosal

El fenómeno de magnetorresistencia colosal (CMR) es el importante descenso de la resistencia por aplicación de un campo magnético que se observa en manganitas con estructura perovskita o estructuras relacionadas.

El interés en este fenómeno renació a partir del descubrimiento de la superconductividad en perovskitas de Cu, en estos y otros óxidos de elementos de transición aparecen interacciones fuertes electrón-electrón y/o electrón-red que dan lugar a estados con conductividad metálica. Sin embargo la CMR en perovskitas de manganeso cerca de la temperatura de Curie (T_C) se conoce desde las primeras investigaciones en este tipo de compuestos (Searle C.W y S.T.Wang - 1969). El interés en este fenómeno ha renacido en las últimas décadas debido a la demanda industrial de sensores de campo magnético con alta sensibilidad, registrables eléctricamente. Estos materiales se sitúan además como posibles candidatos a ser usados como memorias magnéticas.

Por lo que hemos discutido anteriormente, creando sitios de vacancia electrónica (o hole doping) el electrón e_g del Mn^{3+} podrá transferirse (doble intercambio) dependiendo de la configuración relativa local de los espines. El estado ferromagnético conductor se estabiliza dado que los electrones de conducción maximizan su energía cinética. Cuando la temperatura es cercana a la temperatura de transición ferromagnética (T_C , temperatura de Curie) la configuración de los espines está dinámicamente desordenada y el doble intercambio está sujeto a ese desorden y reducido en promedio. Esto llevaría a un aumento de la resistividad cerca de la T_C . Por lo tanto se espera un fenómeno importante de CMR alrededor de esa temperatura, ya que los espines pueden ser alineados con relativa facilidad por un campo magnético externo. Esta es una explicación intuitiva de la CMR basado en términos del fenómeno de doble intercambio. El compuesto $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ es el prototipo de esta descripción.

La física de este fenómeno es mucho más complicada y depende de la composición química del material estudiado. (Tokura Y.y Y.Tomioka)

En resumen, la aplicación de un campo magnético puede favorecer energéticamente la existencia de una fase conductora y ferromagnética, por lo tanto podría aumentar la proporción de esa fase en un sistema con separación de fases, aumentando la conducción eléctrica.

La magnetorresistencia se puede expresar como:

$$\%MR = 100 \cdot \frac{[\rho(H) - \rho(0)]}{\rho(0)} = 100 \cdot \left[\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} \right]$$

donde $\rho(H)$ y $\rho(0)$ son la resistividad eléctrica con y sin campo aplicado.

Sobre una muestra de $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ sintetizada por la vía “liquid-mix” y tratada a 1400°C se midió la magnetorresistencia en función de la temperatura con distintos valores de campo magnético aplicado, en la figura 1.7 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización magnética y eléctrica (Levy P. y colaboradores). Concomitantemente con los cambios en las propiedades de transporte y magnéticas se observaron modificaciones en los parámetros de celda cristalográficos, como se puede ver en la figura 1.7 (d).

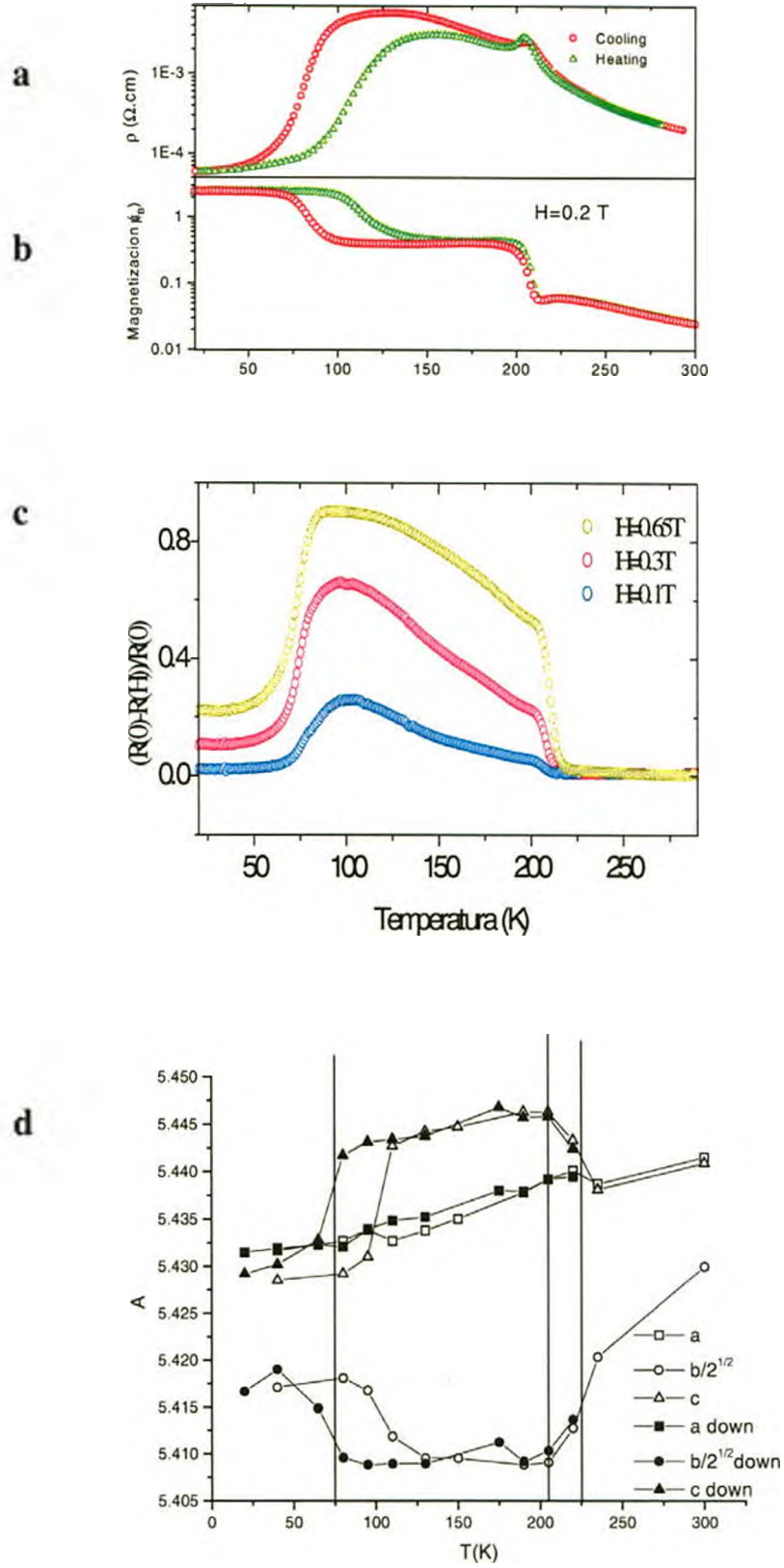


Figura 1.7: a) resistencia vs. T , b) magnetización vs. T , c) CMR vs. T para distintos valores de campo magnético aplicado, d) variación de los parámetros de celda vs. T

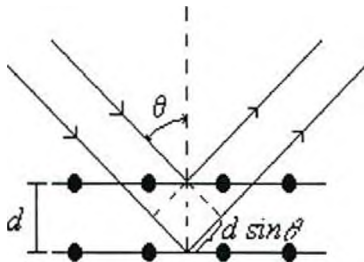
1.3 Métodos de caracterización

1.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Para estudiar la estructura cristalina por técnicas de difracción es necesario utilizar una longitud de onda comparable con el espaciado interatómico en los cristales ($\sim 1\text{\AA}$), es por eso que se emplean rayos X, neutrones y electrones.

En este trabajo se realizó difracción de rayos X (DRX) en material policristalino.

Las sustancias cristalinas dan un diagrama característico de la radiación X dispersada, completamente diferente del producido por un líquido. En materiales cristalinos, para una dada longitud de onda y una dirección incidente del haz, se observan intensos picos de radiación dispersada (Klug H. P. and L. E. Alexander). Los picos en la intensidad de la radiación dispersada ocurren, según L. Bragg, debido a que:



1. Los rayos X son reflejados especularmente por los átomos ubicados en planos dentro del cristal.
2. Los rayos reflejados en planos paralelos sucesivos interfieren constructivamente.

Figura 1.8: Haces difractados

La diferencia de camino entre dos de esos rayos es $2 d \sin \theta$, donde θ es el ángulo de incidencia (Figura 1.8). Para que los rayos interfieran constructivamente la diferencia de camino debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ), ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

En las muestras policristalinas (polvo), debido a que los ejes cristalinos de los cristales individuales están orientados al azar, el diagrama de difracción producido por el polvo es el mismo que el que se produciría por combinación de diagramas de difracción para todas las orientaciones posibles de un cristal único. En la práctica, para que esto último sea válido el tamaño de las partículas debe ser lo suficientemente pequeño en comparación al volumen irradiado, de modo que todas las familias de planos (h k l) estén en condiciones de difractar.

El difractómetro es un instrumento formado por un generador de rayos X, un goniómetro, un mecanismo de detección y una computadora con el software necesario para el control del goniómetro, de los detectores y para procesar los datos obtenidos.

El goniómetro mide los ángulos de difracción con gran precisión (0.005° en 2θ) y las partes electrónicas combinadas con él, permiten la detección de intensidades en función del ángulo. El haz incidente y el difractado forman el mismo ángulo θ con la superficie plana de la muestra y son coplanares con la normal a la misma, por lo que el difractómetro trabaja por reflexión (Geometría de Bragg-Brentano).

Se llama diagrama de difracción, a la representación gráfica de la intensidad en función del ángulo de barrido 2θ . Las posiciones de los picos, en un diagrama de difracción, están determinadas por la simetría y las dimensiones de la celda. El ancho de los picos depende tanto de la muestra como del instrumental y la intensidad de los picos está determinada por el arreglo de átomos dentro de la celda y por factores instrumentales.

Factores que afectan la intensidad de los picos de difracción

Los diferentes factores que afectan las intensidades difractadas, en el método de polvo, pueden agruparse en la siguiente expresión:

$$I_{hkl} = j \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \cdot \frac{1}{2 \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot F_{hkl}^2 \cdot A(\theta)$$

I. Factor de multiplicidad (j)

De acuerdo a la ley de Bragg, con radiación monocromática, todos los planos de un mismo espaciamento “d” reflejan al mismo ángulo (θ). Así, planos diferentes pueden contribuir a un mismo pico. Esto se tiene en cuenta introduciendo el factor de multiplicidad.

En la técnica de difracción de polvo el valor de j depende solamente de la simetría del cristal, en general j es un entero mayor o igual a 1.

II. Factor de polarización

La radiación emitida por el tubo de rayos X es no-polarizada, después de ser difractada adquiere una polarización parcial; este porcentaje de polarización depende del ángulo de difracción (2θ). A partir de un análisis teórico, Thomson demostró que la energía total del haz dispersado es proporcional al factor $(1 + \cos^2(2\theta))/2$. Este factor es válido sólo en el caso en que el haz incidente sea no-polarizado y es independiente del método de medición.

III. Factor de Lorentz

A menos que se use un cristal monocromador, el haz incidente no será estrictamente monocromático. Además, el haz no es estrictamente paralelo, es ligeramente divergente. Esta característica contribuye para que algunos planos cristalinos tengan una “oportunidad extra” de reflejar en virtud de su orientación y del tiempo en que están en esa posición. Para un haz policromático la intensidad es proporcional a $1/\sin^2\theta$, este es llamado factor de Lorentz policromático.

El factor de Lorentz monocromático, aplicado al método de difracción de polvo fue calculado por primera vez por Debye y Scherrer:

$$\frac{1}{2 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

Esta expresión es válida para muestras policristalinas del tipo pastilla planas y cilíndricas, con la condición de que la orientación de los cristales sea perfectamente el azar.

IV. Factor de estructura

Una estructura cristalina consiste en la repetición de una celda unidad con un “motivo” o grupo de átomos asociados a cada nodo de la red.

Los efectos del “motivo” sobre las intensidades difractadas por una familia de planos (hkl), son tenidos en cuenta en el factor de estructura F_{hkl} , y la intensidad difractada es proporcional a $|F_{hkl}|^2$. Este es definido como el cociente entre la amplitud dispersada por la familia de planos (hkl) y la amplitud dispersada por un electrón; y puede expresarse como:

$$F_{hkl} = \sum_{N,j} f_{N,j} e^{2\pi i(hx_{N,j} + ky_{N,j} + lz_{N,j})} e^{-M_j}$$

donde $f_{N,j}$ es el factor de scattering del átomo j en la celda N, (x, y, z) es la posición del mismo y e^{-M_j} es el factor de temperatura.

IV-1 Factor de scattering atómico

Los átomos poseen un tamaño finito, que es del orden de la longitud de onda de los rayos X usados en el estudio de difracción. Además, los e^- se extienden a lo largo del volumen del átomo, de lo cual resulta que no todos ellos pueden dispersar en fase. La diferencia de fase lleva a una interferencia parcial y a un decrecimiento neto en la amplitud dispersada por el átomo, de modo que la eficiencia del scattering es una función del ángulo de Bragg (θ) y disminuye con $\sin\theta/\lambda$. La eficiencia de cooperación entre el scattering de los electrones de un átomo es expresada por el factor de scattering atómico f_0 que se define como el cociente entre la amplitud dispersada por un átomo en reposo y la dispersada por un electrón. A $\theta=0$, f_0 es igual al número atómico Z, pero decrece rápidamente con $\sin\theta/\lambda$.

Matemáticamente, f_0 puede expresarse como:

$$f_0 = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin kr}{kr} dr$$

donde $k = 4\pi \sin\theta / \lambda$, y λ es la longitud de onda de los rayos X. La cantidad $U(r)dr$ puede interpretarse como la probabilidad de hallar al electrón a una distancia entre r y r+dr del centro del átomo esférico, de modo que: $\int_0^\infty U(r) dr = Z$

IV-2 Factor de temperatura

Debye y Waller entre otros, estudiaron el efecto de la temperatura sobre las intensidades difractadas. Encontraron que es necesaria una corrección a las intensidades difractadas debido a las vibraciones térmicas de los átomos alrededor de las posiciones de equilibrio. Las vibraciones térmicas de los átomos provocan una disminución en las intensidades de las reflexiones, la cual es mayor en la región de altos ángulos y hace necesario introducir el factor e^{-M} en la expresión de la intensidad. Donde $M = 2B \sin^2 \theta / \lambda^2$, en el cual

$$B = \frac{6h^2}{m_a k \Theta} \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right]$$

y donde m_a es la masa del átomo, h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, y $x = \Theta/T$, donde Θ es la temperatura de Debye del cristal (expresada en grados kelvin). $\Phi(x)$ es la función de Debye, $\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y dy}{e^y - 1}$

El factor de temperatura en la forma de Debye se aplica estrictamente sólo a cristales cúbicos que contienen un sólo tipo de átomo. En un cristal con más de un tipo de átomo, cada especie tiene su propio factor de temperatura, complicando la aplicación del factor. Sin embargo, se ha encontrado que la fórmula de Debye-Waller describe los efectos de temperatura con bastante precisión para cristales cúbicos a temperaturas no demasiado altas.

Para cristales con simetría más baja que la cúbica, y aun para algunos cristales cúbicos, se hace necesario aplicar un factor de temperatura anisotrópico. En un gran número de casos, particularmente en el campo de difracción de polvo, el factor de temperatura puede ser despreciado sin serios inconvenientes en el estudio. El efecto de despreciarlo causa que las intensidades calculadas o los factores de estructura disminuyan más lento que los valores observados, en la región de altos ángulos.

V. Factor de absorción

En todas las técnicas de difracción, el haz incidente y el difractado que atraviesan el cristal son parcialmente absorbidos, de modo que el haz difractado tiene una menor intensidad. Esto se tiene en cuenta en la expresión de la intensidad introduciendo el factor de absorción $A(\theta)$, el cual depende del ángulo de difracción θ y del coeficiente de absorción μ de la muestra.

Valores para los coeficientes de absorción pueden encontrarse en las *International Tables for Crystallography*.

Factores que determinan la forma del perfil de difracción

La forma del perfil de difracción es el resultado de la convolución de un número de contribuciones independientes, algunas simétricas y otras asimétricas. La forma final del perfil observado viene dada por:

$$h_{2\theta} = \int_{-\infty}^{\infty} g_{2\theta'} f_{2\theta-2\theta'} d(2\theta')$$

donde $g_{2\theta'}$ y $f_{2\theta}$ son funciones que contribuyen al perfil resultante.

Las componentes que contribuyen al perfil de difracción pueden dividirse en tres categorías:

I. Perfil intrínseco(f)

La difracción de un haz de rayos x en un cristal perfecto produce una reflexión con un ancho inherente, llamado ancho de Darwin. Este ancho inherente es simplemente el resultado del principio de incerteza; el fotón X tiene una dispersión en la longitud de onda $\Delta\lambda$ (intrínseco) con lo cual las reflexiones tendrán un ancho finito. El perfil de Darwin puede ser representado por funciones Lorentzianas.

Además del ancho inherente, hay dos efectos físicos principales debidos a la muestra, los cuales ensanchan la forma del perfil: el tamaño de los cristales y las microtensiones.

La dependencia del ancho integral β con el tamaño del cristal, para cristales de tamaño menor que 1 μm es:

$$\beta = \frac{\lambda}{d \cos \theta}$$

donde d es la dimensión del cristal. El ancho de las reflexiones se hace más grande a medida que disminuye el tamaño del cristalito.

Las microtensiones también ensanchan el perfil, de acuerdo a:

$$\beta = k\varepsilon \tan\theta$$

donde ε representa las microtensiones y k es una constante. Las inhomogeneidades composicionales también son otra fuente de ensanchamiento que pueden variar como $\tan\theta$.

II. Distribución espectral (W)

Debido a que la radiación X utilizada no es estrictamente monocromática, ya que siempre presentan dobletes o tripletes de longitudes de ondas muy cercanas, dependiendo del material utilizado como cátodo. La separación entre estas líneas, aumenta con el ángulo θ , esto produce un ensanchamiento simétrico del perfil, que se hace más importante a medida que el ángulo θ crece.

III. Contribución instrumental (G)

Hay cinco contribuciones no-espectrales al perfil instrumental, dependiendo del arreglo instrumental.

III.1 La imagen de la fuente de rayos X. En un tubo cerrado esta puede ser aproximada con una curva Gaussiana simétrica con un FWHM (ancho a mitad de altura) de 0.02° usando un ángulo de salida de 3° . Los monocromadores no introducen una asimetría en la forma Gaussiana.

III.2 Muestra plana: Para mantener la condición de enfoque de Bragg-Brentano la muestra debe estar curvada de modo que siga el círculo de enfoque. Dado que el radio del círculo de enfoque cambia con 2θ , muchos arreglos experimentales simples usan una muestra plana, tangente al círculo de enfoque. Esta condición “fuera de foco” introduce una dependencia de la forma $\cot \theta$ y produce una pequeña asimetría en el perfil. Esta es particularmente notable a bajos ángulos, donde el volumen irradiado de la muestra es grande.

III.3 Divergencia axial del haz incidente: Esta sigue una dependencia aproximada de $\cot \theta$ a bajos ángulos y causa una asimetría substancial en el perfil, particularmente a bajos ángulos.

III.4 Transparencia de la muestra: Cuando el coeficiente de absorción de la muestra (μ) decrece, los rayos X penetran más profundo, haciendo que la superficie de difracción efectiva esté más fuera del círculo de enfoque. Esto produce un término de convolución substancialmente asimétrica para materiales de bajos μ .

III.5 Ranura de recepción: Para instrumentos que usen una ranura de recepción, otro término simétrico contribuye al perfil observado.

Finalmente el perfil observado $h(x)$ resulta: $h(x) = (W * G) * f(x) + Fondo$, donde la convolución $(W * G)$ corresponde a la contribución del instrumental.

Método de Rietveld

Es un método de refinamiento de estructuras cristalinas (Young R.A.). Refina parámetros del modelo de la estructura y efectos instrumentales sobre el diagrama de difracción.

En el método de Rietveld refinamientos por cuadrados mínimos son realizados hasta obtener el mejor ajuste entre el diagrama completo de difracción de polvo observado y el calculado basado en los modelos propuestos para las estructuras cristalinas (en el caso de tener más de una fase). Teniendo en cuenta además efectos ópticos de difracción, factores instrumentales, y otras características de la muestra.

Descripción del método

El método fue desarrollado originalmente para difracción de neutrones. El método es el mismo, no importa por que técnica de difracción de polvo se obtenga los datos.

La cantidad minimizada en el refinamiento de cuadrados mínimos es el residuo S_y ,

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

donde:

$w_i = 1/y_i$, y_i = intensidad observada en el paso i y y_{ci} = Intensidad calculada en el paso i ,

Un diagrama de difracción de polvo de un material cristalino puede pensarse como una colección de perfiles de reflexión individuales, cada uno de los cuales tiene una altura máxima, una posición, un ancho, un decaimiento de la intensidad con la distancia al centro del pico, y un área integrada la cual es proporcional a la intensidad de Bragg, I_K , donde K denota los índices de Miller h, k, l . I_K es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura, $|F_K|^2$.

El método consiste en un refinamiento de estructura. No es un método de solución de estructura, aunque puede ser una parte muy importante en un procedimiento de solución de estructura.

Típicamente, muchas reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad, y_i , observada. Las intensidades, y_{ci} , son determinadas de los valores de $|F_K|^2$ calculados del modelo estructural, sumando las contribuciones de reflexiones de Bragg cercanas (dentro de un rango específico) más el fondo:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}$$

donde:

s es el factor de escala,

K representa los índices de Miller h, k, l para una reflexión de Bragg,

L_K contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad,
 ϕ es la función que representa al perfil de difracción,
 P_K es la función de orientación preferencial,
 A es el factor de absorción,
 F_K es el factor de estructura para la reflexión de Bragg de índice K ,
 y_{hi} es la intensidad del fondo en el paso i .

El factor de absorción efectiva, A , depende con la geometría del instrumento, es tomado como constante para los difractómetros de Rayos X con geometría de Bragg-Brentano.

El procedimiento de cuadrados mínimos lleva a un conjunto de ecuaciones normales, que involucran derivadas de todas las intensidades calculadas, y_{ci} , con respecto a cada uno de los parámetros ajustables y se resuelven por inversión de la matriz normal con elementos M_{ij} , dada por:

$$M_{ij} = -\sum_k 2w_k \left[(y_k - y_{ck}) \frac{\partial^2 y_{ck}}{\partial x_i \partial x_j} - \left(\frac{\partial y_{ck}}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial y_{ck}}{\partial x_j} \right) \right]$$

donde x_i y x_j son los parámetros ajustables. En el uso de este algoritmo es muy común aproximar el elemento de matriz despreciando el primer término. Como resultado se tiene una matriz $m \times m$ elementos, donde m es el número de parámetros refinables.

Como el residuo es una función no lineal en la mayoría de sus parámetros, la solución se halla por procesos iterativos en los cuales se calculan los incrementos de las variables:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k};$$

los mismos son luego aplicados a los parámetros iniciales para mejorar el modelo y el procedimiento completo es repetido hasta alcanzar la convergencia.

Precisamente, debido a esta no-linealidad de las relaciones entre los parámetros y las intensidades, el modelo inicial debe estar cerca del modelo correcto para poder alcanzar el mínimo global, que en caso contrario debería aplicarse un procedimiento de cuadrados mínimos no lineal, utilizar diferentes algoritmos a lo

largo del proceso de refinamiento o refinar sobre diferentes conjuntos de datos (Rayos X y neutrones) para evitar caer en falsos mínimos.

El modelo seleccionado para el cálculo de intensidades y_{ci} contempla distintas posibilidades para seleccionar la forma y ancho del perfil de la reflexión, factores correctivos por errores producidos por el desplazamiento de la muestra o corrimiento de cero del instrumental, parámetros refinables para corregir la asimetría de los perfiles a bajo ángulo, el fondo y la orientación preferencial de la muestra.

La intensidad del fondo en el paso i -ésimo. y_{bi} , puede ser obtenida de una tabla de intensidades, de una interpolación lineal o de una función específica para el fondo. En nuestro caso se utilizó una función polinómica que permite ajustar el fondo con coeficientes hasta orden 5 y cuyo origen de expansión polinómica (*BKPOS*) puede ser elegido:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m ((2\theta_i / BKPOS) - 1)^m$$

Las funciones disponibles que modelan el perfil de las reflexiones y corresponden generalmente a Gaussianas, Lorentzianas, Lorentzianas modificadas, Pearson VII, Pseudo Voigt, siendo esta última una de las más utilizadas para datos de difracción de rayos X.

$$\frac{\sqrt{C_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp(-C_0 (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2) \quad \text{Gaussiana}(G)$$

$$\frac{\sqrt{C_1}}{H_K \sqrt{\pi}} 1 / \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right] \quad \text{Lorentziana}(L)$$

$$\frac{C_4}{H_K} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-m} \quad \text{Pearson VII}$$

$$\eta L + (1 - \eta) G \quad \text{Pseudo Voigt}(pV)$$

C_0 , C_1 y C_4 son constantes y $\eta = \eta(2\theta)$.

El ancho H_K de las reflexiones suele medirse por el ancho a mitad de altura ($FWHM$), el cual resulta bien modelado por: $H_K^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$, donde U , V y W son parámetros refinables.

Indicadores de la calidad del refinamiento

Como se ha mencionado varias veces, el método de Rietveld es un proceso que ajusta parámetros refinables hasta que el residuo es mínimo. Para evaluar la calidad del refinamiento y poseer un criterio de ajuste se desarrollaron varios índices o indicadores "R".

Los más usados son:

Factor R o de acuerdo del difractograma:
$$R_p = \frac{\sum_i |I_{io} - I_{ic}|}{\sum_i I_{io}}$$

Factor R o de acuerdo pesado:
$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (I_{io} - I_{ic})^2}{\sum w_i I_{io}^2}}$$

Factor R o de acuerdo esperado:
$$R_e = \sqrt{[(N - P) / \sum w_i y_{oi}^2]}$$

Bondad del ajuste:
$$S = R_{wp} / R_e$$

Desde el punto de vista puramente matemático, R_{wp} es el más significativo de los factores de acuerdo, porque su numerador es el residuo del proceso de minimización; por este motivo es el que refleja mejor los progresos del refinamiento.

Otro factor importante es la bondad del ajuste S (que no debe confundirse con el residuo). El valor idealmente esperado es 1. Un valor alto de S es indicativo que se debe mejorar el modelo. Por otro lado, un valor pequeño de S indica una baja estadística de conteo o un fondo muy alto.

1.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico consiste en el estudio de la variación de masa con la temperatura. Mediante este estudio se puede analizar la pureza de los reactivos a ser utilizados o conocer las temperaturas mínimas necesarias para la obtención de los productos deseados. Al comparar las pérdidas de masa debidas a la descomposición térmica de los reactivos obtenidas experimentalmente con los valores calculados que surgen de la estequiometría de la reacción de descomposición se puede calificar el producto.

Los reactivos químicos pueden sufrir variaciones en su composición (cambiar su estado de hidratación o pueden sufrir reacciones de hidrólisis) cuando están en contacto con la atmósfera. Para pesar las cantidades estequiométricas requeridas para la síntesis es necesario conocer exactamente el grado de hidratación del reactivo o, si sufrió una reacción de hidrólisis deberá ser sometido a un tratamiento térmico que permita recuperar la fórmula original.

El equipo consiste en una microbalanza inserta en un horno, controlado por un microprocesador (PC), que se programa con la rampa de calentamiento adecuada hasta la temperatura final del análisis, generalmente se usa 10°C/minuto. La microbalanza está compuesta por dos brazos equivalentes, se tara la balanza con dos crisoles de alúmina vacíos sobre sendos platillos. La muestra se coloca sobre uno de los platillos dentro del crisol de alúmina, se registra esta masa como la inicial y se procede a comenzar el calentamiento. A medida que aumenta la temperatura ocurrirán distintos procesos sobre la muestra si no es estable térmicamente. La primera etapa de descomposición es la desolvatación, pérdida de aguas de hidratación, a continuación proceden los pasos de descomposición térmica que dependen de la sustancia en estudio, en el caso de los nitratos es la pérdida de vapores nítricos debido a la descomposición de ión NO_3^- . A medida que procede el análisis se registra el cambio de masa mediante la PC que comanda al equipo, sobre el registro gráfico se analiza la pérdida de masa y se calcula la variación porcentual de la misma, que se compara con los cálculos estequiométricos propuestos para esa reacción. El producto final se puede inferir en función de los valores de pérdida de

masa experimentales y generalmente se corrobora haciendo un estudio cristalográfico del mismo.

El equipo utilizado es marca Shimadzu TG50 simultaneous TG-DTA. Este equipo además de registrar la diferencia de masa entre los platillos registra también las diferencias de temperatura entre los dos crisoles a través de la diferencia de señal de las termocuplas situadas debajo de los platillos. Esta información es registrada simultáneamente a la de variación de masa en función de la temperatura, y permite identificar la diferencia de entalpía asociada a los procesos de descomposición térmica. Se puede medir la temperatura de inicio de cada etapa del proceso, e integrando el área bajo la señal se puede cuantificar la entalpía y también conocer su signo (proceso endotérmico o exotérmico). Se requiere una calibración con patrones calificados para determinar correctamente la temperatura y las variaciones de masa. La temperatura se calibra con metales como In o Zn de alta pureza midiendo su temperatura de fusión y la pérdida de masa se calibra midiendo la descomposición térmica de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Figura 1.9).

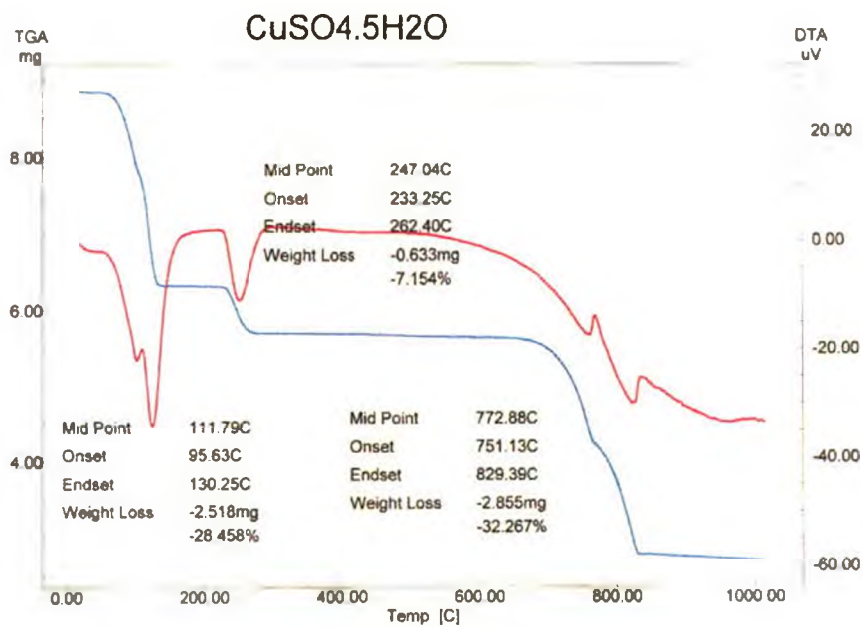


Figura 1.9: Termograma de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Esta técnica se utilizó para caracterizar los reactivos de partida y para encontrar las temperaturas más adecuada para los procesos.

1.3.3 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis dispersivo en energía (EDS)

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

El equipo consiste en un emisor de electrones que pueden ser focalizados con lentes electromagnéticas. Este delgado haz de electrones es acelerado por una diferencia de potencial (5-50kV), es enfocado sobre la muestra mediante un sistema de lentes y se deflecha por medio de bobinas de modo de barrer la superficie seleccionada de la muestra.

Las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con la materia (electrones secundarios y retrodifundidos, rayos X característicos, fotones de distintas energías, etc.) son detectadas, convertidas en señales electrónicas y amplificadas convenientemente, suministrando información que permite la caracterización de la muestra. Estas señales se utilizan para modular la intensidad del haz de electrones de un tubo de rayos catódicos, así se obtiene en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal seleccionada. Si se usan los electrones secundarios la variación de intensidad sobre la pantalla da sensación de relieve correspondiente a la topografía de la superficie analizada.

La gran profundidad de campo y alta resolución permite obtener información sobre tamaño de partículas, poros, etc. El rango de aumentos de equipos convencionales puede llegar hasta 50000x y las máximas resoluciones son de 50Å. En la figura 1.10 se esquematizan los componentes del equipo.

En este estudio se utilizó un equipo Philips SEM 515, con el que se pudo observar las muestras hasta un aumento de 30000x en los casos más favorables. Imágenes a mayores aumentos pudieron ser obtenidas en el equipo del Centro Atómico Bariloche.

Dado que las muestras no presentan alta conducción electrónica fue necesario metalizarlas con un delgado depósito superficial de plata u oro obtenido por evaporación.

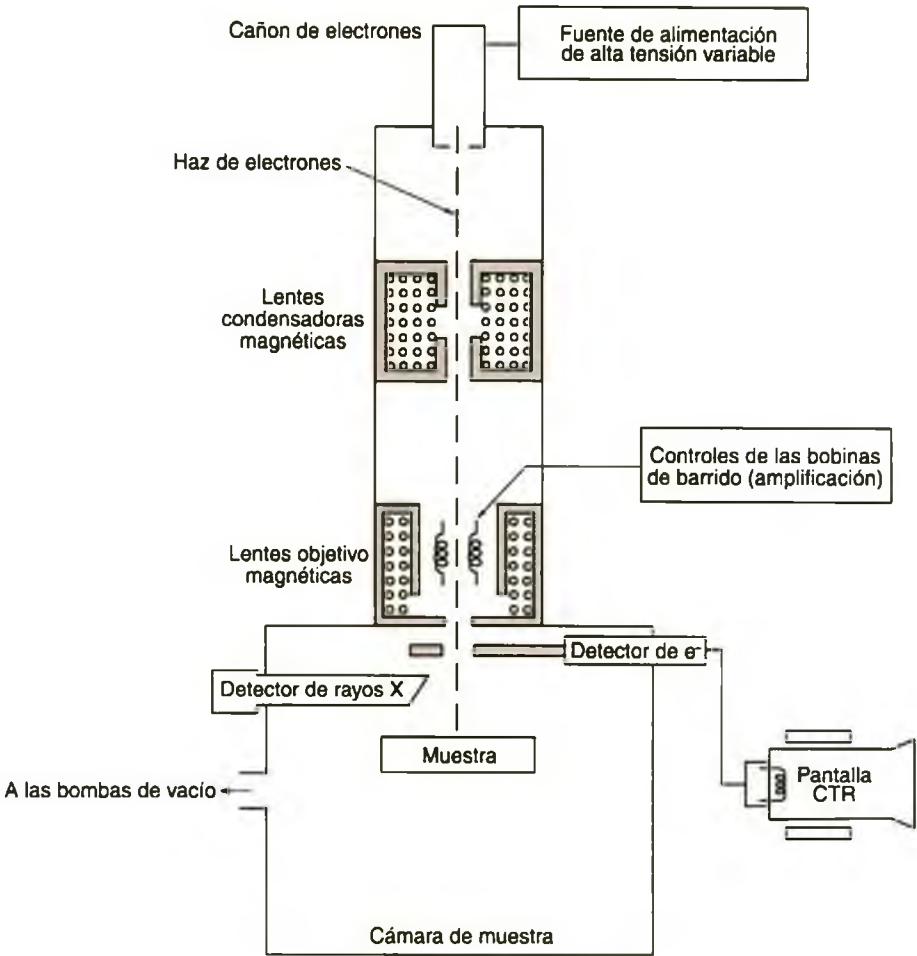


Figura 1.10: Esquema de un SEM

EDS (*Energy dispersive spectroscopy*)

La incidencia de los electrones acelerados sobre la superficie de la muestra arranca electrones de los orbitales internos de los átomos. Las vacancias electrónicas son inmediatamente ocupadas por electrones de los orbitales superiores y la diferencia de energía, característica del átomo excitado, es compensada por la emisión de fotones y electrones Auger. El análisis de los rayos X característicos emitidos por la zona de la muestra que es alcanzada por el haz de electrones permite la identificación de los elementos presentes. Los pulsos registrados por el sensor del instrumento son proporcionales a la energía de los fotones incidentes. Estos pulsos electrónicos son procesados por un analizador multicanal y se visualizan en la pantalla como número de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. Este sistema tiene una gran eficiencia de colección de fotones X, permite tomar simultáneamente los rayos X provenientes de todos los elementos presentes con número atómico entre 10 y 92.

Es posible obtener la distribución de un elemento químico ($10 < z < 92$) en la zona de la muestra observada, para ello se hace un barrido sobre el área seleccionando los rayos X emitidos de la energía correspondiente al elemento a analizar. En la zona en que está presente ese elemento aparecerán puntos brillantes en la imagen y se podrá relacionar esta imagen con la correspondiente dada por los electrones secundarios.

Midiendo la energía de los rayos X emitidos y la intensidad de la señal para cada energía es posible cuantificar los elementos presentes si su concentración es mayor que el 1%. Este análisis da un resultado semi-cuantitativo de los componentes.

Mediante este análisis se caracterizaron los productos sintetizados.

1.3.4 Microscopía electrónica de transmisión

El uso de esta técnica es fundamental cuando se caracterizan partículas o agregados de partículas de tamaño nanoscópico.

La imagen corresponde al registro de las intensidades (cantidad de electrones) transmitidos a través de la muestra, los mismos serán absorbidos según las características de la zona de la muestra que atraviesan. El contraste electrónico se debe a la difusión o difracción de los electrones por los átomos que componen la muestra. Si la muestra es amorfa sólo existirá difusión, si es cristalina la absorción de electrones se deberá a los dos fenómenos.

Las muestras deben ser dispersadas en un solvente volátil con ayuda de agitación. Una gota de dicha suspensión se coloca sobre un portamuestras de microscopía de transmisión (grilla) recubierto con una película de grafito y se deja evaporar el solvente.

Las dimensiones de las partículas se analizan tomando imágenes por transmisión (campo claro) de una zona de la muestra con la amplificación necesaria. Las imágenes de campo claro se toman interceptando el haz difractado por la muestra del sistema de detección y amplificación, permitiendo que sólo el haz transmitido forme la imagen. También es posible obtener el diagrama de difracción de electrones por efecto de la interacción de haz electrónico con la estructura cristalina de una zona de la muestra, esto permite confirmar la estructura cristalina del material obtenida por difracción de rayos X.

Las dimensiones de los cristales que forman las partículas pueden determinarse tomando imágenes de campo oscuro. Para lograrlo se toma uno de los haces difractados para formar la imagen electrónica. Esta imagen revela aquellas partes de la muestra que contribuyen a formar el haz difractado elegido, ya que cambia el contraste en la imagen obtenida en función de que cada cristal corresponda a la misma estructura cristalina o que cambie la orientación cristalina del mismo. Por lo tanto es posible determinar, por diferencia de contraste, el tamaño de los cristales que componen una partícula. Como la imagen de campo oscuro está controlada por

un único haz difractado su contraste es mayor que la imagen de campo claro, ésta depende de los distintos haces que pueden estar presentes.

Estos análisis fueron llevados a cabo en el microscopio CM 200 Philips del Centro Atómico Bariloche por el Dr. Horacio Troiani y el Lic. Javier Curiale.

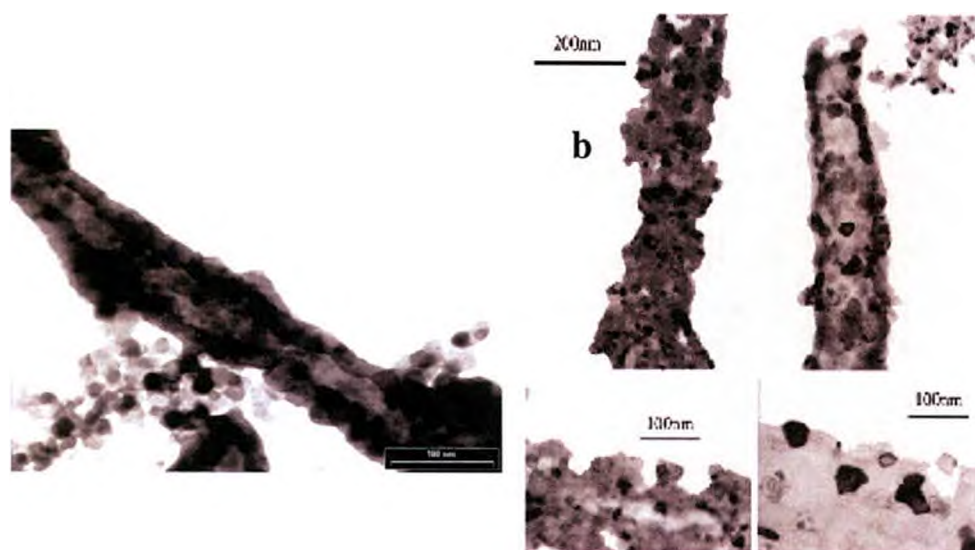


Figura 1.11: a) Micrografía electrónica de campo claro y b) de campo oscuro

1.3.5 Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerzas atómicas permite la resolución de átomos individuales tanto de superficies conductoras como aislantes. En este equipo un sensor de fuerza, conjunto fleje - punta (cantilever), es barrido en un rastreo programado sobre la superficie de la muestra. El campo de fuerzas actúa entre la superficie de la muestra y el cantilever provocando ligeras desviaciones del fleje que se detectan mediante un sistema óptico. El movimiento de la pieza o el cantilever se logra mediante un tubo piezoeléctrico.

En la figura 1.12 se muestra un esquema del sistema óptico que permite detectar la desviación del cantilever. Un haz procedente de una fuente de radiación laser es reflejado por el cantilever a un fotodiodo segmentado que detecta el movimiento de la sonda. La lectura de salida del fotodiodo controla el campo de

fuerzas aplicado en la punta de tal manera que éste permanezca a una distancia constante de la superficie.

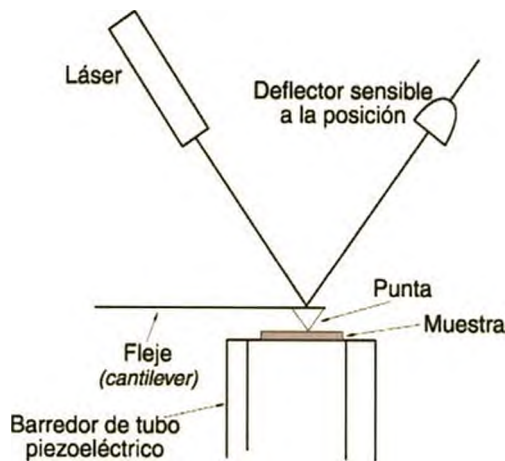


Figura 1.12: Vista lateral de un detector óptico de la flexión del fleje

En la figura 1.13 se muestra un diseño típico de un AFM. El sistema de movimiento es un dispositivo tubular piezoeléctrico que desplaza la muestra bajo la punta. La señal del detector laser es realimentada en el transductor piezoeléctrico que está en contacto con la muestra, lo que provoca el movimiento de la muestra hacia arriba y hacia abajo para mantener constante el campo de fuerzas entre la punta y la muestra (barrido en modalidad de contacto).

Una de las desventajas del barrido en la modalidad contacto es que la punta está constantemente en contacto con la muestra y esto puede dañar la superficie de materiales blandos, como los materiales biológicos. Se puede evitar este problema mediante la modalidad por contacto intermitente (tapping), en la que la punta sólo está en contacto con la muestra en períodos de tiempo cortos. En este caso el cantilever oscila a una frecuencia de unos cientos de kilohertzios y la punta sólo está en contacto en los mínimos de la oscilación.

Algunas muestras fueron caracterizadas con esta técnica por el Dr. Pablo Stoliar en el CNR-ISMN cito en Bologna, Italia. Se usó un equipo marca MDT en modo tapping.

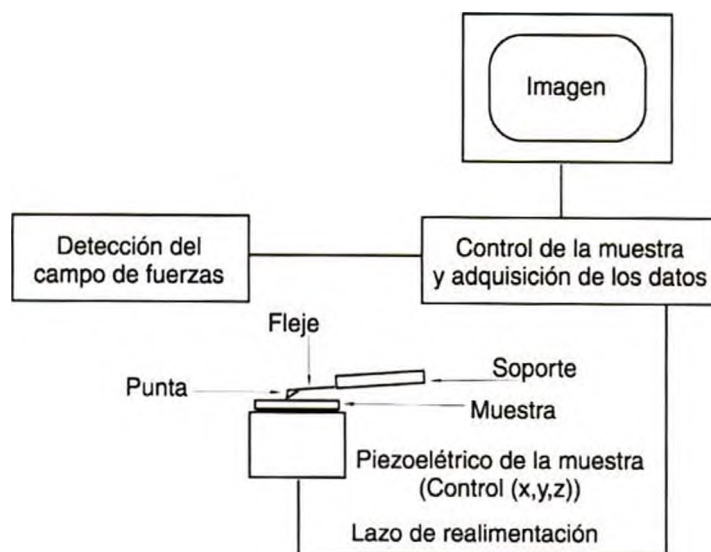


Figura 1.13: Diseño característico de un AFM

1.3.6 Caracterización magnética

Magnetización d.c.

Se midió la magnetización en función de la temperatura usando un magnetómetro comercial tipo SQUID marca Quantum Design modelo MPMS2 disponible en el Centro Atómico Bariloche, dichas medidas fueron llevadas a cabo por el Lic. Javier Curiale.

Se realizaron medidas de la magnetización (M) entre 5 y 300K con distintos campos magnéticos aplicados (H), además se midió M en función de H dejando fija la temperatura (ciclos de histéresis) en casi todas la muestras.

En las mediciones de M vs. T suelen usarse dos protocolos que permiten caracterizar el comportamiento de las muestras.

Magnetización Zero-Field-Cooled (ZFC): en este proceso la muestra es enfriada en ausencia de campo magnético externo. Luego se le aplica un campo magnético y se mide M durante el calentamiento de la muestra.

Magnetización Field-Cooled (FC): la muestra es enfriada con un campo magnético aplicado hasta la temperatura a partir de la cual se quiere medir calentando, siempre con el campo magnético externo aplicado.

Las temperaturas de transición de un sistema ordenado antiferromagnético (T_N , temperatura de Neel) o ferromagnético (T_C , temperatura de Curie) al régimen paramagnético fueron determinadas por el máximo de la derivada de la curva M vs. T .

Susceptibilidad magnética a.c.

Se define la susceptibilidad magnética χ de una sustancia como la intensidad de la magnetización adquirida en presencia de un campo magnético externo de intensidad unitaria y es igual a:

$$\chi = M / H$$

y se define la inducción magnética B como:

$$B = \mu_0 (H + M)$$

donde H es el campo magnético aplicado, M la magnetización y μ_0 es la permeabilidad del vacío. Por lo tanto

$$B = \mu_0 (1 + \chi) H$$

Si se aplica un campo que posee una componente continua y una alterna

$$H(t) = H_{DC} + H_M \cos(\omega t)$$

la inducción magnética del material resulta, desarrollada en serie de Fourier:

$$B(t)/\mu_0 = \mu_{DC} H_{DC} + \sum (\mu_n^* \cos(n\omega t) + i\mu_n^* \sin(n\omega t))$$

de aquí resulta que se pueden identificar

$$\mu_{DC} = 1 + \chi_{DC} \quad , \quad \mu_1 = 1 + \chi_1 \quad , \quad \mu_n = \chi_n \quad \text{para } n > 1 \quad \text{y} \quad \mu_n^* = \chi_n^*$$

entonces se define la susceptibilidad compleja como:

$$\chi_{AC} = \mu_{AC} - 1 = \chi' + i\chi'' = \chi_0 e^{i\theta}$$

donde χ' (componente real) es la parte inductiva y está en fase con el campo aplicado y χ'' es la resistiva o disipativa y está relacionada con la fracción de la energía entregada por el campo magnético que es absorbida por la muestra.

Si el material presenta algún proceso de relajación, el momento magnético inducido no es capaz de seguir al campo de manera instantánea. Esto origina un corrimiento de fase y aparece una componente imaginaria χ'' , lo que permite analizar la relajación en materiales magnéticos.

Las caracterizaciones magnéticas de las muestras nanoestructuradas fueron llevadas a cabo en el Centro Atómico Bariloche por Javier Curiale.

1.4 Referencias

- Berastegui P., Eriksson S.G., Hull S. *Material Research Bulletin* **34** (1999) 303.
- Cheong y Hwang. Contribución para Y.Tokura, *Colossal Magnetoresistance Oxides*, Monographs in Condensed Matter Science. Gordon & Breach, London.
- Dho, I.Kim, S.Lee, *Phys.Rev.B* **60** (1999) 14545.
- Galasso F.S. *Perovskite and High Tc superconductors* Gordon & Breach, NY (USA) 1990.
- Galasso F.S., Katz L., Ward R. *J.Am.Chem.Soc.* **81** (1959) 820.
- Galasso, F.S., *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds* (Pergamon Press, 1969).
- Goldschmidt, V., 1958, *Geochemistry* (Oxford University Press).
- Huang Q y col., *Phys. Rev. B* **61** (2000) 8895.
- International Tables for Crystallography*, Vol. C, ed. A. J.C. Wilson (1995).
- Ipohorski M. *Microscopía en láminas delgadas IT/A- 41/95*, *Microscopía electrónica de barrido IT- 38/95*.
- Kimura y col., *Phys. Rev.Lett.* **83** (1999) 3940.
- Klug H. P. y L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures* (Ed. WILEY & SONS, 1974).
- Levy P., F.Parisi, J.Sacanell, L.Granja, M.Quintero, J.Curiale, G.Polla, G.Leyva R.S.Freitas, L.Ghivelder, C.Acha, T.Y.Koo, S-W. Cheong. *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 258 (2003) 293-295.
- Levy P., F.Parisi, M.Quintero, L.Granja, J.Curiale, J.Sacanell, G.Leyva, G.Polla, R.S.Freitas, L.Ghivelder. *Phys. Rev.B*, **65** (2002) 140401.
- Mahendiran y col. *Solid St.Comm.* **114** (2000) 429.
- Morales L.B. *Tesis doctoral, Instituto Balseiro* (2004).
- Reveau B., M.Hervieu, A.Maignan and C.Martin, *J.Mater. Chem.*, **11** (2001) 29-36.
- Roosmalen J.A.M., E.H.P.Corfunke, R.B.Helmholdt, and H.W.Zanbergen, *J. Solid State Chem.*, **110** (1994) 100.
- Roy y col., *Phys.Rev.B* **58** (1998) 5185.
- Searle C.W., S.T.Wang, *Can.J.Phys.* **47** (1969) 2023.
- Shannon R.D., *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751-767.
- Skoog D.A., F.J.Holler, T.A.Nieman *Principios de análisis instrumental V Edición. Ed. Mc Graw Hill* (2001).
- Tokura Y., Y.Tomioka. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200** (1999) 1-23.
- Uehara M., S.Mori, C.H.Chen, S.W.Cheong, *Nature* **399** (1999) 560.
- Young R.A., *The Ritveld Method*, ed. Oxford University Press, (1995).
- Zener C., *Phys. Rev.* **118** (1951) 403.

**Síntesis de óxidos mixtos por desnitración mediante
irradiación con microondas**

2. Síntesis de óxidos mixtos de manganeso por desnitración mediante irradiación con microondas

Los objetivos del desarrollo de nuevos métodos de síntesis química son, entre otros, mejorar la pureza de los materiales de interés, minimizar los tiempos y temperaturas de síntesis, conseguir procedimientos que permitan gran reproducibilidad de las características físico químicas del producto.

Existen diversos métodos de síntesis adecuados para la obtención de óxidos mixtos de manganeso: reacción en estado sólido, “liquid mix” o polimerización de citratos, precipitación de precursores salinos como acetatos, oxalatos o nitratos, por autocombustión, etc.

En general estos métodos se clasifican según las características del proceso a utilizar como reacciones en estado sólido o en vía húmeda. El método más difundido es la reacción en estado sólido; como su nombre lo indica, consiste en una síntesis en la que el producto final se obtiene por difusión intergranular de los elementos en estado sólido. Se usan como reactivos de partida óxidos o carbonatos de los elementos en proporciones estequiométricas y se los somete a una molienda en seco o húmeda (con algún solvente orgánico que a alta temperatura se descompone sin dejar residuos sólidos) para lograr su homogeneización y a posteriores tratamientos térmicos a altas temperaturas. Es requerido el uso de materiales que no introduzcan contaminantes durante la molienda, por lo cual el mortero de ágata resulta ser adecuado. En general es necesario realizar más de un tratamiento térmico y frecuentemente se hacen moliendas intermedias. El tamaño de grano debe ser tan pequeño como sea posible para facilitar la difusión; en ciertos casos es necesaria la compresión en una pastilla para maximizar el contacto entre granos. Los productos obtenidos por este método son generalmente polvos de muy baja área específica y con tamaño cristalino grande.

El método de autocombustión consiste en la mezcla de los precursores sólidos, nitratos de los cationes requeridos, con compuestos orgánicos combustibles como por ejemplo azúcares o amino ácidos. Esta mezcla se coloca en un crisol y se la calienta hasta alcanzar la temperatura de combustión, la relación de la mezcla

nitratos/combustible determinará las condiciones térmicas de la reacción. Como resultado se obtendrá el óxido mixto buscado y productos gaseosos de la descomposición del combustible.

Los métodos en vía húmeda consisten en obtener soluciones estequiométricas de los cationes y tratarlas térmicamente para obtener el óxido mixto. La ventaja de estos métodos es que una solución es homogénea en composición por su propia naturaleza; por lo tanto, si no se segregan productos intermedios, es posible obtener los óxidos mixtos a temperaturas menores que las necesarias por la vía de reacción en estado sólido. Las soluciones se obtienen por disolución de sales solubles de los cationes requeridos o por disolución en medio ácido fuerte de los óxidos correspondientes. Se usa generalmente disolución en ácido nítrico ya que por descomposición térmica no deja residuos sólidos.

La solución puede someterse a distintos tratamientos y eso dará lugar a distintas vías de síntesis, por ejemplo en el método “liquid mix” se agrega a la solución una masa de ácido cítrico (ACit) tal que la relación $ACit:(n+/3)$ sea 1:1, donde $n+$ es el total de las cargas de los cationes. El agregado de este reactivo permite aumentar la concentración de la solución sin obtener precipitaciones selectivas de algunos de los componentes, ya que este ácido es un muy buen agente complejante. Se agrega además etilenglicol (Et) con el fin de polimerizar el ácido cítrico, tal que la relación molar $Et:ACit$ sea 1:1. Después de un proceso de concentración por evaporación se trata el gel obtenido en mufla a 100°C, se obtiene como resultado una esponja de color marrón rojizo debido a la descomposición del ácido nítrico en óxidos nítricos (coloreados). Este material se muele y se trata térmicamente para obtener el producto final. Las temperaturas de síntesis en este método son menores que las requeridas por la vía de reacción sólida por lo tanto los materiales obtenidos resultan con mayor área específica y menor tamaño cristalino, lo que resulta conveniente en la síntesis de catalizadores o cuando se requieren polvos muy reactivos.

Ha sido reportado un método de síntesis usando radiación de microondas para obtener los compuestos $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, $La_{0.97}MnO_3$ y $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (Gibbons, K.E. et al, 2000). Un método de síntesis por descomposición de soluciones nítricas usando radiación de microondas se ha utilizado satisfactoriamente en la Comisión

Nacional de Energía Atómica para la obtención de óxidos mixtos (U,Gd)O₂ (Marchi D., V. Lorenzo, A.Avila)

El efecto de calentamiento por irradiación de microondas se origina por la característica peculiar de que algunas sustancias la absorben eficientemente y transforman la energía electromagnética en calórica, a estos materiales los llamaré *susceptores*. Si se puede generar localmente calor suficiente, entonces se pueden iniciar reacciones químicas con alta velocidad de reacción. Los nitratos de Ca y de Mn son *susceptores* efectivos. Además la descomposición de ión nitrato provee la atmósfera oxidante requerida para estabilizar el estado de valencia mixta del manganeso (Mn³⁺/Mn⁴⁺). Por lo tanto los nitratos pueden ser utilizados como reactivos de partida (Gibbons, K.E. et al, 2000). Este método de síntesis da por resultado productos de tamaño de cristal pequeño, tal como la síntesis de combustión.

Kulkarni A.S. y Jayaram R.V. reportaron en 2003 una variante de este método para la síntesis de óxidos mixtos con estructura perovskita (ABO₃) a ser empleados como catalizadores. Los materiales más frecuentemente usados son del tipo LaMO₃ (M = Mn, Fe, Co, Cr, Al); ellos sintetizaron estos compuestos usando soluciones de los nitratos correspondientes con el agregado de polvo de grafito disperso como *susceptor* de la radiación. El aumento del área específica, dado el tamaño pequeño de partícula obtenido por este método de síntesis, da por resultado polvos con una mejor actividad catalítica.

En la bibliografía hay numerosas referencias sobre el método de síntesis usando microondas como fuente de energía en la síntesis por vía húmeda de compuestos orgánicos, pero existe poca información sobre su aplicación a la síntesis inorgánica. Este método presenta una peculiar característica, su alta velocidad de reacción. El principal motivo de interés cuando se requiere la síntesis de materiales con pequeño tamaño de cristal y de grano cerámico es que aparezcan muchos centros de nucleación y que la velocidad de nucleación supere a la de crecimiento de los mismos; esto se logra eficientemente con irradiación de microondas ya que la energía se distribuye muy rápidamente en el interior del material.

La síntesis de óxidos mixtos por el método de irradiación con microondas es uno de los objetivos que se llevarán a cabo en esta tesis, se lo aplicará a la síntesis de algunos compuestos conocidos que ya hubieran sido sintetizados por otro método.

Los compuestos cuya síntesis por desnitración mediante radiación de microondas describiré son los siguientes: $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, $\text{Y}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{MnO}_3$ y YMnO_3 .

2.1 Fundamentos de la síntesis

El calentamiento por microondas resulta de la transformación de energía electromagnética en agitación térmica de las moléculas *susceptoras* de la radiación. Este mecanismo no presenta puntos en común con los procesos clásicos de calentamiento.

Polarización dieléctrica

La polarización dieléctrica es el efecto observado en un material dieléctrico sometido a un campo eléctrico estable o alterno.

Todos los materiales dieléctricos tienen en común su aptitud para almacenar la energía eléctrica. Este fenómeno es posible por el desplazamiento de cargas positivas y negativas, opuestas a las fuerzas de unión atómicas y moleculares. La fuente de energía es el campo eléctrico aplicado.

El mecanismo de desplazamiento de cargas es diferente según el tipo de dieléctrico y según la frecuencia del campo eléctrico.

Diversos tipos de polarización

Se distinguen cuatro tipos de polarización dieléctrica, donde los efectos son cualitativamente semejantes, pero aparecen a frecuencias extremadamente variadas. Ellas son la polarización por cargas en el espacio, por orientación dipolar, la iónica y la polarización electrónica. Los elementos microscópicos implicados son respectivamente toda una zona del material, la molécula, el ión y el átomo. En todos los casos se produce una ruptura del equilibrio eléctrico, el campo aplicado provoca una separación espacial de cargas positivas y negativas. Cuando el campo es alterno,

es su frecuencia la que determina el tipo de polarización dominante; por ejemplo, los elementos livianos (escala atómica) resuenan a muy alta frecuencia.

La polarización por carga en el espacio corresponde a frecuencias de resonancia muy bajas, en la gama de radiofrecuencias (VLF y LF- muy bajas y bajas frecuencias). Ellas aparecen cuando el material contiene electrones de conducción libres, pero donde su desplazamiento está limitado por ciertos obstáculos, límites de grano por ejemplo. Cuando se aplica un campo eléctrico, los electrones se acumulan sobre el obstáculo, y la separación de cargas resulta en la polarización del material. Los elementos positivos y negativos son zonas enteras del dieléctrico, este tipo de polarización es fundamental en la electrónica de los semiconductores.

Una gama de frecuencias más elevadas (altas frecuencias - HF e hiperfrecuencias) produce la polarización por orientación dipolar (conciene a la molécula), es la que nos interesa pues puede dar lugar a procesos de calentamiento.

La polarización iónica tiene lugar en el ámbito de la radiación infrarroja. Resulta de la separación de iones positivos y negativos de la molécula.

La polarización electrónica se produce a frecuencias muy elevadas, en el ultravioleta. Los núcleos atómicos positivos están supuestamente fijos en la estructura del dieléctrico, son sus nubes electrónicas, negativas, las que se desplazan en la dirección del campo aplicado.

En la práctica, no es fácil establecer las fronteras muy netas entre los diversos fenómenos, ya que se solapan fuertemente.

Polarización por orientación dipolar

Una molécula se dice que es polar cuando, en ausencia de campo eléctrico aplicado, el baricentro de las cargas positivas $+q$ no coincide con el de las cargas negativas $-q$. Esa molécula es eléctricamente neutra debido al hecho del que el valor absoluto de la carga negativa y positiva es el mismo, pero presenta una asimetría geométrica que se traduce, de manera análoga a un cupla mecánica, en un momento dipolar “ p ” medido en Coulombs x cm:

$\vec{p} = q \cdot \vec{l}$ (carga por distancia de los baricentros de cargas negativas y positivas)

Orientación dipolar

En ausencia de campo eléctrico, los dipolos de un dieléctrico se orientan de manera aleatoria, por efecto de la agitación térmica del medio. El momento dipolar total es estadísticamente nulo.

Cuando se aplica un campo eléctrico continuo, los dipolos tienden a orientarse con la dirección del campo. Este efecto crece con la intensidad del campo y compite con la agitación térmica que tiende a desordenar el alineamiento. Aparece un momento dipolar global, que tiene un límite de saturación cuando todas las moléculas están orientadas.

El momento dipolar de la molécula es proporcional al campo aplicado:

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (\alpha \text{ es la polarizabilidad de la molécula})$$

El momento dipolar global, o polarización del material, medida por unidad de volumen, tiene la expresión:

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p} \quad (N \text{ número de moléculas por unidad de volumen}).$$

$$\vec{P} = N \cdot \alpha \cdot \vec{E} = \epsilon^{\circ} \cdot \chi \cdot \vec{E}$$

Donde

$$\epsilon^{\circ} \cdot \chi = N \cdot \alpha \quad (\chi \text{ es la susceptibilidad del material})$$

Se demuestra la relación entre la permitividad del material ϵ' , y la susceptibilidad

$$\epsilon' = \epsilon^{\circ} \cdot \epsilon_r = \epsilon^{\circ} \cdot (1 + \chi)$$

Esta expresión permite traducir el fenómeno muy complejo de polarización en una simple modificación de la permitividad respecto de la permitividad en el vacío ϵ° .

El límite de saturación corresponde al valor ϵ_s de la permitividad.

Uniones intermoleculares

El fenómeno de alineamiento de las moléculas dipolares bajo un campo aplicado es impedido por la existencia de diversos tipos de uniones químicas que aseguran la cohesión del material.

Estas uniones consisten en fuerzas de atracción entre moléculas vecinas:

- Las uniones puente de hidrógeno, entre dipolos que contienen hidrógeno unido a otro elemento fuertemente electronegativo (F, O, N). Un caso típico es el del agua, donde ese segundo elemento es el oxígeno. La estructura cristalina del hielo es una consecuencia de uniones de este tipo. En la fusión esas uniones se rompen y la separación entre moléculas disminuye hasta un mínimo que se da a 4°C. A temperaturas mayores, la agitación térmica aumenta y la densidad del agua disminuye, sin alcanzar la del agua sólida.
- Las uniones de Van der Waals, que se reagrupan en tres efectos diferentes, conocidas como fuerzas de Keesom (fuerzas intermoleculares debido a dipolos permanentes, inversamente proporcional a la temperatura), fuerzas de Debye (atracción entre una molécula dipolar y una no polar que bajo el campo del dipolo desarrolla un dipolo inducido) y las fuerzas de London (atracción entre moléculas no polares donde la fluctuación de la nube electrónica da lugar a momentos dipolares instantáneos). Mecánicamente hablando, ellas dan una cierta viscosidad al medio.

Rotación dipolar

Cuando el campo eléctrico aplicado es alterno de frecuencia f , los dipolos se orientan con el campo alternativamente. El resultado es una rotación sincrónica de todas las moléculas del material.

Las moléculas están entonces sometidas a dos fuerzas simultáneas: la fuerza perturbativa creada por el campo eléctrico que provoca la rotación y la resultante de todas las fuerzas de interacción entre las moléculas vecinas, que se oponen a la libre rotación de las moléculas.

De la fricción se produce la aparición de calor en el interior del material.

Relajación dieléctrica y disipación de la energía

La relajación es un fenómeno muy general, consistente en la existencia de un retardo en la respuesta del material a una fuerza exterior.

Hay relajación dieléctrica cuando el campo eléctrico responsable de la polarización de un material es suprimido bruscamente. El material necesita cierto tiempo, tiempo de relajación dieléctrica (τ), para restituir su desorden molecular inicial. Más precisamente, se define τ como el tiempo necesario para que la polarización decrezca a $1/e$ de su valor inicial.

Relajación

El proceso de rotación molecular en presencia de un campo alterno está acompañado por un fenómeno de relajación cada vez que cambia el sentido del campo.

En la zona de bajas frecuencias, los dipolos se sincronizan sin dificultad según la oscilación del campo aplicado. Si se aumenta gradualmente la frecuencia se llega a un momento en el que la inercia de la molécula y las fuerzas de unión que se oponen al movimiento se tornan dominantes, entonces el mecanismo de rotación dipolar deja de contribuir a la constante dieléctrica. El medio es tenaz y la permitividad tiende a un valor límite ϵ_{∞} , permitividad óptica, que es igual al cuadrado del índice óptico n del medio.

Existe una banda de frecuencias para la que existe un desfase entre el campo y los dipolos. En esta banda, el material toma la energía del campo eléctrico y la disipa como calor.

Permitividad y curvas de disipación

La permitividad de una sustancia (o constante dieléctrica) esta determinada por la habilidad de un material de polarizarse debido a la fuerza de un campo eléctrico aplicado externamente a la sustancia. Generalmente se mide a campo constante o a frecuencias relativamente bajas donde no existan fenómenos de relajación. La permitividad relativa es la relación de la permitividad real a la

correspondiente permitividad en el vacío, es un número adimensional y es lo que se encuentra habitualmente tabulado para distintos materiales.

Las constantes dieléctricas se expresan en función de ϵ^0 y ϵ_∞ , de los tiempos de relajación τ de los dieléctricos, y de pulsación del campo $\omega = 2\pi f$ mediante la ecuación de Debye:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + j\omega\tau)$$

de esta ecuación puede deducirse, por separación de la parte real e imaginaria:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2 \tau^2)$$

y

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$$

una simple derivación muestra que las pérdidas dieléctricas pasan por un máximo cuando:

$$\omega = 1/\tau = \omega_r = 2 \pi f_r$$

ω_r es la frecuencia de relajación para la que la disipación de energía de la materia es máxima.

Tendrá evidentemente interés para calentar un dieléctrico con una eficiencia máxima, utilizar una frecuencia igual a esa frecuencia de relajación. En la práctica, esto no es posible en las aplicaciones industriales, debido a que las frecuencias utilizables son impuestas por el equipamiento. El efecto de las microondas no será, de hecho, excepcionalmente óptimo.

Resumen

El fenómeno de calentamiento dieléctrico es extremadamente complejo, no es fácil presentar una aproximación completa.

Cuando un material dieléctrico con moléculas polares es sometido a un campo eléctrico de frecuencia creciente gradualmente, sus moléculas se orientarán constantemente según la dirección del campo. A partir de una cierta frecuencia, la

inercia propia de las moléculas y la resistencia de las uniones químicas introducirán una desincronización del movimiento de las moléculas para seguir la dirección del campo: es el imperio de la relajación, en la que el antagonismo de las fuerzas ejercidas sobre la molécula se traducen en la disipación en forma de calor, por fricción, de una parte de la energía del campo. Existe una frecuencia para la que este fenómeno es máximo. Si la frecuencia del campo aumenta, las fuerzas de cohesión y la inercia de las moléculas son predominantes y el efecto desaparece.

Es importante notar que de los dos campos (eléctrico y magnético) que componen la onda electromagnética, sólo el campo eléctrico interviene directamente en el proceso de calentamiento.

Emisión del calor

A nivel macroscópico, la acción de las microondas sobre un dieléctrico con pérdidas produce una cantidad de calor que depende de las características de la radiación. Contrariamente al calentamiento clásico, la aparición de calor tiene lugar dentro del volumen; las propiedades térmicas del material no juegan ningún rol; sólo intervienen las propiedades dieléctricas, representadas por ϵ' y ϵ'' .

La potencia (P) absorbida en forma de calorías dentro de un volumen unitario es proporcional a la potencia transportada por la onda que penetra dentro del volumen considerado y depende del cuadrado del campo eléctrico:

$$P/V = \sigma E^2, \text{ donde } \sigma \text{ es la conductividad.}$$

$$\text{Dado que } \sigma = \omega \epsilon'' = \omega \epsilon^0 \epsilon_r'' \text{ se obtiene que}$$

$$P/V = \omega \epsilon^0 \epsilon_r'' E^2 = 2\pi f \epsilon^0 \epsilon_r'' E^2 \quad (\epsilon^0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ f/m})$$

entonces

$$P/V = 55.63 \cdot f \epsilon_r'' \cdot 10^{-12} E^2$$

además

$$P/V = 55.63 \cdot f \epsilon_r' \cdot \text{tg } \delta \cdot 10^{-12} E^2 \text{ donde } \text{tg } \delta \text{ es la tangente de la pérdida}$$

Diversos tipos de dieléctricos

Ciertos compuestos químicos, de baja polaridad molecular y de estructura muy regular, poseen la particularidad de estar prácticamente desprovistos de pérdidas dieléctricas.

Ellos son esencialmente el polietileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n, el polipropileno ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$)_n y el politetrafluoretileno o teflón ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)_n en los que los monómeros presentan momento dipolares extremadamente bajos. El polietileno, por ejemplo, debería teóricamente presentar un momento dipolar nulo, en la práctica existe un momento muy bajo debido a los procesos de oxidación. A 3GHz y a 25°C, las constantes dieléctricas relativas del polietileno son del orden de 2.26 para ϵ' y de 0.0003 para $\text{tg } \delta$, de 2 y de 0.0002 para el polipropileno y de 2.1 y 0.00015 para el teflón.

Ciertos compuestos minerales como la alúmina (Al_2O_3), la sílice (SiO_2) o las siliconas ($-\text{O}-\text{SiR}_2-\text{O}-\text{SiR}_2-$)_n poseen constantes dieléctricas suficientemente bajas para ser considerados desprovistos de pérdidas dieléctricas.

Dieléctricos fuertes

Los materiales con pérdidas dieléctricas elevadas son generalmente los líquidos, o las mezclas que contienen líquidos.

Los sólidos, a pesar de tener constantes dieléctricas más bajas, presentan sin embargo pérdidas suficientes para poder ser calentados por microondas. Estas pérdidas aumentan con la temperatura; un gran número de óxidos metálicos (sílice, alúmina, etc.) que a temperatura ambiente están desprovistos de pérdidas dieléctricas, se vuelven muy disipativos a partir de algunas centenas de grados, la tangente de pérdida crece más rápidamente con la temperatura y se inicia una reacción en cadena. Se puede, por ejemplo, provocar una fusión muy rápida de la alúmina, con la condición de precalentarla a 400°C como puede verse en la Fig 2.1.

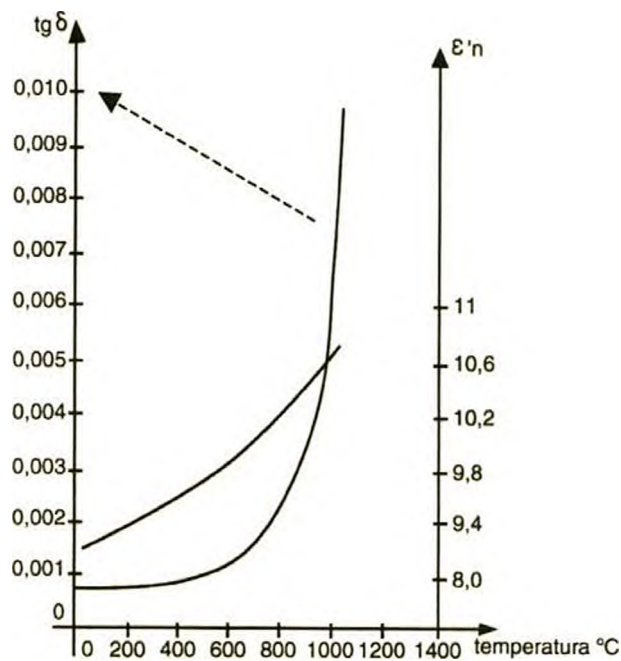


Figura 2.1: Propiedades dieléctricas de la alúmina en función de la temperatura (Thuery J. cita de Westphal et Sils, 1972)

Mezclas de dieléctricos

La mayor parte de los materiales reales son mezclas, y en particular los medios acuosos. La teoría dieléctrica de mezclas permite un cierto modo de modelizar estos materiales complejos y de prever su comportamiento a partir de sus componentes.

Dieléctricos acuosos

La molécula de agua

Debido a su configuración altamente asimétrica, la molécula de agua presenta una polaridad excepcional, que la hace un material ideal para el calentamiento por microondas.

En la molécula de agua los átomos de hidrógeno forman un ángulo de 105° donde el ápice es el átomo de oxígeno. La distancia O-H es de $0.96 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). El momento dipolar resultante, dirigido según la bisectriz del ángulo HOH, se estima en 1.85 Debye, o sea $0.62 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$.

Hielo y agua líquida

El momento dipolar elevado de la molécula de agua explica su gran facilidad de asociación.

En particular, la estructura cristalina del hielo basa su originalidad en las uniones puente de hidrógeno entre moléculas de agua. En el hielo puro, los dipolos no pueden reorientarse sin romper las cuatro uniones que las anclan a sus vecinos. La ruptura de cada una de esas uniones requiere una energía de 6 kcal mol^{-1} (1 mol de agua pesa 18g). La reorientación tiene lugar sólo al nivel de defectos del cristal, es decir un sitio donde falte un átomo de hidrógeno o exista en exceso. El defecto cristalino tiende a propagarse a través de la red. La energía de activación necesaria es del orden de 13 kcal mol^{-1} .

Existe por otra parte, dentro de la estructura cristalina del hielo, zonas de agua líquida donde el punto de congelamiento ha bajado por efecto de capilaridad. Esas zonas pueden jugar el rol de catalizadores de la acción de la onda.

Las uniones por puente de hidrógeno no desaparecen totalmente después de la fusión, una parte subsiste en el estado líquido (la mitad a 40°C). El agua se presenta como un agregado de cadenas $(\text{H}_2\text{O})_n$ mezcladas con las moléculas no polimerizadas. Las últimas uniones no se rompen hasta la evaporación. Esta particularidad explica los valores anormalmente elevados de temperatura de fusión y de vaporización del agua respecto de otros hidruros.

La reorientación de los dipolos dentro del agua líquida demanda una energía de activación del orden de $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Agua libre y agua ligada

El agua presente en los medios húmedos puede afectar de distinta forma:

- agua libre, generalmente adsorbida dentro de las cavidades o los capilares, o en forma laminar sobre la superficie del sólido, podrá presentar propiedades distintas de las del agua pura.
- Hielo, cuando la temperatura es suficientemente baja.
- Agua ligada, es decir químicamente absorbida sobre otras moléculas. Existen diferentes tipos de agua ligada, sus propiedades

dieléctricas están mal definidas, son intermedias entre el agua líquida y el hielo. En particular, las moléculas de agua intervienen bajo la forma de agua de cristalización y agua de sustitución en un gran número de complejos iónicos, donde están unidas por puente de hidrógeno con los iones negativos.

Perdidas dieléctricas

A la frecuencia de 3 GHz, el agua líquida posee una permitividad relativa variable entre 80 (a 1,5°C) y 52 (a 95°C) y una tangente de pérdidas variables, para las mismas temperaturas, de 0,31 a 0,047.

A la misma frecuencia, el hielo tiene una permitividad relativa de 3,20 y una tangente de pérdida de 0.0009. El hielo absorbe las microondas mucho menos que el agua líquida.

Los materiales húmedos presentan una serie de frecuencias de relajación correspondiente a los distintos estados del agua que contienen, el hielo y las aguas de cristalización resuenan a algunos kilohertz, el agua libre posee dos bandas de relajación, una a 10 gigahertz, otra (menos marcada) a frecuencias del orden de terahertz. Entre el hielo y el agua libre se encuentran las máximas disipaciones de las diversas formas de agua ligada. (Figura 2.2)

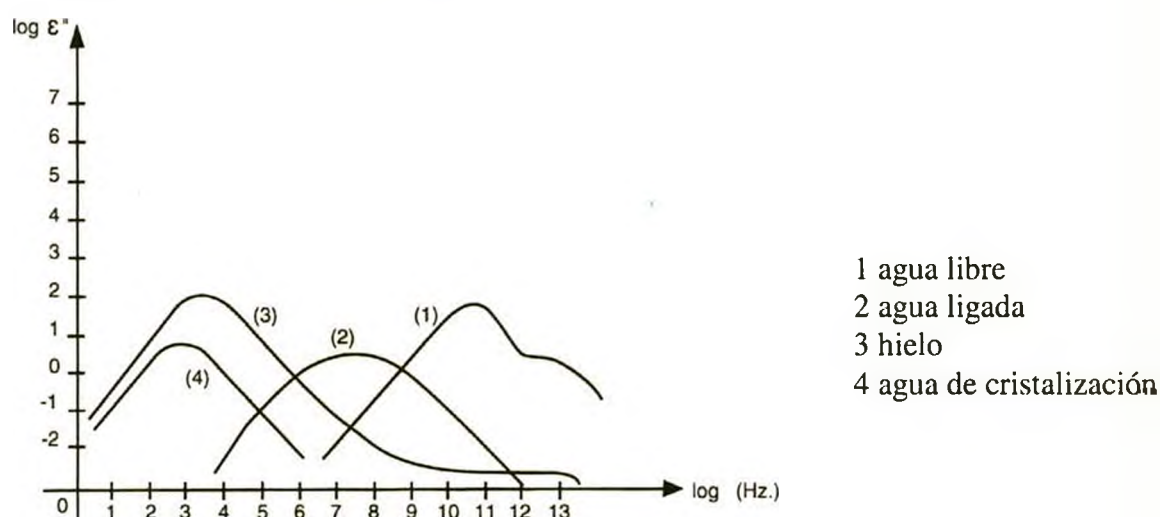


Figura 2.2: Pérdidas dieléctricas asociadas a distintas forma de agua (Thuery J. cita de Hasted, 1973)

Conclusión

La interacción de las microondas con las moléculas polares (especialmente agua) permite que éstas relajen y disipen en forma de calor la energía absorbida, generando temperaturas suficientemente altas como para provocar reacciones químicas.

La profundidad de penetración de las microondas es de centímetros o decímetros y los materiales a tratar tienen típicamente esas dimensiones por lo que resulta que la radiación actúa simultáneamente sobre todo el material. La conductividad térmica del material juega un rol secundario para permitir el equilibrio térmico a posteriori.

2.2 Descripción del equipo utilizado

El equipo utilizado consiste en un horno de microondas de uso doméstico conectado a un sistema de extracción y purificación de gases (Fig.2.3)

Los hornos de microondas domésticos corrientemente están provistos de un magnetrón de aproximadamente 650W y están sintonizados para funcionar en una gama de frecuencias adecuadas para provocar la rotación de las moléculas de agua.

La reacción procede dentro de un reactor cerrado por depresión que posee una salida lateral conectada al sistema de extracción de gases (Fig. 2.4).

El sistema de extracción de gases está constituido por un sistema de condensación de gases (condensables a temperatura ambiente) que consta de un tubo refrigerante, enfriado por agua corriente, conectado a un balón y en línea con una bomba de vacío mecánica.

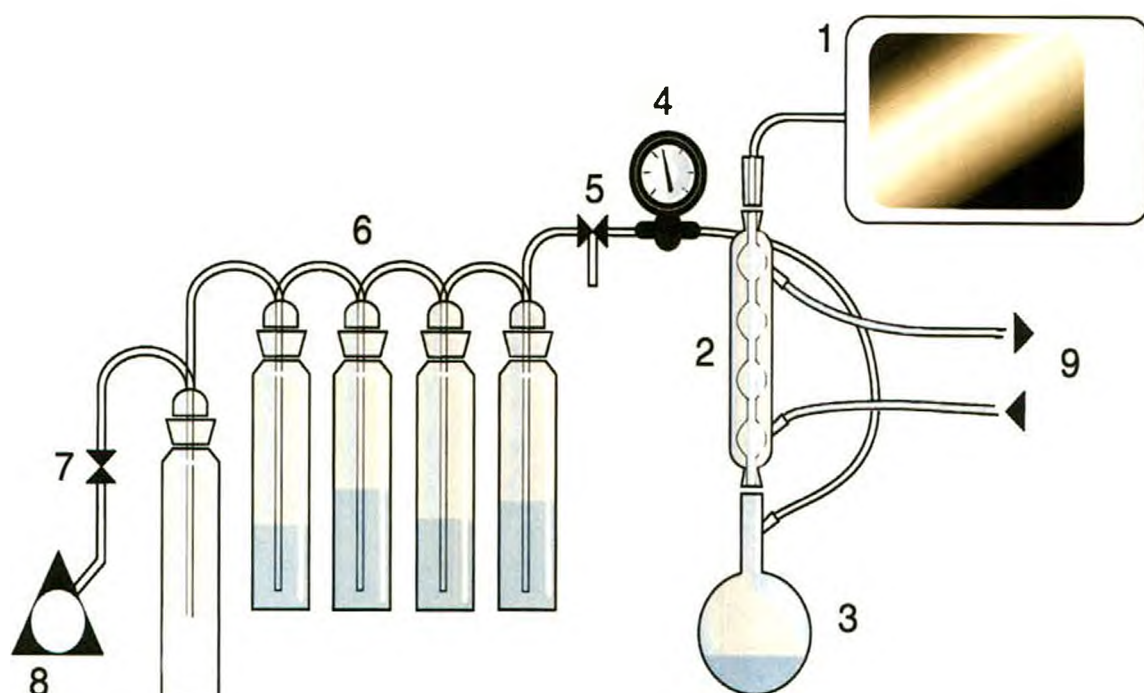


Figura 2.3: Esquema del equipo utilizado: 1- horno de microondas, 2- tubo refrigerante, 3- balón, 4- manómetro diferencial, 5- válvula de tres vías, 6- frascos lavadores, 7- válvula aguja, 8- bomba de vacío, 9- conexión al agua corriente

En la línea de vacío se colocaron dos frascos lavadores conteniendo solución alcalina para neutralizar los gases nitrícos que proceden del reactor, dos conteniendo agua y otro conteniendo un sólido desecante (tamiz molecular) para secar el aire antes del ingreso a la bomba.

La depresión se mide en un manómetro diferencial, especial para resistir la atmósfera corrosiva. La reacción procede a una depresión de 0.2-0.3 atm que se regula mediante una válvula aguja conectada en línea.

Al concluir la síntesis se rompe el vacío con una válvula de tres vías que permite homogeneizar la presión interna con la ambiente.



Figura 2.4: Reactor con salida lateral

2.3 Caracterización de reactivos

La caracterización de los reactivos es imprescindible para obtener la estequiometría correcta del compuesto deseado. El método de síntesis por desnitración usando radiación de microondas requiere tener los cationes del óxido mixto en relaciones estequiométricas en una solución nítrica. Los reactivos más adecuados para ello son los nitratos de los cationes involucrados; dada su alta solubilidad permiten obtener soluciones en concentraciones adecuadas en volúmenes pequeños para conseguir algunos gramos del material requerido. Típicamente las soluciones utilizadas son de concentraciones entre 0.5 y 2 M. Estas soluciones obtenidas a partir de las sales solubles permiten evitar la concentración excesiva de nitratos que se obtiene cuando se disuelven los óxidos de los metales en ácido nítrico concentrado.

Los nitratos son generalmente sales hidratadas y muchas de ellas son altamente higroscópicas por lo tanto es necesario evaluar adecuadamente el contenido de agua de las mismas para hacer los cálculos estequiométricos correctos. Los métodos usados para la caracterización de los reactivos fueron el análisis de difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico.

Análisis termogravimétrico

Los análisis que se reportan corresponden a los siguientes reactivos:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ Fluka (PA)

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ Merck (PA)

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Merck (PA)

Nitrato de calcio tetrahidratado

En la figura 2.5 se muestra el termograma correspondiente al nitrato de calcio hidratado, en este caso se observa que los procesos de deshidratación y desnitración no son simultáneos, en la tabla 2.1 se comparan los resultados experimentales con los datos calculados por estequiometría.

En el primer paso de la descomposición se eliminan las moléculas de hidratación como vapor de agua y en el segundo procede la descomposición del nitrato produciéndose vapores nítricos (NO_x), estos componentes gaseosos son transportados al exterior del equipo por el gas portador, que en este caso es aire analítico seco.

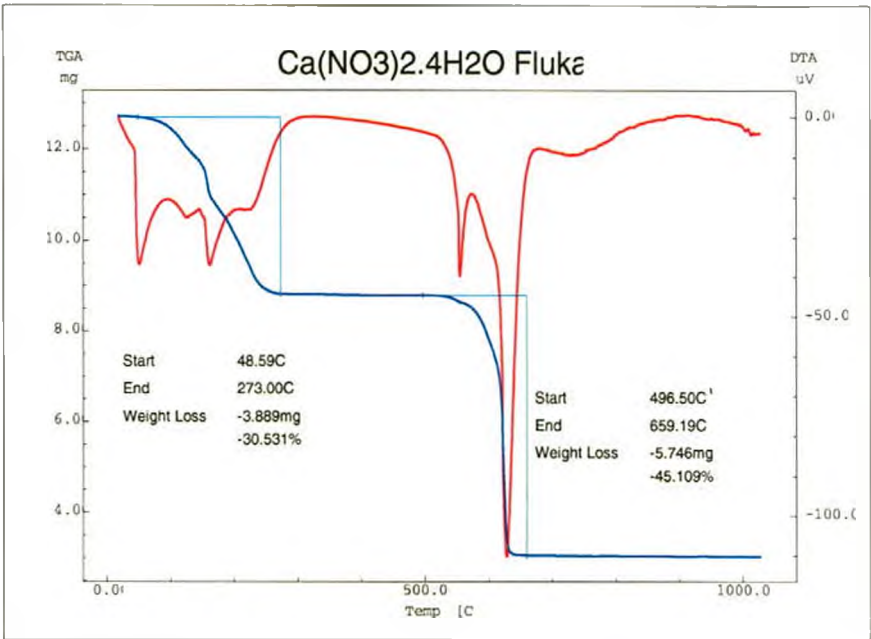


Figura 2.5: Trazo azul: Variación de la masa – Trazo rojo: Variación de la entalpía

Intervalo de temperatura (°C)	% de pérdida de masa experimental	% de pérdida de masa calculado
48,6 – 273,0 (deshidratación)	30,5	30.5
496,5 – 659,2 (desnitración)	45,1	45.7

Tabla 2.1

Nitrato de estroncio

El nitrato de estroncio es una sal anhidra, por lo tanto sólo se observa un único paso de descomposición en el que el nitrato pasa al óxido correspondiente (fig.2.6). En la tabla 2.2 se muestra la correspondencia entre los valores de porcentaje de pérdida de masa experimental y el calculado por estequiometría.

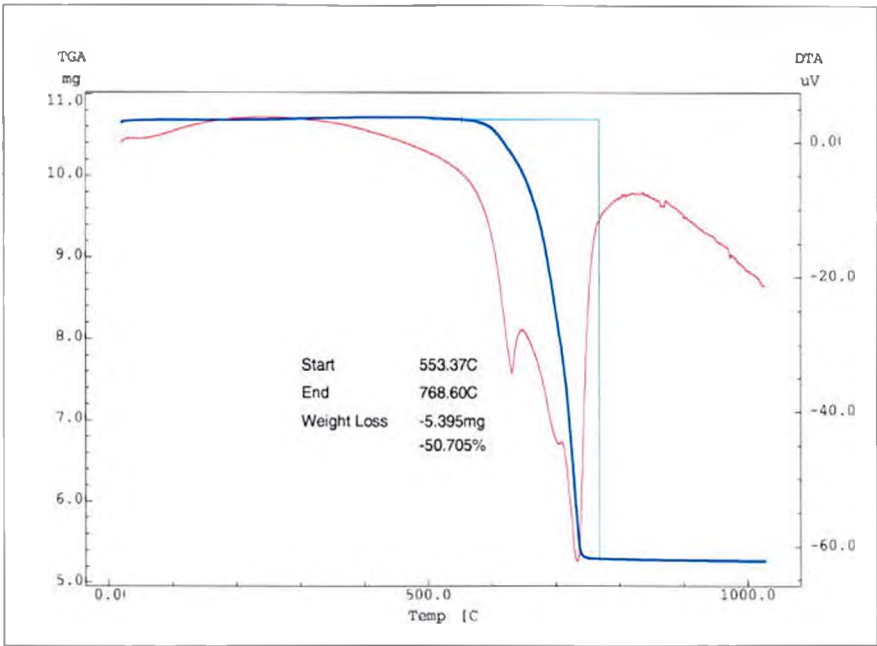


Figura 2.6: Trazo azul: Variación de la masa – Trazo rojo: Variación de la entalpía

Intervalo de temperatura (°C)	% de pérdida de masa experimental	% de pérdida de masa calculado (producto final SrO)
553,4 – 768,6 (desnitración)	50,7	51,0

Tabla 2.2

Nitrato de hierro nonahidratado

Ciertos nitratos hidratados sufren un único paso de descomposición en el que se eliminan el vapor de agua y los gases nítricos (NOx) dando por resultado el óxido correspondiente, el nitrato férrico es un ejemplo de este tipo de compuestos.

En la figura 2.7 se observa un brusco proceso de descomposición en un intervalo pequeño de temperatura, se considera como masa final la obtenida a temperatura próxima a 500°C, temperatura a partir de la cual la masa permanece constante. En la tabla 2.3 se comparan los datos experimentales y calculados.

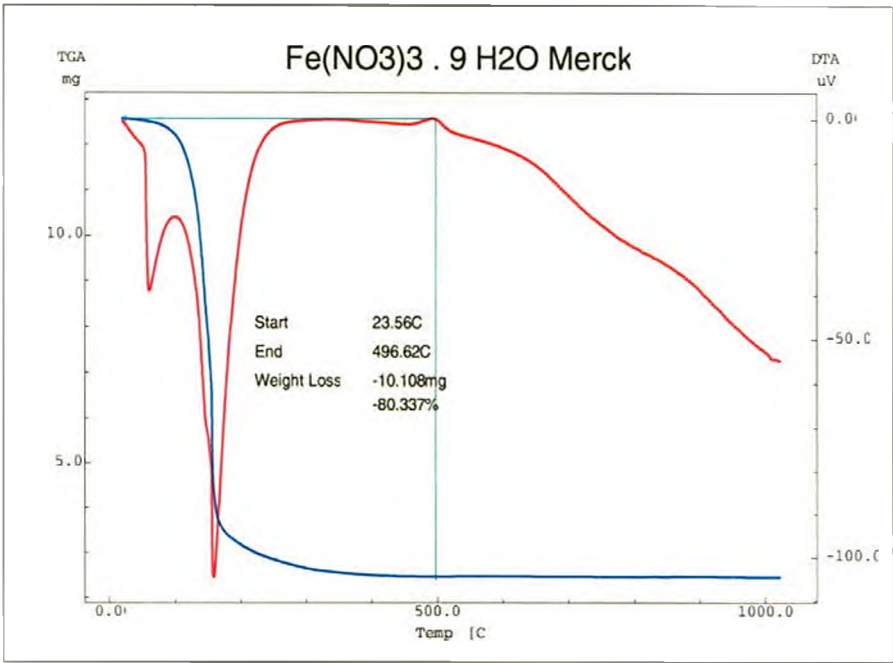


Figura 2.7: Trazo azul: Variación de la masa – Trazo rojo: Variación de la entalpía

Intervalo de temperatura (°C)	% de pérdida de masa experimental	% de pérdida de masa calculado (producto final Fe ₂ O ₃)
23,6 – 496,6	80,3	80,2

Tabla 2.3

Todos los termogramas fueron tomados entre temperatura ambiente y 1000°C con una velocidad de calentamiento de 10°C / min y en flujo de aire analítico seco de 40mL / min.

Estos nitratos presentan distinto comportamiento térmico y reflejan las características típicas de los nitratos caracterizados y utilizados para las síntesis de los distintos compuestos estudiados.

Análisis cristalográfico

Un estudio que permite evaluar la pureza de los reactivos es el análisis de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X de polvo. La difracción de rayos X de polvo permite identificar unívocamente el compuesto analizado. La posición e intensidad relativa de los picos reportada en una base de datos de difracción de polvo del Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD) permite su comparación con los datos experimentales mediante el uso del software PC-Identify de Philips.

Se tomaron difractogramas de los nitratos utilizados en las síntesis, se analizaron para identificar su pureza y el estado de hidratación de los mismos.

Nitrato de estroncio

Este nitrato anhidro presenta el diagrama de difracción que se muestra en la figura 2.8, en la que se lo compara con el correspondiente difractograma obtenido para ese compuesto en la base de datos (Ficha N° 25-0746). La variación en las intensidades relativas se debe a una cierta orientación preferencial de los cristales de la muestra.

Este resultado permite calificar la pureza de este reactivo como adecuada para su uso en las síntesis.

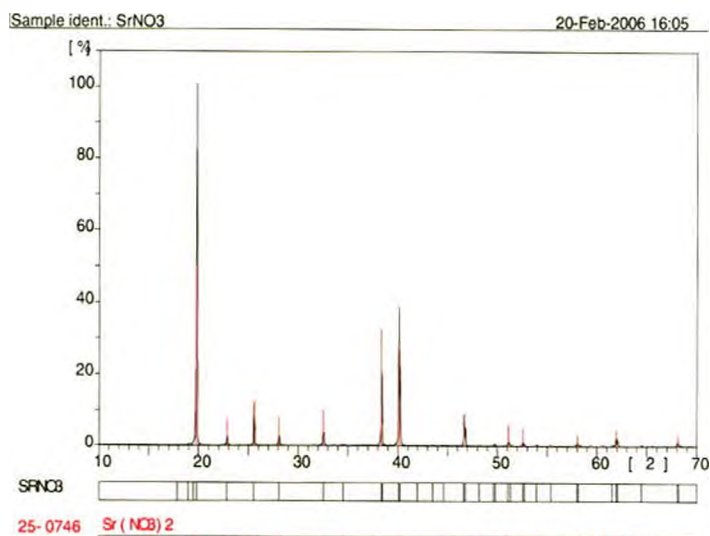


Figura 2.8: Las líneas rojas corresponden a la posición e intensidades relativas de los picos del difractograma del compuesto estandar

Nitrato de calcio tetrahidratado

En la figura 2.9 se observa el difractograma de la muestra de nitrato de calcio comparado con el correspondiente al compuesto tetrahidratado obtenido de la base de datos (Ficha N° 26-1406). Se observa que la intensidad de los picos es bien diferente de la correspondiente al estándar, esto se debe a que la muestra no pudo molerse adecuadamente debido a su higroscopicidad. Una ampliación de la escala (fig.2.10) permite observar también otros picos que no pueden atribuirse a la fase del compuesto reportado, es posible que se hayan producido hidratos con mayor contenido de agua debido a la interacción de la muestra con la humedad ambiente durante el proceso de preparación del portamuestras y la toma de datos. Debe hacerse notar que este compuesto debe mantenerse en atmósfera seca (desecador) para asegurar la pesada cuantitativa en el momento de sintetizar los materiales deseados. A pesar de que la calidad de estos resultados podría hacernos dudar de la pureza de este reactivo, los resultados de termogravimetría avalan la hipótesis de la aparición de productos con mayor grado de hidratación por interacción con la atmósfera y no se observan señales extrañas a las esperadas para este reactivo.

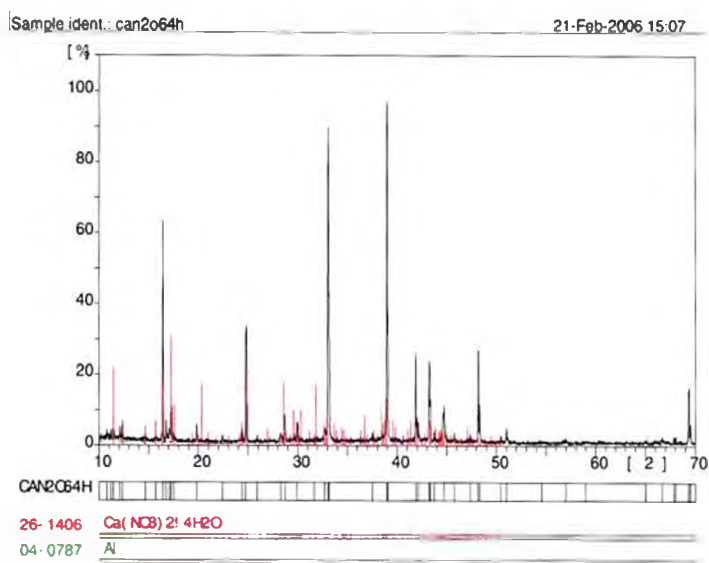


Figura 2.9: Las líneas rojas corresponden a la posición e intensidades relativas de los picos del difractograma del compuesto estándar. Las líneas verdes corresponden al material del portamuestras (aluminio).

En la figura 2.10 se observa un detalle del difractograma, en ella puede verse que muchos de los picos reportados para el compuesto tetrahidratado también existen en el difractograma de la muestra, aunque con muy baja intensidad.

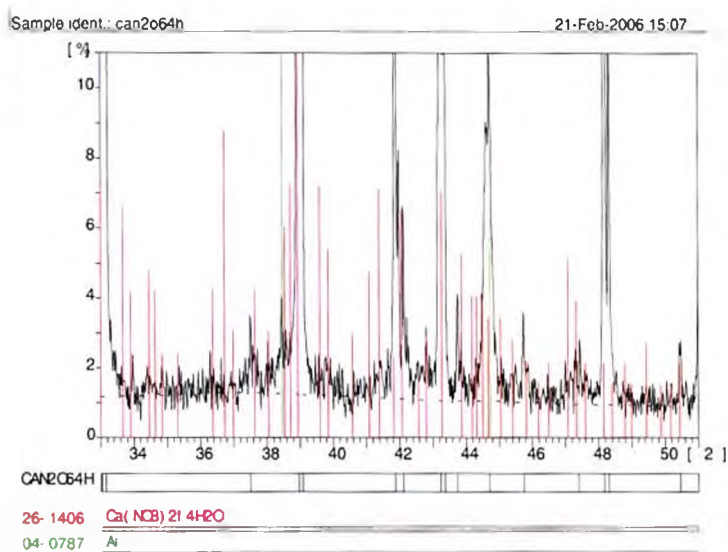


Figura 2.10: Las líneas rojas corresponden a la posición e intensidades relativas de los picos del difractograma del compuesto estándar. Las líneas verdes corresponden al material del portamuestras (aluminio).

Nitrato de hierro nonahidratado

Este compuesto es muy inestable en condiciones de baja humedad y pierde fácilmente sus aguas dando por resultado Fe_2O_3 . Para conseguir una pesada cuantitativa del material requerido debe mantenerse en su envase original bien cerrado. El reactivo guardado en desecador cambia rápidamente su tonalidad lila al color pardo correspondiente al óxido.

En la figura 2.11 se muestra el difractograma de este reactivo comparado con los picos del estándar reportado en la base de datos (Ficha N° 01-0124), se observan también picos de su producto de descomposición (Ficha N° 40-1139) y picos correspondientes al aluminio del portamuestras (Ficha N° 040787). La relación de intensidad de los picos no se corresponde con lo reportado para el estándar debido a la orientación preferencial de los cristales ya que no pudo molerse la muestra para evitar su descomposición.

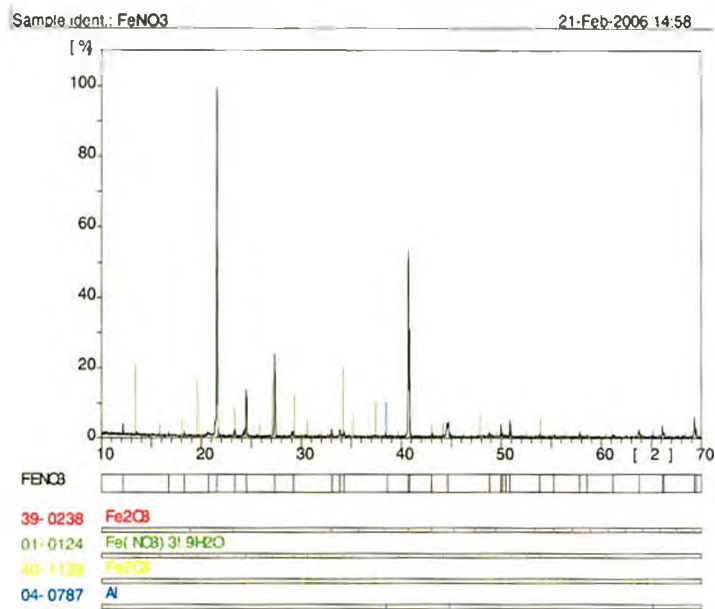


Figura 2.11: Las líneas de color corresponden a los estándares reportados en la base de datos.

En la figura 2.12 se presenta un detalle del difractograma donde se observan con más precisión las fases presentes en la muestra.

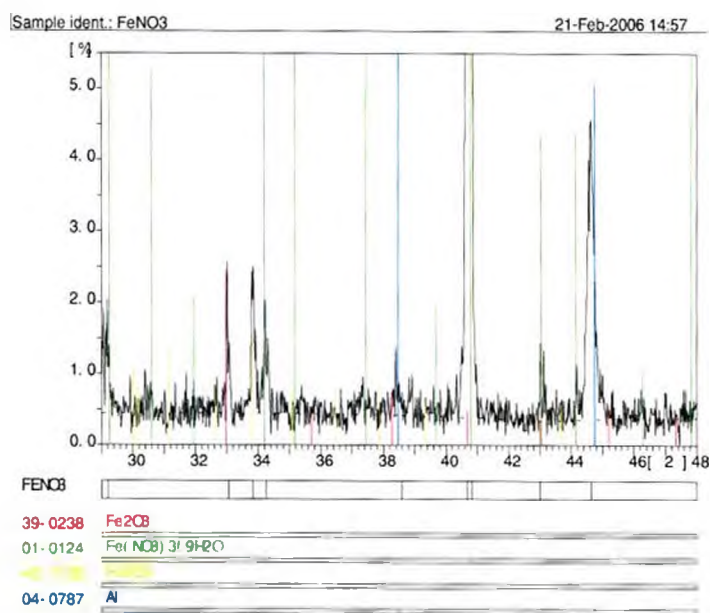


Figura 2.12: Detalle de la figura 2.11. Las líneas de color corresponden a los estándares reportados en la base de datos.

El reactivo se uso inmediatamente de ser extraido de su envase original y pesado, con lo que se evitó su descomposición antes de ser utilizado.

Todos los reactivos fueron sometidos a este tipo de caracterización previo a ser usados en las síntesis, en este informe sólo se citan tres ejemplos.

2.4 Antecedentes de los compuestos estudiados

Para poder comparar este nuevo método de síntesis con los ya reportados para cada composición y poder relacionar las características de los productos obtenidos se hará una breve reseña de la bibliografía más reciente de cada uno de los compuestos sintetizados en este trabajo.



Uehara M. y colaboradores realizaron un estudio de las propiedades de transporte y magnetización y describieron un diagrama de fases correspondiente a muestras de $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ obtenidas por el método fusión zonal (travelling floating zone). Kim K.H. y colaboradores estudiaron conductividad térmica y eléctrica sobre muestras obtenidas mediante reacción de estado sólido para la serie $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Balagurov A.M. y colaboradores estudiaron, en una muestra sintetizada por reacción en estado sólido, la estructura cristalina en función de la temperatura y encuentran que la transición magnética es simultánea con una transición estructural.

Quintero M. estudió las propiedades del sistema $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.325}\text{MnO}_3$ sobre muestras obtenidas por el método “liquid mix” en las que demostró la coexistencia de fases y la existencia del fenómeno de memoria magnética no volátil.

$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

Gao F. y colaboradores estudiaron los compuestos $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1-0.5$) preparados por reacción en estado sólido a partir de carbonatos y óxidos con un tratamiento térmico a 1100°C durante 12 hs., posterior molienda y segundo tratamiento térmico a 1150°C durante 12 hs. La caracterización por difracción de rayos X estableció que todas las muestras son ortorrómbicas y que los parámetros de red deducidos se corresponden con los previamente reportados en la literatura. El aumento de la concentración de Ca da por resultado una disminución de los parámetros de red y se observa un concomitante aumento en la temperatura de Curie al aproximarse a $x = 1/3$.

Mediante una solución de sales solubles en cantidades estequiométricas y el agregado de alcohol polivinílico, Calleja y colaboradores sintetizaron la composición $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, a 600°C obtienen un producto amorfo que cristaliza como una multifase luego de un tratamiento a 900°C durante 12 hs. y que se transforma en la perovskita después de 5 hs. a 1000°C .

Yuan S.L. y col. (2002) obtuvieron el compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ por el método sol-gel, siguiendo la síntesis reportada por Hueso L.E. y colaboradores. El material presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 100 nm, a medida que

se trata la muestra a temperaturas superiores (entre 700 y 1450°C durante 8 hs.) se observa el crecimiento del grano que modifica fuertemente la conductividad eléctrica y el comportamiento magnetorresistente. La transición aislante – metal se hace más difusa y su temperatura disminuye para temperaturas de síntesis menores.

El análisis de la micro estructura de muestras sintetizadas por reacción en estado sólido (1200 y 1400°C durante 60 hs en aire), demostró que los granos crecen por un mecanismo de espiral a lo largo de una dirección favorable hasta 1300°C y que a mayor temperatura aparece una fase amorfa segregada (Zhang Y.B. y colaboradores).

La naturaleza y el rol del borde de grano en el origen de la magnetorresistencia no son claros. Para estudiar el efecto de esta variable Yuan S.L y colaboradores (2003) han hecho una investigación sistemática de las propiedades de transporte y magnéticas sobre muestras obtenidas por el método sol-gel (R.D.Sánchez y colaboradores) con tamaño de grano de aproximadamente 300 nm. Observaron que los resultados no difieren de los predecibles a partir de un modelo “spin-polarized tunneling”, y propusieron que los spines del Mn se alinean dentro de los granos y se acoplan con los de los granos vecinos simultáneamente.

La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃

Los compuestos La_(1-x)Sr_xMnO₃ han sido sintetizados por el método de combustión a baja temperatura (1000 –1600°C) por Piengbo X. y colaboradores partiendo de soluciones estequiométricas de los nitratos correspondientes a las que se le agrega glicina (Gly). A la solución se la somete a una fuente de calor y luego de llegar a sequedad entra en combustión, el proceso toma sólo algunos minutos. La relación Gly/NO₃⁻ determina la temperatura de combustión y en consecuencia el tamaño de las partículas obtenidas. El tamaño de partícula del producto aumenta con mayor temperatura de la llama. Se han obtenido partículas de 20, 40 y 80 nm con relaciones Gly/ NO₃⁻ de 1.1, 1.0 y 0.8.

Para estudiar el rol de las interfases en la magnetoresistencia, Balcells Ll.y colaboradores han sintetizado muestras cerámicas de composición La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃

por el método de reacción en estado sólido, seguido de molienda en un sistema por atrición durante varios días y tratamiento térmicos posteriores, en aire, para hacer crecer el grano. Obtuvieron muestras con tamaño promedio de partícula de 15, 20, 25, 30, 40, 75 nm, 0.3 y 10 μm . La temperatura de Curie resultó 352 K para todas las muestras, sugiriendo una relación similar de $\text{Mn}^{4+} / \text{Mn}^{3+}$. El análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución muestra que es evidente el orden cristalino hasta en la superficie del grano para partículas de 9 y 25 nm, aunque en las partículas mayores pueden aparecer defectos extendidos.

Lamas D.G. y colaboradores estudiaron el magnetismo y las propiedades de transporte en $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ sintetizado por el método de gel-combustión usando ácido cítrico como combustible y como reactivos La_2O_3 , SrCO_3 y Mn metálico. Las cenizas producidas por la combustión fueron tratadas a 350°C en aire durante 1 h para eliminar los residuos carbonosos y luego calcinadas a 600°C durante 2 hs. De los datos de difracción de polvo estimaron el tamaño de partícula en 29 nm. Las medidas de magnetización demuestran que existe una capa de 1.4 nm de material desordenado en el borde de grano.

Es sabido que este compuesto es utilizado como cátodo de celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) debido a sus propiedades, existe mucha información en la bibliografía sobre esta aplicación. Jiang S.P. y colaboradores estudian los cambios estructurales inducidos por la polarización del electrodo durante operación. El material del cátodo fue sintetizado por co-precipitación seguida de un tratamiento térmico a 1000°C durante 4 hs en aire. Después del pasaje de corriente catódica (500 mA cm^{-2} y 1000 °C durante 3 hs.) los aglomerados de tipo plaquitas presentes originalmente se tornan en aglomerados de partículas esféricas, estas favorecerían la reacción de reducción del O_2 debido a una mejor difusión.

Diferentes vías de síntesis fueron utilizadas por Sfeir J. y colaboradores para obtener varias perovskitas, entre ellas $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$: i) spray pirolisis seguido por molienda en molino a bolas y calcinación a 1450°C por 2 hs., ii) vía citratos modificada, iii) precipitación de oxalatos, iv) precipitación de carbonatos usando urea. Observan diferencias estructurales y composicionales dependiendo de la vía de síntesis, por ejemplo los polvos producidos por spray pirólisis presentan agregados mesoporosos después de la molienda con diámetro de partícula de 500nm, los

obtenidos por la vía precipitación de carbonatos dan un polvo más fino (100 nm) con composición más homogénea. Las diferencias en microestructura y composición superficial de estos polvos producen distinta respuesta como cátodos de SOFC.

Gibbons K.E. y colaboradores sintetizaron $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ usando calentamiento por irradiación de microondas. El material presenta simetría ortorrómbica $Pnma$ y los parámetros de celda fueron ajustados por el método de Rietveld usando el programa GSAS ($a=0.54640(4)$, $b=0.77277(6)$, $c=0.55285(4)$ nm). Observaron que la magneto resistencia colosal de esta muestra difiere de la observada para este compuesto obtenido por la ruta de síntesis convencional para cerámicos.

$\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$

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

Spooren J. y colaboradores han reportado la imposibilidad de obtener este compuesto por la vía de síntesis hidrotérmica, ya que este método sería aplicable sólo a compuestos en los que el factor de tolerancia sea mayor que 0.9 y con pequeña varianza del radio del ión en el sitio A.

Un compuesto similar, el $\text{Nd}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, fue obtenido mediante el método “liquid mix” con un tratamiento posterior de 4 hs. a 900°C, el tamaño medio de partícula, calculado con la fórmula de Scherrer, obtenido es de 25 nm. (Venkataiah G. y colaboradores).

Compuestos relacionados como $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ han sido estudiados sobre muestras preparadas por reacción en estado sólido (Zhu D. y colaboradores).

$\text{Y}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{MnO}_3$

No hay mucha bibliografía sobre las perovskitas que contienen Cd, ni existen antecedentes sobre la composición citada excepto la síntesis realizada en nuestro laboratorio previamente.

Sahana M. y colaboradores estudiaron propiedades de transporte y magnetorresistencia en muestras obtenidas por reacción en estado sólido de $\text{La}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{MnO}_3$. Araujo J.P. y colaboradores estudiaron propiedades eléctricas y magnéticas del compuesto $\text{La}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{MnO}_3$ sobre muestras obtenidas por reacción en estado sólido. Blanco J.J. y colaboradores han reportado estudios estructurales y de las propiedades del compuesto $\text{Nd}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenido también por reacción en estado sólido.

Un estudio estructural sobre este compuesto obtenido por la vía de síntesis “liquid mix” fue realizado por Agüero O., como parte de su tesis de maestría.

YMnO_3

Este compuesto fue estudiado en muestras obtenidas por reacción a 1100°C , en las que se diferencian dos fases cristalinas: cristales prismáticos que corresponde a la estructura ortorrómbica tipo perovskita, no ferroeléctricos y cristales tipo placas con estructura hexagonal y propiedades ferroeléctricas (Yakel H.L. y colaboradores).

2.5 Obtención de óxidos mixtos. Desarrollo experimental

Los procesos de deshidratación y desnitración pueden ser llevados a cabo si se aumenta la energía térmica de las soluciones nítricas. El efecto que la radiación de microondas produce en las moléculas de agua es un aumento de la energía rotacional de las mismas que se traduce en un aumento de temperatura del medio. Una consecuencia del aumento de temperatura es la evaporación y desnitración de

las soluciones. En la figura 2.13 se observa el reactor utilizado en el horno de microondas durante el transcurso de las distintas etapas del proceso:

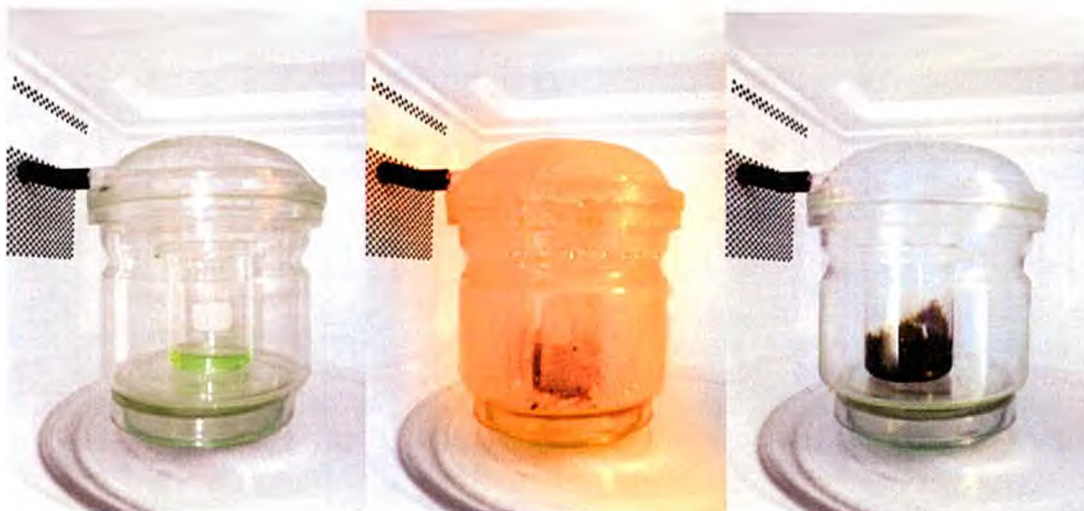
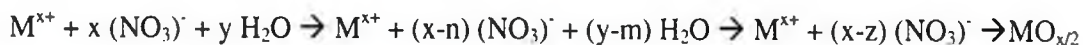


Figura 2.13: Etapa inicial, intermedia y final del proceso de deshidratación y desnitración

El caso ejemplificado en la figura 2.13 corresponde a la estequiometría $La_{0.325}Pr_{0.300}Ca_{0.375}MnO_3$ (LPCMO), la solución inicial es de color verde debido al ión Pr^{3+} hidratado. Cuando comienzan a descomponerse los nitratos se observa que el color pardo del óxido nítrico (NO_2) llena todo el reactor. Los gases nítricos y el vapor de agua se extraen del reactor mediante depresión, pasando a través de frascos lavadores que contienen solución de NaOH que neutralizan el flujo gaseoso. El gas húmedo pasa luego por un frasco lavador que contiene tamiz molecular que permite retener la humedad antes del ingreso a la bomba de vacío con la que se mantiene la depresión en el sistema. Con este proceso se asegura que los gases que salen al exterior no son tóxicos.

El producto final de la reacción es una masa negra que corresponde al óxido mixto. Este material contiene gases nítricos adsorbidos, por lo tanto es necesario un tratamiento térmico posterior en horno convencional para eliminarlos.

La síntesis lleva unos pocos minutos cuando se tratan algunas decenas de mililitros de solución. Al tener una cinética tan rápida en general no se forman

productos cristalinos intermedios y los cationes reaccionan dando los óxidos mixtos correspondientes a la estequiometría de partida o dando óxidos simples que tienen granulometría muy fina que están homogéneamente distribuidos, generalmente poco cristalinos y que reaccionan con un tratamiento térmico posterior.

En muchos casos el producto obtenido luego del proceso de microondas corresponde al óxido mixto buscado con baja cristalinidad, tal es el caso del compuesto LPCMO en el que se calculó el tamaño cristalino de 18 nm usando la fórmula de Scherer.

La cristalinidad del producto puede aumentarse mediante procesos térmicos posteriores, que permiten tanto mejorar la organización cristalina como el crecimiento del grano cerámico (figura 2.14). Estos parámetros son dependientes de los coeficientes de difusión térmica de los elementos constitutivos del compuesto por lo tanto son variables que requieren ser ajustadas para cada composición.

$\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$: Se usaron los nitratos de los cationes pesados en relaciones estequiométricas disueltos en agua bidestilada. Luego de unos pocos minutos de reacción dentro del horno de microondas se obtiene un polvo negro que fue identificado por difracción de rayos X como la perovskita correspondiente a esa composición.

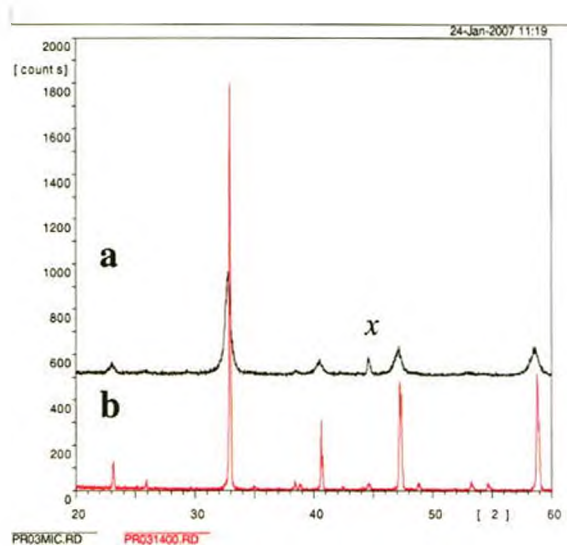


Figura 2.14: Difractogramas correspondientes al compuesto LPCMO a) primera etapa de síntesis y b) después del tratamiento térmico (x = pico del aluminio del portamuestras).

Comparando los parámetros de celda de este material (tratado a la misma temperatura final que la usada para obtener el compuesto por la vía de síntesis liquid-mix) con el obtenido por la vía de síntesis liquid-mix, se observa que se obtuvieron resultados similares como se puede ver en la tabla 2.4.

Método de síntesis	a (nm)	b (nm)	c (nm)
liquid mix	0.5441 (5)	0.7767 (5)	0.5441(5)
microondas	0.5441(5)	0.7769(5)	0.5441(5)

Tabla 2.4: Parámetros de red de muestras de $La_{0.325}Pr_{0.300}Ca_{0.375}MnO_3$ obtenidas por distinta vía de síntesis

El material obtenido por microondas, con un tratamiento térmico final a 1000°C, fue caracterizado midiendo su resistividad en función de la temperatura (figura 2.15-a). Se observa que las temperaturas de transición coinciden con las obtenidas para el mismo material obtenido por la vía liquid-mix (figura 2.15-b).

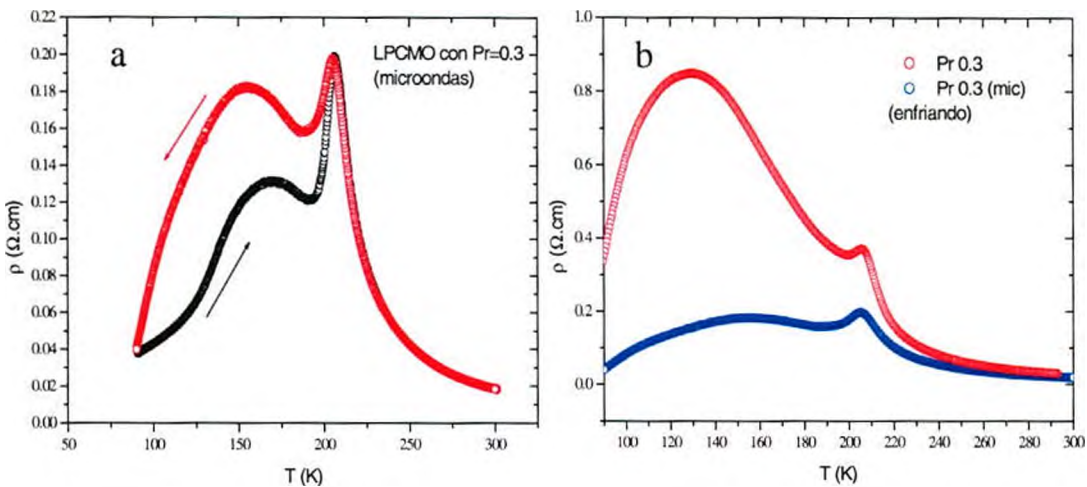


Figura 2.15: a) Resistividad vs. temperatura de la muestra obtenida por microondas a1000°C (trazo rojo: enfriando, trazo negro: calentando)
b) comparación de la medida de resistividad vs. temperatura de muestras obtenidas por distinto método de síntesis (trazo rojo: vía liquid- mix, trazo azul: vía microondas)

Este material presenta el fenómeno de separación de fases entre una ferromagnética (FM) conductora y otra paramagnética aislante (PI) lo que da por resultado la aparición de propiedades como la magnetorresistencia colosal (CMR) y

la memoria no volátil. También presenta una fase con orden de carga (CO) en cierto ámbito de temperatura y otra tipo paramagnética aislante distorsionada (PDI). Un esquema del diagrama de fases se resume como:

Temperatura (K)	Tipo de fase
> 270 K	PI
225 K < T < 270	PI + CO
205 K < T < 225 K	PI + CO + PDI
75 K < T < 205 K	FM + CO + PDI
T < 75 K	FM

Tabla 2.5: Diagrama de fases del compuesto LCPMO

Dado que en esta muestra se observa el mismo comportamiento que el medido en muestras sintetizadas previamente por el método liquid mix se deduce que el método de síntesis por irradiación con microondas es adecuado para la obtención de estos materiales.

Con el mismo procedimiento se sintetizó también la fórmula **La_{0.525}Pr_{0.100}Ca_{0.375}MnO₃**, se obtuvo un material monofásico con cristalinidad similar a la fórmula anteriormente citada. Del análisis de refinamiento estructural por el método de Rietveld se determinaron los parámetros de red. En la figura 2.16 se comparan los valores de los parámetros de red para muestras obtenidas por otra vía de síntesis (liquid mix) observándose una muy buena correspondencia de los mismos.

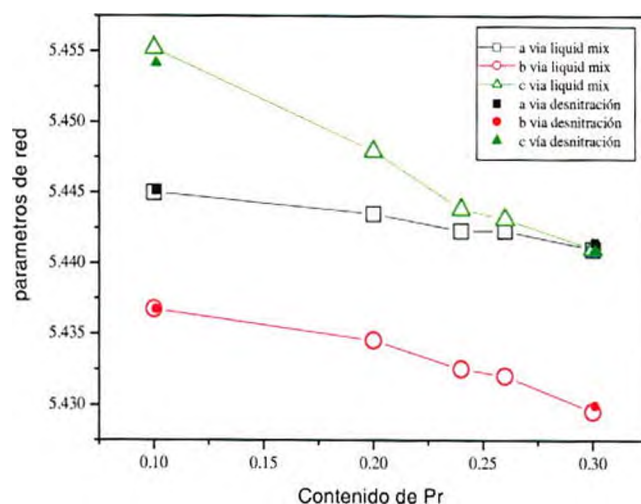


Figura 2.16: Comparación de los parámetros de red de muestras obtenidas vía liquid mix (puntos huecos) y vía desnitración (puntos llenos).

La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃: Se usó La₂O₃ como reactivo de partida disuelto en HNO₃ (c) y los nitratos de Sr y de Mn llevados a 20 mL de solución acuosa. La solución se sometió a radiación de microondas dentro del reactor durante 2:40 minutos aproximadamente, el producto resultante fue una mezcla de óxidos mixtos (La MnO_{3.15}, Sr_{0.1}La_{0.9}MnO₃, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃) y óxido de lantano (Fig 2.17 a). Al material obtenido se le hizo un tratamiento térmico a 800°C durante 10 minutos. Luego de este tratamiento se obtiene la estructura perovskita deseada (Fig 2.17 b). La estructura cristalina corresponde al grupo espacial Pnma y los datos cristalográficos fueron refinados mediante el método de Rietveld usando el programa Fullprof (Tabla 2.6).

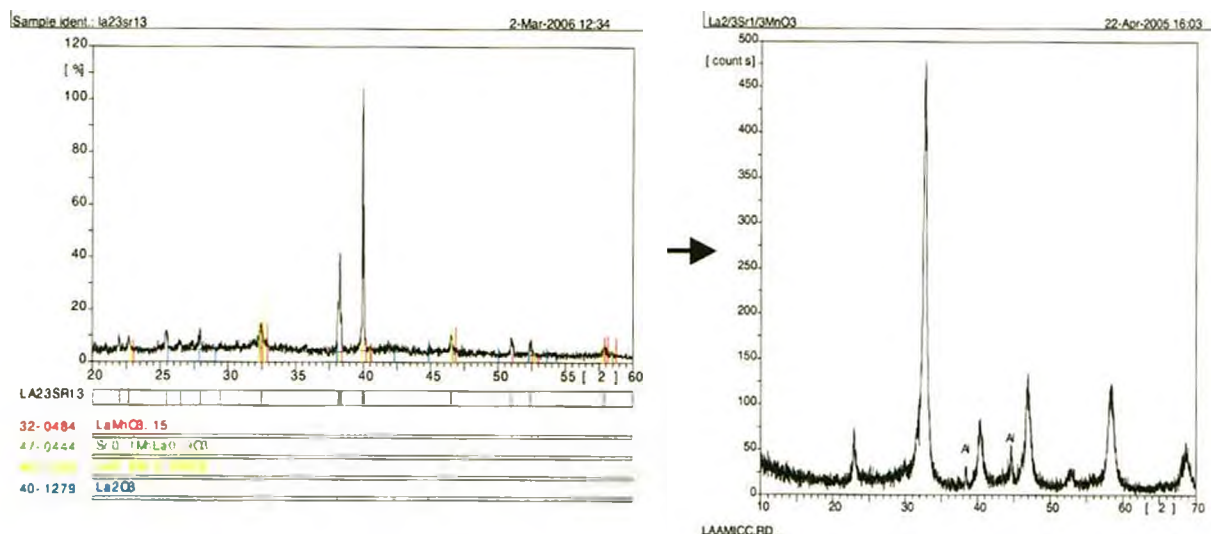


Figura 2.17: a) Identificación de los productos obtenidos después de tratamiento con microondas, las líneas de color corresponden a los distintos compuestos de la base de datos. b) Difractograma del producto obtenido luego del tratamiento térmico (los picos señalados corresponden al aluminio del portamuestras)

$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Para obtener este compuesto se procedió en igual forma que para el caso anterior usando nitrato de Ca. El producto resultante después del tratamiento térmico a 800°C fue identificado por comparación con la base de datos del ICDD como la fase deseada (fig. 2.18).

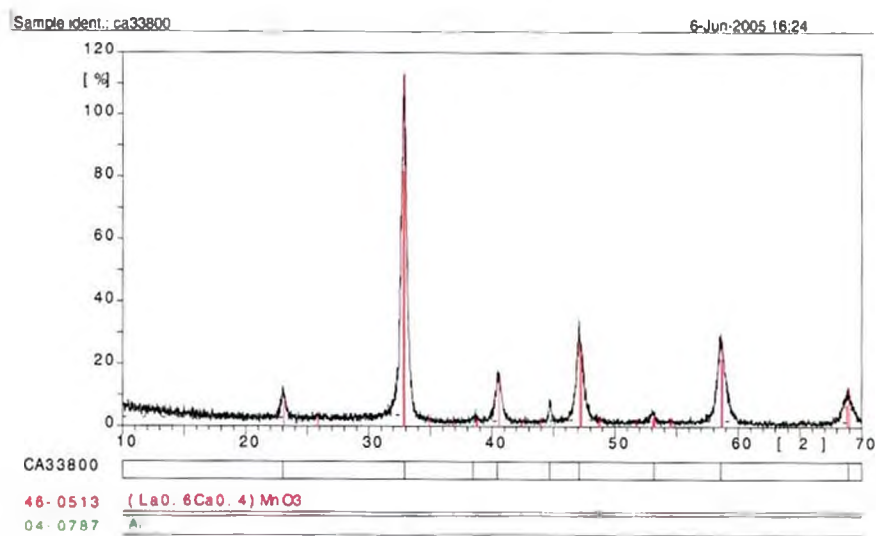


Figura 2.18: Identificación del difractograma del compuesto obtenido después del tratamiento térmico

Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃: En este caso se usó de óxido de neodimio (Nd₂O₃) disuelto en ácido nítrico concentrado (HNO₃) y los nitratos hidratados de Ca y Mn pesados en cantidades estequiométricas. El material resultante de la síntesis se identificó como la fase perovskita correspondiente a una estructura cristalina ortorrómbica (Pnma) (figura 2.19). Los parámetros de celda se obtuvieron mediante el refinamiento de la estructura cristalina usando el programa Fullprof (tabla 2.6). No se obtuvo un buen acuerdo entre las intensidades observadas y las calculadas debido a la baja estadística de la toma de datos y a que el difractograma se tomó en un pequeño rango de 2θ (20-60 °). Las condiciones de la toma de estos difractogramas son tales que dan un difractograma con poca estadística (alta relación señal-ruido) pero permiten calcular los parámetros de celda y generalmente se usan sólo para la identificación de las fases presentes.

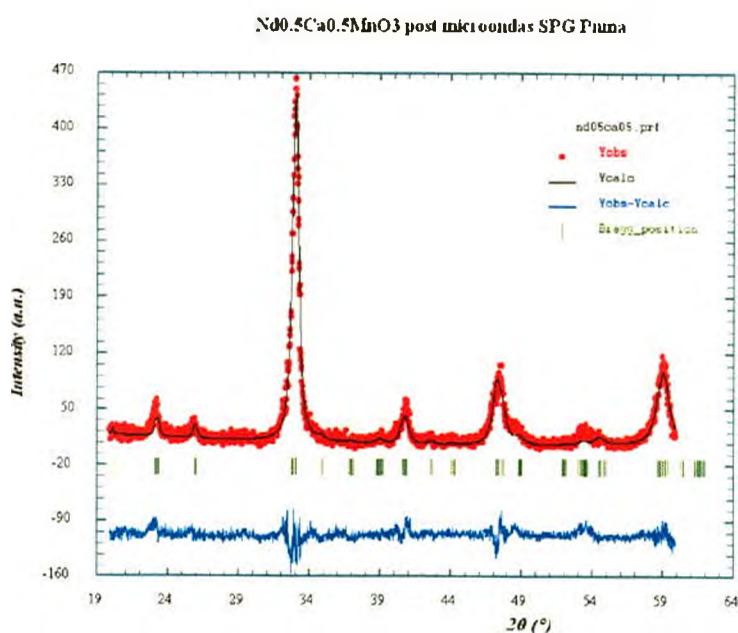


Figura 2.19: Resultado del refinamiento para obtener los parámetros de celda del compuesto Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃

Y_{0.7}Cd_{0.3}MnO₃: Se partió del óxido de ytrio (Y₂O₃) disuelto en HNO₃ (c) y los correspondientes nitratos de Cd y Mn en solución acuosa. Luego de unos pocos minutos de aplicar radiación de microondas se retira el material del reactor y se caracteriza por difracción de rayos X observándose la aparición de la fase perovskita con muy baja cristalinidad y algunas impurezas en baja concentración (Fig. 2.20).

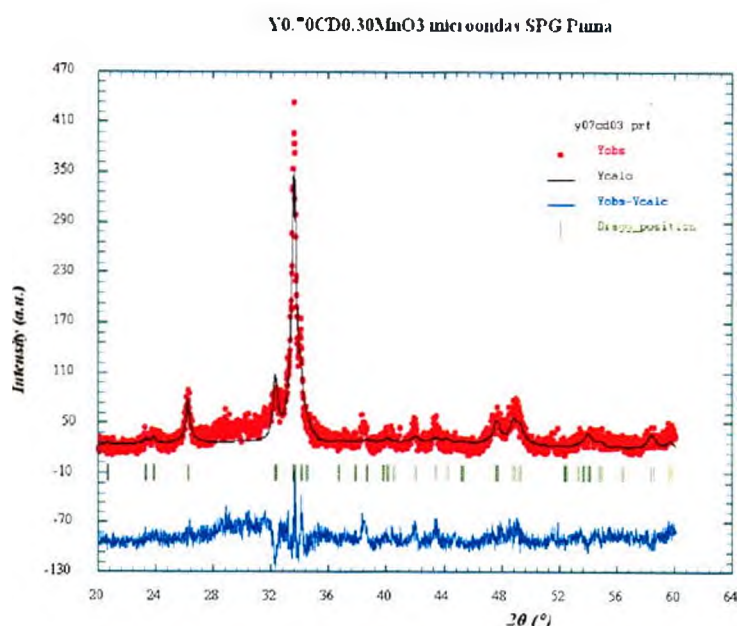


Figura 2.20: Resultado del refinamiento por obtener los parámetros de red del compuesto Y_{0.7}Cd_{0.3}MnO₃

YMnO₃: La muestra se sintetizó partiendo de una solución nítrica de Y(NO₃)₃·6H₂O y Mn(NO₃)₃·4H₂O llevados a 20 mL con agua bidestilada y con el agregado de 0.5mL de HNO₃ (c). Se trató en horno a microondas durante 5:36 minutos. El producto resultante es un amorfo con alguna señal de la fase YMnO₃ ortorrómbica. Este material se trató en horno convencional a 1400°C durante 14 hs. La evaluación los datos de difracción de rayos X (Fig.2.21) luego de los tratamientos térmicos dio la fase hexagonal sin impurezas, dentro de los límites de la técnica.

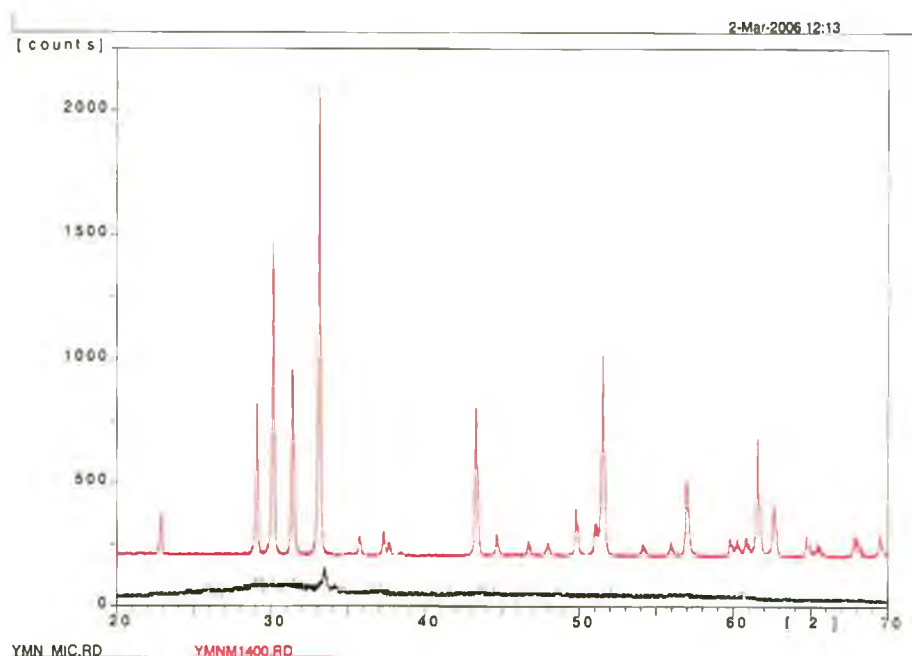


Figura 2.21: Difractograma del producto obtenido por la síntesis de desnitración (trazo negro) y del resultante después del tratamiento térmico (trazo rojo)

Resumiendo, se observa que este método es adecuado para la síntesis de algunos compuestos ya que se obtiene la fase perovskita deseada después de algunos minutos de irradiación con microondas, en otros casos se requiere un tratamiento térmico posterior para obtenerla. Es de destacar la simplicidad y rapidez de este método de síntesis.

En la tabla 2.6 se muestran los parámetros de celda correspondientes a los distintos compuestos sintetizados. La estructura propuesta para el refinamiento es la ortorrómbica $Pnma$, los datos fueron refinados mediante el método de Rietveld con el programa Fullprof. Se observa un factor de acuerdo R_{wp} alto debido a que los ajustes se hicieron sobre difractogramas con baja estadística destinados a la caracterización de estos productos. Estos materiales presentan tamaño de partícula pequeña y probablemente desorden estructural, debido a las bajas temperaturas de síntesis y a los tiempos cortos de reacción, que dan lugar a picos de difracción relativamente anchos.

El compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ sintetizado a más alta temperatura presenta una estructura correspondiente al grupo espacial R-3c.

En la tabla 2.7 se resumen los tamaños cristalinos que se calcularon con la fórmula de Scherer para las síntesis reportadas.

Compuesto	T (°C) de calcinación	Grupo espacial	a (nm) +/- 0.001	b (nm) +/- 0.001	c (nm) +/- 0.001	Rwp
$\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$	1000	Pnma	0.5446	0.7683	0.5449	28.2
$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	800	Pnma	0.5463	0.7712	0.5511	27.0
$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	800	Pnma	0.5447	0.7688	0.5473	32.1
$\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	-	Pnma	0.5407	0.7631	0.5462	31.0
$\text{Y}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{MnO}_3$	-	Pnma	0.554	0.746	0.526	24.1

Tabla2.6: Parámetros de celda de los compuestos sintetizados

Muestra	T de calcinación (°C)	2θ del pico analizado	W ancho de línea (°)	W 10 ⁻³ (rad)	Tamaño cristalino L (nm) +/- 3 nm
$\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$	-	32.913	0.499	8.70	18
$\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$	1400	32.964	0.089	1.55	104
$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	800	32.660	0.674	11.76	14
$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	800	32.824	0.517	9.02	18
$\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	-	33.088	0.571	9.96	16

Tabla 2.7: Tamaño cristalino de las muestras sintetizadas

La síntesis por desnitración no siempre da por resultado los productos esperados. Por ejemplo, cuando se usan reactivos que precipitan al aumentar el pH de la solución se obtienen los óxidos simples insolubles que precipitan selectivamente. Tal es el caso de compuestos que contienen bismuto ya que precipita el óxido

(Bi_2O_3) a medida que se concentra y desnitra la solución. En otros casos, como hemos visto en alguno de los ejemplos precedentes, son más estables otros óxidos mixtos y se requiere un tratamiento térmico posterior para obtener el compuesto deseado por reacción en estado sólido. En estos casos la temperatura necesaria es mucho más baja que si se sintetizara por reacción en estado sólido debido al pequeño tamaño de partícula, lo que hace muy reactivas a las especies obtenidas y aumenta la homogeneidad en la distribución de los productos intermedios.

2.6 Estudio del crecimiento cristalino en polvo de $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$

Se analizó el tamaño de cristalito de los distintos productos obtenidos por tratamientos térmicos posteriores a la síntesis por desnitración mediante irradiación con microondas. Para ello se sintetizó material suficiente de $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ como para separar 6 fracciones de 0,4g cada una, a estas fracciones se las trató térmicamente a distintas temperaturas finales con iguales condiciones de atmósfera (aire) y la misma velocidad de calentamiento hasta la temperatura final.

Usando la fórmula Scherer para calcular el tamaño cristalino a partir del ancho a media altura de la línea de difracción se obtuvieron los resultados que se presentan en la tabla 2.8.

Se observa lo esperado, a mayor temperatura de calcinación el tamaño cristalino crece ya que los procesos de difusión se ven favorecidos; se espera el mismo comportamiento para el tamaño de grano cerámico.

Nombre	Descripción de la muestra	2θ	θ	Ancho de línea W (°)	W 10^{-3} (rad)	Tamaño cristalino L (nm) +/- 3 nm
Pr03mic0	Muestra original en polvo	32.912	16.456	0.504	8.79	18
Pr3m800	Post tratamiento térmico a 800°C 10 minutos	32.910	16.455	0.417	7.28	22
Pr3m8004	Post tratamiento térmico a 800°C 4 hs.	32.964	16.482	0.389	6.79	24
Pr3m1000	Post tratamiento térmico a 1000°C 4 hs.	32.916	16.458	0.190	3.232	48
Pr3m1200	Post tratamiento térmico a 1200°C 4 hs.	32.962	16.481	0.116	2.02	80
Pr3m1400	Post tratamiento térmico a 1400°C 4 hs.	32.964	16.482	0.089	1.55	104

Tabla 2.8: Tamaño cristalino de una muestra tratada a distintas temperaturas.

En medidas de magnetización en función de la temperatura a presión atmosférica se observa que la reducción del tamaño cristalino produce el aumento de la temperatura de transición a la fase ferromagnética (T_{c1}). Este efecto es sistemático para las muestras sintetizadas a temperaturas entre 1000 y 1400 °C, como puede verse en la figura 2.22. La muestra de menor tamaño cristalino, sintetizada a 800°C, presenta un comportamiento bastante diferente, tanto en la dependencia de la magnetización con la temperatura como en la T_c (Acha C.y colaboradores).

En este compuesto se observó que el aumento del tiempo de irradiación con microondas también causa un crecimiento del grano cerámico y la aparición de signos de sinterización de los mismos, sin embargo dado que el campo de microondas no es homogéneo el crecimiento del grano es menos controlable.

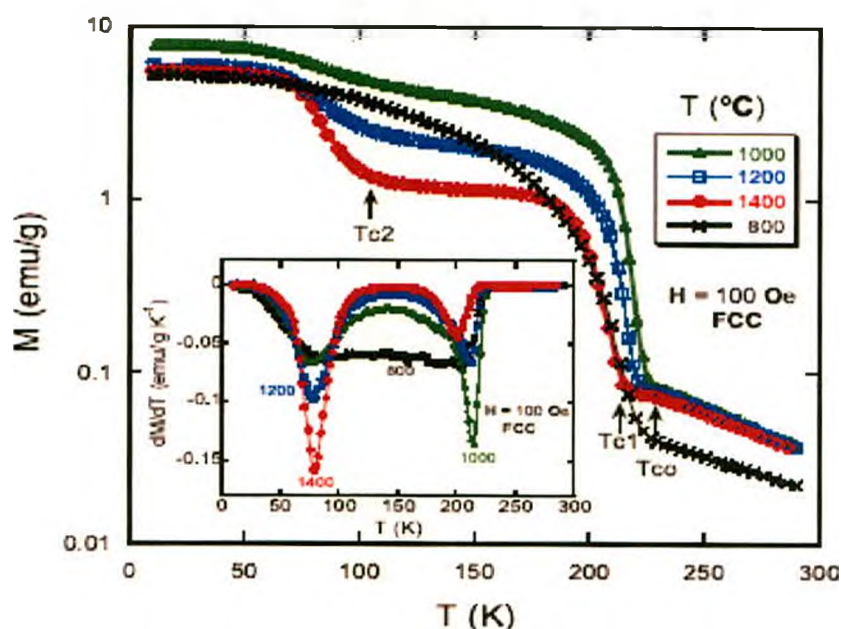


Figura 2.22: Magnetización en función de temperatura de muestras sintetizadas a distintas temperaturas. Inset: derivada de la magnetización vs. temperatura

2.7 Conclusiones

El método de síntesis de óxidos mixtos por desnitración usando radiación de microondas resultó adecuado para la síntesis de compuestos puros con tamaños de cristal y de grano cerámico pequeños (decenas de nanómetros). Este método resulta conveniente cuando se requieren materiales muy reactivos, tal es el caso de catalizadores, precursores de cerámicos densos o cualquier otro tipo de material en el que la aplicación dependa de su alta área específica.

Sin embargo no siempre pueden obtenerse los compuestos deseados puros con sólo el tratamiento de irradiación con microondas, en algunos casos se requiere un tratamiento térmico adicional. En todos los casos analizados la temperatura de ese tratamiento térmico resultó menor a la que debería ser aplicada para la síntesis por reacción en estado sólido.

El proceso de irradiación de un material dieléctrico con moléculas polares, como lo es un medio acuoso, es complejo. Se puede visualizar pensando que las

moléculas polares se orientarán con la dirección del campo eléctrico alterno y que a partir de cierta frecuencia la inercia de las moléculas y la existencia de uniones químicas introducirán una desincronización del movimiento y aparecerá disipación de energía en forma de calor debido a la fricción. En algunos casos esta energía térmica no es suficiente para conseguir la síntesis de la estructura cristalina del óxido mixto deseado, aparecen otras fases intermedias coexistiendo que, con un tratamiento adicional, reaccionarán entre sí. En otros casos es posible que los intermediarios de reacción presenten un comportamiento similar a los dipolos del agua (*susceptor* de microondas) generando la energía suficiente para completar la reacción. Si no existe un producto intermedio *susceptor* de microondas resultará inútil aumentar el tiempo de exposición a la radiación, ya que no se conseguirá ningún efecto térmico de importancia.

La concentración de la solución de partida afecta al tiempo total de la reacción, ya que se requiere tiempo para evaporar el agua, pero no afectará las características del producto final.

El tamaño de cristal y grano cerámico de los productos obtenidos puede modificarse aumentando el tiempo de irradiación, para los compuestos que se obtienen con sólo el tratamiento con microondas, o con tratamientos térmicos posteriores.

Las propiedades físicas de los materiales estudiados son similares a las obtenidas por otras vías de síntesis, para la misma composición, tamaño cristalino y tamaño de grano cerámico. Siguiendo este método se consiguen materiales de alta pureza ya que los otros productos de la reacción son gaseosos y se desorben de la superficie fácilmente.

Este procedimiento es adecuado desde el punto de vista ecotóxico ya que los gases ácidos emitidos durante la desnitración son neutralizados en los frascos lavadores y por lo tanto se evita la contaminación atmosférica.

Debe destacarse que se utilizó un horno de microondas doméstico, que está diseñado especialmente para sistemas acuosos, en el que no es posible sintonizar la frecuencia de la radiación ni modificar la intensidad de la misma. El campo de microondas es inhomogéneo y se homogeneiza en el material irradiado haciéndolo girar, en este caso para poder evacuar los productos gaseosos no se usó esta opción.

2.8 Referencias

- Acha C., G.Garbarino, A.G.Leyva, *Phys. B* (2006) aceptado.
- Agüero O. *Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto Sábato UNSAM* (2001).
- Araujo J.P., V.S.Amaral, J.B.Sousa. *International conference of magnetism 2000, pg.160 (ICM2000)*.
- Balagurov A.M., V.Yu Pomjakushin, D.V.Sheptyakov, V.L.Aksenov, N.A. Babushkina, L.M.Belova, O.Yu Gorbenko, A.R.Kaul. *Eur.Phys.J. B* **19**, 215 (2001).
- Balcells Ll., B.Martinez, F.Sandiumenge, J.Fontcuberta. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **211**, 193-199 (2000).
- Blanco J.J., L.Lezama, M.Insausti, J.Gutierrez, J.M.Barandiaran T.Rojo, *Chem,Mater.* vol 11, N°12, 3464 (1999).
- Calleja A., M.Segarra, I.G.Serradilla, X.G.Capdevila, A.I.Fernández, F.Espiell, *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 1369-1373 (2003).
- Gao, F., R.A.Lewis, X.L.Wang, S.X.Dou, *Journal of Alloys and Compounds* **347**, 314-318 (2002).
- Gibbons, K.E., M.O.Jones, S.J.Blundell, A.I.Mihut, I.Gameson, P.P.Edwards, Y.Miyazaki, N.C.Hyatt and A.Porch. *Chem.Commun.*(2000) 159-160.
- Hueso L.E., J.Rivas, F.Rivadula, M.A. López-Quintela. *J.Appl.Phys.***86**, 3881 (1999).
- Jiang S.P., J.G.Love. *Solid state ionics* **158**, 45-53 (2003).
- Kim K.H., M Uehara, C.Hess. P.A.Sharma, S.W.Cheong. *Phys. Rev.Lett.* **84**, 2961 (2000).
- Kulkarni, A.S.and R.V.Jayaram, *Applied Catalysis A: General* **252**, 225-230 (2003).
- Lamas D.G., A.Caneiro, D.Niebieskikwiat, R.D.Sánchez, D.García, B.Alascio. *Physica B* **320**, 104-106 (2002).
- Marchi D., V.Lorenzo, A.Avila, *Patente CNEA: Procedimiento para obtención de polvos de óxidos metálicos a partir de la desnitración de soluciones nítricas y equipo para realizarlo*.
- Pingbo X., Z.Weiping, Y Kuo, J.Long, Z.Weiwei, X.Shangda. *Journal of Alloys and Compounds* **311**, 90-92 (2000).
- Quintero M. *Tesis de Licenciatura en Física – FCEyN – UBA* (2002).
- Sahana M., M.S.Hedge, N.Y.Vasanthacharya. *Applied Physics Letters* **71**, 18, 2701 (1997).
- Sanchez, R.D., J.Rivas, C.Vazquez, M.A.López-Quintela, m.T.Causa, M.Tovar, S.Oseroff. *Appl.Phys.Lett.* **68**, 134 (1996)
- Sfeir J., S.Vaucher, P.Holtappels, U.Vogt, H.J. Schindler, J.van Herle, E.Suvorova, P.Buffat, D.Perret, N.Xanthopoulos, O.Bucheli. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 1991-1995 (2005).
- Spooren J., Walton R.I., *Journal of Solid State Chemistry* **178**, 1683-1691 (2005).
- Taguchi Hideki, Miyaco Io, Masaru Yoshinaka, Ken Hirota, Osamu Yamguchi. *Solid State Ionics* **172**, 611-615 (2004).
- Thuery J. *Les micro-ondes et leurs effets sur la matière*. Ed.C.D.I.U.P.A.
- Uehara M., S.Mori, C.H.Chen, S.W.Cheong. *Nature* **399**, 560 (1999).

- Venkataiah G., Venupogal Reddy P. *Solid State Communications* **136**, 114-119 (2005).
- Yakel H.L., W.C.Koelher *Acta Cryst.* **16**, 957 (1963).
- Yuan S.L., M.H.Liu, Z.Y.Li, G-Peng, Z.C.Xia, Y.P.Yang, F.Tu, G.Q.Zhang, J.Liu, L.Liu, J.Tang, G.H.Zhang, L.J.Zhang, W.Feng, C.S.Xiong, Y.H.Xiong. *Solid State Communications* **121**, 291-294 (2002).
- Yuan S.L., Z.Y.Zhao, Z.C.Xia, L.Liu, G-H.Zhang, J.Tang, L.J.Zhang, W.Feng, W.Cheng, L.F.Zhao, S.Liu. *Solid State Communications* **125**, 653-657 (2003).
- Zhang Y.B., S.li, C.Q.Sun, S.Widjaja, P.Hing. *Journal of Processing Technology* **122**, 266-271 (2002).
- Zhu Deliang, Peijiang Cao, Wenjun Liu, Xiaocui Ma, A.Maignan, B.Raveau, *Material Letters* (2006) version electronica.

Síntesis de nanoestructuras

3. Síntesis de nanoestructuras

3.1 Antecedentes

Las nanoestructuras suelen caracterizarse en función de su dimensionalidad, a las nanopartículas se las considera cero-dimensionales, a nanohilos y fibras se las considera uni-dimensionales y en algunos casos también se designan así a los nanotubos y nanobarras. Aunque esta definición es arbitraria da idea de la simetría de estas estructuras, en ellas el diámetro es (a lo sumo) unos pocos cientos de nanómetros y su largo es de varios micrones.

Muchas técnicas han sido desarrolladas para la síntesis y formación de nanoestructuras uni-dimensionales; estas técnicas pueden agruparse en cuatro categorías:

- 1) Crecimiento espontáneo
 - a. Evaporación (o disolución) – condensación
 - b. Crecimiento vapor (o solución)- líquido – sólido
 - c. Recristalización con tensión inducida
- 2) Síntesis basadas en el uso de moldes
 - a. Electrodeposición
 - b. Deposición electroforética
 - c. Llenado con solución, fundido o dispersión coloidal
 - d. Conversión con reacción química
- 3) Electrospinning
- 4) Litografía

Crecimiento espontáneo, síntesis basada en moldes y electrospinning son consideradas técnicas con aproximación desde lo pequeño (bottom-up) mientras que litografía es considerada desde lo macroscópico (top-down). El crecimiento espontáneo da por resultado generalmente materiales monocristalinos a lo largo de

una dirección cristalográfica preferencial, dependiendo de la estructura cristalina y propiedades superficiales del material. Los sistemas basados en moldes producen mayoritariamente productos policristalinos o amorfos.

Crecimiento espontáneo

Método evaporación - condensación

El crecimiento espontáneo es un proceso regido por la minimización de la energía libre de Gibbs o potencial químico. Esta reducción de la energía libre de Gibbs suele ser consecuencia de una transición de fase, una reacción química o la liberación de tensiones. Para que crezcan nanohilos o nanobarras se requiere un crecimiento anisotrópico, el cristal crece a lo largo de cierta orientación cristalina más rápido que en otras direcciones. En esas condiciones pueden obtenerse nanohilos de diámetro uniforme.

Para un dado material las condiciones de crecimiento, los defectos o impurezas sobre la superficie donde crece son fundamentales para determinar la morfología del producto final.

El crecimiento cristalino puede ser considerado como una reacción heterogénea en varias etapas:

- 1) Difusión de las especies hacia la superficie de crecimiento, esta fase suele no ser la etapa que limita la cinética del proceso debido a que es una etapa rápida.
- 2) Adsorción y desorción de las especies hacia y desde la superficie de crecimiento. Esta etapa puede ser determinante de la cinética ya que es un proceso lento.
- 3) Difusión superficial de las especies adsorbidas. Esto puede contribuir al crecimiento del cristal o las especies pueden escapar de la superficie.
- 4) Crecimiento superficial por la incorporación irreversible de la especie adsorbida. Cuando hay muy alta concentración de especies adsorbidas este paso será el determinante de la velocidad de todo el proceso.
- 5) Si se producen otros productos durante la reacción, éstos deben desorberse de la superficie.

6) Los subproductos deben difundir desde la superficie de crecimiento para permitir la secuencia de pasos que dan lugar al crecimiento del cristal.

En muchos casos se demostró experimentalmente que los pasos limitantes de la reacción son el 2 y el 4. Si la adsorción (paso 2) es la etapa limitante, la velocidad de condensación J (átomos/cm² seg) será

$$J = \alpha \sigma P_0 / (2\pi M k T)^{1/2}, \text{ en donde}$$

α es el coeficiente de acomodación, es una propiedad de la superficie donde crece el cristal.

$\sigma = (P - P_0)/P_0$ es la sobresaturación relativa del vapor, P_0 es la presión de equilibrio a la temperatura T .

M es la masa atómica relativa de la especie.

k es la constante de Boltzman.

Como puede verse la superficie sobre la que crecen los cristales es de suma importancia.

Cuando el paso limitante de la reacción es el crecimiento (paso 4) resulta que el crecimiento es independiente de la concentración de la especie reactiva, más aún la alta concentración puede producir defectos en el monocristal. La concentración excesiva podría dar lugar a una nucleación secundaria que podría dar por resultado un film epitaxial.

La teoría sobre este crecimiento ha sido ampliamente desarrollada y la dependencia de las variables de proceso han sido analizadas para varios sistemas.

Desde 1955 se conoce la producción de nanohilos de Hg con diámetro aproximado de 200 nm y longitud de 1 a 2 μ m (Sears, G.W.). Éstos fueron crecidos por evaporación – condensación a -50°C en vacío. También se obtuvieron nanohilos de otros materiales como Zn, Cd, Ag y CdS variando las condiciones de síntesis (Sears, G.W.).

Pan y colaboradores reportaron el crecimiento de nanocintas monocristalinas de óxidos semiconductores por evaporación de los óxidos metálicos disponibles comercialmente, a alta temperatura y a una presión aproximada de 300 Torr sobre una superficie de alúmina (Al_2O_3). Obtuvieron ZnO con estructura wurtzita hexagonal, SnO_2 en estructura rutilo, In_2O_3 en estructura C-tierra rara y CdO con estructura de NaCl. En todos estos casos obtuvieron nanocintas independientemente del sistema cristalino del producto. Con la misma técnica sintetizaron nanocintas de Ga_2O_3 (monoclínico) y PbO_2 (fase rutilo)(Wang, 2003). La forma de nanohilos o nanocintas también depende de la temperatura del proceso.

Kong y Wang demostraron que controlando la cinética de crecimiento pueden formarse helices o anillos con las nanocintas de ZnO. Este fenómeno es atribuido a la consecuencia de minimizar la energía total por polarización espontánea y a la elasticidad. La polarización espontánea se debe a la estructura no centro simétrica del ZnO.

Liu y col. (2001) sintetizaron SnO_2 como nanobarras mediante la conversión de nanopartículas a alta temperatura. Las nanopartículas fueron obtenidas por microemulsión inversa a partir de SnCl_4 usando un surfactante no iónico, con un tamaño promedio de 10 nm, muy aglomeradas y de estructura amorfa. Calentadas a 780-820°C en aire obtuvieron SnO_2 en forma de nanobarras con estructura rutilo cuyo diámetro fue entre 20 y 90 nm y la longitud entre 5 y 10 μm , según la temperatura y el tiempo empleados.

Nanohilos de ZnO, Ga_2O_3 , MgO y CuO fueron sintetizados por Yin y colaboradores usando el método de evaporación – condensación.

Método disolución – condensación

En este caso el medio es líquido. Las especies se disuelven en una solución, difunden y se depositan dando lugar a nanobarras o nanohilos.

Gates y colab. (2000) prepararon nanohilos de Se partiendo de partículas de Se de 300 nm en solución acuosa, obtenidas a partir del ácido selenioso por reducción con hidracina a 100°C. La aparición de Se (monocristalino) a temperatura

ambiente y el posterior envejecimiento de la solución en oscuridad dio por resultado nanohilos que crecen predominantemente en la dirección $[001]$.

Usando hidracina como reductor también han sido sintetizadas nanobarras de ZnTe con diámetros entre 30 y 100 nm y longitudes entre 500 y 1200 nm en un proceso solvotérmico a partir polvos de Zn y Te (Li y colaboradores).

Wang y colaboradores (2002) crecieron nanohilos de Mn_3O_4 de 40 a 80 nm de diámetro y longitud hasta $150\mu m$ en flujo de NaCl fundido. En algunos casos el crecimiento anisotrópico se ha conseguido agregando surfactantes como polivinil pirrolidona (PVP) en la solución. El polímero se adsorbe sobre una de las caras cristalinas, tal que la bloquea completamente para que crezca. Con este procedimiento se obtuvieron nanohilos de plata usando nanopartículas de platino como nucleantes (Sun y colaboradores).

También pueden obtenerse nanohilos usando métodos de descomposición de organometálicos en presencia de solventes orgánicos. Por ejemplo Urban y colaboradores sintetizaron nanohilos de $BaTiO_3$ de 5 a 7 nm y longitud mayor que $10\mu m$, por reacción del isopropóxido de Ba y Ti. El producto obtenido es un precipitado compuesto por nanohilos agregados que deben dispersarse luego con tratamientos en ultrasonido.

Método vapor (o solución) – líquido – sólido (VLS o SLS)

En este método se confina el crecimiento cristalino a un volumen, por ejemplo al área de una gota. Aplicado al crecimiento de nanohilos de silicio sobre una superficie de silicio recubierta con una capa fina de oro, como catalizador, el procedimiento puede sintetizarse en las siguientes etapas: el silicio es evaporado, difunde y se disuelve en una gota líquida del eutéctico Si-Au. Las especies saturan la gota líquida y comienzan a depositarse en la interfase sólido-líquido, crecen hilos que van separando la gota de la fase sólida. En este caso el proceso se lleva a cabo a temperaturas mayores que $385^\circ C$ (temperatura del eutéctico Si-Au). El método VLS requiere alta temperatura y vacío generalmente.

Duan y Lieber obtuvieron nanohilos de los siguientes semiconductores GaAs, GaP, GaAsP, InP, InAs, InAsP, materiales como ZnS, ZnSe, CdS, CdSe y aleaciones de SiGe usando el método VLS.

Un método alternativo partiendo de solución en lugar de vapor fue introducido por Trentler y colaboradores, lo aplicaron a la síntesis de InP, InAs y GaAs. Los precursores son típicamente compuestos organometálicos y los productos obtenidos pueden ser tanto policristalinos como cuasi cristales únicos con diámetros entre 10 y 150 nm y longitudes de varios micrones.

Método de recristalización con tensión inducida

La aplicación de presión sobre sólidos a elevada temperatura da por resultado el crecimiento de nanohilos o whiskers con diámetros menores que 50 nm. El crecimiento depende de la presión aplicada (~7500psi)

Síntesis basadas en el uso de moldes

Este método es muy general y puede ser usado para sintetizar nanobarras, nanohilos y nanotubos de polímeros, metales, semiconductores y óxidos. Se han usado varios moldes con canales nanoscópicos, los más utilizados son los de alumina anodizada que se comercializan con distinto tamaño de poro. Otras membranas utilizadas son vidrio nanoporoso, materiales mesoporosos, zeolitas y nanotubos de carbono.

Estos moldes deben ser compatibles con las condiciones de reacción, por ejemplo para la deposición electroquímica se requieren moldes aislantes y es imprescindible que sean inertes químicamente. La deposición del material se hace por llenado de los poros, las paredes de los mismos deben ser mojadas por la solución de reactivos.

Deposición electroquímica

Es la deposición de material sólido sobre un electrodo como resultado de una electrólisis. Este proceso involucra difusión orientada de las especies a través de la solución y su reducción y deposición sobre la superficie que actúa como electrodo. Este método es aplicable sólo a materiales conductores de la electricidad. Cuando la

deposición es confinada al interior de los poros de una membrana se pueden obtener nanohilos, cuando se remueve el molde. Este método también se ha ensayado para preparar nanohilos de metales, semiconductores y polímeros conductores sin el uso de un molde. Sin embargo debe puntualizarse que es muy difícil controlar el crecimiento de esta forma y es más frecuentemente usado con moldes.

El molde es conectado al cátodo (sitio donde ocurrirá la reducción), el ánodo se coloca paralelo al cátodo, inmersos ambos electrodos en la solución del precursor electrolítico. Cuando se aplica un campo eléctrico los cationes migran y se reducen en el cátodo, dentro de los poros del molde. Possin preparó nanohilos metálicos dentro de poros generados en mica por la traza de iones pesados.

Nanohilos metálicos de Ni, Co, Cu y Au fueron sintetizados por Tang y Xu con moldes con tamaño de poro entre 10 y 200 nm, observaron que los productos obtenidos eran réplicas de los poros del molde. Zhang Y. y colaboradores obtuvieron nanohilos monocristalinos de antimonio por este método.

Klein y colaboradores sintetizaron nanobarras de semiconductores, CdSe y CdTe, en moldes de alúmina porosa. Schonenberger y col. obtuvieron electroquímicamente nanoestructuras del polímero conductor poliporrol en molde de policarbonato poroso.

Cuando se funcionalizan las paredes de los poros mediante una reacción química adecuada puede lograrse que crezcan estructuras huecas debido a que se consigue que el metal se deposite preferentemente sobre las paredes del poro y no en el electrodo inferior. Por ejemplo, en poros de alúmina anodizada cubiertos con cianosilanos y una posterior electrodeposición se consiguieron tubos de oro (Miller y col.)

Deposición electroforética

La deposición se hace a través de una suspensión coloidal. Difiere de la electrodeposición en que no se necesita que el material a depositar sea conductor.

La superficie de las partículas que forman la suspensión coloidal adquiere carga eléctrica superficial en los solventes polares, por lo tanto puede orientarse su movimiento aplicando un campo eléctrico.

Las películas o nanoestructuras que se obtienen por este método son esencialmente un compacto de partículas de tamaño nanométrico con una densidad aparente típica menor al 75% de la densidad del sólido puro correspondiente.

Combinando la técnica de sol-gel y la deposición electroforética Limmer y col. crecieron nanobarras de óxidos simples y complejos, TiO_2 , SiO_2 amorfo, BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$, de 40 a 175 nm de diámetro y 10 μm de longitud.

Nanohilos de TiO_2 fueron obtenidos mediante deposición electroforética por Miao y colaboradores.

Llenado del molde con solución, fundido o dispersión coloidal

El llenado de los poros por capilaridad es el método más directo y versátil para la preparación de nanohilos, barras y tubos. Generalmente se llenan los poros con una solución que contiene los precursores del compuesto deseado o una suspensión coloidal del mismo.

Se requiere que las paredes de los poros tengan la afinidad necesaria con la solución o suspensión tal que se mojen, en ciertos casos la superficie puede tratarse químicamente para conseguir ese efecto.

Se han sintetizado varios óxidos (TiO_2 , ZnO) llenando los poros por capilaridad con un sol estable (Lakshmi y colaboradores), luego del llenado se deja secar y se trata a alta temperatura.

Si bien este método es versátil y puede aplicarse a cualquier material que pueda obtenerse por la vía sol-gel, el problema es asegurar el llenado completo de los poros del molde.

Generalmente los productos de estas síntesis son estructuras policristalinas, excepto para TiO_2 cuando el tamaño de poro del molde es menor que 20 nm.

También es posible llenar los poros con metales fundidos. Un ejemplo de ello es la preparación de nanohilos de bismuto metálico por inyección con presión (300bar, 5 hs.) de bismuto fundido en moldes de Al_2O_3 porosa (Zhang Z., 1999). Usando un polímero fundido Cai y colaboradores sintetizaron fibras poliméricas.

Conversión con reacción química

Este método consiste en sintetizar nanohilos o nanobarras de un precursor de la reacción y luego hacer una reacción química que lo transforme. Gates y colaboradores (2001) obtuvieron nanohilos de Ag_2Se partiendo de nanohilos de Se a los que hicieron reaccionar con una solución de nitrato de plata a temperatura ambiente.

Nanohilos de ZnO fueron obtenidos por Li Y. y colaboradores (1999 y 2000) por oxidación de nanohilos de Zn.

Electrospinning

Este método fue diseñado para sintetizar fibras largas de diámetro nanométrico de polímeros, en el mismo se usa un chorro micrométrico que se carga superficialmente y se le impone una diferencia de potencial tal que la fuerza eléctrica venza la tensión superficial del material, consiguiéndose así un filamento de diámetro menor que el orificio que lo originó. Este método se implementó también para conseguir fibras de SiO_2 y TiO_2 a partir de geles [Larsen G. y colaboradores (2003), Li D. y Y.Xia (2003)].

Litografía

Otra ruta posible para generar nanohilos es la fotolitografía, en la que se genera una máscara que permite el ataque químico selectivo. Sobre una oblea de silicio que se oxidó selectivamente y luego se disolvió el óxido se obtuvieron nanohilos monocristalinos de Si (Yin Y. y col.- 2000).

Entre todos los métodos citados se eligió la síntesis usando moldes porosos, ya que parecía ser el más sencillo de aplicar a compuestos con estequiometría tan

compleja como la que propone tres cationes ocupando el mismo sitio cristalográfico como en la perovskita $(\text{La},\text{Sr},\text{Pr})\text{MnO}_3$. Aprovechando la experiencia en la síntesis de estos óxidos por irradiación con microondas se eligió como molde un film de policarbonato poroso ya que el mismo no se vería deteriorado durante el proceso de irradiación y sería fácilmente eliminado por calcinación.

Al comenzar el desarrollo de este trabajo ya habían sido sintetizadas perovskitas ferroeléctricas usando moldes de alúmina porosa. Morrison F.D. y colaboradores reportaron la obtención de nanotubos ferroeléctricos obtenidos por distintos grupos de investigación, en distintos países. $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), BaTiO_3 y $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) en forma de nanotubos fueron obtenidos usando distintas técnicas de llenado de los poros (deposición de la solución, vía un precursor polimérico o vía sol-gel) usando moldes de Si o alúmina porosos, a los que después del tratamiento térmico se los disolvió selectivamente.

Hernandez B.A. y colaboradores sintetizaron BaTiO_3 y PbTiO_3 usando moldes de alúmina porosa y un proceso sol-gel con isopropóxido de titanio y solución de acetatos de Ba y Pb respectivamente.

Mediante precursores poliméricos y moldes de alúmina o silicio porosos Luo Y. y colaboradores obtuvieron nanotubos de $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ y BaTiO_3 que presentan histéresis piezoeléctrica y propiedades ferroeléctricas.

Shankar K.S. y colaboradores en 2004 sintetizaron en moldes de alúmina nanohilos ordenados de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ de 70 nm de diámetro y $10\mu\text{m}$ de longitud. Reportaron una temperatura de transición ferromagnética-paramagnética a 315K, o sea un aumento de la temperatura de transición de 80 K, proponen que ese aumento se debe a un efecto similar al producido cuando se aplica presión sobre las manganitas.

Las membranas sólidas de alúmina o silicio porosas son el común denominador en las síntesis reportadas hasta ese momento. Por este método las nanoestructuras libres se obtienen por disolución selectiva del molde poroso con soluciones básicas concentradas, que suelen dejar contaminantes en el producto si no se extreman los cuidados en los lavados posteriores. Además, estos lavados pueden deformar o destruir parte de las estructuras al ser liberadas del molde.

3.2 Metodología de obtención

Hasta mediados de 2003 sólo habían sido obtenidas nanoestructuras de perovskitas ferroeléctricas por el método de molde de alúmina porosa obtenida por anodización de aluminio. En ese momento también se tenían evidencias de que muchas perovskitas podían ser obtenidas en forma de polvo por irradiación con microondas, por lo tanto era presumible que usando un molde plástico (transparente a las microondas) podría imitarse el método usado para los compuestos ferroeléctricos cambiando la fuente de energía convencional por la irradiación con microondas.

En un comienzo se usaron membranas de policarbonato porosas obtenidas por irradiación de iones pesados en el acelerador TANDAR. Para su irradiación se utilizó Au^{+29} ($A = 197$) (o Sn, Sb, etc) con energía suficiente ($E = 300 \text{ MeV}$) tal que atravesara los 10 micrones de espesor de la lámina de policarbonato (PC) y una dosis de 10^8 iones/cm^2 . Las trazas de los iones ocasionan deterioro en la estructura del polímero dejando, por lo tanto, zonas donde la densidad de defectos es muy grande. El material así irradiado fue sometido a un ataque químico con solución de NaOH 6 M. El ataque químico comienza en las zonas del material dañadas generando poros que atraviesan la lámina. Modificando la concentración de la solución y el tiempo de contacto con la misma se puede regular el tamaño de poro obtenido. Este proceso es costoso en tiempo y esfuerzo por lo tanto se decidió usar membranas filtrantes comerciales obtenidas con la misma metodología de marca Isopore (Millipore). Estas membranas comerciales pueden conseguirse con tamaños de poro entre unas decenas de nanómetros hasta micrones, los poros no están ordenados ni son uniformes en diámetro. Debido al método de obtención suelen encontrarse poros de mayor tamaño ya que dos o más iones pueden interceptar la lámina a distancias muy próximas entre sí y al hacer el ataque químico forman poros de forma irregular y de mayor tamaño (figura 3.1).

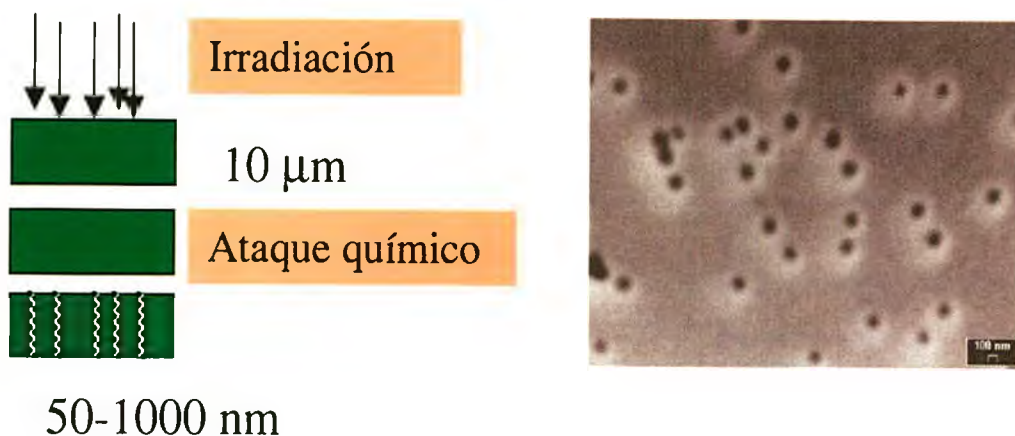


Figura 3.1: Esquema del método para obtener las membranas porosas e imagen por microscopía electrónica de barrido (SEM) de una membrana de policarbonato porosa.

La membrana porosa así obtenida se introdujo en una solución de nitratos de los cationes en la relación estequiométrica correspondiente a la perovskita deseada. Los poros se llenaron por capilaridad con la solución y la membrana se irradió en un horno de microondas doméstico siguiendo el procedimiento esquematizado en la figura 3.2. El molde de PC puede eliminarse mediante un tratamiento térmico a temperatura superior a la de su descomposición. Para conocer los parámetros de proceso fue necesario hacer un termograma del PC (figura 3.3), los resultados del análisis permitieron determinar que 600°C eran suficientes para quemar el molde dejando las nanoestructuras inorgánicas sin contaminación alguna ya que los productos de descomposición térmica del PC son CO_2 y H_2O gaseosos.

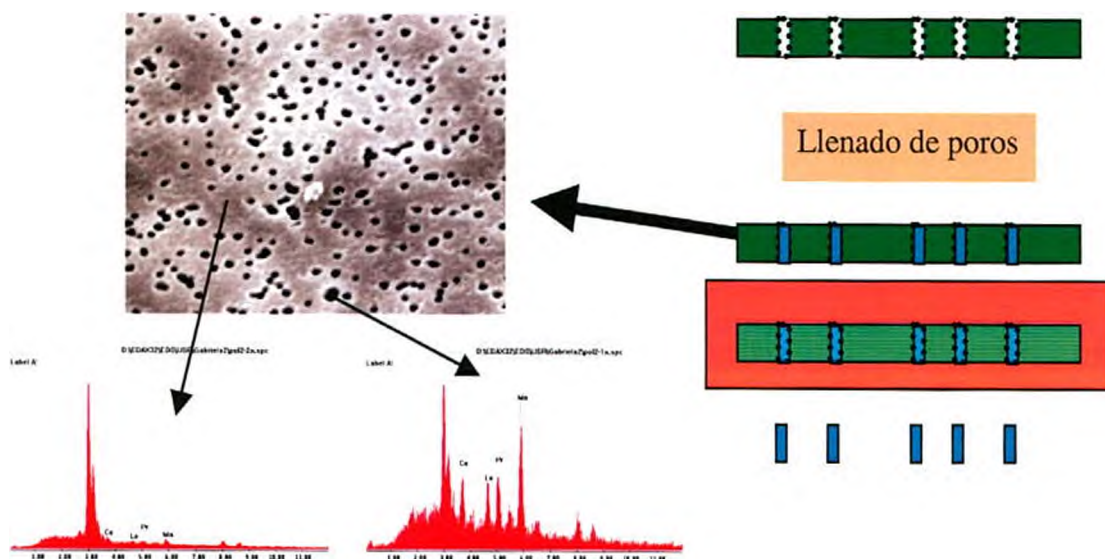


Figura 3.2: Esquema de la síntesis de nanoestructuras inorgánicas e imagen de SEM y análisis EDS del molde de PC después del tratamiento con microondas.

En la figura 3.2 se muestra una micrografía de la superficie del molde de PC con su porosidad llena de la solución y con posterioridad al tratamiento con microondas. En la imagen se puede observar la inhomogeneidad de tamaños de poros. Además se muestra un análisis dispersivo en energía de la superficie del PC y del interior de los poros. Este análisis permite identificar los elementos químicos presentes en la muestra y que la concentración catiónica es mucho mayor en el interior de los poros, como era esperable ya que la superficie de la membrana es hidrofóbica y por ella puede escurrir muy fácilmente la solución acuosa con la que se llenan los poros.

El efecto de la irradiación con los electrones al tomar las micrografías se puede visualizar en la figura 3.4, se muestran dos imágenes consecutivas sobre la misma zona tomadas con algunos minutos de diferencia. En la imagen de la derecha y señalada con flechas se observa la deformación de PC, mucho más sensible al aumento local de la temperatura, debido a la irradiación, que el material inorgánico que se encuentra dentro de los poros.

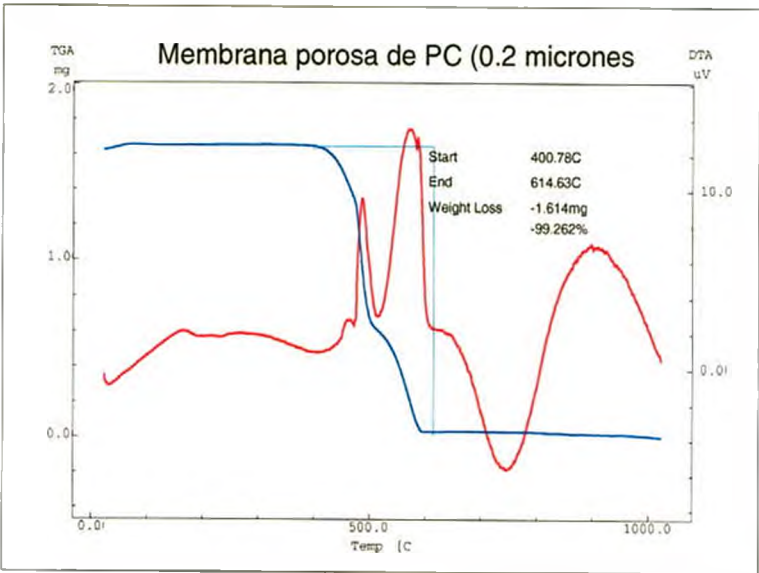


Figura 3.3: Termograma de membrana de policarbonato porosa



Figura 3.4: Micrografías SEM de la membrana de PC después del tratamiento con microondas

La estabilidad térmica del material que llena los poros al aumento de la temperatura desarrollada localmente por el haz de electrones del microscopio electrónico también se puede ver en la figura 3.5 (a), en la que se observa un cilindro que emerge de la superficie de la membrana polimérica.

Para analizar la superficie de la membrana de PC se recurrió a la confección de una réplica de carbono/ platino obtenida por evaporación en una cámara en vacío, utilizando electrodos de carbono ultra puro y alambre de Pt. La muestra cubierta con C/Pt se hizo flotar en cloroformo, lo que disuelve el PC y permite recuperar la réplica

por flotación. Una imagen obtenida por microscopía SEM de dicha réplica se muestra en la figura 3.5 (b), en ella se observan las huellas de los poros y círculos claros que corresponden al material que llenaba los poros que quedó adherido a la réplica de carbón/ Pt, la cruz que se transparenta corresponde al porta muestras de microscopia TEM sobre el que está apoyada la réplica.

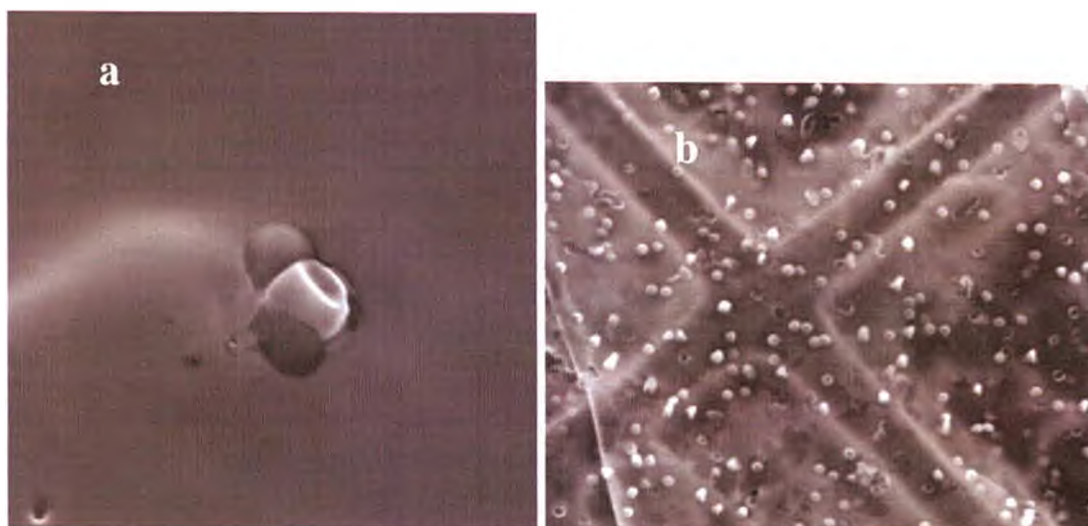


Figura 3.5: a) Cilindro emergiendo de la superficie de la membrana de PC, b) réplica de la superficie de la membrana de PC

3.3 Nanoestructuras de $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$

Se preparó una solución 0.5M de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pesados en proporciones estequiométricas, con la misma se impregnaron membranas de PC con poros de $1\mu\text{m}$ de diámetro. Para evitar la oxidación del manganeso se mantuvo la solución en pH ácido. Las membranas se sometieron a varios minutos de irradiación de microondas apoyadas sobre un soporte de teflón, en condiciones tales que no provoque que el PC se incendie dentro del horno. El material resultante se analizó por difracción de rayos X para constatar su composición. Este análisis permitió identificar que el difractograma no corresponde a la perovskita deseada sino a una mezcla de óxidos mixtos y simples. Después de

tratarlo térmicamente a 800°C durante 10 minutos se obtuvo el material nanoestructurado con la fase perovskita correspondiente a esa estequiometría. En la figura 3.6 se comparan los difractogramas de las dos etapas del proceso con el material en polvo obtenido por desnitración con microondas, en ambos casos se observan picos anchos que reflejan el pequeño tamaño cristalino de las mismas. Haciendo uso del programa de refinamiento estructural a partir del difractograma de polvo de este material se determinaron los parámetros de red en el grupo espacial *Pnma* obteniéndose los siguientes valores: $a=0.5446\text{nm}$, $b=0.7683\text{nm}$ y $c=0.5449\text{nm}$

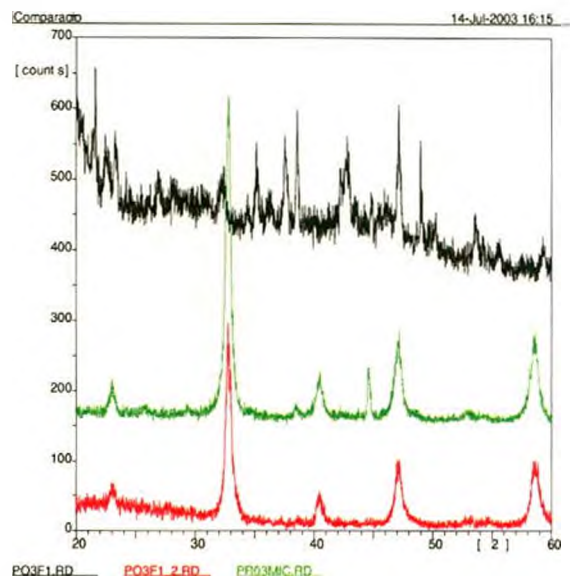


Figura 3.6: Difractogramas de los productos nanoestructurados obtenidos después del tratamiento con microondas (trazo negro), después de 800°C (trazo rojo) y del polvo obtenido por desnitración en horno de microondas (trazo verde), los picos extra en aprox. 38 y 45° corresponden al aluminio del portamuestras

De esta comparación resulta que el óxido mixto con estructura cristalina tipo perovskita, que se obtiene en forma de polvo después del tratamiento por irradiación con microondas, no es posible obtenerlo con el mismo procedimiento cuando se lo sintetiza confinado en los poros del molde.

La explicación posible de esta diferencia podría basarse en la cinética del proceso de formación del material: la solución que llena los poros comienza a deshidratarse y desnitrarse, como consecuencia de ello los productos sólidos se depositan sobre la pared interna del poro; si la solución es poco concentrada

probablemente no exista continuidad de ese depósito o sea los cationes no estén lo suficientemente cercanos entre si y además es posible que los distintos nitratos no reaccionen simultáneamente por lo que aparecen óxidos intermediarios que contienen uno o dos cationes o es posible que la temperatura alcanzada localmente no sea suficiente para que la reacción se lleve a cabo.

La caracterización por microscopia electrónica de barrido SEM muestra que el producto final obtenido consta de tubos alineados que reproducen exactamente la geometría de los poros del PC (figura 3.7) y que las paredes de los tubos están formadas por granos sinterizados. La longitud de los tubos obtenidos es de varios micrones, son estructuras frágiles que se quiebran al manipularlos.

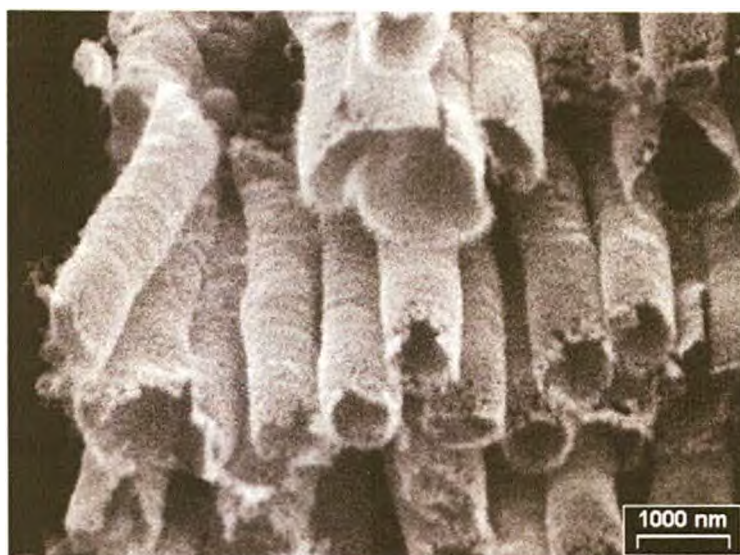


Figura 3.7: Micrografías de nanoestructuras obtenidas partiendo de solución 0.5M con molde de 1 μ m de diámetro de poro

El tamaño de los granos que componen la pared es de alrededor de 40nm y el ancho de la pared es de alrededor de 150nm como puede observarse en la figura 3.8.

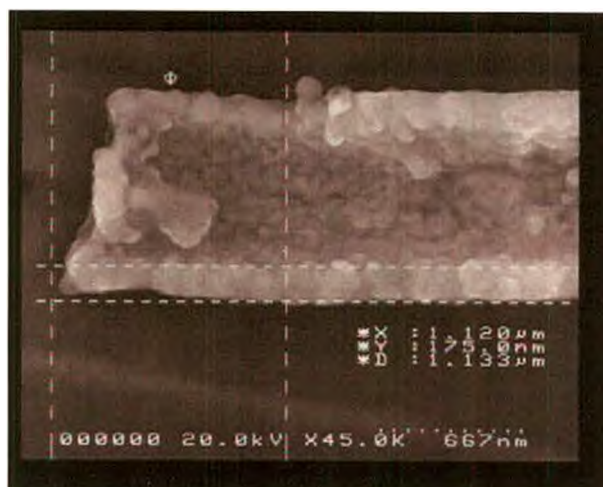


Figura 3.8: Detalle de sección de tubo

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) fue posible constatar las dimensiones de los cristales de los granos que forman la pared, el ancho de la misma y además la estructura cristalina haciendo difracción de electrones (figura 3.9). La aparición de anillos concéntricos de difracción es típica de estructuras policristalinas (cristales orientados al azar) y la ubicación de los mismos se corresponde con lo esperado para la estructura cristalina $Pnma$ con parámetros de red similares a los obtenidos por análisis de Rietveld sobre difractogramas de la misma muestra ($a=0.5446nm$, $b=0.7683nm$ y $c=0.5449nm$). No se observaron fases espúreas



Figura 3.9: Micrografía TEM de un tubo y en el recuadro inferior la imagen de difracción de electrones correspondiente

Mediante microscopía de fuerza atómica se tomaron imágenes de la superficie exterior e interior de un tubo, las dimensiones observadas con esta técnica son similares a las determinadas por SEM (fig. 3.10) y no se encuentran diferencias apreciables en el tamaño de grano entre ambas superficies.

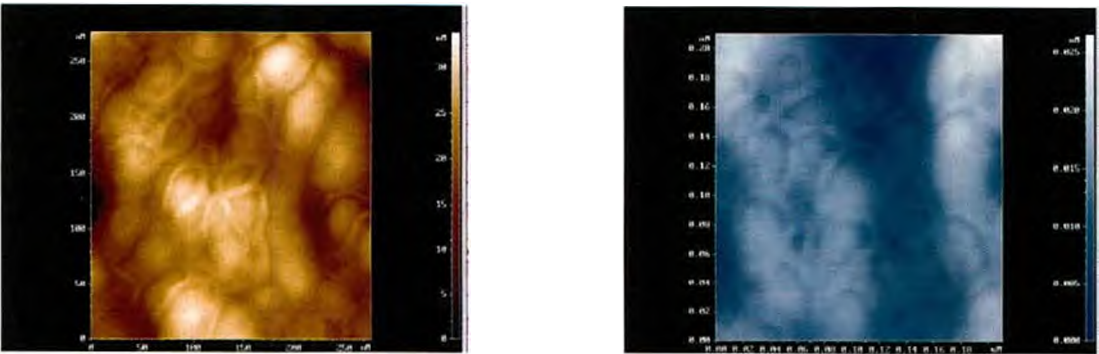


Figura 3.10: Micrografías AFM de la superficie exterior (izquierda) e interior (derecha) de la pared de un tubo

En la figura 3.11 se muestran los resultados de la medida de la magnetización en función de la temperatura con (FC) o sin (ZFC) campo magnético externo (0.5T) aplicado durante el descenso de temperatura, sobre una muestra de nanoestructuras desordenadas de 1000nm de diámetro. Debajo de 200K la magnetización aumenta notablemente y tiende a saturar a baja temperatura como lo haría un material tipo ferromagnético (FM), debajo de 70K se observa una apreciable diferencia entre el proceso FC y el ZFC.

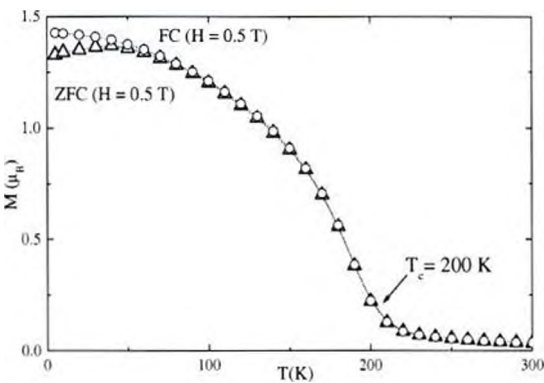


Figura 3.11: Magnetización en función de la temperatura de nanoestructuras de $La_{0.325}Pr_{0.300}Ca_{0.365}MnO_3$ de 1000 nm de diámetro orientadas al azar.

La inversa de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) tomada como H/M en función de la temperatura que se presenta en la figura 3.12, muestra un comportamiento lineal tipo Curie-Weiss por encima de 220 K, con una temperatura de Curie de 170K, confirmando que las interacciones predominantes son de tipo FM. Al corregir los valores de χ^{-1} por la contribución magnética de los iones Mn y Pr (χ_c^{-1}), se obtiene una $T_C \equiv 170\text{K}$ y una constante de Curie en buen acuerdo con el valor esperado.

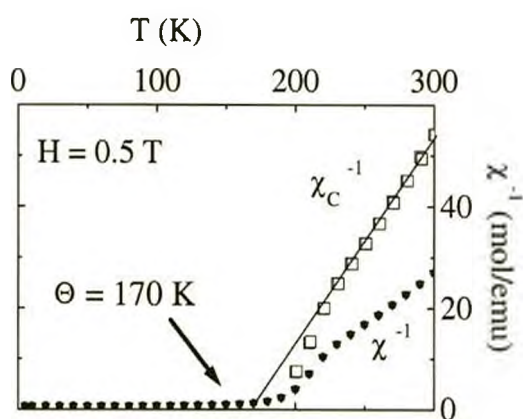


Figura 3.12: Inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura,

La magnetización de saturación alcanzada a $T = 5\text{K}$ es el 55% de la magnetización de saturación calculada teóricamente en función del número de spin [$n_s = 0.625n_s(\text{Mn}^{3+}) + 0.375n_s(\text{Mn}^{4+}) = 3.635\mu_B$] (fig.3.13).

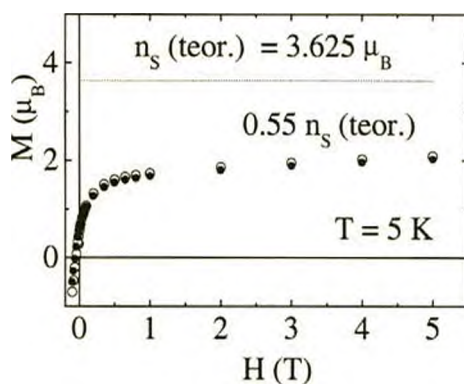


Figura 3.13: Magnetización en función del campo aplicado a baja temperatura

La diferencia entre la magnetización de saturación calculada y la que se obtiene experimentalmente podría deberse tanto a errores en la medición de la masa del material como al desorden estructural del material.

Para medir las propiedades de transporte se sinterizó a 800 °C una pastilla de nanoestructuras prensada a baja presión, en la que presumiblemente las estructuras hayan sido rotas por efecto del prensado. Se midió la resistencia usando la técnica habitual de cuatro terminales, se observó una transición aislante a metal a alrededor de 100 K (fig. 3.14) y una histéresis importante cuando se sube la temperatura sin campo magnético aplicado. Esto induce a pensar que en este material, que presenta separación de fases, los dominios ferromagnéticos que se desarrollaron a baja temperatura persisten cuando la muestra se calienta. Se midió una magnetorresistencia de alrededor del 30% a 20 K con un campo magnético $H = 0.7\text{T}$ (fig 3.15). Al igual que en el material no nanoestructurado se observó memoria no volátil a 100 K (fig.3.16), este fenómeno se debe a que el material presenta separación de fases (ver punto 1.2.4 del capítulo 1). Por otra parte no se observó evidencia de la existencia de orden de carga, tanto en las medidas magnéticas como en las de transporte, como ocurre en el material sinterizado a alta temperatura.

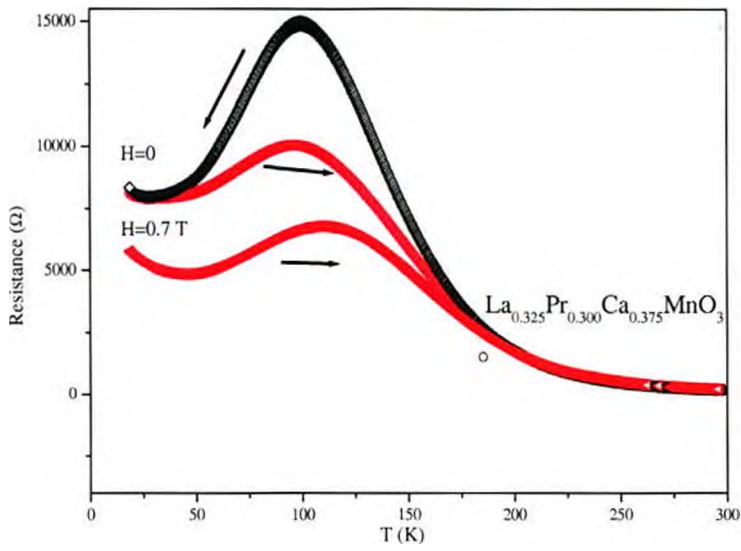


Figura 3.14: Medida de resistencia en función de la temperatura, con y sin campo magnético aplicado.

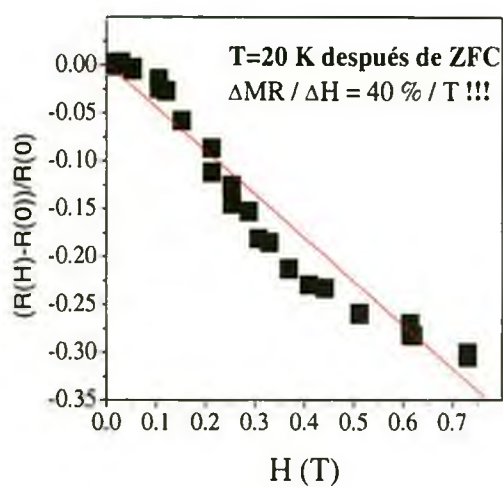


Figura 3.15: Magnetorresistencia en función del campo magnético

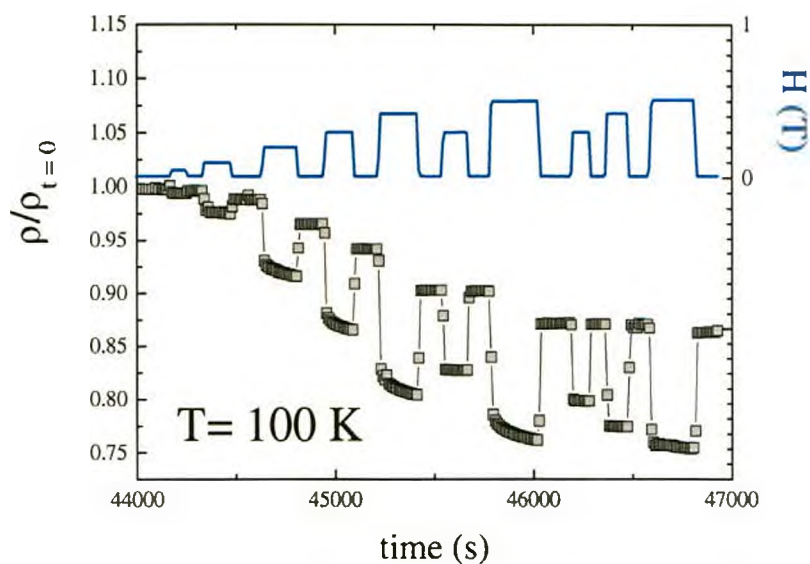


Figura 3.16: Mediciones de resistencia con H variable que demuestran la existencia de memoria no volátil

En la figura 3.17 se comparan los datos de las medidas de resistividad de distintas muestras de la misma composición que poseen diferente tamaño de grano y morfología.

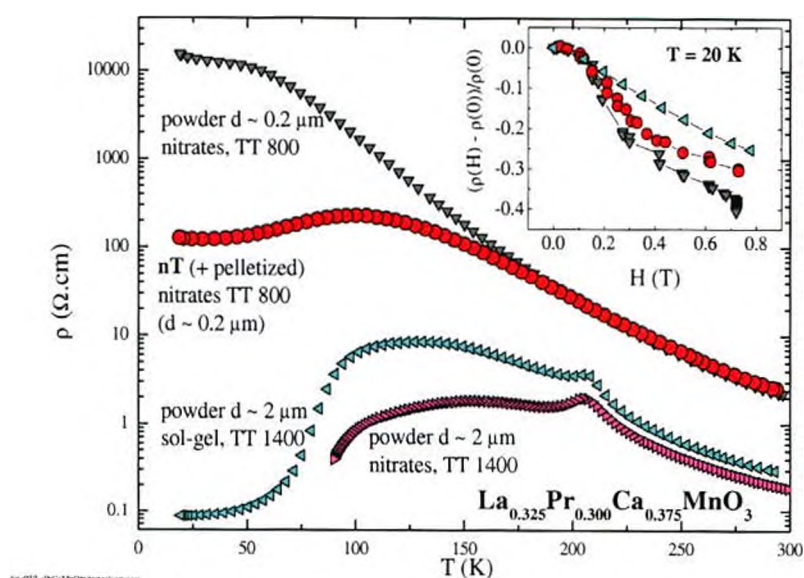


Figura 3.17: Comparación de medidas de resistividad en materiales con distinto tamaño de grano y morfología (violeta: polvo vía microondas tratado a 1400°C, celeste: polvo vía liquid-mix tratado a 1400°C, rojo: compacto de nanoestructuras tratado a 800°C y gris: polvo vía microondas tratado a 800°C)

Se observa que sólo para las muestras que presentan tamaño cristalino mayor (trazo triángulos celeste y violeta/negro) aparece la transición asociada a la aparición de orden de carga a aproximadamente 220K, el aumento del tamaño cristalino se debe a que fueron tratadas a mayor temperatura (1400 °C). Para muestras con tamaño cristalino más pequeño se encuentra que la nanoestructuración permite alcanzar una resistividad menor que la medida para el polvo obtenido por la misma vía de síntesis cuando es prensado y sinterizado en las mismas condiciones (comparar las curvas triángulos grises y círculos rojos de la figura anterior). Esta diferencia se manifiesta debajo de la temperatura de ordenamiento, sugiriendo que el tamaño pequeño de los granos afecta la cristalinidad.

En la figura 3.18 se compara la magnetización normalizada (referida a la medida a 4K) de tres muestras de la misma composición sintetizados por la misma vía (desnitración) pero con distinta morfología y distinta temperatura en el tratamiento térmico final: el trazo de triángulos celestes corresponde a una muestra tratada a 1400°C, el trazo de triángulos pequeños corresponde al mismo polvo tratado

a 800°C y el trazo de círculos rojos corresponde a nanoestructuras tipo tubo sintetizadas en molde de 800nm de diámetro de poro y tratadas térmicamente a 800°C durante 10 minutos. Todas las muestras exhiben ordenamiento FM debajo de ~210 K.

El tamaño de grano pequeño de las muestras tratadas a 800°C hace que el ferromagnetismo se pueda desarrollar completo sólo a baja temperatura. Sin embargo, para temperaturas intermedias, la muestra nanoestructurada se encuentra más magnetizada que la de polvo, en acuerdo con las medidas de transporte eléctrico.

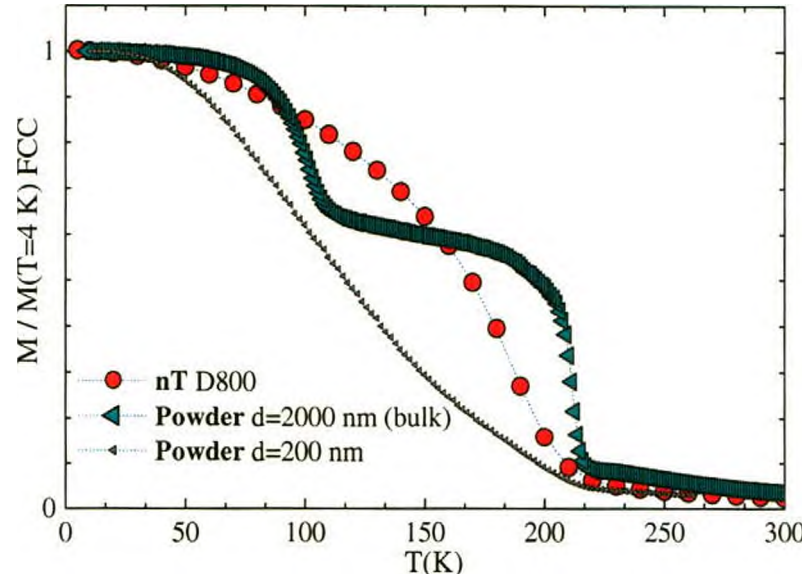


Figura 3.18: Comparación de la magnetización absoluta de muestra con distinta morfología y distinto tratamiento térmico

En la muestra tratada a 1400°C aumentó la cristalinidad, el material con mayor orden cristalino permite desarrollar de manera abrupta la transición de fase al estado FM, la separación de fases y el orden de carga a aproximadamente 220 K.

Características del producto obtenido en función de la metodología empleada en la síntesis

La cantidad de moles de fórmula que ingresan a los poros del molde definen las características de las nanoestructuras obtenidas. Esto puede modificarse cambiando el método de llenado de los poros y la concentración de la solución de partida. Otro parámetro importante en definir la geometría de las nanoestructuras es el tamaño de poro del molde. Por lo tanto se estudió la influencia de estas variables de proceso en la obtención de nanoestructuras de fórmula $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$.

Análisis del método de llenado de los poros del molde

Se sintetizaron nanoestructuras partiendo de la misma solución y el mismo tamaño de poro del molde variando la forma en que se introduce la solución. Se utilizó la propiedad de capilaridad aprovechando las características hidrofílicas de los poros de la membrana y se usaron las membranas como filtros en un sistema de filtración con jeringa. El método de llenado con sistema de filtración asegura que el líquido llena el volumen total del poro, cuando se llena por capilaridad el volumen ocupado por la solución depende del diámetro del poro, la viscosidad de la solución, etc., pudiendo no ser reproducible si la viscosidad de la solución cambia. En especial si se pretende hacer comparaciones sistemáticas de los parámetros de la síntesis debe asegurarse que la cantidad de material por unidad de volumen de poro sea constante.

El sistema de filtración consta de un portafiltro adosado a una jeringa. El portafiltros es desarmable, en él se coloca la membrana circular retenida en su posición por o-rings. Puede ser utilizado absorbiendo el líquido desde un recipiente para el llenado de los poros de la membrana o puede llenarse la jeringa de solución y el filtro se llena presionando el émbolo de la jeringa, en este caso debe cuidarse que no se expela todo el líquido para tener la seguridad de que no queda aire en los poros.

En la figura 3.19 se muestran imágenes de los materiales obtenidos y del sistema de llenado utilizado. Se observa que la densidad de la pared de los tubos es

mucho mayor cuando el llenado se hace mediante el sistema de filtración, además en nanoestructuras obtenidas con moldes de menor diámetro de poro la pared del material resultante es mucho menos rugosa, más densa y el tamaño de los cristales que la componen es mayor.

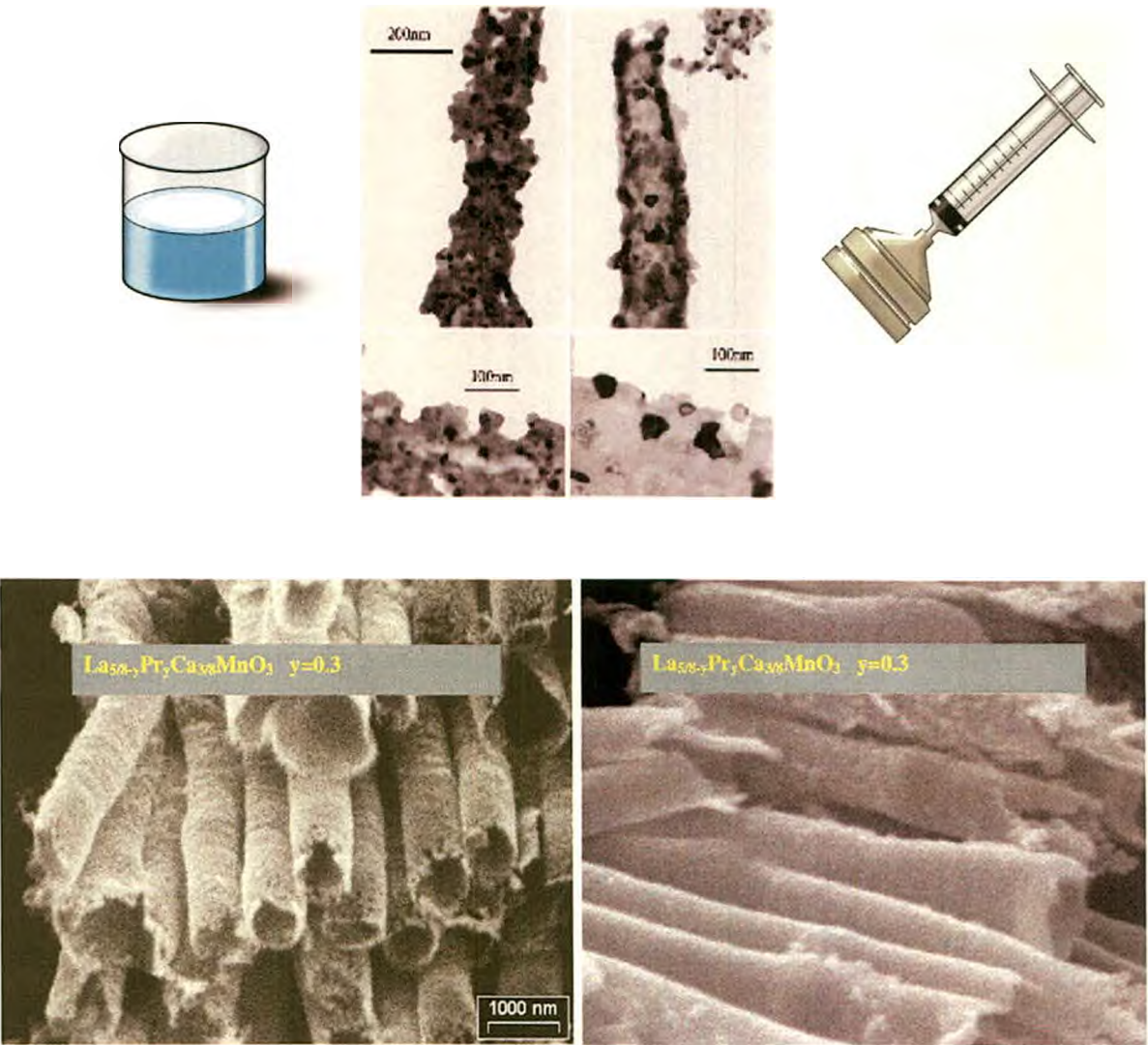


Figura 3.19: Nanoestructuras obtenidas por distinto método de llenado de poros de 200nm (arriba, fotos TEM campo oscuro) y 1000 nm (abajo, fotos SEM): a la izquierda se muestran los materiales sintetizados con llenado por capilaridad y a la derecha con sistema de filtración.

Características de las nanoestructuras en función del tamaño de poro del molde

Se utilizaron membranas porosas con poros de diámetro 50, 100, 200 y 1000 nm. Se llenaron los poros mediante el sistema de filtrado con una solución de concentración 0.5 M.

El producto final obtenido fue caracterizado por difracción de rayos X y se encontró que en todos los casos corresponde a la fase perovskita de composición $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$. En la figura 3.20 se comparan los difractogramas de polvo, se puede notar que los picos correspondientes a los materiales sintetizados con moldes de 200 y 1000 nm de diámetro de poro presentan un ancho de línea menor que los obtenidos con moldes de menor tamaño de poro y en forma de polvo no estructurado. El ancho del pico de difracción está relacionado entre otros parámetros con el tamaño del cristal del que proviene, a mayor ancho de pico menor tamaño de cristal (fórmula de Scherer), por lo tanto de aquí se deduce que los materiales sintetizados en poros de menor tamaño tienen un menor tamaño cristalino.

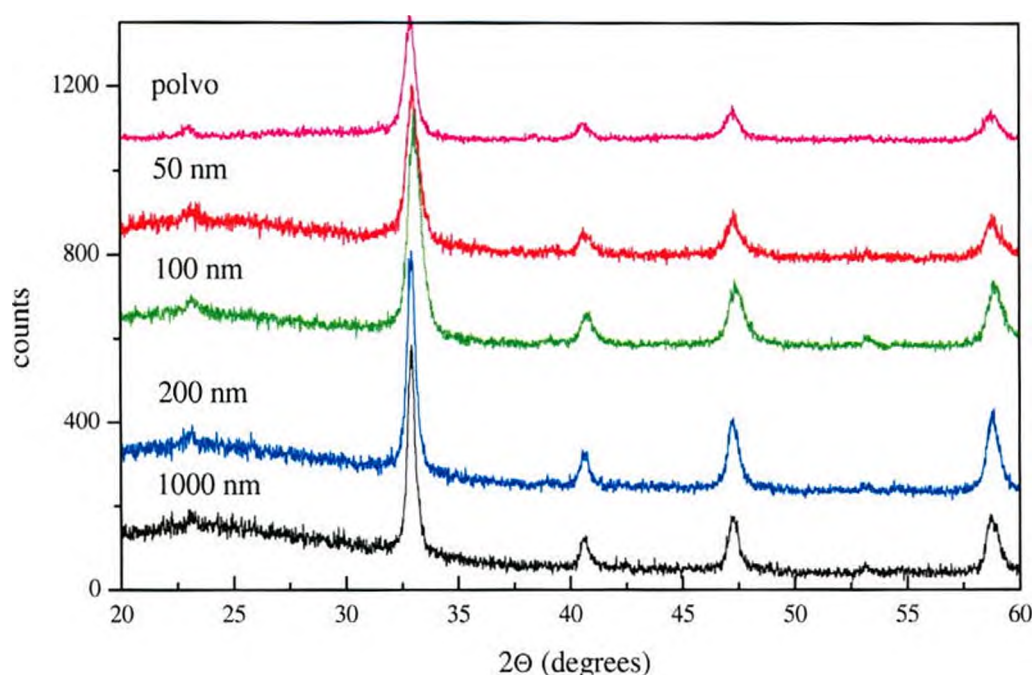


Figura 3.20: Difractogramas de nanoestructuras obtenidas con moldes de distinto tamaño de poro

Las imágenes de microscopía electrónica (fig.3.21) de estas nanoestructuras demuestran que se obtienen estructuras huecas, tipo tubos, para los diámetros de poro mayores a 200nm y estructuras sólidas, tipo hilos, para los diámetros menores.

Se observa en la imagen de la derecha de la figura 3.21 que estos materiales se pueden obtener con una longitud comparable al espesor de la membrana de policarbonato en la que fueron sintetizados.

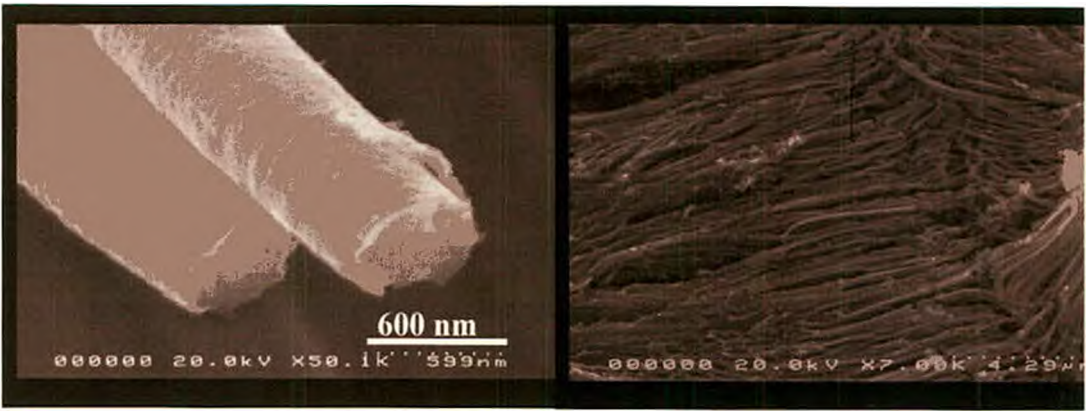


Figura 3.21: Micrografías SEM de nanoestructuras obtenidas en poros de 800 y 100 nm

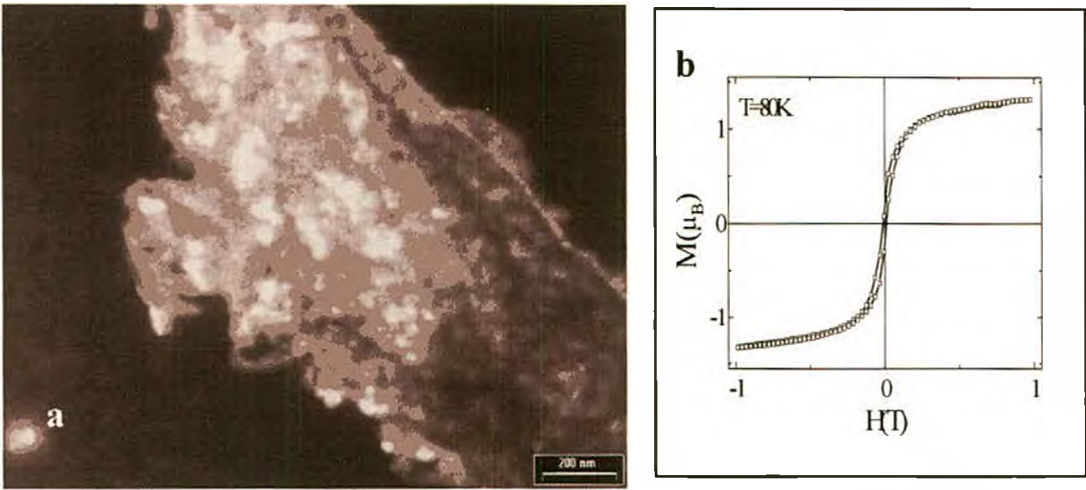


Figura 3.22: a) Imágen TEM de campo oscuro de una estructura tubular aislada sintetizada en molde de 1000nm de diámetro de poro. Las regiones brillantes corresponden a cristales individuales, b) Loop de histéresis medido después de enfriar la muestra a 80K

La figura 3.22 muestra una caracterización típica del material obtenido en poros de 1000 nm, en ella se distingue la característica policristalina típica de la pared de los tubos y se muestra el comportamiento ferromagnético de este material a baja temperatura.

Las estructuras sólidas obtenidas en poros de 50 y 100 nm muestran un tamaño de cristal menor, en concordancia con lo obtenido por difracción de rayos X, como se puede observar en la figura 3.23.

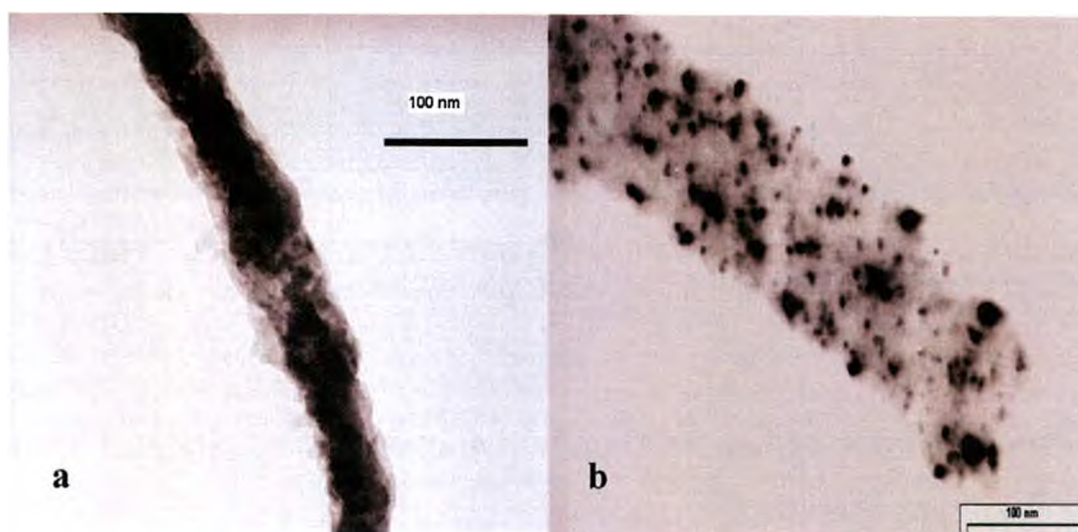


Figura 3.23: a) Imagen TEM de una estructura aislada crecida en molde de diámetro de poro de 50nm. b) Imagen TEM negativo de campo oscuro de una estructura crecida en molde de diámetro de poro de 100nm.

Análisis de los productos intermedios en función del tamaño del poro del molde

Se analizaron los productos obtenidos después del tratamiento con microondas para dilucidar la cinética de la síntesis. Se prepararon muestras partiendo de membranas con distinto tamaño de poro usando solución de concentración 0.5M y sometidas a los tratamientos térmicos simultáneamente, se compararon los difractogramas de los productos intermedios formados en cada caso (fig. 3.24).

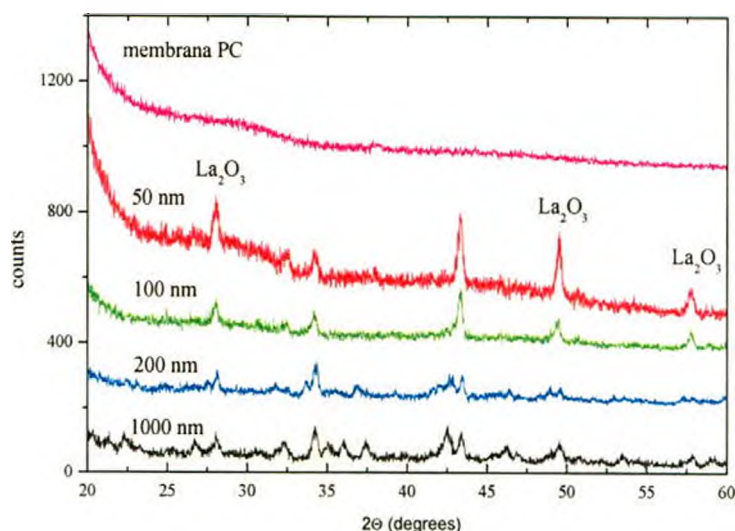


Figura 3.24: Difractogramas de los productos intermedios de síntesis obtenidos con moldes de distinto tamaño de poro después del tratamiento con microondas

Se observa que si bien se partió de la misma solución inicial los productos intermedios dependen del tamaño de poro en el que se formaron. Dado que la fuente de energía en esta etapa de la síntesis es la rotación de las moléculas de agua y la posible aparición de algún óxido que pueda absorber la energía de las microondas, es evidente que las condiciones térmicas no son las mismas en todas las geometrías estudiadas. Aunque existe inicialmente la misma cantidad de absorbente por unidad de volumen, porque se utilizó la misma solución, la disipación de calor al medio (membrana de PC) depende de la relación superficie a volumen del poro. En función de esto es esperable una menor temperatura final en poros más pequeños ya que la relación superficie a volumen es más desfavorable. La aparición de óxido de lantano (La_2O_3) entre los productos intermedios para diámetros de poros menores podría justificarse suponiendo que la temperatura alcanzada no fue suficiente para conseguir que este óxido reaccionara con otros cationes para dar óxidos mixtos. En los difractogramas del material obtenido en poros de mayor diámetro la proporción de este componente va disminuyendo en función del aumento de tamaño del poro. En la figura 3.25 se muestra la caracterización de un difractograma típico en la etapa intermedia de la síntesis.

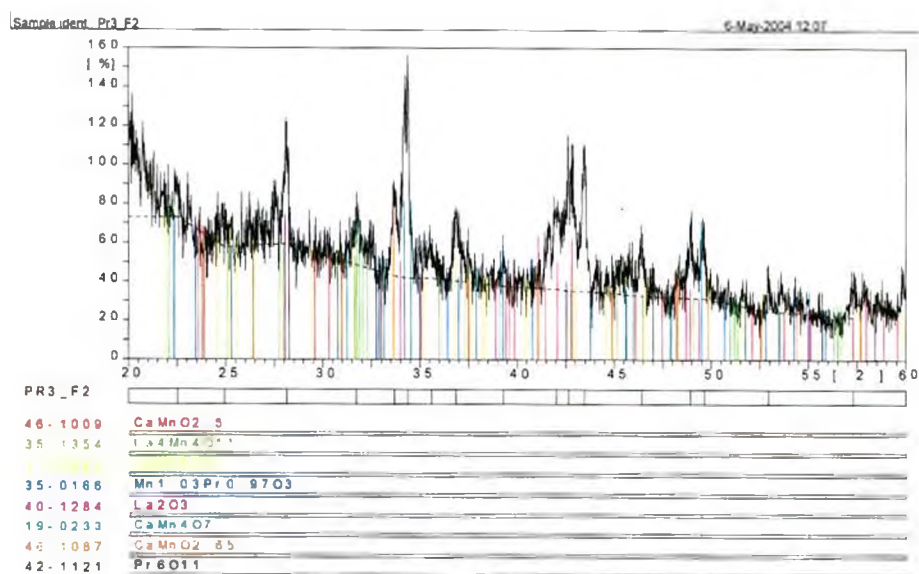


Figura 3.25: Identificación de los productos intermedios en la síntesis de estructuras crecidas en molde de diámetro de poro 200nm: $\text{CaMnO}_{2.5}$, $\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{11}$, $\text{Ca Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{1.03}\text{Pr}_{0.97}\text{O}_3$, La_2O_3 , CaMn_4O_7 , $\text{CaMn}_{2.65}$, Pr_6O_{11}

De lo expuesto anteriormente se puede resumir que en estas condiciones de síntesis, usando el sistema de filtración para llenar los poros con solución de concentración 0.5M no fue posible conseguir la estructura perovskita después del tratamiento con microondas para ninguno de los tamaños de poro ensayados

La etapa intermedia en la síntesis son siempre óxidos mixtos o simples y posiblemente algún compuesto amorfo que no puede ser identificado por difracción de rayos X, en la figura 3.26 se muestran los difractogramas obtenidos para una muestra sintetizada en poros de 200 nm de diámetro y el correspondiente para polvo no estructurado.

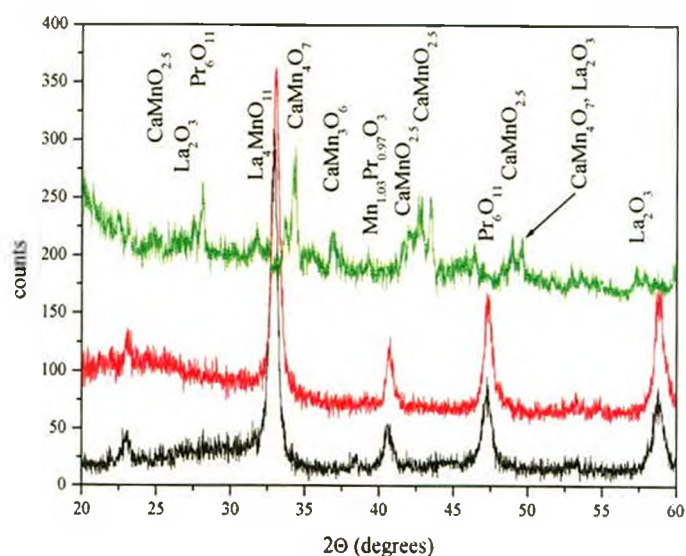


Figura 3.26: Difractogramas de una muestra ($\phi= 200\text{nm}$) comparadas con el correspondiente de un polvo no estructurado sintetizado en las mismas condiciones de síntesis (trazo verde - post microondas, trazo rojo – después de 800°C por 10 minutos, trazo negro – polvo no estructurado después de 800°C por 10 minutos)

Comparación de los productos obtenidos mediante soluciones de distinta concentración

Se prepararon soluciones de concentración 0.5, 1.0 y 1.5M de la fórmula citada para preparar nanoestructuras usando el método de llenado mediante filtración. Se mantuvieron los demás parámetros de síntesis constantes (tiempo de irradiación con microondas, rampa de temperatura y temperatura del tratamiento térmico final, etc.)

Se caracterizaron los productos intermedios y finales de las síntesis con difracción de rayos X. Se observa que en todos los casos el producto final es idéntico, aún el ancho de pico es similar lo que implica un tamaño cristalino parecido (figura 3.27).

La caracterización de los productos intermedios se muestra en la figura 3.28, en la que se observa que los difractogramas corresponden a distintos productos que dependen de la concentración de la solución utilizada.

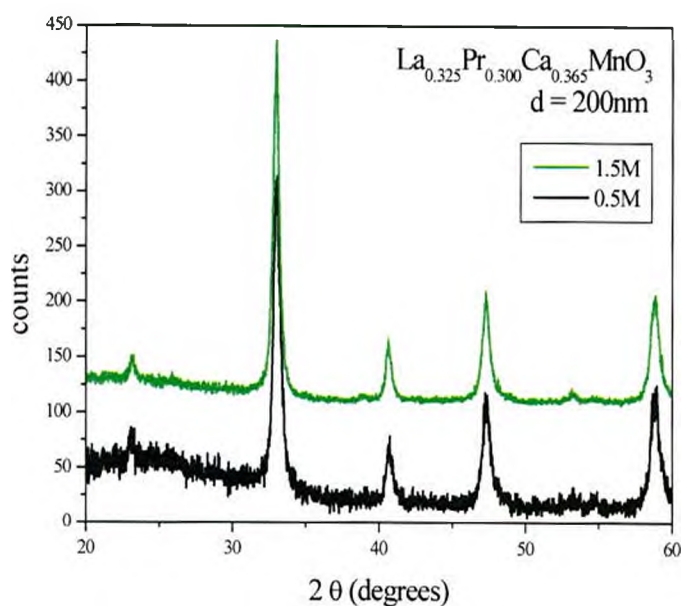


Figura 3.27: Difractogramas de muestras obtenidas con soluciones de distinta concentración después del tratamiento a 800°C.

Los productos intermedios que aparecen para la concentración 1.5 M son amorfos, no aparecen señales de material cristalino que pueda ser identificado. En la figura 3.29 se muestra el resultado de la identificación de los productos intermedios obtenidos para la solución 1M, los obtenidos para la solución 0.5M se mostraron en la figura 3.25.

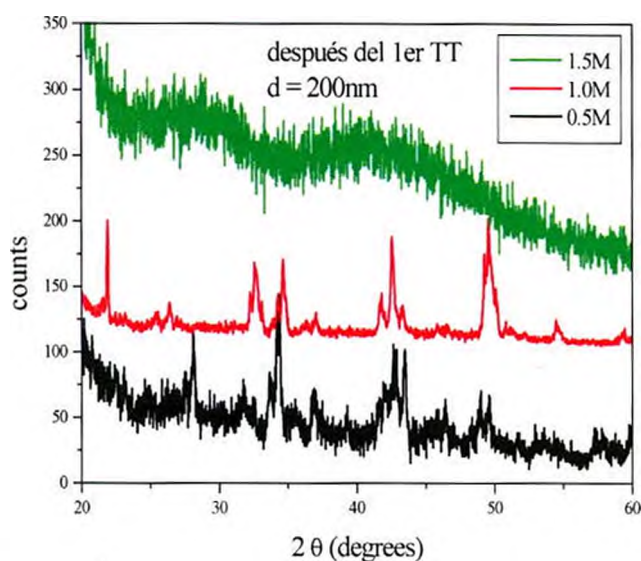


Figura 3.28: Difractogramas de los productos intermedios de reacción.

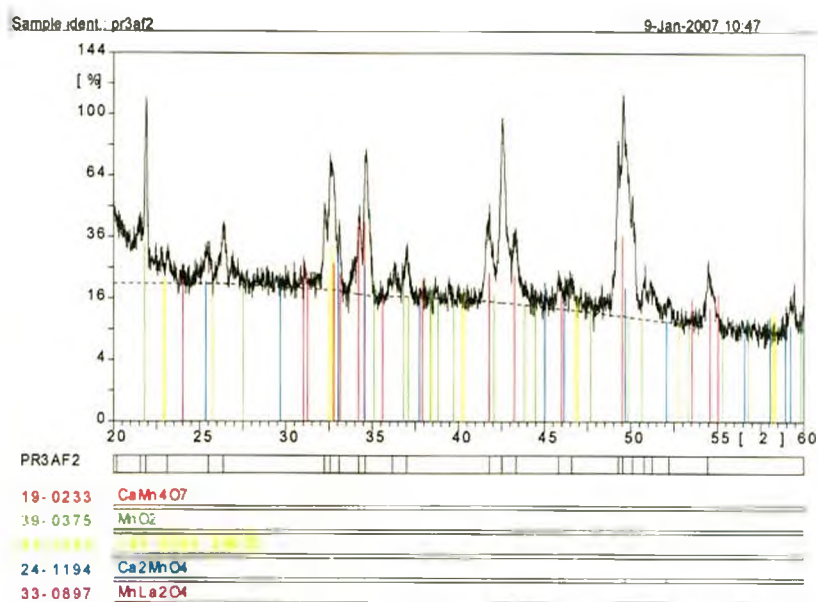


Figura 3.29: Identificación de las fases cristalinas presentes como productos intermedios en la síntesis con solución 1M

Como puede verse en los resultados de la identificación se observan picos correspondientes a CaMn_4O_7 , MnO_2 , $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, Ca_2MnO_4 y MnLa_2O_4 , además de otros que no pudieron ser identificados con la base de datos disponible, es probable que la o las fases a las que corresponden los mismos consistan en óxidos mixtos conteniendo Pr. La aparición de óxidos mixtos de variada composición podría deberse a que no existe el contacto suficiente para que todos los cationes reaccionen dando la fórmula deseada.

La aparición de material amorfo como producto intermedio en la síntesis con la solución 1.5M permite suponer que, si bien es posible que exista suficiente material como para que todos los cationes puedan interactuar para dar el óxido mixto tipo perovskita, la temperatura no es lo suficientemente alta como para que cristalice esa fase. El polvo no estructurado obtenido, para la misma composición catiónica, por la vía liquid- mix después de un tratamiento a 500°C también da un material amorfo.

Caracterización magnética de las nanoestructuras provenientes de síntesis con membranas de distinto tamaño de poro

En el Laboratorio de Resonancia Magnética del Centro Atómico Bariloche se hicieron las caracterizaciones magnéticas de los distintos materiales obtenidos.

Se midieron los loop de histéresis para todas las muestras obtenidas con solución 0.5M en función de la temperatura, un ejemplo de ello se muestra en la figura 3.30 para una muestra de tubos desordenados obtenidos con un molde de 800 nm de diámetro de poro. Se observa que el campo coercitivo (H_c) depende inversamente de la temperatura.

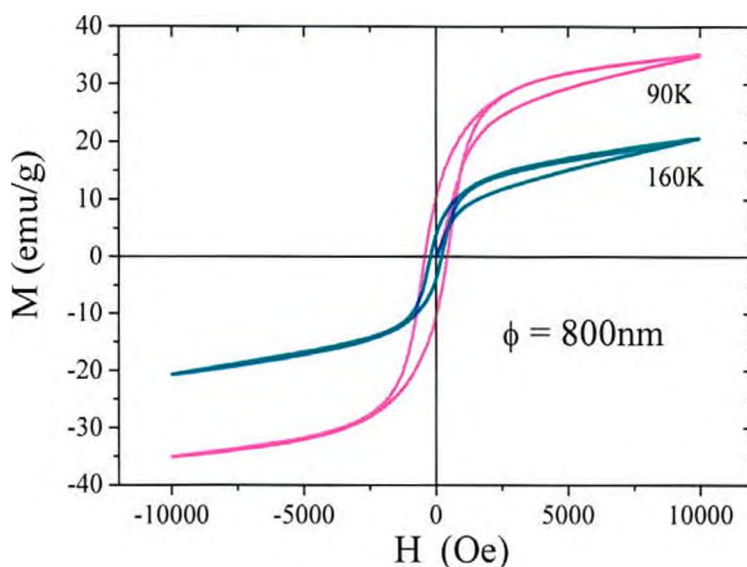


Figura 3.30: Loop de histéresis de estructuras tubulares obtenidas con molde de 800nm de diámetro de poro

Se observa que este resultado también varía en función de las características morfológicas de las muestras, en la figura 3.31 se grafica el campo coercitivo en función de la temperatura para nanoestructuras de distinto diámetro (800, 400, 100 y 50nm) comparado con material sinterizado a 1400°C de 2 μ m de tamaño cristalino, con polvo no estructurado y con pastilla no sinterizada de 50nm de tamaño de partícula.

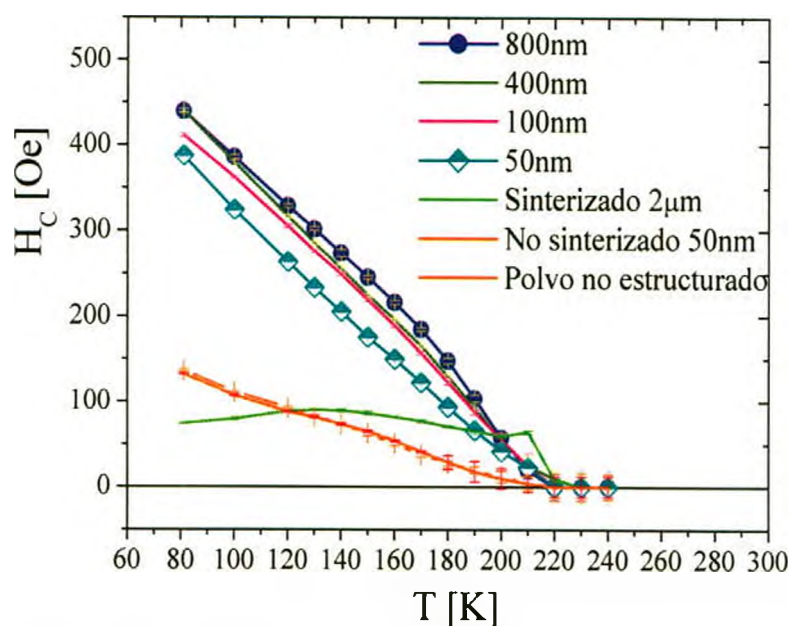


Figura 3.31: Campo coercitivo en función de la temperatura medido en materiales de distinta morfología

De estos resultados se concluye que los materiales no sinterizados presentan un aumento del campo coercitivo cuando disminuye la temperatura con una dependencia casi lineal para temperaturas menores que la temperatura de transición ferromagnética (temperatura de Curie $T_c \approx 200\text{K}$). En el caso de materiales estructurados como tubos o hilos esa dependencia es mayor que para los materiales no estructurados y el campo coercitivo del material sinterizado a alta temperatura no tiene una dependencia lineal con la temperatura.

En la figura 3.32 se compara la magnetización medida a $H=100\text{ Oe}$ como función de la temperatura para nanoestructuras obtenidas a partir de moldes de 800 y 200 nm de diámetro, con la correspondiente a polvo sintetizado a la misma temperatura que las nanoestructuras. Se observa que la magnetización de las nanoestructuras es mayor que la del polvo en todo el rango de temperaturas.

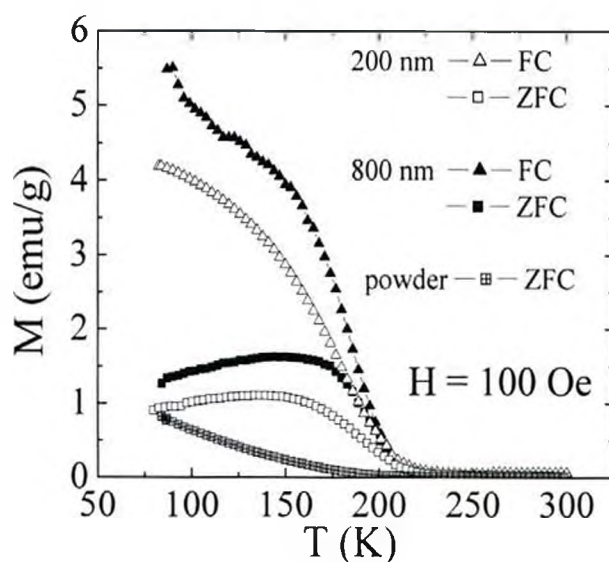


Figura 3.32: Magnetización como función de la temperatura de polvo de LPCMO y de nanoestructuras obtenidas a partir de moldes de 800 y 200 nm de diámetro.

Caracterización del tamaño cristalino de las nanoestructuras en función del tamaño de poro del molde utilizado

Mediante imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (campo oscuro) pueden determinarse el tamaño de los cristales que forman la superficie de la pared del material nanoestructurado.

Se han obtenido imágenes de campo oscuro de nanoestructuras obtenidas con molde de 50, 100, 200 y 800 nm de diámetro de poro nominal. El método de síntesis empleado en estos casos fue: llenado de los poros con sistema de filtración y la misma solución de partida. Sobre las fotografías de campo oscuro se ha determinado el tamaño medio de los granos que presentan diferencias de tono, lo que significa distinta orientación cristalina (Tabla 3.1).

Φ nominal de poro (nm)	Φ medio de cristal (nm)
50	7 +/- 3
100	10 +/- 4
200	28 +/- 9
800	35 +/- 9
polvo	31 +/- 11

Tabla 3.1: Tamaño medio de cristal para muestras sintetizadas con moldes de distinto tamaño de poro

Se observa que el tamaño de cristal está directamente relacionado con el tamaño del poro del molde, sin embargo existe mayor diferencia de tamaño cristalino entre las nanoestructuras huecas (200-800nm) y las sólidas (50-100 nm) que entre las del mismo tipo.

Esto podría justificarse considerando el proceso de síntesis de las mismas. Durante la primera etapa del proceso (deshidratación-desnitración) se producen productos gaseosos que se expanden y escapan del poro del molde. En las estructuras huecas hay una vía de escape natural, el espacio libre central que dejaron los productos que se nuclean sobre la pared interna del poro, esto no pone límite al crecimiento de los cristales. En el caso de poros más pequeños la fase gaseosa se nuclea entre la fase sólida promoviendo bordes de grano. En la figura 3.33 se muestra una imagen de TEM del extremo superior de una estructura hueca donde se aprecia que efectivamente el hueco interior funciona como chimenea para los gases que se producen durante la síntesis; el material que forma las burbujas podría ser debido a solución de reactivos que quedó sobre la superficie de la membrana de PC tanto como a material arrastrado del interior del poro.



Figura 3.33: Micrografía TEM del borde de un tubo de $\Phi_{nominal} = 800nm$

Las estructuras obtenidas a partir de moldes de 800nm de diámetro de poro presentan un diámetro promedio de 604 ± 101 nm y un ancho de pared de 125 ± 15 nm medidos en fotografías SEM. El ancho de la pared medida usando micrografías TEM resultó de 134 ± 27 nm.

Caracterización eléctrica de tubos individuales

Para intentar medir la resistencia de uno de los tubos de 800nm de diámetro nominal fue necesario generar los contactos adecuados. Mediante técnicas de microlitografía llevadas a cabo en el CAB por Javier Curiale y Hernán Pastoriza se consiguieron poner contactos a un tubo individual. El primer ensayo dio por resultado la confección de dos contactos como se ve en la figura 3.34, la medición típica de estos materiales es a cuatro terminales para eliminar la resistencia debida a los contactos, en este caso se intentó que las cuatro bandas de oro quedaran conectando el tubo pero el desplazamiento de una de las máscaras lo impidió.

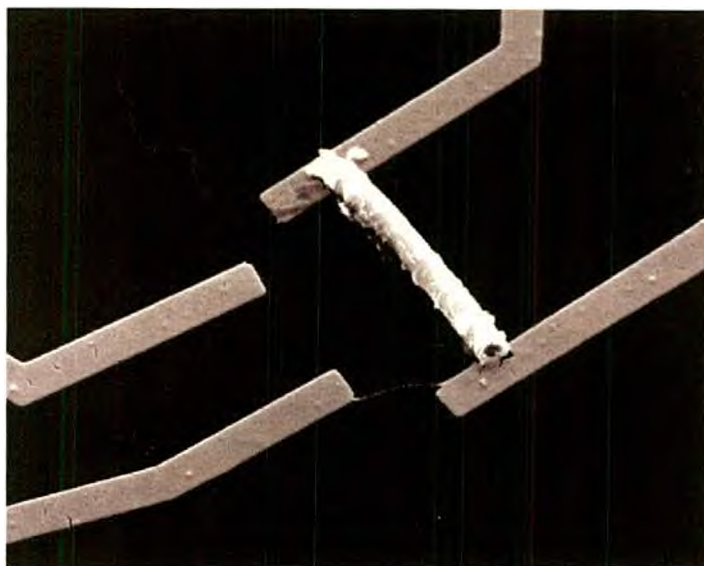


Figura 3.34: Nanotubo de 800nm sobre contactos

En la figura 3.35 se muestra el resultado de un segundo ensayo con el mismo tipo de nanoestructura.

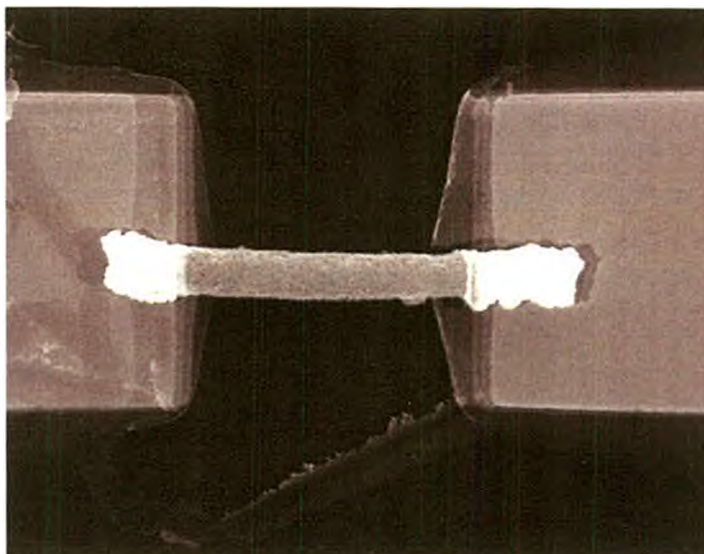


Figura 3.35: Nanotubo sobre contactos

La medición de resistencia de ese tubo en función de temperatura se muestra en la figura 3.36, no se observan diferencias significativas entre las mediciones efectuadas enfriando y calentando la muestra . Este resultado requiere

cierto análisis ya que no presenta el comportamiento metálico esperado para el material. Dado que se midió a dos terminales no se puede descontar el efecto de los contactos por lo tanto se lo considera un resultado preliminar que requiere ser verificado.

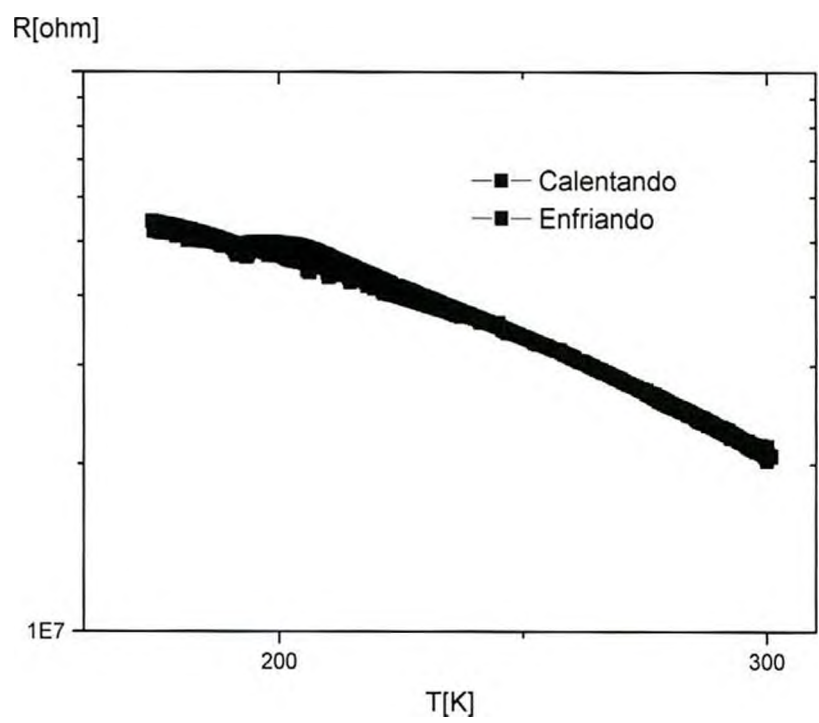


Figura 3.36: Resistencia medida sobre el tubo de la figura 3.35

3.4 Nanoestructuras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$

Se sintetizaron nanoestructuras con la fórmula $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) haciendo uso de la misma metodología citada en el punto anterior. Se partió de una solución 0.5M de los nitratos correspondientes pesados en proporción estequiométrica, se utilizaron membranas de distinto tamaño de poro y se usó el sistema de filtración con jeringa para el llenado de los poros del molde.

Los materiales nanoestructurados obtenidos de moldes con poros de diámetro nominal 100, 200, 600 y 800nm fueron caracterizados por difracción de rayos X (figura 3.37). Se observa que la estructura perovskita esperada se obtiene para todos los casos luego del tratamiento a 800°C durante 10 minutos. Al igual que para LPCMO el ancho del pico a media altura varía en función del diámetro. La diferencia de ancho de pico de difracción se agudiza entre las estructuras tubulares (600 y 800 nm) y las del tipo hilos (100 y 200 nm). Para esta composición el límite del diámetro de poro que permite una estructura sólida o hueca se encuentra cercana a los 200 nm.

El análisis estructural mediante el refinamiento de la estructura empleando el método de Rietveld permitió encontrar los parámetros de red (tabla 3.2), además del ancho medio del pico de difracción (fig. 3.37) se calculó el tamaño medio de cristal usando la fórmula de Scherer. En la figura 3.38 se muestra el resultado de un refinamiento típico, el factor de ajuste (Rwp) no es bueno pero es aceptable tratándose del refinamiento de un difractograma con poca estadística y tomado en un reducido ámbito angular. El fondo amorfo entre 15 y 35 ° se debe al vidrio sobre el que se colocó la muestra.

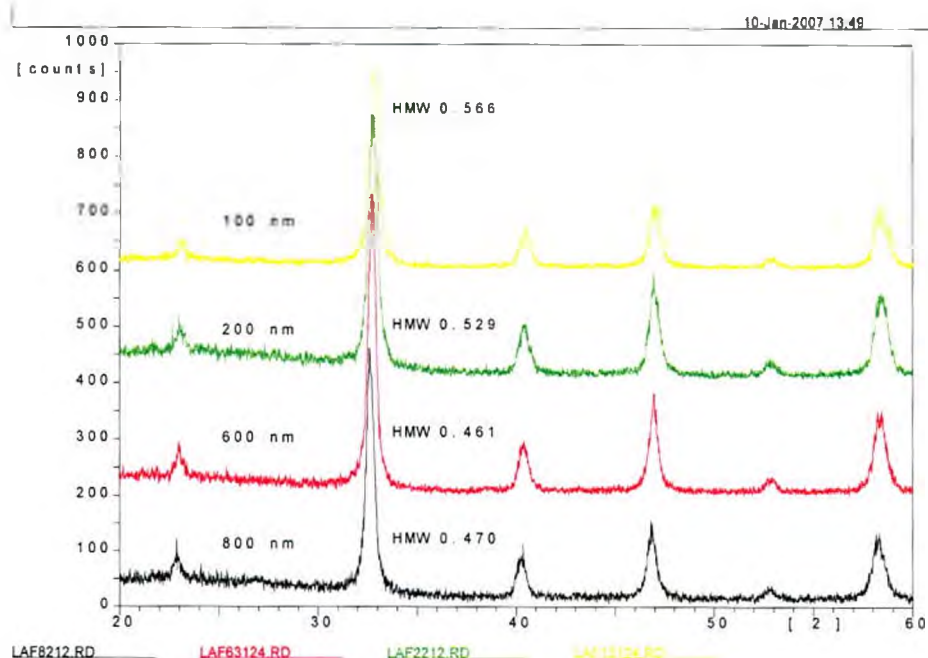


Figura 3.37: Difractogramas de las nanoestructuras LSMO obtenidas con moldes de distinto tamaño de poro (HMW = ancho a media altura de pico en $^{\circ}$)

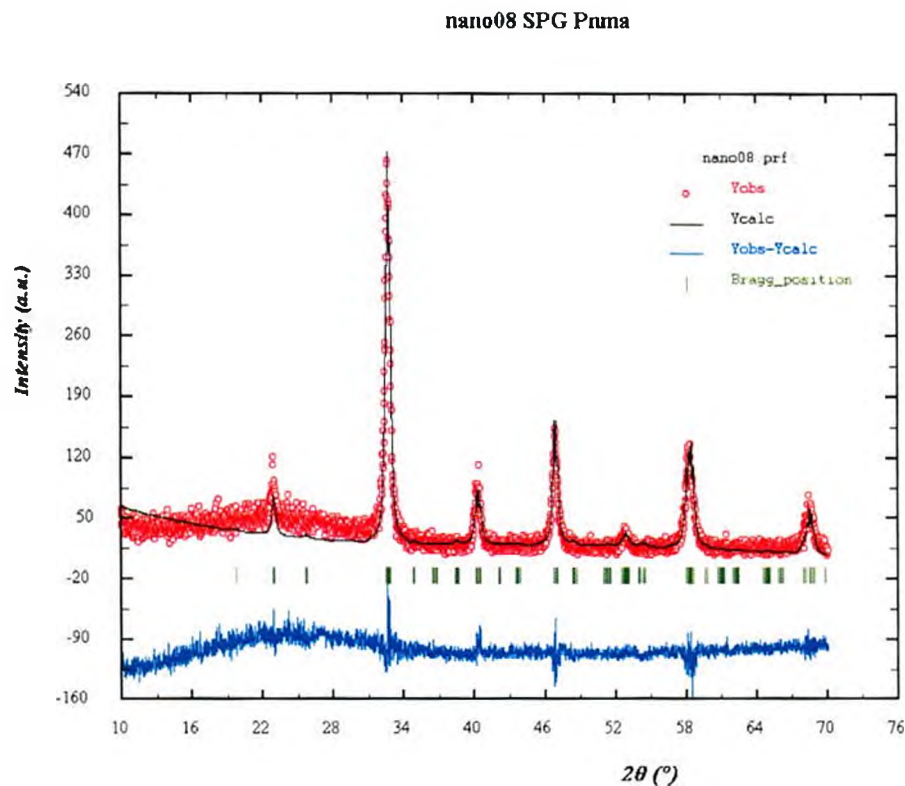


Figura 3.38: Refinamiento estructural de material obtenido con molde de tamaño nominal de poro 800 nm.

Φ nominal de poro (nm)	Grupo espacial	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Rwp	Tamaño medio de cristal (nm)
100	Pnma					17 +/- 1
200	Pnma	0.5443(5)	0.7722(5)	0.5533(5)	31	18 +/- 1
600	Pnma					21 +/- 1
800	Pnma	0.5421(5)	0.7690(5)	0.5592(5)	38	20 +/- 1

Tabla 3.2: Datos cristalográficos obtenidos para muestras sintetizadas entoldes de distinto tamaño de poro

La caracterización por microscopía electrónica muestra la transparencia de la pared de las nanoestructuras de esta composición obtenidas a partir de solución 0.5M en molde de poros de 800nm de diámetro nominal (fig.3.39). A partir de fotos de campo oscuro se determinó que el espesor de la pared es de aproximadamente 50 nm y el tamaño de cristal promedio de 24 +/- 6 nm. La comparación de los tamaños cristalinos obtenidos por difracción y microscopía se resumen en la tabla 3.3, el acuerdo obtenido es muy bueno.

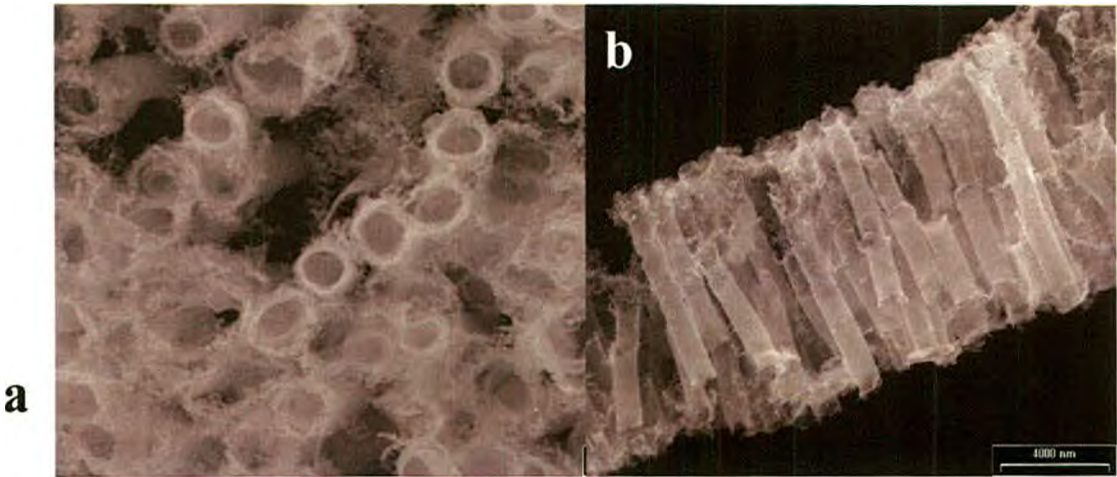


Figura 3.39: a) Nanoestructuras tubulares vistas a 90° de la superficie del molde (línea = 1000nm), b) vista lateral(línea = 4000 nm)

Φ nominal de poro (nm)	Tamaño medio de cristal (nm) Difracción	Tamaño medio de cristal (nm) Microscopia
100	17 +/- 1	18 +/- 7
200	18 +/- 1	19 +/- 7
600	21 +/- 1	26 +/- 7
800	20 +/- 1	24 +/- 6

Tabla 3.3: Comparación de los tamaños de cristal obtenidos por difracción de rayos X y microscopia (TEM)

En la figura 3.40 se muestran imágenes tomadas con microscopia electrónica de transmisión (TEM) de un tubo aislado en la que se determinó que su diámetro es de aproximadamente 700nm, en las que se puede ver el tamaño de los cristales que forman la pared. Se ve que no existe orientación cristalina preferencial tal como fue observado para la composición LPCMO

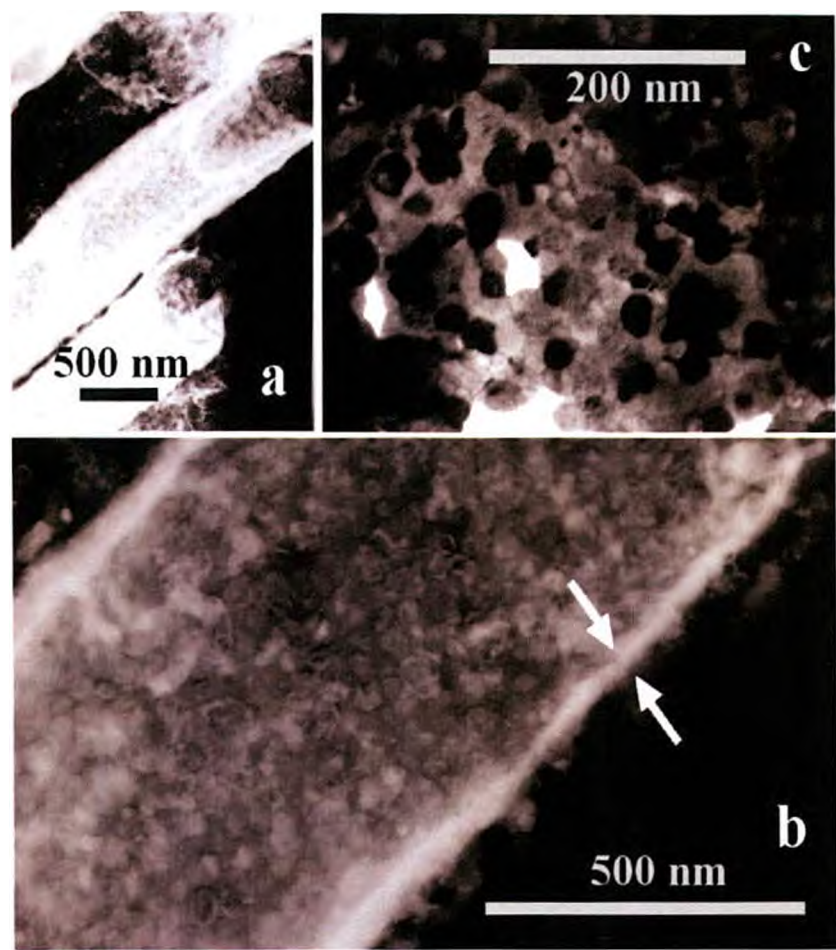


Figura 3.40: a y b) Imágenes TEM de campo claro, c) imagen de campo oscuro

Este óxido mixto presenta comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente y podría ser usado como sensor de campo magnético, presenta también magnetorresistividad que podría estar modificada por la nanoestructuración. Para estudiar este tópico se hicieron medidas magnéticas de las distintas nanoestructuras obtenidas.

Los datos obtenidos de la magnetización de una colección de tubos de 700 nm de diámetro ordenados al azar se muestran en la figura 3.41. Debajo de la temperatura de Curie ($T_c \cong 340\text{K}$) se observa el comportamiento de un ferromagneto débil y sobre esa temperatura el comportamiento es típicamente paramagnético con muy pequeña fracción FM. A $T = 300\text{K}$ la magnetización alcanza el 90% del valor de saturación, sin embargo a 90K este valor aumenta considerablemente alcanzando aproximadamente 50 emu/g a alrededor de 5 kOe. El material nanoestructurado presenta un campo coercitivo de 130 Oe a 90K , valor superior al que se obtiene para la misma muestra en polvo (20 Oe) a baja temperatura. En el inset de la figura se muestran los datos de magnetización para altos campos.

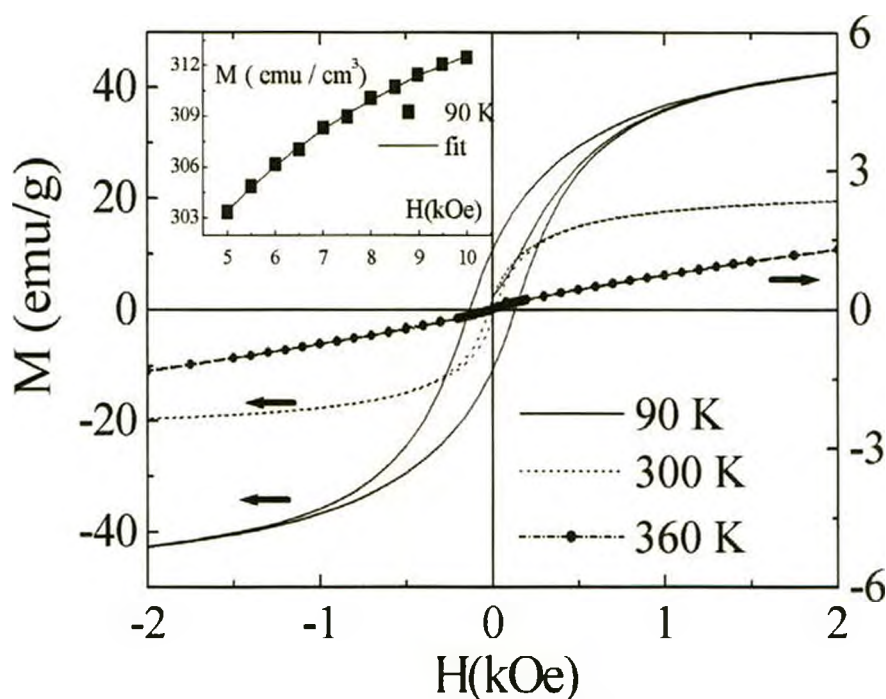


Figura 3.41: M vs. H medido sobre tubos de 700 nm ordenados al azar. Inset: valores para alto campo

El valor obtenido del campo coercitivo (H_c) en función de la temperatura se muestra en el inset de la figura 3.42.

Tanto la magnetización de saturación como el campo coercitivo aumentan cuando las temperaturas son menores que T_c . El valor de campo coercitivo medido a 5 K para LSMO es tres veces más pequeño que para LPCMO.

El comportamiento lineal de H_c vs. $T^{1/2}$ para LSMO hace pensar en dominios no interactuantes, por otro lado se ve por microscopía electrónica que las partículas que forman la pared del tubo están débilmente sinterizadas

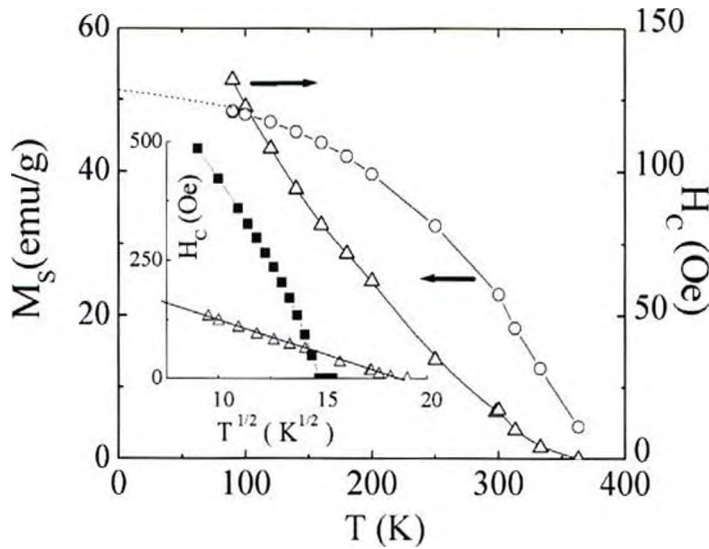


Figura 3.42: Campo coercitivo y magnetización de saturación (a 10kOe) en función de la temperatura. Inset: H_c vs. $T^{1/2}$ para LSMO (triángulos) y para LPCMO(cuadrados llenos)

La figura 3.43 muestra las medidas de magnetización calentando la muestra para dos valores de campo magnético, 100 Oe y 10 kOe, en condiciones de enfriamiento con (FC) y sin (ZFC) campo magnético externo aplicado. La magnetización FC, medida a 90K con 100 Oe, es el doble que la medida en condiciones ZFC. No existe esa diferencia cuando se mide con 10kOe aplicados ya que el sistema está cerca de la saturación y casi todos los dominios magnéticos están alineados.

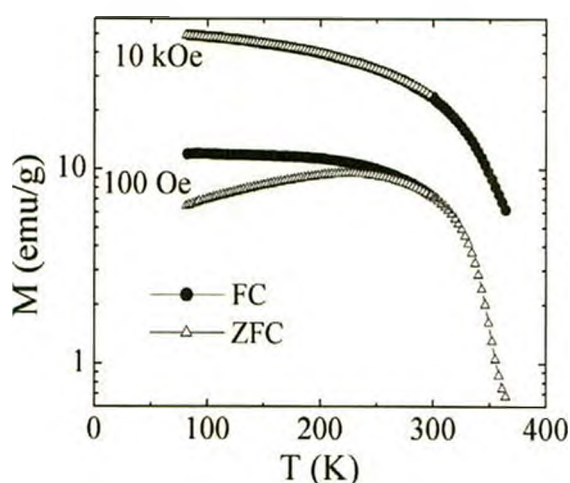


Figura 3.43: Magnetización en función de temperatura medida en condiciones FC y ZFC

Síntesis de nanoestructuras apiladas

El método de síntesis implementado permite obtener capas de mayor espesor de las nanoestructuras. Para obtenerlas se usó solución de concentración 1 M, membranas de 800nm de diámetro de poro y se procedió a apilar las membranas de PC presionándolas suavemente, después del tratamiento con microondas. Durante la calcinación posterior desaparece el PC y las nanoestructuras se sinterizan parcialmente entre sí dando capas con espesor doble o triple (según el número de membranas de PC que se hayan apilado).

Una muestra del producto que puede obtenerse en la imagen tomada con SEM de la figura 3.44, en la misma se observa que el largo máximo obtenido para estos tubos es de aproximadamente 8 μm .

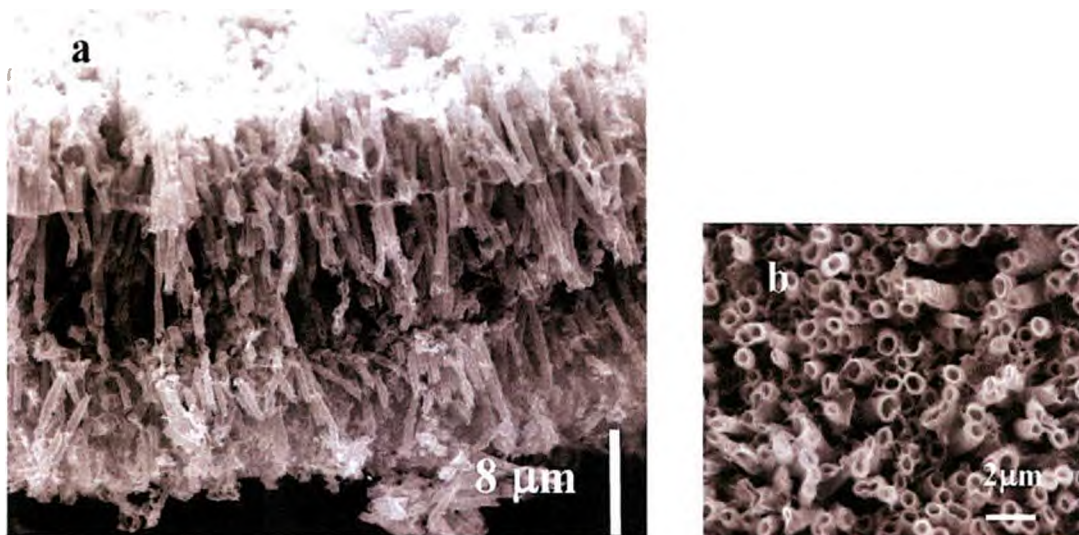


Figura 3.44: Multicapa de nanotubos a) vista lateral, b) vista superior

Nanoestructuras alineadas por efecto de la aplicación de un campo magnético externo

El comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente de este compuesto permite que los tubos sean alineados utilizando un arreglo experimental sencillo cuando se le aplica un campo magnético externo. Para ello se dispersaron los aglomerados de tubos con un dispersante adecuado y se depositaron sobre una superficie inerte. Los tubos quedan con el eje del cilindro paralelo a la superficie ordenado al azar; al aplicarle un campo magnético los tubos individuales o los aglomerados que persisten se orientan en el sentido del campo magnético.

Imágenes SEM de las nanoestructuras con distintos aumentos se muestran en la figura 3.45



Figura 3.45: Alineación magnética de tubos

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Al igual que los materiales descritos se sintetizaron también con la composición $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Las características morfológicas de los materiales obtenidos son similares, sin embargo para esta composición cambian las propiedades magnéticas y de transporte. El material obtenido en molde de tamaño de poro 800nm se muestra en la figura 3.46.

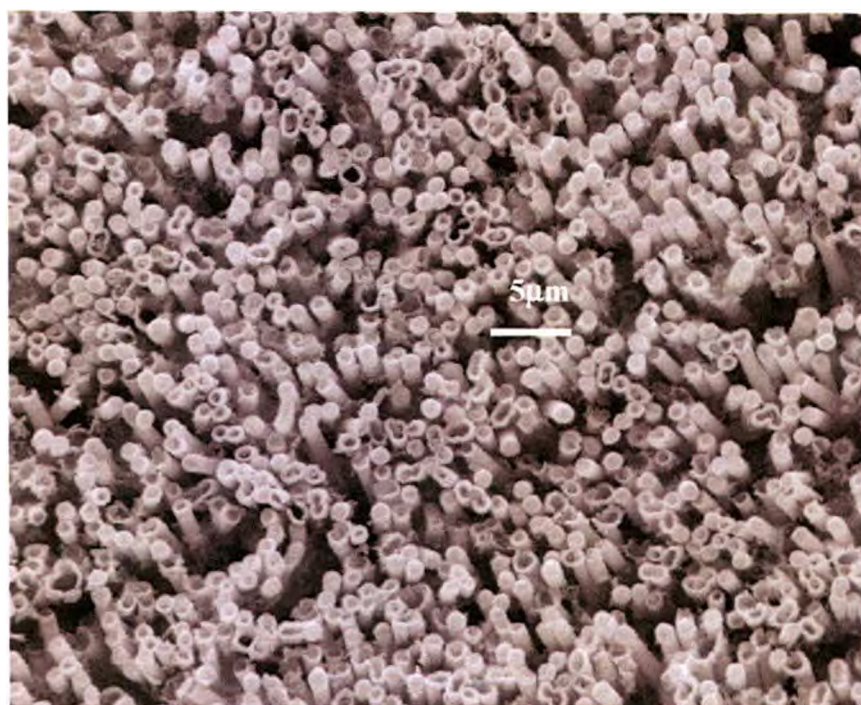


Figura 3.46: Tubos de composición $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

3.5 Nanoestructuras de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

Usando solución de concentración 0.5M de los nitratos de los cationes en relación estequiométrica se prepararon nanoestructuras en moldes de 200 y 800 nm de diámetro de poro. Al igual que para la composición LSMO se observa que las estructuras de mayor diámetro son huecas y sus paredes son muy poco densas, por lo tanto son frágiles. La pared como en los otros casos está compuesta por granos nanométricos sinterizados (Fig. 3.47)

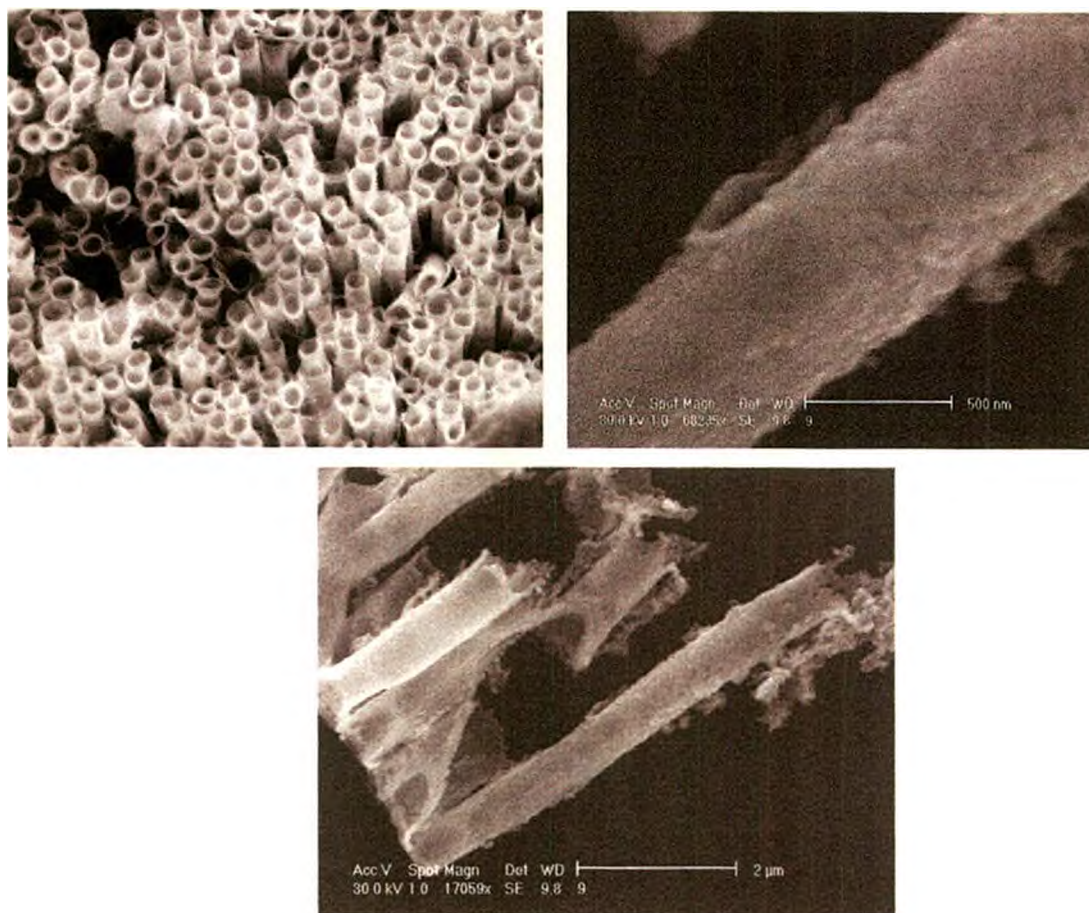


Figura 3.47: Imágenes de microscopia SEM de estructuras obtenidas en poros de 800 nm de diámetro

La caracterización por microscopia TEM permitió determinar que el tamaño de cristal promedio en estructuras obtenidas a partir de poros de 800 nm es de 25 ± 8 nm y el espesor de la pared es de 73 ± 8 nm.

En la muestra obtenida con molde de poro de 200 nm se observa que coexisten estructuras sólidas y huecas. La porosidad de las membranas tiene dispersión de tamaños por lo que si existen poros de menor diámetro es posible que el material alojado en ellos tenga suficiente contacto como para sintetizar dando estructuras sólidas. En la figura 3.48 se muestran fotografías TEM de distintas fracciones de la misma muestra.

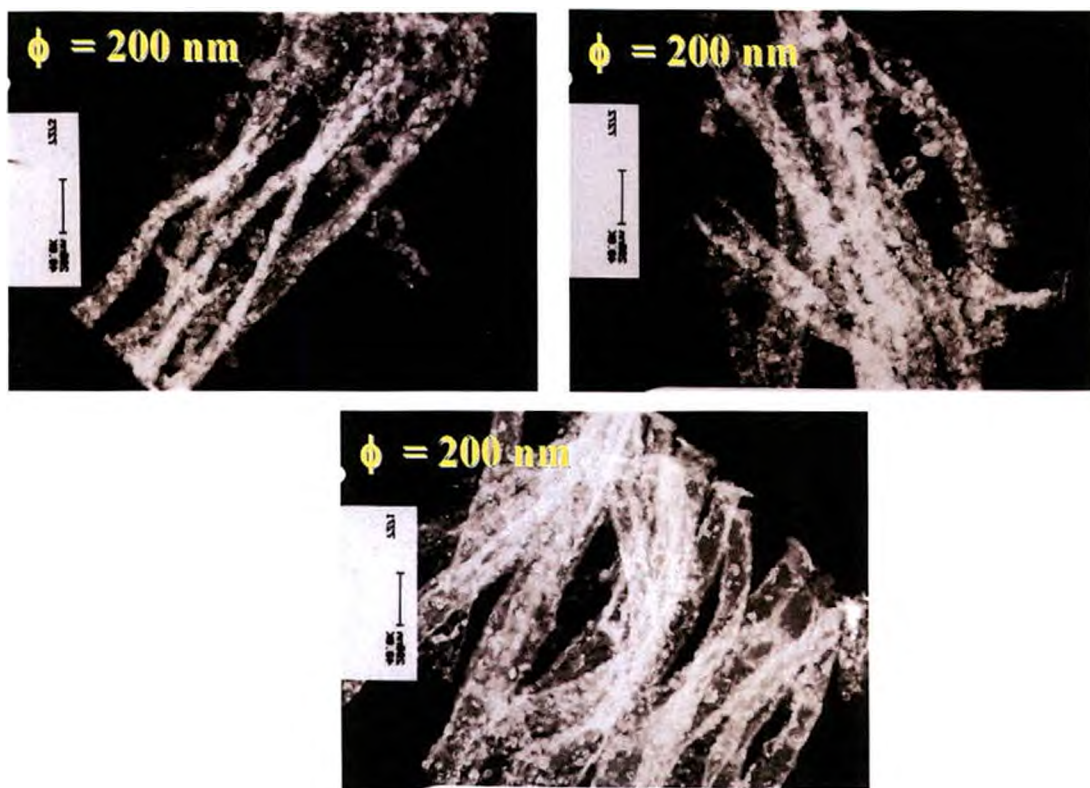


Figura 3.48: Micrografías de muestra LCMO sintetizada en poros de 200 nm, en la foto de la izquierda se observan estructuras sólidas, en la de la derecha se observan coexistencia y en la del centro sólo se ven estructuras tubulares.

El análisis de tamaño medio de cristal correspondiente a estructuras huecas obtenido a partir de fotografías de campo oscuro (TEM) para poros de 200 y 800 nm se muestra en la tabla 3.4

Φ nominal de poro (nm)	Tamaño medio de cristal (nm) Microscopia
200	21 +/- 8
800	25 +/- 8

Tabla 3.4: Tamaño cristalino medio obtenido de datos de microscopia TEM.

Los materiales sintetizados con solución 0.5M mostraron poca resistencia mecánica, por lo que se decidió mejorar esa propiedad usando solución de mayor concentración.

Usando una solución de concentración 1.5M se sintetizaron muestras con moldes de 50, 100, 200 y 800 nm de diámetro de poro. El producto final es, en todos los casos, una única fase correspondiente a la estructura de la perovskita, sin fases espúreas, como se ve en los difractogramas de la figura 3.49. Las nanoestructuras huecas presentan un grosor de pared mayor lo que las hace más resistentes mecánicamente.

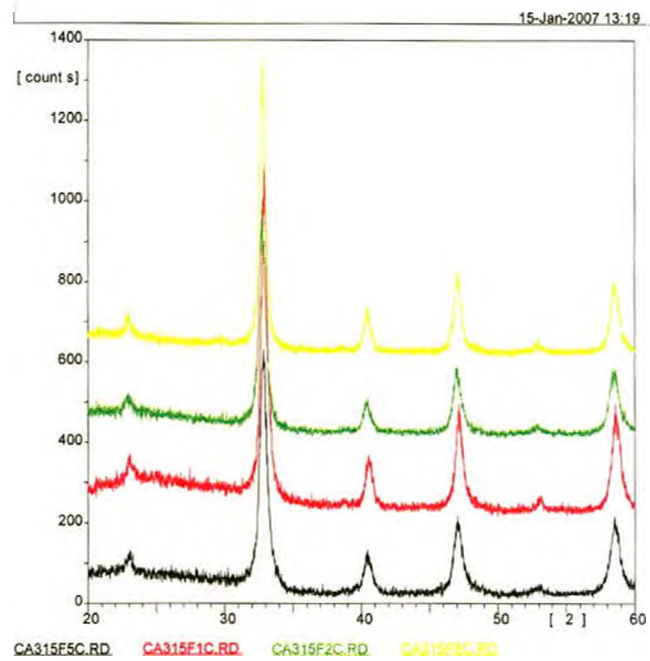


Figura 3.49: Difractogramas de: trazo negro material obtenido con poros de 50nm, trazo rojo con 100 nm, trazo verde con 200nm y trazo amarillo con 800nm.

El análisis de los productos intermedios de reacción muestran la misma tendencia que en el caso del compuesto LPCMO, para los tamaños de diámetro menores se observa mayor concentración de óxido de lantano (La_2O_3) sin reaccionar, en ningún caso se obtuvo la fase perovskita después del tratamiento con microondas. Los difractogramas de las fases intermedias se muestran en la figura 3.50. El análisis de fases presentes en las estructuras a partir de poros de 100 nm permite identificar los siguientes compuestos:

$\text{CaMnO}_{2.5}$, MnO_2 , LaMnO_3 , Mn_2O_3 , MnO_2 , La_2O_3 , y en los obtenidos de 800nm : LaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, $\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, LaMnO_3 , MnO_2 , $\text{La}_8\text{Mn}_8\text{O}_{23}$, $\text{CaMnO}_{2.98}$, La_2O_3 y $\text{Ca}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$. También se encuentra en este caso que la concentración del óxido de lantano disminuye cuando el diámetro del poro del molde aumenta, o sea se presume que al haber mayor cantidad de reactivos sobre las paredes del poro las interacciones son más frecuentes.

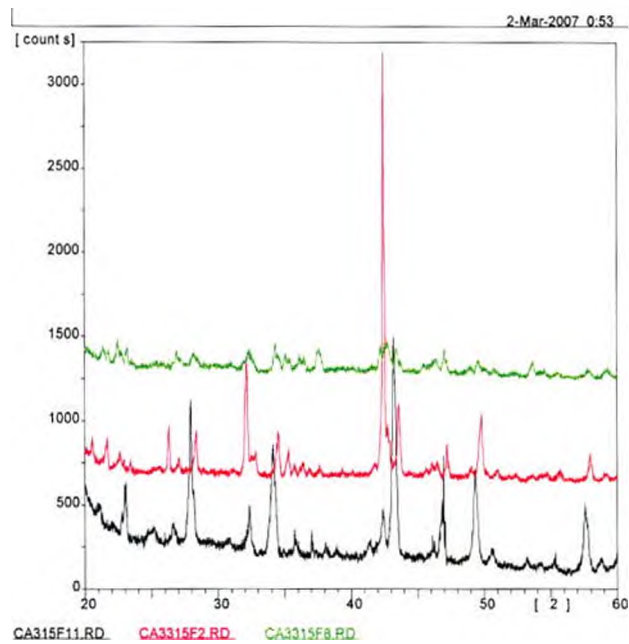


Figura 3.50: Difractogramas de los productos intermedios de las muestras de 100 nm (trazo negro), 200nm (trazo rojo) y 800nm (trazo verde)

Los resultados del tamaño cristalino de dos muestras obtenidos por análisis del ancho de línea de difracción de rayos X se muestran en la tabla 3.5

Φ nominal de poro (nm)	Tamaño medio de cristal (nm) Difracción
200	15 +/- 1
800	19 +/- 1

Tabla 3.5: Comparación de los tamaños de cristal obtenidos por difracción de rayos X.

En las muestras obtenidas para distintas perovskitas de Mn se observó que el tamaño cristalino aumenta con el diámetro de la nanoestructura.

Imágenes de las estructuras sólidas (tipo hilo) obtenidas para distintos tamaños de poro se muestran en la figura 3.51

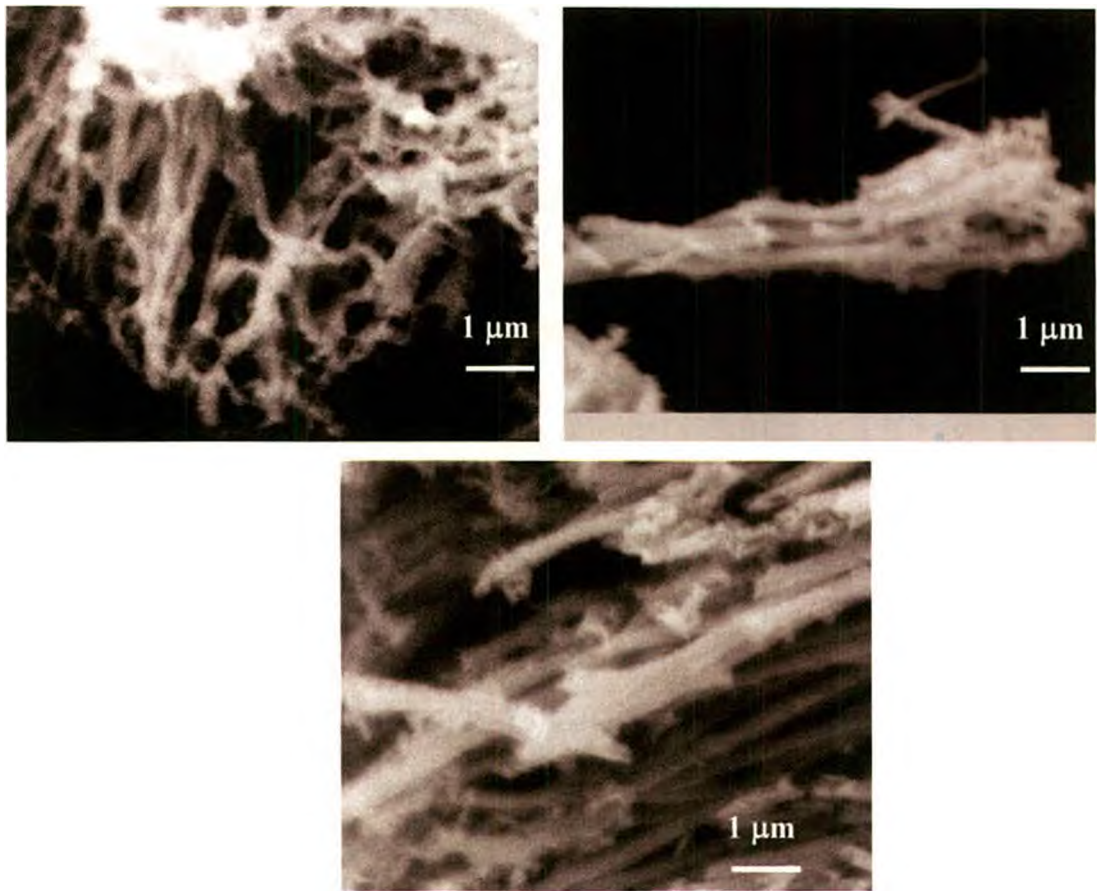


Figura 3.51: Imágenes SEM de estructuras obtenidas en poros de 50 nm (izquierda) de 100nm (derecha) y de 200nm (centro)

3.6 Nanoestructuras de LaMnO_3

En igual forma que en los casos anteriores, partiendo una solución 0.5 M de nitratos de La y Mn, se sintetizaron nanoestructuras en molde de distinto tamaño de poro. Se estudió la influencia del tiempo de irradiación con microondas en las características de los productos intermedios de reacción. En la figura 3.52 se muestran los difractogramas correspondientes a los productos intermedios para diámetros de poro 200 y 800 nm. La identificación de las fases presentes después de 3 minutos de irradiación con microondas da por resultado para 200 nm: LaMnO_3 , La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ más algunos picos que no pudieron ser identificados, y para 800 nm: $\text{La}_8\text{Mn}_8\text{O}_{23}$, $\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{11}$ y MnO_2 .

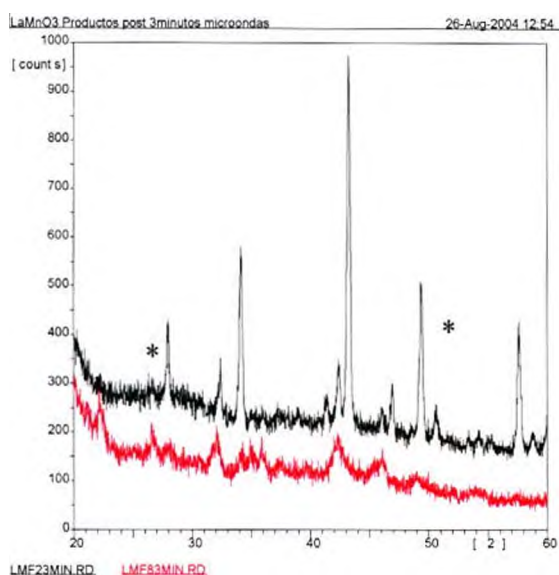


Figura 3.52: Comparación de los productos intermedios de reacción (centro, trazo negro 200nm, trazo rojo 800nm), los picos señalados corresponden a La_2O_3

Como en las composiciones anteriormente citadas para diámetros menores se observa que uno de los productos cristalinos preponderantes es el óxido de lantano (La_2O_3).

Las fases encontradas con distinto tiempo de irradiación para el material incluido en poros de 800nm de diámetro ($\text{La}_8\text{Mn}_8\text{O}_{23}$, $\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{11}$, MnO_2) no

difieren significativamente. Se muestran en la figura 3.53 los difractogramas después de 3 y 12 minutos de irradiación.

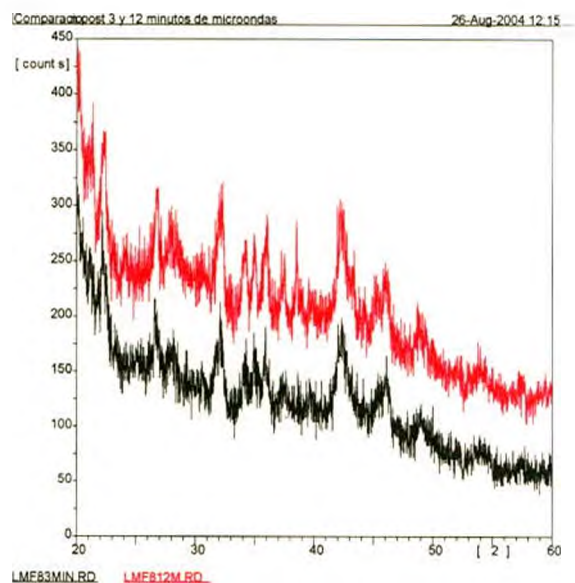


Figura 3.53: Difractograma de los productos intermedios después de 3 minutos (trazo negro) y 12 minutos (trazo rojo) de irradiación

A posteriori del tratamiento térmico a 800°C durante 10 minutos, como en todos los otros casos, se obtuvo la estructura perovskita. En la figura 3.54 se muestran los productos obtenidos comparados con el material obtenido en forma de polvo por desnitración y con un tratamiento térmico a 1000°C.

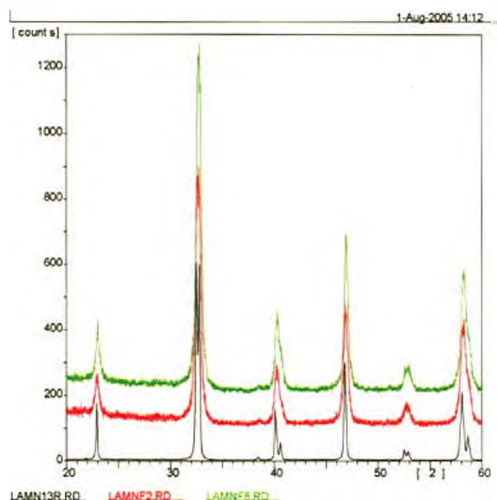


Figura 3.54: Comparación de difractogramas de polvo a 1000°C (línea negra), nanoestructuras $\cong 200\text{nm}$ (línea roja) y $\cong 800\text{nm}$ (línea verde)

Una imagen típica de las nanoestructuras de 800nm de diámetro, en dos ampliaciones, se muestra en la figura 3.55. Si bien la morfología de estas estructuras es similar a todas las otras manganitas obtenidas sus propiedades magnéticas difieren.

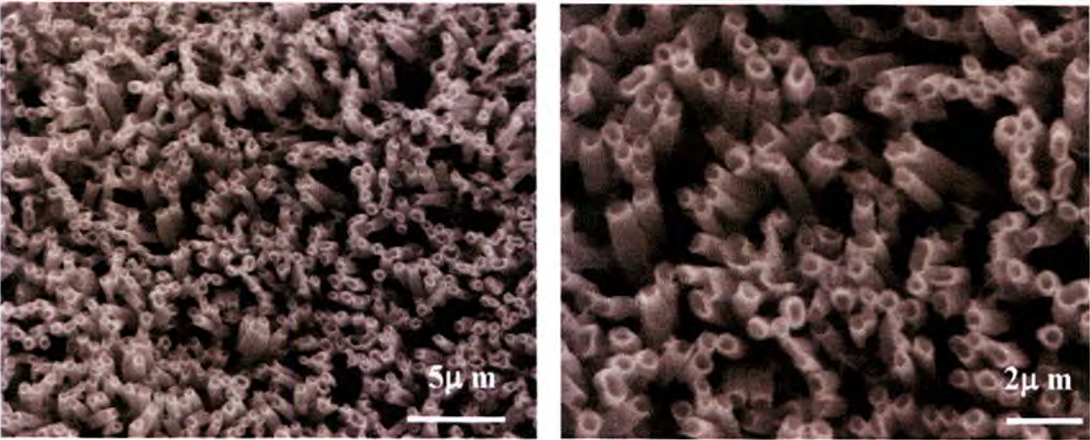


Figura 3.55: Nanoestructuras de LaMnO_3

Medidas de magnetización en función de H/T para distintas temperaturas en función de la temperatura se muestran en la figura 3.56, la dependencia encontrada no corresponde a un comportamiento superparamagnético.

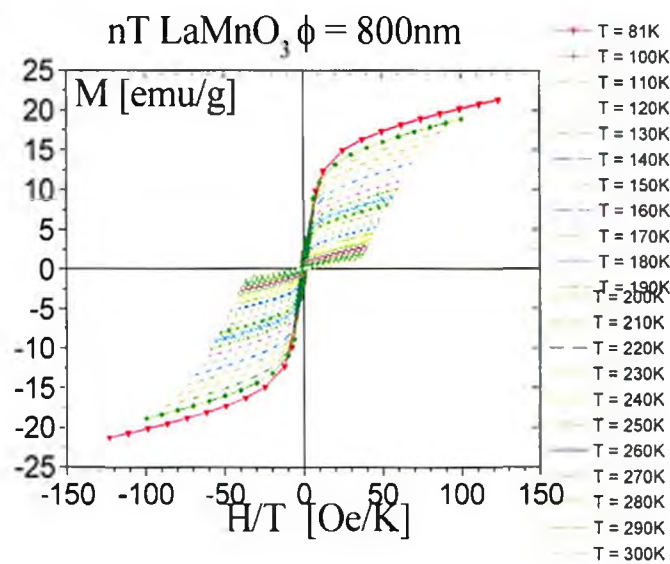


Figura 3.56: Magnetización vs. H/T para distintas temperaturas.

De imágenes de microscopia TEM se obtuvieron los tamaños cristalinos promedio para las muestras citadas, los valores obtenidos comparados con los correspondientes a las otras estructuras sintetizadas se muestran en la tabla 3.6

Φ nominal de poro (nm)	LaMnO ₃ Φ medio de cristal (nm) Microscopia	La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃ Φ medio de cristal (nm) Microscopia	La _{2/3} Sr _{1/3} MnO ₃ Φ medio de cristal (nm) Microscopia	LPCMO Φ medio de cristal (nm) Microscopia
200	19 +/- 6	21 +/- 8	19 +/- 7	28 +/- 9
800	26 +/- 7	25 +/- 8	24 +/- 6	35 +/- 9

Tabla 3.6: Comparación de los tamaños cristalinos de las nanoestructuras de perovskitas

Se observa que, excepto para LPCMO, los diámetros medios de cristal son prácticamente los mismos a pesar de las sustituciones de La por Ca o Sr y los productos de síntesis intermedios son similares. Cuando se agrega un cuarto catión (Pr) es probable que la cinética de la reacción sea distinta y eso cause el crecimiento cristalino.

3.7 Nanoestructuras de TiO₂

La investigación en los fenómenos fotocatalíticos ha sido muy desarrollada dado su gran potencial como proceso de descontaminación. Un uso especialmente atractivo de estos procesos fotocatalíticos es la remediación de aguas subterráneas.

La actividad fotocatalítica es la habilidad de un material para crear un par electrón hueco como resultado a la exposición de luz ultravioleta. Los radicales libres resultantes son muy eficientes como oxidantes de materia orgánica.

La fotocatálisis con TiO₂ es una tecnología promisoría aplicable a la esterilización y remediación, como por ejemplo la purificación y tratamiento de agua y aire. Las razones que fundamentan el interés en este fotocatalizador son que el

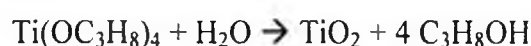
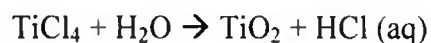
proceso ocurre en condiciones ambientales, que la oxidación a CO₂ es completa, que no se forman productos intermediarios, que es un proceso de bajo costo y que podría utilizarse para purificar aguas residuales de procesos industriales.

El TiO₂ también ha sido usado a temperatura ambiente como catalizador de procesos de oxidación de olefinas, bencenos alquilo sustituidos y alcanos, para destruir bacterias y virus. En el tratamiento de flujos de aire contaminado es más efectivo que en el de aguas ya que la reacción tiene una cinética más rápida en medio gaseoso. Para ello el TiO₂ debe presentarse de tal forma que el gas pase a través de él y reaccione, o sea se requiere una matriz de alta área específica que pueda ser irradiada con luz UV.

Mor G.K. y col. y Varghese O.K. y col. han reportado el uso de nanotubos de TiO₂ como sensor de hidrógeno a temperatura ambiente.

Aplicando el método sencillo por el que se obtuvieron nanoestructuras de perovskitas puede obtenerse el TiO₂ en forma de tubos de dimensiones submicrométricas.

Mediante las reacciones de hidrólisis de TiCl₄ o de tetraisopropil ortotitanato se obtuvieron polvos y nanoestructuras de TiO₂.



El polvo que resulta de la hidrólisis es, en ambos casos, un material amorfo.

Se usaron membranas porosas de policarbonato, de distinto tamaño de poro, como molde, para la obtención de nanoestructuras huecas de TiO₂. Los reactivos se introdujeron en la porosidad del film por capilaridad o por medio de un sistema de filtración por jeringa. Los films fueron sometidos a un tratamiento térmico que permitió la combustión del policarbonato, dando por resultado en todos los casos TiO₂ en fase anatasa.

Para ambos reactivos de partida el difractograma de las nanoestructuras mostró mayor ancho de picos evidenciando un tamaño de cristalito menor que el obtenido cuando la reacción no está confinada al poro.

Via hidrólisis de TiCl_4

Por esta vía de síntesis, después del tratamiento térmico durante 10 minutos, se obtiene un polvo que presenta la estructura cristalina de la fase anatasa del TiO_2 . Cuando el tiempo a 600°C se extiende a 24hs. aparece la coexistencia de la fase anatasa con la fase rutilo, como puede verse en la figura 3.57.

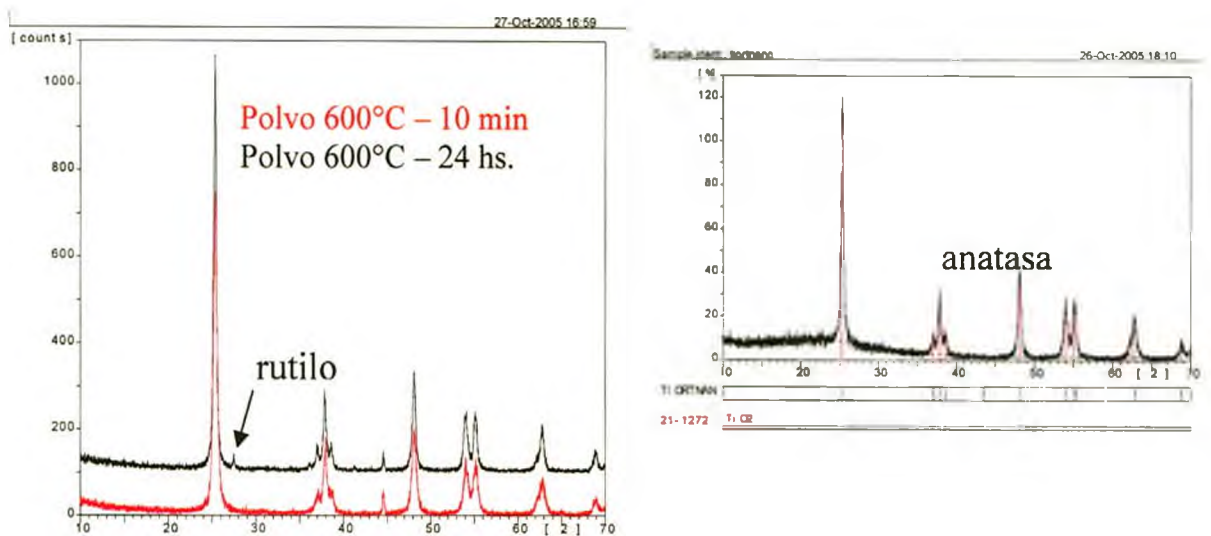


Figura 3.57: Difractograma de las fases obtenidas después de distintos tratamientos térmicos e identificación del difractograma.

Llenando por capilaridad los poros de una membrana de 800nm de diámetro de poro y sometiénola a igual tratamiento térmico que el polvo se obtuvieron nanoestructuras como las que se muestran en la figura 3.58.

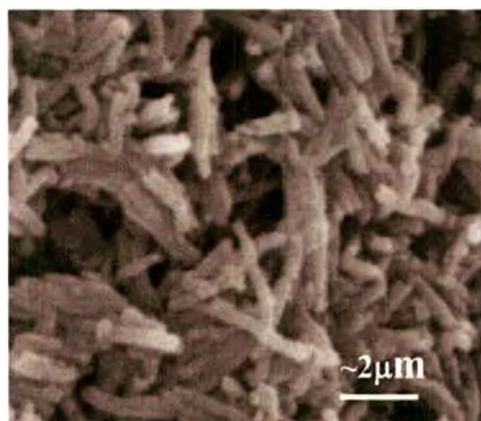


Figura 3.58: Microscopia (SEM) de nanoestructuras de TiO_2

Vía hidrólisis de $Ti(OC_3H_8)_4$

La hidrólisis de este reactivo da un polvo amorfo y después del tratamiento térmico da la fase anatasa, también dan esta fase las nanoestructuras obtenidas con membranas de 800nm de diámetro de poro y llenado por el método de filtración. En la figura 3.59 se comparan los difractogramas de los materiales obtenidos.

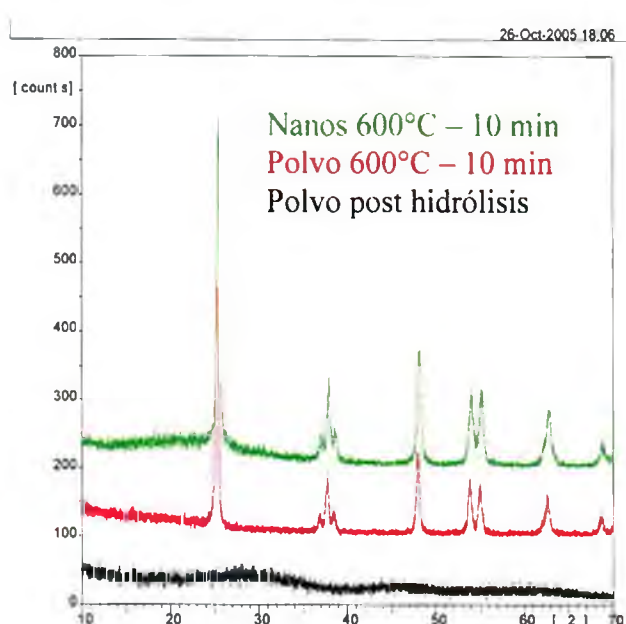


Figura 3.59: Comparación de los difractogramas de los materiales obtenidos por la hidrólisis de tetraisopropil ortotitanato.

Las estructuras obtenidas presentan en la superficie un material no conformado que corresponde al reactivo que se ha hidrolizado sobre la superficie del film, evidentemente el policarbonato presenta una interacción atractiva con las moléculas del reactivo y en consecuencia queda mojado. Esta película líquida sufre la hidrólisis y da un polvo que se sinteriza a temperatura. El volumen debajo de esta superficie se contrae por la desaparición de PC durante el tratamiento térmico, entonces la película superficial se quiebra dejando “tejuelas” informes de TiO_2 (figura 3.60)

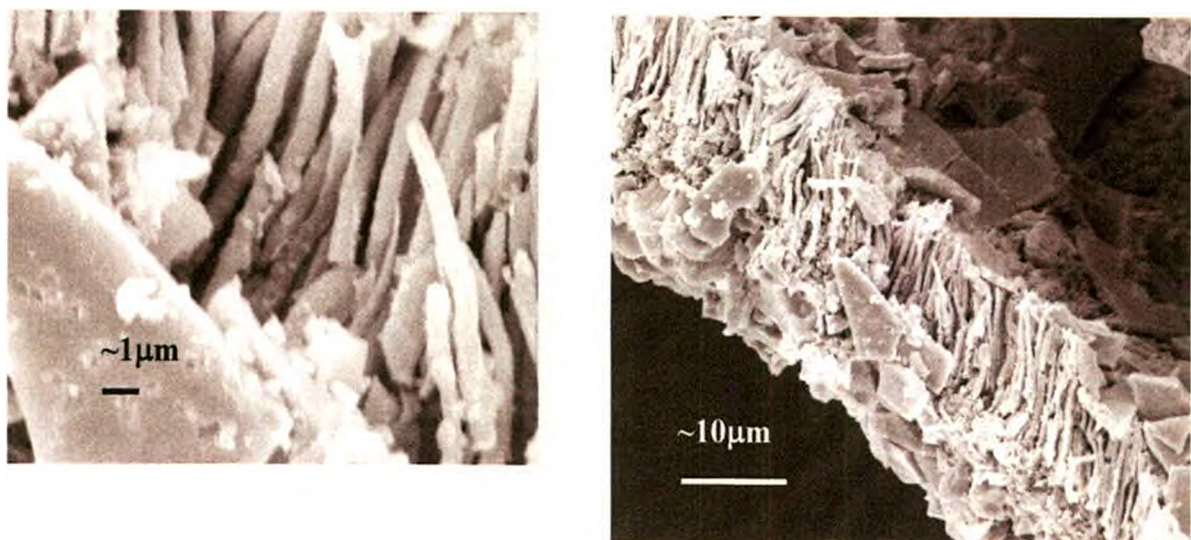


Figura 3.60: Nanoestructuras de TiO_2 a distinto aumento

En la figura 3.61 se muestra una imagen por transmisión de un tubo aislado y se presenta el histograma de tamaños de cristal obtenidos de fotos de campo oscuro.

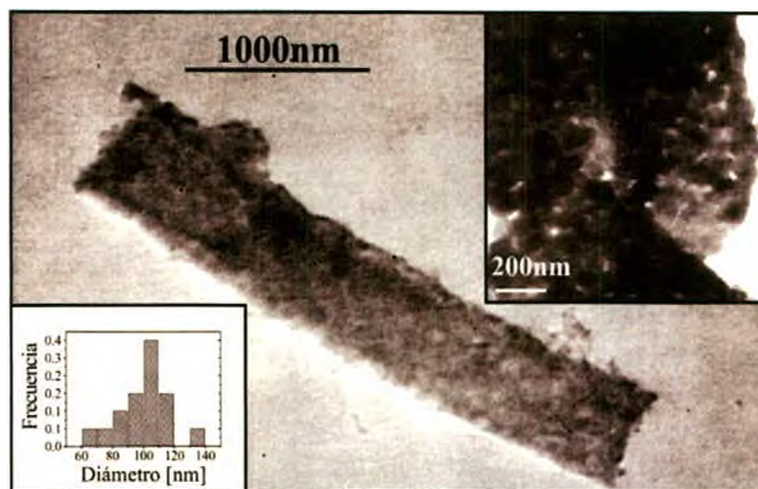


Figura 3.61: Nanotubo de TiO_2 compuesto por partículas cuyo tamaño cristalino promedia los 100 nm

3.8 Nanoestructuras de SnO₂

El óxido de estaño es un semiconductor ($E_g = 3.6$ eV, 300K), es un compuesto inorgánico con alta estabilidad y buenas propiedades químicas y eléctricas que lo hacen interesante en aplicaciones como sensor de gases, material de electrodo, catalizador, en celdas solares, en optoelectrónica, como cerámico y se piensa en él como una alternativa para optimizar las baterías de litio. Un electrodo negativo de estaño evitaría la reactividad e inestabilidad a alta temperatura de los ánodos de litio metálico y podría, teóricamente, almacenar el doble de energía.

Los electrodos nanoestructurados son particularmente interesantes y han mostrado mejores características que electrodos convencionales del mismo material. Su alta área específica reduciría las distancias que el litio debería difundir en estado sólido, además, la existencia de una nanoestructura permitiría que el electrodo se expanda y contraiga reversiblemente sin daños internos causados por los cambios de volumen durante la inserción y remoción del litio.

El desarrollo de sensores químicos con alta sensibilidad ha motivado el estudio de diversos materiales nanoestructurados, nanotubos, nanohilos, nanocintas y nanovarillas. Las modificaciones superficiales condicionan la performance de estos dispositivos.

Las películas de SnO₂ son usadas como sensores de contaminantes gaseosos. Recientemente ha sido estudiada la actividad de nanohilos de SnO₂ como sensores de CO y O₂. Films de nanohilos policristalinos de SnO₂ presentan alta sensibilidad y reversibilidad cuando se los expone a vapores de etanol, se determinó que el límite de detección de CO es de 20 ppm y el de H₂ a 500 ppm (Wuang Y.L. y colaboradores), también ha sido demostrado su alta selectividad a la humedad y a NH₃. Recientemente ha sido reportado el uso de nanotubos de sección prismática como sensor de etanol (Liu y Liu, 2005) y además, Huang y colaboradores estudiaron la respuesta de un sensor de nanotubos a 100 ppm de H₂, 100 ppm de CO y 20 ppm de óxido de etileno.

Dado el interés en este material con gran área específica se sintetizaron nanotubos de SnO_2 usando membranas de policarbonato porosas como moldes. Las membranas se impregnaron con una solución de SnCl_2 en medio acético/peróxido de hidrógeno usando un sistema de filtración. Las nanoestructuras se obtuvieron luego de un tratamiento térmico a 600°C durante 10 minutos. La estructura cristalina del óxido obtenido a 600 y 650°C corresponde a la fase casiterita como puede verse en la figura 3.62, los difractogramas de las nanoestructuras obtenidos a menor temperatura de síntesis mostraron mayor ancho de pico evidenciando un tamaño de cristallita más pequeño.

Las estructuras tubulares obtenidas a 600°C con diámetro nominal de poro de 800nm del molde, presentan un tamaño promedio de cristal de 10 nm , determinado a partir del ancho de pico a media altura del difractograma de polvo, y de 30 nm para las obtenidas a 650°C . Los materiales obtenidos a 650°C presentan crecimiento del grano cerámico y desaparición de la nano-estructuración.

La morfología de este material es similar a los otros sintetizados, el grosor de la pared de los tubos depende del método de llenado del poro. En la figura 3.63 se muestran con distinto aumento los tubos sintetizados llenando los poros por filtración. El producto obtenido con llenado por capilaridad presenta una longitud de tubo menor y menor densidad de material en la pared.

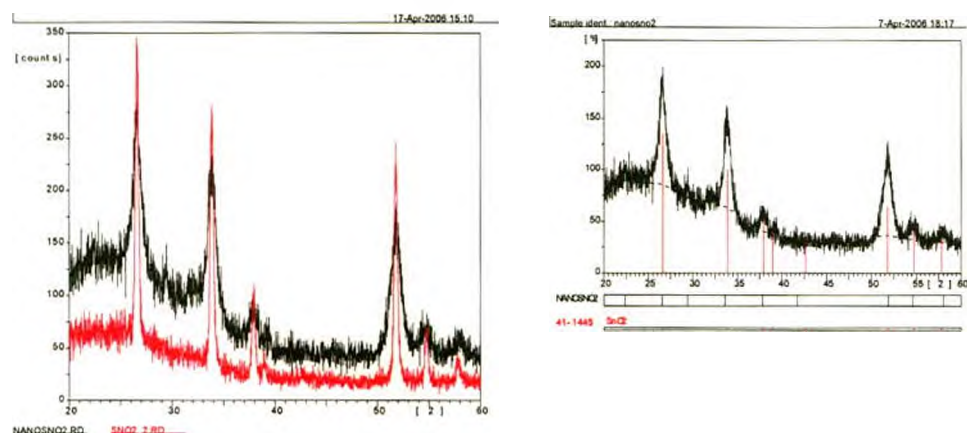


Figura 3.62: Difractogramas de SnO_2 nanoestructurado obtenido a 600°C (figura de la izquierda trazo negro) y a 650°C (trazo rojo). Identificación de la fase de SnO_2 (derecha)

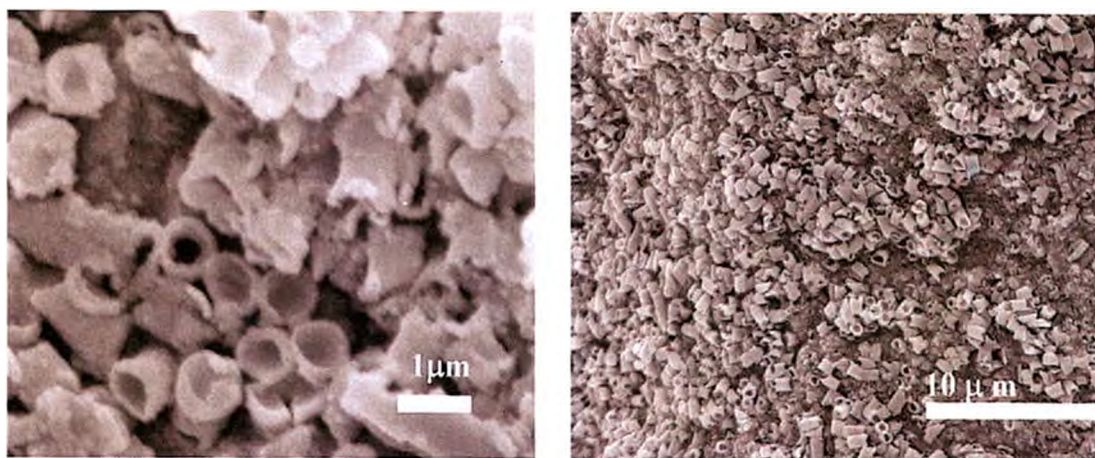
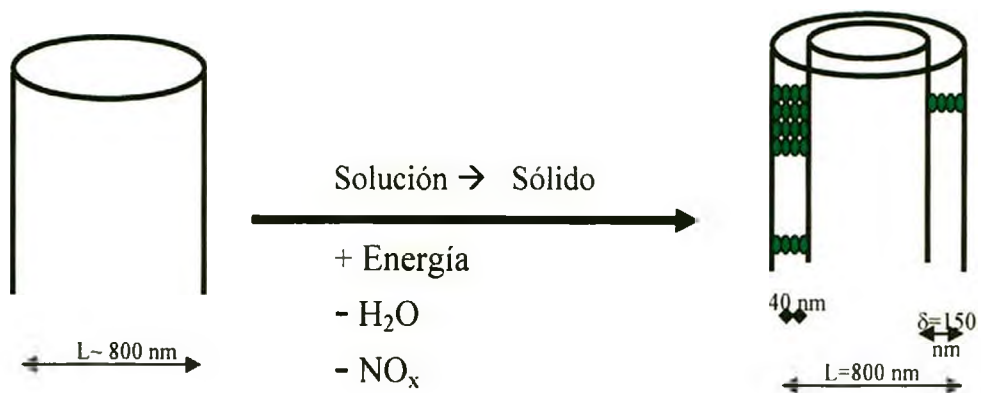


Figura 3.63: Imágenes de nanoestructuras de SnO₂ (SEM)

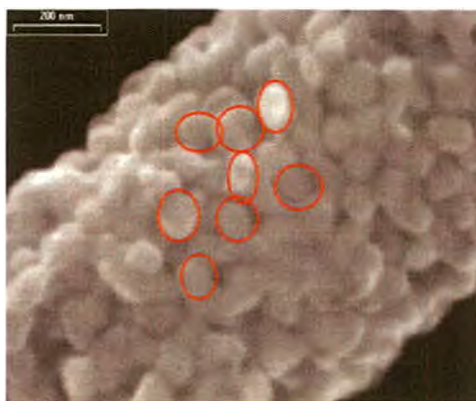
3.9 Conclusiones

Se pueden sintetizar distintos óxidos nanoestructurados usando como molde membranas de policarbonato porosas, soluciones de los cationes en concentración estequiométrica y una secuencia de tratamientos térmicos con microondas y por convección.

La geometría del poro define la geometría del material nanoestructurado, la concentración de la solución usada determina la cantidad de reactivos dentro del poro y la temperatura determina la estructura cristalina del producto final.



Los compuestos nanoestructurados están formados por granos de tamaño nanoscópico sinterizados, que pueden ser o no policristalinos, en general el tamaño de los cristales aumenta en función del diámetro de la nanoestructura.



PLMO nanoestructurado
obtenido con solución 0.5 M

Las nanoestructuras pueden ser huecas o sólidas dependiendo de la composición y del tamaño de poro del molde.

Este método de síntesis puede aplicarse a otro tipo de compuestos que sean térmicamente estables a 600°C, temperatura de descomposición del PC.

3.10 Referencias

- Cai Z., J.Lei, W.Liang, V.Menon, C.R.Martin, *Chem.Mater* **3**, 960 (1991)
- Duan X., C.M.Lieber, *Adv.Mater.* **12**, 298 (2000)
- Gates B., Y.Wu, Y.Yin, P.Yang, T.Xia, *J.Am.Chem.Soc.* **123**, 11500 (2001)
- Gates B., Y.Yin, Y.Xia, *J.Am.Chem.Soc.* **122**, 12582 (2000)
- Hernandez B.A., K.Chang. E.R.Fisher, P.K.Dorhout, *Chem. Mater.***14** (2002) 480-482.
- Huang J., N.Matsunaga, K.Shimano, N.Yamazoe, T.Kunitake. *Chem. Mater* **17** (2005) 3513-3518
- Klein J.D., R.D.Herrick, H.D.Palmer,M.J:Sailor, C.J.Brumlik, C.R.Martin, *Chem Mater.* **5**, 902 (1993).
- Kong X.Y., Z.L.Wang, *Nano Lett.* **3**, 625 (2003)
- Lakshmi B.B., P.K.Dorhout, C.R.Martin, *Chem.Mater.* **9**, 857 (1997)
- Larsen G., R.Velarde-Ortiz, K.Minchow, A.Barrero, I.G.Locertales, *J.Am.Chem.Soc.* **125**, 1154 (2003)
- Li D. y Y.Xia, *Nano Lett.* **3**, 555 (2003)
- Li Y., Y.Ding, Z.Wang, *Adv.Mater.* **11**, 847 (1999)
- Li Y.,G.S.Cheng, L.D.Zhang, *J.Mater.Res.* **15**, 2305 (2000)
- Limmer S.J., S.Seraji, M.J.Forbess, Y.Wu, T.P.Chou, C.Nguyen, G.Z.Cao, *Adv.Mater.* **13**, 1269 (2001).
- Liu Y., M.L.Liu, *Adv. Funct.Mater.* **15** (2005) 57-62.
- LiuY., C.Zheng, W.Wang, C.Yin, G.Wang, *Adv.Mater.* **13**, 1883 (2001)
- Luo Y., Szafraniak, NZakharov, V.Nagaran, M.Steinhardt, R.B.Wehrpohn, J.H.Wendorff, R.Ramesh, M.Alexe. *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 440-442.
- Miao Z., D.Xu, J.Ouyang, G.Guo, Z.Zhao, Y.Tang, *Nano Lett.* **2**, 717 (2002)
- Miller C.J., C.A.Widrig, D.H.Charych, M.Majda, *J.Phys.Chem.***92**, 1928 (1988)
- Mor G.K., M.A. Carbalho, O.K.Varghese, M.V.Pishko, C.A.Grimes, *J. Mater. Res.* **19** (2004) 628-634
- Morrison F.D., Y.Luo, I.Szafraniak, V.Nagarajan, R.B.Wehrspohn, M.Steinhardt, J.H.Wendroff, N.D.Zakharov, E.D.Mishina, K.A.Vorotilov, A.S.Sigov, S.Nakabayashi, M.Alexe, R.Ramesh, J.F.Scott, *J.Phys. Condens. Matter* **15** (2003) L527-L532
- Pan Z.W., Z.R. Dai, Wang Z.L., *Science* **291**, 1947 (2001)
- Possin G.E., *Rev.Sci.Instrum.* **41**, 772 (1970)
- Schonenberger C., B.M.I.van der Zande, L.G.J.Kokkink, M.Henry, C.Schmid, M.Kruger, A.Bachtold, R.Birk, U.Staufer, *J.Phys.Chem.* **B101**, 5497 (1997)
- Sears G.W. *Acta Metal.* **3**, 361 y 367 (1955)
- Shankar K.S., S.Kar, A.K.Raychaudhuri, G.N.Subbanna. *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 993.
- Sun Y., B.Gates, B.Mayers, Y.Xia, *Nano Lett.* **2**, 165 (2002)
- Tang B.Z., H.Xu, *Macromolecules* **32**, 2569 (1999)
- Trentler T.J., K.M.Hickman, S.C.Goel, AM.Viano, P.C.Gobbons, Buhro W.E., *Science* **270**, 1791 (1995)
- Urban J.J., J.E.Spanier, L.Ouyang, W.S.Yun, H.Park, *Adv.Mater.* **15**, 423 (2003)

Urban J.J., W.S.Yun, Q.Gu, H.Park, *J.Am.Chem.Soc.* **124**, 1186 (2002)
 Varghese O.K., D.W.Gong, M. Paulose, K.G.Ong, E.C.Dickey, C.A.Grimes, *Adv. Mater.* **15** (2003) 624-627.
 Wang W., C.Xu, G.Wang, Y.Liu, C.Zheng, *Adv.Mater.* **14**, 837 (2002)
 Wang Y.L., X.C.Jiang, Y.N.Xia, *J. Am. Chem. Soc* **125** (2003) 16176-16177.
 Wang Z.L., *Adv. Mater.* **15**, 432 (2003)
 Yin Y., B.Gates, Y.Xia, *Adv. Mater.* **12**, 1426 (2000).
 Yin Y.,G.Zhang, Y.Xia, *Adv. Func. Mater.***12**, 293 (2002)
 Zhang Y., G.Li, Y.Wu, B.Zhang, W.Song, L.Zhang, *Adv. Mater* **14**, 1227 (2002)
 Zhang Z., D.Gekhman, M.S.Dersselhaus, J.Y.Ying, *Chem .Mater.* **11**, 1659 (1999)

Aplicaciones de nanoestructuras

4. Aplicaciones de las nanoestructuras sintetizadas

4.1 Nanoestructuras de óxidos mixtos sinterizadas sobre sustratos cerámicos

Las aplicaciones de los materiales sintetizados pueden ser variadas, típicamente se los usaría en aquellos casos en que los procesos superficiales son importantes, como por ejemplo la catálisis. En particular puede imaginárselos como posibles capas sensoras de gases o como cátodos de celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), en ambos casos estas nanoestructuras deben estar soportadas sobre algún sustrato sólido.

Las membranas de PC pueden pegarse, con un solvente adecuado, sobre sustratos que soporten la temperatura de calcinación necesaria para sintetizar el compuesto deseado y quemar el PC.

Imaginando su aplicación como cátodo de SOFC de temperatura intermedia se ensayó sintetizar manganitas de estroncio sobre un sustrato de óxido de circonio dopado con ytrio. Para ello se pegó con cloroformo la membrana de PC llena con la fórmula $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, después del tratamiento con microondas, sobre la superficie de una pastilla de $(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_4$. En la figura 4.1 se muestra a la derecha los tubos pegados sobre el sustrato cerámico, los tubos se inclinan formando grupos (pierden la alineación paralela que tienen cuando se los sintetiza sin soporte) y entre medio de ellos (en el fondo) se observan los granos del óxido cerámico.

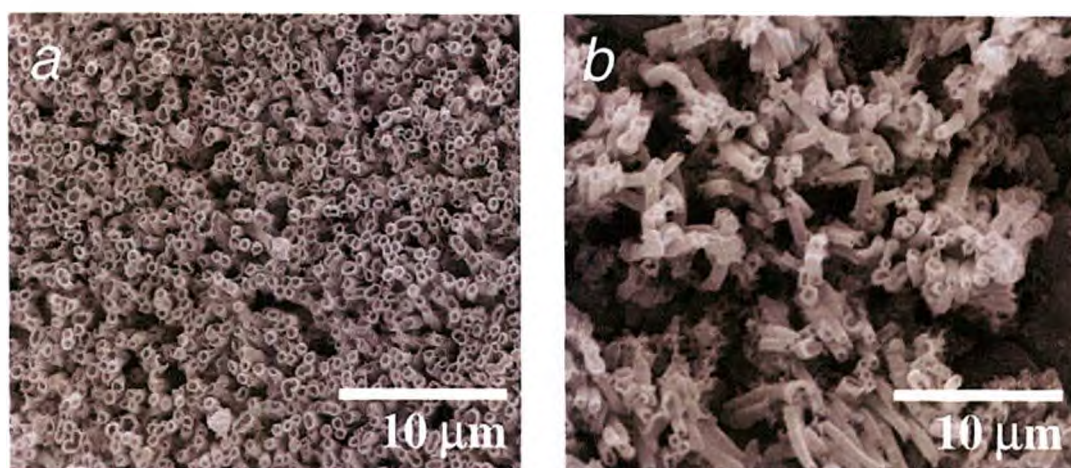


Figura 4.1: a) Nanotubos de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, b) los mismos nanotubos pegados sobre el cerámico $(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_4$.

Sobre la pastilla en la que se pegaron estos tubos se hizo un análisis elemental analizando los rayos X característicos en el microscopio electrónico de barrido, se muestra la imagen de un mapeo superficial en la figura 4.2.

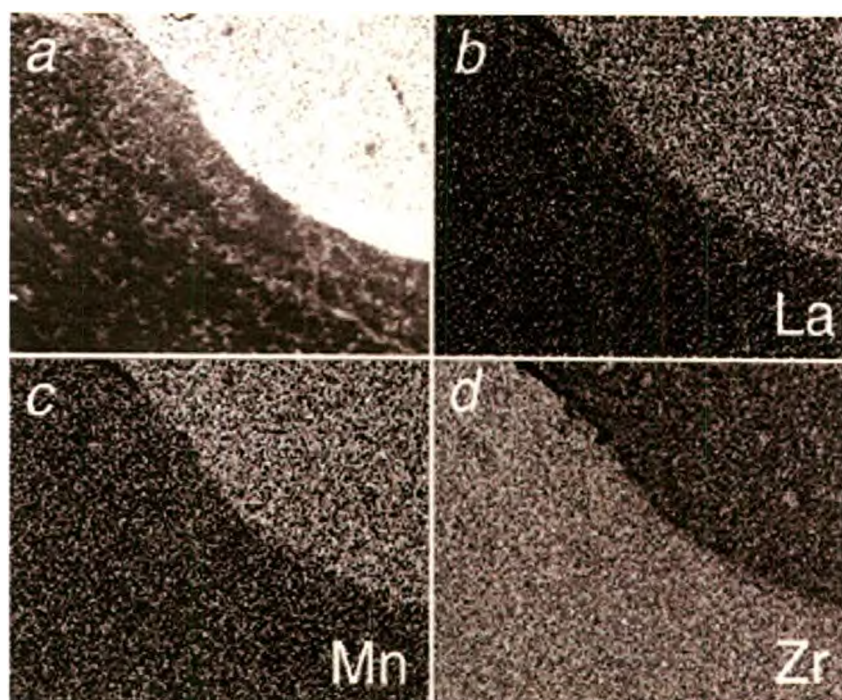


Figura 4.2: a) Microfotografía SEM de una zona de la pastilla (en claro la zona cubierta por nanotubos), b) zona clara rica en La, c) zona clara rica en Mn y d) zona clara rica en Zr

Los óxidos mixtos de cobalto con estructura tipo perovskita han demostrado ser útiles como cátodos de celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) cuando se usa óxido de cerio dopado con samario como electrolito sólido.

Se sintetizaron nanoestructuras tubulares usando moldes de PC de 800nm de diámetro de poro con las siguientes composiciones $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. En colaboración con el laboratorio CINSO – CITEFA se aplicaron al electrolito sólido mezclándolas con una pintura base y se sintetizaron sobre el mismo con tratamientos térmicos breves a distintas temperaturas.

Se las caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido y midiendo espectroscopia de impedancia. En la figura 4.3 se muestran las imágenes de las nanoestructuras obtenidas a 1100 y 1200°C sobre el electrolito sólido y en la figura 4.4 las mediciones de impedancia.

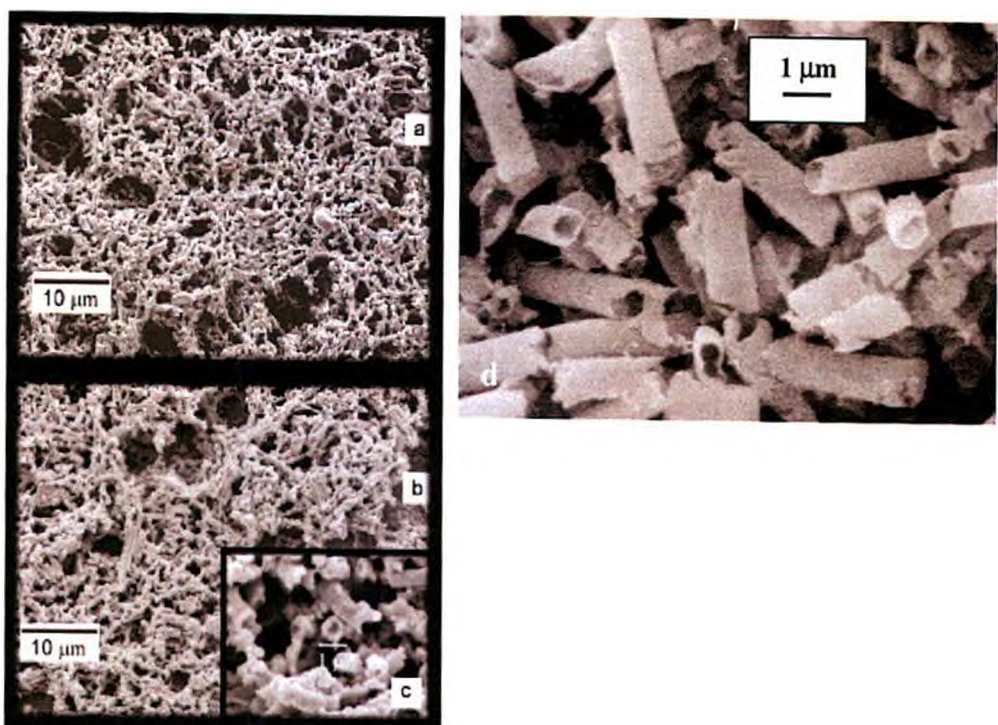


Figura 4.3: Micrografía SEM de cátodos de LSCO tratados por 3 min a 1200°C (FF1200) (a) y por 1 min a 1100°C (FF1100) (b y c). En la figura c se observa que se retiene la estructura hueca de las nanoestructuras originales (d).

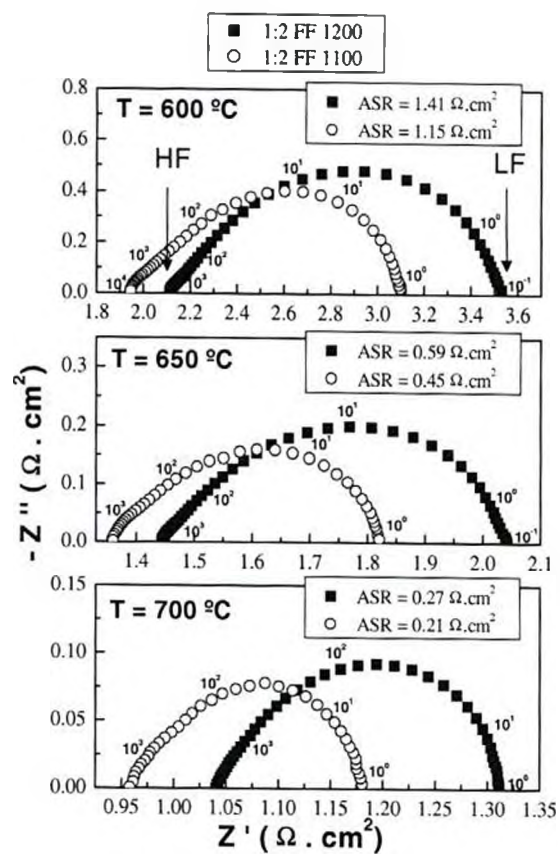


Figura 4.4: Mediciones de impedancia

Las mediciones de impedancia muestran que los cátodos así obtenidos presentan muy buenas propiedades de transporte, comparados con los reportados en la literatura para cátodos de la misma composición. El valor reportado para la resistencia específica (ASR) en la literatura para un cátodo de igual composición a 700°C es $ASR = 0.4 \text{ ohm cm}^2$ (Hibino, T.; Hashimoto, A.; Inoue, T.; Tokuno, J. -I.; Yoshida, S. -I.; Sano, M. *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 2888)

4.2 Nanoestructuras de SnO_2 sobre silicio nitrurado

Como se dijo anteriormente las nanoestructuras de SnO_2 pueden ser útiles como películas sensoras de gases tóxicos. Se ensayó con la misma metodología pegarlas sobre una superficie de silicio nitrurado, material que se emplea como soporte en la fabricación de narices electrónicas. Se comprobó que es posible obtener estas estructuras sinterizadas sobre el silicio nitrurado y que la película tiene continuidad eléctrica. En la figura 4.5 se muestran las estructuras de SnO_2 de aproximadamente 800nm de diámetro sobre Si_3N_4 y el análisis elemental de la superficie, en la que se observan Si, Sn y Ag usada para metalizar la superficie.

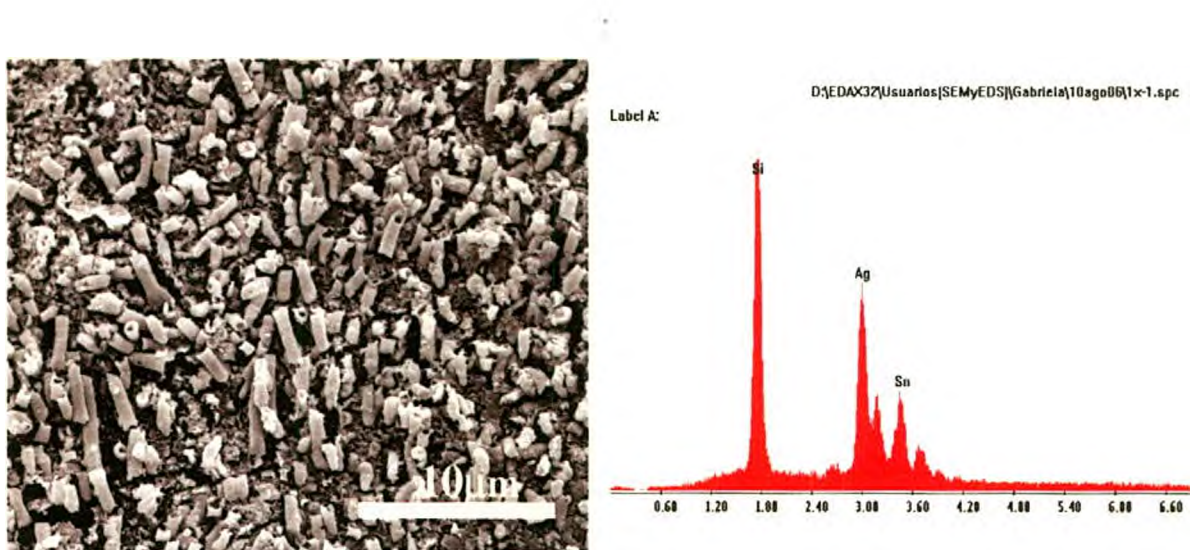


Figura 4.5: Micrografías nanoestructuras sinterizadas sobre una superficie de silicio, análisis elemental de la superficie

La caracterización eléctrica de la muestra de SnO₂ sinterizada sobre Si nitrurado muestra que los datos experimentales corresponden a un semiconductor (direct energy band gap de $2.15\text{eV} \pm 0.06\text{eV}$).

Conclusiones

5. Conclusiones

En la presente tesis se presentó y ensayó la aplicación de un método de síntesis original para la obtención de nanoestructuras y un método de síntesis de polvos cerámicos por irradiación con microondas.

Ambas síntesis fueron aplicadas principalmente a óxidos mixtos con estructura tipo perovskita, sin embargo debe destacarse que son métodos aplicables a gran variedad de óxidos mixtos y simples.

La síntesis de polvos de óxidos por desnitración de soluciones nítricas usando irradiación con microondas mostró ser un proceso rápido que permite mantener homogeneidad en la distribución de cationes en solución. En algunos casos, cuando entre los productos formados por desnitración existe algún compuesto capaz de transformar la energía de las microondas en energía térmica, se obtienen temperaturas en el seno del material suficientemente altas para la obtención del óxido mixto deseado. En otros casos se obtienen productos intermedios con tamaño cristalino y de partícula pequeños, por lo que resultan ser muy reactivos y se transforman en la fase deseada con un tratamiento térmico generalmente breve a menor temperatura que la necesaria para la síntesis por reacción en estado sólido.

El nuevo método de síntesis de nanoestructuras implementado es aplicable a distintos tipos de óxidos u otros compuestos estables térmicamente, partiendo tanto de soluciones nítricas como de precursores orgánicos.

Los compuestos nanoestructurados están formados por granos de tamaño nanoscópico sinterizados, que pueden ser o no monocristalinos, en general el tamaño de los cristales que los componen aumenta en función del diámetro de la estructura.

Los productos obtenidos son compuestos puros y monofásicos. Se puede definir la síntesis del producto tipo hilo o tipo tubular estableciendo el tamaño de poro del molde. El límite de tamaño de poro del molde que define una u otra estructura depende de la composición química de las nanoestructuras. La concentración de la solución definirá el grosor y la densidad de la pared de las estructuras huecas, la temperatura del tratamiento térmico final definirá el tamaño cristalino y del grano cerámico que forma la pared del tubo.

El tamaño de cristal de los productos obtenidos, para iguales condiciones de síntesis, dependerá del tamaño de poro del molde; las estructuras huecas tendrán mayor tamaño cristalino que las sólidas. Esto podría deberse a que en las estructuras tubulares el canal central sirve como chimenea para la evacuación de los productos gaseosos, en cambio para diámetros de poro menores, en los que se dan estructuras sólidas, habrá coexistencia de las fases gaseosas y sólidas lo que limitará el crecimiento cristalino.

Se obtuvieron nanoestructuras de perovskitas de las siguiente composiciones: $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.365}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, LaMnO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, y de los óxidos simples TiO_2 y SnO_2 .

También se demostró que las nanoestructuras pueden consolidarse a distintas superficies, lo que puede ser beneficioso cuando se pretende integrarlas a algún dispositivo. Se comprobó que las nanoestructuras de óxidos mixtos de cobalto (cobaltitas) pegadas sobre un electrolito sólido (Ce,SmO_x) poseen buenas características de transporte eléctrico y que es posible sinterizar nanoestructuras de SnO_2 sobre una superficie de silicio nitrurado.

6. Publicaciones

“Nanotubes of rare earth manganese oxide”

Levy P., **Leyva A.G.**, Troiani H., Sanchez R.D.,
Appl.Phys. Lett. **83**, 5247-5249 (2003).

"Microwave assisted synthesis of manganese mixed oxide nanostructures using plastic templates ",

A.G.Leyva, P.Stoliar, M.Rosenbusch, V.Lorenzo, P.Levy, C.Albonetti,
M.Cavallini, F.Biscarini, H.E.Troiani, J.Curiale and R.D.Sanchez,
J. of Solid State Chemistry 177 (2004) 3949-3953.

"Synthesis route for obtaining manganese oxide based nanostructures",

A.G. Leyva, P.Stoliar, M.Rosenbusch , P.Levy , J.Curiale , H.Troiani,
R.D.Sanchez, Physica B Vol 354/1-4 pp 158-160 (2004).

"Morphological and magnetic characterization of manganite oxide based nanowires and nanotubes."

J.Curiale, R.D.Sánchez, H. E.Troiani, H.Pastoriza, P.Levy, **A.G. Leyva**,
Physica B Vol 354/1-4 pp 98-103 (2004).

“Room temperature ferromagnetism in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ nanoparticle assembled nanotubes”.

J. Curiale, R. D. Sánchez, H. E. Troiani, **A.G. Leyva** and P. Levy. Applied Physics Letters 87 (2005) 043113_1-043113_3.

“Nanoparticles of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.33, 0.20$) Assembled into Hollow Nanostructures for solid Oxide Fuel Cells”.

A.G.Leyva, J.Curiale, H.Troiani, M.Rosenbusch, P.Levy and R.D.Sánchez.
Disclosing materials at the nanoscale. Advances in Science and Technology Vol.51
(2006) 54-59.

“High-performance solid-oxide fuel cell cathodes based on cobaltite nanotubes”

M.G.Bellino, J.G.Sacanell, D.G.Lamas, **A.G.Leyva** and N.E.Walsøe. J.Am.Chem.Soc. 129 (2007) 3066.

“Relationship between the synthesis parameters and the morphology of manganite nanoparticle assembled nanostructures”

A.G.Leyva, H.E.Troiani, C.J.Curiale, R.D.Sanchez and P.Levy. Physica B: Condensed Matter, en prensa.

“Synthesis and characterization $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ nanotubes for cathode of solid – oxide fuel cells”.

J.Sacanell, M.-G.Bellino, D.G.Lamas and **A.G.Leyva**. Physica B: Condensed Matter, en prensa

“Pressure effects on nanostructured manganites”

C.Acha, G.Garbarino and **A.G.Leyva**. Physica B: Condensed Matter, en prensa

“Performance of Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0;0.8) Nanotube Composite Cathodes for IT-SOFCs”

M. G. Bellino, J. Sacanell, D. G. Lamas, **A. G. Leyva**, and N. E. Walsøe de Reca. ECS Transactions - Solid Oxide Fuel Cells 2007, In press.

Agradecimientos

Agradezco a mis directores que pacientemente sugirieron, corrigieron y contribuyeron a mejorar esta tesis.

Agradezco a mis colegas y amigos coautores de los trabajos que enriquecieron el desarrollo de esta tesis.

Agradezco a todos aquellos que me hacen la vida laboral más placentera y también a aquellos que no lo hicieron tanto ya que, por contraste, permitieron que apreciara mejor los verdaderos afectos.

Es difícil no quedar en deuda con alguien, después de muchos años de profesión es imposible hacer una enumeración y no ser injusto. Así que, gracias a todos aquellos que de una u otra manera me ayudaron a crecer profesionalmente.

Sinceramente

Gabriela

Nanotubes of rare-earth manganese oxide

P. Levy^{a)} and A. G. Leyva

Centro Atómico Constituyentes, CNEA, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina

H. E. Troiani and R. D. Sánchez

Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro, CNEA, 8400 Bariloche, Río Negro, Argentina

(Received 2 September 2003; accepted 27 October 2003)

We report the synthesis of rare-earth manganese-oxide-based nanotubes. The pore wetting technique was used to obtain structures of nominal composition $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ with 800 nm external diameter, 4000 nm length, and wall thickness below 100 nm exhibiting magnetic and magnetoresistive behavior below 200 K, including nonvolatile memory. Walls are found to be formed by small crystals of approximately 20 nm. Structures obtained using different diameter of pores, as small as 100 nm, have a similar aspect ratio. Results show the realization of nanotubes of manganites exhibiting intrinsic phase separation. © 2003 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.1635663]

Nanometric structures made of oxides attract attention in both applied and basic research. While different conducting (i.e., Co, C) and nonconducting (i.e., SiC, BN) wires and tubes were studied during the last years, including metal/polymer composites,¹ oxides were only recently focused on. Among others, rare-earth manganese-oxide-based compounds (manganites) emerge as candidates for functional applications, as their very interesting properties² can be tuned by small external forces. Wet filling of different porous templates is nowadays a commonly used strategy for obtaining either ordered or disordered nanotubes of ferroelectric oxides,³ with the aim of interfacing them with planar silicon-based architectures. Full spin-polarized transport can be achieved in homogeneous manganites. While the role of nanometer-sized particles on their magnetoresistance (MR) is widely known,⁴ macroporous submicrometric structures of ferromagnetic (FM) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtained from colloidal templates⁵ and single crystalline nanowires of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtained using hydrothermal synthesis⁶ were reported.

Manganites are also the focus of renewed interest² due to their intrinsic tendency towards submicrometric coexistence of very much dissimilar phases, which render unusual magnetic and electric properties on the macroscopic scale.⁷ Thus, the relative amount of coexisting phases can be tuned by small changes of external forces due to the presence of extremely competing interactions. In this way, information can be imprinted on the material, which acts as a nonvolatile memory device.^{8,9} In addition, strain is expected¹⁰ and found^{11,12} to produce computable and controllable effects on macroscopic properties.

We report the synthesis and characterization of nanotubes made of a perovskite rare-earth manganese-oxide-based compound with nominal composition $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ [LPC(0.3)], corresponding to a prototypical manganite exhibiting intrinsic phase coexistence for bulk samples.^{9,13} Pore wetting was used to obtain LPC(0.3) cylindrical manganite structures. We obtained the

porous structure by wet etching previously heavy ion irradiated films of either Mylar™ or polycarbonate, following standard recipes.¹⁴ These membranes were then filled with the precursor solution of the corresponding metal oxide. Subsequent thermal treatments were used to allow crystallization and development of the structures. Semi-quantitative energy dispersive analysis of the obtained material confirmed the nominal stoichiometry.

Figure 1 shows a scanning electron microscope (SEM) image of the obtained material. As apparent, these submicrometric structures are cylinders of diameter 800 and 4000 nm length; that is, with aspect ratio around 1/5. It is clearly observed that the structures are hollow. The change of brightness due to electron emission was tested for different specimen beam angles, thus confirming the formation of Mn-oxide-based nanotubes. Wall thickness appears to be around 100 nm. Small white zones and contours around the cylinders are presumably vestiges of the template. As expected, the actual diameter of these structures and their packing fraction are mainly determined by original features of the membranes. Results using pores as small as 100 nm exhibit similar aspect ratio.

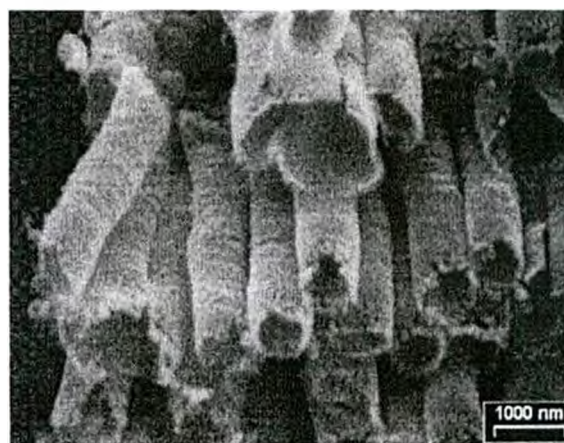


FIG. 1. Typical SEM micrograph of LPC(0.3) structures grown in a polycarbonate template, after a thermal treatment at 1073 K.

^{a)}Electronic mail: levy@cnea.gov.ar

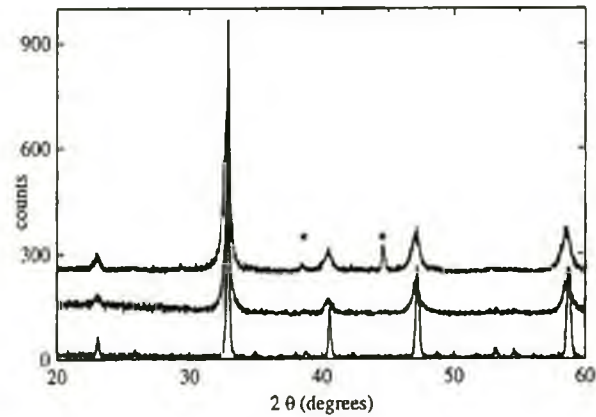


FIG. 2. XRD pattern comparing the confined grown material with thermal treatment at 1073 K (middle pattern) and unconfined LPC(0.3) (upper pattern, the extra peaks (*) at 38° and 45° correspond to the aluminum sample holder). For comparison, LPC(0.3) powder further annealed at 1673 K (lower pattern) is shown.

The X-ray diffraction (XRD) pattern (recorded with $\text{Cu K}\alpha$ radiation at room temperature) of this powder is shown in Fig. 2. The pattern revealed the perovskite structure corresponding to the LPC(0.3) compound synthesized unconfined ($a=0.5446$ nm, $b=0.7683$ nm, and $c=0.5449$ nm) without any other secondary or impurity oxide phase, broad peaks signaling the small crystallite size. Broad peaks tend to decrease when the sample is further annealed above 1073 K. For comparison, the patterns of a powder sample obtained following the same route but without membrane confinement, and that of powder annealed at 1673 K are shown.

Figure 3 shows a transmission electron microscope (TEM) image of a single LPC(0.3) structure. A CM 200 Philips microscope with an acceleration voltage of 200 keV was used for the observations. At the edges of the object, the bright contrast suggest that the wall is incomplete. The rounded wall surrounding the central hollow is open at the extremes. The central region appears dark, as walls close completely when far from the edges. The detail of the walls appears wavy on the 20 nm scale, as if they were formed by many tiny crystals. This fact was confirmed by the electron diffraction pattern (DP) of the nanotube (Fig. 3 inset). The DP shows the presence of concentric rings, this being typical

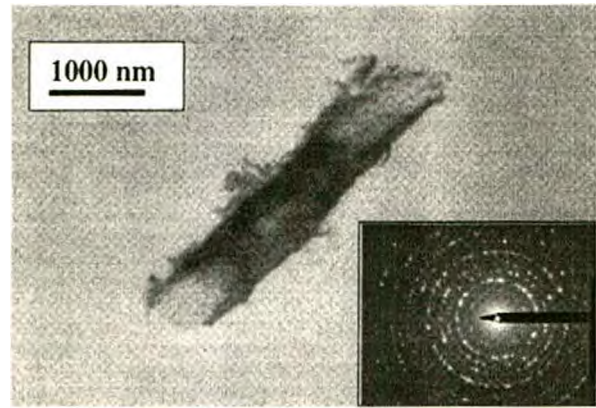


FIG. 3. TEM micrograph of a single LPC(0.3) structure. Inset: DP obtained from a wall of the tube. The rings confirm that the walls are constituted by many tiny crystals.

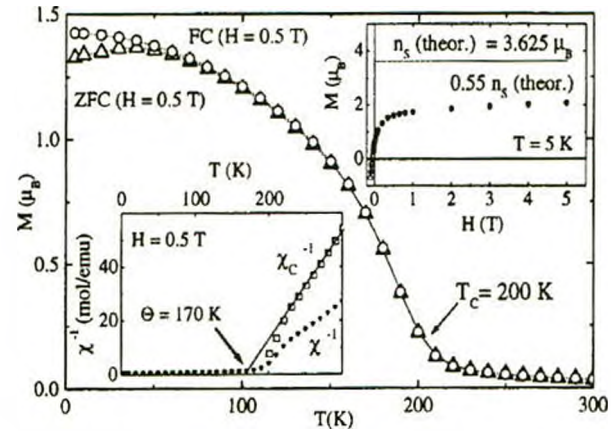


FIG. 4. M vs temperature for LPC(0.3) structures while warming after ZFC (triangles) and FC (circles). Bottom inset: Raw and corrected inverse of the magnetic susceptibility as a function of temperature. Top inset: M vs H at 5 K after FC.

of polycrystalline structures. A dark-field image and the DP formed at the single wall confirm that single crystals sized around 20 nm are the constitutive “bricks” of the walls. As apparent from Figs. 1 and 3, a uniform coating of the pore was obtained, with a constant width along the whole length of the structures.

A commercial superconducting quantum interference device magnetometer was used to study their magnetic properties. The magnetization (M) as a function of temperature, while heating after field-cooling (FC) and zero-field-cooling (ZFC) using a magnetic field of $H=0.5$ T, is plotted in Fig. 4. Below 200 K, M increases notably and it tends to saturate at lower temperatures as a FM-like material. However, an appreciable difference between both processes (FC and ZFC) can be observed below 70 K. The bottom inset of Fig. 4 displays the inverse of the magnetic susceptibility (χ^{-1}), taken as H/M , and showing a linear behavior for temperatures above 220 K. This paramagnetic behavior can be related by the Curie–Weiss relation [$\chi=C/(T-\Theta)$] with a positive Curie temperature ($\Theta=170$ K), confirming that the dominant interactions are the FM contributions.

The top inset of Fig. 4 shows a M versus H curve at 5 K. The saturation magnetization reaches 55% of the bulk material value, which is $n_s=0.625 n_s(\text{Mn}^{3+})+0.375 n_s(\text{Mn}^{4+})=3.635 \mu_B$. This difference may be due both to a mass overestimation (i.e., nonreacted raw materials and organic residue from the template) and to the extremely disordered nature of the material (high surface to volume ratio), affecting the bulk phase coexistence relation. Assuming that only the 55% of the mass corresponds to the manganite, we have corrected the values of the high-temperature magnetic susceptibility. In order to take into account the magnetic Mn lattice contribution, we have subtracted to this corrected χ , the diamagnetism of the ion cores (-60.75×10^{-6} emu/mol) and the paramagnetic Pr^{3+} contributions. After these corrections, the Θ value (172 K) is very close to the one obtained without corrections. Nevertheless, the Curie constant obtained is 2.39 emuK/mol in very good agreement with the expected value ($C_{\text{th}}=2.48$ emu K/mol) for the corresponding amounts of Mn^{3+} ($S=2$) and Mn^{4+} ($S=3/2$) defined by the nominal stoichiometry of the compound.

A pellet was formed with the nanotubes, and sinterized at 1073 K. Although individual structures are presumably broken, the attempt allows us to obtain transport data of the material. Using the four-probe standard method, an insulating to metal transition at 100 K and sizeable MR for $H < 1$ T below 200 K was found, in agreement with M measurements. With $H = 0.7$ T, MR around 30% was obtained at 20 K. Nonvolatile magnetoresistive memory at 100 K was observed, with similar quantitative figures to those already reported⁹ for bulk LPC(0.3). This fact is due to the assisted irreversible growth of the FM phase against the non-FM host in coexistence, a signature of intrinsic phase separation.^{8,9} On the other hand, we obtained no signatures of charge ordering, either in transport or in magnetic measurements as a function of temperature.

Summarizing, the synthesis of manganite submicrometric tubes is reported, and their SEM, TEM, RX, magnetization and electrical transport characterization are given. The use of pore filling is demonstrated as feasible for Mn-based oxides exhibiting phase coexistence. Magnetization results show that these $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ nanotubes are mainly ferromagnetic below 200 K and paramagnetic above this temperature. At low temperature, some degree of frustration was observed, and low-field MR/ H around 40%/T was achieved. Such structures constitute a tool both for spin-polarized injection and for their use as magnetic storage media.

The authors acknowledge O. A. Bernaola and G. Saint-Martin for useful discussions, V. Lorenzo and C. Cotaro for technical assistance, and P. Thieberger for providing us irradiated polycarbonate samples. Work supported by CNEA, Conicet, Antorchas, and ANPCyT (PICT 05266).

¹M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, and U. Gosele, *Science* **296**, 1997 (2002).

²E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).

³F. D. Morrison, L. Ramsay, and J. F. Scott, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L527 (2003).

⁴R. D. Sánchez, J. Rivas, C. Vázquez-Vázquez, A. López-Quintela, M. T. Causa, M. Tovar, and S. Oseroff, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 134 (1996).

⁵E. O. Chi, Y. N. Kim, J. C. Kim, and N. H. Hur, *Chem. Mater.* **15**, 1923 (2003).

⁶D. Zhu, H. Zhu, and Y. H. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L519 (2003).

⁷N. D. Mathur and P. B. Littlewood, *Phys. Today* **56**, 25 (2003).

⁸P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, and G. Polla, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137001 (2002).

⁹P. Levy, F. Parisi, M. Quintero, L. Granja, J. Curiale, J. Sacanell, G. Leyva, G. Polla, R. S. Freitas, and L. Ghivelder, *Phys. Rev. B* **65**, 140401 (2002).

¹⁰N. D. Mathur and P. B. Littlewood, *Solid State Commun.* **119**, 271 (2001).

¹¹P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leyva, H. Lanza, L. Ghivelder, and R. F. Freitas, *Phys. Rev. B* **62**, 6437 (2000).

¹²V. Podzorov, B. G. Kim, V. Kiryukhin, M. E. Gershenson, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **64**, 140406 (2001).

¹³M. Uchida, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature (London)* **399**, 560 (1999).

¹⁴R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids* (University of California Press, Berkeley, CA, 1975).

development and in other organisms, whereby mitotic progression is delayed if there are defects in chromosome alignment during metaphase. So, when Rogers *et al.* deactivated KLP10A and KLP59C, the chromosomes lined up abnormally — but compensatory mechanisms were not engaged, and effects on anaphase could still be assessed.

Another possible explanation is that members of the Kin I family also control other aspects of microtubule dynamics. So inhibiting them can give rise to marked structural defects in the spindle, producing indirect effects on chromosome movements and making it difficult to identify a specific anaphase role for the motors. And, interestingly, although functional characterization of a vertebrate Kin I relative revealed anaphase defects⁹, detailed analysis indicated that its primary role at the kinetochore is to depolymerize incorrectly attached microtubules, thus preventing the aberrant connections that cause lagging chromosomes and mis-segregation¹⁰. As multicellular organisms that are more complex than fruitflies possess multiple Kin-I-related proteins, it could be that the true functional counterparts of the anaphase fruitfly motors have yet to be characterized.

What remains to be discovered? One question is how microtubules maintain their attachment to kinetochores and spindle poles while undergoing polymerization and depolymerization. Also, what do motile motors at the kinetochore — such as dynein and CENP-E — contribute to the process? How are the multiple microtubules that attach to a single chromatid coordinately regulated? Mitosis provides a rich source of questions for the mechanistically inquisitive.

Rebecca W. Heald is in the Department of Molecular Cell Biology, University of California at Berkeley, Berkeley, California 94720-3200, USA.
e-mail: heald@socrates.berkeley.edu

1. Scholley, J. M. *et al.* *Nature* **422**, 746–752 (2003).

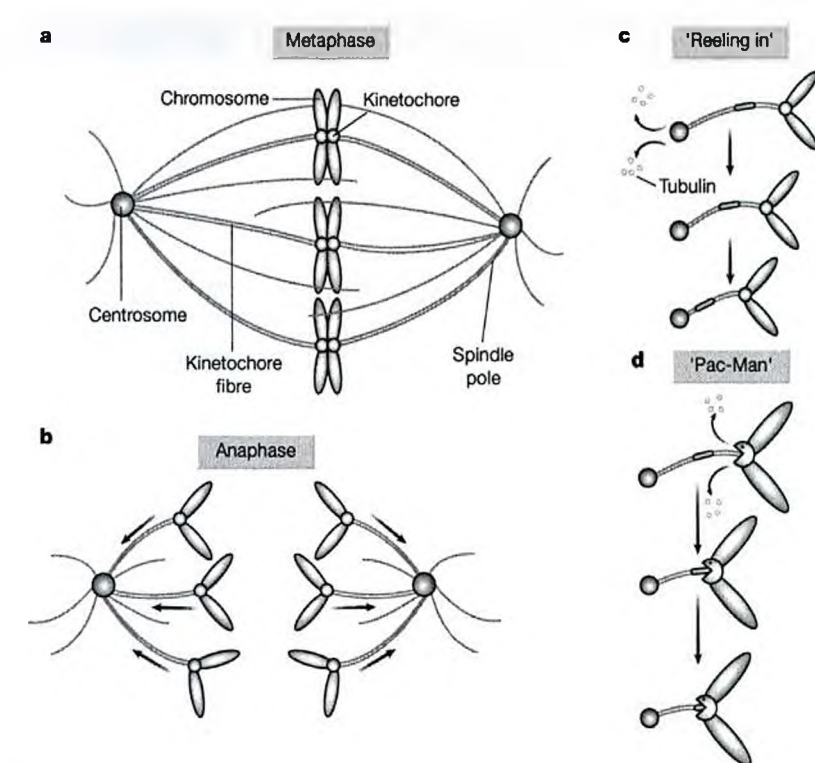


Figure 1 Achieving chromosome segregation in fruitfly cells. **a**, In metaphase, sister chromosomes are already attached via their kinetochores to the plus ends of kinetochore fibres (bundles of microtubule filaments), in the centre of the mitotic spindle. Sisters become aligned and oriented towards opposite spindle poles, where microtubule minus ends are focused at centrosomes. **b**, In anaphase, chromosomes move apart along kinetochore fibres, as the microtubules are depolymerized. **c**, **d**, Two mechanisms of chromosome movement have been proposed, based on experiments in which a marked segment (green) of the kinetochore fibre is tracked. **c**, In the 'reeling-in' mechanism^{1,5}, the minus end of the kinetochore fibre is depolymerized, while the chromosome maintains attachment at the plus end. **d**, In the 'Pac-Man' mechanism^{6,7}, the kinetochore fibre is chewed up from the plus end; however, the chromosome remains attached and so moves polewards. Rogers *et al.*² have discovered that the motor protein KLP10A is behind the reeling-in mechanism, and KLP59C is the Pac-Man.

2. Rogers, G. *et al.* *Nature* **427**, 364–370 (2004).

3. Rieder, C. L. & Salmon, E. D. *Trends Cell Biol.* **8**, 310–318 (1998).

4. Mitchison, T. J. *J. Cell Biol.* **109**, 637–652 (1989).

5. Brust-Mascher, I. & Scholley, J. M. *Mol. Cell Biol.* **13**, 3967–3975 (2002).

6. Mitchison, T. J., Evans, L., Schulze, E. & Kirschner, M. *Cell* **45**, 515–527 (1986).

7. Gorbetsky, G. J., Sammak, P. J. & Borisy, G. G. *J. Cell Biol.* **104**, 9–18 (1987).

8. Desai, A., Verma, S., Mitchison, T. J. & Walczak, C. E. *Cell* **96**, 69–78 (1999).

9. Maney, T. *et al.* *J. Cell Biol.* **142**, 787–801 (1998).

10. Kline-Smith, S. L., Khodjakov, A., Hergert, P. & Walczak, C. E. *Mol. Biol. Cell* doi:10.1091/mbc.E03.08.0581 (2003).

Nanotechnology

Dreams of a hollow future

Luis Hueso and Neil Mathur

Carbon nanotubes have become familiar components in nanotechnology. Nanotubes made from inorganic materials are now on the rise, the latest creation being nanoscale tubes of a complex manganese oxide.

Fabricating small structures has long been fashionable in physics. The rationale is that reducing one or more dimensions of a system below some key length scale can change the system's behaviour — carbon nanotubes are a good example. But nanotubes made from other materials are also proving useful for technological applications. In *Applied Physics Letters*, Levy *et al.*¹ add to the catalogue with

their report of the growth of nanotubes made of a manganese oxide, namely a manganite.

Carbon nanotubes, discovered by Iijima² in 1991, can be thought of as rolled-up sheets of carbon atoms. The tubes have diameters as small as one nanometre, and are typically several micrometres long. Thus they are, effectively, one-dimensional. This reduced dimensionality creates a new playground for

physicists, where the conventional description of the electronic structure of three-dimensional materials breaks down³. But interesting effects are not restricted to only the smallest nanotubes. Crude carbon-nanotube structures, consisting of imperfectly concentric cylinders with diameters as large as a few hundred nanometres, also have technological uses. The high aspect ratio of these structures means that electrons can be emitted easily from their tips. If these electrons then traverse a vacuum and excite a phosphor on a screen, this forms the basis of a display pixel. Indeed, proof-of-principle displays using such multi-wall nanotube structures have been fabricated and promise to be ten times more energy efficient than competing plasma technology⁴.

The techniques of modern materials

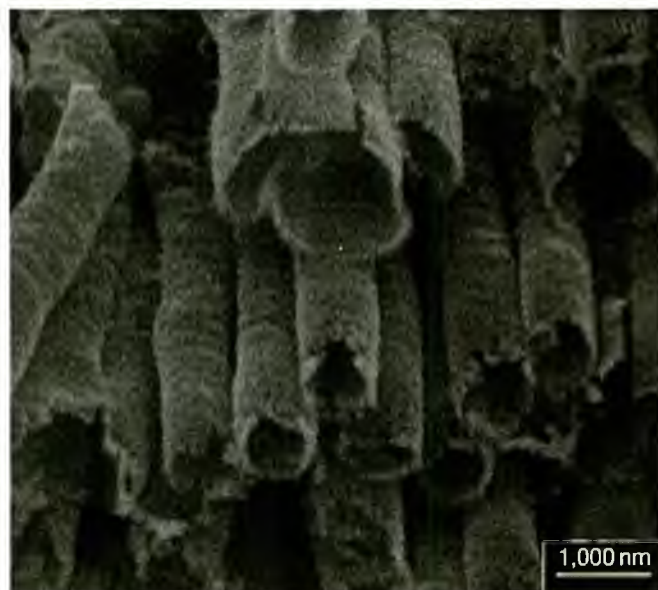


Figure 1 Going inorganic. Levy and colleagues¹ made these inorganic nanotubes from lanthanum–praseodymium–calcium manganite. The changing electrical resistance of this material in a magnetic field suggests that such nanotubes could be usefully applied in nanotechnological devices, such as fuel cells.

science also allow the fabrication of inorganic tubular nanostructures. As with the multi-wall carbon nanotubes, no key length scales are probed, but there is, again, the promise of technological applications. Good examples are the piezoelectric nanotubes made from complex oxides such as barium titanate^{5,6} and strontium–bismuth tantalate⁷. ‘Piezoelectric’ means that these polycrystalline tubes can be strained when an electrical voltage is applied, and vice versa. Each tube could be triggered individually to release a small quantity of ink for ink-jet printing, or to deliver drugs into a patient. Sensor, actuator and data-storage applications are also possible.

The excitement generated by piezoelectric nanotubes has now inspired Levy *et al.*¹ to emulate the same growth technique using a different and resurgent class of oxides. Manganites are complex oxides that adopt a pseudo-cubic perovskite crystal structure. Half a century ago, it was found that an applied magnetic field could significantly change the electrical resistance of these materials⁸, but it is only in the past decade that these ‘magnetoresistance’ effects have been studied in detail. The catalyst for this activity was the discovery of colossal magnetoresistance in a thin film⁹, just as thin-film magnetoresistance effects were making the transition from the laboratory to application in read heads for computer disk drives.

To fabricate their nanotubes of lanthanum–praseodymium–calcium manganite, Levy *et al.* first made a porous template by chemically etching films of mylar and polycarbonate that had been bombarded with heavy ions. They then introduced a precursor solution into the (wetted) pores, and achieved crystallization by heating the template. Microstructures comprising long, thin-walled nanotubes formed spontaneously (Fig. 1). Through various structural characterization techniques, Levy *et al.* confirmed

that each tube is composed of manganite nanocrystals. Moreover, rough estimates of the magnetic properties match those expected for bulk samples of this manganite.

How might manganite nanotubes impact on technology? One possible application is in solid-oxide fuel cells. A fuel cell differs from a battery in that reactants may be continuously fed into it and exhausted. The microstructure demonstrated by Levy *et al.* immediately suggests a means by which gases may be efficiently distributed in such a cell. And as manganites conduct both electrons and oxygen ions, and are resistant to high-temperature oxidizing environments, they make good cathodes.

More speculatively, nanotubes made from metallic manganites could act as highly localized sources of electrons possessing spins of a particular orientation. This is possible because the spins of the conduction electrons in manganites can be aligned perfectly, whereas in ordinary magnetic metals such as cobalt the alignment is only partial. It is possible to imagine the nanoscale engineering of electronic circuits in which the spin of electrons, as well as their charge, could be manipulated with precision — a valuable capability for spin-sensitive scanning probe microscopy, and perhaps, ultimately, quantum computing.

Nanotube structures may also offer a means of tuning the strong interactions that exist between the magnetic, electronic and crystal structures of a manganite. These interactions generate rich phase-coexistence phenomena over a wide range of length scales, as has been revealed by imaging methods¹⁰. For example, a ferromagnetic metallic phase may coexist with an antiferromagnetic insulating phase. In a nanotube, the delicate balance between the diverse phases could be tuned readily through the stresses associated with the unconventional geometry. Exploring the parameter space of chemical



100 YEARS AGO

Elementary Physiology and Hygiene. This book has obviously been written to supply the wants of the American schoolchild, and consequently “the subject of alcohol has been treated very thoroughly and in full compliance with the laws of the various States.” “Throughout the book the effects of alcohol and other narcotics have been discussed in close connection with the accounts of the functions of the body.” The above quotations from the author’s preface show that it has been a pleasure to him to comply in his book with the law enjoining that all text-books of physiology used in American State schools must contain a description of the effects of alcohol on the body. So thoroughly has this instruction been carried out that it appears on reading the book as if in many cases the very brief descriptions of the physiology of the different tissues had been written chiefly as introductions in order to make clear the dire effects of alcohol, which are subsequently described in each case... Truly this book must be appalling reading to the American schoolchild whose parents may be in the habit of making even moderate use of alcoholic drinks.

From *Nature* 21 January 1904.

50 YEARS AGO

For the Seventh Arthur Stanley Eddington Memorial Lecture... Prof H. H. Price, Wykeham professor of logic in the University of Oxford, spoke on “Some Aspects of the Conflict between Science and Religion”... Prof. Price argues that of late the main conflict between science and religion has been over two opposed conceptions of human personality, a materialist and a dualist one. On one side, it is held that all mental processes are produced by and inseparable from bodily processes, or else actually are bodily. According to the religious conception, on the other side, some kind of cognition of the divine is possible, which cannot be supposed to have any ordinary physiological correlates, and also some kind of other-worldly existence distinct from the present bodily one. The systematic investigation of the phenomena of para-normal cognition, such as telepathy, clairvoyance and precognition, has made the materialist conception far less plausible, if not untenable. A dualist type of theory... can no longer be dismissed as unscientific and superstitious.

From *Nature* 23 January 1954.

composition, grain size, tube dimensions and tube distribution should reveal more exciting possibilities ahead. The future of nanotubes looks anything but hollow. ■

Luis Hueso and Neil Mathur are in the Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, New Museums Site, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, UK.
e-mails: leh29@cam.ac.uk
ndm12@cus.cam.ac.uk

Psychology

Insight and the sleep committee

Pierre Maquet and Perrine Ruby

We all spend about a third of our lives asleep, an essential but seemingly unproductive state. Experimental evidence now emerges to support anecdotal evidence that sleep can stimulate creative thinking.

Does this experience seem familiar? The solution to an unfathomable problem, left unresolved in the evening, effortlessly pops into your mind the following morning. Although many people believe that sleep plays a role in these flashes of insight, this is a hypothesis that has not been rigorously tested. On page 352 of this issue¹, however, Wagner and collaborators provide evidence that sleep can have a beneficial effect on insight.

The authors have applied a clever test that allows them to determine exactly when insight occurs in the time course of learning².

In this task, the participants have to transform a string of eight digits into a new string, the last digit of which is the final solution (see Fig. 1 on page 353). To do this, they are instructed to apply two simple rules sequentially, from one digit to the next. However, unknown to the subjects, another rule is hidden in the material: the last three responses mirror the three preceding ones. Discovering the hidden rule can speed up the execution of the task, as the final solution is known when the third digit is specified.

All participants were trained in the task (three blocks of tasks), then retested (for ten

blocks) after eight hours. During the eight-hour period the subjects were either awake (during daytime or during the night) or sleeping. When they were retested, the proportion who gained insight in those allowed to sleep (60%) was more than twice that in those who remained awake (22%). If subjects were exposed to the task continuously for 13 blocks, without having been trained the day before, the proportion who gained insight was similar to that in the awake groups. In other words, the favourable effect of sleep on insight occurred only if a memory had been formed before the sleep period.

The data further suggest that the conscious use of the hidden rule did not evolve from procedural learning — that is, from the unconscious acquisition of a skill through practice. Rather, it stemmed from separate mental representations that were rearranged during sleep after training had taken place. First, although in the sleep group the times taken to solve each sequence of the string of digits decreased overnight in both 'solvers' (the 60% who gained insight later on) and 'nonsolvers' (who did not), this overnight decrease in reaction time was much smaller in the solvers than in the nonsolvers. Second, compared with the nonsolvers, the responses to the first digits in a sequence were delayed in the solvers as early as the end of the training session. It seems that the solvers spent time analysing the task during the training and retest sessions. Nevertheless, the solvers were the fastest to find the final solution in a sequence because they were aware of and applied the hidden rule.

The primitive elements of the task that the participants gleaned during training seem to have been reorganized during sleep, eventually leading them to become conscious of the hidden rule the following morning. Sleep has been implicated in learning and memory in the adult brain and is thought to favour the 'off-line' processing of new memories³. Wagner and colleagues' data can be viewed as an extreme case of memory processing, in which the reorganization of primitive representations leads to a new conscious knowledge that entirely changes and improves the subject's ability to crack the problem.

This study, of course, raises plenty of questions. What are the neural correlates of the processing of the primitive representations during sleep that lead to the gain of insight the following day? During wakefulness, learning of the hidden rule is known to be related to activation of two parts of the brain in particular — the perirhinal cortex and superior parietal lobule². Do these areas participate in the off-line processing during sleep? What are the neuronal interactions, reinforced during sleep, that underpin the emergence of the conscious knowledge?

There is also the issue of whether all stages of sleep participate in these processes — that is, what does the 'sleep committee' that

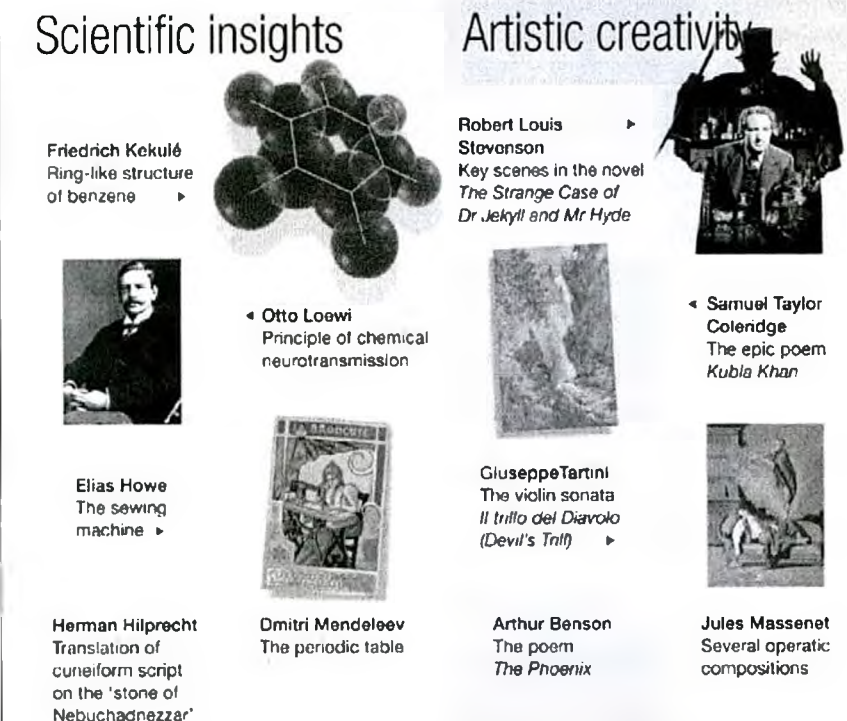


Figure 1 Instances of insight and creativity said to have followed sleep (or rather, except in the case of Massenet, occurring during or following a dream). Some may be apocryphal. But these examples foster the general feeling, tested in a controlled manner by Wagner *et al.*¹, that sleep may aid insight.

Microwave assisted synthesis of manganese mixed oxide nanostructures using plastic templates

A.G. Leyva^{a,*}, P. Stoliar^a, M. Rosenbusch^{a,2}, V. Lorenzo^a, P. Levy^{a,2}, C. Albonetti^b,
M. Cavallini^b, F. Biscarini^b, H.E. Troiani^c, J. Curiale^c, R.D. Sanchez^{c,2}

^aCentro Atómico Constituyentes, CNEA, Av. Gral Paz 1499, (1650) San Martín, Prov. Buenos Aires, Argentina

^bCNR-ISMN, Via P. Gobetti 101, I-40129 Bologna, Italy

^cCentro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro, CNEA, 8400 Bariloche, Río Negro, Argentina

Received 1 July 2004; received in revised form 3 August 2004; accepted 8 August 2004

Available online 18 September 2004

Abstract

The synthesis method for obtaining sub-micrometric structures of rare earth manganese-based mixed oxide compounds is described. Pore wetting of porous polycarbonate templates with the liquid precursor was followed by a two-stage thermal treatment to obtain single phase $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ hollow and solid structures, with external diameter determined by the sacrificial template pore size. The first thermal stage, a microwave assisted denitration process, determines the shape of the structures. The second treatment, performed at 1073 K, allows to obtain the crystallographic structure of the compound. A variety of techniques (scanning and transmission electron microscopy, scanning probe microscopy) allowed to fully characterize the microstructure and morphology of these self-standing manganite nanostructures. For 1 μm pore size templates we obtained tubes, with external diameter around 800 nm and wall thickness around 150 nm; densely packed nanoparticles sized 20–50 nm are the building blocks of the walls. For pore size below 0.1 μm , solid nanowires were obtained, the size of constituent crystallites being around 10 nm. Overall obtained material exhibits ferromagnetic ordering below 200 K.

© 2004 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Nanostructures; Complex oxides; Synthesis methods; Manganites; Magnetoresistance

1. Introduction

Complex oxides are at the center of the scenario in condensed matter physics, both for technological and basic research reasons. Desirable electrical field switching of properties in a huge variety of oxides [1] requires tailored micrometric and sub-micrometric structures to proceed. Hybrid synthesis methods provide a route to obtain such structures with different topographical and topological characteristics. Hollow structures of a

variety of single oxides have been recently obtained following different methods. Vanadium oxide nanotubes using the templating effect of the surfactant molecules in a modified sol–gel process were reported by Spahr et al. [2], nanoparticle-assembled capped TiO_2 microtubes were synthesized through a freeze-drying method by Ma et al. [3], silica-based hollow nanofibers were obtained by Loscertales et al. using electrically forced coaxial nanojets [4], single-crystal gallium nitride nanotubes were obtained by CVD technique using ZnO nanowires previously grown as templates [5]. Also, ferroelectric mixed oxides [6–8] were synthesized using rigid porous materials as templates, such as alumina or silicon.

Mn oxide-based mixed valent compounds are the focus of deep interest [9] and the fabrication of solid nanowires of LaCaMnO has been recently reported,

*Corresponding author. Fax: +54-11-6772-7121.

E-mail address: leyva@cnea.gov.ar (A.G. Leyva).

¹Also at ECyT, UNSAM.

²Member of CONICET.

using anodized alumina templates [10,11]. Also, a method for obtaining nanowire frameworks using polymethyl methacrylate [12] templates was recently described. In this work we report the synthesis method for obtaining self-standing nanostructures of a Mn-based mixed oxide using a porous plastic template. The combination of pore wetting technique with the liquid precursor synthesis method followed by an appropriate microwave assisted thermal treatment allowed to obtain single phase $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO) structures with external diameter determined by the pores of the template. Wires were obtained when the pore size was below $0.1\text{ }\mu\text{m}$ and tubes for pore size above $0.2\text{ }\mu\text{m}$. Structural and magnetic properties of hollow structures were previously reported [13].

2. Experimental

A 0.5M stoichiometric nitric solution for LPCMO formulae was prepared by dissolution of the following analytical reagents, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in pure water. To avoid the manganese oxide precipitation the solution was maintained at acidic pH. Templates of porous polycarbonate films were dipped into the nitric solution or were used as filters in an adequate system for syringe filtration. In the first option the solution fills the pores by capillary phenomena, the actual filled volume depends on the elapsed time of contact. In the second option the total volume of the pores is filled. Porous polycarbonate films were either commercial IsoporeTM membrane filters from Millipore, or wet etched heavy ion irradiated films. Samples with passing through holes of 1, 0.2, 0.1 and $0.05\text{ }\mu\text{m}$ diameter were used.

The reaction to obtain the desired compound proceeds by the denitration process of the confined precursor in a microwave oven. By adjusting the time and the energy applied to the sample it is possible to accomplish this reaction without producing damage to the polycarbonate film. Fig. 1 is a scanning electron microscopy (SEM) image, showing a top view of the polycarbonate template after this treatment. Dark circular regions are the filled pores. As apparent, the template is not degraded. Microanalysis at the pores revealed the presence of Mn, La, Pr and Ca species, which are absent at the polycarbonate surface. The perovskite compound LPCMO is finally obtained and the template is sacrificed during a thermal treatment in a standard furnace at the final temperature of 1073 K. After 10 min at 1073 K the furnace goes freely to room temperature. The resulting material is a collection of sub-micrometric structures whose diameters depend on the size of the pores of the template used and their height on the way of wetting.

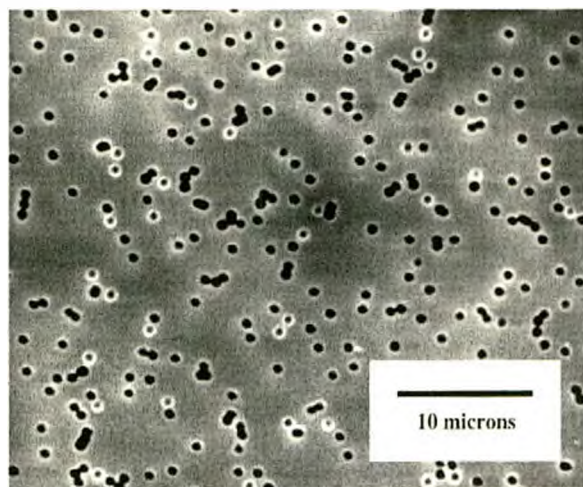


Fig. 1. SEM micrograph of the polycarbonate template with the confined precursor inside the pores, after the microwave treatment.

3. Results and discussion

X-ray powder diffraction analysis was performed after each thermal treatment with a Philips X-Pert diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154056\text{ nm}$). Fig. 2 shows data measured at room temperature at different stages of the process. The dehydration and denitration processes, in the first stage of decomposition in the microwave oven, produces a mix of single and double oxides as determined by X-ray diffraction analysis. Some of the obtained reflections could be assigned to $\text{CaMnO}_{2.5}$, CaMn_4O_7 , $\text{La}_4\text{MnO}_{11}$, Pr_6O_{11} and La_2O_3 . After the thermal treatment at 1073 K, the crystal structure obtained corresponds to the perovskite LPCMO ($a = 0.5446\text{ nm}$, $b = 0.7683\text{ nm}$ and $c = 0.5449\text{ nm}$), without impurity phases. Also shown in Fig. 2 for comparison is the pattern obtained for a powder sample grown without using a porous template, i.e. grown in bulk following the thermal treatments previously described. Interestingly, the unconfinedly grown LPCMO compound can also be obtained in a single step, after the microwave assisted process, in agreement with previous results [14]. This fact suggests that heat released in the bulk case is enough to produce the entire reaction in one step, a situation not accomplished when the material is confined within the pores of the plastic template. Thus, a threshold volume of the pore should exist, which may allow obtaining the mixed oxide confined, without template sacrifice.

Fig. 3 shows a SEM image of isolated structures of LPCMO, obtained by freely wetting a sacrificial template with $1\text{ }\mu\text{m}$ pore size. They have an external diameter around 800 nm , and their length appears to be around $4\text{ }\mu\text{m}$, roughly half of the polycarbonate template thickness. Although the external diameter of the tubes are rather uniform within the batch (i.e.

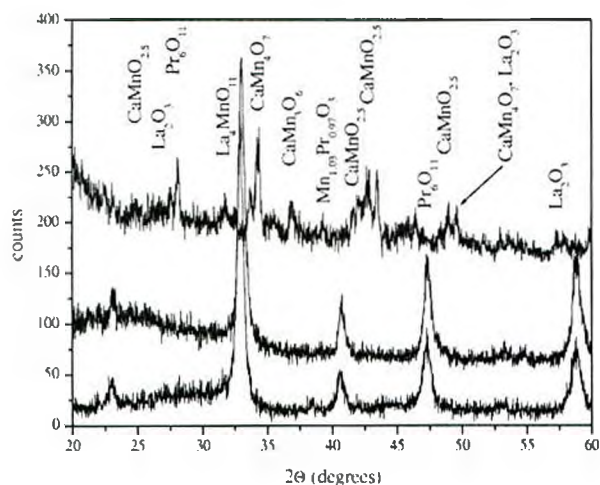


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of nanotubes of LPCMO (template pore size 200 nm), comparing data from samples at different stages of the thermal process: after the microwave stage (upper pattern) and after the treatment at 1073 K (middle pattern). For comparison the pattern of an unconfined sample of LPCMO is shown (lower pattern).

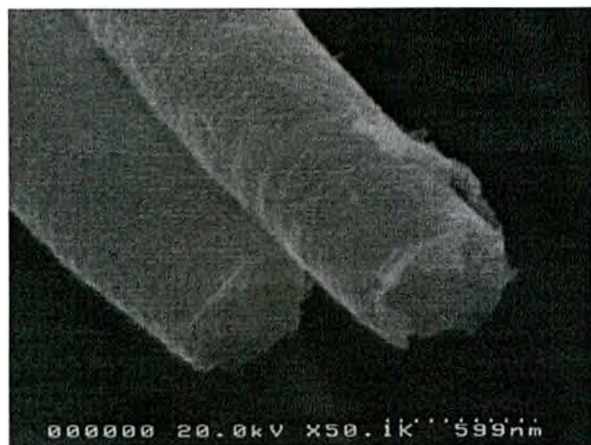


Fig. 3. SEM micrograph of sub-micrometric tubular structures of LPCMO grown in a 1 μm pore size polycarbonate template.

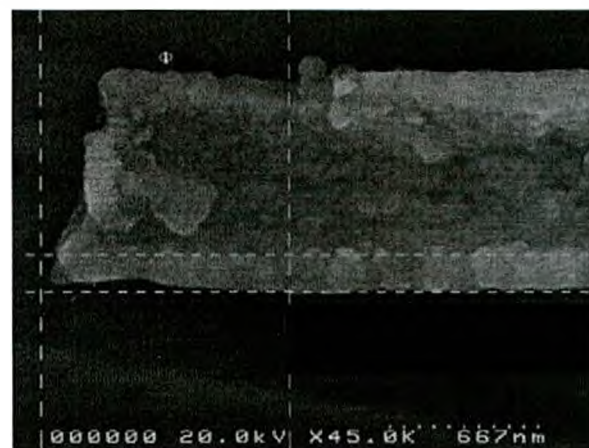


Fig. 4. SEM micrograph of a broken tube of LPCMO grown in a 1 μm pore size polycarbonate template.

template. A thin surface film of solution covers the walls of the pores by wetting phenomena. The increase of the solution concentration on the walls results from the dehydration process, which continues until the nitrates begin to precipitate on them. The denitration process takes place simultaneously, and a mix of different double oxides appears on the inner walls of the pores. When the sample is further annealed, these preformed oxide-based structures evolve towards the LPCMO compound and the sacrificial polycarbonate template is burned. The morphology of the nanoparticle assembly is thus mainly determined during the microwave-assisted treatment. The external diameter of the obtained tubes is slightly smaller (10–20%) than the original pore size, due to a contraction process during annealing.

The topography of the walls was further studied by means of atomic force microscopy using a commercial MDT tip in tapping mode. Fig. 5 shows images obtained from the inner (Fig. 5a) and outer (Fig. 5b) faces of the walls of the same structure depicted in Fig. 4. As apparent, in both cases the grains that form the walls are sized around 40 nm. These building blocks appear to be compactly packed, in agreement with the cross-section view of the walls shown in Fig. 4. While the appearance of the external face might be determined by the confinement produced by the template, the inner side of the tube should reflect unconstrained growth. However, in both cases the morphology appears to be dominated by the nanograins, probably due to the grain growth kinetics in these thermal processes. Transmission electron microscopy (TEM) images of these structures were obtained using a CM 200 Philips microscope with an acceleration voltage of 200 kV. We observed that walls are formed by crystallites around 30 nm size using the dark field TEM technique, as shown in Fig. 6. Smaller bright regions are individual crystallite specimens, while bigger ones are presumably agglomerates of

variations lower than 10%, probably due to the original pore width distribution), the length of the tubes has a distribution suggesting that full wetting of the pores was not completed or that they were broken during sample preparation. External walls appear quite smooth on the micrometer length scale.

Remarkably, these nanometric structures are hollow. In Fig. 4 a SEM image of a partially broken tube is shown, unveiling both a cross-section view of the walls, and the inner surface of the tube. The formation of straight and uniform walls 150 nm thick is apparent. This view of the inner face of the walls allows to distinguish that they are formed by nanoparticles sized around 50 nm, a fact that was not apparent in Fig. 3.

The hollow structure is formed during the microwave treatment of the liquid precursor confined in the

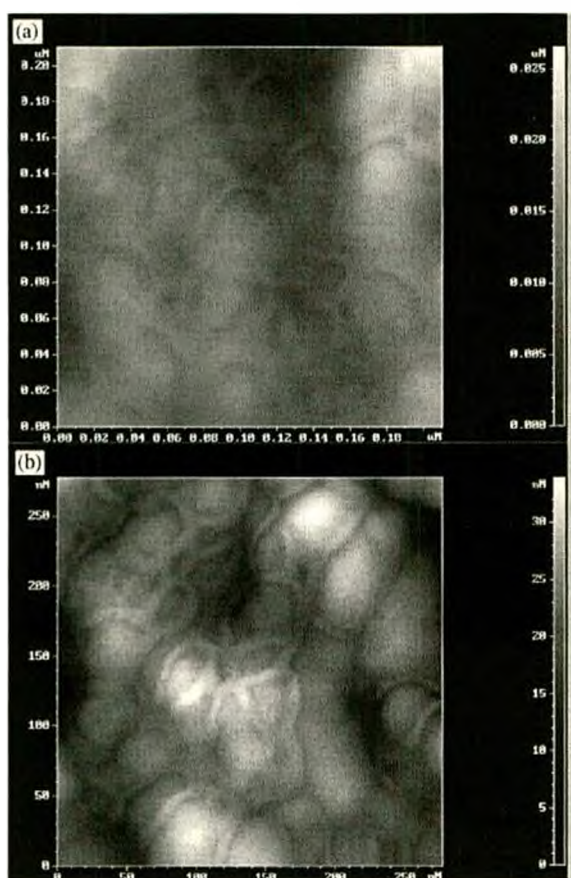


Fig. 5. Atomic force microscopy image of the same isolated nanotube shown in Fig. 4: topographic details of the internal (5a) and external (5b) walls.

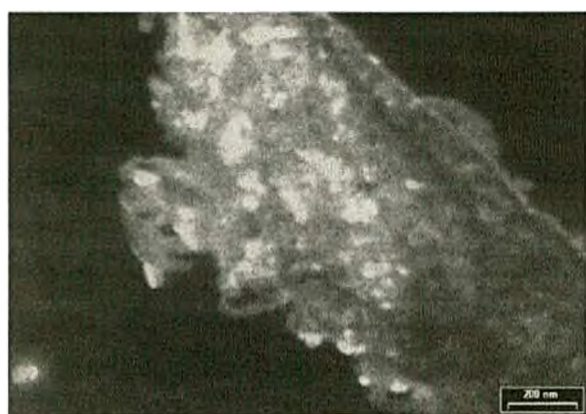


Fig. 6. Dark field TEM image of an isolated tubular structure grown in a 1 μm pore size polycarbonate template. Bright regions correspond to individual grains.

neighbor crystallites with similar orientation. These crystallites have no preferential orientation, i.e., the walls of the tubes have no texture, as the diffraction pattern of the nanotubes exhibits concentric rings [13].

Magnetization data of the obtained material was collected using a commercial vibrating sample magnetometer between 80 and 300 K. Powder formed by a collection of structures exhibit ferromagnetic ordering, with Curie temperature around 200 K. A magnetization vs. applied magnetic field loop performed at 80 K is shown in Fig. 7, where their soft ferromagnetic behavior including hysteresis is depicted.

Similar results, i.e., hollow tubular structures of the LPCMO compound were obtained using polycarbonate templates with pore size 0.2 μm and following the same procedure. Obtained nanotubes have external diameter around 200 nm, wall thickness 60 nm, and nanograins sized around 30 nm as building blocks. Depending on the diameter of the pore the structure obtained can be hollow or solid. For pore size 0.1 and 0.05 μm , we obtained LPCMO wires instead of tubes. This fact was confirmed by TEM images, as shown in Fig. 8a for a structure obtained from a 50 nm pore size template. As expected, decreasing the pore size while keeping the other synthesis parameters constant favors the deposited material on opposite sides of the pore to overlap, thus forming a solid structure. Interestingly, constituent crystallites of solid nanowires are sized around 5–10 nm, as shown in the dark field TEM image of a wire obtained from a 0.1 μm size pore (Fig. 8b).

The advantage of this microwave assisted synthesis method is the fine grain nature of the powder obtained. The reactivity and sinterability of nanometer sized grains is well known, this fact makes possible to obtain homogenous and stoichiometric complex oxides at relatively low temperature. It is worth mentioning that the plastic substrate can be totally eliminated without any leftover material by the final thermal treatment, yielding roughly aligned nanostructures [13]. Also, other

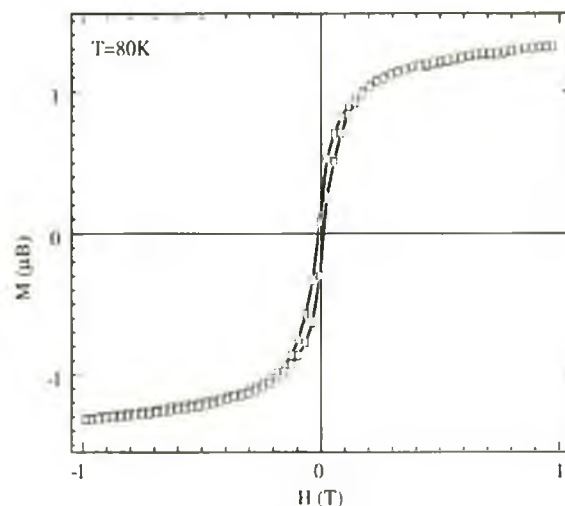


Fig. 7. Hysteresis loop performed after zero-field cooling to 80 K a collection of LPCMO nanostructures grown in a 1 μm pore size polycarbonate template.

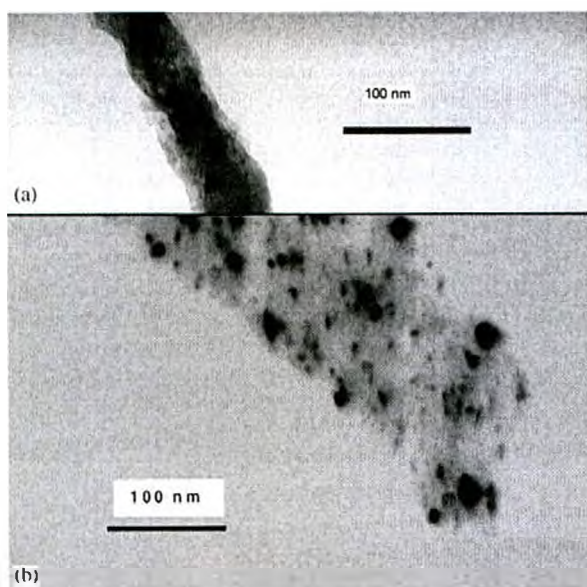


Fig. 8. (a) TEM image of an isolated solid structure grown in a 0.05 μm pore size template. (b) Negative dark field TEM image of an isolated solid structure grown in a 0.10 μm pore size template.

related stoichiometric compounds were successfully obtained using this method.

Interest in manganese oxide-based materials relies on their spin polarized charge transport, colossal magnetoresistance, and memory capabilities [9]. Confined electronic transport and junctions could be studied using manganite nanowires. The possibility of taking profit of the nanotubular shape of complex oxide-based structures for device applications was recently emphasized in the literature [15]. As clearly shown in Fig. 4, the obtained structures reported here are hollow and have very high surface-to-volume ratio. We envisage the possibility of tuning or modifying magnetic and transport properties of these tubes by changing their constitutive nanoparticle grain size by a recrystallization process. As strain and anisotropy play a definite role in manganites, this change in grain size could introduce interesting modifications to their properties. Besides, solid oxide fuel cells using manganese oxide-based compounds as cathodes have been proposed, as hollow structures take advantage of the low impedance for gas to flow through them. The microwave assisted method may provide a way to grow the cathode materials on the electrolyte surface.

Summarizing, we have shown the feasibility of assembling nanograins to form hollow and solid

nanostructures composed of the mixed valent $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ complex oxide. The synthesis method takes benefit of a two stage thermal treatment. During the first one, the shape of the structures is defined, while during the second one the crystallographic structure of the desired compound is obtained, and the template is completely eliminated. A morphological characterization was given using a variety of microscopic techniques. The significance of this hybrid synthesis method is based on its simplicity, reproducibility, and the applicability to other complex oxides. Clearly, further work needs to be done for a complete topographic, microstructural, electric and magnetic characterization of the obtained products.

Acknowledgment

We acknowledge A. Petragalli for technical assistance. Work partially supported by Conicet (PEI 6256) and Fundación Antorchas.

References

- [1] C.H. Ahn, J.M. Triscone, J. Mannhart, *Nature* 424 (2003) 1015.
- [2] M.R. Spahr, Pstoschitzki-Bitterli, R. Nesper, M. Müller, F. Krumeich, H.U. Nissen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 1263.
- [3] D. Ma, L.S. Schadler, R.W. Siegel, J. Hong, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1839.
- [4] I.G. Loscertales, A. Barrero, M. Márquez, R. Spretz, R. Velarde-Ortiz, G. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5376.
- [5] J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H. Choi, P. Yang, *Nature* 422 (2003) 599.
- [6] F.D. Morrison, L. Ramsay, J.F. Scott, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) L527.
- [7] B.A. Hernandez, K. Chang, E.R. Fisher, P.K. Dorhout, *Chem. Mater.* 14 (2002) 480.
- [8] Y. Luo, et al., *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 440.
- [9] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, *Phys. Rep.* 344 (1–3) (2001) 1; J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, *Adv. Phys.* 48 (1999) 167.
- [10] X. Ma, H. Zhang, J. Xu, J. Niu, Q. Yang, J. Sha, D. Yang, *Chem. Phys. Lett.* 363 (2002) 579.
- [11] K. Shanta Shankar, S. Kar, A.K. Raychauduri, G.N. Subbanna, *Appl. Phys. Lett.* 2004.
- [12] E.O. Chi, Y.N. Kim, J.C. Kim, N.H. Hur, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1923.
- [13] P. Levy, A.G. Leyva, H.E. Troiani, R.D. Sánchez, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 5247.
- [14] A.S. Kulkarni, R.V. Jayaram, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 225; K.E. Gibbons, et al., *Chem. Commun.* 2000, 159–160.
- [15] L. Hueso, N. Mathur, *Nature* 427 (2004) 301.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Physica B 354 (2004) 158–160

PHYSICA B

www.elsevier.com/locate/physb

Synthesis route for obtaining manganese oxide-based nanostructures

A.G. Leyva^{a,*}, P. Stoliar^a, M. Rosenbusch^{a,2}, P. Levy^{a,2}, J. Curiale^b,
H. Troiani^{b,2}, R.D. Sanchez^{b,2}

^aDepartment of Física, Centro Atómico Constituyentes (CAC), CNEA, Av. Gral Paz 1499 (1650), Pcia. Buenos Aires, Argentina

^bCentro Atómico Bariloche, CNEA, Av. Bustillo 9500, 8400 S.C.de Bariloche (RN), Argentina

Abstract

Hollow and solid cylindrical nanometric structures of mixed valent manganese oxide-based compounds were obtained by wetting sacrificial porous substrates. Plastic templates with pores ranging 0.05–1 μm were employed; a two-stage thermal process was performed to obtain $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ or $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. Polycrystalline self-standing tubes were obtained for pore size higher than 0.2 μm , while wires were obtained for diameters below 0.1 μm . We discuss the role of the template pore size in determining the synthesis route, the formation of different intermediate compounds, and different morphologies.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.46.+w; 81.07.De; 81.20.-n

Keywords: Nanostructures; Complex oxides; Synthesis methods; Manganites

Interest in magnetic nanostructures is based both on scientific and technological importance of the subject [1]. Among oxides, mixed valent Mn-based compounds with perovskite structure exhibit challenging magnetic properties, related to intrinsic phase coexistence effects [2]. We have recently

reported the characterization of nanostructures of $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO), a prototypical compound among manganites, obtained by pore wetting plastic templates with a liquid precursor [3].

The reaction to obtain the desired compound requires a two-stage thermal treatment [4]. Firstly, a microwave-assisted denitration process of the confined precursor is accomplished within the pores of a plastic template. The desired perovskite compound is only obtained after a second stage at the final temperature of 1073 K. The plastic

*Corresponding author. Tel.: +54 11 6772 7171; fax: 54 11 6772 7121.

E-mail address: leyva@cnea.gov.ar (A.G. Leyva).

¹Also at ECyT, UNSAM, Argentina.

²Member of CONICET, Argentina.

template is burned during this last step, releasing a collection of nanostructures.

However, bulk powder can be successfully obtained in a single microwave-assisted step [5]. We have studied the synthesis route for different template pore sizes with the aim of obtaining nanostructured magnetic compounds in a single step.

A 0.5 M nitric solution of stoichiometric cations ratio was prepared by dissolution of the corresponding metal nitrates (analytical reagents) in pure water. To avoid manganese oxide precipitation, the solution was maintained in acidic pH. Templates of porous polycarbonate films (commercial IsoporeTM membranes from Millipore) were used as filters in an adequate system for syringe filtration to fill the total volume of the pores. Samples with passing-through holes of 1, 0.2, 0.1 and 0.05 μm diameter were used.

A two-stage heating process is then performed: an initial microwave-assisted denitration is followed by a thermal treatment in a standard furnace at 1073 K. During the first one, the polycarbonate film is not affected, producing the confinement of intermediate products (single or double oxides, see below). During the second one, the template is sacrificed to obtain the crystal structure of the perovskite LPCMO ($a = 0.5446 \text{ nm}$, $b = 0.7683 \text{ nm}$ and $c = 0.5449 \text{ nm}$), without impurity phases. The $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) compound has also been obtained. The resulting material is a powder formed by submicrometric structures whose diameters and morphologies are determined by the size of the pores of the template used, see Fig. 1. A contraction process during annealing produces actual diameters to be smaller than the starting nominal pore sizes of the template.

X-ray powder diffraction was performed with a Philips X-Pert diffractometer using Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$). Fig. 2 shows data measured at room temperature for different pore diameters of the plastic template after the microwave treatment for LPCMO. The X-ray pattern of an unfilled template is also shown for comparison.

The dehydration and denitration processes are fully accomplished in the first stage of decomposition in the microwave oven. At this stage the

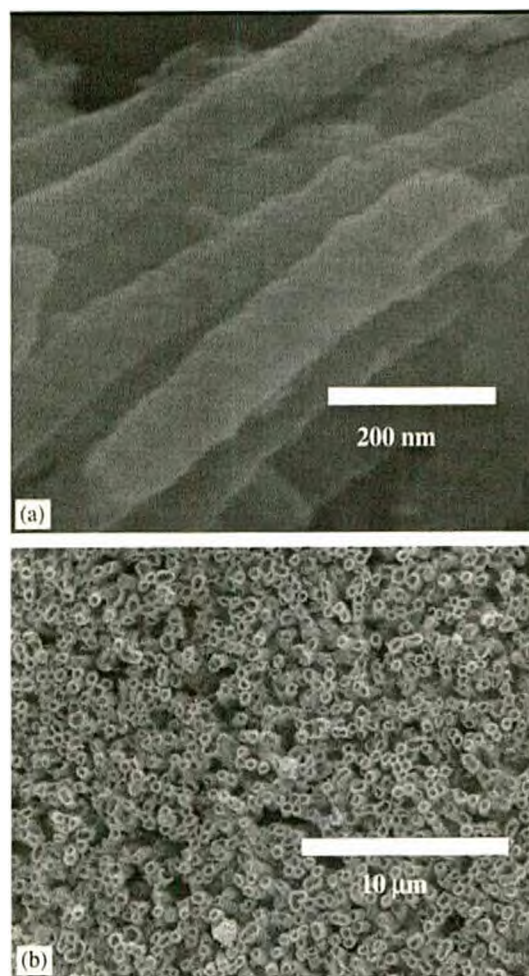


Fig. 1. Scanning electron microscopy micrograph of magnetic nanostructures (a) LPCMO samples obtained using 0.1 μm pore size template; (b) LSMO samples obtained using a 1 μm pore size template.

perovskite structure is not obtained, but a mix of single and double oxides is produced as determined by X-ray diffraction analysis.

For example, for pore size 0.2 μm , some of the reflections could be assigned to $\text{CaMnO}_{2.5}$, CaMn_4O_7 , $\text{La}_4\text{MnO}_{11}$ and Pr_6O_{11} . The background is related to the amorphous nature of the template. The presence of simple and double oxides suggests that thermal energy within pores is not enough to accomplish the full reaction to obtain the perovskite compound at this stage, as it occurs when the unconfined precursor (bulk limit) is treated using the same experimental conditions.

Quite interestingly, using the same initial precursor composition and heating parameters,

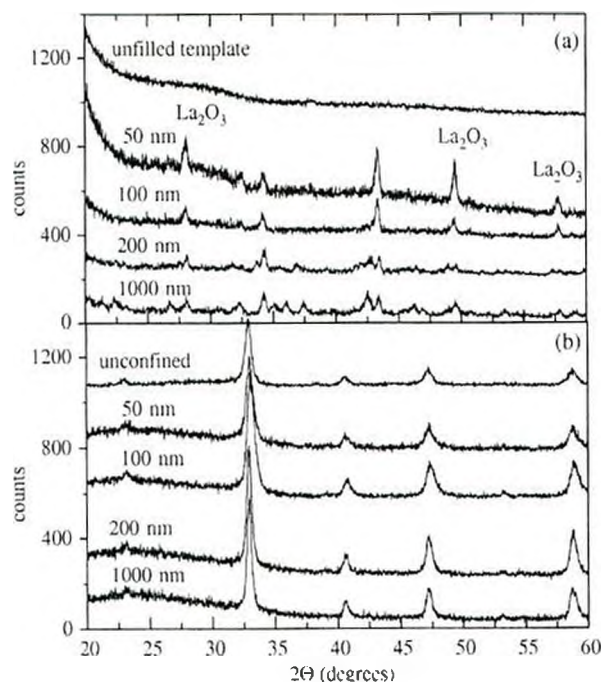


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for (a) filled templates of different nominal pore sizes (labels) after the microwave stage; for comparison the pattern of an unfilled template is shown. (b) Samples after the treatment at 1073 K; for comparison, the pattern of the unconfined powder (bulk) synthesis after the microwave stage is shown.

different products have been obtained depending on the diameter of the pore. For example, for pore size 0.05 and 0.1 μm , La can be traced as the simple oxide La_2O_3 (see Fig. 2a), while for higher pore diameters mixed oxides are formed. This fact is related to different thermal conditions achieved within pores. Microwave energy produces the denitration step, which evolves exothermically, allowing reactions between cations and oxygen to form oxides. As part of the heat is dissipated through the surface of the pore walls towards the plastic template, we expect heating conditions to vary with the surface to volume ratio of the pores. In this way, pore geometry determines the amount of reagents and locally available heat producing different intermediate products. For the bulk case, denitration releases enough energy to obtain the final product without additional treatments (see Fig. 2b).

After the thermal treatment at 1073 K, powder formed by hollow structures (tubes) was obtained for pore sizes 1 and 0.2 μm , while solid wires were obtained for pore sizes 0.1 and 0.05 μm . Dark-field transmission electron microscopy images (not shown) reveal that these structures are formed by crystallites sized around 40 nm (tubes) and around 10 nm (wires). X-ray pattern analysis of different samples after this final stage of the process (shown in Fig. 2b) confirm the differences in crystallite size, as they exhibit broader peak widths for wires than for tubes.

We have studied the role of the pore size in the synthesis route for the porous template-assisted growth of magnetic perovskites starting from a 0.5 M solution. The surface to volume ratio of the pores strongly influences the reaction conditions. For pore size above 0.2 μm , hollow structures with crystallites around 40 nm are obtained, formed through a mix of double oxides. On the other hand, for pore size below 0.1 μm crystallites around 10 nm fill the entire space of the pore, while the reaction proceeds mostly yielding unreacted La_2O_3 as intermediate product.

In order to obtain the perovskite nanostructured material in a single step without sacrificing the plastic template, other initial parameters should be studied.

We acknowledge A. Petragalli and V. Lorenzo for technical assistance. Work partially supported by Conicet (PEI 6256) and Fundación Antorchas.

References

- [1] R. Skomski, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 841.
- [2] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, *Phys. Rep.* 344 (1–3) (2001) 1;
J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, *Adv. Phys.* 48 (1999) 167.
- [3] P. Levy, A.G. Leyva, H.E. Troiani, R.D. Sánchez, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 5247.
- [4] A.G. Leyva, et al., *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3949.
- [5] A.S. Kulkarni, R.V. Jayaram, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 225;
K.E. Gibbons, et al., 2000. *Chem. Commun.* 159.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Physica B 354 (2004) 98–103

PHYSICA B

www.elsevier.com/locate/physb

Morphological and magnetic characterization of manganites oxide-based nanowires and nanotubes

J. Curiale^a, R.D. Sánchez^{a,*}, H.E. Troiani^{a,1}, H. Pastoriza^{a,1},
P. Levy^{b,1}, A.G. Leyva^b

^aCentro Atómico Bariloche, CNEA, Av. Bustillo 9500 (8400) S. C. de Bariloche, RN, Argentina

^bCentro Atómico Constituyentes, CNEA, Av. Gral Paz 1499 (1650) San Martín Bs. As., Argentina

Abstract

A morphological and magnetic study of sub-micrometric nanostructures of a manganese oxide-based compound $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ is presented. Nanowires of 50 and 100 nm and tubes with external diameters of 200 and 800 nm were synthesized. Scanning electron microscopy with EDS microanalysis (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) allowed to characterize the morphology and microstructure of these nanostructures. The walls of the nanotubes are composed of on average 40 nm grain size particles, while in nanowires the grains are much smaller, in the range between 4 and 20 nm. In both situations, the small grains present a random crystalline orientation, as it is confirmed by TEM diffraction experiments. Magnetization measurements and hysteresis loops are presented and discussed based on magnetic interaction between the grains, anisotropy considerations and reversal magnetization mechanisms.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.47.Lx; 75.75.+a; 81.07.De

Keywords: Manganites; Nanotubes; Nanowires

1. Introduction

Research on nanotubes and one-dimensional wires has deserved a considerable effort in the last years. Carbon nanostructures and nanotubes with

interesting electric and magnetic properties are at present at the center of attention [1–5].

The recent discovery and development of a synthesis method for manganite nanotubes opened a wide range of new possible applications [6]. In a recent paper, we reported the synthesis and characterization of 800 nm diameter nanotubes [7]. The walls of the tubes are composed by small nano-grains which are on average 30–40 nm in typical size. The structures become ferromagnetic

*Corresponding author. Tel.: +54 2944 445274; fax: +54 2944 445299.

E-mail address: rodo@cab.cnea.gov.ar (R.D. Sánchez).

¹CIC-CONICET.

at low temperatures and the values of the coercivity field could be understood in terms of the anisotropy related to the nanostructures geometry [8].

In this paper, we report the synthesis, micro structural and magnetic characterization of a complete series of $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCM) manganite nanotubes and nanowires. Bulk LPCM is a prototypical manganite, exhibiting phase separation effects [9,10]. Using basically the same synthesis method as in Ref. [7], it was extended to generate hollow tubes of 200 nm diameter and nanowires of 100 and 50 nm diameters, for the same nominal manganite composition.

Section 2 describes the synthesis method and main characterization tools, Section 3 describes the experimental results concerning the structural characteristics and magnetic behavior and Section 4 contains the discussion.

2. Experimental

Two different ways were used for the preparation of $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ manganite nanostructures. The templates of porous polycarbonate films were dipped into a solution of stoichiometric cations ratio (set A). Alternatively, the templates were used as filters in an adequate system for syringe filtration (set B). The solution fills the pores in set A by capillarity phenomenon and in set B filling is assisted by a syringe. Porous polycarbonate films were either commercial IsoporeTM membrane filters from millipore, or wet-etched heavy-ion irradiated films. Templates with passing through holes of 1000, 200, 100 and 50 nm diameter were used. Using the same method, without templates, we synthesized a powder of particles with the same nominal composition.

To obtain the desired phase, two subsequent annealing treatments are performed. In a first step, the dehydration processes occur assisted by a microwave oven, while the second annealing, at 1073 K in a conventional furnace, permits to reach the orthorhombic perovskite. X-ray diffraction analysis gave us the cell parameters $a = 0.5446$ nm, $b = 0.7683$ nm and $c = 0.5449$ nm.

We observed that the X-ray diffraction width peaks in set B are narrower than those observed in set A.

The scanning electron microscopy (SEM) micrographs were obtained in a Philips XL30 SEM and in a Philips 515 SEM.

The transmission electron microscopy (TEM) images were obtained in a Philips CM 200 equipped with an ultratwin objective lens and acceleration voltage of 200 kV.

The magnetization data vs. temperature and hysteresis loops were collected in a commercial vibrating sample magnetometer with magnetic fields up to $H = 10$ kOe and between 80 and 300 K.

3. Results

Nanotubes are formed using templates with pore size of 1000 and 200 nm while nanowires are prepared from the smallest pore size (100 and 50 nm). Fig. 1 shows a SEM image of one nanotube with 800 nm of diameter (set A). The nanotubes were also studied in the TEM, the results being consistent with the SEM ones. The granular structure of the tube wall is apparent from the figure. The grains are in the range of 20–40 nm. The inset demonstrates the hollow

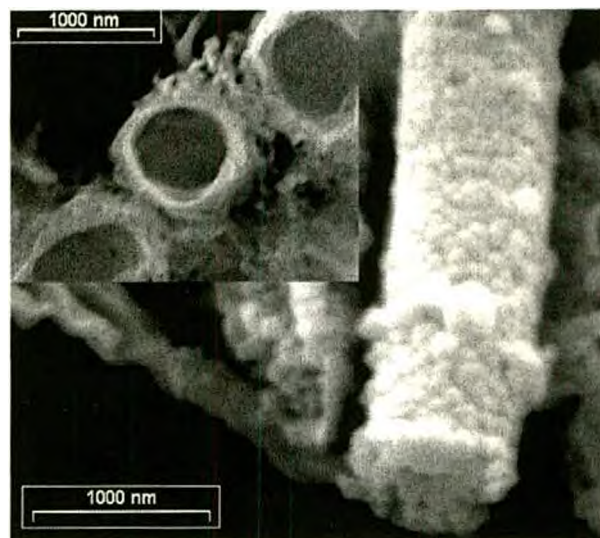


Fig. 1. SEM micrograph of a nanotube of manganite of 800 nm of external diameter. The granular texture of the wall is visible. The inset shows a front view of the tubes.

nature on the structures. For both preparation methods, the obtained 800 nm diameter tubes present a dispersion in their length between 3000 and 5000 nm. For the case of the nanotubes coming from the set B, a more dense structure is visible. This effect is more evident in the analogous hollow tubes obtained from the 200 nm pore size templates. Fig. 2 indicates some differences found between the nanotubes of sets A and B. The first one presents an irregular wall and less densification of the grains than those of set B. At the bottom of the figure we can see the main features of both structures. Set B presents crystals better defined, larger, with good contact between them and polygonal shapes as compared with those in set A. At this point, we emphasize the importance of the synthesis method on the features of the nanostructures.

In Fig. 3, we observe TEM images corresponding to 50 nm (left) and 100 nm (right) nanowires. The wall grains are on average 4–20 nm in typical

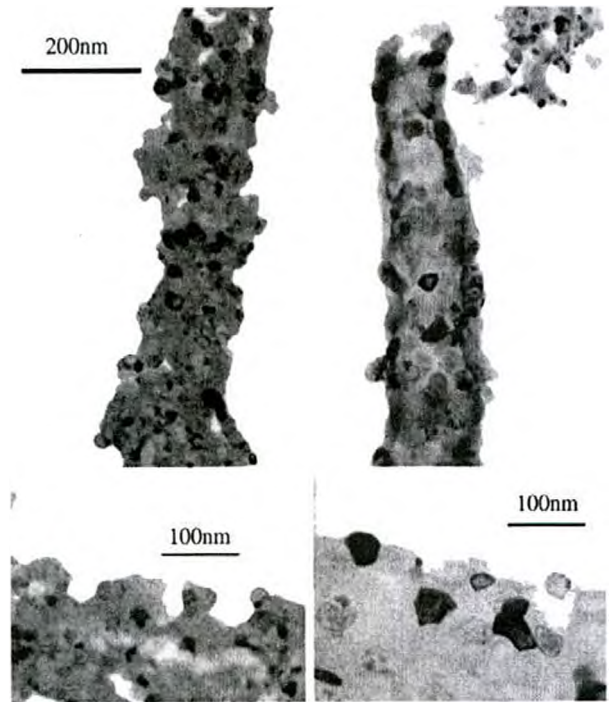


Fig. 2. TEM images of 200 nm nanotubes. On the left, a nanotube is observed of set A, and on the right, one of set B, both taken at the same scale. For comparing, see the bar up to left. In the bottom, details of the grain structure observed by dark field are shown.

size, as is confirmed also by TEM dark-field studies.

At room temperature, the system is paramagnetic showing a ferromagnetic transition at approximately $T_C=210$ K. Below this temperature, the magnetization increases notably (see Figs. 4–6) and hysteresis loops (Figs. 7 and 8) can be

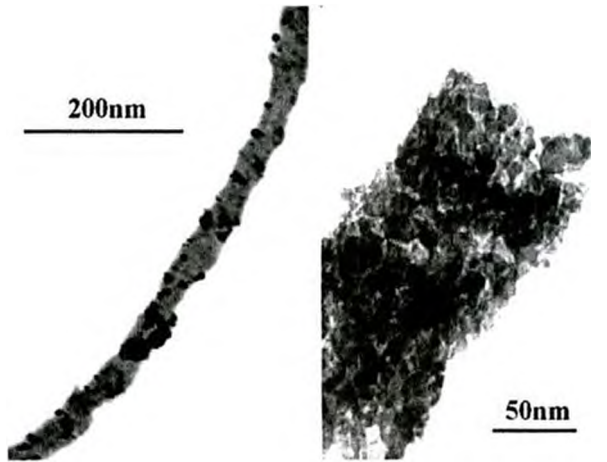


Fig. 3. Transmission electron micrographs of nanowires of manganite. On the left, nanowire of 50 nm of diameter. And on the right, extreme of one 100 nm diameter nanowire. In both cases we can see the granular structure.

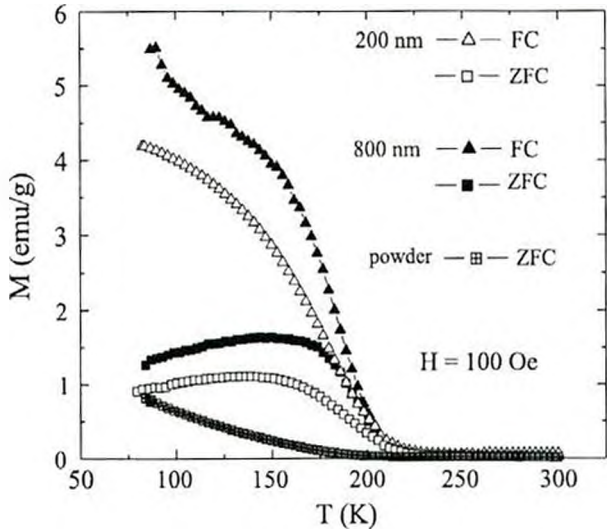


Fig. 4. Magnetization as function of temperature for set A under FC and ZFC conditions at 100 Oe. Open symbols correspond to 200 nm and dark symbols describe the behavior of the 800 nm tubes. The M of the powder of particles also was included in the plot.

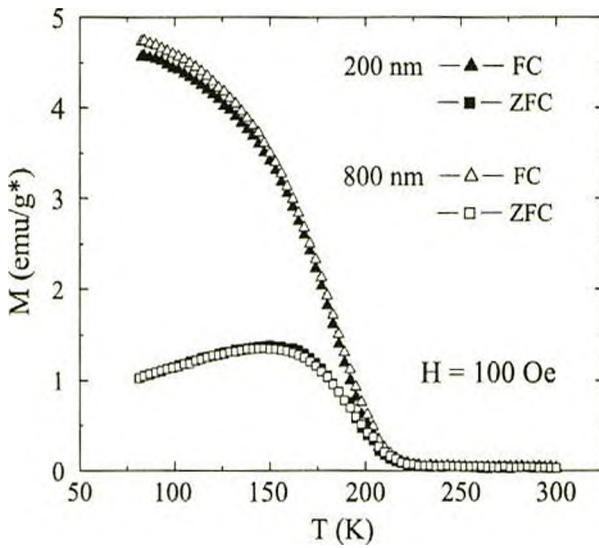


Fig. 5. Magnetization as a function of temperature under field- and zero field-cooled conditions at 100 Oe. Filled symbols correspond to 200 nm and open symbols describe the behavior of the 800 nm tubes of set B. (The mean of g^* is in the text.)

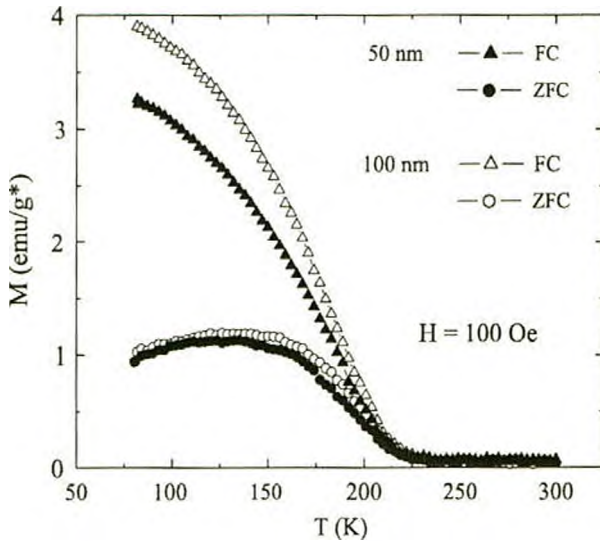


Fig. 6. Magnetization as function of temperature under FC and ZFC conditions at 100 Oe. Filled symbols correspond to 50 nm and open symbols describe the behavior of the 100 nm wires of set B. (The mean of g^* is in the text.)

observed. Also, the different magnetization values in the zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) processes, for each studied sample, are plotted in Figs. 4–6. In both experiments, ZFC and FC, the magnetizations (M) were taken by increasing the temperature and at 100 Oe of

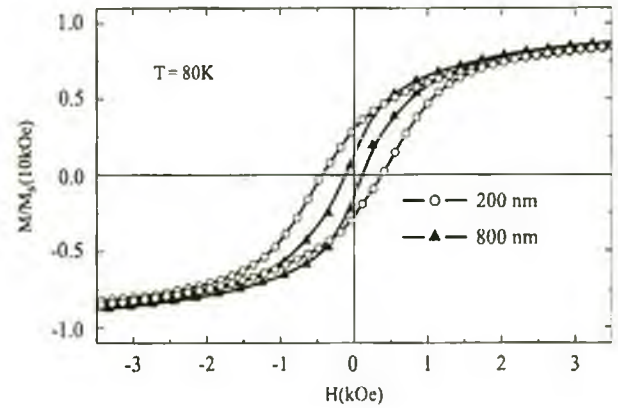


Fig. 7. Normalized magnetization at 10 kOe vs. H for 200 nm and 800 nanotubes of set A.

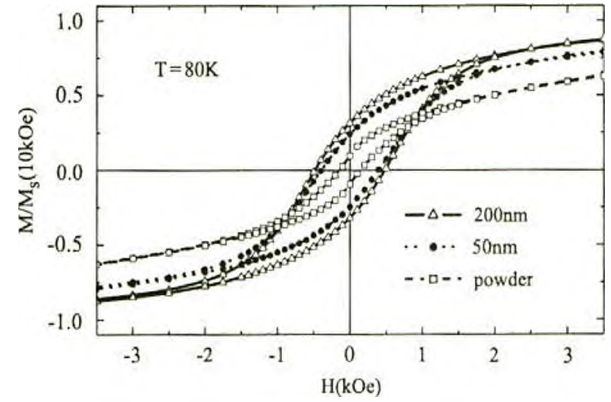


Fig. 8. Hysteresis loops of 200 nm nanotubes and 50 nm nanowires of set B, and powder of particles. All the magnetization of the loops are normalized at 10 kOe.

magnetic field. Note that Figs. 5 and 6 correspond to set B and g^* indicates that the sample mass was renormalized. It is due to the difficulty to weigh them precisely. For all samples, M vs. H is linear at 240 K due to the paramagnetic behavior. We assume that all nanostructures should have the same susceptibility value at this temperature. Taking the 800 nm sample of set A as reference, the next step is to renormalize the data of each sample to these values changing the mass. In this sense, the emu/ g^* units should be carefully taken for any rigorous comparison.

However, several differences, relative aspects and some characteristics of the nanostructures can be elucidated. In particular, in Fig. 4, the magnetization data of 200 and 800 nm nanotubes

of set A are presented. The maximum M_{ZFC} values are located at 140 K for the 200 nm sample while for the 800 nm one is at 150 K.

On the other hand, the 200 and 800 nm structures of set B shown in Fig. 5 give practically two superimposed curves, where the highest M_{ZFC} value is at 145 and 155 K, respectively. The characteristic temperatures are slightly higher in set B than those observed in set A.

Fig. 6 shows M_{ZFC} and M_{FC} for the nanowires systems. The magnitude of M is smaller than the corresponding one to the other bigger structures and the maximum M_{ZFC} is shifted to lower temperatures (130 and 135 K for 50 and 100 nm, respectively). This shift towards lower temperatures when the diameter is diminished can be associated with the decrease of the size of particles that form the solid nanostructures as we confirmed by TEM microscopy.

At 80 K, the ratio of M_{FC}/M_{ZFC} is slightly larger in the 800 nm case than the 200 nm. Although the nanowires present a similar M vs. T behavior than the nanotubes (see Figs. 5 and 6), the ratio of M_{FC}/M_{ZFC} in wires decreases with the diminution of the radii and both are less than the corresponding value of the nanotubes.

The data for all the warming magnetization curves (FC and ZFC) coincide approximately at T_C .

A detail of the hysteresis loops (between -3.5 kOe and 3.5 kOe) for the nanostructures at 80 K is shown in Figs. 7 (set A) and 8 (set B). Significant differences are found in the coercivity field of 200 and 800 nm nanotubes of set A. However, the loops of set B, 800, 200 and 100 nm samples, present practically the same values. For simplicity, in Fig. 8, we only show three representative loops, 200 nm nanotubes, 50 nm nanowires and the powder of particles as reference. As we show normalized magnetization values with respect to the saturation (at 10 kOe), clearly the capability of each system to reach the saturation is visible in Fig. 8. The magnetization in nanotubes is more easily aligned than in nanowires of 50 nm diameter and it is more difficult to orient than in the powder of particles.

In order to characterize the magnetic properties of the nanostructures obtained, we plot in Fig. 9

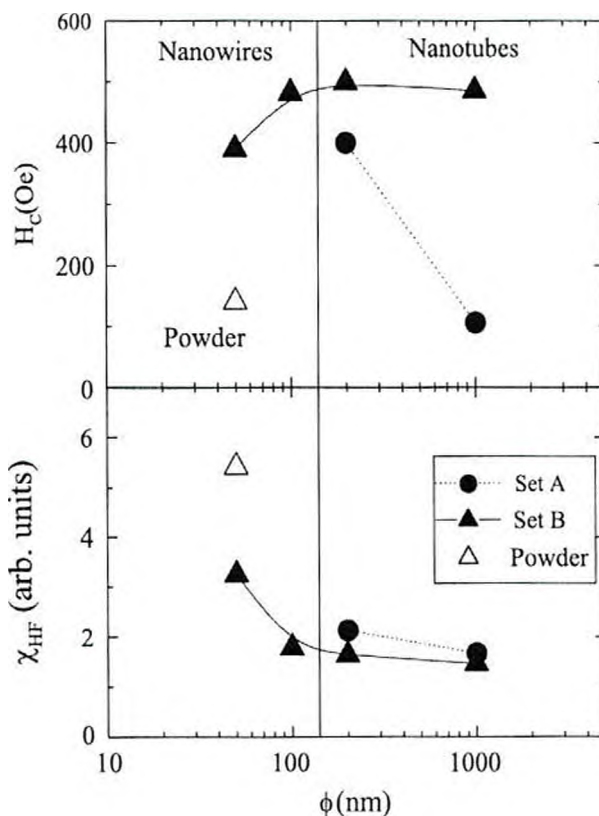


Fig. 9. Characteristic parameters extracted from the hysteresis loops. In the top panel we observe the coercivity fields and in the bottom panel data of the high magnetic field susceptibility. In both plots the data are plotted with respect to the diameter of the pore of the polycarbonate template. For powder, their typical grain size is used.

the coercivity field at 80 K, upper panel, and in the lower panel, the magnetic susceptibility (χ_{HF}) at high magnetic field (8–10 kOe) for all samples studied. We observe that H_C in set A (only nanotubes) decreases with the external diameter of the tube. However, similar structures of set B present higher values than those of set A and practically the same H_C values among those in the same set.

No significant differences of χ_{HF} are found in the hollow structures of both sets, but a systematic increase with the reduction of the nanopore size is present in the nanostructures of the set B. This parameter can quantify the difficulty to orientate the magnetic moments in the ferromagnetic nanostructures, indicating the presence of paramagnetic or antiferromagnetic phases.

4. Discussion

Obtained nanostructures of 200 nm in diameter and above are hollow (nanotubes). Nanostructures of around 100 nm and smaller than this number are formed as wires. Without a complete understanding of this fact, we believe that it should be related to the synthesis mechanism. For the nanotubes, the grains have the same size as for the unconfined powder. Due to the presence of the central hole of the tubes, the grains form in an almost unconfined way. Structures of 100 nm and smaller instead of forming a central channel can only form smaller grains, allowing in this way the synthesis to proceed (solvent volatilization).

Two different methods to fill the pores of the templates were used, the results for nanotubes of 800 and 200 nm can be compared and important differences are found. Nanotubes and powder present the same average size of particles and comparing the M vs. T and M vs. H experiments, we deduce that the nanostructuration of the grains plays an important role in the magnetic properties. The structure helps the easy orientation of the moments by the action of a magnetic field, which should be directly related with the presence of magnetic interactions between the grains. Although the magnetization of both sets of nanotubes is similar, it contrasts with the different dependence of the coercivity field values detected. The contact between the grains affects dramatically this property. This fact is evident for the

200 nm tubes (Fig. 2), where the densification of the crystals is more evident for the nanostructures corresponding to set B.

In conclusion, we reported the synthesis, structural and magnetic characterization of a complete range of nanotube and nanowires sizes prepared by two similar methods. We found a strong correlation between the structure and the magnetic behavior.

Acknowledgments

We acknowledge support from CNEA, Conicet, Fundación Antorchas and ANPCyT PICT 05266.

References

- [1] S. Iijima, *Nature* (London) 56 (1991) 354.
- [2] G.J. Strijkers, et al., *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 5141.
- [3] T. Thurn-Albrecht, et al., *Science* 290 (2000) 2126.
- [4] F.D. Morrison, et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.* 4 (2003) 114.
- [5] Y.C. Sui, R. Skomski, K.D. Sorge, D.J. Sellmyer, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1525.
- [6] L. Hueso, N. Mathur, *Nature* (London) 427 (2004) 303.
- [7] P. Levy, G. Leyva, H. Troiani, R.D. Sanchez, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 5247.
- [8] R. Skomski, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 841.
- [9] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong, *Nature* (London) 399 (1999) 560.
- [10] P. Levy, F. Parisi, M. Quintero, L. Granja, J. Curiale, J. Sacanell, G. Leyva, G. Polla, R.S. Freitas, L. Ghivelder, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 140401.

Room-temperature ferromagnetism in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ nanoparticle assembled nanotubes

J. Curiale, R. D. Sánchez,^{a),b)} and H. E. Troiani^{b)}

Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro, CNEA and UNC, 8400 Bariloche, Rio Negro, Argentina

A. G. Leyva^{c)} and P. Levy^{b)}

Centro Atómico Constituyentes - CNEA, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina

(Received 1 February 2005; accepted 7 June 2005; published online 21 July 2005)

We present magnetic and transmission electron microscopy experiments on the double-exchange compound $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, nanostructured to form tubes with 700 nm of external diameter. Microscopy reveals that their walls are formed by a compact agglomerate of grains, whose sizes are around 20 nm. The study of magnetic properties of randomly oriented nanotubes shows that the transition from the ferromagnetic to paramagnetic state is at $T_C=320$ K, close to the bulk sample value. They exhibit hysteresis in magnetic field loops. The coercive field at 90 K is around 130 Oe, and estimated single-domain size is around 20 nm. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1999842]

Nanoscience presently constitutes one of the most active fields of research. Different structures composed of single elements can nowadays be synthesized on a routine basis. Examples are carbon nanotubes,¹ metallic nanowires,² and nanotubes.³ Inorganic tubular nanostructures, i.e., formed by BN,⁴ ZrO_2 ,⁵ or vanadium oxide,⁶ are also attainable thanks to advances in chemical synthesis methods; even doped vanadium oxide⁷ tubes have been reported. Very recently, complex oxides increased the widespread use of hollow nanostructured materials with interesting properties, i.e., with ferroelectric,⁸ ferromagnetic⁹ or magnetoresistive¹⁰ characteristics.

The binary oxide $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSM) is a room-temperature ferromagnetic (FM) compound, sensitive enough to act as a sensor of magnetic field. As a distinctive fact, detection is performed through electrical measurements, i.e., it exhibits magnetoresistive properties, which can be notably magnified by nanostructuration, an increase directly related to the great number of grain-boundary barriers.

In previous papers,^{9,11} we have reported the synthesis and characterization of rare-earth manganese oxide-based nanotubes. We used the pore filling method of sacrificial plastic nanochanneled templates with a liquid precursor, followed by appropriate thermal treatments, to obtain nanoparticles assembled nanotubes (NPNT) of $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCM), a unique compound exhibiting intrinsic phase coexistence of FM and non-FM regions on a submicroscopic scale below 200 K, and a mostly homogeneous FM state below 80 K. Here, we report the synthesis and study of magnetic properties of a collection of randomly oriented NPNT of the room-temperature FM manganese oxide-based LSM compound. In contrast to LPCM, bulk LSM is an homogeneous FM, which presently attracts most attention toward the spintronics arena.

Nanostructures of LSM have been obtained following the same synthesis method⁹ previously applied to obtain

LPCM nanotubes, using a polycarbonate template with 800 nm pores, achieving complete filling by syringe-assisted infiltration. Final release of the nanotubes is obtained during the last thermal treatment, the template sacrificial step. X-ray powder diffraction data confirm the presence of single-phase LSM.¹² Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained using a CM 200 Philips microscope with an acceleration voltage of 200 keV. Figure 1(a) shows a bright-field TEM image of isolated LSM nanotubes with an actual external diameter $D \sim 700$ nm. Figure 1(b) shows a closer bright-field image, which allows one to discriminate between single grains composing the walls of the structure. At the edges, the bright contrast suggests that the wall is formed by a few grains, the wall thickness being around 50 nm. Dark-field TEM experiments reveal that walls of these nanotubes

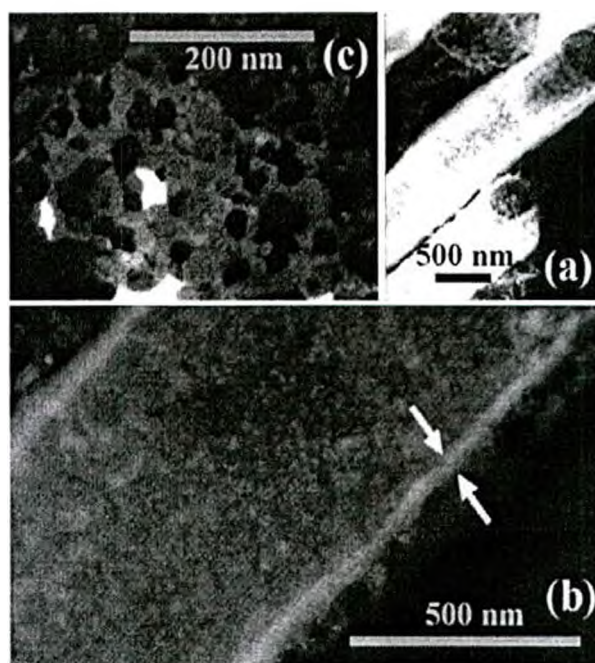


FIG. 1. TEM images of isolated LSM NPNT: (a) and (b) are bright-field images, (c) is a dark-field image.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: rodo@cab.cnea.gov.ar

^{b)}Also at: CONICET.

^{c)}Also at: ECyT, UNSAM

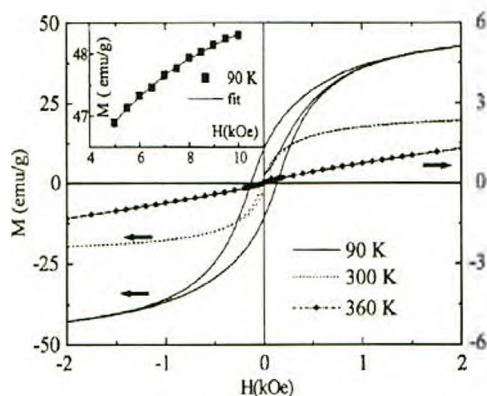


FIG. 2. M vs H hysteresis loops of randomly oriented LSM NPNT with $D \sim 700$ nm at 90, 300, and 360 K. Inset: Detail of the M vs H curve at 90 K. The experimental data are superimposed with the fit using the "approach to saturation" law.

are composed by nanograins of 20–30 nm [see Fig. 1(c)], with random crystalline orientation (this was confirmed by electron diffraction, the same situation was observed in LPCM nanotubes).⁹ Nanograins are tightly assembled during the synthesis process, to constitute a NPNT 3–4 μm long.

Magnetization data were collected in a commercial vibrating sample magnetometer with a magnetic field H up to 10 kOe, in the temperature range from 90 to 360 K. Figure 2 shows typical M versus H curves of a collection of randomly oriented NPNT of the LSM compound at selected temperatures. Below the Curie transition temperature ($T_C \sim 340$ K), defined as the inflection point of the M versus T curve, the hysteresis loops depict a clear soft FM behavior, while the curve corresponding to 360 K reflects practically typical paramagnetic characteristics with a spurious FM contribution. At $T=300$ K, M reaches 90% of its experimental saturation value (M_S) just above 1 kOe. The FM signal is drastically enhanced at 90 K, reaching $M_S \sim 50$ emu/g above 5 kOe. Note that the virgin branch lies inside the hysteresis loop. A much different behavior was found in morphologically similar NPNT of the LPCM compound, a manganite exhibiting phase coexistence: The virgin branch crosses the M versus H loop reflecting either the (frustrated) interaction among FM domains separated by non-FM regions, or the H -induced growth of the FM phase.¹¹ In comparison, LSM behaves as a standard nanostructured FM oxide. The coercive field at 90 K is around 130 Oe, which is large in comparison with the 20 Oe obtained in bulk LSM at a low temperature.¹³

The inset of Fig. 2 shows a detail of the high-field zone of the M versus H data, measured at 90 K. It is well known that the M behavior in this intermediate H region (5–10 kOe) can be described by the saturation approach:¹⁴ $M = M_S(1 - a/H - b/H^2)$. We obtained a and b parameters from the fit. Superimposed with the experimental points, we show the curve calculated with this model displaying a reasonable agreement. The b parameter can easily be understood in terms of anisotropy considerations, allowing one to estimate the cubic crystalline anisotropy constant (K_1) by the relation $b = 0.0762K_1^2/M_0^2$. Using the theoretical saturation value at 0 K, $M_0 = 3.667 \mu_B/\text{Mn}$ (≈ 91 emu/g ≈ 580 emu/cm³), the estimation of the crystalline anisotropy is $K_1 = 8 \times 10^5$ erg/cm³. This value is one order of magnitude greater than measured value for single crystals (bulk and films).¹⁵

Downloaded 20 Jun 2007 to 168.96.66.207. Redistribution subject to AIP license or copyright, see <http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp>

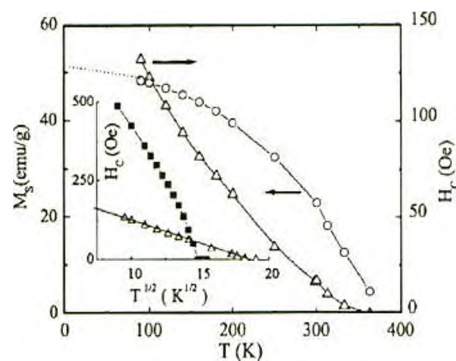


FIG. 3. M_S (M at 10 kOe) and H_c as a function of temperature, both obtained from the hysteresis loops of randomly oriented LSM-NPNT having $D \sim 700$ nm. Inset: H_c vs $T^{1/2}$ for NPNT samples of LSM (open triangles) and LPCM (closed squares).

From the T_C value, we estimated the exchange stiffness $A \approx 7 \cdot 10^{-7}$ erg/cm at 90 K. Combining the above estimated A and K_1 values, we determined the critical diameter of a single-magnetic domain (SMD) to be 50 nm. This value is in good agreement with previously reported ones for other manganites.^{16,17} Consequently, we expect the "building blocks" of 20–30 nm to constitute the SMDs.

Figure 3 shows the plot of the obtained coercive field (H_c) and M_S (M values at 10 kOe) as a function of temperature (T). They both increase as T is decreased below T_C , as thermal disorder is reduced. The inset of Fig. 3 depicts H_c data plotted as a function of $T^{1/2}$, both for LSM and for LPCM samples. The obtained H_c value at 90 K is three times smaller for LSM than for LPCM. Quite surprisingly, H_c versus $T^{1/2}$ data for LSM exhibits a linear behavior. This is the expected behavior of a system with noninteracting domains.¹⁸ However, as seen in Fig. 1, constituent nanoparticles appear tightly bound. We understand it is unlikely that these agglomerates of nanoparticles behave as a noninteracting particle system, rendering the origin of the above mentioned linearity as an open question.

Our results on NPNT are in agreement with the overall results obtained by Roy *et al.*¹⁹ on powder formed by a nanoparticle of a composition similar to LSM. For example, extrapolated $M_S(T=0) = 50$ emu/g from Fig. 3, signals, according to Ref. 19, a particle size $d = 20$ nm, in excellent agreement with TEM data shown in Fig. 1.

Figure 4 shows the plot of M versus T for two different H values, labeled as 100 Oe and 10 kOe, both in zero-field-

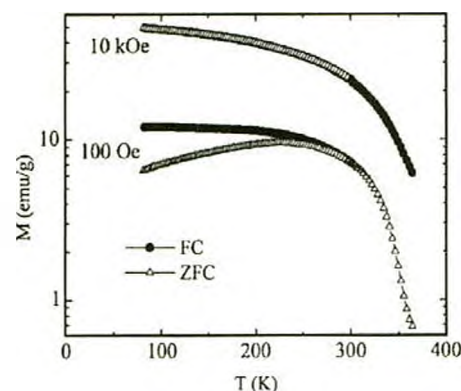


FIG. 4. M vs T data for a LSM sample, measured upon warming after ZFC (open) and FC (closed symbols) for different $H = 100$ Oe and 10 kOe.

cooled (ZFC) and field-cooled, (FC)-warming measurements. For the lower field, the split of both curves is realized at 270 K, the blocking temperature, below which, SMDs remain in a metastable frozen magnetic state when zero-field cooled. The low-temperature FC magnetization, measured at $H=100$ Oe, is more than two times the ZFC magnetization at the same temperature. For this case, the external magnetic field is not able to align the magnetizations of the SMD because it cannot compensate for the difference between the magnetic anisotropy term and the thermal energy. On the other hand, the negligible difference between FC and ZFC, at temperatures between 90 and 360 K, for the M values measured at 10 kOe is due to the fact that at these fields the system is near the saturation, and almost all SMD are aligned. For this case, the Zeeman energy is greater than the anisotropy energy.

Summarizing, we presented a magnetic study of randomly oriented 700 nm diameter NPNTs of the LSM perovskite. These nanostructures, as in the case of bulk samples, are FM at room temperature, and exhibit homogeneous features. However, the observed hysteresis—when cycling the magnetic field—signals a drastic effect introduced by nanostructuration, i.e., an increased coercitive field and an increased field for magnetic saturation. Besides, these LSM nanotubes were synthesized using the same synthesis method previously applied for obtaining LPCM. This fact strongly suggests that a great number of different perovskite nanotubes could be synthesized by the pore filling method, with slight modifications. Inorganic NPNTs—a unique way to build materials at the nanoscale—are thus envisaged for use in designing new applications in emerging spintronics.

The authors acknowledge support from CNEA, CONICET PEI: 6028/01, 6256/01, Fundación Antorchas and ANPCyT PICT 03-13517.

¹S. Iijima, *Nature* (London) **354**, 56 (1991).

²G. J. Strijkers, J. H. J. Dalderop, M. A. A. Brocksteeg, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge, *J. Appl. Phys.* **86**, 5141 (1999); T. Thurn-Albrecht,

J. Schotter, G. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell, *Science* **290**, 2126 (2000).

³M. Lahav, T. Schayek, A. Vaskevich, and I. Rubinstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 5576 (2003).

⁴W. Mickelson, S. Aloni, W.-Q. Han, J. Cumings, and A. Zettl, *Science* **300**, 467 (2003).

⁵G. L. Messing, S.-C. Zhang, and G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2707 (1993).

⁶M. E. Spahr, P. Stoschitzki Bitterli, R. Nesper, O. Haas, and P. Novák, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2393 (1999).

⁷L. Krusin-Elbaum, D. M. Newns, H. Zeng, V. Derycke, J. Z. Sun, and R. Sandstrom, *Nature* (London) **431**, 672 (2004).

⁸F. D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendroff, N. D. Zakharov, E. D. Mishina, K. A. Vorotilov, A. S. Sigov, S. Nakabayashi, M. Alexe, R. Ramesh, and J. F. Scott, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **4**, 114 (2003); F. D. Morrison, L. Ramsay, and J. F. Scott, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L527 (2003).

⁹P. Levy, A. G. Leyva, H. Troiani, and R. D. Sánchez, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5247 (2003); A. G. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, V. Lorenzo, P. Levy, C. Albonetti, M. Cavallini, F. Biscarini, H. E. Troiani, J. Curiale, and R. D. Sánchez, *J. Solid State Chem.* **177**, 3949 (2004).

¹⁰X. Ma, H. Zhang, J. Xu, J. Niu, Q. Yang, J. Sha, and D. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 579 (2002); D. Zhu, H. Zhu, and Y. H. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L519 (2003).

¹¹J. Curiale, R. D. Sánchez, H. E. Troiani, H. Pastoriza, P. Levy, and A. G. Leyva, *Physica B* **354**, 98 (2004).

¹²A. G. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, P. Levy, J. Curiale, H. Troiani, and R. D. Sánchez, *Physica B* **354**, 158 (2004).

¹³J. G. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M. R. Beasley, and T. H. Geballe, *Phys. Rev. B* **53**, 14434 (1996).

¹⁴A. Herpin, *Theorie du Magnétisme* (Presses Universitaires de France, Paris, 1968); B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1972).

¹⁵K. Steenbeck, T. Habisreuther, C. Dubourdieu, edited by B. Cullity, and J. P. Sénateur, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3361 (2002).

¹⁶R. D. Sánchez, D. Caeiro, M. Ostlund, M. Servin, C. Vázquez-Vázquez, M. T. Causa, M. A. López-Quintela, J. Rivas, and S. Osieroff, *Mater. Sci. Forum* **235**, 831 (1997).

¹⁷L. L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martínez, and X. Obradors, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 1883 (1998).

¹⁸E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **240**, 599 (1948) [reprinted in *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3475 (1991)].

¹⁹S. Roy, I. Dubenko, D. D. Edorh, and N. Ali, *J. Appl. Phys.* **96**, 1202 (2004).

Nanoparticles of $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33, 0.20$) assembled into hollow nanostructures for solid oxide fuel cells

A.G.Leyva^{1*a}, J.Curiale^{2d}, H.Troiani^{2#e}, M.Rosenbusch^{1#b}, P.Levy^{1#c} and R.D.Sánchez^{2#f}

¹Comisión Nacional de Energía Atómica, CAC, Av.Gral.Paz 1499 (1650) Bs.As., Argentina

²Comisión Nacional de Energía Atómica, CAB, Av.Bustillo 9500, S.C.de Bariloche, Argentina

* also at ECyT – UNSAM # also at CONICET

^aleyva@cnea.gov.ar, ^brosenbus@cnea.gov.ar, ^clevy@cnea.gov.ar, ^dcuriale@cab.cnea.gov.ar,
^etroiani@cab.cnea.gov.ar, ^frodo@cab.cnea.gov.ar

Keywords: nanostructures, manganites, SOFC, cathodes

Abstract. We synthesized several manganese oxide based compounds as nanoparticles assembled into hollow nanostructures by wetting porous plastic templates. A two stage thermal process was performed to obtain $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, the typical nanoparticle diameter being around 20 nm. Self standing tubes can be obtained with different selectable external diameter ranging from 100 up to 800 nm. These compounds are envisaged for their use as cathodes in solid oxide fuel cells working at the intermediate temperature range due to their unique catalytic features. We characterize the microstructure of the obtained material, and show the feasibility to deposit them on top of yttria stabilized zirconia substrates. Strategies to further increase the specific area of the cathode are briefly discussed.

Introduction

Several Mn based oxides with perovskite structure have been recently explored for their use as cathode material in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) operating at intermediate temperatures, i.e. around 600 to 800 °C. Among them, the family of compounds $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) received particular attention [1] due to unique properties they exhibit, i.e. high electrocatalytic activity for oxygen reduction. As increased porosity in the cathode increases gas transport to the reaction sites in the electrolyte, detailed microstructure studies on these compounds are being carried out extensively [2,3]. Features of the cathode - electrolyte interface are another related issue of deep interest. In this work, we study the microstructure of LSMO nanoparticle assembled nanostructures (NAN). We particularly focus on hollow nanostructures, which are thought as a way to increase exposed area of the cathode material, with the aim of obtaining high efficiency rates for the electrochemical reaction. We further demonstrate the feasibility to obtain them on top of yttria - stabilized - zirconia (YSZ) substrates.

Experimental and Results

Obtaining nanostructures of complex oxides is a challenge [4,5]. We have recently reported a synthesis method for obtaining hollow and solid cylindrical nanometric structures of several manganese based complex oxides by wetting sacrificial plastic porous substrates with a liquid precursor [6]. Commercial membranes with pore sizes in the range from 1000 down to 50 nm were explored, and filled with 0.5, 1.0 and 1.5 M precursor solution. Subsequently, plastic templates are treated under microwave radiation for some few minutes. The reaction for obtaining LSMO based NAN proceeds through a mix of double oxides (Fig.1), a similar situation as that observed for template assisted synthesis of NAN of a LaPrCaMnO based compound [7].

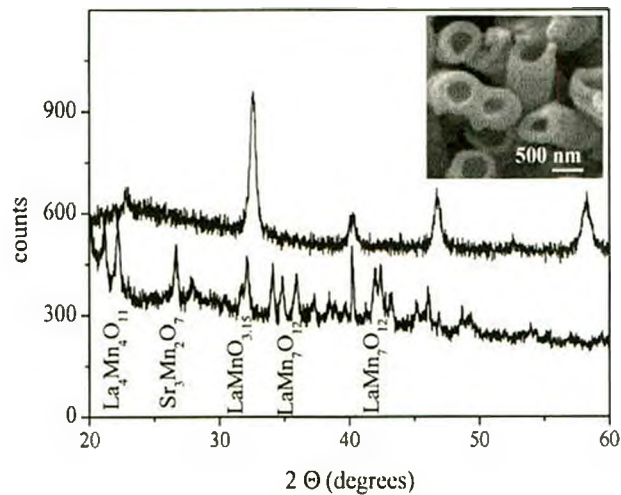


Figure 1: X-Ray diffraction patterns for LSMO nanostructures obtained using a template of 800 nm pore size: after the microwave treatment (bottom) and after the final thermal treatment (top). Inset: Scanning Electron Microscopy micrograph of hollow LSMO NANs.

The composite material is further thermally treated in a conventional oven at 1073 K, burning the plastic template and releasing NAN with perovskite structure, whose crystalline parameters ($a = 0.545\text{ nm}$, $b = 0.773\text{ nm}$, $c = 0.552\text{ nm}$) were refined in the spatial group $Pnma$ using the Fullprof code. Single phase complex magnetic oxide nanostructures are obtained after this step. Hollow structures with crystallites around 20 nm are obtained for pore sizes above 100 nm (see Inset Fig.1). Figure 2 shows a Transmission Electron Microscopy micrograph of two isolated NAN for the $x = 0.33$ LSMO compound, obtained using a template with pore size 100 nm. Details of its microstructure are readily apparent. Typical grain size is around 20 nm. Obtained LSMO NANs have around 4 to 6 micrometers length. Both the size and the unique spatial arrangement of nanoparticles contribute to increase the exposed area of LSMO. The wall is an open structure full of channels which connect different nanograins among them and with the exterior. The surface to volume ratio of the pores strongly influences the reaction conditions [7] and the overall morphology. Grain size analysis for samples synthesized from polycarbonate templates with two different pore sizes are shown in Fig. 3. Obtained average grain sizes are $19 \pm 5\text{ nm}$ for 100 nm template pores, and $24 \pm 5\text{ nm}$ for 800 nm template pores.

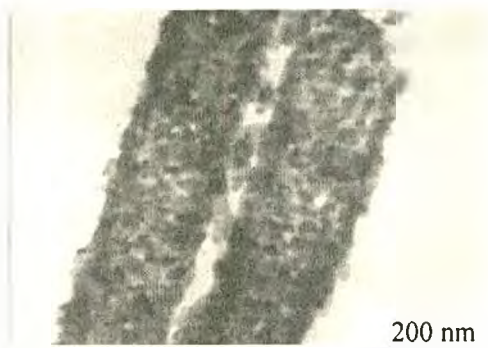


Figure 2: Transmission electron microscopy micrograph of two $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ hollow nanostructures formed by assembled nanoparticles, obtained using a template with pore size 100 nm.

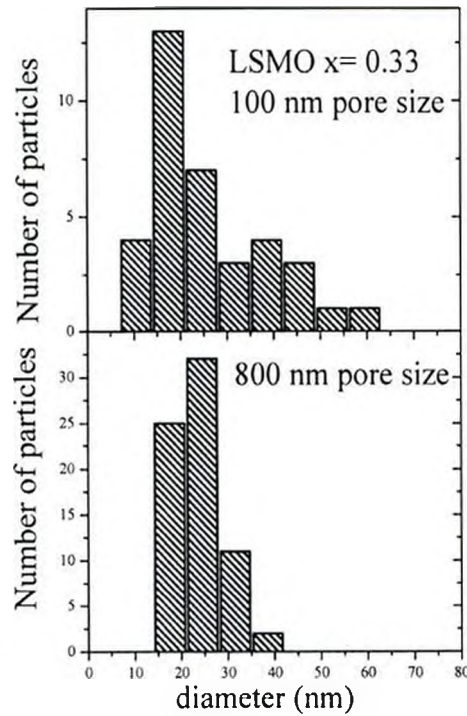


Figure 3: Statistical grain size analysis for template pore sizes 100 and 800 nm for the $x=0.33$ LSMO compound.

For the purpose of using LSMO compounds as cathodes in SOFC, the material must be in close contact with the electrolyte, typically YSZ substrates. The synthesis of LSMO self standing NAN on top of YSZ ceramic surfaces was possible using the template assisted method. After the microwave thermal stage, membranes are deposited on top of the chloroform wetted ceramic surface. The roughness of the YSZ substrate was previously enhanced through an abrasive process, in order to increase the adhesion of the cathodic material. Figure 4a shows a Scanning Electron Microscopy micrograph of a collection of ordered free standing NANs for the LSMO ($x=0.2$) compound. Figure 4b is a micrograph of NANs of this compound as obtained on top of a YSZ ceramic substrate. Template polycarbonate pore size used was 800 nm in both cases. The final product obtained is a collection of tubes standing on the ceramic, the density of NANs depending on the porous density of the plastic template. The structures are brittle, but are firmly attach to the substrate. The length of the tubes is always smaller than the thickness of the plastic template (typically 10 microns) due to the sintering shrinkage.

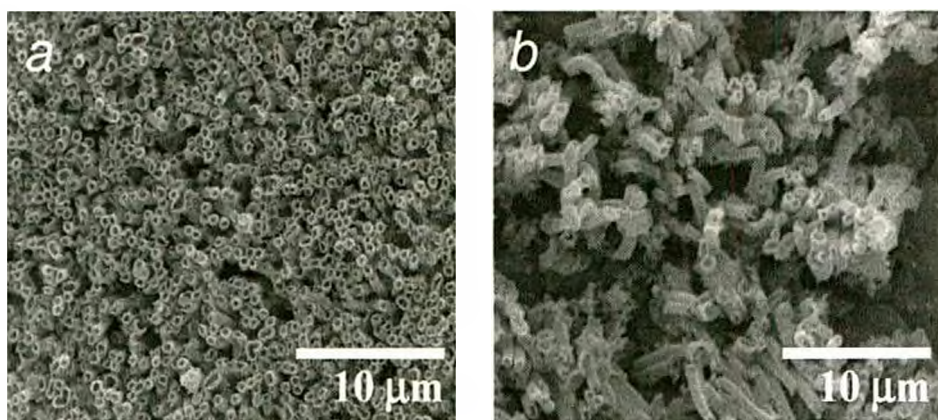


Figure 4: Scanning Electron Microscopy micrograph of hollow Nanoparticle Assembled Nanostructures for the LSMO ($x = 0.2$) compound: a) as free standing material, b) as obtained on top of the YSZ ceramic surface.

The cationic distribution was studied using Energy Dispersive Spectroscopy analysis on an YSZ ceramic substrate partially covered with LSMO NANs, as shown in Figure 5. The main components of the LSMO compound (Fig. 5b, 5c) could be observed in the upper right corner of the image, corresponding to the YSZ substrate surface covered with NANs (Fig. 5a). As expected, Zr mapping, corresponding to the major component of the YSZ substrate, showed minor concentration on the same portion of the sample (Fig. 5d).

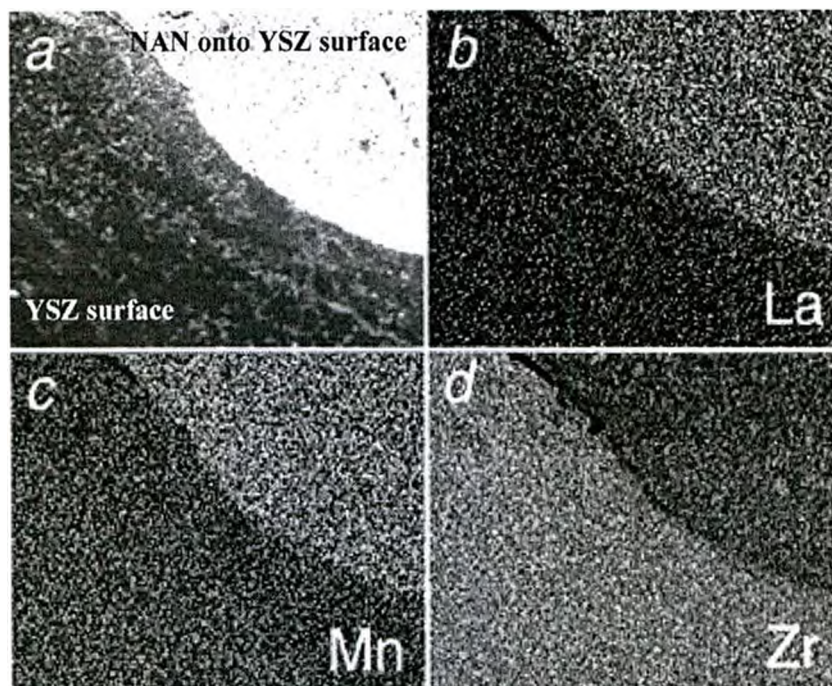


Figure 5: a) Scanning Electron Microscopy micrograph of the covered and uncovered YSZ ceramic surface; analysis using Energy Dispersive Spectroscopy; b) La mapping; c) Mn mapping, and d) Zr mapping.

Strategies to further increase the specific area of the cathode include both quantitative and qualitative changes. Several plastic membranes could be attached on top of the ceramic surface if thicker cathode is envisaged. Figure 6 shows the final product obtained when three plastic templates were lightly pressed together before the final thermal treatment. As seen, close contact among layers can be obtained. Besides, the same procedure could be used to deposit thicker cathodes on a YSZ surface.

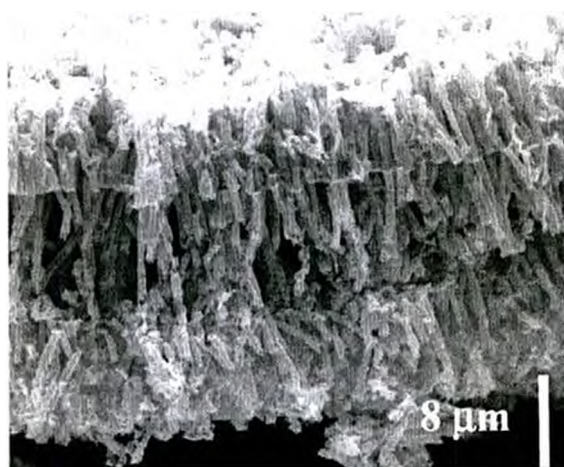


Figure 6: Three layers of LSMO NANs stacked to form a thicker layer (see text).

Qualitative changes could also be introduced on already formed NANs. Recently developed methods based on ulterior ion impregnation of LSMO with rare earth based nitric salt solutions [8] could take benefit of discussed NANs geometry. Besides, further work should focus on the stability

of the nanostructures and of their constituent nanoparticles after long time exposure to thermal processes at the temperature range of interest for their use as SOFC cathodes [3]. Our preliminary results suggest that above a threshold temperature the grain size of the nanoparticles starts to grow, even for a short process. However, the hollow structure could be conserved up to some extent.

Summary

Enhancement of the specific area of the LSMO electrode could improve the behavior of this material as cathode in SOFC. We characterized the microstructure of hollow LSMO nanoparticle assembled nanostructures, and show the feasibility to deposit them on top of yttria stabilized zirconia substrates.

Acknowledgements

We acknowledge financial support from ANPCyT PICT 03-13517, UNESCO IBSP 03-AR-3, and connectivity through the network “MaN”. We thank Diego Lamas for providing us with YSZ substrates.

References

- [1] S.P.Jiang: Journal of Power Sources 124 (2003), p. 390
- [2] S.P.Jiang: Solid State Ionics 146 (2002), p. 1
- [3] Yi-Cheng Liou: Materials Science and Engineering B 108 (2004), p. 278
- [4] L.Hueso and N. Mathur: Nature 427 (2004), p. 301
- [5] L.Krusin – Elbaum et al.: Nature 43 (2004), p. 672
- [6] P. Levy, A. G. Leyva, H. E. Troiani and R. D. Sánchez: Appl. Phys. Lett. 83 (2003), p. 5247; J. Curiale, R.Sánchez, H.Troiani, G. Leyva and P. Levy: Appl. Phys. Lett. 87 (2005), p. 043113
- [7] A.G. Leyva, P.Stoliar, M.Rosenbusch, P. Levy, J.Curiale, H.Troiani and R.D.Sanchez: Physica B 354 (2004), p. 158
- [8] S. P. Jiang, Y. J. Leng, S. H. Chan, and K. A. Khor, Electrochem. Solid-State Lett. 6 (2003), p. A67

High-Performance Solid-Oxide Fuel Cell Cathodes Based on Cobaltite Nanotubes

Martín G. Bellino,[†] Joaquín G. Sacanell,^{†,‡} Diego G. Lamas,^{*,†} Ana G. Leyva,[‡] and Noemí E. Walsøe de Reca[†]*Centro de Investigaciones en Sólidos (CINSO), CITEFA-CONICET, J.B. de La Salle 4397 (1603), Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina, and Departamento de Física, CAC, CNEA, Av. Gral. Paz 1499 (1650), San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina*

Received November 20, 2006; E-mail: dlamas@citefa.gov.ar

Fuel cells are one of the most promising devices for environmentally clean power generation by converting chemical energy directly into electrical energy.¹ Among them, solid-oxide fuel cells (SOFCs) have the advantage of allowing the use of different fuels such as hydrogen or hydrocarbons. Significant effort has been devoted to lower the operation temperature of these devices giving rise to the intermediate temperature SOFCs (IT-SOFCs) which operate at 500–700 °C, avoiding degradation problems due to thermal cycling or diffusion at interfaces and reducing the cost of the interconnection materials.^{1,2}

Nanostructured materials have recently attracted great interest due to their novel properties.^{3–5} They have already been used in power generation and storage devices, such as lithium-ion batteries, low-temperature fuel cells, etc.⁵ These materials are not employed in conventional SOFCs since grain growth is expected to occur at the typical operation temperatures of these devices. However, their use in IT-SOFCs deserves to be evaluated since grain growth can be minimized at this operation temperature range. In this work, we present a new type of highly porous nanostructured cathodes which exhibit very low polarization resistance, prepared from $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ nanotubes following a very simple procedure.

Tubular structures formed by assembled manganite nanoparticles have been successfully synthesized by Levy et al.⁶ and Leyva et al.⁷ These structures are likely to have a very high specific area and have recently been suggested as cathodes for SOFCs.⁸ However, manganites are not good candidates for IT-SOFC because they are poor ionic conductors in this temperature range.^{9–11} In this sense, it is better to choose cobaltites for this type of SOFCs. We have chosen the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ compound since it is nowadays one of the most used cathodes in IT-SOFCs due to its significant mixed ionic-electronic conductivity in this temperature range.⁹

We synthesized $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSCO) nanotubes by using the pore wetting technique to obtain tubular structures. Commercial polycarbonate membranes with pore size of 800 nm were used as template and filled with a nitrate precursor solution. The membranes were further treated under microwave radiation for a few minutes and then calcined at 750–900 °C for 10 min, obtaining the perovskite desired structure, as confirmed by X-ray diffraction. Nanotubes calcined at 800 °C exhibited a crystallite size of about 20 nm and BET specific surface area of 43 m²/g, showing that nanotubes are formed by disagglomerated crystallites. This high specific surface area is expected to be very useful to prepare a high-performance cathode. A detailed study on the synthesis process is currently in progress. Preliminary results showed that the perovskite structure can be obtained at temperatures as low as 750 °C, but the resulting tubes have comparatively worse mechanical properties.

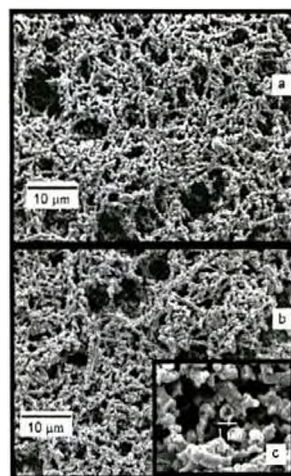
[†] CONICET-CITEFA.[‡] CNEA.

Figure 1. SEM micrographs of LSCO cathodes painted with a LSCO/IV mass ratio of 1:2 and treated for 3 min at 1200 °C (FF1200) (a) and for 1 min at 1100 °C (FF1100) (b and c). In panel c, it can be observed that the hollow structure is retained in the case of the FF1100 treatment.

These properties can be enhanced by increasing the calcination temperature, but it is limited to around 900 °C in order to retain the nanotube structure.

We painted CeO_2 -10 mol% of Sm_2O_3 (SDC) electrolytes with an ink made with LSCO nanotubes calcined at 800 °C and a commercial ink vehicle (IV). Typical processes to attach the electrodes to the electrolyte involve temperatures around or higher than 1000 °C and times of about 1 or 2 h, with slow heating and cooling rates. In our case, this option is not adequate for the preparation of a nanostructured cathode. Then, we developed an original method to attach the cathodes by heating the sample at 1000–1200 °C with fast heating and cooling rates (around 200 °C/min) and dwell times of 1–10 min. In addition, this method allowed us to obtain a cathode in a time of several minutes. This process derives from a nonconventional method for ceramic sintering known as “fast-firing”.^{12,13}

Figure 1 displays SEM micrographs of LSCO cathodes painted with a LSCO/IV mass ratio of 1:2 and treated for 3 min at 1200 °C (FF1200) (a) and for 1 min at 1100 °C (FF1100) (b). It can be noted that both cathodes are highly porous at the meso- and nanoscales, the former being due to the ink vehicle and the latter undoubtedly a result of the original nanostructured tubular shape. In Figure 1c, it can be observed that the hollow structure was retained in the cathode treated at 1100 °C. After the thermal treatment, the grain size of the nanotubes increased to 150–200 nm. The typical thickness of the films was about 10 μm.

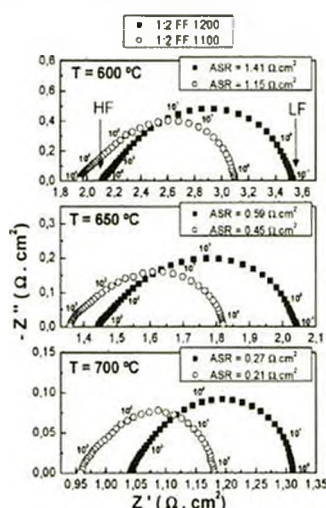


Figure 2. Nyquist plots, measured on symmetrical LSCO/SDC/LSCO cells, of cathodes painted with a LSCO/IV mass ratio of 1:2 and treated for 3 min at 1200 °C (1:2 FF1200) (■) and 1 min at 1100 °C (1:2 FF1100) (○).

Impedance spectroscopy measurements were performed on symmetrical LSCO/SDC/LSCO cells for 600, 650, and 700 °C in air atmosphere. Figure 2 shows the evolution of the Nyquist plots with temperature for the cathodes previously shown in Figure 1. The high-frequency intercept of the electrode impedance on the real axis is the total resistance of the electrolyte. The impedance arcs observed in Figure 2 are the sum of the charge-transfer impedances plus a chemical impedance associated with non-charge-transfer processes.¹⁰ The difference between the low-frequency (LF) and the high-frequency (HF) intercepts on the real axis is the area-specific resistance (ASR).

The lower ASR of the 1:2 FF1100 sample compared to the 1:2 FF1200 one is mainly due to a reduction of the low-frequency arc, which is associated with non-charge-transfer processes, such as oxygen surface exchange, solid-state diffusion, and gas-phase diffusion.¹⁰ The high specific surface area and porosity at the meso- and nanoscales of the LSCO nanotube cathode promotes these processes since this architecture facilitates gas distribution in the electrode and increases the number of reaction points. This is probably the main reason for their high performance. The values of ASR found in this work are substantially lower than those reported in the literature for many cobaltite-based cathodes,^{9,10,14–18} reaching 0.21 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ at 700 °C for the 1:2 FF1100 sample.

We also evaluated cathodes treated for 10 min at 1000 °C. They exhibited a high porosity, but larger values of ASR were found (0.33 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ at 700 °C). This may be due to a poor contact between the nanotubes. A significant improvement in the contact could be obtained by mixing the nanotubes with a LSCO nanopowder or by preparing LSCO nanotube/SDC nanopowder composite cathodes.

The influence of the LSCO/IV ratio was also examined. The optimum LSCO/IV ratio was 1:2 (Figure 2), while cathodes prepared with lower or higher concentrations of LSCO nanotubes showed lower performance. For example, the ASR at 700 °C was 0.31 and 0.57 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ for 1:1.5 FF1100 and 1:3 FF1200 samples, respectively. It is worthy to note that substantially good electrical properties were obtained even for cathodes prepared with a low concentration of LSCO nanotubes in the precursor ink.

The long-term stability of the hollow nanostructure requires further study since a short fast-firing treatment was used to attach the cathode to the electrolyte. However, a good behavior is to be expected since the typical operation temperatures of these cathodes

are much lower than the dwell temperature of the fast-firing treatment. In this work, the stability of these materials was proved only during a few hours. Long-term tests will be conducted to address this matter, taking into account its great importance in technological applications.

We also tested LSCO nanotube/Ag composite cathodes, which have the advantage of lowering the temperature required to attach the cathode to the electrolyte. Preliminary results showed that a very good performance can be obtained, exhibiting at 700 °C a similar ASR than the 1:3 FF1200 sample (0.57 $\Omega\cdot\text{cm}^2$), but larger for lower temperatures, indicating a higher activation energy. Further study of this type of cathodes is needed in order to optimize their performance.

In summary, we have synthesized cobaltite nanotubes and used them to build a new architecture for IT-SOFCs cathodes with very low polarization resistance. We have developed a very fast and simple method to attach them to the electrolyte which allows the retention of its original nanostructure. The ASR of these novel cathodes is much lower than that reported in the literature for materials exhibiting conventional microstructures, reaching satisfactory values for technological applications. However, further investigation is required in order to evaluate their long-term stability. The present work opens a path for a new generation of nanostructured electrodes. Nanotubes of other mixing conducting materials with better intrinsic properties, such as the recently discovered $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$,¹⁹ may exhibit an additional improvement of the cathode performance. Finally, it is worth mentioning that this new architecture, which increases the number of reaction sites, deserves to be investigated for anode materials since a similar enhanced performance could be obtained.

Acknowledgment. Work was supported by ANPCyT (PICT Nos. 14268 and 13517) and CONICET (PIP No. 6559). The authors also thank P. Levy, M. Rosenbusch, and R. Kempf.

Supporting Information Available: Experimental procedure and more details on material characterizations. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Steele, B. C. H.; Heinzel, A. *Nature* **2001**, *414*, 345.
- (2) Brandon, N. P.; Skinner, S.; Steele, B. C. H. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 183.
- (3) Valiev, R. *Nature* **2002**, *419*, 887.
- (4) Levy, E. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1879.
- (5) Aricò, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M.; Van Schalkwijk, W. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366.
- (6) Levy, P.; Leyva, A. G.; Troiani, H. E.; Sánchez, R. D. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5247.
- (7) Leyva, A. G.; Stoliar, P.; Rosenbusch, M.; Lorenzo, V.; Levy, P.; Albonetti, C.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; Troiani, H. E.; Curiale, J.; Sánchez, R. D. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3949.
- (8) Hueso, L.; Mathur, N. *Nature* **2004**, *427*, 301.
- (9) Skinner, S. J. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 113.
- (10) Adler, S. B. *Solid State Ionics* **1998**, *111*, 125.
- (11) Tai, L.-W.; Nasrallah, M. M.; Anderson, H. U.; Sparlin, D. M.; Sehlin, S. R. *Solid State Ionics* **1995**, *76*, 259.
- (12) Bellino, M. G.; Lamas, D. G.; Walsøe de Reca, N. E. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 107.
- (13) Bellino, M. G.; Lamas, D. G.; Walsøe de Reca, N. E. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3005.
- (14) Grunbaum, N.; Dessemond, L.; Fouletier, J.; Prado, F.; Caneiro, A. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 907.
- (15) Wang, Y.; Nie, H.; Wang, S.; Wen, T.-L.; Guth, U.; Valshook, V. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1174.
- (16) Liu, Y.; Compson, C.; Liu, M. *Fuel Cells Bull.* **2004**, *10*, 12.
- (17) Hibino, T.; Hashimoto, A.; Inoue, T.; Tokuno, J.-I.; Yoshida, S.-I.; Sano, M. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2888.
- (18) Lv, H.; Wu, Y.; Huang, B.; Zhao, B.; Hu, K. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 901.
- (19) Shao, Z.; Halle, S. H. *Nature* **2004**, *431*, 170.

JA068115B

Magnetism of manganite nanotubes constituted by assembled nanoparticles

J. Curiale, R. D. Sánchez,^{*,†} H. E. Troiani,[‡] C. A. Ramos, and H. Pastoriza[†]

Centro Atómico Bariloche (CNYN), Comisión Nacional de Energía Atómica and Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 8400 San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina

A. G. Leyva[‡] and P. Levy[†]

Centro Atómico Constituyentes (CNYN), Comisión Nacional de Energía Atómica, B1650KNA Buenos Aires, Argentina

(Received 7 July 2006; revised manuscript received 18 January 2007; published 11 June 2007)

We present a study on the magnetic properties of manganite ultrafine grains assembled in nanotubes of 800 nm of external diameter and 6–8 μm length. The study includes two homogeneous ferromagnetic compounds, $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, and one exhibiting ferromagnetic and charge-ordered phase coexistence, $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$. From magnetic measurements, we conclude that the grains behave as single magnetic domains. Observations of dipolar interactions between magnetic grains are evidenced by isothermal remanent magnetization and direct current demagnetization experiments. These experiments suggest that the grain magnetic moments should be arranged in a fanning configuration at $H=0$. Also, a uniaxial shape anisotropy was observed on previously aligned ferromagnetic nanotubes by ferromagnetic-resonance experiments. In $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$, we observe distinctive features related to its inhomogeneous character as compared with the ferromagnetic homogeneous nanotubes.

DOI: 10.1103/PhysRevB.75.224410

PACS number(s): 75.75.+a, 75.47.Lx, 75.50.Tt, 76.30.-v

I. INTRODUCTION

The colossal magnetoresistance (CMR) introduced ten years ago with the perovskite manganites $R_{1-x}B_x\text{MnO}_3$, where R is a rare earth and B some alkali earth, has been extensively studied due to their unusual magnetic and electronic properties. The average ionic radius of the crystallographic A perovskite site, which is occupied by R and B ions, is an important parameter to determine the Mn-O-Mn angles and consequently its value affects the magnetism and transport properties. For large ionic radii A and doping values around $x=0.33$, the perovskite is metallic and it presents a ferromagnetic character. Two well-studied archetypes are $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. In certain mixed-valence manganites, with different doping (x) and/or R ions, the appearance of phase separation (PS) has been invoked to explain the CMR. The PS is a spontaneous intrinsic coexistence of regions exhibiting differentiated long-range order.¹ In the past years, experimental evidences and new techniques have allowed a direct observation of the phase-separation phenomenon, by tunneling and electron microscopies.^{2–4} In particular, for small ionic radius of A ions, one representative manganite with coexistence between ferromagnetic metallic (FM) and charge-ordered (CO) phases is $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$.

An additional extrinsic magnetoresistance at low magnetic fields was observed in granular materials. This effect is considerably enhanced by the reduction of the grain size,⁵ which has generated a great interest as good candidates for potential applications.⁶ This extrinsic magnetoresistance has been intensively investigated.^{5,7} On the other hand, in manganites where their bulk presents phase separation, the molar fraction ratio between the FM and antiferromagnetic with CO phases can be tuned by controlling the grain size.⁸

At the nanoscale, wires and tubes are being intensively studied due to their particular properties and emerging appli-

cations. The recent advances in chemical synthesis methods allow the preparation of inorganic tubular and wire structures of, for example, vanadium oxide,⁹ and LaNiO_3 .¹⁰ On the other hand, this wide spread of nanostructured materials can present diverse properties as ferroelectricity,¹¹ spin polarized transport,¹² ferromagnetism,^{13–16} or magnetoresistivity.^{17–19} Complex-oxide-based nanotubes could be used for future nanoelectronic components,^{20–23} transducers, or sensors.^{24,25}

In previous works,^{12,13} we have reported the synthesis and morphological and structural study of nanowires and nanotubes (NTs) of perovskite rare-earth manganese oxide. In this paper, we focus on three systems: $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO), and $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO) reporting their morphology and magnetic response. The LCMO and LSMO in bulk develop homogeneous ferromagnetic properties below 273 and 360 K, respectively,²⁶ while LPCMO in bulk becomes CO at 220 K and FM at approximately 200 K. In the 210–75 K temperature range, it displays a PS regime, i.e., an intrinsic coexistence of FM and CO regions, and below 75 K, the ferromagnetism is dominant.^{27,28} All the studied NTs present 800 nm external diameter and their walls are constituted by assembled nanoparticles (NPs). The aim of the present work is to study the effect on the magnetic properties exerted by the nanotube geometry and the NP that form the tube walls. We also report distinctive features observed in the LPCMO system related to its phase coexistence.

II. EXPERIMENT

We prepared nitric solutions of the desired cation ratio by dissolution in pure water. The analytical reagents used, depending on the manganite compound, were $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectively. We used the pore-filling method and the strategy consisted in the combination of a

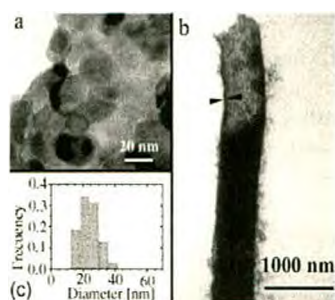


FIG. 1. (Color online) $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO). (a) Detail of the wall taken with the transmission electron microscope. (b) Isolated manganite nanotube with 700 nm of external diameter and a wall 45 nm wide. (c) Corresponding normalized histogram of the particle size distribution.

liquid precursor with a plastic template with nanochannels of approximately 800 nm diameter. Commercial porous polycarbonate films were filled with the solution in an adequate syringe filtration system. The reaction to obtain the desired compound proceeds by the denitration process of the confined precursor in a microwave oven. By adjusting the time and, therefore, the energy applied to the sample, it is possible to accomplish this reaction without producing damage to the polycarbonate film. The perovskite compounds are finally obtained, and the template is sacrificed during a thermal treatment in a standard furnace up to the final temperature of 1073 K.^{12,13}

Transmission electron microscopy (TEM) was performed in a CM 200 Phillips microscope with an acceleration voltage of 200 kV, while the scanning electron microscopy (SEM) was performed in a Phillips XL30, both with a LaB₆ filament. Magnetization curves, between 4 and 300 K, were performed using a LakeShore 7300 series vibrating-sample magnetometer, with magnetic field (H) up to 10 kOe and a Quantum Design magnetic property measurement system (MPMS) superconduction quantum interference device (SQUID), with H up to 50 kOe. Ferromagnetic-resonance (FMR) spectra were taken in a Bruker ESP-300 spectrometer at room temperature.

III. RESULTS

A. Morphology

Each manganite nanotube is formed by an assembly of nanograins, as can be seen in the SEM and TEM micrographs in Figs. 1–3. Their typical length is $\sim 6\text{--}8\text{ }\mu\text{m}$. We also show the histograms of the characteristic grain diameter frequencies, which were computed from TEM micrographs. The most probable values are approximately 24, 28, and 35 nm for LSMO, LCMO, and LPCMO nanotubes, respectively. TEM reveals that the average wall thickness of the nanotubes is 45 nm, 60 nm, and 150 nm for LSMO, LCMO, and LPCMO, respectively. Dark field TEM experiments confirm that the crystalline orientation is random for all the nanotubes observed.

B. Magnetization and coercive field behavior

In this section, we compare the magnetic properties of the ferromagnetic NT (LSMO and LCMO) and the phase sepa-

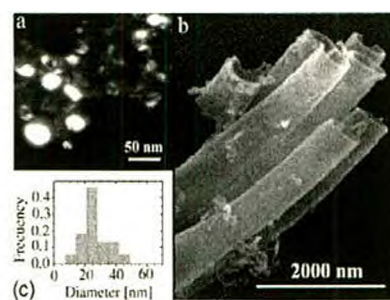


FIG. 2. (Color online) $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO). (a) Dark field TEM image of the wall detail of a single manganite tube nanostructure. (b) SEM image of a set of nanotubes. (c) Normalized histogram of the particle size distribution.

rated one (LPCMO). The magnetization T dependence was measured at different applied magnetic fields (we only show $H=100\text{ Oe}$ in Fig. 4) following the next protocol: Zero-field cooling (ZFC) (1 in Fig. 4), cooling the sample from the highest T with $H=0$; afterward, a magnetic field of $H=100\text{ Oe}$ was applied and the magnetization data were collected increasing T . Field cool cooling (FCC) (2 in Fig. 4) is performed by measuring the magnetization by cooling the sample with $H=100\text{ Oe}$. Finally, in field cool warming (FCW) (3 in the same plot), the system is warmed with $H=100\text{ Oe}$ after FCC. Note the differences between the FCC (2*) and FCW (3*) curves in a broad T range for LPCMO-NT.

In the next paragraphs, we analyze the features of the initial magnetization and the hysteresis loops obtained from the different NTs studied. In Fig. 5, we show the magnetization for positive magnetic fields. The initial magnetization (M_i), or virgin magnetization curve, is the first M vs H run after cooling the sample down to 90 K with $H=0$. The figure also shows the subsequent M vs H runs defining the hysteresis loops. Note the LPCMO-NT case where M_i (labeled with *) is not easily saturated and it is outside the area defined by the hysteresis loop.

Differences between FCC and FCW curves (2* and 3* in Fig. 4) on one hand, and M_i values outside the subsequent hysteresis loops (* in Fig. 5), on the other hand, are features not observed in homogeneous FM nanotubes (without

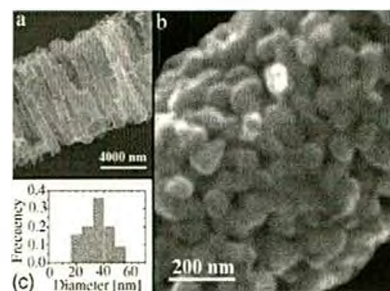


FIG. 3. (Color online) $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO). Scanning electron microscopy photographs of (a) set of aligned nanotubes immediately after synthesis. (b) Detail of the wall particle array in a single manganite nanotube. (c) The normalized histogram of the particle size distribution is shown.

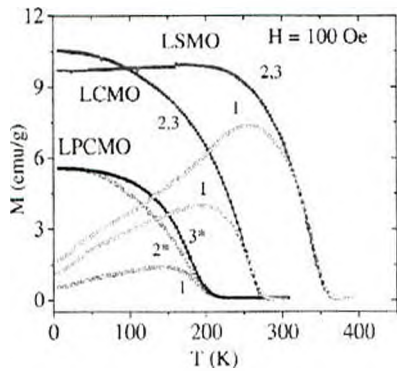


FIG. 4. (Color online) M vs T at 100 Oe of LSMO, LCMO, and LPCMO NTs after different magnetothermal processes. The numbers 1, 2, and 3 show the data collected in a (1) ZFC: warming process after cooling with zero magnetic field, (2) FCC: cooling process with a magnetic applied field of 100 Oe, and (3) FCW: warming after the FCC process with 100 Oe. The “*” indicates that the FCC and FCW in the LPCMO-NT are different.

phase separation) with similar dimensions and aspect ratio (as LSMO and LCMO NTs). For ferromagnetic materials, the critical diameter of a single magnetic domain can be estimated from^{29–31}

$$D_1 = \frac{9\sigma_w}{2\pi M_s^2}, \tag{1}$$

where $\sigma_w = 2\sqrt{AK}$ is the wall energy per unit area expressed in terms of the exchange stiffness constant (A) and the uniaxial anisotropy constant (K).

We estimated the value of A using a mean-field approximation.²⁹ In doing this, we used a Curie temperature (T_C) of 300 K, a lattice constant of 4 Å, and an average spin value $S=1.66$, $z=6$ for the number of nearest neighbors, yielding $A=1.6 \times 10^{-6}$ erg/cm.

In the particular LSMO case,³² the value of the magneto-crystalline anisotropy constant in single crystals is 1.8×10^4 erg/cm³. From the observation of the TEM images (see, for instance, Figs. 1–3), we concluded that the grain aspect ratio is ≈ 1.5 . A shape anisotropy for a prolate ellipsoid with this aspect ratio can be estimated as $K=3.2 \times 10^5$ erg/cm³,³⁵ which should be dominant in the total anisotropy value. The magnitude of K is consistent with the one that can be extracted from the FMR spectra, as will be mentioned later in Sec. III D.

Combining these values, and the theoretical saturation value at 0 K $M_s=3.67\mu_B/Mn$ (or $M_s\sim 91$ emu/g ~ 580 emu/cm³), we obtain $D_s\approx 30$ nm. This result suggests that the grains of 20–30 nm, that constitute the nanotube walls are single magnetic domains (SMDs).

In all these NTs, the maximum M value reached is lower than the complete FM magnetization of the material. The saturation magnetization values reached are approximately half of the full expected ferromagnetic magnetization. This can easily be explained by invoking the presence of a magnetic dead layer (MDL) where the spins are practically paramagnetic, which are localized in the particle shell. The magnetic dead layer, in small particles, is a well-known phenomenon. Considering the nanoparticles constituting the wall of NT as perfectly spherical, we estimated the width of MDL for LSMO as 1.6 ± 0.4 nm. This is a reasonable value as compared with other small particles of oxides.^{30,31,34}

On the other hand, the existence of a MDL at the grain boundaries is an essential factor to uncouple the magnetic moments. However, dipolar magnetic interactions could be a determinant factor to define the magnetic moment array at $H=0$. In the LPCMO-NT case, the difference between the magnetization for the bulk and the nanotubes cannot be directly associated with the MDL. Part of the magnetization reduction can be attributed to the PS nature of the compound. This is due to the fact that the CO phase inhibits the complete transformation of the material toward the FM phase and

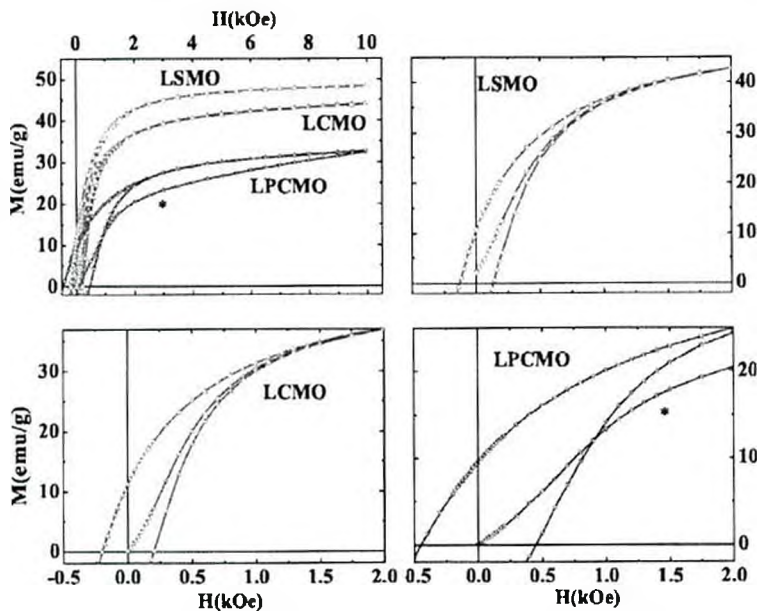


FIG. 5. (Color online) Detail of the hysteresis curves showing the initial magnetization (M_i) and magnetization (M) for LSMO (stars), LCMO (triangles), and LPCMO (circles) NTs at 90 K. The M_i curve out of the hysteresis loop area “**” is a distinctive feature of LPCMO-NT.

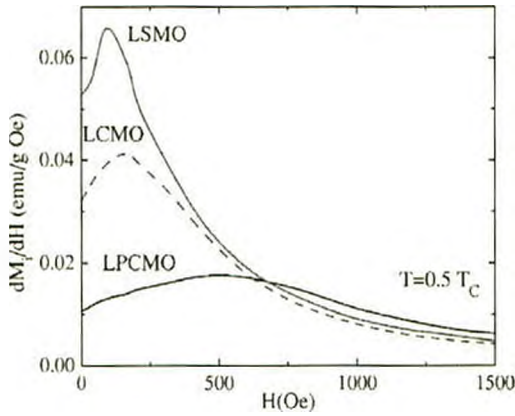


FIG. 6. (Color online) The dM_i/dH vs H at $T=0.5T_C$ of LPCMO, LCMO, and LSMO NTs.

as a consequence, we would expect a more complex interacting system.

In order to clarify these points, we analyzed the initial magnetization derivative with respect to the magnetic field. In Fig. 6, we compare the dM_i/dH at $T=0.5T_C$ for the different NTs studied and it is shown that the dM_i/dH maximum is located at a higher field for LPCMO-NT (550 Oe) than for LCMO and LSMO (200 and 100 Oe, respectively).

In Fig. 7, we plotted dM_i/dH vs H at different temperatures for LPCMO-NT. The curve at 90 K presents a maximum value, which is shifted to lower H when T is increased and this maximum disappears at approximately 180 K. As can be seen in the inset of Fig. 7, the temperature dependence of the magnetic susceptibility at 10 kOe taken from the initial magnetization curves, $dM_i/dH=\chi_{10\text{ kOe}}(*)$, remains constant in the $80 < T(\text{K}) < 175$ interval. At the lowest temperature measured, the $\chi_{10\text{ kOe}}(*)$ value is two times larger than $dM/dH=\chi_{10\text{ kOe}}$ obtained from the subsequent magnetization runs. This second curve increases from low T up to near T_C like a standard ferromagnetic material. This

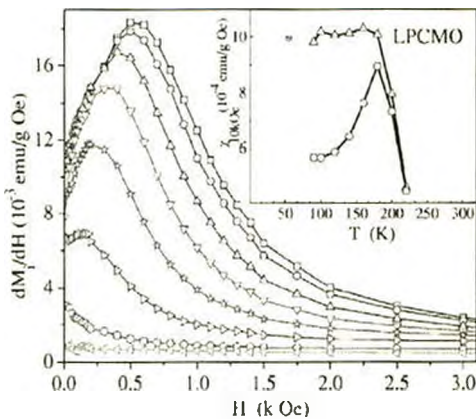


FIG. 7. (Color online) dM_i/dH vs H at different temperatures (90 K, open squares; 100, 120, 140, 160, 180, 200, and 220 K, curves) of LPCMO NT. Inset: T dependence of the high-field susceptibility, slope of M vs H at 10 kOe, in the virgin magnetization curve (“*”)—this feature is only observed in LPCMO-NT—and slopes obtained from subsequent M vs H curves.

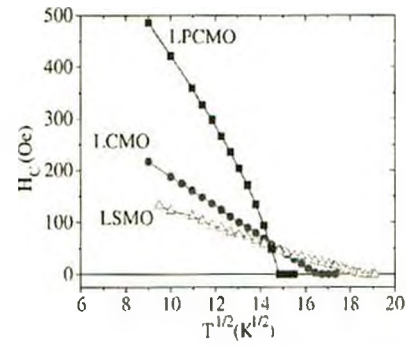


FIG. 8. (Color online) Square-root temperature dependence of the coercive field for the studied LPCMO, LCMO, and LSMO NTs.

fact stresses the difficulty to magnetize the sample from the virgin configuration state.

A major difference found in hysteresis loops, comparing the LPCMO-NT with the LPCMO bulk compound, is a non-negligible coercive field (at 90 K, $H_C=414$ Oe and 50 Oe for NT and bulk, respectively). LCMO and LSMO NTs present lower H_C values but, in all cases, the observed values are higher than the corresponding bulk ones.¹⁷ The coercive field follows a linear dependence with the square root of temperature for LCMO and LSMO NTs (see Fig. 8), but it is not linear for the LPCMO. Normally, a linear dependence is expected for noninteracting particle systems,³³ which can originate in the SMDs that constitute the walls of the ferromagnetic NT.

The maximum expected field for the reverse magnetic moments in LSMO-NT is the intrinsic coercivity $H_{Ci}=2K/M_s \sim 1100$ Oe, but the extrapolation of H_C at $T=0$ K is approximately 300 Oe. This reduction can be explained considering dipolar interactions between the SMDs, which adopt a fanning configuration at $H=0$ to minimize the magnetostatic energy ($H_{Ci}=\pi/6 M_s \sim 300$ Oe).³³

Thus, the distinctive features observed in LPCMO-NT below T_C are the virgin magnetization curve is outside of the subsequent hysteresis loops (and differences are found in $\chi_{10\text{ kOe}}$ upon cycling H), significant differences between the cooling/warming magnetization processes, and the coercive field values higher than the FM NT cases. These experimental facts can be associated with the competition between the charge-ordered and the ferromagnetic phases.

C. Magnetic interactions and activation volume in homogeneous ferromagnetic nanotubes

Based on findings described in Sec. III B about the phase coexistence regime developed in LPCMO, we focus this part of the study only on homogeneous ferromagnetic samples.

In order to identify the presence of the predominant magnetic interaction among particles, we measured the isothermal remanent magnetization (IRM) and the dc demagnetization (DCD) at different temperatures.^{35,36} The IRM experiment starts with the sample totally demagnetized after cooling in the ZFC condition. The remanent magnetization is measured at $H=0$ after the application of different magnetic fields for 5 s. The applied fields were increased from $H=0$,

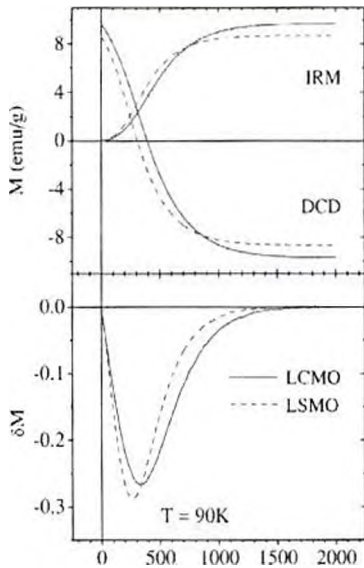


FIG. 9. (Color online) Top panel shows remanent magnetization as a function of the applied magnetic field (up to 2000 Oe) for 5 s in the IRM and DCD experiments, respectively. In the bottom panel, calculated δM values for the studied nanotubes are depicted.

with steps of 25 Oe, up to 2000 Oe (see IRM curves in the upper panel of Fig. 9 for the compositions studied at 90 K). The DCD experiment starts after cooling the sample in the ZFC condition to the target temperature. The sample is initially magnetized in the positive saturated state (in this case, it is reached by applying 2000 Oe). Then, a negative magnetic field is applied, which is turned off after 5 s and, finally, the remanent magnetization (M_{DCD}) is recorded at $H=0$. The negative applied field, after each positive saturated state, was increased from $H=0$ Oe, with steps of -25 Oe, up to -2000 Oe. It is important to remark that the difference between IRM and DCD experiments is essentially that one originates from a virgin state (IRM) and the other from the saturated state (DCD). In the upper panel of Fig. 9, IRM and DCD remanent magnetizations are plotted. Note that the sign of H for the DCD experiment was changed for an easy comparison. In a noninteracting system of particles with uniaxial anisotropy, it is expected that both IRM and DCD curves present the same values and therefore the Wohlfarth relation³⁷ is recovered ($1-2m_{IRM}=m_{DCD}$), where m is the normalized remanent magnetization with respect to the saturation values.

The presence of magnetic interactions in the system is manifested by the δM parameter,³⁸ which is defined by the following equation and it is zero in a magnetic noninteracting system

$$\delta M = m_{DCD} - (1 - 2m_{IRM}). \quad (2)$$

The comparison of the experimental δM values of the studied nanotubes is shown at the bottom panel of Fig. 9.

Negative δM values indicate that the dominant magnetic interactions are of dipolar type or that the sample is more easily demagnetized than magnetized. The magnetic field where δM is minimum is around 300 Oe, which gives an

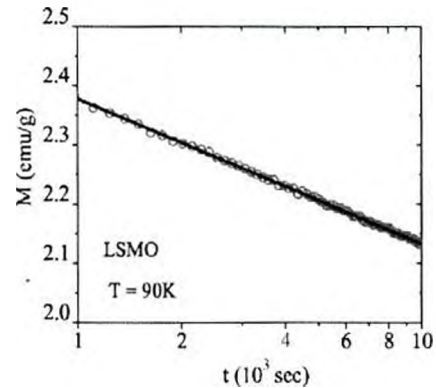


FIG. 10. (Color online) Relaxation data at 100 Oe for the LSMO-NT sample (open circles) and fit using Eq. (3) (line).

idea of the magnitude of the dipolar interactions. At high fields in the saturated state where the external magnetic field surpasses the dipolar interaction, both absolute values of M_{IRM} and M_{DCD} are equal and a zero value is expected for δM (see at high field in the lower panel of Fig. 9).

In what follows, we estimate for LSMO and LCMO ferromagnetic NTs the activation volume (v_{ac}). It is the SMD volume assuming a model with noninteracting particles. The first step to obtain v_{ac} is performed by measuring the magnetic viscosity, which is obtained from magnetic relaxation experiments. We saturated the magnetization of a sample in one direction; subsequently, we applied a steady reverse field in an opposite direction. The magnetization changes in time and a magnetic relaxation can be measured until the corresponding final magnetization is reached. This is a thermally activated process which can be described at fixed temperature by the equation³⁹

$$M(t) = C + S \ln\left(\frac{t}{t_0}\right), \quad (3)$$

where t is the elapsed time since the opposite field was applied, and C and t_0 are constants. S is the magnetic viscosity which depends on temperature, saturation magnetization, and the distribution of activation energies.^{40,41}

The powder of LSMO-NT was cooled to 90 K with an applied magnetic field of -10 kOe, then a field of 100 Oe was applied and the magnetization was measured as a function of time. Both the experimental magnetization data and the best fit with Eq. (3) are shown in Fig. 10 and, consequently, the magnetic viscosity coefficient (S) is calculated.

The second step is to obtain the irreversible susceptibility⁴⁰ (χ_{irr}) which depends on the dc demagnetization (M_{DCD}). It includes the irreversible contribution to the magnetization process⁴¹ and the fluctuation field (H_f):⁴²

$$\chi_{irr} = \frac{dM_{DCD}}{dH} = \frac{S}{H_f}. \quad (4)$$

The H_f in Eq. (4), was introduced early by Néel⁴³ taking into account the thermal fluctuations and the activation volume

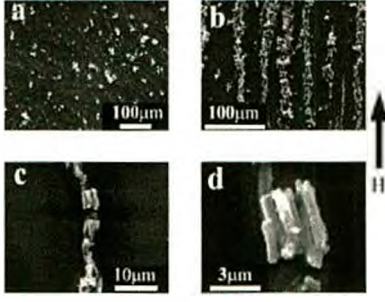


FIG. 11. Dispersed NT of LSMO: (a) at $H=0$ Oe, (b) under 1500 Oe applied magnetic field, and (c) and (d) are details of the chain order of LSMO-NT of the micrograph with $H=1500$ Oe. The H direction is represented by the arrow on the right of the images.

$$H_f = \frac{k_B T}{v_{ac} M_s} \quad (5)$$

Taking both relations, we can write

$$\frac{dM_{DCD}}{dH} = \frac{S v_{ac} M_s}{k_B T} \quad (6)$$

The final step is the estimation of v_{ac} using Eq. (6), which gives $v_{ac} \approx 1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$. This value corresponds to a hypothetical spherical particle with $26 \pm 3 \text{ nm}$ of diameter, which is in good agreement with the single-crystal micrograph of the particles that form the tube walls and also it confirms our previous estimation that these particles are single magnetic domains. For the LCMO-NT, and using the same procedure described above, we obtained the same activation volume value derived for the LSMO-NT case.

Furthermore, the dipolar interaction between the nanograins, and the agreement between the active volume and the single magnetic domain estimation reinforce the picture (described above) of weakly interacting magnetic moments for LSMO and LCMO nanotubes. In the next section, we try to elucidate the influence of the tube shape on the magnetism of these systems.

D. Ferromagnetic resonance in aligned nanotubes

In an attempt to determine directly a shape magnetic anisotropy associated with these hollow nanostructures, we prepared some samples with partially aligned nanotubes. We diluted powder of randomly oriented LSMO-NT in ethyl alcohol at room temperature, dispersed it on a glass substrate, and placed it on a magnetic field. When the solvent was completely evaporated, the resulting samples were studied in a SEM microscope. We observed random orientation of the ferromagnetic NT for $H < 300$ Oe. When $H > 500$ Oe, the NTs orient during the solvent evaporation process with their long axis along the direction of H . For a clear observation of this effect, we show in Fig. 11 the disordered and the aligned NT for $H=0$ and 1500 Oe, respectively. Also, the detail of the chain of the NT formed to minimize the magnetostatic energy is shown, which directly demonstrates that the easy axis of the NT develops along the tube's geometrical axis.

We performed a FMR experiment at room temperature and for different angles on these aligned NTs. In Fig. 12, we

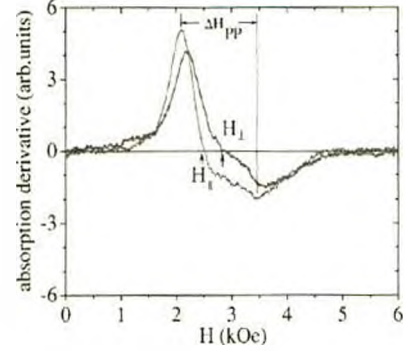


FIG. 12. (Color online) FMR of LSMO aligned NT at 9.4 GHz and room temperature. The dot line spectrum corresponds to the configuration with the field along the tube axis and the full line spectrum corresponds to the magnetic field perpendicular to the long tube axis.

show two representative FMR spectra obtained measuring parallel ($\parallel$) and perpendicular ($\perp$) to the alignment direction. In this figure, we also indicate a peak-to-peak linewidth ($\Delta H_{PP} \approx 1.5 \text{ kOe}$). If this asymmetric line is associated with a random distribution of anisotropy axes, ΔH_{PP} would give information of an average anisotropy constant of $K = MH_A/2$, where $\Delta H_{PP} \approx 2H_A/3$.⁴⁴ Thus, we obtain an average anisotropy constant of $2.9 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ which is close to the shape anisotropy value estimated previously from TEM images (see Sec. III B).

The resonance field (H_{res}), taken as indicated in Fig. 12, is plotted for the range between 0° and 360° varying in steps of 10° (Fig. 13). The H_{res} curve shows a symmetry of 180° in agreement with the axial symmetry of the aligned nanotubes. For a system with this characteristics, we expect that the maximum H_{res} value corresponds to $H_\perp$ (hard direction) while the minimum must be associated with $H_\parallel$ configuration (easy direction).

In order to describe the angular variation, we write the free energy with an effective uniaxial magnetic anisotropy (K_{eff}) along the tube axis

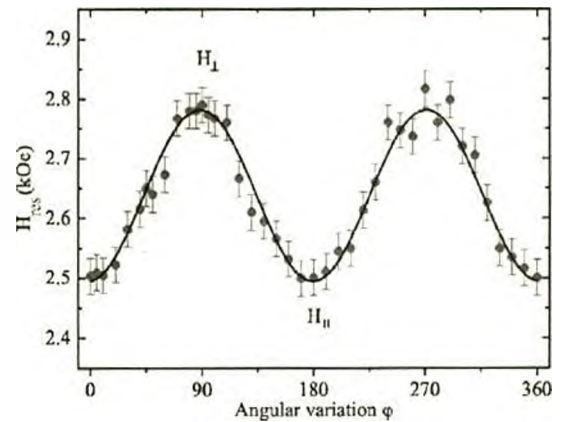


FIG. 13. (Color online) Angular variation of the resonance field of the ferromagnetic resonance of LSMO aligned NT. The lines are fits using Eq. (8) to describe the angular dependence.

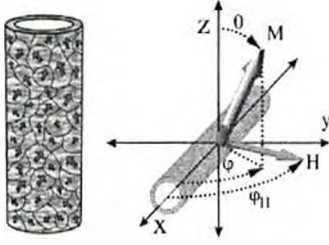


FIG. 14. (Color online) (a) Sketch of a fanninglike grain moment configuration at $H_{||} \geq H_C$. (b) Polar and azimuthal angles of $\vec{M}$ and $\vec{H}$.

$$E = -K_{eff} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi - \vec{M} \cdot \vec{H}. \quad (7)$$

The polar and azimuthal angles of the magnetization and the applied field are θ , θ_H , φ , and φ_H , respectively (see Fig. 14). Following the Smit and Beljers method,¹⁵ in particular, for $\varphi = \varphi_H$ (which is fulfilled in low anisotropy materials), the frequency-field dispersion is

$$\frac{\omega}{\gamma} = [(H_{eff} \cos 2\varphi + H_{res})(H_{eff} \cos^2 \varphi + H_{res})]^{1/2}. \quad (8)$$

The angular variation of H_{res} can be well described with Eq. (8). The maximum field variation of approximately 300 Oe yields a value of $K_{eff} = 8 \times 10^4$ erg/cm³, which is larger than the crystalline anisotropy measured in single crystals.³² This enhancement could be explained by the presence of the tubular shape anisotropy. However, the calculated demagnetization field of circular cylinders (with the same aspect ratio as the present NT) in perpendicularly applied magnetic field⁴⁶ is close to $\approx 0.45(4\pi M_s) = 3280$ Oe. This value shows the limit of an ideal case where the NTs are completely isolated and the magnetization is not frustrated by the granular structure. Also, the interaction between the NT [see aggregates of NT in Figs. 11(d)] could play the role of diminishing the effective anisotropy of the system.

IV. DISCUSSION AND SUMMARY

The magnetic behavior of the ferromagnetic manganite nanotubes can be easily rationalized. The wall of the tubes is formed by magnetic nanograins. The size of the magnetic particles is less than the critical size for multidomain formation in manganites. As a consequence, each particle that constitutes the NT walls is a single magnetic domain. Indeed, this magnetic size was also corroborated by the magnetic activation volume which was estimated from the magnetic DCD and relaxation experiments. The low saturation magnetization suggests the existence of a magnetic dead layer, which avoids the propagation of the exchange interaction among the magnetic grains. The IRM and DCD magnetization experiments clearly demonstrate the demagnetizing tendency of the NT due to the dipolar contribution predominance. The magnitude of this was estimated in approximately 300 Oe.

Along the axis tube due to dipolar interactions, we expect a fanning configuration of the SMD magnetic moments at

$H=0$. Due to the important NT aspect ratio, the fanning ordering of the SMD moments introduces a small component along the axis tube, yielding a small shape anisotropy. The angular dependence of the FMR experiments on LSMO aligned ferromagnetic nanotubes also confirms the influence of the nanostructured shape.

For the system with phase separation (LPCMO), the coexistence of the CO and FM phases introduces an extra factor showing a complex magnetic behavior. The strain related to the small grain size can affect the hard CO phase generating paramagnetic regions with charge disorder (CD).⁴⁷ As a consequence, we expect the FM regions to be essentially SMD. A plausible picture is that when the sample is cooled with $H=0$, SMDs coexist with CO/CD regions and the FM moments are randomly oriented minimizing the magnetostatic energy. Considering the TEM information (grain sizes around 35 nm) and the additional presence of a CO phase in this material, the size of the FM domains should be even more limited. Under an isothermal increase of H , the initial orientation of $\vec{M}$ within each grain is retained; yet, at larger H , the FM/CD boundaries can move transforming part of the CD into a FM region. But, as H cannot change all the CD/CO regions, a hard magnetization aspect to the M vs H curve is obtained (curve with * in Fig. 5 and inset of Fig. 7). This behavior suggests that during this displacement, the FM/CD wall should surmount some extra energy barrier when seeking for other more stable minima corresponding to larger FM volume fraction. The shift of the maximum value in dM/dH observed in LPCMO, with respect to the corresponding maximum of LCMO and LSMO, supports this idea, suggesting the presence of two mechanisms to magnetize the sample. The field is able to move the FM/CD-CO wall and consequently increase the SMD size. The SMD growth and the more ordered configuration obtained at large fields allow the FM zones to be closer and to interact more strongly. After this situation is reached, we would expect the coupling of moments in each tube, thus yielding a typical FM hysteresis loop (Fig. 5). The same picture can explain the M behavior for the FCC and FCW conditions (Fig. 4). The decrease of T (FCC) induces the increase of the SMD size in detriment of the CD zones, thus favoring the interaction between the moments. This more linked structure presents a M vs T shape reminding a mean-field-like behavior when the sample is warmed again (FCW).

In summary, this paper presents a magnetic study and a detailed comparison of properties of powders of randomly oriented $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, and $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ nanotubes, which are formed by assembled nanoparticles.

$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ NTs present a homogeneous ferromagnetic behavior below 340 and 258 K, respectively. The magnetic dead layer avoids the exchange interaction between the nanograins, but the dipolar interaction between them was detected which suggests a fanning array of magnetic moments along the tube axis. The coercive field temperature dependence indicates the presence of weak interactions.

The $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ NT, as in the case of bulk samples, becomes mainly ferromagnetic below 200 K. The thermal hysteresis and the low magnetization values demon-

strate the presence of an extra charge-ordered phase. The small grain size may generate small charge-disordered regions, which are easily transformed to a ferromagnetic region by field or increasing/decreasing temperature. Also, the charge-disordered phase attenuates the interaction between single magnetic domains and when this phase is reduced by the application of a magnetic field, the system increases its ferromagnetic character. The control of the phase fraction could be used to tune the magnitude of the interaction between single magnetic domains which affects the coercive field and remanence. Finally, overall presented and discussed results contribute to the extensive magnetic characterization

of these hollow nanostructures envisaged for spin-polarized transport.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is part of a research project supported by Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Argentina) (PAV-Man and PICT under Grants No. 04-17-21372 and No. 03-13517, CONICET (Argentina) under Grant No. PIP 5250/05, and Fundación Antorchas and SECTyP-UNCuyo (Project No. 06/C203). The authors also thank J. Gómez and A. Butera for helpful discussions.

*Corresponding author. Electronic address: rodo@cab.cnea.gov.ar

[†]Also at Universidad Nacional de San Martín.

[‡]Also at CIC-CONICET.

¹E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (Springer, Germany, 2003); See also E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001), and references therein.

²M. Fath, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).

³M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature (London)* **399**, 560 (1999).

⁴S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3972 (1998).

⁵R. D. Sánchez, J. Rivas, C. Vázquez-Vázquez, A. López-Quintela, M. T. Causa, M. Tovar, and S. Oseroff, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 134 (1996).

⁶J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.* **85**, 5576 (1999).

⁷L. I. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martínez, and X. Obradors, *Phys. Rev. B* **58**, R14697 (1998).

⁸P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leyva, H. Lanza, R. S. Freitas, and L. Ghivelder, *Phys. Rev. B* **62**, 6437 (2000).

⁹L. Krusin-Elbaum, D. M. Newns, H. Zeng, V. Derycke, J. Z. Sun, and R. Sandstrom, *Nature (London)* **431**, 672 (2004).

¹⁰M. Tagliazucchi, R. D. Sánchez, H. E. Troiani, and E. J. Calvo, *Solid State Commun.* **137**, 212 (2006).

¹¹F. D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendorff, N. D. Zakharov, E. D. Mishina, K. A. Vorotilov, A. S. Sigov, S. Nakabayashi, M. Alexe, R. Ramesh, and J. F. Scott, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **4**, 114 (2003).

¹²P. Levy, A. G. Leyva, H. Troiani, and R. D. Sánchez, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5247 (2003).

¹³A. G. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, V. Lorenzo, P. Levy, C. Albonetti, M. Cavallini, F. Biscarini, H. E. Troiani, J. Curiale, and R. D. Sánchez, *J. Solid State Chem.* **177**, 3949 (2004).

¹⁴A. G. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, P. Levy, J. Curiale, H. E. Troiani, and R. D. Sánchez, *Physica B* **354**, 158 (2004).

¹⁵J. Curiale, R. D. Sánchez, H. E. Troiani, H. Pastoriza, P. Levy, and A. G. Leyva, *Physica B* **354**, 98 (2004).

¹⁶Y. C. Sui, R. Skomski, K. D. Sorge, and D. J. Sellmyer, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1525 (2004).

¹⁷J. Curiale, R. D. Sánchez, H. E. Troiani, A. G. Leyva, and P. Levy, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 043113 (2005).

¹⁸D. Zhu, H. Zhu, and Y. H. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L519 (2003).

¹⁹X. Ma, H. Zhang, J. Xu, J. Niu, and Q. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 579 (2002).

²⁰H. W. Ch. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, and C. Dekker, *Science* **293**, 76 (2001).

²¹S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. Von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).

²²Greg Y. Tseng and James C. Ellenbogen, *Science* **294**, 1293 (2001).

²³A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, *Science* **294**, 1317 (2001).

²⁴E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Zhengwei Pan, and Zhong L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1869 (2002).

²⁵L. Hueso and N. D. Mathur, *Nature (London)* **427**, 303 (2004).

²⁶S.-W. Cheong and H. Y. Hwang, in *Colossal Magnetoresistance Oxides*, Monographs in Condensed Matter Science, edited by Y. Tokura (Gordon and Breach, London, 1999), Chap. 7.

²⁷M. Quintero, A. G. Leyva, P. Levy, F. Parisi, O. Agüero, I. Torriani, M. G. das Virgens, and L. Ghivelder, *Physica B* **354**, 63 (2004).

²⁸N. D. Mathur and P. B. Littlewood, *Phys. Today* **56**(1), 25 (2003).

²⁹C. Kittel, *Rev. Mod. Phys.* **21**, 541 (1949).

³⁰R. D. Sánchez, D. Caeiro, M. Östlund, M. Servin, C. Vázquez-Vázquez, M. T. Causa, M. A. López-Quintela, J. Rivas, and S. Oseroff, *Mater. Sci. Forum* **235-238**, 831 (1997).

³¹R. D. Sánchez, J. Rivas, P. Vaqueiro, M. A. López-Quintela, and D. Caeiro, *J. Magn. Magn. Mater.* **247**, 92 (2002).

³²Y. Suzuki, H. Hwang, S.-W. Cheong, T. Siegrist, R. van Dover, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *J. Appl. Phys.* **83**, 7064 (1998).

³³B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1972).

³⁴M. A. López-Quintela, L. E. Hueso, J. Rivas, and F. Rivadulla, *Nanotechnology* **14**, 212 (2003).

³⁵A. Butera, J. L. Westone, and J. A. Barnard, *J. Appl. Phys.* **81**, 7432 (1997).

³⁶J. García-Otero, M. Porto, and J. Rivas, *J. Appl. Phys.* **87**, 7376 (2000).

³⁷E. P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.* **29**, 595 (1958).

³⁸Xiao-Dong Che and H. Neal Bertram, *J. Magn. Magn. Mater.* **116**, 121 (1992).

³⁹R. Street and J. C. Wooley, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **62**,

562 (1949).

⁴⁰R. Street, J. C. Wooley, and P. B. Smith, Proc. Phys. Soc., London, Sect. A **65**, 679 (1952).

⁴¹P. Gaunt, Philos. Mag. **34**, 775 (1976).

⁴²E. P. Wohlfarth, J. Phys. F: Met. Phys. **14**, L155 (1984).

⁴³L. Néel, J. Phys. Radium **12**, 339 (1951).

⁴⁴E. de Biasi, C. A. Ramos, and R. D. Zysler, J. Magn. Magn. Mater. **262**, 235 (2003).

⁴⁵J. Smit and H. G. Beljers, Philips Res. Rep. **10**, 113 (1955).

⁴⁶M. Kobayashi, Y. Ishikawa, and S. Kato, IEEE Trans. Magn. **32**, 254 (1996).

⁴⁷V. Podzorov, B. G. Kim, V. Kiryukhin, M. E. Gershenson, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. B **64**, 140406(R) (2001).



ELSEVIER



Physica B ■■■■■ ■■■■■ ■■■■■

PHYSICA B

www.elsevier.com/locate/physb

Relationship between the synthesis parameters and the morphology of manganite nanoparticle-assembled nanostructures

A.G. Leyva^{a,b}, H.E. Troiani^c, C.J. Curiale^c, R.D. Sanchez^{c,*}, P. Levy^a

^aDepartamento de Física, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina

^bEscuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, San Martín, Buenos Aires, Argentina

^cCentro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro (UNCuyo), CNEA, Av. Bustillo 9500 (R8402AGP), S.C. de Bariloche, RN, Argentina

Abstract

Nanoparticles assembled into nanostructures (NAN) of manganese perovskite oxides for different compositions and diameters have been synthesized following a template-assisted method. We discuss the relationship among geometrical, structural and nanostructural parameters observed when synthesizing LaMnO_3 , $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ manganite based complex oxides. For all the studied compounds, the structures are composed of an assembly of small (some few tens of nanometers) grains. They form nanotubes above some threshold diameter of the template, and nanowires below it. Here we focus on the correlation between grain size and the diameter at which the tube to wire crossover occurs. The threshold for this tube to wall crossover seems to depend on the specific compound. We present evidence from TEM observations that allow a rationalization of several phenomena in the synthesis process.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.46.+w; 81.07.De; 81.20.-n

Keywords: Complex oxides; Nanostructures; Manganites

1. Introduction

Complex oxides exhibiting multifunctional properties are nowadays intensively studied. We have recently reported a straightforward method to produce nanoparticle-assembled nanostructures (NAN) of manganese oxide-based perovskites exhibiting magnetic properties. The template strategy we followed allows to obtain either hollow tubes or solid wires, and to select their diameter. The method, due to the possibility of tuning several parameters associated with these structures as length, diameter and wall thickness, is reliable for massive production, a key point when applications are envisaged. Potential uses of NANs cover from magnetoresistive devices in spintronics to fuel cells [1].

Obtained NANs are composed of small (some few tenths of nanometer) grains. They exhibit interesting features at different scales: these grains are assembled into walls, which form hollow structures (nanotubes) above some threshold diameter of the template, and solid nanowires below it. These NANs exhibit different magnetic properties as compared with bulk materials [2–4].

In previous studies, the synthesis and characterization of NANs having some few microns length for the $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO) and $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) compounds has been reported [2,3]. Here we present the comparison between both of them with the LaMnO_3 (LMO) and $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO) manganite-based complex oxides. We focus on the correlation among composition (number of species involved), grain size, the diameter at which the tube to wire (i.e. hollow to solid) transition occurs. We show scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM)

*Corresponding author. Tel.: +54 2944 445158; fax: +54 2944 445299.
E-mail address: rodo@cab.cnea.gov.ar (R.D. Sanchez).

evidence establishing a mechanism for the synthesis process, and we discuss the possibility of tuning several typical lengths, thus having control on the magnetic behavior and effective surface area exposed.

2. Experimental

The synthesis method for obtaining perovskite NANs is based on the pore wetting technique applied into porous polycarbonate sacrificial templates. Briefly, it consists in an initial wetting stage (using the template films as filters in a syringe filtering device) followed by a couple of thermal treatments [3,4]. We used commercial polycarbonate templates with nominal pore diameters ranging from 50 to 1000 nm. TEM experiments were performed with a CM 200 Philips equipment equipped with an ultratwin objective lens. The acceleration voltage was 200 keV. NANs were mixed with an inert solvent and small drops of the slurry were put on commercial ultra-thin carbon support films on Cu grids. For the SEM experiments a Philips XL30 equipment was used.

3. Results

We have applied the above-described synthesis method to obtain NANs of some few manganese oxide-based perovskite compounds having different chemical compositions and different number of cations, i.e. LMO, LSMO, LCMO and LPCMO, for several template pore diameters.

Fig. 1 shows a SEM micrograph of a typical bundle of NANs for the LSMO composition. In our samples, the grains are tightly assembled to form self-standing structures. The histogram shown in the inset of Fig. 1 reveals the grain size distribution for the LSMO (200 nm pore) case, from TEM data. SEM images were formed with a secondary electron detector. This type of detector reveals mainly topographic features, but does not allow the precise

measurement of the grain size. On the other hand, TEM diffraction contrast images, either bright- or dark field, both reveal the true granular structure and size of component grains. The size of component grains was found to have a dependence on both composition and diameter of the NAN.

For example, when using 1000 nm nominal template pore diameter, LPCMO NANs exhibit typical grain size around 35 nm. Instead for the LCMO, LSMO and LMO compositions the grain size is approximately 25 nm. We emphasize that in all cases the same synthesis parameters were used. Overall obtained size data is summarized in Table 1.

It is also evident from Table 1 that a reduction of the nanograin size is produced as a function of the nominal pore diameter. This fact suggests a correlation relating the pore size and the grain forming mechanism on one side to the hollow or solid nature of the NANs on the other one.

Table 1

Median grain size as a function of nominal template pore diameter (ϕ), for LMO, LSMO, LCMO and LPCMO compositions

ϕ (nm)	Grain size (nm)			
	LMO	LSMO	LCMO	LPCMO
50				$7 \pm 3(w)$
100		$18 \pm 7(w,t)$		$10 \pm 4(w)$
200	$19 \pm 6(t)$	$19 \pm 7(t)$	$21 \pm 8(w,t)$	$28 \pm 9(w,t)$
600		$26 \pm 7(t)$		
1000	$26 \pm 7(t)$	$24 \pm 6(t)$	$25 \pm 8(t)$	$35 \pm 9(t)$

Letters w and t refer to nanowires and nanotubes, respectively, and they define the nanowire nanotube transition.

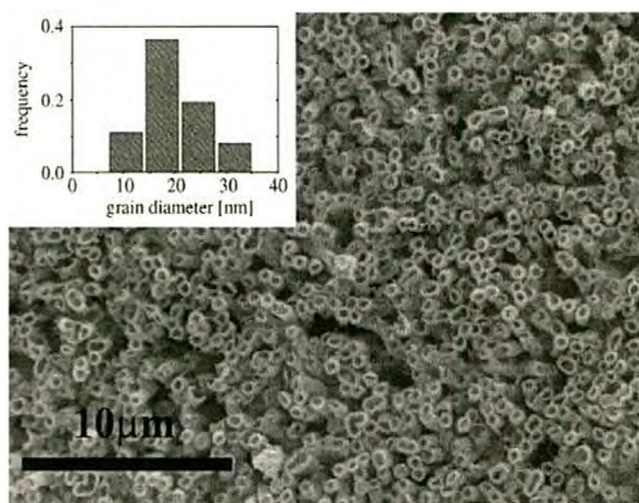


Fig. 1. SEM micrograph of LSMO nanotubes. Inset: grain size histogram with values obtained from TEM images (see text).



Fig. 2. Bright field TEM image for an LSMO hollow NAN. Attached to its end, the tip shows a structure resembling bubbles, suggesting the escaping of gases during the evaporation of the precursor while the thermal treatment is taking place.

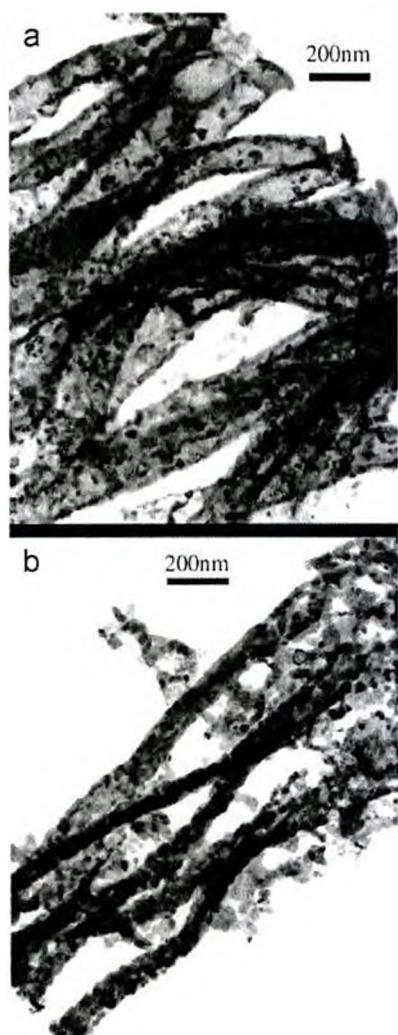


Fig. 3. Dark field TEM images detailing the tube to wire transition, for two NANs of LCMO composition obtained from the same batch (nominal 200 nm template pore diameter): (a) hollow NAN (i.e. nanotube) and (b) solid NAN (i.e. nanowire).

Additional insight into the grain assembling forming mechanism was obtained from images depicted in Figs. 2 and 3. Fig. 2 shows a bright field TEM image of a single LSMO 800 nm nanotube, whose tip is attached to a frozen structure that resembles a set of bubbles, which were found to be formed by the same LSMO material forming the dense NANs.

This unique nanotube was “quenched” at an intermediate stage of the nanoparticle-assembling process. Such specimens are scarcely found in typical batches. We understand that the synthesis mechanism of the nanotubes is evidenced by this image.

Fig. 3 shows bright field TEM images of a set of LCMO NANs corresponding to the same synthesis experiment, obtained using a 200 nm nominal pore size template. Interestingly, for this nominal pore diameter both tubes and wires were simultaneously obtained from the same batch. While Fig. 3(a) shows nanotubes, Fig. 3(b) shows nanowires of smaller diameter than those of the tube.

We speculate that this fact is due to the unavoidable statistical distribution of diameter size of the pores in the mold. Quite remarkably, for other nominal mold diameters, above 200 nm only nanotubes are obtained.

In the LPCMO case, when templates of 200 nm are used, a coexistence of tubes and wires are observed. Above this pore diameter only nanotubes are obtained while for diameters below 200 nm only wires are formed.

4. Discussion and conclusions

Taking into consideration Figs. 2 and 3, our representation of the synthesis process is the following: when the diameter of the pore is large enough, the hollow structure is the natural consequence of the mechanism by which the synthesis process occurs. The precursor solvent finds its way as an escaping gas out along a central channel of the pore. The material acquires a tubular structure due to the fact that the condensed remaining material wets the inner walls of the template. It is also seen in Fig. 2 that escaping gas bubbles can also drag material, which further favors the tubular structure.

When the diameter of the mold is reduced beyond a certain threshold (which was found to depend on the specific compound) the structures does not acquire a hollow tubular geometry, forming solid wires instead. This fact is evidenced in Fig. 3 for LCMO NANs obtained from a sacrificial template with nominal pore diameter of 200 nm. We stress at this point that images in Fig. 3a and b correspond to the same batch, i.e. the same template and synthesis parameters all along the process.

Thus, when the typical size of the mold pore is smaller than a certain threshold value, component grains and the overall structure forms in a different way. If the grains have similar size to the mold pores, just some few grains would occupy the whole cross section of the pore, making the synthesis process difficult to proceed. As a consequence the synthesis proceeds along a different route, i.e. reducing the typical grain size. In this case, the need of evaporating gases acting as the driving force for the change. The decomposition gases evolve during the synthesis promoting crystalline boundaries (due to the solid and gaseous phase coexistence) in a small channel. Smaller grain sizes allow for the formation of many internal channels in the forming NAN which result necessary for the escaping of the gaseous products gases. In this way a solid wire assembled by smaller grains is formed. It is remarkable that the system offers the possibility of tuning the grain size at constant temperature.

The chemical composition is another interesting synthesis variable which might influence the grain size. Although (for a fixed mold pore) the threshold for the solid structure formation and grain size seem to depend on the specific compound, further experiments are needed in order to understand the role of the type and number of cations.

In summary, in the template-assisted synthesis of NANs for several complex oxides, different grain sizes are

observed depending on the solid or hollow nature of the product. We suggest that this fact is undoubtedly related to the underlying synthesis mechanism.

Acknowledgments

This work was partially supported by ANPCyT PICT03-13517, PAV-MaN, RN3 M, PICT-2004 21372, U.N. Cuyo 06/C203; PIP-CONICET 5250.

References

- [1] L. Hueso, N. Mathur, *Nature* 427 (2004) 301.
- [2] J. Curiale, R. Sánchez, H. Troiani, G. Leyva, P. Levy, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 043113.
- [3] A.G. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, V. Lorenzo, P. Levy, C. Albonetti, M. Cavallini, F. Biscarini, H.E. Troiani, J. Curiale, R.D. Sánchez, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3949.
- [4] J. Curiale, R.D. Sánchez, H. Troiani, A.G. Leyva, P. Levy, *Appl. Surf. Sci.* 2007, in press.

Synthesis and characterization $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ nanotubes for cathode of solid – oxide fuel cells

J. Sacanell,^{a,b,*} M. G. Bellino,^b D. G. Lamas,^b A. G. Leyva,^a

^aDepartamento de Física, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

^bCINSO (Centro de Investigaciones en Sólidos), CITEFA-CONICET, J.B. de La Salle 4397, (1603) Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina.

Elsevier use only: Received date here; revised date here; accepted date here

Abstract

Perovskite-type mixed oxides, such as $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ compounds, are at the present time one of the most widely used materials for cathode of intermediate temperature solid-oxide fuel cells. A significant increase of the specific area of the cathode can be achieved by preparing structures on the nanometric scale. In this work, nanocrystalline tubular structures of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ were synthesized by denitration, using polycarbonate porous templates, microwave irradiation and a further calcination at 800°C. The shape and size of the tubes are determined by the characteristics of the template pores. The final thermal treatment is needed to obtain the desired perovskite-type crystal structure. The resulting products were studied by means of X ray diffraction and electron microscopy techniques. All rights reserved

Keywords: cobaltites; nanotubes; SOFC

1. Introduction

Fabrication of nanostructures using different materials and methods is a rapidly growing field of interdisciplinary research. A wide variety of one-dimensional nanostructures displaying useful properties has been fabricated in recent years [1]. For example, carbon nanotubes, semiconductor, and metallic nanowires are of interest for their optical and electronic properties.

In the last years, the synthesis of nanostructures of perovskite-type mixed oxides has been intensively investigated. For example, the synthesis of rare-earth manganese oxide nanotubes by a pore wetting technique has been recently reported [2,3] as well as the hydrothermal synthesis of single-crystal

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ nanowires [4] and single crystal nanocubes of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [5]. These structures are likely to have a great specific area and have recently been suggested as cathodes for solid oxide fuel cells (SOFCs) [6]. However, manganites are not good candidates for intermediate temperature-SOFCs because they are poor ionic conductors in its temperature range [7,8]. In this sense, it is better to choose cobaltites or ferrites for this application.

In this paper we present the synthesis and characterization of nanotubes of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSCO) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCFO), obtained by pore wetting of plastic templates with a liquid precursor followed by an appropriate microwave assisted thermal treatment.

* Corresponding author. Tel.: +5411 6772 7102; fax: +5411 6772 7121; e-mail: sacanell@cnea.gov.ar

2. Experimental

Stoichiometric nitric solution 1 M for LSCO and LSCFO were prepared by dissolution of the following analytical reagents, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, in pure water. To avoid the cobalt oxide precipitation the solution was maintained at acidic pH. Templates of porous polycarbonate films were used as filters in an adequate system for syringe filtration to make sure that the total volume of the pores is filled. Porous polycarbonate films were commercial IsoporeTM membrane filters from Millipore. Samples with passing through holes of 800 nm diameter were used.

The reaction to obtain the desired compound proceeds by the denitration process of the confined precursor in a microwave oven. By adjusting the time and the energy applied to the sample it is possible to accomplish this reaction without producing damage to the polycarbonate film. We have found that denitration can be accomplished in 6 minutes of microwave irradiation. The desired perovskite-type compounds, LSCO and LSCFO, are finally obtained and the template is burnt during a thermal treatment in a standard furnace at the final temperature of 800 °C which is kept by 10 minutes. After this treatment the furnace goes freely to room temperature. The resulting material is a collection of sub-micrometric tubular nano-structures whose diameters depend on the size of the pores of the template used.

X-ray powder diffraction analysis was performed with a Philips X-Pert diffractometer using CuK α radiation ($\lambda = 0.154056$ nm) at room temperature. The specific surface area was measured with a Quantachrome Autosorb-1-C analyzer using the multipoint Brunauer, Emmett and Teller (BET) adsorption technique.

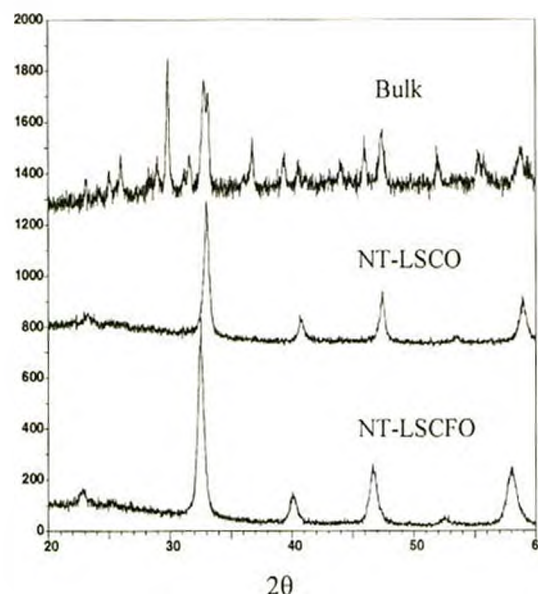


Figure 1: X-ray powder diffraction patterns for bulk polycrystalline LSCO and for LSCO and LSCFO nanotubes

3. Results and discussion

In Figure 1 we show the X-ray diffraction pattern of the LSCO and LSCFO compounds. We present data corresponding to unconfined (bulk LSCO) and the confined (NT-LSCO) powders under the same treatment described previously. As it can be clearly seen, a pure perovskite-type structure has been obtained for the nanotubes. Differently, for the same treatment, the bulk sample resulted multiphased. In this case, the pure perovskite-type structure can only be obtained with a subsequent thermal treatment of 1200 °C.

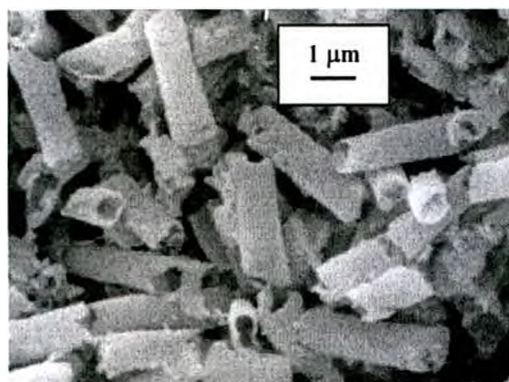


Figure 2: SEM micrographs of the LSCO nanotubes.

The X-ray diffraction pattern for the LSCFO nanotube sample (NT-LSCFO) also shows a pure perovskite-type structure.

The nanocrystalline nature of the samples is evidenced by the broadening of the Bragg peaks. The crystallite size was estimated by means of the Scherrer equation, to be about 20 nm.

In Figure 2 we show the SEM micrographs of the LSCO sample. The shape and size of the tubes were determined by the characteristics of the template pores. The typical dimensions of the tubes were the following: diameter of 770 nm; wall thickness of 80 nm and length of about 3-4 μm.

Preliminary measurements of the surface specific area have given a typical value of around 45 m²/g, which indicates that the nanotubes are formed by disagglomerated crystallites. This value is larger than that corresponding to typical LSCFO commercial NextTechTM powders (~ 4 to 8 m²/g) and also in excellent comparison with recently reported data for LSCO nanopowders (~ 35 m²/g) [9].

4. Conclusions

In summary, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ nanotubes have been successfully synthesized by the pore wetting technique. It is worth noting the low temperature needed to form the perovskite structure when the liquid precursors are confined, since typical synthesis processes for these bulk materials demand final

temperatures around 1000°C and times of the order of hundreds of minutes. We think that the responsible for this behavior is the large contact area of the confined precursors, allowing an enhanced heat interchange with the environment.

The studied nanostructured materials exhibit high surface specific areas. This property is extremely important for SOFC cathodes, since a larger number of reaction sites for the surrounding gas is available in comparison to typical microstructured materials.

Acknowledgements

The present work was supported by Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Argentina, PICT No. 14268 and 13517) and CONICET (PIP No. 6559). The authors thank D. Gimenez for his assistance during SEM observations and R. Kempf for the specific surface area measurements. AGL is also at ECyT, UNSAM.

References

- [1] K. Bentley, J. S. Trethewey, A. B. Ellis, and W. C. Crone, *Nano Letters* **4**, 487 (2004).
- [2] P. Levy, P. A. G. Leyva, H. E. Troiani, and R. D. Sanchez, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5247 – 5249 (2003).
- [3] A. G. Leyva et al. *J. Solid State Chem.* **177**, 3949 – 3953 (2004).
- [4] D. Zhu, H. Zhu and Y. H. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L519–L524 (2002).
- [5] J.J. Urban, L. Ouyang, M.H. Jo, D.S. Wang and H. Park, *Nano Lett.* **4** 1547–1550 (2004).
- [6] L. Hueso, and N. Mathur, *Nature* **427**, 301 – 304 (2004).
- [7] S. J. Skinner, *Fuel Cells Bull.* **4**, 6 – 33 (2001).
- [8] S. B. Adler, *Solid State Ionics* **111**, 125 – 134 (1998).
- [9] D. Berger et al, *Mat. Lett.* **58**, 2418 (2004).

Pressure effects on nanostructured manganites

C. Acha^{a,*}, G. Garbarino^{a,2}, A.G. Leyva^b

^aLaboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria, (C1428EHA) Buenos Aires, Argentina

^bDepartamento de Física, CAC, Comisión Nacional de Energía Atómica, Gral Paz 1499, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina

Abstract

We have measured the pressure sensitivity of magnetic properties on $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($y = 0.3$) nanostructured powders. Samples were synthesized following a microwave assisted denitration process and a final heat treatment at different temperatures to control the grain size of the samples. A span in grain diameters from 40 nm to ~ 1000 nm was obtained. Magnetization curves as a function of temperature were measured following different thermomagnetic histories. AC susceptibility as a function of temperature was also measured at different hydrostatic pressures (up to 10 kbar) and for different frequencies. Our results indicate that the nanostructuration plays a role of an internal pressure, producing a structural deformation with similar effects to those obtained under an external hydrostatic pressure.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 62.50.+p; 73.63.Bd; 75.47.Lx; 81.40.Rs

Keywords: Manganites; Nanoparticles; Pressure effects; Magnetic properties

1. Introduction

Many efforts have been devoted to understand the influence of grain size (ϕ_G) down to nanometric dimensions in granular perovskite manganites of the form $\text{L}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (where L is a trivalent rare-earth ion and A a divalent alkaline-earth ion). It was shown that ϕ_G has a clear influence in the magnetic and electrical properties of these materials. For example, it was earlier reported [1] that a reduction on ϕ_G from 110 to 20 nm in the $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ compound decreases the magnetization (M) and increases the Curie temperature (T_c). The reduction of M was interpreted in terms of the increase of the surface to volume ratio of the grains, which increases the weight of the contribution to magnetization of the associated amorphous surface layer. The increase of T_c was related to a possible variation of the oxygen contents due to a different surface condition of the sample. On the other

hand, studies reducing ϕ_G from 50 to 18 nm in $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ showed an increase of both M and T_c , which correlates to structural measurements that indicate that the grain size modifies the relevant parameters that govern the double exchange mechanism (DE), like the Mn–O bond distance and the Mn–O–Mn bond angle [2]. Thus, the effects produced by nanostructuration are still an open question. In order to gain more information on the way ϕ_G affects the properties of manganites, and, in particular, to determine if ϕ_G has an influence on pressure effects, we report here on magnetization measurements and on hydrostatic pressure effects in $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ (LPCMO; $y = 0.30$) powder samples with ϕ_G values systematically reduced from the typical bulk value (~ 1000 nm) to tenth of nm, where monodomain features should dominate the magnetic properties of these samples, as was previously reported [3,4].

2. Experimental

Powder samples of LPCMO ($y = 0.30$) were synthesized following a microwave assisted denitration process described elsewhere [5]. In order to modify the final grain size

*Corresponding author.

E-mail address: acha@df.uba.ar (C. Acha).

¹Fellow of CONICET of Argentina.

²Present address: CRTBT-CNRS, BP 166 cedex 09, 38042 Grenoble, France.

of the powder samples, a final heat treatment at different temperatures was performed. Treatments during 2 h at 800, 1000, 1200 and 1400 °C were performed and the samples were labeled correspondingly. Samples were characterized by X-ray powder diffraction measurements and their average ϕ_G was estimated from the broadening of the strongest diffraction peak, using the well-known Scherrer formula.

DC magnetization measurements as a function of temperature in the 10–300 K range were performed using a SQUID magnetometer. AC susceptibility ($\chi_{AC}(T) = \chi' + j\chi''$) was measured as a function of temperature in the same temperature range applying high hydrostatic pressures up to 10 kbar. To apply pressure, a self-clamping cell was used with a 50–50 mixture of kerosene and transformer oil as the pressure transmitting medium. The applied AC magnetic field was ~ 1 Oe and the excitation frequency was varied from 130 Hz to 13 kHz.

3. Results and discussion

X-ray powder diffraction patterns indicate that the synthesized samples are crystalline single phases. Increasing the temperature of the final heat treatment produces a reduction of the linewidth that can be associated with an increase of ϕ_G , with estimated values ranging from 40 nm (sample 800) to ~ 1000 nm (sample 1400). Cell parameters are also influenced by ϕ_G . The reduction of ϕ_G down to 40 nm produces an increase of the c crystallographic axis ($\sim 0.2\%$) and a compression in the ab plane of the perovskite structure, without a significant change of the unit cell volume. The grain size sensitivity of the magnetization as a function of temperature can be observed in Fig. 1. Part of the rich phase diagram of this

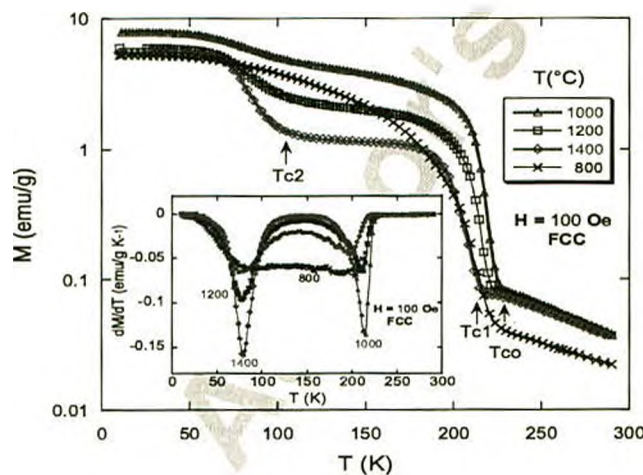


Fig. 1. Temperature dependence of the field-cooled-cooling (FCC) magnetization at 100 Oe of LPCMO ($y = 0.3$) powders with different final temperature treatment. The inset shows the temperature derivative of the magnetization as a function of temperature. The reduction of ϕ_G clearly affects the distribution of ferromagnetic phases (with transition temperatures T_{c1} and T_{c2} , indicated for sample 1400). A decrease of the contribution to magnetization of the low-temperature ferromagnetic phase can be observed with a concomitant increase of the one developed at T_{c1} .

compound can be depicted in this FCC $M(T)$ curve: a charge order and antiferromagnetic (AF) transition at $T_{co} \simeq 225$ K and the two increasing steps that correspond to the ferromagnetic ordering of different domains (T_{c1} and T_{c2}). A more complex magnetic behavior was recently reported for this compound [6,7], related to the phase separation regime which includes cluster-glass-like properties at low temperature ($T = T_g$) and the possible existence of a consolute point at temperatures $\sim T_g$ [8].

It is clear, from the temperature derivative dM/dT , shown in Fig. 1, that the reduction of ϕ_G favors the high temperature FM transition (T_{c1}) at expenses of the low temperature one (T_{c2}). It also increases the value of T_{c1} and the low temperature saturation magnetization. While this effect is systematic for samples 1000–1400, the behavior for the sample 800 is quite different, as was previously reported for samples with nanometric grain size. For temperatures below T_c a nearly constant dM/dT can be observed.

The temperature dependence of χ' for sample 1000 at different hydrostatic pressures is shown in Fig. 2. Similar results are obtained for samples 1200 and 1400. Pressure increases T_c and the magnitude of χ' while it reduces the irreversibility associated with the PS regime. This behavior is similar to that obtained for bulk samples, where $dT_c/dP \sim 2$ K/kbar. The anomalous behavior is, again, observed for sample 800, as a frequency and pressure-independent χ' peak, shown in Fig. 3. This behavior does not obey to the expected superparamagnetic properties, where usually the blocking temperature increases with increasing frequency. Pressure modifies the onset of T_{c1} (also with the same slope of bulk samples) and depresses the CO–AF ordering at a -35 K/kbar rate, as shown in Fig. 4. Only when $T_{CO-AF}(P) \leq T_{c1}$, pressure broadens the high temperature side of the peak at a 7 K/kbar rate (dT_{cp}/dP).

These results indicate that pressure effects on magnetic ordering are not influenced by nanostructuration, as the dT_c/dP obtained for all the samples (even for sample 800)

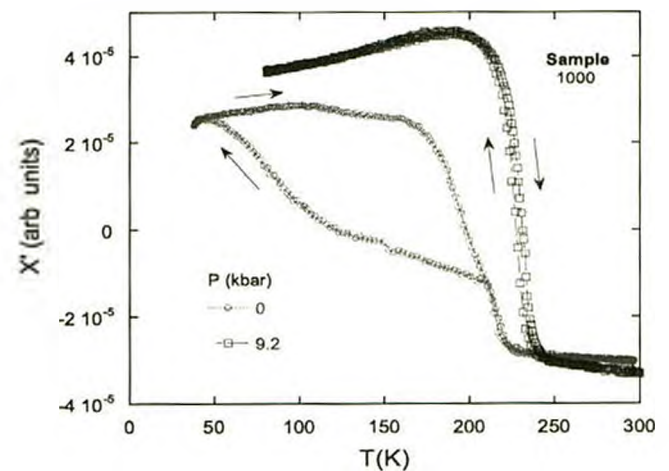


Fig. 2. χ' as a function of temperature of the LPCMO powder (sample 1000, $y = 0.3$).

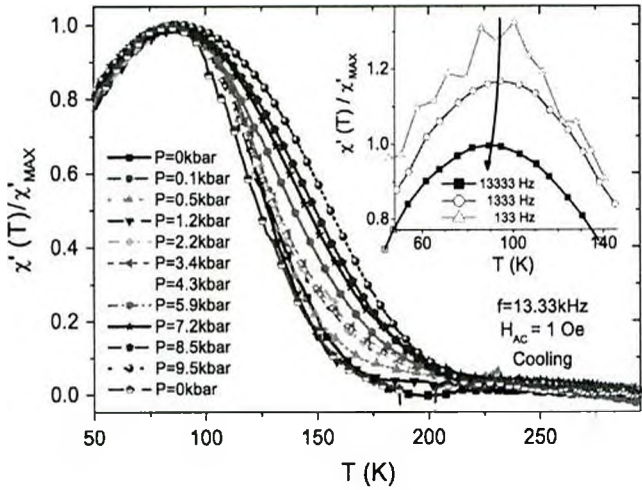


Fig. 3. Pressure sensitivity of χ' as a function of temperature for the LPCMO powder (800, $y = 0.3$). The inset shows a nearly frequency-independent peak.

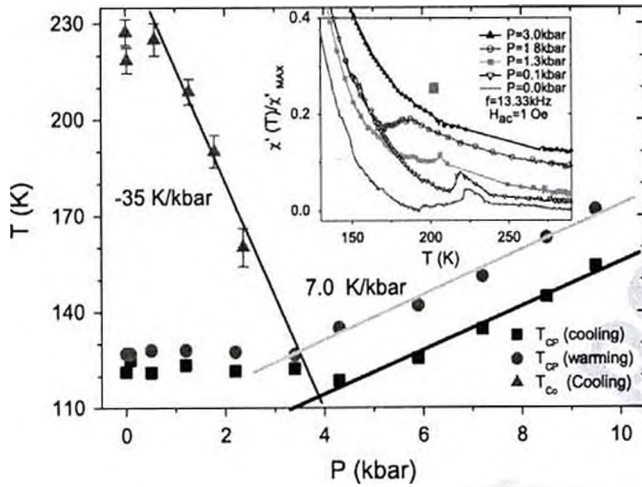


Fig. 4. Phase diagram for the LPCMO powder (800, $y = 0.3$). The inset shows a detail of the pressure sensitivity of the CO-AF transition. The pressure dependence of T_{c1} , not shown for clarity, is similar to that obtained for bulk samples. T_{c1} were determined from the peak of the temperature derivative of χ' .

are nearly the same as for bulk material. The increase of T_{c1} and the changes detected in the cell parameters as ϕ_G is reduced are consistent with an internal pressure developed

by the constraints imposed by ϕ_G . The increase in T_{c1} observed as a consequence of the reduction of ϕ_G down to 40 nm represents an equivalent internal hydrostatic pressure of ~ 6 kbar.

4. Conclusions

We have presented in this paper the sensitivity to grain size of the magnetization and of pressure effects on LPCMO powders. We have shown that the reduction of ϕ_G modifies the structural and magnetic properties as an internal pressure. External pressure effects on ferromagnetic ordering remains unchanged by ϕ_G , although sample 800 ($\phi_G \sim 40$ nm) has a particular magnetic behavior. For this sample, $\chi'(T)$ seems to be closely influenced by the presence of the CO-AF phase and presents a pressure and a frequency independent peak, which is not the typical behavior expected for a superparamagnetic sample. Further work is needed to understand the behavior of the $\chi'(T)$ signal.

Acknowledgments

This work was supported by a CONICET PIP 5609/06 and UBACyT X198 Grants. We acknowledge technical assistance from C. Chilotte, D. Giménez, E. Pérez Wodtke and D. Rodríguez Melgarejo.

References

[1] R.D. Sánchez, J. Rivas, C. Vázquez-Vázquez, A. López-Quintela, M.T. Causa, M. Tovar, S. Oseroff, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 134.
[2] A. Dutta, N. Gayathri, R. Ranganathan, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 054432.
[3] J. Curiale, R. Sánchez, H. Troiani, H. Pastoriza, P. Levy, A. Leyva, *Physica B* 354 (2004) 98.
[4] S. Roy, I. Dubenko, D.D. Ederh, N. Ali, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 1202.
[5] A. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, V. Lorenzo, P. Levy, C. Albonetti, M. Cavallini, F. Biscarini, H. Troiani, J. Curiale, et al., *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3949.
[6] L. Ghivelder, F. Parisi, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 184425.
[7] W. Wu, C. Israel, N. Hur, S. Park, S.-W. Cheong, A.D. Lozanne, *Nat. Mater.* 5 (2006) 881.
[8] G. Garbarino, C. Acha, P. Levy, T.Y. Koo, S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 100401(R).

Performance of Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0;0.8) Nanotube Composite Cathodes for IT-SOFCs

M. G. Bellino^a, J. G. Sacanell^{a,b}, D. G. Lamas^a, A. G. Leyva^b, and N. E. Walsöe de Reca^a

^a CINSO (Centro de Investigaciones en Sólidos), CITEFA-CONICET, J.B. de La Salle 4397, (1603) Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina

^b Departamento de Física, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina

We investigated the performance of Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0;0.8) nanotube composite cathodes using samaria-doped ceria as electrolyte. These composites were prepared by mixing a commercial Ag paste and La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0;0.8) nanotubes synthesized by the pore wetting technique using plastic templates. Electrochemical impedance spectroscopy analyses showed that the incorporation of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃ nanotubes significantly enhances the performance of the cathode in comparison to pure Ag due to their high specific surface area.

Introduction

Nanostructured materials have recently attracted great interest due to their new and/or enhanced properties. For this reason, fabrication of nanostructures using different materials and methods is a rapidly growing field of interdisciplinary research. A wide variety of one-dimensional nanostructures displaying useful properties has been developed in recent years (1). Carbon nanotubes, semiconductor, and metallic nanowires are of interest for their optical and electronic properties.

Nanomaterials have already been used in power generation and storage devices, such as lithium-ion batteries, low-temperature fuel cells, etc. Differently, these materials are not adequate for conventional solid-oxide fuel cells (SOFCs) since grain growth is expected to occur at the typical operation temperatures of these devices. However, their use in intermediate-temperature SOFCs (IT-SOFCs) deserves to be evaluated, since grain growth can be minimized at this operating temperature range.

In recent years, the synthesis of nanotubes and nanowires of perovskite-type mixed oxides has been investigated. For example, the synthesis of rare-earth manganese mixed oxide nanotubes by a pore wetting technique (2,3) and the hydrothermal synthesis of single-crystal La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ nanowires (4) have been reported. These nanostructures are likely to have a high specific surface area and, therefore, it has been suggested that they can be used in SOFC cathodes (5). However, manganites have low catalytic activity for oxygen reduction at intermediate temperatures (6,7). For this reason, in this work, we have studied other perovskite-type compounds more adequate for application in IT-SOFCs.

In a recent work, we reported the preparation and performance of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ nanotube cathodes (8). The area-specific resistance (ASR) of these novel cathodes, 0.21

$\Omega\cdot\text{cm}^2$ at 700°C, was substantially lower than that reported in the literature for materials exhibiting conventional microstructures, which is very important for applications.

In this work, we investigated the performance of $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0;0.8$) nanotube composite cathodes using samaria-doped ceria as electrolyte. These composite materials were prepared by mixing a commercial Ag paste and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0;0.8$) nanotubes synthesized by the pore wetting technique using plastic templates. The performance of these composites was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Experimental

1 M stoichiometric nitric solutions for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSCO) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCFO) were prepared by dissolution of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in pure water. Templates of porous polycarbonate films were used as filters in an adequate system for syringe filtration to assure that the total volume of the pores was filled. Porous polycarbonate films were commercial IsoporeTM membrane filters from Millipore. Samples with passing through holes of 800 nm diameter were used. The reaction to obtain the desired compound proceeds by the denitration process of the confined precursor in a microwave oven. By adjusting the time and the energy applied to the sample, it is possible to accomplish this reaction without damaging the polycarbonate film. We found that denitration can be accomplished in 6 min of microwave irradiation. The perovskite-type compounds, LSCO and LSCFO, were finally obtained by calcination at 800 °C for 10 min (the template was sacrificed in this treatment). X-ray powder diffraction (XRD) analysis was performed with a Philips X-Pert diffractometer using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$). The specific surface area was measured with a Quantachrome Autosorb-1-C analyzer using the multipoint Brunauer, Emmett and Teller (BET) adsorption technique.

Samaria-doped ceria (SDC) electrolytes were prepared from commercial CeO_2 -10 mol% Sm_2O_3 powders (Nextech Materials) by uniaxial pressing at 200 MPa and sintering at 1350°C for 2 h, obtaining 0.5 mm thick samples with a relative density higher than 96%. LSCO and LSCFO nanotubes were made into an ink with commercial Nextech Ink Vehicle in proportion 1:3 and then mixed with commercial Ag paste, resulting in a nanotube/Ag mass ratio of about 1:30. The ink was smeared on the electrolyte as thinly as possible with a brush and dried at 50°C in air for about 20 min. Then, the cathodes were fired at 750°C for 1 h in order to attach the cathode without losing the hollow structure. Symmetrical LSCO-Ag/SDC/LSCO-Ag, LSCFO-Ag/SDC/LSCFO-Ag and Ag/SDC/Ag cells were fabricated and evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using a Solartron 1255 frequency response analyzer and an EG&G Princeton Applied Research 273A potentiostat, in the frequency range of 0.1 to 105 Hz.

Results and Discussion

Figure 1 displays the XRD patterns of LSCO and LSCFO nanotubes. It can be clearly observed that a pure perovskite-type structure was obtained for both materials. The nanocrystalline nature of the samples is evidenced by the broadening of Bragg peaks. The average crystallite size, estimated by means of the Scherrer equation, was of about 20 nm for both compounds.

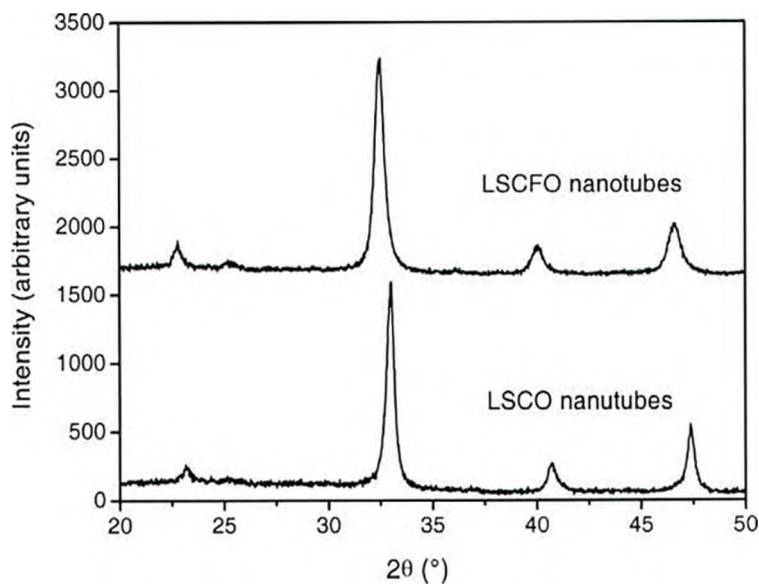


Figure 1. X-ray powder diffraction patterns of LSCO and LSCFO nanotubes.

Figure 2 displays a SEM micrograph of the LSCO sample. It can be noted that the shape and size of the tubes are determined by the characteristics of the template pores. The typical dimensions of the tubes were the following: diameter of 770 nm, wall thickness of 80 nm and length of about 3-4 μm . Observations with higher magnification showed that the tubes were composed of nanoparticles with average size of about 20 nm, in agreement with the value determined from XRD data.

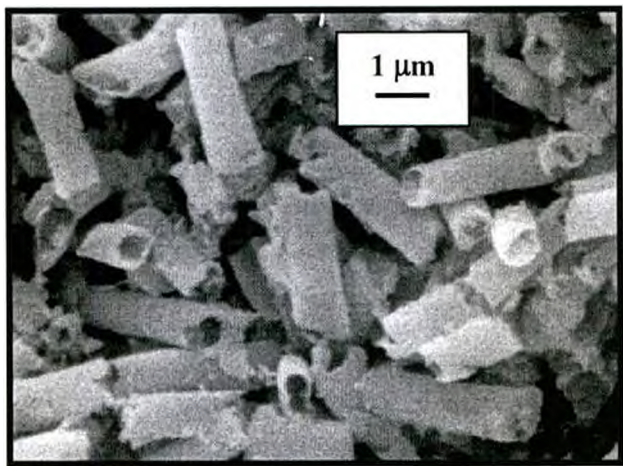


Figure 2. SEM micrographs of LSCO nanotubes.

Preliminary measurements of BET surface specific area have given values around 45 m^2/g . This result indicates that the nanotubes are formed by disagglomerated crystallites.

Figure 3 shows SEM micrographs of a LSCFO/Ag composite cathode. Relatively large Ag particles mixed with LSCFO nanotubes can be observed. It is worth to remark that the nanotubes retained their original characteristics, as a result of the low dwell temperature of the firing treatment employed to attach the cathode.

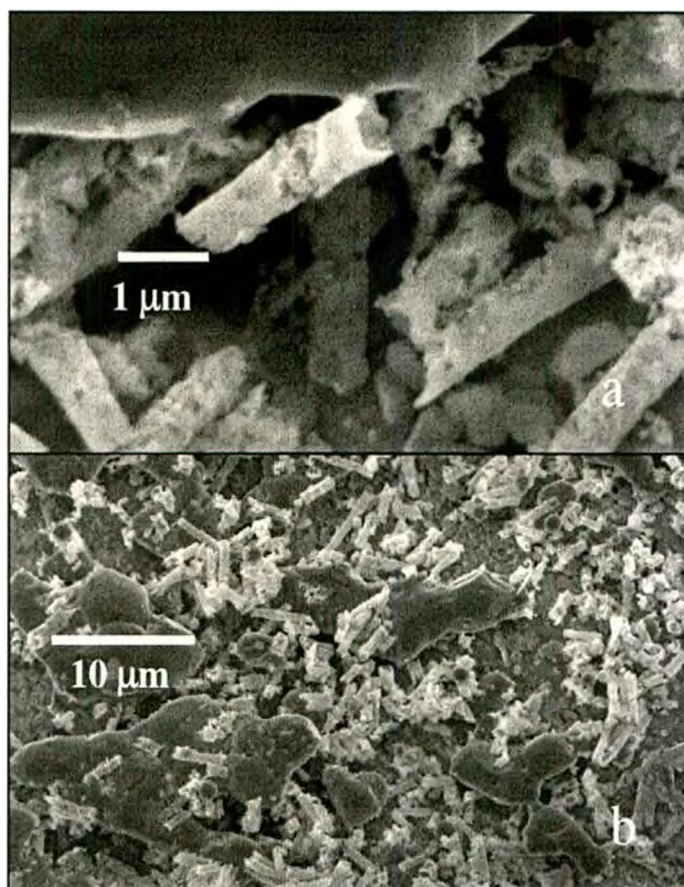


Figure 3. SEM micrographs of a LSCFO/Ag cathode: (a) 20000X; (b) 2500X.

Figure 4 shows the Nyquist plots of LSCO/Ag, LSCFO/Ag and pure Ag cathodes measured at 600, 650 and 700°C in air. The ASR values at these cathodes at the different operating temperature are indicated in the figure. The ASR of the composites exhibited a significant reduction in comparison with pure Ag. The lowest ASR was of $0.72 \Omega \cdot \text{cm}^2$ for the LSCFO/Ag cathode at 700°C, which is a good value considering that we obtained $0.21 \Omega \cdot \text{cm}^2$ in our previous work for LSCO nanotube cathodes without Ag (8).

Taking into account the low nanotube/Ag mass ratio used in the present work, the reduction of the ASR of LSCFO/Ag composites in comparison with pure Ag is probably due to the high surface specific area of the nanotubes, which was orders of magnitude higher than that of Ag (the size of the nanocrystallites in the nanotubes was about 100 times smaller than that of the particles of Ag). Besides, by analyzing Figure 4, it can be observed that the enhanced performance of the composites is related to a reduction of the low frequency contribution, which is mainly due to non-charge-transfer processes, such as oxygen surface exchange, solid-state diffusion and gas-phase diffusion (6). Since these processes are governed by the morphology of the cathode, particularly its specific surface area and porosity, the incorporation of small amount of nanotubes strongly enhances the performance of the cathode. On the other hand, it is worth to point out that the use of Ag in the cathode allows to lower the temperature required to have a good adhesion to the electrolyte, retaining the high specific surface area of the as-synthesized nanotubes.

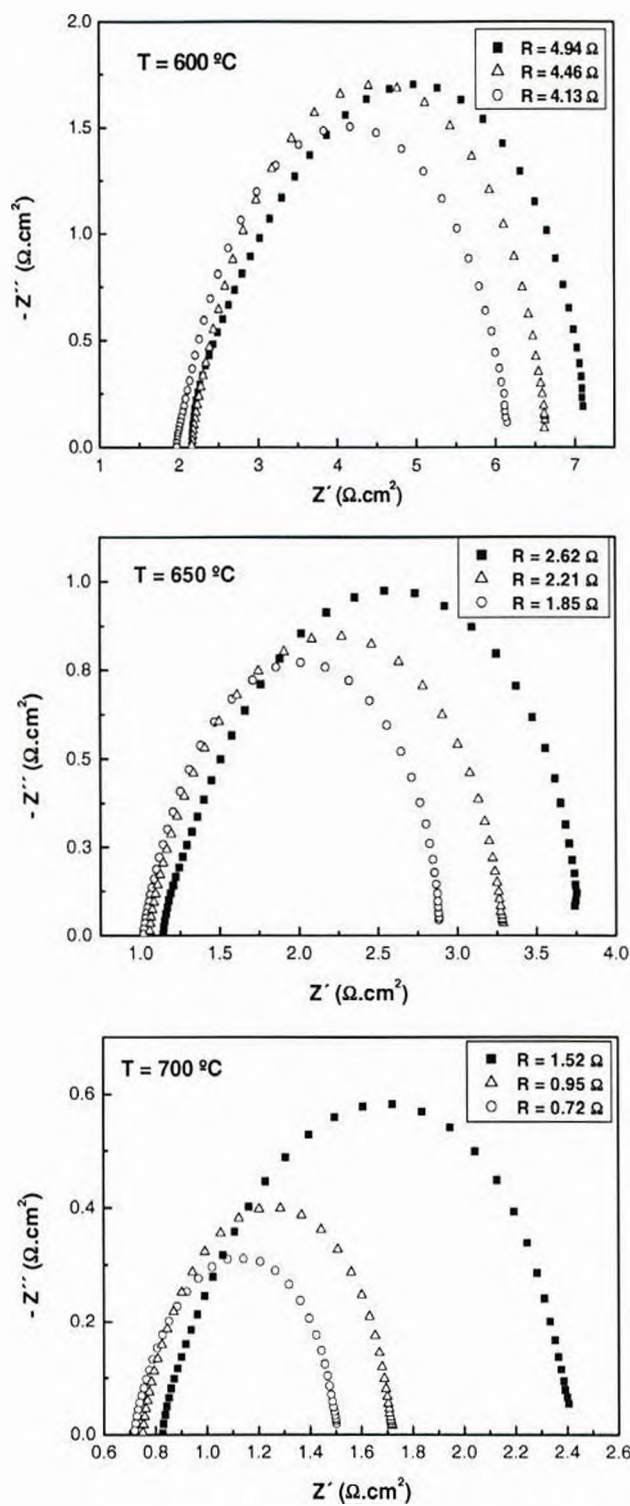


Figure 4. Nyquist plots for LSCO/Ag (Δ), LSCFO/Ag (o) and (■) Ag cathodes, measured in symmetrical cells (cathode/SDC/cathode) at different operating temperatures in air.

Conclusions

In summary, we have tested the use of LSCO and LSCFO nanotube/Ag composite cathodes, which have the advantage of lowering the temperature required to attach the cathodes on the electrolyte. These nanotubes have been successfully synthesized by the

pore wetting technique. In spite of the low nanotube/Ag mass ratio evaluated in this work (1:30), these composite cathodes exhibited a remarkable enhancement of the catalytical activity for oxygen reduction in comparison to pure Ag, which is probably due to the high specific surface area of the nanotubes.

Acknowledgments

The present work was supported by Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT No. 14268 and 13517) and CONICET (PIP No. 6559). The authors thank D. Gimenez (DEICOR, CITEFA) for his assistance during SEM observations and R. Kempf (CAC, CNEA) for BET specific surface area measurements. M.G. Bellino thanks CONICET and Fundación YPF for his doctoral fellowship. A.G. Leyva is also at ECyT, UNSAM.

References

1. A. K. Bentley, J. S. Trethewey, A. B. Ellis, and W. C. Crone, *Nano Lett.*, **4**, 487 (2004).
2. P. Levy, A. G. Leyva, H. E. Troiani, and R. D. Sanchez, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5247 (2003).
3. A. G. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, V. Lorenzo, P. Levy, C. Albonetti, M. Cavallini, F. Biscarini, H. E. Troiani, J. Curiale, and R. D. Sanchez, *J. Solid State Chem.*, **177**, 3949 (2004).
4. D. Zhu, H. Zhu, and Y.H. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, L519 (2002).
5. L. Hueso and N. Mathur, *Nature*, **427**, 301 (2004).
6. S. J. Skinner, *Fuel Cells Bull.*, **4**, 6 (2001).
7. S. B. Adler, *Solid State Ionics*, **111**, 125 (1998).
8. M. G. Bellino, J. G. Sacanell, D. G. Lamas, A. G. Leyva, and N. E. Walsøe de Reca, submitted to *J. Am. Chem. Soc.* (2006).