



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**ESTUDIO ESTRUCTURAL
DEL SISTEMA
 $\text{YmnO}_3 - \text{AmnO}_3$ ($A = \text{Cd}, \text{Ca}$)**

Oscar Enrique Agüero

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA “PROF. JORGE A. SABATO”

ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL SISTEMA $YMnO_3$ - $AMnO_3$ (A=Cd, Ca)

Lic. Oscar Enrique Agüero

DIRECTORES

Lic. Patricia König

Lic. Gabriela Leyva

(*) Tesis para optar al título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales

REPÚBLICA ARGENTINA

2001

ÍNDICE

ABSTRACT	5
RESUMEN	6
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN	
1.1 Estructura de la Perovskita	8
1.2 Características de las Manganitas	9
1.2.1 Estructura cristalina	10
1.2.2 Influencia de la estructura en las propiedades magnéticas.	11
1.2.3 Antecedentes de estudios estructurales de los sistemas Y-Ca/Cd-Mn-O	11
CAPITULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
2.1 Difracción de rayos X de polvo	14
2.1.1 Formulación de Bragg de la difracción de Rayos X por un cristal	14
2.1.2 Formulación de Laue de la difracción de rayos X por un cristal	14
2.1.3 Difracción de Polvo	15
2.1.4 Factores que afectan la intensidad de los picos de difracción	16
2.1.5 Factores que determinan la forma del perfil de difracción	19
2.2 Método de Rietveld	22
2.2.1 Descripción del método	22
2.2.2 Análisis cuantitativo de fases	25
2.2.3 Indicadores de la calidad del refinamiento	25
2.3 Microscopía electrónica de barrido	27
2.4 Microanálisis dispersivo en energía (EDS) y dispersivo en longitudes de onda (WDS)	28
2.4.1 Identificación de los elementos en un espectro EDS	29
2.4.2 Mapas de distribución de Rayos X	29
2.4.3 Microanálisis cuantitativo	29

2.5	<i>Análisis térmico diferencial y termogravimetría.</i>	30
-----	---	----

CAPITULO 3 EXPERIMENTAL

3.1	<i>Síntesis de los compuestos</i>	32
3.1.1	<i>Método de reacción de estado sólido</i>	32
3.1.2	<i>Método de polimerización de citratos (Liquid-Mix)</i>	32
3.2	<i>Caracterización por difracción de rayos X de polvo</i>	34
3.3	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>	35
3.4	<i>Microsonda electrónica</i>	35
3.5	<i>Obtención de los parámetros estructurales</i>	35
3.6	<i>Termogravimetría y análisis térmico diferencial</i>	36
3.7	<i>Caracterización de los reactivos</i>	36

CAPITULO 4 RESULTADOS

4.1	<i>Reacción de estado sólido</i>	45
4.1.1	<i>Caracterización por difracción de rayos X (DRX)</i>	45
4.1.1.1	<i>Estudio de las condiciones de síntesis del sistema Y-Cd-Mn-O</i>	45
4.1.1.2	<i>Estudio de la estabilidad térmica de la perovskita $Y_{0.50}Cd_{0.50}MnO_3$</i>	54
4.1.1.3	<i>Estudio de la sustitución del Mn^{2+} por Cd^{2+} en la fase $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$</i>	57
4.1.1.4	<i>Síntesis de los compuestos $Y_{0.8}Cd_xMnO$ con exceso de Cd</i>	59
4.1.2	<i>Caracterización por SEM, EDS y WDS</i>	62
4.1.2.1	<i>Muestras sintetizadas a 1400 °C durante 10 hs</i>	62
4.1.2.2	<i>Análisis EDS de la muestra $(Cd-Mn)Mn_2O_4$, tratada a 1100 °C durante 10 hs</i>	64
4.1.2.3	<i>Caracterización por EDS de La muestra de composición nominal $Y_{0.5}Cd_{0.5}MnO_3$, sinterizada.</i>	65
4.1.2.4	<i>Caracterización por WDS de la muestra de polvo $Y_{0.5}Cd_{0.5}MnO_3$</i>	67

4.1.2.5	Caracterización por WDS de la muestra de composición nominal CdMn_2O_4	67
4.2	<i>Liquid-Mix</i>	69
4.2.1.	<i>Sistema Y-Cd-Mn</i>	69
4.2.1.1	Caracterización por difracción de rayos X (DRX)	69
4.2.1.2	Determinación de los parámetros estructurales de la perovskita.	73
4.2.1.3	Caracterización por SEM, EDS y WDS	79
4.2.1.3.1	Caracterización por SEM y EDS de la muestra de composición nominal $\text{Y}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{MnO}_3$	795
4.2.1.3.2	Caracterización por WDS de las muestras de composición $\text{Y}_{1-x}\text{Cd}_x\text{MnO}_3$, con $x=0.05, 0.10$.	80
4.2.1.4	Análisis termogravimétrico	82
4.2.2	<i>Sistema Y-Ca-Mn</i>	84
4.2.2.1	Caracterización por difracción de rayos X (DRX)	84
4.2.2.2	Determinación de los parámetros estructurales	86
CAPITULO 5 CONCLUSIONES		
5.1	<i>Sistema $\text{YMnO}_3\text{-CdMnO}_3$</i>	91
5.1.1	Reacción de Estado Sólido	91
5.1.2	<i>Liquid-Mix</i>	93
5.2	<i>Sistema $\text{YMnO}_3\text{-CaMnO}_3$</i>	94
REFERENCIAS		96

Abstract

The system $YMnO_3$ - $AMnO_3$ ($A=Ca, Cd$) has been studied to determine the existence of the solid solution range and the presence of perovskite type phase. The samples were synthesized for two different methods: solid state reaction and Liquid-Mix.

X-ray Powder Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS), Thermogravimetric Analysis (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA) were used to characterize the samples. From diffraction data the crystalline phases and the structural parameters were determined, using Rietveld method. Some points of the structural phase diagram were determined.

Solid state reaction samples of the system Y - Cd - Mn , for T between 1000 and 1400 °C, show a very high depletion of Cd ; for $T \geq 1200$ °C the Cd loss is complete. For $T < 1200$ °C the samples are not single phase. The perovskite like phase appears at 1100 °C for $x=0.5$, with a small quantity of segregated phases.

Pure phase $(Y - Cd)MnO_3$ (SPG $Pnma$) is obtained in the range $0.15 < x < 0.25$ at 700 °C from Liquid-Mix method. Outside of this range the samples also contain other crystalline phases and amorphous components. At 800 °C the pure Yttrium perovskite ($x=0$), $YMnO_3$ (SPG $Pnma$), is obtained.

Y - Ca - Mn samples synthesized by Liquid-Mix are single phase $(Y-Ca)MnO_3$ with orthorhombic structure of perovskite type ($Pnma$) for $0 \leq x \leq 0.9$. Comparing the phase diagram obtained with that from the literature it is observed that these synthesis conditions allow to extend the range of solid solution.

Resumen

El objetivo de este trabajo es estudiar el ámbito de existencia de solución sólida y de fases de tipo perovskita en el sistema $YMnO_3$ - $AMnO_3$ ($A = Cd, Ca$). Para ello se sintetizaron compuestos de fórmula nominal $Y_{1-x}A_xMnO_3$ con $0 \leq x \leq 1$, mediante dos métodos de síntesis: reacción de estado sólido y polimerización de citratos (Liquid-Mix).

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X de polvo (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis dispersivo en energía (EDS) y en longitudes de ondas (WDS), análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (DTA). A partir de los datos de difracción en todos los casos se determinaron las fases presentes y los parámetros estructurales de las mismas, mediante el método de Rietveld. Se construyó un diagrama de fase estructural de estos compuestos, para algunas temperaturas.

En las síntesis por reacción de estado sólido del sistema Y-Cd-Mn y en el rango de temperaturas 1000°C - 1400°C , la volatilización de cadmio es muy importante, para $T \geq 1200^\circ\text{C}$ es total. Para $T < 1200^\circ\text{C}$ las muestras son multifásicas. A 1100°C , las muestras con concentraciones nominales cercanas a $x = 0.50$ presentan la fase perovskita $(Y-Cd)MnO_3$ ($Pnma$) con un mínimo porcentaje de fase segregada.

Con muestras obtenidas por el método de liquid-mix a 700°C se obtiene la fase perovskita $(Y-Cd)MnO_3$ ($GE Pnma$) pura en el rango $0.15 < x < 0.25$. Fuera de este rango las muestras contienen además otras fases cristalinas y componentes amorfos. A 800°C se obtiene la perovskita de Y puro ($x = 0$), $YMnO_3$ ($GE Pnma$).

Las muestras de Y-Ca-Mn sintetizadas por Liquid-Mix presentan una única fase $(Y-Ca)MnO_3$ de estructura ortorrómbica tipo perovskita ($Pnma$) para $0 \leq x \leq 0.9$. Al comparar el diagrama de fases obtenido con el de la literatura se observa que estas condiciones de síntesis permiten extender el rango de solución sólida.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCION

1. INTRODUCCION

Los óxidos de manganeso de valencia mixta (manganitas) con estructura tipo perovskita han sido estudiados por al menos 50 años. El sistema ofrece un grado de flexibilidad química que permite examinar en forma sistemática la relación entre la estructura de los óxidos, y las propiedades eléctricas y magnéticas. Investigaciones sobre las manganitas han revelado nuevos fenómenos como la magnetorresistencia colosal[1], que han llevado a la formulación de importantes conceptos físicos como el doble intercambio[2, 3] y el polaron Jahn- Teller[4, 5].

Muchas propiedades de las perovskitas de manganeso de valencia mixta fueron descriptas para muestras cerámicas policristalinas por Jonker y van Santen[6, 7] y Jonker[8] en la década del '40. Ellos discutieron la preparación, estructura cristalina y propiedades magnéticas de la serie $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [6].

Los óxidos de valencia mixta pueden ser considerados como una solución sólida entre miembros como el $LaMnO_3$ y $CaMnO_3$ con estados de valencia $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ y $Ca^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$, llevando a compuestos con valencia mixta como: $(La_{1-x}^{3+}Ca_x^{2+})(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3$.

El interés tecnológico de compuestos con magnetorresistencia colosal radica en que mediante la aplicación de campos magnéticos pequeños, estos materiales pueden pasar de aislante a conductor. Esta propiedad los hace aptos para ser usados en el desarrollo de memorias magnéticas y mecanismos de encendido.

Actualmente, las investigaciones están centradas en el desarrollo de materiales con magnetorresistencia colosal a bajos campos y temperatura ambiente.

1.1 Estructura de la Perovskita

Las perovskitas, son materiales cerámicos (Óxidos mixtos con cationes metálicos y no metálicos) que tienen una disposición atómica particular. La perovskita ideal, se describe por la fórmula ABX_3 . Donde A , B son cationes metálicos y X aniones no metálicos (O o algún halógeno). La estructura es cúbica, con el catión A (el de mayor tamaño) ubicado en el centro del cubo, los cationes B ocupan los vértices y los aniones X están en los puntos medios de las doce aristas del cubo (Figura 1.1). En la perovskita ideal, el catión B esta coordinado con 6 aniones, los cuales

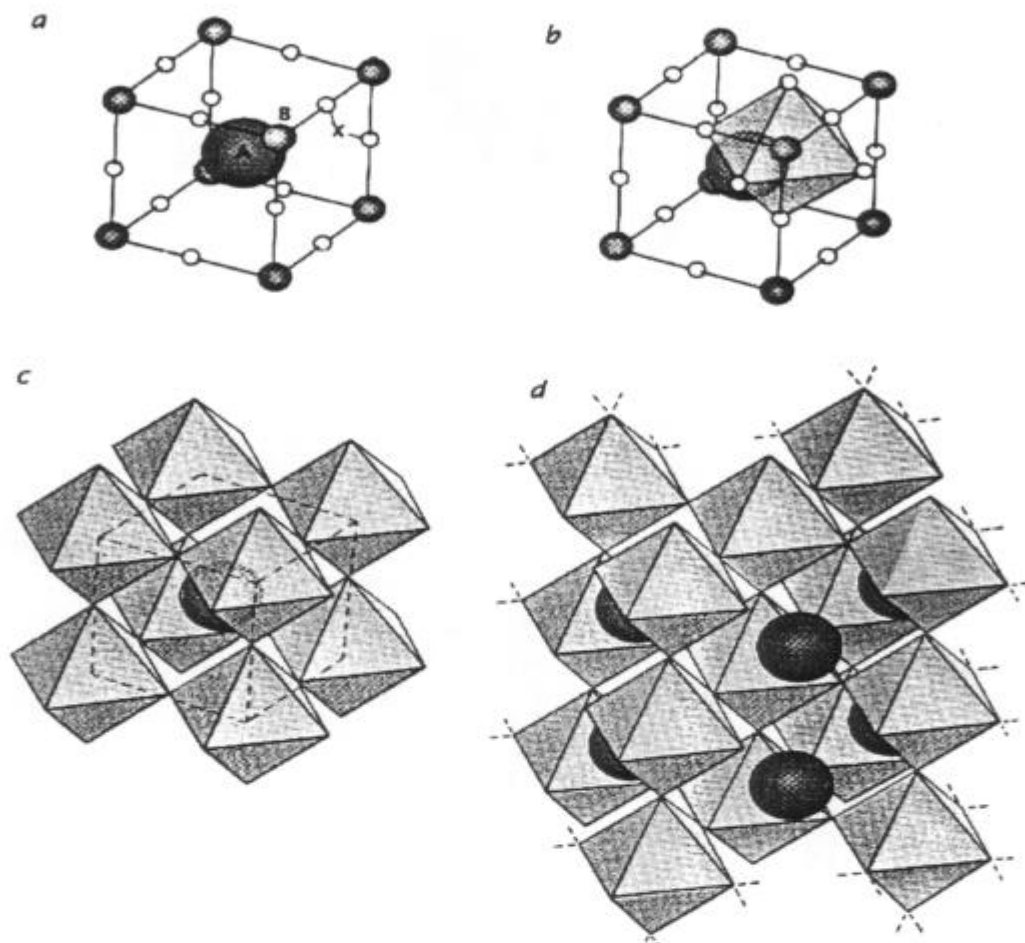


Fig.1.1: Estructura cristalina de la Perovskita

Cuando el catión A es demasiado pequeño con relación a los aniones, los octaedros, cuyos ejes están alineados en una perovskita ideal, se inclinan y giran; la estructura colapsa alrededor de los cationes A , bajando la simetría y alterando potencialmente las propiedades físicas del material

Existe un gran número de óxidos con estructuras de tipo perovskita, entre ellos los óxidos de manganeso de valencia mixta. Una completa compilación de datos de compuestos con estructura tipo perovskita fue realizada por Galasso[9], Goodenough y Longho[10].

1.2 Características de las Manganitas

Las manganitas son óxidos de manganeso de valencia mixta, donde coexisten Mn^{3+} y Mn^{4+} . En las manganitas $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ ($Ln = Y^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$ y otras tierras raras, $A = Ca^{2+}, Ba^{2+}$,

Sr^{2+} , Cd^{2+}) con estructura de perovskita, la presencia de Mn^{4+} da lugar a nuevas propiedades respecto del $LnMnO_3$. Wollan y Kochler[11] determinaron que el $LaMnO_3$ es un aislador antiferromagnético, mientras que $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x \approx 0.3$) tiene un comportamiento metálico ferromagnético debido al efecto de doble intercambio en $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$. La aplicación de un campo magnético a estos materiales reduce considerablemente la resistividad, particularmente cerca de T_c , dando lugar a la magnetorresistencia colosal.

Los principales efectos de la sustitución parcial en los sitios A o B de la perovskita es alterar las distancias interatómicas y ángulos de enlaces y variar el número de electrones en la banda $3d$.

1.2.1 Estructura cristalina

Considerando la estructura de la perovskita como una estructura cúbica compacta formada por aniones O^{2-} y cationes A^{2+} o A^{3+} , con cationes B en los sitios intersticiales octaédricos, pueden deducirse los radios ideales de los cationes A y B . El primero deber ser igual al del oxígeno y el último deber ser $(2^{1/2}-1)R_O$. Goldschmidt[12] definió un factor de tolerancia:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

el cual es la unidad para los radios iónicos ideales. La perovskita es estable para un rango de valores de t cercanos a uno [15].

Pocas manganitas tienen la estructura cúbica ideal, ya que los átomos son desplazados de las posiciones ideales cuando $t \neq 1$. La estructura perovskita acomoda el desajuste de los radios iónicos e induce electrónicamente deformaciones por varias clases de distorsiones que agrandan la celda y disminuyen la simetría. Si $t \approx 1$, la estructura tendrá una distorsión romboédrica que involucra una rotación cooperativa del octaedro BO_6 alrededor de la dirección $[111]$. Si el desajuste es grande, hay una inclinación del entorno del octaedro correspondiente a una rotación cooperativa alrededor de la dirección $[011]$ generando una estructura ortorrómbica del tipo O , isoestructural con el $GdFeO_3$ ($Pnma$)[13]. El ángulo de enlace $B-O-B$ es sensible al tamaño del catión A , este se reduce de 180° a 161° (en el $GdFeO_3$). Es típico de esta estructura que $c < b/\sqrt{2} < a$. Cuando los octaedros están severamente distorsionados la estructura ortorrómbica es de tipo O' , la cual es una variante de la anterior pero con $b/\sqrt{2} < c < a$. El origen de esta fuerte distorsión es el efecto Jahn-Teller del Mn^{3+} [14] que produce que los octaedros se extiendan en el plano $a-c$.

Existen además otras estructuras características de las manganitas como ser: cúbicas, romboédricas, tetragonales y hexagonales[15]. Las celdas unidad están muy cercanas unas a otras y los ángulos romboédricos y hexagonales están muy próximos a los valores ideales $\alpha=60^\circ$ o 90° , $\hat{a}=90^\circ$.

En el $LaMnO_3$, a medida que aumenta la sustitución del sitio A por cationes divalentes A^{2+} aumenta el contenido de Mn^{4+} y una serie de fases cristalinas y magnéticas tienen lugar. La sustitución del sitio A^{3+} por otros cationes trivalentes de diferente radio, no altera la valencia del manganeso, pero la distorsión de la perovskita aumentará siempre que se reduzca el valor de t .

1.2.2 Influencia de la estructura en las propiedades magnéticas.

Dos tipos de distorsiones características de la estructura perovskita influyen en el orden magnético de las manganitas. La primera es consecuencia de la pequeña relación entre el tamaño del catión A y el tamaño de los oxígenos (factor de tolerancia $t<1$) y consiste en una inclinación cooperativa de los octaedros MnO_6 . La segunda esta conectada con la distorsión Jahn-Teller y el orden cooperativo de los octaedros que contiene Mn^{3+} en su centro. Estas distorsiones se producen a distintas temperaturas. La primera produce una inclinación de los octaedros por debajo de 1250 K y que se puede extender en todo el rango de concentraciones, llevando a la estructura ortorrómbica de tipo O con una deformación pequeña de la red. A más bajas temperaturas (dependiendo de la cantidad de Mn^{3+}) puede tener lugar un orden cooperativo Jahn-Teller. La proporción y distribución de iones Mn^{3+} y Mn^{4+} es otro factor determinante en la estructura magnética.

1.2.3 Antecedentes de estudios estructurales de los sistemas Y-Ca/Cd-Mn-O

Existen trabajos desde la década del '50 sobre perovskitas de Ytrio. Así, Geller y Wood[16] determinaron que los compuestos $YFeO_3$, $YAlO_3$, $YCrO_3$ son isoestructurales con el $GdFeO_3$ ($Pnma$). Yakel y Koehler[17] estudiaron el compuesto $YMnO_3$, calcinado a 1100 °C, encontraron dos tipos diferentes de cristales: unos en forma de placas y otros más prismáticos. Los cristales prismáticos con estructura ortorrómbica ($Pnma$) tipo perovskita, y no-ferroeléctricos. Los otros con forma de placas con estructura hexagonal ($P6_3cm$) y propiedades ferroeléctricas.

Los trabajos sobre manganitas de Ytrio no son muy numerosos, entre ellos podemos encontrar sobre el sistema $Y-Ca-Mn$ y $Y-Sr-Mn$. Vega *et al.* [18] determinaron el diagrama de

fase estructural del sistema $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$, para $0 \leq x \leq 1$. Los compuestos fueron obtenidos por reacción de estado sólido a 1200 °C. En el diagrama de fase pueden distinguirse cuatro regiones:

1. En la región $0.75 < x \leq 1$, obtuvieron una única fase de estructura ortorrómbica (*Prma*) tipo *O*.
2. En la región $0.25 < x < 0.50$ la fase es ortorrómbica (*Prma*) tipo *O'*.
3. En la región $0.5 < x < 0.75$, hay coexistencia de las fases: $Y_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$ (*O*) y $Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (*O'*).
4. En la región $0 < x < 0.25$, hay segregación de la fase hexagonal $YMnO_3$ (*P6₃cm*).

Polla *et al.* [19] estudiaron el sistema $SrMnO_3$ - $YMnO_3$, las muestras fueron obtenidas por dos métodos de síntesis, reacción de estado sólido y descomposición de citratos (*Liquid-Mix*). Los diagramas de fases obtenidos dependen del método de síntesis.

Hay un gran número de trabajos sobre manganitas $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ dopadas con Ca^{2+} , donde el Ca^{2+} actúa como dopante del sitio A [18, 35]. El Cd^{2+} (1.31 Å) tiene un radio iónico parecido al Ca^{2+} (1.34 Å), con lo cual se esperaría un comportamiento similar de estos sistemas al reemplazar Ca^{2+} por Cd^{2+} , sin embargo no hay muchos trabajos donde se use el Cd^{2+} como dopante. Sahana *et al.* [20] estudiaron propiedades de transporte y magnetorresistencia en $La_{0.67}Cd_{0.33}MnO_3$. Araujo *et al.* [21] estudiaron propiedades eléctricas y magnéticas en el compuesto $La_{0.65}Cd_{0.35}MnO_3$. Blanco *et al.* [22] presentan un estudio estructural y de propiedades magnéticas del compuesto $Nd_{0.7}Cd_{0.3}MnO_3$.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEORICOS

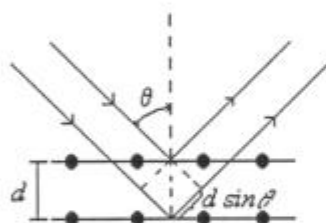
2.1 DIFRACCION DE RAYOS X DE POLVO

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 (polvos).

2.1.1 Formulación de Bragg de la difracción de Rayos X por un cristal

En 1913 L. Bragg halló que 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, observó intensos picos de radiación dispersada[23]. Bragg interpreto esto suponiendo que el cristal esta formado por un conjunto de planos paralelos de átomos, espaciados una distancia (d). Los picos en la intensidad de la radiación dispersada ocurren, según Bragg, debido a que:



- 1- Los rayos X son reflejados especularmente por los átomos en los planos
- 2- Los rayos reflejados en planos paralelos sucesivos interfieren constructivamente.

La diferencia de camino entre dos de esos rayos es $2 d \sin \theta$, donde θ es el ángulo de incidencia (Figura 2.1).

Para que los rayos interfieran constructivamente la diferencia de

Figura 2.1

camino debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ),

ley de Bragg: $n\lambda = 2 d \sin \theta$ (1)

2.1.2 Formulación de Laue de la difracción de rayos X por un cristal

La formulación de Laue difiere de la de Bragg, en que no hay un seccionamiento del cristal en planos y tampoco se impone una suposición *ad oc* de reflexión especular. Laue, pensó al cristal compuesto de átomos idénticos ubicados en los sitios R de la red de Bravais, donde cada átomo puede re-irradiar la radiación incidente en todas las direcciones. Los picos de intensidad serán observados solamente en direcciones y a longitudes de onda para los cuales los rayos

dispersados en todos los puntos de la red interfieran constructivamente, la condición de interferencia constructiva resultó ser la misma que obtuvo Bragg[23].

2.1.3 Difracción de Polvo

En las muestras policristalinas (polvo), los granos son enormes respecto de la escala atómica y por ello son capaces de sostener la difracción. Además, debido a que los ejes cristalinicos de los granos 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 con mayor rapidez y eficiencia que en las técnicas fotográficas.

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 esta determinada por el arreglo de átomos dentro de la celda y por factores instrumentales.

2.1.4 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 expresión[24]:

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

I. Factor de multiplicidad (j)

De acuerdo a la ley de Bragg, con radiación monocromática, todos los planos de un mismo espaciamiento 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 que 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[24] 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, junto con el movimiento impartido al cristal, contribuye para que algunos planos 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 [24]:

$$\frac{1}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3)$$

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:

$$F_{hkl} = \sum_{N,j} f_{Nj} e^{2\pi i(hx_{N,j} + ky_{N,j} + lz_{N,j})} e^{-M_j} \quad (4)$$

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_θ 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_θ es igual al número atómico Z , pero decrece rápidamente con $\sin \theta / \lambda$.

Matemáticamente, f_θ puede expresarse como:

$$f_\theta = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (5)$$

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:

$$\int_0^{\infty} U(r) dr = Z \quad (6)$$

IV-2 Factor de temperatura

Debye y Waller[24] 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

$$B = \frac{6h^2}{m_a k \Theta} \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \quad (7)$$

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

$$\text{la función de Debye, } \Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y dy}{e^y - 1} \quad (8)$$

El factor de temperatura en la forma de Debye realmente 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 factores de absorción pueden encontrarse en las *International Tables for Crystallography*[25].

2.1.5 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[26]:

$$h_{2\theta} = \int_{-\infty}^{\infty} g_{2\theta'} f_{2\theta-2\theta'} d(2\theta') \quad (9)$$

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[26]:

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[26].

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 $1 \mu m$ es[26]:

$$\beta = \frac{\lambda}{d \cos \theta} \quad (10)$$

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[26]:

$$\beta = k\varepsilon \tan \theta \quad (11)$$

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.

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

En el método de Rietveld [26, 27] 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.

2.2.1 Descripción del método

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

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

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (12)$$

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 es un método de refinamiento de estructura. No es un método de solución de estructura, *per se*, 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:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (13)$$

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_{bi} es la intensidad del fondo en el paso i .

El factor de absorción efectiva, A , difiere con la geometría del instrumento. Este 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:

$$M_{ij} = -\sum_k 2w_k \left[(y_k - y_{ck}) \frac{\partial^2 y_{ck}}{\partial x_i \partial x_j} - \left(\frac{\partial y_{ck}}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial y_{ck}}{\partial x_j} \right) \right] \quad (14)$$

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 $m \times m$, 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 interactivos en los cuales se calculan los incrementos de las variables:

$$\Delta x_k = \sum M_k^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (15)$$

estos 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_d 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 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:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m ((2\theta_i / BKPOS) - 1)^m \quad (16)$$

Las funciones disponibles que modelan el perfil de las reflexiones y corresponden generalmente a Gaussianas, Lorenzianas, Lorentzianas modificadas, Pearson VII, Pseudo Voigt, siendo esta ultima una de las más utilizadas para datos de difracción de rayos X[26].

$$\frac{\sqrt{C_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2) \quad (17) \quad \text{Gaussiana}(G)$$

$$\frac{\sqrt{C_1}}{H_K \sqrt{\pi}} 1 / \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right] \quad (18) \quad \text{Lorentziana}(L)$$

$$\frac{C_4}{H_K} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-m} \quad (19) \quad \text{Pearson VII}$$

$$\eta L + (1 - \eta) G \quad (20) \quad \text{Pseudo Voigt}(pV)$$

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.

2.2.2 Análisis cuantitativo de fases

La presencia de multifase en un difractograma de polvo, inevitablemente degrada la resolución de los datos, ya que para el mismo tiempo total de conteo, es menor la intensidad de las componentes individuales de cada una de las fases. Sin embargo el análisis de Rietveld provee con precisión la abundancia relativa de cada fase presente en una multifase.

La cuantificación de las fases presentes en una muestra multifásica se realiza de una forma simple, a través de:

$$W_p = S_p (Z M V)_p / \sum_{i=1}^n S_i (Z M V)_i \quad (21)$$

donde W es la fracción en peso relativa de la fase p en una mezcla de n fases, y S , Z , M , y V son respectivamente, el factor de escala, el número de fórmulas unidad por celda unidad, la masa de la fórmula unidad (en unidades atómicas de masa) y el volumen en $\text{\AA}^3$.

2.2.3 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:

$$\text{Factor } R \text{ o de acuerdo del difractograma: } R_p = \frac{\sum_i |I_{io} - I_{ic}|}{\sum_i I_{io}} \quad (22)$$

$$\text{Factor } R \text{ o de acuerdo pesado: } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (I_{io} - I_{ic})^2}{\sum w_i I_{io}^2}} \quad (23)$$

$$\text{Factor } R \text{ o de acuerdo esperado: } R_e = \sqrt{(N - P) / \sum w_i y_{oi}^2} \quad (24)$$

$$\text{Bondad del ajuste: } S = R_{wp} / R_e \quad (25)$$

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.

2.3 Microscopía electrónica de barrido

Instrumentos como el microscopio electrónico de barrido (SEM) y la microsonda electrónica permiten obtener información sobre volúmenes del orden de $1 \mu m^3$ o más pequeños aun[28].

Un delgado haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial (5- 50 kV) es enfocado

sobre la superficie de la muestra, a través de un sistema de lentes condensadoras, la cual puede ser barrida por medio de bobinas deflectoras (figura 2.2), el diámetro del haz puede reducirse hasta 10 nm.

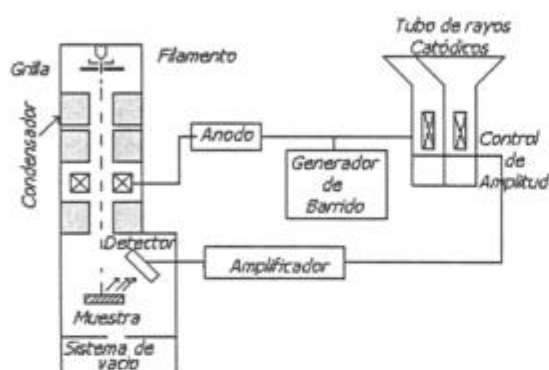


Figura 2.2: Esquema del microscopio electrónico de barrido.

Las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con la materia (e⁻ secundarios y retrodifundidos, rayos-X característicos, fotones de varias energías, etc.) suministran información necesaria para la caracterización de la muestra; estas emisiones son detectadas, convertidas en señales electrónicas y amplificadas convenientemente.

Si con alguna de estas señales amplificadas se modula la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos, se tiene en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal elegida, para los puntos de la muestra que son barridos por el haz electrónico. La variación de intensidad sobre la pantalla da sensaciones de relieve correspondientes a la topografía de la superficie analizada.

La gran profundidad de campo y alta resolución de estos equipos permiten, a partir de la adquisición de imágenes electrónicas y de rayos-X (seguidas por un análisis de las mismas) obtener información sobre tamaño de partícula, granos y fases presentes.

El rango de aumentos disponibles se extiende de 12x hasta 50000x; la resolución va de 50 Å a 120 Å.

2.4 Microanálisis dispersivo en energía (EDS) y dispersivo en longitudes de ondas (WDS)

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra alcanzada por el haz de electrones de un microscopio electrónico de barrido o una microsonda electrónica permite la identificación de los elementos que componen dicha muestra. La identificación de los elementos presentes en una muestra se basa en la determinación de las energías o longitudes de onda de los fotones X característicos emitidos. Ambas magnitudes caracterizan unívocamente la radiación emitida por los elementos presentes en la muestra y están relacionadas por la expresión[29]:

$$E(keV) = \frac{12.398}{\lambda(\text{\AA})} \quad (26)$$

En el sistema de la Microsonda Electrónica, la identificación se basa en la determinación de las longitudes de onda de los fotones X característicos emitidos, esto se logra haciendo incidir la radiación sobre una familia de planos de un cristal de espaciado conocido d_{hkl} , bajo un cierto ángulo θ de tal manera que si se verifica la ley de Bragg ($2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda$), existe un fuerte haz difractado cuya intensidad se puede determinar mediante un contador proporcional. Dado que el análisis del fotón X emitido se basa en la determinación de su longitud de onda por técnicas de difracción, este sistema se conoce como Microanálisis Dispersivo en Longitudes de Onda o WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy).

En el caso del Microanálisis dispersivo en energía o EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) los rayos X característicos emitidos por la muestra son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente. Estos pulsos electrónicos son luego procesados por un analizador multicanal, y finalmente visualizados en pantalla como números de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. Con este sistema se puede identificar rápidamente los elementos presentes en una muestra si su concentración es superior al 1% y su número atómico entre 10 y 92. El sistema EDS tiene una gran eficiencia de colección de fotones X, permite la colección simultánea de todos los elementos presentes, y es muy fácil de adosar a un microscopio electrónico de barrido. Con la medición adicional de la intensidad de los rayos X característicos y procesos de cálculos adecuados, también es posible analizar en forma cuantitativa la composición de la zona analizada. La principal ventaja de las técnicas de microanálisis, EDS o WDS, es el pequeño volumen que es analizado, normalmente es del orden del μm^3 .

2.4.1 Identificación de los elementos en un espectro EDS

Una vez obtenido el espectro EDS de una muestra, la identificación de los elementos presentes es relativamente simple[29]. La energía de un pico dado se determina en la escala horizontal de la pantalla, el elemento se puede identificar en la base de datos que tiene la computadora. Posicionando el cursor sobre el pico analizado, aparecen en pantalla una lista de los elementos que podrían corresponder a ese pico.

2.4.2 Mapas de distribución de Rayos X

Tanto en EDS como en WDS es posible obtener la distribución de un elemento dado en la zona observada de la muestra. Esto se hace seleccionando una ventana, conjunto de canales cuya energía corresponde a la del elemento que se quiere observar, y haciendo un barrido en el área seleccionada. La distribución de puntos en pantalla corresponde a la distribución de ese elemento.

2.4.3 Microanálisis cuantitativo

El procedimiento de cálculo para el análisis cuantitativo está incorporado a todo instrumento en forma de programas analíticos cerrados, con los cuales se interactúa solamente como usuario del software.

En primera aproximación la concentración relativa de un elemento presente en la muestra viene dada por el cociente entre las intensidades de los rayos X característicos producidos por el elemento de interés en la muestra y por el mismo elemento formando parte de una muestra patrón (standard)[30].

$$\frac{C_{im}}{C_{ist}} = \frac{I_{im}}{I_{ist}} \quad (27)$$

Sin embargo, si se efectúan medidas precisas en una muestra compuesta por varios elementos y de composición bien determinada, y se comparan con patrones de estos elementos puros, se observan desviaciones sistemáticas entre el cociente de las intensidades y el cociente real de las concentraciones.

Las intensidades medidas deben corregirse por una serie de factores; los cuales están relacionados con efectos dentro de la matriz y dependen de los elementos constitutivos de la misma; en algunos casos estas correcciones pueden ser hasta un orden de magnitud.

Los efectos de la matriz pueden separarse en tres grandes grupos:

Z_i : número atómico

A_i : absorción de los rayos X característicos.

F_i : Fluorescencia

El método de correcciones ZAF es el método tradicionalmente utilizado, en el se tienen en cuenta los efectos de matriz. Con lo cual la concentración relativa de un elemento i dado, puede determinarse como:

$$\frac{C_{im}}{C_{ist}} = [Z A F]_i \frac{I_{im}}{I_{ist}} \quad (28)$$

2.5 Análisis Térmico diferencial y Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que permite medir pequeñas variaciones de masa de la muestra, por efecto de la temperatura (p. ej: descomposición, deshidratación)[31]. El análisis térmico diferencial permite detectar transformaciones endotérmicas o exotérmicas que ocurran en la muestra (p. ej.: descomposiciones, cambios de fases).

El sistema consiste básicamente de una temobalanza, formada por una microbalanza y un horno. La microbalanza esta compuesta por dos brazos, sobre uno de los cuales se apoya el crisol (generalmente de alúmina) conteniendo la muestra, y sobre el otro un crisol vacío o una sustancia de referencia (sustancia inerte, en el rango de temperaturas en el cual se mide).

La temperatura de la muestra y de la sustancia de referencia se registran por medio de termocuplas. Las salidas de las termocuplas y de la microbalanza, son amplificadas y convertidas de analógicas a digitales. Las señales son adquiridas por una computadora. A través de un programa se controla el voltaje aplicado al horno, comparando la señal de salida sobre la sustancia inerte (generalmente el crisol de alúmina vacío) con aquella programada en la rampa de calentamiento.

Cuando la muestra y la sustancia de referencia son calentadas a una velocidad constante, su temperatura aumenta. Si ocurre un proceso exotérmico o endotérmico en la muestra, el calor cedido o absorbido por la muestra se traduce en una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. Esta diferencia de temperatura entre las dos termocuplas es registrada por los sensores y puede ser cuantificada.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

Muestras de composición nominal $Y_{1-x}A_xMnO_3$ ($A=Ca, Cd$), con $0 < x < 1$, fueron preparadas usando dos métodos de síntesis: Polimerización de citratos (Liquid- mix) y Reacción de estado sólido. Las muestras de Ca fueron sintetizadas por *Liquid- Mix*.

La pureza de los reactivos fue corroborada por DRX y termogravimetría (TG).

3.1.1 Método de reacción de estado sólido

En este método de síntesis todos los reactivos de partida son sólidos que por efecto de la temperatura reaccionan entre sí, o se descomponen y son los productos de la descomposición los que reaccionan. Este método es aplicable sólo a altas temperaturas (menores que la temperatura de fusión), donde la difusión de los elementos es alta.

Los reactivos utilizados en la preparación de los compuestos fueron: Y_2O_3 (*Johnson Matthey*), $MnCO_3 \cdot MnO(OH)$ (*Mallinckrodt*), $CdCO_3$ (*Thomas Tyrer*). Los carbonatos se descomponen dando dióxido de carbono y el óxido del metal, es este último quien difunde con los elementos de los otros óxidos y, si el tiempo de reacción es suficientemente largo, se obtiene homogeneidad de composición en el producto final.

Los reactivos fueron pesados en relación estequiométrica y se molieron en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla de polvo fino y homogénea. El polvo resultante fue sintetizado en crisoles de platino, a temperaturas entre 1000 °C y 1400 °C en hornos tipo mufla.

3.1.2 Método de polimerización de citratos o Liquid-Mix

Se utilizaron como reactivos: Y_2O_3 (*Johnson Matthey*), nitratos $A(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ($A=Ca, Cd$) (*Fluka*), y acetato de manganeso $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (*Fluka*). La pureza de los mismos fue corroborada por DRX y análisis termogravimétrico.

El Y_2O_3 se disuelve en ácido nítrico sobre una platina caliente y con agitación, hasta obtener una solución transparente (disolución completa). Luego se agrega 15 ml de agua destilada y 15 gr de ácido cítrico, se deja disolver y se agregan el nitrato de cadmio (o calcio, en el caso de las manganitas de calcio) y el acetato de manganeso alternativamente, una vez

disueltos se agrega 0.3 ml de etilenglicol (polimerizante). La solución se deja sobre la platina caliente hasta obtener una mezcla viscosa de color ámbar; que se deja secar en estufa a $\approx 100^\circ\text{C}$ por 48 hs. Finalmente, se obtiene por deshidratación una esponja de polvo muy fino de organometálicos. Un análisis termogravimétrico de este polvo ($Y_{0.85}Cd_{0.15}MnO_3$) muestra que la descomposición de los compuestos obtenidos ocurre a temperaturas menores que 500°C (Figura 3.1). En consecuencia, para obtener los óxidos mixtos se realizó a todas las muestras, el siguiente tratamiento térmico: se calienta lentamente a $\approx 50^\circ\text{C/h}$ hasta 500°C , se deja a esa temperatura durante 5 hs y finalmente se deja enfriar en horno.

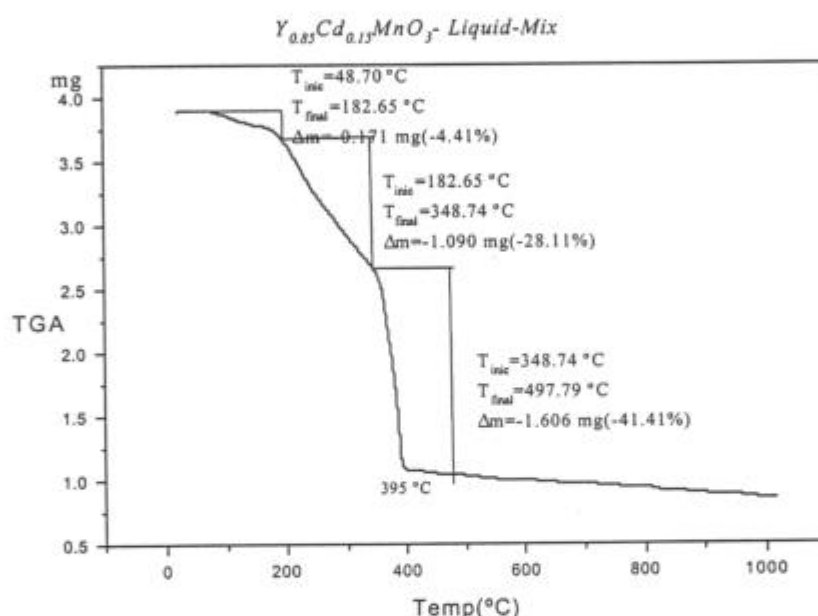


Figura 3.1 : Termogravimetría de la muestra sin tratar $Y_{0.85}Cd_{0.15}MnO$.

Los compuestos obtenidos por esta vía, fueron luego tratados térmicamente, en navecillas de cuarzo, a temperaturas entre 700°C y 800°C , en horno con atmósfera de oxígeno $p(\text{O}_2)=1\text{ atm}$ (O_2 , con pureza 99.999%) y algunos en aire.

3.2 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO.

El polvo resultante de la síntesis se muele en un mortero de ágata (para evitar la contaminación) hasta obtener un polvo fino; luego se coloca en portamuestras de aluminio puro (≈ 400 mg), la muestra se deposita en la parte ϕ atrás del portamuestra para evitar los efectos de orientación preferencial en los cristalitos de polvo. También, se utilizaron portamuestras de vidrio, cuando se disponía de menor cantidad de muestra.

El espectro de difracción es obtenido mediante un difractómetro Phillips PW3710, en una configuración Bragg-Brentano; la radiación utilizada es $\text{CuK}\alpha$. Para los difractogramas de identificación los datos son adquiridos en un barrido de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, con paso de 0.02° , tiempo de conteo 1s y rendijas 1° , 0.1° y 1° . Los difractogramas que se usaron para determinar parámetros estructurales, mediante el método de Rietveld, fueron adquiridos en un barrido de $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, con paso de 0.02° , rendijas 0.5° , 0.1° , 0.5° y tiempo de conteo de 25 sec, para obtener una buena estadística.

El control del difractómetro se realiza por medio del software PC-APD, Automated Powder Diffraction. Además, el PC-APD permite la visualización de los datos de difracción y el cálculo de las posiciones e intensidades de los picos de difracción, generando con esto un archivo de extensión *.DI.

La identificación de las fases presentes se realiza mediante el programa PC-IDENTIFY, que permite comparar las reflexiones observadas (*.DI) con aquellas existentes en una base de datos cristalográficas PDF1 y PDF2 (1997). La comparación de las reflexiones observadas se realiza con una "sub-base" de datos generada con el mismo programa (previamente a la identificación) y que consiste de compuestos de la base de datos PDF() que contienen sólo los elementos presentes en nuestras muestras, de esta forma la identificación resulta más rápida ya que el número de compuestos en esta "sub-base" de datos es menor. El programa PC-IDENTIFY compara las reflexiones de la "sub-base" de datos con las reflexiones observadas y genera una lista con los compuestos cuyas reflexiones mejor se ajustan a las observadas. De esta lista de compuestos hay que identificar aquellos que realmente pueden estar contenidos en las muestras, lo cual requiere algunos conocimientos básicos de química y experiencia.

3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Para el análisis de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido PHILIPS modelo PSEM-500 y SEM PHILIPS 515, ambos con sistema EDS adosado.

Se analizaron muestras de polvo, las cuales se prepararon depositando el polvo sobre una cinta de grafito doble faz (con pegamento en ambos lados) pegada sobre un soporte metálico (aluminio o bronce) y metalizándolas con grafito u oro.

También se analizaron muestras sinterizadas preparadas de la siguiente manera: se pegó una cinta de grafito sobre un soporte metálico, sobre ella se pegó la pastilla sinterizada y luego se metalizó con oro.

3.4 MICROSONDA ELECTRÓNICA

Se utilizó una microsonda electrónica CAMECA modelo SX50, operando con una tensión de aceleración de 20 kV y con una corriente de haz de 10 a 20 nA.

Se utilizaron como patrones: Y_2O_3 , CdO, MnO_2 . Las mediciones se efectuaron sobre muestras de polvo, preparadas depositando el polvo sobre una cinta de grafito pegada en un soporte metálico. Las muestras fueron metalizadas con grafito. Los patrones se prepararon de la misma forma.

Se realizaron mediciones puntuales de los elementos *Cd*, *Mn* y *Y*; sobre puntos seleccionados en la muestra y se determinó la fracción en peso y atómica. El oxígeno se determinó por diferencia.

3.5 OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS ESTRUCTURALES

De las bases de datos cristalográficas, se determinan las fases presentes en cada muestra. La estructura cristalina de las mismas se obtuvo de Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), esta base de datos contiene información estructural de un gran número de compuestos inorgánicos. En ella se pueden obtener: parámetros de celda, posiciones atómicas y grupo espacial.

Con los modelos de las fases presentes en las muestras y usando el método de Rietveld[26, 27], se ajustó el diagrama de difracción de polvo observado y se determinaron los parámetros estructurales, de cada fase presente. Para ello se utilizó el programa FullProf[32, 33]. En todos los casos la forma del perfil fue modelada por una función pseudo-Voigt, se refinaron además los siguientes parámetros: corrimiento de cero, fondo con un polinomio de orden cuatro, factores de escala, ancho y forma de los picos, parámetros de celda, posiciones atómicas y factores de temperatura (en algunos casos).

Las distancias interatómicas y ángulos de enlace entre átomos, se obtuvieron usando el programa PLATON[34]. Este programa requiere un archivo de entrada que contenga la información acerca del grupo espacial, posiciones atómicas y parámetros de celda de la estructura. Con este programa se puede obtener una representación gráfica de la estructura cristalina y realizar cálculos de distancias y ángulos entre átomos, calcular planos, etc.

3.6 TERMOGRAVIMETRIA Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

Estudios de TGA y DTA fueron realizados con un equipo SHIMADZU DTG-50/50H. El equipo es controlado por un software desde una PC. Las mediciones de TG pueden realizarse hasta 1400 °C, en atmósfera de aire, gas inerte u oxígeno. La balanza posee dos escalas ± 20 mg y ± 200 mg, las mediciones se realizan con una precisión de $\pm 1\%$ en cada rango. Las termocuplas son de platino-rodio.

Se utilizaron crisoles de alúmina, en uno de ellos se colocó la muestra y el otro vacío fue utilizado como referencia. Todas las mediciones se realizaron en aire, desde temperatura ambiente. La temperatura máxima alcanzada fue de 1000 °C, y las masas de las muestras estudiadas fueron menores a 10 mg.

3.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS

Los reactivos utilizados: Y_2O_3 , $MnCO_3 \cdot MnO(OH)$, $CdCO_3$, nitratos $A(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ($A=Ca, Cd$), y acetato de manganeso $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ fueron caracterizados mediante DRX y TGA.

En las figuras 3.(2-7) pueden observarse los difractogramas y la identificación de los compuestos presentes utilizando la base de datos cristalográficos. Los resultados de DRX indican

que los compuestos son puros, no se detectaron presencias de otros compuestos cristalinos. Los picos sin asignar en la región de altos ángulos del diagrama de DRX del acetato de manganeso (Figura 3.6), corresponden a los compuestos indicados en la figura, pero no están asignados ya que la base de datos PDF2 sólo contiene las reflexiones para ángulos $<50^\circ$.

En las figuras 3.(8-13) pueden observarse los resultados del análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los reactivos.

La descomposición del CdCO_3 (figura 3.9) termina a temperaturas por debajo de los 500°C , quedando como producto de la descomposición CdO , según el balance de masas. Sin embargo, a temperaturas por encima de los 760°C hay una pequeña pérdida de masa, la cual estaría relacionada a la volatilización del cadmio.

La descomposición $\text{MnCO}_3\cdot\text{MnO}(\text{OH})$ (figura 3.10) ocurre en tres etapas, la pérdida total de masa es $\sim 34\%$ a 1000°C . Las pérdidas de masas más significativas ocurren por debajo de los 600°C , y están relacionadas con la deshidratación y descomposición del carbonato. El producto resultante de la descomposición, a 1000°C , es Mn_3O_4 de acuerdo a DRX. Las pérdidas de masas observadas se corresponden con los cálculos teóricos correspondientes a la siguiente reacción: $\text{MnCO}_3\cdot\text{MnO}(\text{OH}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$

La descomposición del acetato de manganeso $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figura 3.11) ocurre en dos etapas y finaliza por debajo de los 350°C . La primera descomposición corresponde a una deshidratación y la segunda a la descomposición del óxido. Las pérdidas de masa medidas concuerdan con los valores calculados.

Las descomposiciones de los nitratos $\text{A}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{Cd}, \text{Ca}$) ocurren en dos etapas: la primera una deshidratación y la segunda una descomposición para dar el óxido.

El acuerdo entre los valores calculados para una dada vía de descomposición y los valores medidos por TGA, es otro indicador más de la pureza de los reactivos.

En el caso de los reactivos usados en las síntesis por reacción de estado sólido es importante conocer la temperatura de descomposición de los carbonatos, para realizar las síntesis a temperaturas superiores a las de descomposición.

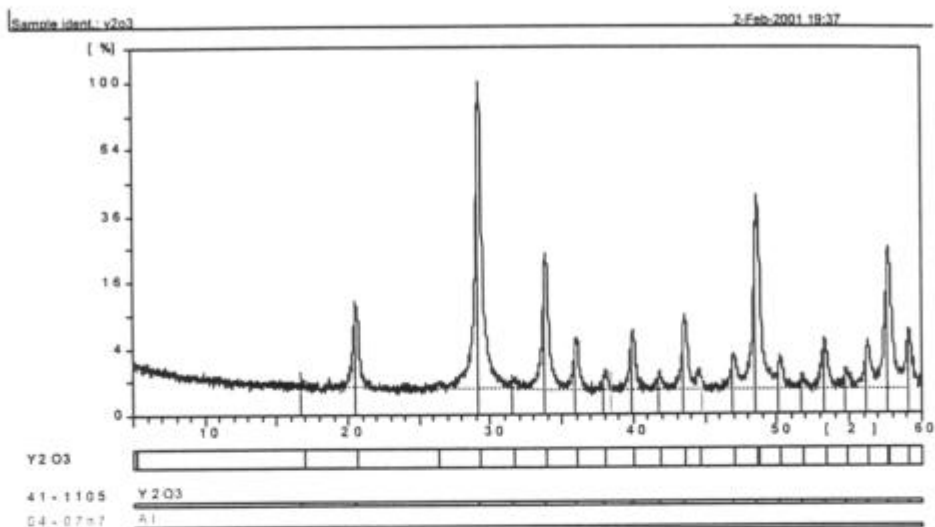


Figura 3.2: Diagrama de DRX del Y_2O_3 .

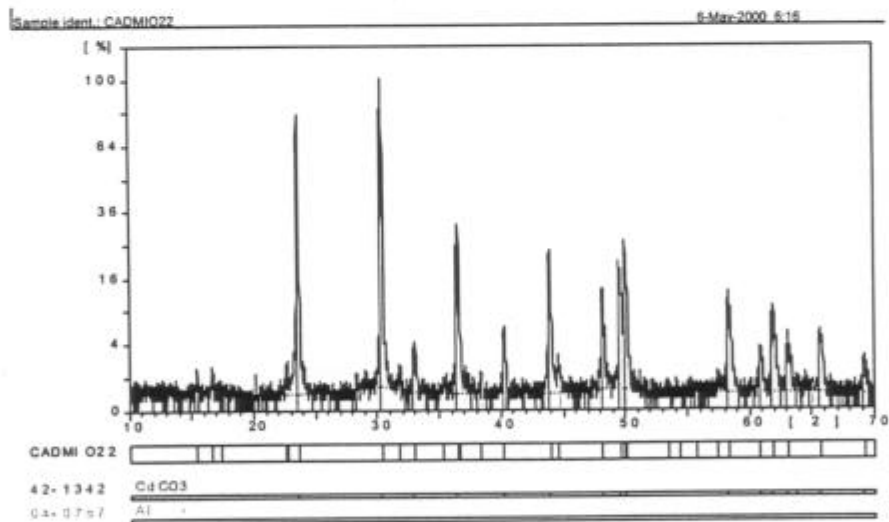


Figura 3.3: Diagramas de DRX del $CdCO_3$.

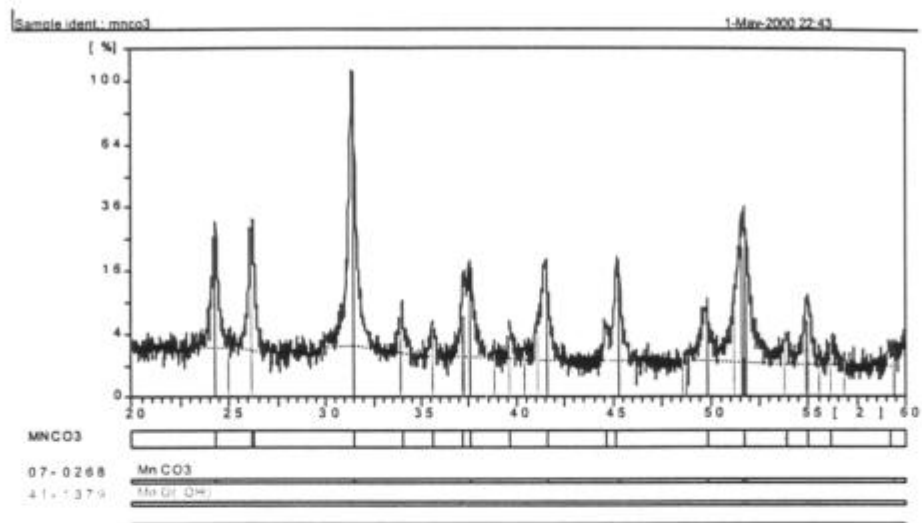


Figura 3.4: Diagrama de DRX del $\text{MnCO}_3 \cdot \text{MnO}(\text{OH})$

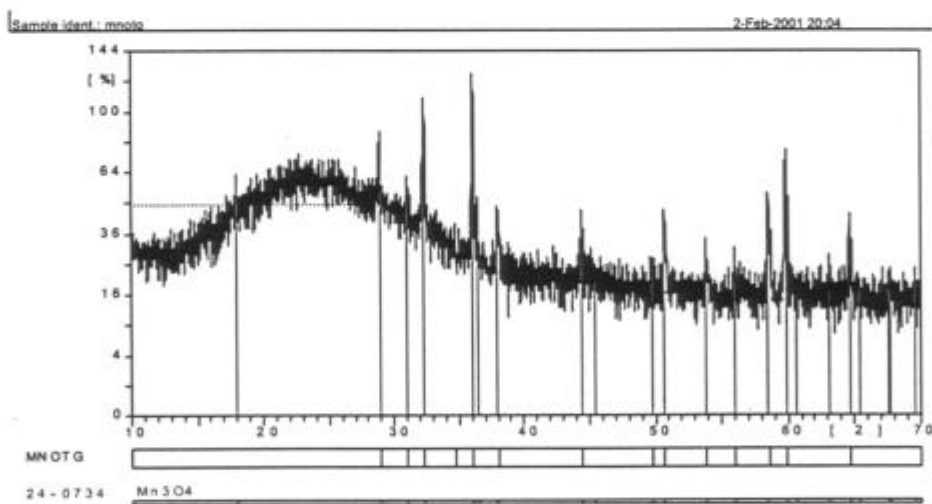


Figura 3.5: Diagrama de DRX del compuesto resultante de la descomposición del $\text{MnCO}_3 \cdot \text{MnO}(\text{OH})$

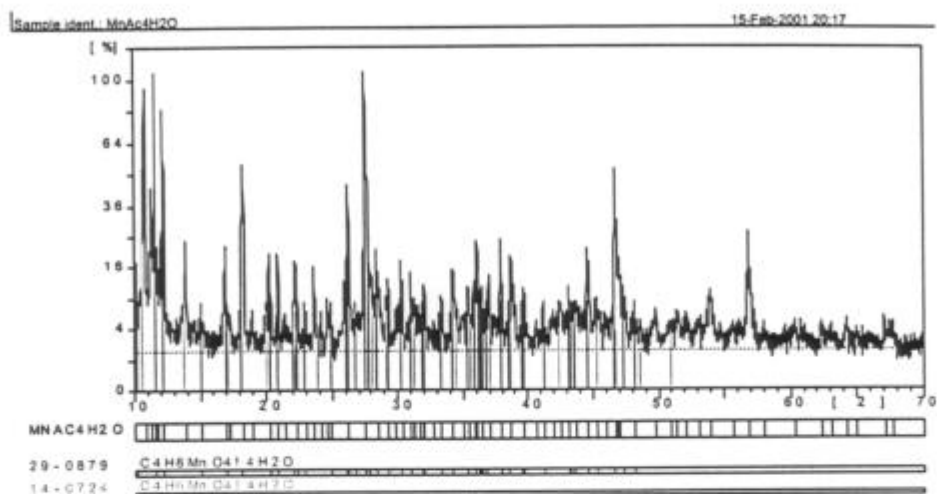


Figura 3.6: Diagrama de DRX del acetato del $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

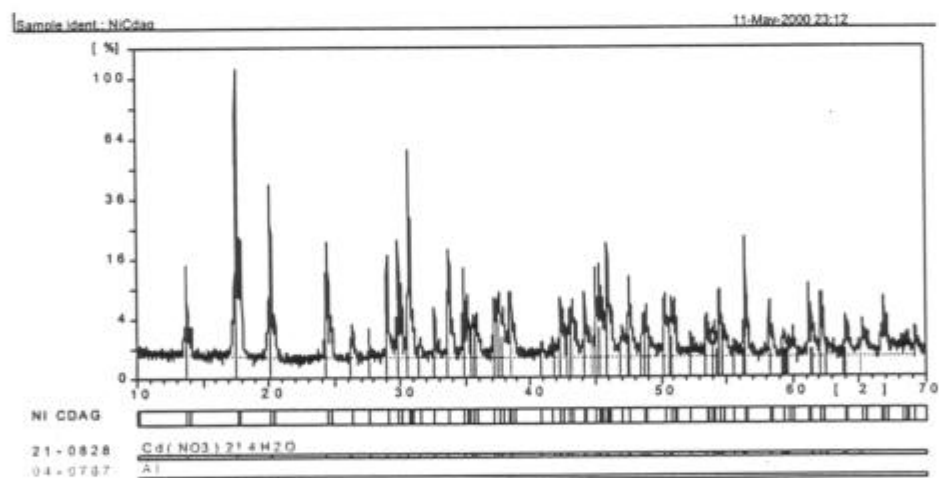


Figura 3. 7: Diagrama de DRX del $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

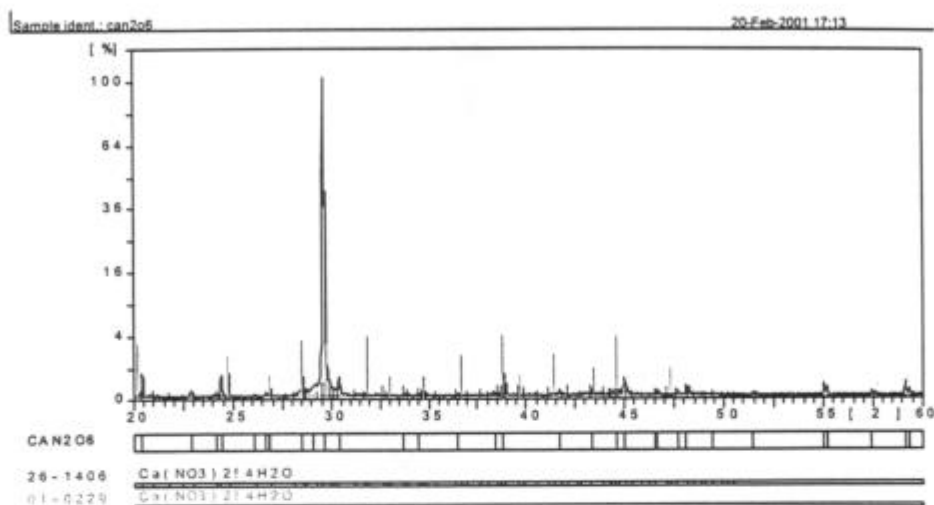


Figura 3.8: Diagrama de DRX del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

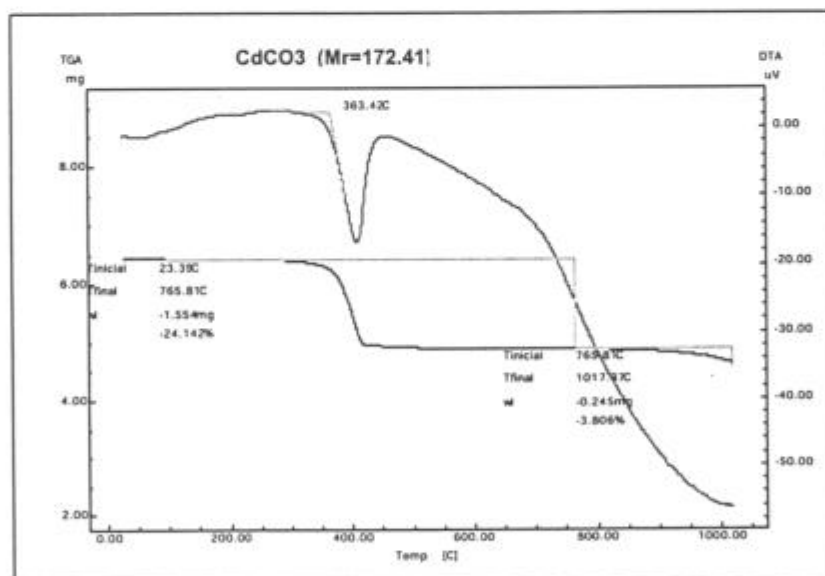


Figura 3.9: DTA y TGA del CdCO_3 .

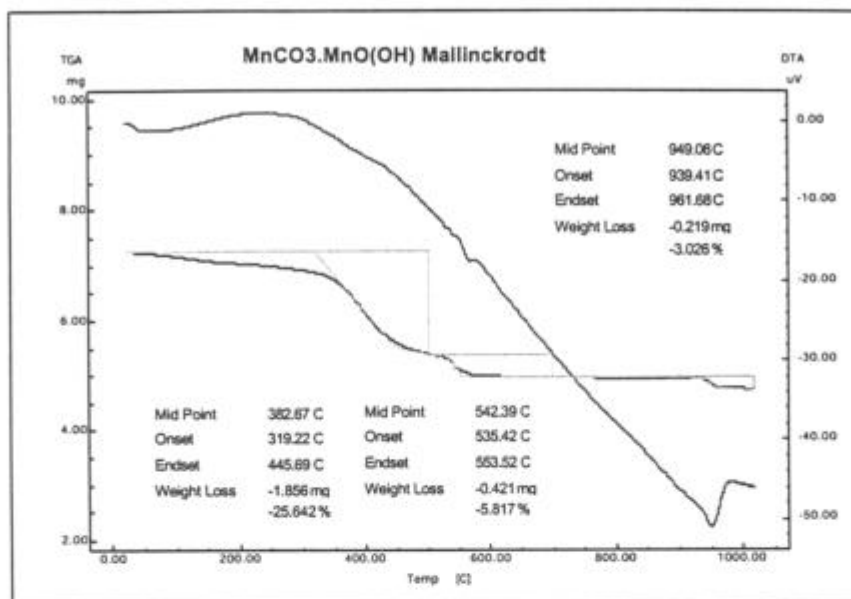


Figura 3.10: DTA y TGA del MnCO₃.MnO(OH)

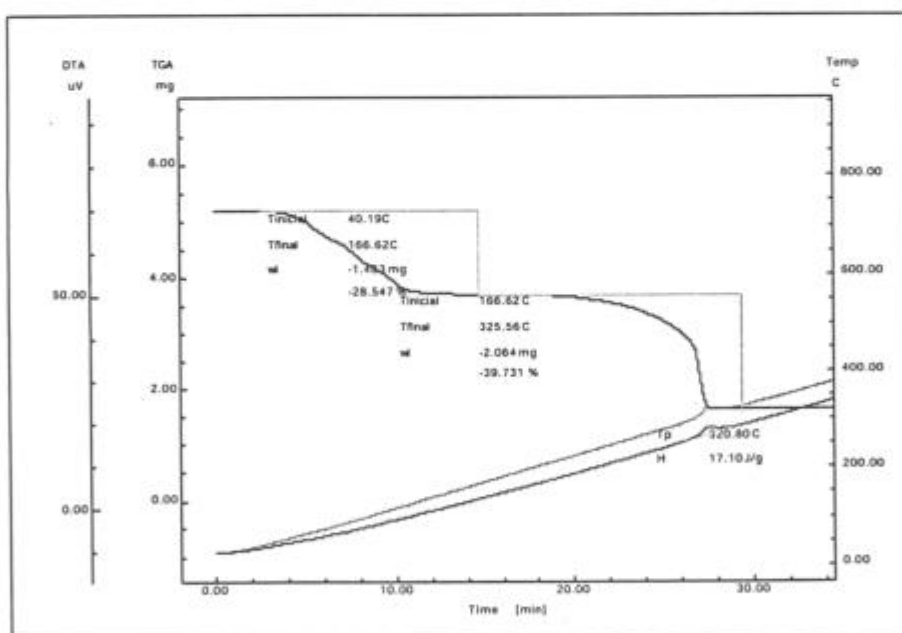


Figura 3.11: DTA y TGA del Mn(CH₃CO₂).4H₂O.

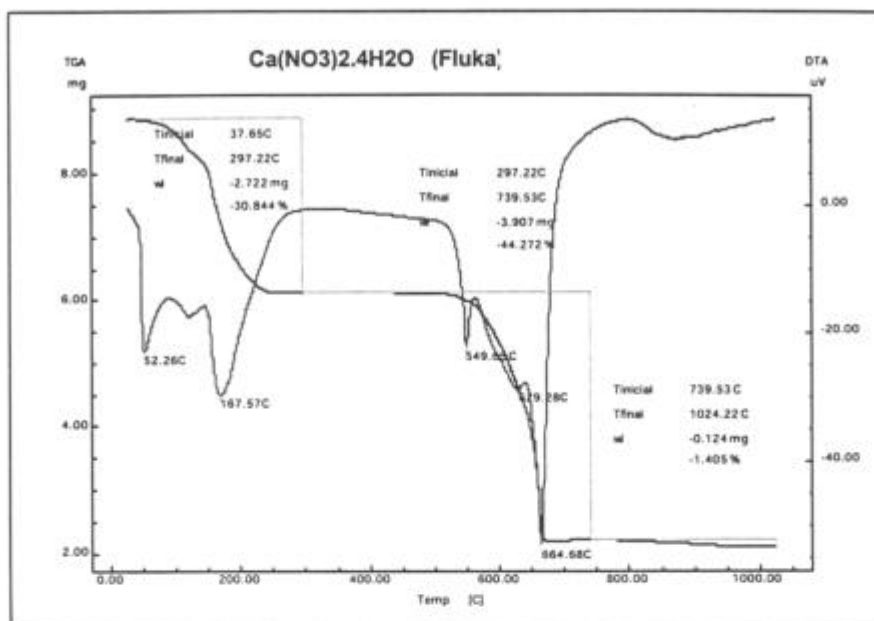


Figura 3.12: DTA y TGA del Ca(NO₃)₂·4H₂O.

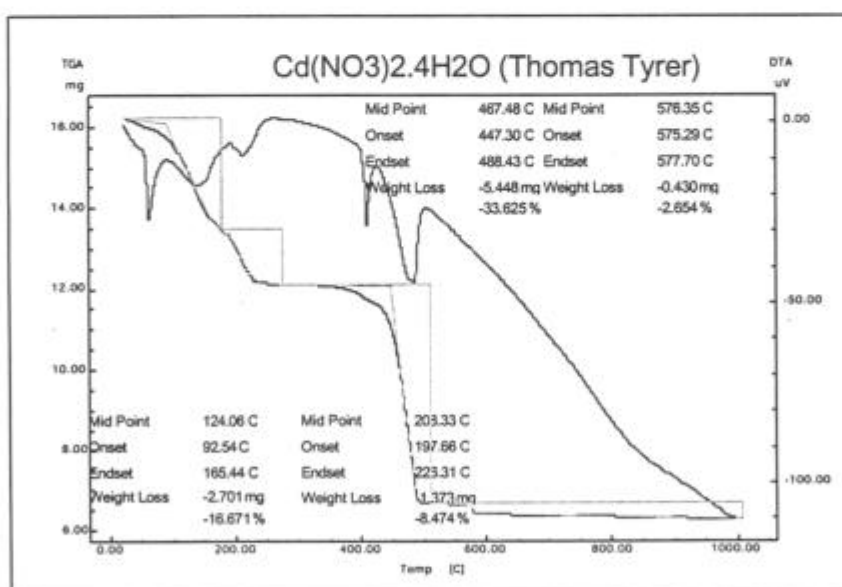


Figura 3.13: DTA y TGA del Cd(NO₃)₂·4H₂O

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 REACCION DE ESTADO SÓLIDO

4.1.1 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

4.1.1.1 Estudio de las condiciones de síntesis del sistema $Y\text{-Cd-Mn-O}$

Se sintetizaron por esta vía compuestos de fórmula nominal $Y_{1-x}\text{Cd}_x\text{MnO}_3$, con $0 < x < 1$. Las síntesis se realizaron en hornos tipo mufla, a temperaturas entre 1000 °C y 1400 °C, en aire.

- **Síntesis 1400 °C durante 10 hs**

Los reactivos de partida se trataron a 1400 °C durante 10 hs en aire. En la figura 4.1.1 pueden observarse los diagramas de DRX. Para $x=0$ y $x=1$ las muestras resultan monofásicas; YMnO_3 de estructura hexagonal ($P6_3cm$) y Mn_3O_4 de estructura tetragonal ($I 4_1/amd$), respectivamente. En el rango $0 < x < 1$ estas dos fases coexisten.

Del ajuste Rietveld de ambas fases, se determinaron los parámetros de celda. Los mismos, en el rango $0 < x < 1$, no presentan variaciones significativas con x , en ninguna de las fases. Esto, junto a que en la síntesis de la muestra con $x=1$ se observó una apreciable pérdida de masa, llevó a suponer que habría evaporación de algún compuesto volátil de cadmio. Lo cual fue confirmado posteriormente por análisis EDS; donde no se detectó la presencia de cadmio. Bajo estas condiciones de síntesis, la pérdida de cadmio es total.

- **Tratamiento térmico a 1200 °C durante 10 hs**

Las muestras fueron tratadas a 1200 °C durante 10 hs, en aire. Las muestras de partida tienen un tratamiento térmico previo de 10 hs a 1000 °C más 10 hs a 1100 °C.

En la figura 4.1.2 pueden observarse los diagramas de DRX. Los resultados son semejantes a los obtenidos en la síntesis de 1400 °C, solo hay dos fases presentes: YMnO_3 (SPG $P6_3cm$) y Mn_3O_4 (SPG $I 4_1/amd$). Sólo en la muestra con $x=1$ se observa una pequeña variación en los parámetros de red de la fase Mn_3O_4 , lo que indicaría la presencia de cadmio en esta fase. Bajo estas condiciones de síntesis hay una pérdida de cadmio casi total.

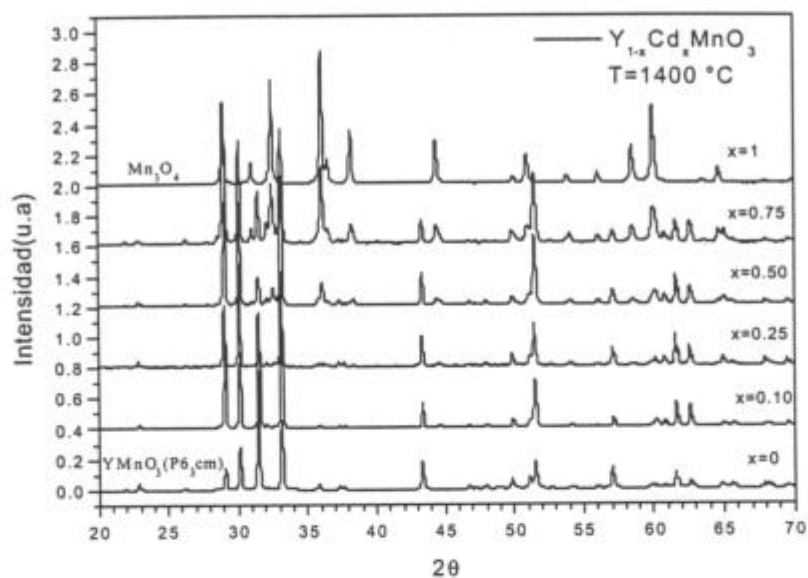


Figura 4.1.1: Diagramas de DRX, de la síntesis a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 hs.

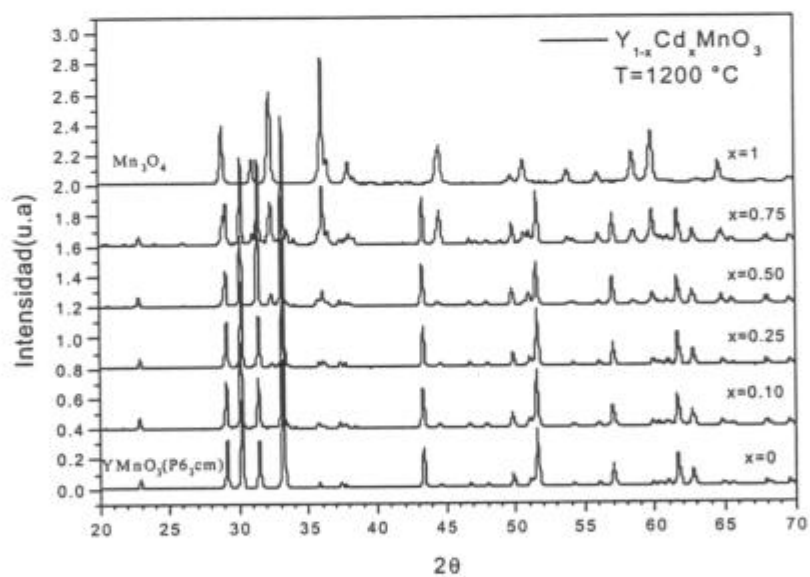


Figura 4.1.2: Diagramas de DRX, de las muestras tratadas a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 hs.

• Síntesis a 1000 °C durante 10 hs.

Los reactivos de partida se trataron a 1000 °C durante 10 hs en aire. En la figura 4.1.3 pueden observarse los diagramas de DRX. Se obtienen multifases (Tabla 4.1.1): $YMnO_3$ ($P6_3cm$), $(Y-Cd)MnO_3$ ($Pnma$), YMn_2O_5 ($Pbam$), $(Cd-Mn)_3O_4$ ($I 4_1/amd$), CdO ($Fm-3m$), Y_2O_3 ($Ia-3$). Para bajas concentraciones de cadmio ($x=0, 0.10$), queda una pequeña cantidad de Y_2O_3 sin reaccionar, las fases presentes son $YMnO_3$ ($P6_3cm$) y YMn_2O_5 ($Pbam$). Para concentraciones de cadmio mayores aparecen las fases: $(Y-Cd)MnO_3$ de estructura ortorrómbica (SPG $Pnma$) tipo perovskita y $CdMn_2O_4$. Para $x=1$, se obtienen las fases: $CdMn_2O_4$, CdO y Mn_3O_4 .

Lo que podemos destacar de esta síntesis es que, se obtuvo la fase tipo Perovskita ($(Y-Cd)MnO_3$ ($Pnma$)), pero que la misma coexiste en una multifase.

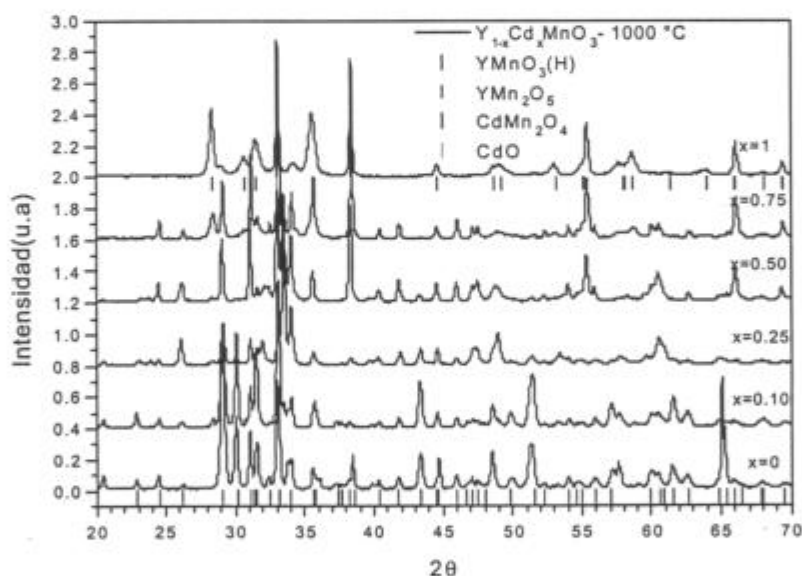


Figura 4.1.3: Diagramas de DRX, de la síntesis a 1000 °C durante 10 hs.

Tabla 4.1.1

Composición nominal $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$				
x	1000 °C 10 Hs	1100°C 10 Hs	1200°C 10 Hs	1400 °C 10 Hs
0	$YMnO_3$ (H) YMn_2O_5 (O) Y_2O_3	$YMnO_3$ (H)	$YMnO_3$ (H)	$YMnO_3$ (H)
0.10	$YMnO_3$ (H) YMn_2O_5 Y_2O_3 $CdMn_2O_4$ (T)	$YMnO_3$ (H) YMn_2O_5 (Y-Cd) MnO_3 (O)	$YMnO_3$ (H) Mn_3O_4	$YMnO_3$ (H) Mn_3O_4
0.25	(Y-Cd) MnO_3 (O) YMn_2O_5 $YMnO_3$ (H) $CdMn_2O_4$	$YMnO_3$ (H) (Y-Cd) MnO_3 (O) YMn_2O_5	$YMnO_3$ (H) Mn_3O_4	$YMnO_3$ (H) Mn_3O_4
0.50	(Y-Cd) MnO_3 (O) CdO (C) YMn_2O_5 $CdMn_2O_4$ (T)	(Y-Cd) MnO_3 (O) (Cd-Mn) Mn_2O_4	$YMnO_3$ (H) Mn_3O_4	$YMnO_3$ (H) Mn_3O_4
0.75	YMn_2O_5 CdO $CdMn_2O_4$ (Y-Cd) MnO_3 (O) $CdMn_2O_4$	(Y-Cd) MnO_3 (O) $CdMn_2O_4$ CdO	$YMnO_3$ (H) Mn_3O_4	$YMnO_3$ (H) Mn_3O_4
1.00	CdO Mn_3O_4	CdO	Mn_3O_4	Mn_3O_4

Tabla 4.1.1: Fases presentes en las síntesis por reacción de estado sólido. O= Ortorrónica, H=Hexagonal, T= Tetragonal, C= Cúbica.

- Tratamiento térmico a 1100 °C durante 10 hs.

Las muestras con $0 \leq x \leq 1$ fueron tratadas a 1100 °C durante 10 hs en aire. Las muestras de partida tienen un tratamiento térmico previo de 10 hs a 1000 °C. En la figura 4.1.4 pueden observarse los diagramas de DRX, para estas síntesis.

La mayoría de las muestras resultan multifásicas (ver *tabla 4.1.1*). Para $x=0$, se tiene una única fase $YMnO_3$ ($P6_3cm$). Al aumentar la concentración de cadmio crecen las fases YMn_2O_5 y $(Y-Cd)MnO_3$ ($Pnma$). Para $x=0.50$, la fase mayoritaria es la ortorrómbica: $(Y-Cd)MnO_3$ ($Pnma$), junto a una fase secundaria $(Cd-Mn)Mn_2O_4$. Esta fase segregada tiene la estructura del Mn_3O_4 ($I 4_1/amd$), pero las reflexiones principales están en posiciones intermedias entre las del Mn_3O_4 y las del $CdMn_2O_4$ ($I 4_1/amd$), más cercana a las del Mn_3O_4 . Esto hace suponer que el Cd^{2+} sustituye al Mn^{2+} en la fase Mn_3O_4 ($Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$), para formar $CdMn_2O_4$, y que en la fase segregada en la muestra con $x=0.50$, el Cd^{2+} no sustituye completamente al Mn^{2+} .

Para $x>0.5$ la fase perovskita decrece y crece la fase $(Cd-Mn)Mn_2O_4$. Para $x=1$, se obtienen las fases: $CdMn_2O_4$ y CdO .

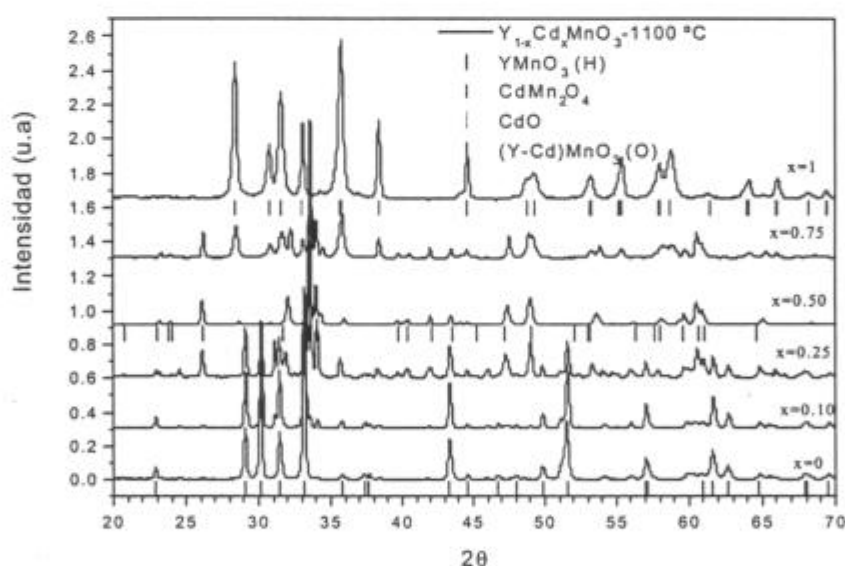


Figura 4.1.4: Diagramas de DRX, de las muestras tratadas a 1100 °C, 10 hs.

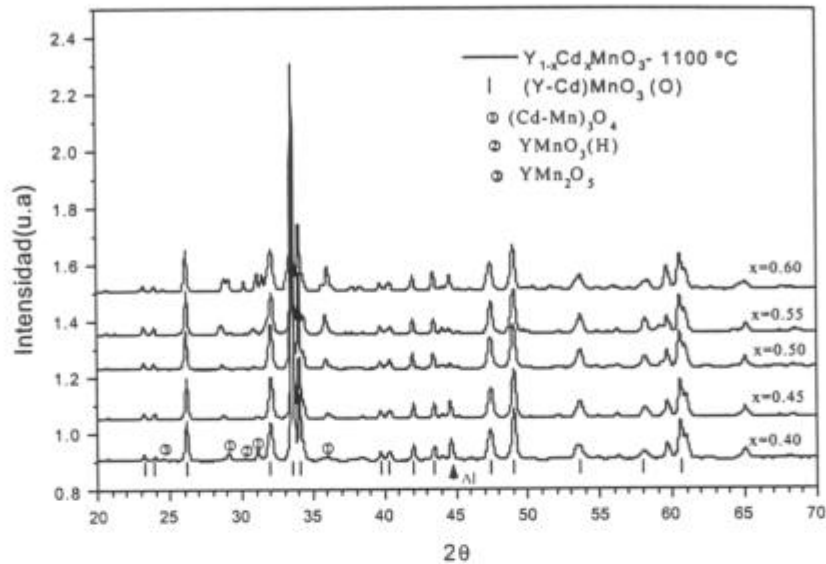


Figura 4.1.5: Diagramas de DRX, de las muestras tratadas a 1100 °C- 10 hs, con concentraciones de Cadmio (x) cercanas a $x=0.50$.

En las síntesis mencionadas anteriormente, se encontró que para $x=0.50$ se obtiene la fase perovskita $(Y-Cd)MnO_3$ con el menor contenido de impurezas (alrededor del 10% en peso de $(Cd-Mn)Mn_2O_4$). Con el objeto de estudiar el comportamiento del sistema para concentraciones de cadmio cercanas a $x=0.50$, se realizaron nuevas síntesis con concentraciones de cadmio $0.40 \leq x \leq 0.60$. Las síntesis se realizaron a 1100 °C durante 10 hs, partiendo de polvo sin tratamiento previo.

En la figura 4.1.5 pueden observarse los diagramas de DRX. Las fases presentes, junto con los parámetros estructurales, determinados por el método de Rietveld a partir de los datos de DRX, pueden verse en la *tabla 4.1.2*. Se obtuvieron los siguientes resultados:

- Los difractogramas muestran una fase principal $(Y-Cd)MnO_3$ ($Pnma$) y fases secundarias en baja proporción: $YMnO_3$ (H), $(Cd-Mn)Mn_2O_4$, YMn_2O_5 (ver *tabla 4.1.2*).

Tabla 4.1.2

x	Fases	a(Å)	b(Å)	c(Å)	%en peso
0	YMnO ₃ (P 6 ₃ cm)	6.141	6.141	11.372	100
0.10	YMnO ₃ (P 6 ₃ cm)	6.136	6.136	11.385	85
	YMn ₂ O ₅ (Pbam)	-	-	-	11
	(Y-Cd)MnO ₃ (Pnma)	-	-	-	4
0.25	(Y-Cd)MnO ₃ (Pnma)	5.6198	7.4285	5.2678	42
	YMnO ₃ (P 6 ₃ cm)	6.135	6.135	11.389	37
	YMn ₂ O ₅ (Pbam)	7.259	8.474	5.566	21
0.40	(Y-Cd)MnO ₃ (Pnma)	5.595	7.442	5.271	81
	YMn ₂ O ₅	-	-	-	9
	(Cd-Mn) ₃ O ₄ (I 4 ₁ /amd)	-	-	-	7
	YMnO ₃ (P6 ₃ cm)	-	-	-	3
0.45	(Y-Cd)MnO ₃ (Pnma)	5.586	7.442	5.271	90
	(Cd-Mn) ₃ O ₄				10
0.50	(Y-Cd)MnO ₃ (Pnma)	5.580	7.445	5.272	90
	(Cd-Mn) ₃ O ₄	-	-6	-	10
0.55	(Y-Cd)MnO ₃ (Pnma)	5.577	7.448	5.274	82
	(Cd-Mn) ₃ O ₄				17
	YMnO ₃ (P6 ₃ cm)				1
0.60	(Y-Cd)MnO ₃ (Pnma)	5.589	7.443	5.271	68
	(Cd-Mn) ₃ O ₄				15
	YMn ₂ O ₅				9
	YMnO ₃ (P6 ₃ cm)				8
0.75	(Y-Cd)MnO ₃ (Pnma)	5.5585	7.4509	5.2740	49
	CdMn ₂ O ₄	5.812	5.812	9.727	44
	CdO (Fm3m)	-	-	-	7
	CdMn ₂ O ₄ (I 4 ₁ /amd)	5.814	5.814	9.738	83
	CdO (Fm-3m)	4.687	4.687	4.687	17
1					

- Las muestras con menor contenido de fases secundarias segregadas, corresponden a concentraciones de $x=0.45, 0.50$. Fuera de ese rango de concentraciones, hay segregación de otras fases $YMnO_3$ (Hexagonal), YMn_2O_5 (O). La fracción en peso de la fase perovskita disminuye.
- Las reflexiones de la fase $(Cd-Mn)Mn_2O_4$ sufren un corrimiento hacia ángulos más chicos (mayores d), a medida que se incrementa x . Lo que podría ser debido al aumento de la concentración de cadmio en esta estructura.

En la figura 4.1.6 podemos observar la variación de los parámetros de celda y del volumen de la perovskita: $(Y-Cd)MnO_3$ ($Pnma$), con la concentración nominal de cadmio. El volumen de la celda disminuye ligeramente, a medida que aumenta la concentración de cadmio. Esto estaría relacionado con un aumento de la concentración de cadmio en esta fase [o sea un aumento del contenido de Mn^{4+}] [35]. Los parámetros de celda varían ligeramente con x , esto sugiere que la solubilidad del cadmio en esta estructura estaría limitada a un rango muy estrecho de concentraciones. La estructura del $(Y-Cd)MnO_3$ es ortorrómbica ($Pnma$) del tipo O' ($c > b/\sqrt{2}$).

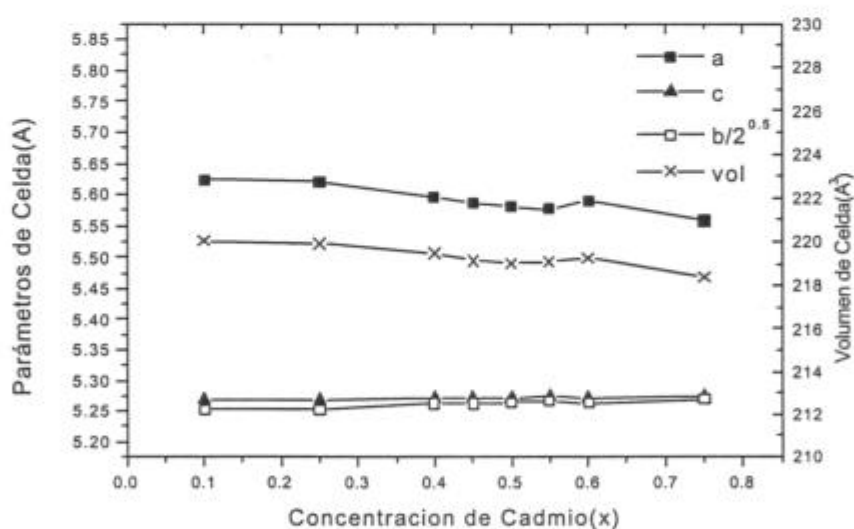


Figura 4.1.6: Parámetros de celda de la perovskita en función de la concentración nominal de Cadmio.

En la figura 4.1.7, puede observarse la fracción en peso de las fases presentes en las síntesis de 1100 °C (10 hs), en función de la concentración nominal de cadmio. La fracción en peso de la fase segregada en la muestra de $x=0.50$, resulta ser aproximadamente la misma (~10%) que la de la muestra sintetizada bajo las mismas condiciones pero con un tratamiento previo de 10 hs a 1000 °C.

Para bajas concentraciones de Cadmio la fase mayoritaria es $YMnO_3$ (hexagonal), a medida que aumenta la concentración de cadmio crece la fase $(Y-Cd)MnO_3$ (Ortorrónica). Alrededor de $x=0.50$, la fase mayoritaria es la perovskita (alrededor 90% en peso) y hay segregaciones de: $YMnO_3$ ($P6_3cm$), YMn_2O_5 y $(Cd-Mn)Mn_2O_4$. En el extremo rico en cadmio el sistema cristaliza en $CdMn_2O_4$ y CdO .

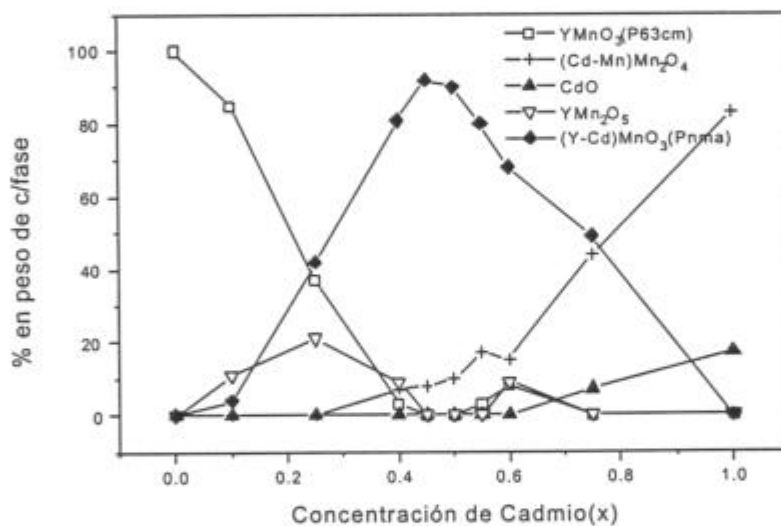


Figura 4.1.7: Fases resultantes de la síntesis a 1100 °C por 10 hs, en función de la concentración nominal de cadmio.

Finalmente, podemos decir que no es posible obtener la fase perovskita pura bajo estas condiciones de síntesis. Si bien hay un rango de concentraciones de cadmio ($0.40 \leq x \leq 0.50$) donde la fase segregada, $(Cd-Mn)Mn_2O_4$, es mínima ($\approx 10\%$). Fuera de este rango de concentraciones se produce la segregación de otras fases.

La concentración de cadmio en la estructura de la perovskita varia muy poco con la concentración nominal de cadmio (x), esto se refleja en la pequeña variación del volumen de celda. La concentración de cadmio en la fase $(Cd-Mn)Mn_2O_4$ aumenta con x .

4.1.1.2 Estudio de la estabilidad térmica de la perovskita $Y_{0.5}Cd_{0.5}MnO_3$.

La síntesis de la muestra con $x=0.50$ a 1100 °C por 10 hs en aire, presenta una fase tipo perovskita (90%) y una fase minoritaria $(Cd-Mn)Mn_2O_4$.

Con el objeto de estudiar los efectos de la variación del tiempo y atmósfera de síntesis, sobre la muestra de concentración nominal $x=0.50$, se sintetizaron muestras de esta composición a 1100 °C y diferentes tiempos y atmósferas (aire, Oxígeno).

En la figura 4.1.8 pueden verse los diagramas de difracción de DRX. En la *tabla 4.1.3* pueden verse las fases resultantes de cada una de las síntesis, en ella se indican los tiempos de cada tratamiento térmico y la atmósfera en el que fue realizado.

Tabla 4.1.3

<i>Temperatura 1100 °C</i>	<i>$Y_{0.5}Cd_{0.5}MnO_3$</i>			
<i>$t_0=5\text{ hs (aire)}$</i>	<i>$t_0+2\text{ hs (aire)}$</i>	<i>$t_0+2\text{ hs (O}_2\text{)}$</i>	<i>$t_1=10\text{ hs (aire)}$</i>	<i>$t_1+10\text{ hs (aire)}$</i>
<i>$(Y-Cd)MnO_3(O)$ $CdMn_2O_4$ $CdO (<<)$</i>	<i>$(Y-Cd)MnO_3(O)$ $(Cd-Mn)_3O_4$ $YMnO_3(H)$</i>	<i>$(Y-Cd)MnO_3(O)$ $(Cd-Mn)_3O_4$ YMn_2O_3</i>	<i>$(Y-Cd)MnO_3(O)$ $(Cd-Mn)_3O_4$</i>	<i>YMn_2O_3 $(Y-Cd)MnO_3(O)$</i>

Tabla 4.1.3: Fases resultantes en la síntesis del compuesto $Y_{0.5}Cd_{0.5}MnO_3$ (nominal), en función del tiempo de síntesis.

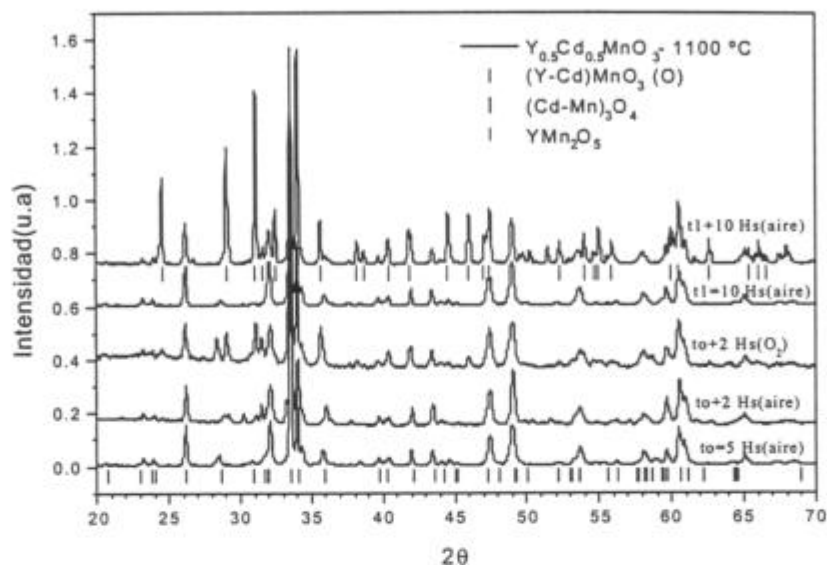


Figura 4.1.8: Diagramas de DRX, síntesis de $x=0.50$ a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1. Tratamiento térmico durante 10 hs en aire.

La muestra de partida se obtuvo por un tratamiento térmico de 10 hs a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en aire y contiene en peso: 90 % de $(Y-Cd)MnO_3(O)$ y 10% de $(Cd-Mn)Mn_2O_4$. Este material se sometió a otro tratamiento térmico que se realizó en aire durante 10 hs a la misma temperatura.

En el difractograma se observan dos fases presentes: $(Y-Cd)MnO_3(O)$ y $YMn_2O_5(O)$. Las intensidades de las reflexiones de ambas fases son comparables, lo que indica una disminución del porcentaje de fase perovskita. Del ajuste Rietveld surge que la muestra contiene en peso: 58% de $(Y-Cd)MnO_3(O)$ y 42% de $YMn_2O_5(O)$. El crecimiento de esta última fase estaría relacionado con la evaporación de cadmio, que fue confirmada luego por mediciones de EDS y WDS.

2. Síntesis a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 hs en aire

Los reactivos de partida se trataron a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 hs en aire. Los resultados de DRX muestran: una fase mayoritaria $(Y-Cd)MnO_3(O)$ y fases secundarias $CdMn_2O_4$ y CdO .

Del ajuste Rietveld surge que, la fracción en peso de la perovskita es ~90 % y que no hay diferencias significativas entre los parámetros de red de esta fase y aquella que surge del tratamiento de 10 hs.

3. Tratamiento térmico a 1100 °C durante 2 hs, en aire.

Una fracción de la muestra sintetizada a 1100 °C durante 5 hs en aire fue sometida a un tratamiento térmico a 1100 °C durante 2 hs suplementarias. En el diagrama de difracción se observa, además de la fase mayoritaria (perovskita), las siguientes fases secundarias: $(Cd-Mn)Mn_2O_4$, $YMnO_3$ (Hexagonal). La concentración de cadmio en la fase $(Cd-Mn)Mn_2O_4$ resulta menor que en la muestra de 5 hs, lo que puede observarse en el corrimiento relativo de las reflexiones. Esto último se debería a la evaporación de cadmio. No hay una variación apreciable de los parámetros de celda de la perovskita.

4. Tratamiento térmico a 1100 °C durante 2 hs en O_2

Otra fracción de la muestra sintetizada a 1100 °C durante 5 hs en aire fue sometida a un segundo tratamiento térmico a 1100 °C durante 2 Hs en atmósfera de O_2 ($p(O_2)=1$ atm).

Se obtienen además de la fase perovskita, las fases secundarias: YMn_2O_5 y $(Cd-Mn)Mn_2O_4$. La aparición de la fase YMn_2O_5 en lugar de la fase $YMnO_3$, podría deberse a dos razones: a) la atmósfera rica en O_2 , que favorecería un estado de oxidación mayor del Mn (Mn^{4+} en lugar del Mn^{3+}) b) a una mayor tasa de evaporación de cadmio.

Podemos decir que para las síntesis a 1100 °C, los resultados de las mismas dependen fuertemente del tiempo de síntesis, debido principalmente a la evaporación de Cadmio.

4.1.1.3 Estudio de la sustitución del Mn^{2+} por Cd^{2+} en la fase $Mn^{2+}Mn^{3+}O_4$

La fase Mn_3O_4 aparece en muchas de las síntesis mencionadas anteriormente. En el rango de temperaturas (1200, 1400 °C), donde la evaporación del cadmio es total, esta fase aparece junto a la fase $YMnO_3$ (Hexagonal) y no presenta diferencias significativas en los parámetros de celda en todas las muestras estudiadas. La estructura de esta fase es tetragonal $I 4_1/amd$, con $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ donde 1/3 del Mn se encuentra con valencia 2^+ y el restante como 3^+ .

A temperaturas más bajas (<1200 °C), y en muestras que contienen cadmio, se observan corrimientos y variaciones en las intensidades relativas de algunas reflexiones con respecto a las de la fase Mn_3O_4 pura; este efecto es mayor en las muestras de mayor concentración nominal de cadmio. Además, de todas las fases que aparecen en el sistema Y-Cd-Mn es la única que presenta este comportamiento. Esto permite inferir que el responsable de estos efectos es la sustitución del Mn^{2+} por el Cd^{2+} en la estructura: $Cd^{2+}_yMn^{2+}_{1-y}Mn^{3+}_2O_4^{2-}$, además del hecho que la fase $CdMn_2O_4$ tiene la misma estructura cristalina.

Para estudiar los efectos de la sustitución del Mn^{2+} por Cd^{2+} en la fase Mn_3O_4 , se realizaron las siguientes síntesis: Mn_3O_4 , $Cd_{0.5}Mn_{2.5}O_4$, $CdMn_2O_4$, $CdMnO_3$. Las muestras fueron sintetizadas a 1100 °C durante 10 hs. Debido a la evaporación de cadmio, la composición de las muestras no resultó la nominal. Los resultados de DRX (figura 4.1.9), muestran el corrimiento de algunos picos hacia ángulos más chicos a medida que aumenta la relación Cd/Mn ; esto confirma nuestra hipótesis. La muestra de composición nominal $CdMnO_3$ da por resultado la fase $CdMn_2O_4$ y CdO como fase secundaria.

Del ajuste Rietveld, se obtuvieron los parámetros de celda de la fase $(Cd-Mn)Mn_2O_4$ y los factores de ocupación del cadmio. Los parámetros de celda (figura 4.10), crecen a medida que aumenta la relación Cd/Mn (nominal). El aumento de volumen de la celda con la concentración de cadmio, se debe seguramente al mayor radio iónico del Cd^{2+} respecto del Mn^{2+} .

Ajustando los factores de ocupación del cadmio, en el modelo de la estructura utilizado para ajustar los difractogramas, se obtiene la concentración de cadmio en la fase Mn_3O_4 ; es importante destacar que el ajuste de la ocupación de Cadmio mejora notablemente los factores de acuerdo. Esto es debido a la diferencia entre los factores de scattering entre Cd ($Z=48$) y Mn ($Z=25$).

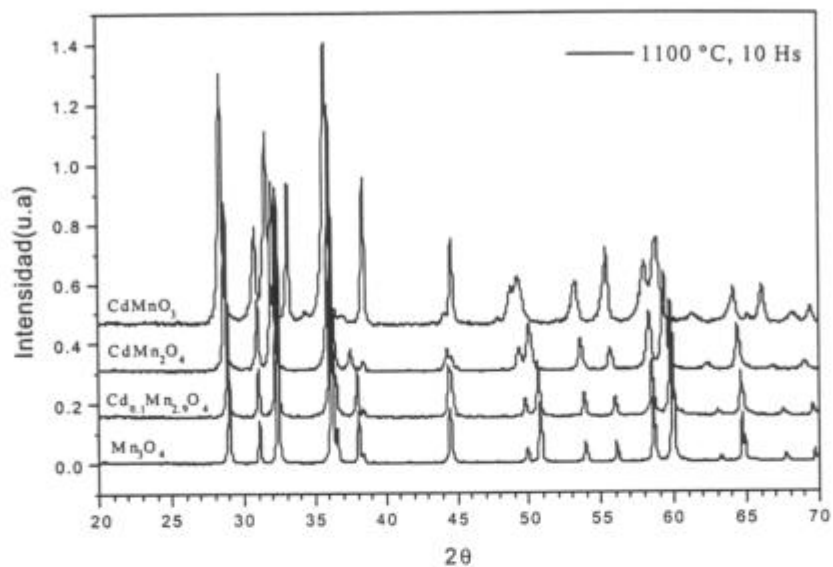


Figura 4.1.9: Diagramas de DRX, de los compuestos de Cd-Mn .

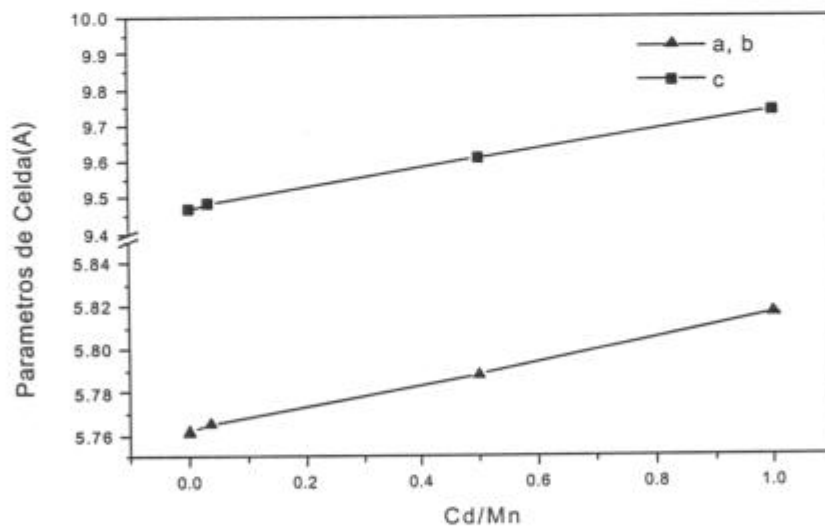


Figura 4.1.10: Parámetros de celda de los compuestos $(\text{Cd-Mn})\text{Mn}_2\text{O}_4$, en función de la relación nominal Cd/Mn

4.1.1.4 Síntesis de los compuestos $Y_{0.8}Cd_xMnO_3$ con exceso de Cadmio.

La principal dificultad que se presenta en las síntesis de reacción de estado sólido es la volatilización del cadmio. A fin de compensar la pérdida de cadmio se sintetizaron compuestos $Y_{0.8}Cd_xMnO_3$, con exceso de cadmio: $x=0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65$ a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 hs en aire. El exceso de cadmio fue calculado en función de las pérdidas observadas para las mismas condiciones de síntesis (Temperatura, tiempo y atmósfera) en experiencias previas, se pretende con ello sintetizar la perovskita $Y_{0.8}Cd_{0.2}MnO_3$. La razón de querer sintetizar una muestra de esta composición se debe a que, los resultados de las síntesis previas a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, indican que la solubilidad del cadmio en la estructura perovskita podría estar limitada a un rango muy estrecho de concentraciones, y que este rango estaría centrado en concentraciones de Cd alrededor de $x=0.20$, según mediciones de EDS y WDS.

Los resultados de DRX (Figura 4.1.11) muestran sólo dos fases presentes: $(Y-Cd)MnO_3$ (Perovskita) y $YMnO_3$ (hexagonal) en menor proporción. La intensidad de las reflexiones de la fase hexagonal disminuye para mayores concentraciones de cadmio. El porcentaje de fase $YMnO_3$ (Hexagonal) en función de la concentración nominal de cadmio, calculado con el método de Rietveld, puede verse en la figura 4.1.12. Hay una tendencia a disminuir la fracción en peso de la fase hexagonal a medida que aumenta la concentración de cadmio. Esta tendencia se mantiene sólo cuando el número de moles (n) de compuesto pesados es el mismo. Así, la fracción de fase hexagonal depende de la masa inicial de compuesto que se sintetiza, obteniéndose que a mayor masa (para una dada estequiometría) es menor la fracción en peso de fase hexagonal. Esto es consistente con el hecho de que la presión de vapor del Cd es función de la temperatura y que nuestro sistema se comporta como un sistema cerrado.

En la tabla 4.1.4 pueden verse los parámetros de celda de la perovskita, y la fracción en peso de fase hexagonal. No hay una variación significativa de los parámetros de celda de la fase perovskita, con la concentración de cadmio. Tampoco hay una variación significativa en los parámetros de red de la fase hexagonal, con lo cual se deduce que el cadmio no entra en esta estructura.

Tabla 4.1.4: Parámetros de celda de la fase perovskita.

x	a	b	c	% $YMnO_3(H)$
0.45 $n=1$	5.620	7.434	5.271	24
0.50 $n=1$	5.614	7.440	5.271	17
0.55 $n=1$	5.612	7.438	5.271	11
0.60 $n=0.66$	5.613	7.439	5.272	21
0.60 $n=0.85$	5.613	7.439	5.271	13
0.65 $n=0.66$	5.613	7.439	5.273	20

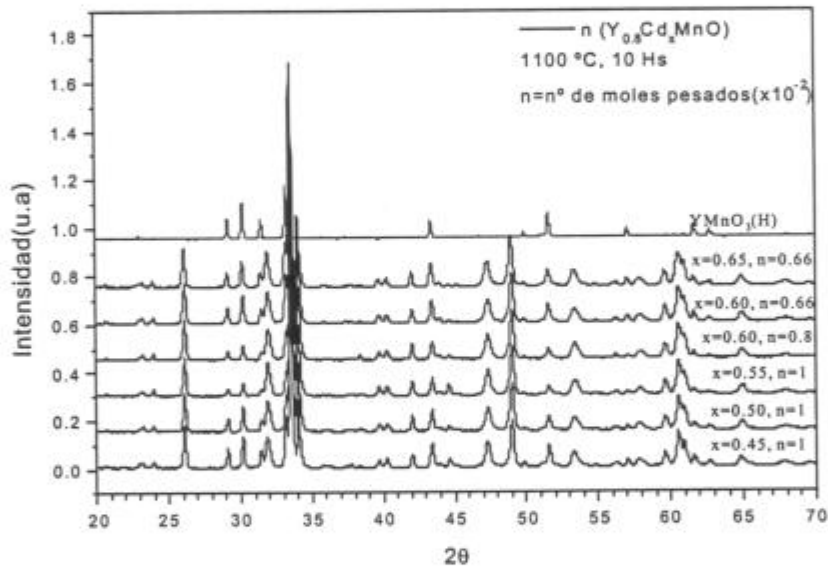


Figura 4.1.11: Diagramas de DRX, síntesis a 1100 °C por 10 hs de los compuestos $Y_{0.8}Cd_xMnO_3$.

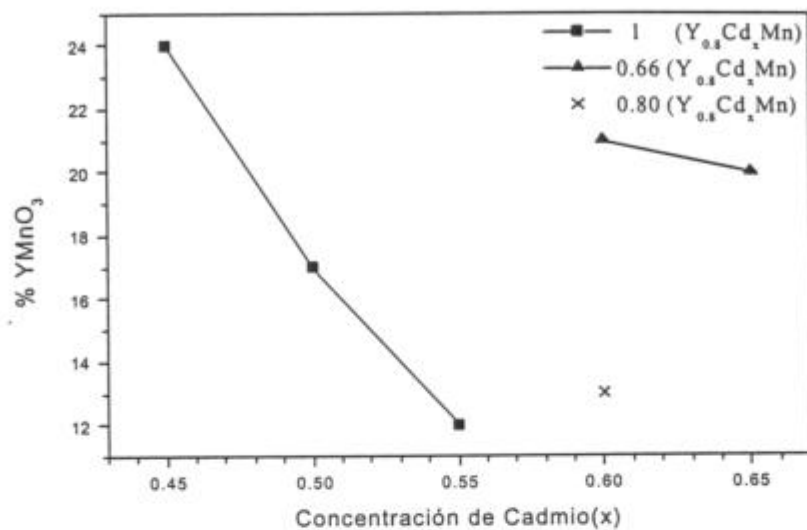


Figura 4.1.12: Fracción en peso de $YMnO_3$ (Hexagonal), en función de la concentración nominal de Cadmio.

4.1.2 Caracterización por SEM, EDS y WDS

4.1.2.1 Muestras sintetizadas a 1400 °C durante 10 hs

Se analizaron con el SEM y EDS muestras de polvo sintetizadas a 1400 °C durante 10 hs. Las muestras fueron preparadas como se indica en el capítulo experimental.

Se analizaron mediante EDS muestras con concentraciones nominales de cadmio de: $x=0$, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, en ninguna de ellas se detectó la presencia de cadmio. Este resultado confirma lo que inferimos a partir de los resultados de DRX, hay una pérdida total de cadmio para esas condiciones de síntesis.

En la figura 4.1.13 puede observarse una imagen obtenida con el SEM (x1600) de una muestra de composición nominal: $Y_{0.5}Cd_{0.5}MnO_3$. En la imagen puede observarse un grano “base” y cristales de forma geométrica definida “incrustados” sobre el mismo. Mediciones de EDS sobre estos cristales “incrustados”, indican que sólo contienen manganeso; con lo

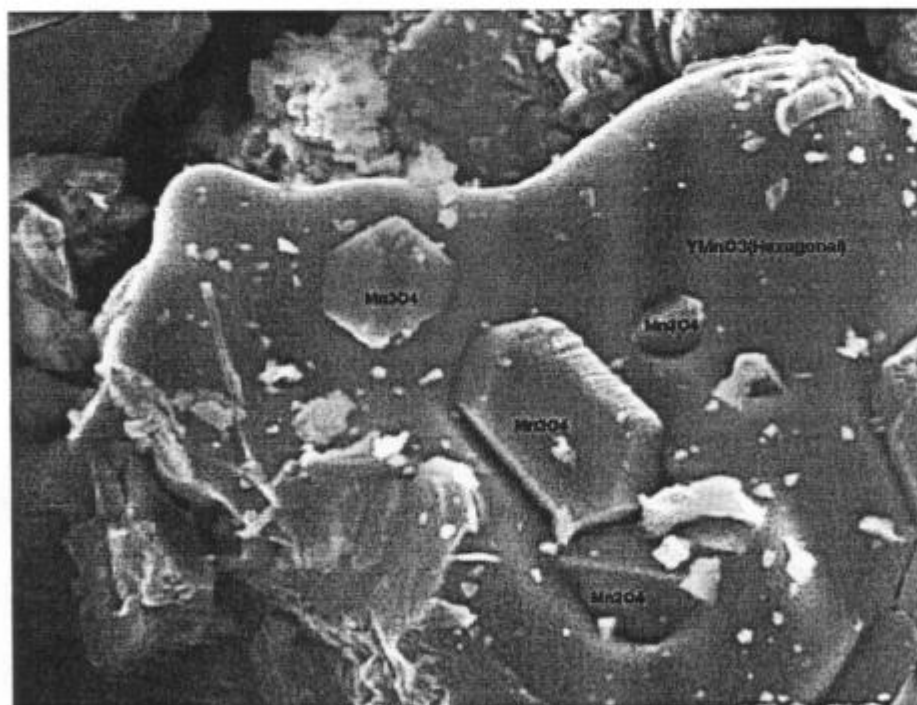


Figura 4.1.13: Imagen obtenida con el SEM (x1600) de la muestra de composición nominal $Y_{0.5}Cd_{0.5}MnO_3$. Se observan las fases: $YMnO_3$ (Hexagonal) y Mn_2O_4 (tetragonal).

cual estos deben corresponder a la fase Mn_3O_4 (Tetragonal), identificada previamente por DRX. Mientras que, el grano "base" debería corresponder a la fase $YMnO_3$ (Hexagonal) según DRX; sin embargo se obtiene por EDS que la relación entre los porcentajes atómicos (%at(Y/Mn))) es diferente de 1. Además, esta relación depende de las líneas del espectro de emisión de los elementos que se usen para cuantificar.

Se estudió también la homogeneidad de la fase $YMnO_3$ (Hexagonal), para ello se hizo un mapeo de los elementos Y y Mn , sobre un grano, de la muestra de composición nominal $YMnO_3$. En la figura 4.1.14 pueden observarse el grano sobre el que se hizo el mapeo y la distribución de Y y Mn sobre el mismo. Para medir el Y se usó la línea YL ya que en las mediciones previas con ella se obtuvieron resultados mas cercanos a los reales. La distribución de Y y Mn es homogénea sobre el grano.

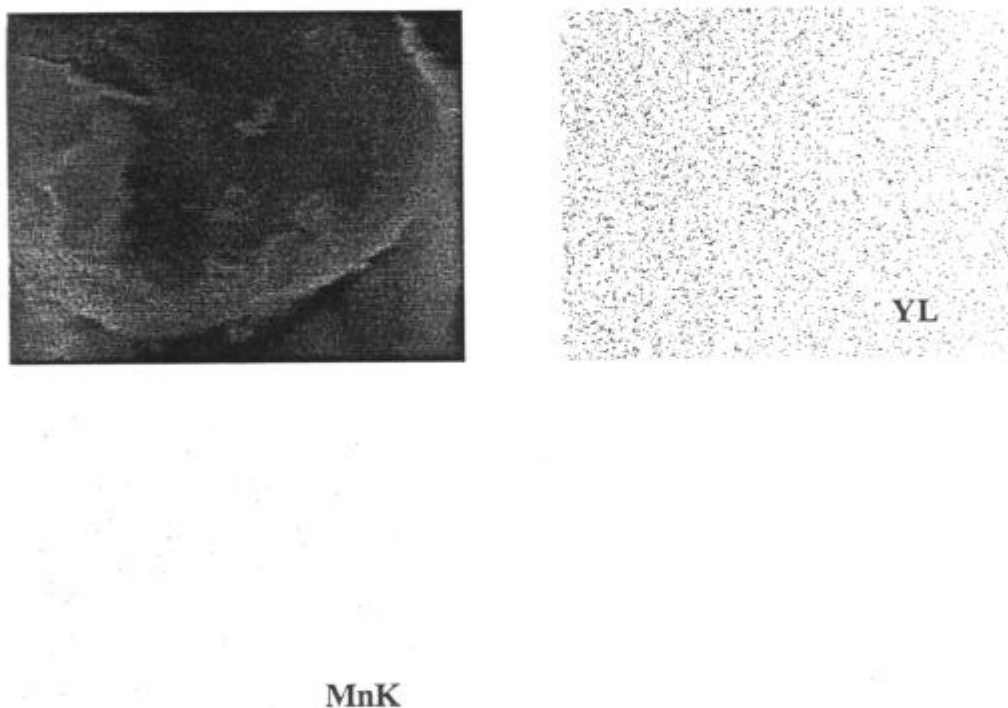


Figura 4.1.14: Mapeo de Y y Mn , sobre la muestra de composición nominal $YMnO_3$

4.1.2.2 Análisis EDS de la muestra (Cd-Mn)Mn₂O₄, tratada a 1100 °C durante 10 hs

Como mencionamos anteriormente, hay dificultades en obtener una cuantificación mediante EDS de los elementos presentes en las muestras. Los resultados de la cuantificación dependen de las líneas del espectro de emisión que se usen para ello. Los resultados más exactos, en el caso de muestras que contienen solo *Y* y *Mn*, se obtienen usando la línea *L* del ytrio y la línea *K* del.

Al no contar con muestras de *Y*, *Cd* y *Mn* de composición conocida, para usarlas como patrones, decidimos estudiar si también aparecían problemas en la cuantificación de *Cd* y *Mn*. Para esto analizamos una muestra monofásica de composición conocida: *Cd_{0.4}Mn_{1.6}O₄*

Esta muestra se obtuvo de la síntesis de una muestra de composición nominal *CdMn₂O₄* a 1100 °C durante 10 hs en aire. De los datos de DRX surge que la concentración de cadmio no resulta ser la nominal. La composición se determinó a través del método de Rietveld, donde se refinó el factor de ocupación de cadmio. La ocupación de cadmio puede determinarse con precisión a partir del método de Rietveld ya que el factor de scattering del cadmio es mucho mayor que el del *Mn²⁺*, con lo cual la sustitución del *Mn²⁺* por *Cd²⁺* produce variaciones de intensidad apreciables en el diagrama de difracción y por lo tanto el ajuste de la ocupación produce una notable mejoría en los factores de acuerdo. Se realizan medición puntuales de las concentraciones de *Cd* y *Mn*, sobre las líneas *MnK α* y *CdL α* (las únicas líneas del espectro de emisión de estos elementos que se observan por EDS). Se obtienen los siguientes resultados: %at *Cd*≈13% y %at. *Mn*≈87%.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por el método de Rietveld, con lo cual no existe problema en la cuantificación de estos elementos. Por último, los valores obtenidos de *Cd/Mn* mediante EDS y Rietveld dan una relación *Cd/Mn*≈0.15 lo cual confirma la pérdida de cadmio, el porcentaje de cadmio que se pierde sería de ~ 60%.

4.1.2.3 Caracterización por EDS de la muestra de composición nominal $Y_{0.5}Cd_{0.5}MnO_3$ sinterizada.

Los reactivos de partidas fueron tratados a 1100 °C durante 10 hs, el polvo resultante fue prensado con una carga de 4 tn y luego sinterizado durante 2 hs a 900 °C en atmósfera de oxígeno. La pastilla sinterizada contiene, de acuerdo a DRX, dos fases: $(Y-Cd)MnO_3$ (*Pnma*) y $(Cd-Mn)Mn_2O_4$ (*I 4₁/amd*).

La muestra para SEM fue preparada de la siguiente forma: se pegó una cinta de grafito sobre un soporte metálico y sobre ella se pegó la pastilla sinterizada, luego se metalizó con oro. Como puede observarse en la micrografía de la figura 4.1.15 el sinterizado no es bueno, ya que no hay fusión entre los granos. El tamaño de grano varía entre las décimas de micrón hasta los 2 micrones.

Se realizaron mediciones puntuales de EDS sobre los granos de mayor tamaño, usando las líneas del espectro $YK\alpha$, $MnK\alpha$ y $CdL\alpha$ con una tensión de aceleración de 30 kV y un tiempo de conteo de 60 sec. De estas mediciones, se obtienen los siguientes porcentajes atómicos de los elementos: 9.90 % de *Cd*, 48.86 % de *Mn* y 41.13% de *Y*, de esto resulta que la composición de la perovskita sería aproximadamente de $Y_{0.8}Cd_{0.2}MnO_3$ (10 % de *Cd*, 50 % de *Mn* y 40% de *Y*). Los granos pequeños con una forma geométrica bien definida, corresponderían a la fase $(Cd-Mn)Mn_2O_4$ de acuerdo a mediciones previas. No se pudo cuantificar sobre estos granos debido a su tamaño (ya que se necesita un mayor aumento para poder enfocar mejor el haz sobre los mismo), bajo estas condiciones no fue posible medir dado que la muestra se cargaba rápidamente y era imposible mantener la imagen el tiempo necesario para realizar las mediciones.

En mediciones previas sobre muestras de polvo de la misma composición nominal e igual tratamiento térmico, metalizadas con grafito, se obtuvieron resultados muy diferentes a los mencionados. Se obtuvo una gran dispersión en los resultados. Al metalizar con oro se obtiene una mejor cuantificación que en el caso de las muestras metalizadas con grafito.

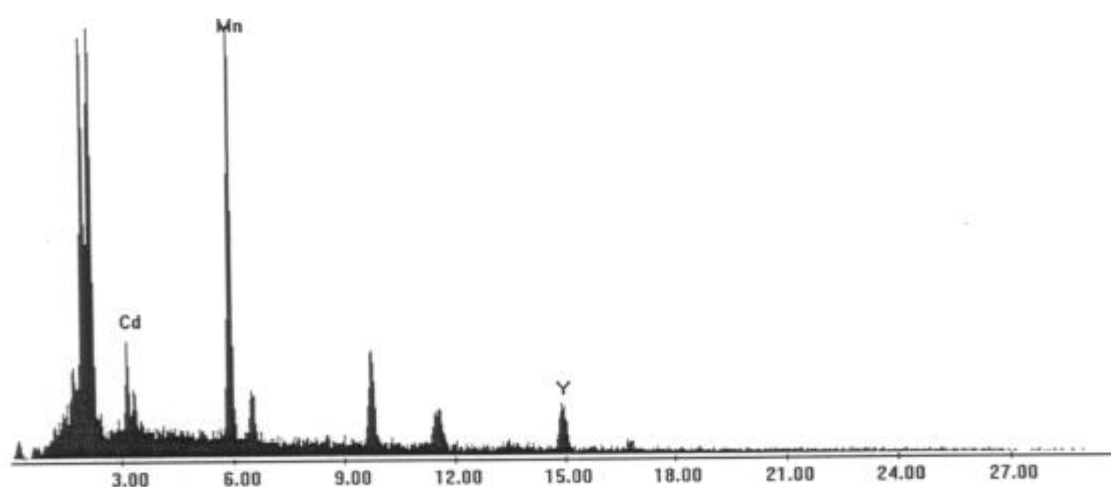
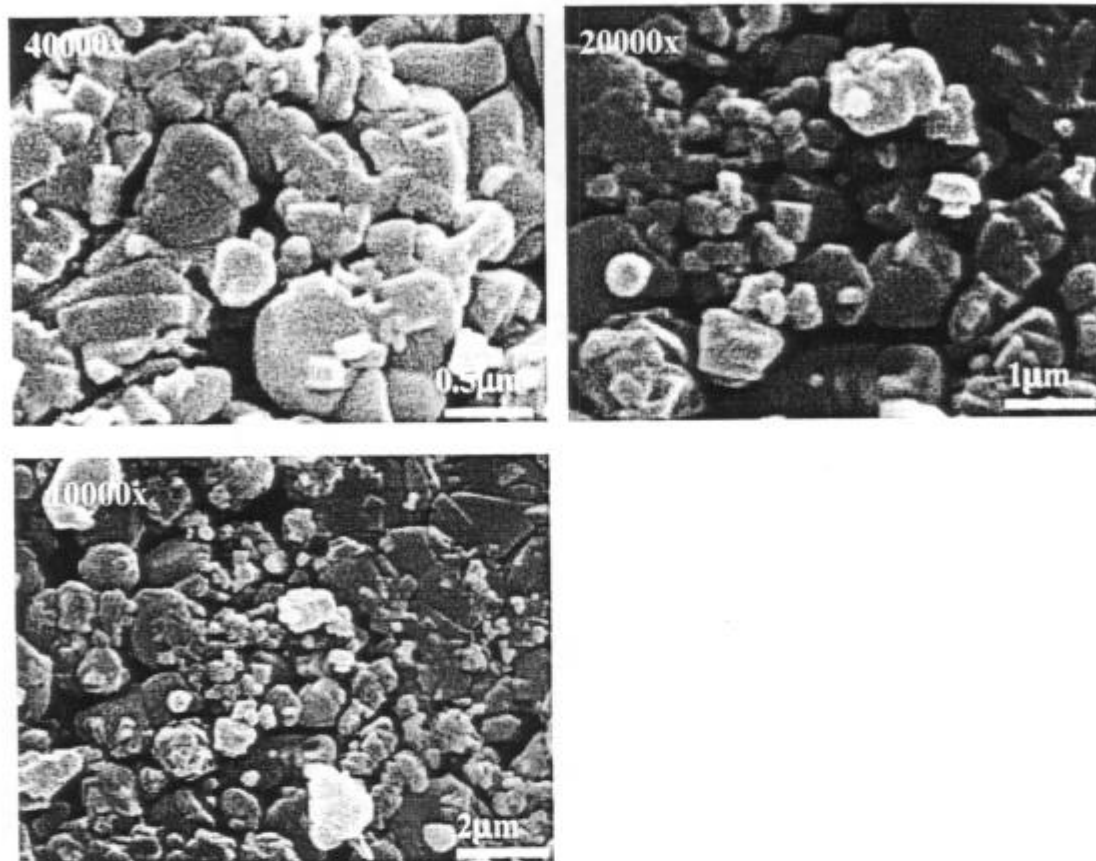


Figura 4.1.15: Imágenes obtenidas con el SEM de la muestra de composición nominal $Y_{0.5}Cd_{0.5}MnO_3$, sinterizada a 900 °C. Abajo, el espectro de energía EDS.

4.1.2.4 Caracterización por WDS de la muestra de polvo $Y_{0.5}Cd_{0.5}MnO_3$

Se realizó un análisis cuantitativo WDS sobre la muestra de concentración nominal $Y_{0.5}Cd_{0.5}MnO_3$. Las mediciones se realizaron utilizando como patrones: CdO , Y_2O_3 y MnO_2 , en polvo.

Se realizaron mediciones puntuales de Y , Cd y Mn , sobre 20 puntos de la muestra, los puntos de análisis se seleccionaron sobre granos lo suficientemente grandes de modo de satisfacer las condiciones necesarias, superficie de incidencia aproximadamente plana y volumen del grano mayor al volumen de interacción, para obtener una buena cuantificación. Por otro lado, sabemos que estos granos corresponden a la fase perovskita, cuya composición queremos determinar.

De los porcentajes atómicos medidos, se determinaron las concentraciones promedio de cada elemento. Estas resultan:

<i>Elemento</i>	<i>%atómico</i>
<i>Mn</i>	53.3±3.4
<i>Cd</i>	10.1±0.5
<i>Y</i>	36.6±3.8

Hay una desviación standard de ~5% para el Cd y Mn , y de ~10 % para el Y . A partir de estos valores se determinó la composición real de la fase perovskita, la cual resultó ser aproximadamente: $Y_{0.80}Cd_{0.20}MnO_3$. Esto confirma los resultados obtenidos por EDS.

4.1.2.5 Caracterización por WDS de la muestra de composición nominal $CdMn_2O_4$

Fue analizada mediante WDS la muestra de composición nominal $CdMn_2O_4$, tratada a 1100 °C durante 10 hs. La composición de esta muestra fue determinada previamente usando EDS y el método de Rietveld ($Cd_{0.4}Mn_{2.6}O_4$). Se realizaron 20 mediciones puntuales de Cd y Mn , sobre puntos seleccionados. Se usaron como patrones CdO y MnO_2 .

Los resultados de WDS arrojan los siguientes valores para las concentraciones promedios de Cd y Mn :

<i>Elemento</i>	<i>%atómico</i>
<i>Mn</i>	84.3±0.4
<i>Cd</i>	15.7±0.4

Los resultados presentan una dispersión menor al 2.5 %. Los valores obtenidos concuerdan (dentro del error) con los obtenidos por otros métodos.

4.2 Liquid-Mix

4.2.1. SISTEMA Y - Cd - Mn

4.2.1.1 Caracterización por DRX

Todas las muestras de las síntesis que se describirán más adelante fueron sometidas a un tratamiento térmico para obtener el óxido mixto correspondiente. Este tratamiento térmico (en aire) consistió en un calentamiento a ≈ 50 °C/h hasta 500 °C, 5 hs. a 500 °C y finalmente se dejaron enfriar en el horno.

Los diagramas de DRX pueden observarse en la figura 4.2.1. Los picos de Al que se observan corresponden al portamuestras. Para $x=0$ se obtiene un producto amorfo y para $x>0$ se tiene, además del componente amorfo, CdO cristalino. Para $x=1$ se obtiene, CdO y $CdMn_2O_4$ con baja cristalinidad (reflexiones de baja intensidad y picos anchos).

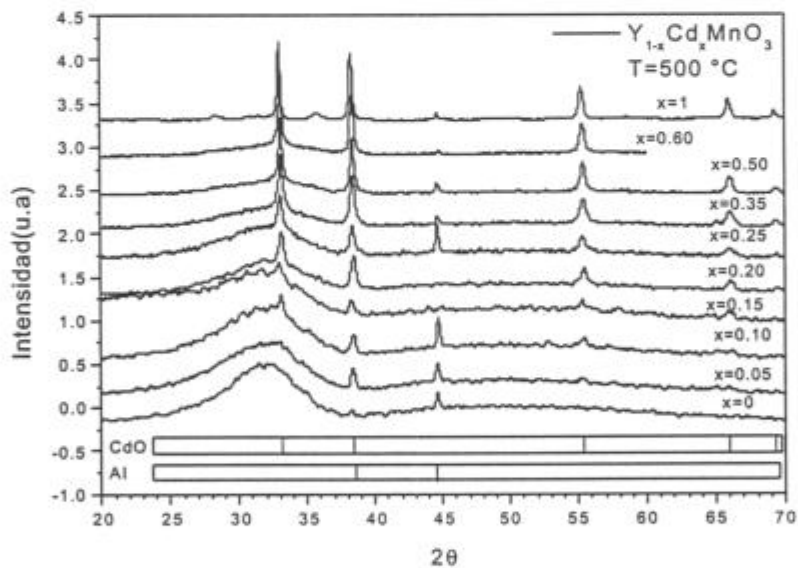


Figura 4.2.1: Diagramas de difracción de las muestras tratadas a 500 °C.

Para definir los parámetros de síntesis, se hicieron ensayos a diferentes temperaturas y atmósferas.

- Síntesis a 600 °C durante 15 hs

Algunas muestras fueron sometidas a un segundo tratamiento térmico a 600°C durante 15 hs, para estudiar la evolución de los productos obtenidos. Se sintetizaron a esta temperatura muestras con concentraciones de cadmio: $x=0.15$ y $x=0.20$. Los difractogramas muestran un crecimiento en las intensidades de las reflexiones de CdO , pero el contenido del componente amorfo es aún muy importante.

- Síntesis a 700 °C en atmósfera de O_2

Se realizó un segundo tratamiento térmico a 700°C en atmósfera de O_2 a la muestra con $x=0.15$. Los resultados de DRX muestran reflexiones que pueden ser adjudicadas a la fase $(Y-Cd)MnO_3$ ($Pnma$), junto a una fracción importante de componente amorfo. Con el fin de obtener una muestra completamente cristalina, se modificó el tiempo de síntesis. Los diagramas de difracción, para estas síntesis, pueden observarse en la figura 4.2.2.

Se obtiene que, para una concentración de Cadmio de $x=0.15$, es posible obtener una muestra con una buena cristalinidad con tiempos de síntesis largos, del orden de 60 hs. No se observan fases segregadas.

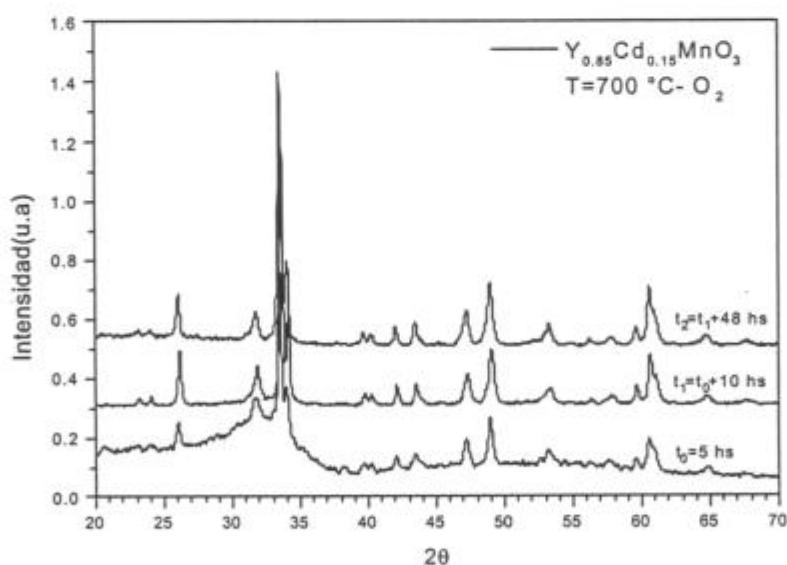


Figura 4.2.2: Diagramas de DRX, síntesis a 700 °C vs. tiempos de síntesis.

- Síntesis a 700 °C durante 50 hs en atmósfera de O_2

Se sintetizaron muestras con concentraciones de cadmio de: $x=0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$. Los diagramas de difracción se muestran en la figura 4.2.3. La muestra con $x=0$ resulta un amorfo. Para $x=0.10$, se obtiene la fase perovskita junto a un fondo amorfo, no se observan reflexiones de otras fases. Para concentraciones de cadmio entre $0.15 \leq x < 0.25$, las muestras resultan monofásicas, $(Y-Cd)MnO_3$ (*Pnma*), y completamente cristalinas. Para $x \geq 0.25$, hay segregación de la fase de YMn_2O_5 .

Como puede observarse en la figura 4.2.3, la reflexión de índice (200) resulta relativamente ancha, en las muestras con bajo contenido de cadmio. A medida que aumenta la concentración de cadmio la reflexión (200) sufre un corrimiento hacia ángulos mayores y el ancho disminuye.

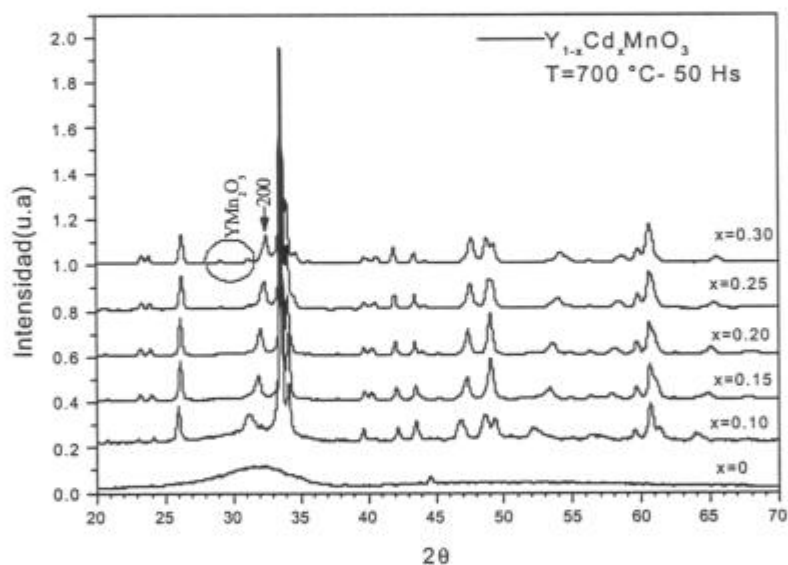


Figura 4.2.3: Diagramas de DRX, síntesis a 700 °C por 50 hs.

- Síntesis a 750 °C durante 17 hs en atmósfera de O_2 .

Se sintetizaron muestras con concentraciones de cadmio $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.35$. En la figura 4.2.4 pueden observarse los diagramas de DRX. La mayoría de estas muestras presentan una fase mayoritaria, $(Y-Cd)MnO_3$ (perovskita) y una fase segregada $YMnO_3$ (*P6₃cm*) ó YMn_2O_5 (*Pbam*). Las reflexiones principales de las fases segregadas, se indican en la figura 4.2.4.

Para bajas concentraciones de cadmio $x=0.05$, 0.10 las muestras son completamente cristalinas, la fase secundaria es: $YMnO_3(H)$, de estructura hexagonal ($P6_3cm$), el porcentaje de fase segregada resulta menor en la muestra con $x=0.10$. Para estas condiciones de síntesis también se observa que la reflexión (200) es relativamente ancha, particularmente en la muestra con $x=0.10$, y el ancho disminuye a medida que aumenta la concentración de cadmio.

La muestra con $x=0.15$ resulta monofásica, mientras que para $x=0.35$ la fase segregada es YMn_2O_5 ($\approx 10\%$ en peso), de estructura ortorrómbica.

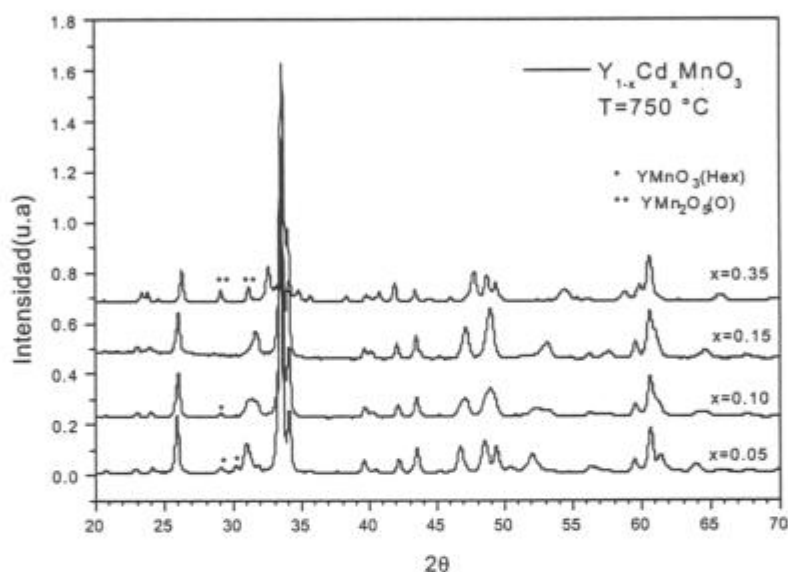


Figura 4.2.4: Dia gramas de DRX, síntesis a 750 °C.

- Tratamiento térmico a 800 °C en atmósfera de O_2

Muestras con concentraciones de cadmio $x=0$, 0.10 , 0.15 : fueron tratadas a 800 °C en atmósfera de O_2 , $p(O_2)=1\text{ atm}$.

La muestra con $x=0$, tenía un tratamiento térmico previo de 65 Hs a 700 °C en O_2 . La muestra de $x=0.10$, tenía un tratamiento previo de 50 hs a 700 en O_2 , mientras que $x=0.15$ solamente fue tratada previamente a 500 °C.

Los diagramas de DRX pueden observarse en la figura 4.2.5. La muestra de $x=0$ presenta una única fase $YMnO_3$ ($Pnma$). Mientras que, para $x=0.10$, 0.15 además de la fase perovskita hay segregación de la fase $YMnO_3$, hexagonal. El ancho de la reflexión (200), en la muestra de

$x=0.10$, disminuye considerablemente, respecto de las muestras sintetizadas a menor temperatura..

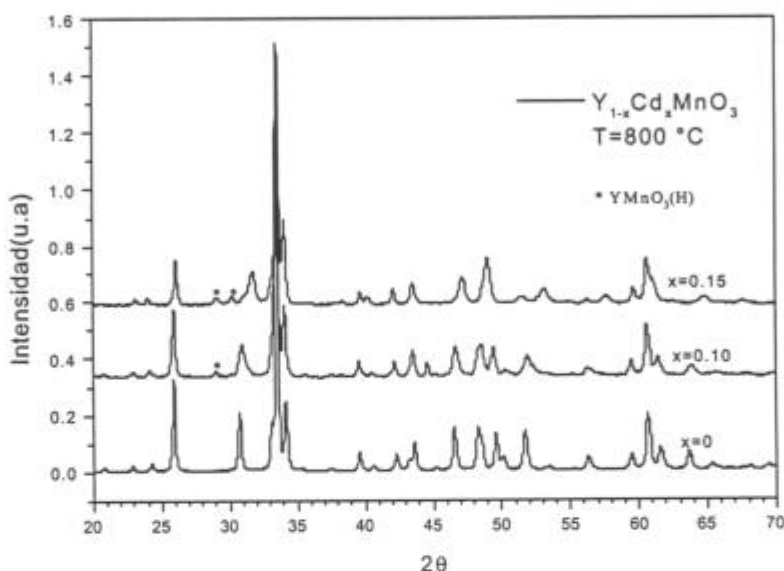


Figura 4.2.5: Diagramas de DRX, tratamiento térmico a 800 °C.

4.2.1.2 Determinación de los parámetros estructurales de la perovskita.

Aplicando el método de Rietveld a los datos de DRX, se determinaron los parámetros de celda y los porcentajes en peso de cada fase (en el caso de multifases) de las muestras que presentan la fase tipo perovskita pura ó con un bajo contenido de impurezas. Los mismos, junto a las condiciones de síntesis de las muestras y los factores de acuerdo del ajuste, pueden observarse en la tabla 4.2.1. Los modelos de las estructuras utilizados para el ajuste Rietveld pueden consultarse en el Apéndice. La estructura ortorrómbica (Pnma), se ajustó usando un modelo isoestructural con el GdFeO_3 [13]. El modelo ajusta todas las reflexiones observadas en el difractograma, pero los factores de acuerdo R_p y R_{wp} son un poco altos, debido principalmente a la existencia de picos muy anchos.

Tabla 4.2.1

x	Fases	%en peso	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$Vol(\text{\AA}^3)$	R_p	R_{wp}
0	$YMnO_3(O)$ 800 °C- 20 Hs	100	5,827	7,359	5,257	225,46	5,6	8,0
0.05	$(Y-Cd)MnO_3(O)$ $YMnO_3(H)$ 750 °C- 17 Hs	91 9	5,772	7,378	5,259	224,00	11,7	15
0.10	$(Y-Cd)MnO_3(O)$ $YMnO_3(H)$ 750 °C- 17 Hs	>91 <9	5,711	7,402	5,258	222,30	--	--
0.15	$(Y-Cd)MnO_3(O)$ 700 °C- 50 Hs	100	5,629	7,427	5,264	220,12	15	20,1
0.2	$(Y-Cd)MnO_3(O)$ 700 °C- 50 Hs	100	5,593	7,441	5,268	219,25	14,2	18,5
0.25	$(Y-Cd)MnO_3(O)$ $YMn_2O_5(O)$ 700 °C- 50 Hs	97 3	5,557	7,459	5,275	218,66	12,9	16,6
0.3	$(Y-Cd)MnO_3(O)$ $YMn_2O_5(O)$ 700 °C- 50 Hs	96 4	5,525	7,470	5,278	217,87	12,6	15,8
0.35	$(Y-Cd)MnO_3(O)$ $YMn_2O_5(O)$ 750 °C- 17 Hs	90 10	5,501	7,479	5,280	217,24	11,7	14,5

En la figura 4.2.6 puede observarse la variación de los parámetros de celda y el volumen de la perovskita en función de la concentración de cadmio. El parámetro a decrece a medida que aumenta la concentración de cadmio, la variación de b y c es mucho menor. Para $x < 0.25$ la estructura ortorrómbica es del tipo $O'(c > b/\sqrt{2})$, mientras que para $x > 0.25$ es del tipo $O(c < b/\sqrt{2})$. El volumen de la celda unidad decrece cuando aumenta x . Los radios iónicos del Y^{3+} y Cd^{2+} con coordinación 8 son 1.019 Å y 1.10 Å, respectivamente[36]. El radio del Cd^{2+} es mayor que el radio del Y^{3+} , sin embargo el volumen de la celda disminuye cuando aumenta x .

Tabla 4.2.2

x	$dMn-O1(\text{\AA})$	$dMn-O2(\text{\AA})$	$dMn-O21(\text{\AA})$	$ang(Mn-O1-Mn)$	$ang(Mn-O2-Mn)$
0	1,937	2,231	1,897	143,7	143,8
0.05	1,938	2,169	1,882	144,2	149,1
0.10	--	--	--	--	--
0.15	2,000	2,044	1,923	136,5	152,6
0.20	1,971	2,06	1,925	141,4	149,1
0.25	1,987	2,042	1,939	139,6	148,5
0.30	1,990	2,012	1,941	139,5	150,3
0.35	1,978	2,011	1,929	141,7	150,8

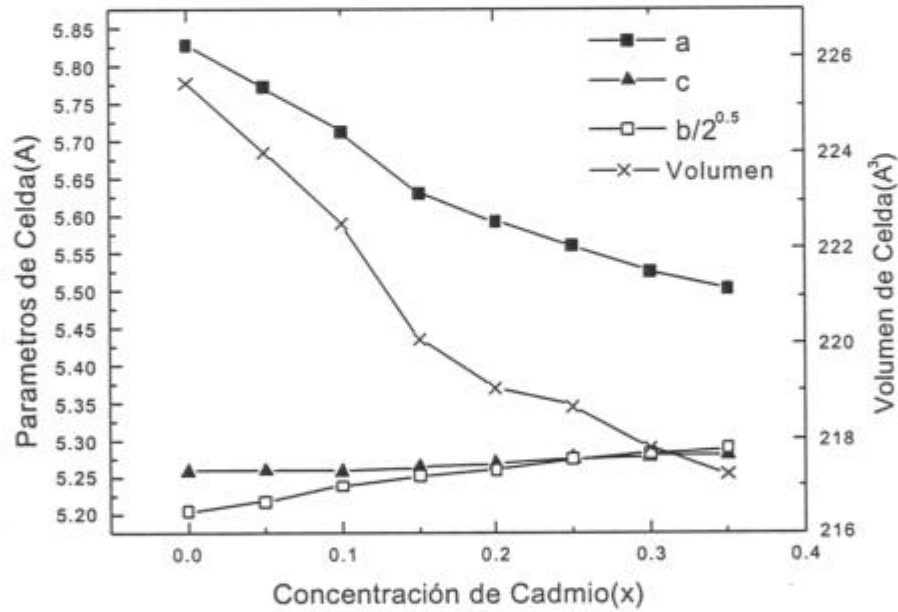


Figura 4.2.6: Variación de los parámetros de celda y el volumen de la perovskita en función de la concentración de cadmio.

La contracción de la celda unidad se debe al aumento del contenido de Mn^{4+} , ya que el radio iónico del Mn^{4+} (0.53 Å) en un sitio octaédrico es menor que el del Mn^{3+} (0.645 Å).

En la tabla 4.2.2 pueden verse las distancias de coordinación $Mn-O$ y los ángulos de enlace $Mn-O-Mn$, calculadas con el programa *PLATON*[34].

En la celda ortorrómbica de la perovskita (Figura 4.2.7), los cationes en el sitio *A* (Y, Cd) están coordinados por 8 oxígenos: 2 *O*(1) y 6 *O*(2). Los cationes en el sitio *B* (Mn) están coordinados por 6 oxígenos: 2 *O*(1), 4 *O*(2). Las distancias $Mn-O$ en función de *x* se muestran en la figura 4.2.8, excepto las de la muestra $x=0.10$ para la cual no se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales, debido al ancho excesivo de algunas reflexiones. Se encuentra que a bajas concentraciones de Cadmio(*x*) hay dos enlaces cortos y otro más largo. Hay una fuerte distorsión del octaedro que hace que el mismo se extienda en el plano *a-c*, esta distorsión es característica del efecto Jahn-Teller[14]. A medida que aumenta *x* (aumenta el contenido de Mn^{4+}) el enlace más largo disminuye su longitud y converge junto a los otros dos, el octaedro se hace más regular.

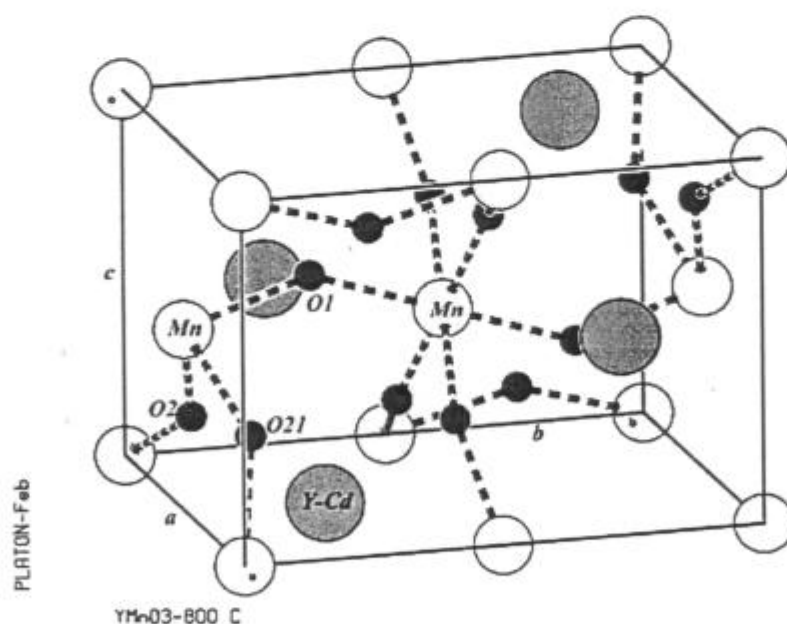


Figura 4.2.7: Celda unidad de la perovskita. En la celda ortorrómbica hay 4 formulas unidad: $YMnO_3$ ($Z=4$).

En la figura 4.2.9 se muestran los ángulos de inclinación ó “tilting” ($[180^\circ - \text{ang}(\text{Mn-O1-Mn})/2]$) y el de rotación ($[180^\circ - \text{ang}(\text{Mn-O2-Mn})/2]$) del octaedro, en función de la concentración nominal de cadmio(x). La estructura de la perovskita esta muy distorsionada, los ángulos Mn-O(1 y 2)-Mn (140° - 150°) son considerablemente menores que en la perovskita ideal (180°). No hay una disminución considerable de las distorsiones, como en otros sistemas donde la transición $\text{O}^+ \rightarrow \text{O}$ implica una relajación significativa de las distorsiones[18].

El factor de tolerancia definido por Goldschmidt[12]: $t = R_A + R_O / \sqrt{2}(R_B + R_O)$ donde R_A , R_B y R_O son los radios iónicos del catión A , el catión B y el oxígeno, respectivamente, en la perovskita ABO_3 . El factor de tolerancia es un criterio importante para obtener información sobre la distorsión de la perovskita. Este fue calculado usando los radios iónicos obtenidos de la tablas de Shanon[36] con coordinación 8 del catión en sitio A de la perovskita. El radio promedio del sitio A en función de la concentración de cadmio(x) es : $R_A = (1-x)R_{Y^{3+}} + x R_{Cd^{2+}}$, donde R_Y y R_{Cd} son los radios iónicos del Y^{3+} y del Cd^{2+} respectivamente. El radio promedio del sitio B de la perovskita es: $R_B = (1-x)R_{Mn^{3+}} + x R_{Mn^{4+}}$. Se obtuvo que t varia entre: $0.83 < t < 0.86$, t crece a medida que aumenta la concentración de cadmio.

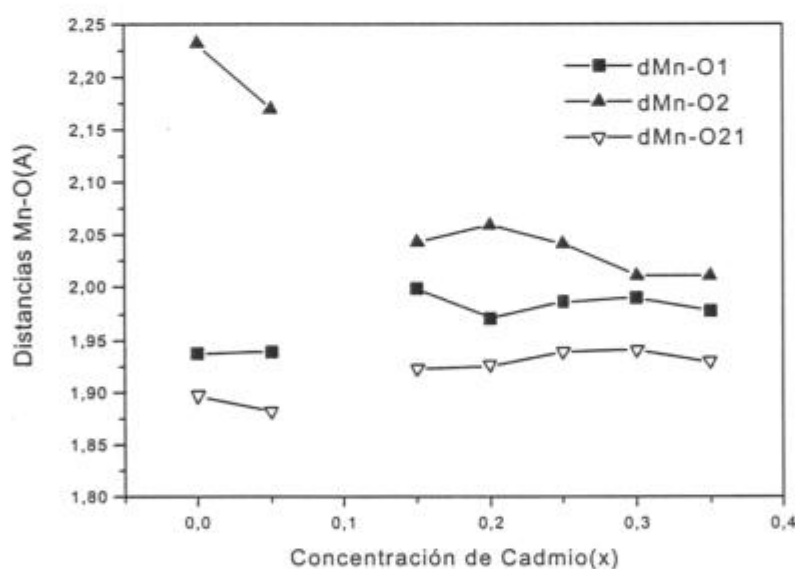


Figura 4.2.8: Distancias $Mn-O$ en función de la concentración de Cadmio.

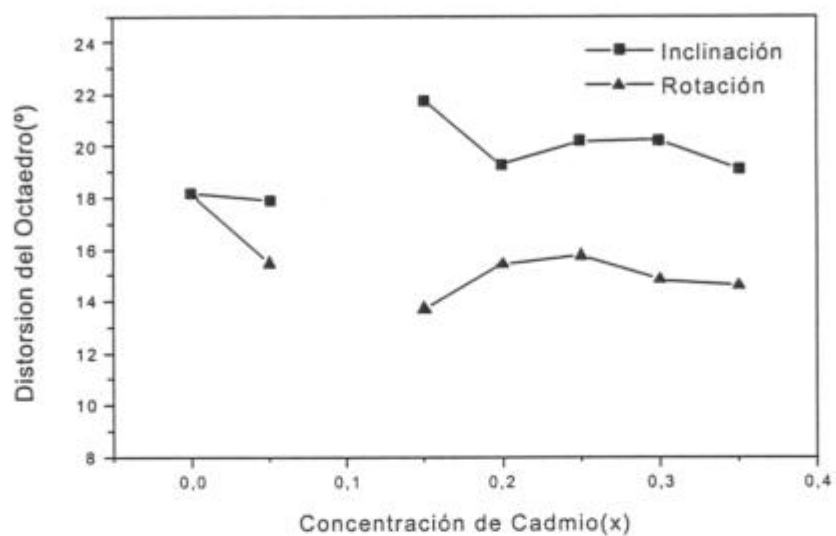


Figura 4. 2.9: Ángulos de inclinación ($[180^\circ - (Mn-O1-Mn)]/2$) y rotación ($[180^\circ - (Mn-O2-Mn)]/2$) del octaedro en función de la concentración de cadmio.

4.2.1.3 Caracterización por SEM, EDS y WDS

4.2.1.3.1 Caracterización por SEM y EDS de la muestra de composición nominal $Y_{0.8}Cd_{0.2}MnO_3$, sinterizada.

El polvo tratado previamente a 700 °C durante 50 hs en atmósfera de O_2 (mediante el método de *Liquid-Mix*) presentaba una única fase: $(Y-Cd)MnO_3$, de estructura tipo perovskita. Este polvo se prensó con una carga de 10 tn hasta obtener una pastilla compacta de aproximadamente 1 cm de diámetro por 2 mm de espesor, la cual fue sinterizada a 700 °C durante 50 hs. Se eligió esta temperatura de sinterizado ya que temperaturas más altas llevan a la segregación de fases secundarias. La muestra para SEM se preparó en la forma detallada en el capítulo experimental, la misma fue metalizada con oro.

En la figura 4.2.10 pueden observarse imágenes de la muestra, obtenidas con el SEM a diferentes aumentos. Se obtiene un tamaño de grano muy pequeño, consecuencia de la baja temperatura a que fue tratada esta muestra, del orden de las décimas de micrón. El sinterizado no es bueno, ya que solo en algunas regiones se observan la formación de cuellos entre los granos.

Se realizaron mediciones de EDS de Y, Cd y Mn en una ventana (x9600) en diferentes regiones de la muestra, con una tensión del haz de 30 kV y un tiempo de conteo de 60 sec, se obtuvieron los siguientes resultados:

Elemento	%at	%at	%at
CdL	7.5	7	7
MnK	48	46	45
YK	44.5	47	48

De la cual surge que la relación $Cd/Mn=0.15$, $Y/Mn=1$ y $Cd/Y=0.16$. Dada la composición nominal de la muestra, se esperaría obtener una relación: $Cd/Mn=0.2$, $Y/Mn=0.8$ y $Cd/Y=0.25$. La diferencia observada puede deberse a varias razones:

1. -Análisis cuantitativo mediante EDS, se usa generalmente para compuestos metálicos, con una muy buena resolución. El material de nuestras muestras son óxidos mixtos. Ignoramos si las correcciones ZAF que realiza el software son las correctas para este tipo de muestra.

2. En el caso de cuantificación en una región que contiene muchos granos de la muestra hay una alta densidad de bordes de granos y de porosidad, con lo cual las condiciones distan bastante de ser las ideales para este tipo de mediciones. Por lo tanto no es posible asegurar que lo que se obtiene de una medición en estas condiciones sea la concentración promedio de cada elemento.

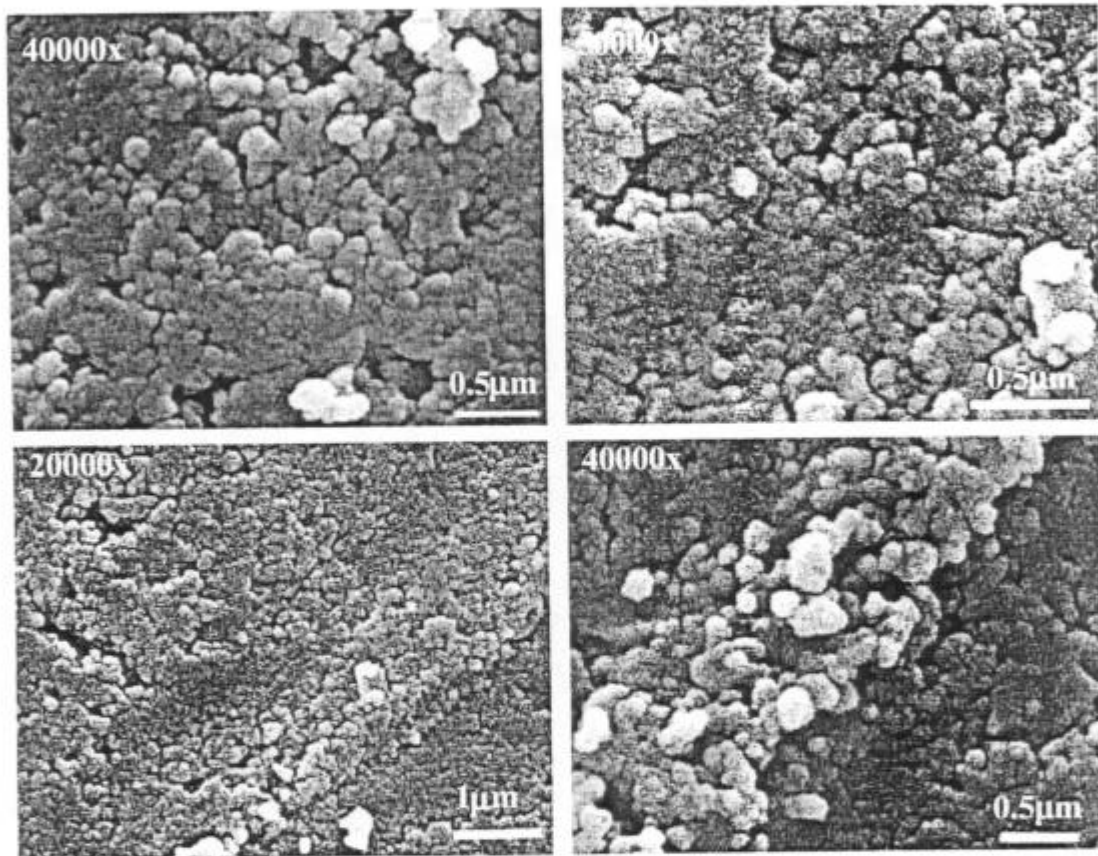


Figura 4.2.10: Micrografías de la pastilla de composición nominal $Y_{0.8}Cd_{0.2}MnO_3$, sinterizada a 700 °C durante 50 hs.

4.2.1.3.2 Caracterización por WDS de las muestras de composición $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$, con $x=0.05, 0.10$.

Las muestras de polvo fueron sintetizadas a 750 °C durante 10 hs (por el método de Liquid-Mix). El polvo fue preparado para su análisis mediante WDS como se indica en el capítulo

experimental. Se realizaron mediciones puntuales (sobre 20 puntos, elegidos) de *Y*, *Cd* y *Mn*, el oxígeno se determinó por diferencia.

Las concentraciones atómicas promedios para estas muestras se indican en la *tabla 4.2.3*.

Tabla 4.2.3

<i>Elemento</i>	<i>x=0.05</i> %atómico	<i>x=0.10</i> % atómico
<i>Mn</i>	45.8±0.9	45.3±0.8
<i>Cd</i>	2.7±0.2	5.2±0.2
<i>Y</i>	51.5±0.8	49.4±0.8

La desviación standard para el *Cd* resulta ~7% en la muestra con *x*=0.05, mientras que para la muestra con *x*=0.1 es de ~3%. A medida que aumenta la concentración de *Cd*, aumenta la precisión con que se mide este elemento.

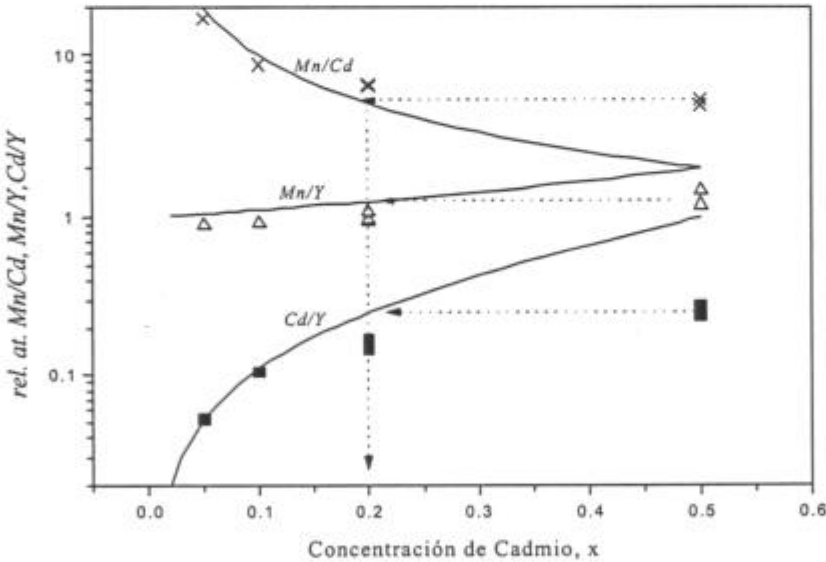


Figura 4.2.11: Relación entre los % at. de los elementos, datos experimentales y teóricos.

En la figura 4.2.11 pueden observarse las relaciones entre los % at. Mn/Cd , Mn/Y y Cd/Y , medidos (EDS, WDS) y los que surgen de la fórmula nominal (teóricos), en función de la concentración nominal de cadmio. También se incluyen en la figura 4.2.11 los datos obtenidos por WDS, para la muestra de composición nominal $x=0.50$ (Reacción de estado sólido), los mismos fueron trasladados a $x=0.20$. Los resultados indican que la composición real de las muestras sintetizadas por *liquid-Mix* no difieren demasiado de la nominal. Con lo cual si hay pérdida de cadmio durante la síntesis, de las muestras $x=0.05$ y $x=0.10$, esta no es significativa.

4.2.1.4 Análisis termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico a las muestras $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ con $x=0.10$, 0.15 , 0.20 sintetizadas por Liquid-Mix. La muestra con $x=0.10$ fue sintetizada a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 hs, $x=0.15$ fue sintetizada a 750°C durante 17 hs y $x=0.20$ fue sintetizada a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 50 hs.

El TG se realizó hasta $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ con masas inferiores a los 10 mg y una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En las figuras 4.2.11 a 4.2.13 pueden verse los resultados de los mismos. Se observa que alrededor de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ la pérdida de masa se incrementa, esto se nota en el cambio de pendiente de la curva. La temperatura a la cual ocurre ese cambio de pendiente disminuye cuando x aumenta, desde $822\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $x=0.10$ hasta 793°C para $x=0.20$.

La pérdida de masa ocurre por la volatilización del cadmio y la temperatura a la cual comienza a ser importante esta pérdida disminuye con x . Esto hace que carezcan de sentido los tratamientos térmicos a mayores temperaturas.

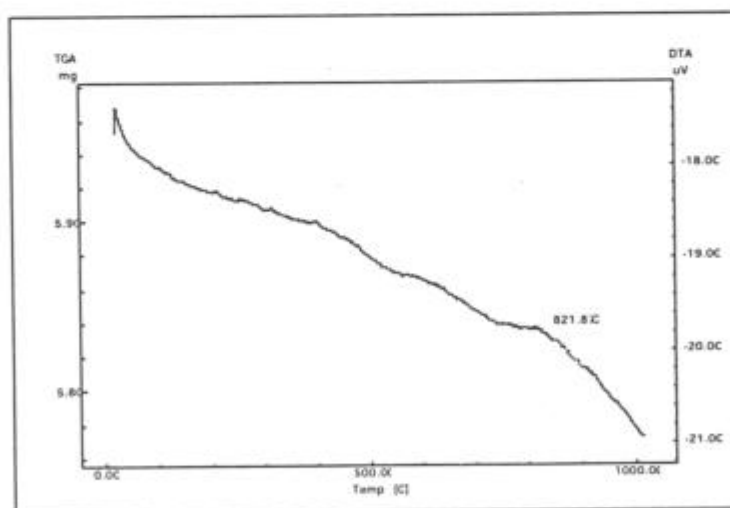


Figura 4.2.11: TG de la muestra de composición nominal $Y_{0.90}Cd_{0.10}MnO_3$.

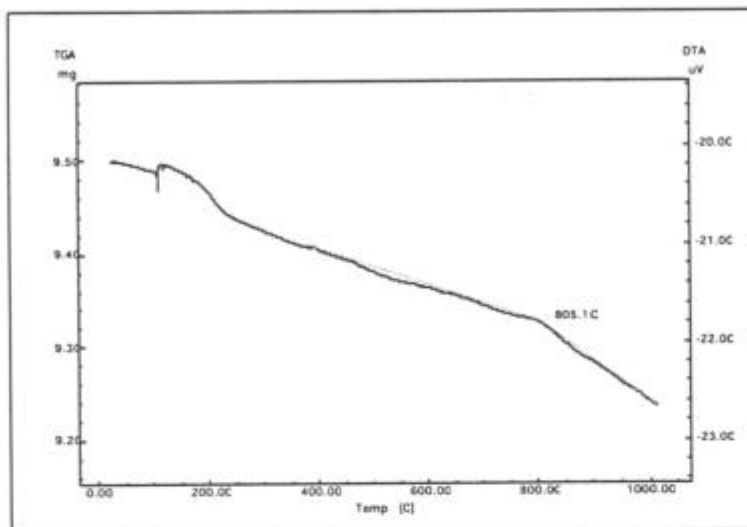


Figura 4.2.12: TG de la muestra de composición nominal $Y_{0.85}Cd_{0.15}MnO_3$.

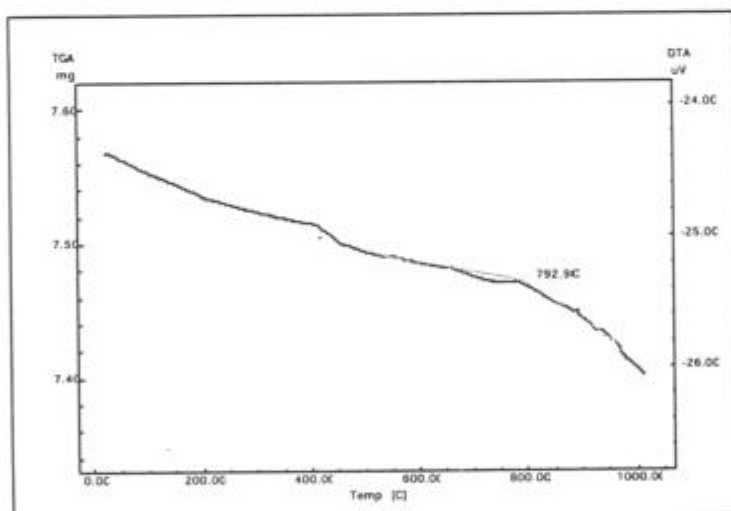


Figura 4.2.13: TG de la muestra de composición nominal $Y_{0.8}Cd_{0.2}MnO_3$.

4.2.2 SISTEMA Y-Ca-Mn

4.2.2.1 Caracterización por DRX

Todas las muestras de las síntesis que se describirán más adelante fueron sometidas a un tratamiento térmico para obtener el óxido mixto correspondiente. Este tratamiento térmico consistió de un calentamiento a ≈ 50 °C/h hasta 500 °C, 5 hs. a 500 °C y finalmente se dejó enfriar en el horno.

Los diagramas de DRX se muestran en la Figura 4.2.14, corresponden a muestras de composición nominal $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$, con $0 \leq x \leq 1$. Para bajas concentraciones de calcio se obtiene un producto amorfo (los picos que se observan corresponden al portamuestra de aluminio). Mientras que, para altas concentraciones de calcio se obtienen fases cristalinas. Para $x=1$, cristaliza CaO y Mn_2O_4 .

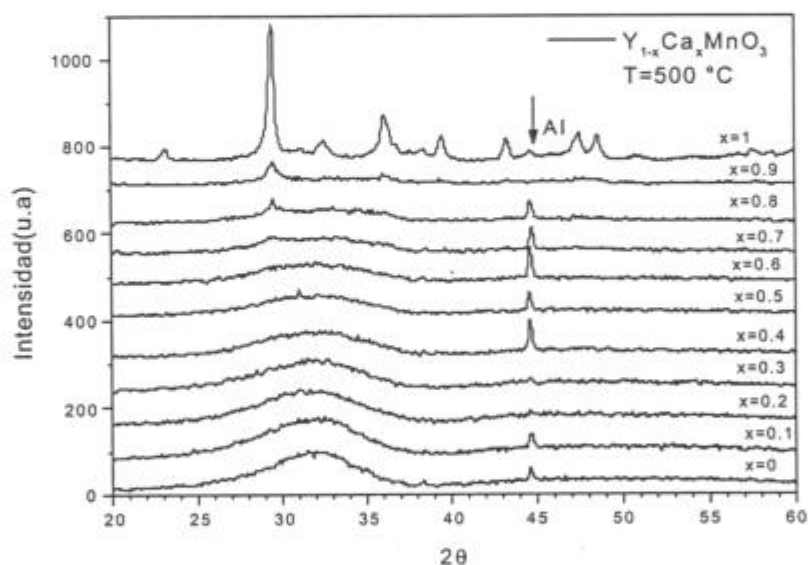


Figura 4.2.14: Diagramas de DRX de las muestras tratadas a 500 °C.

- Síntesis 800 °C durante 20 hs en atmósfera de O_2

Muestras de composición nominal $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$, con $0 < x \leq 1$, fueron sintetizadas en atmósfera de oxígeno ($p(O_2)=1$ atm) a 800 °C durante 20 hs.

En la figura 4.2.15 pueden observarse los diagramas de DRX, correspondientes. En el rango de concentraciones $0 \leq x \leq 0.9$ se obtienen muestras monofásicas, $(Y-Ca)MnO_3$ de estructura ortorrómbica ($Pnma$), tipo perovskita. Mientras que, para $x=1$ se obtiene una multifase: $CaMnO_3$, $Ca_2Mn_3O_8$, Ca_2MnO_4 , $CaMn_3O_7$, etc.

Para bajas concentraciones de calcio, el perfil de la reflexión (200) es relativamente ancho y asimétrico, el ancho disminuye a medida que aumenta la concentración de calcio. Esto concuerda con lo observado en las perovskitas de cadmio (ver figuras 4.2.3 y 4.2.4).

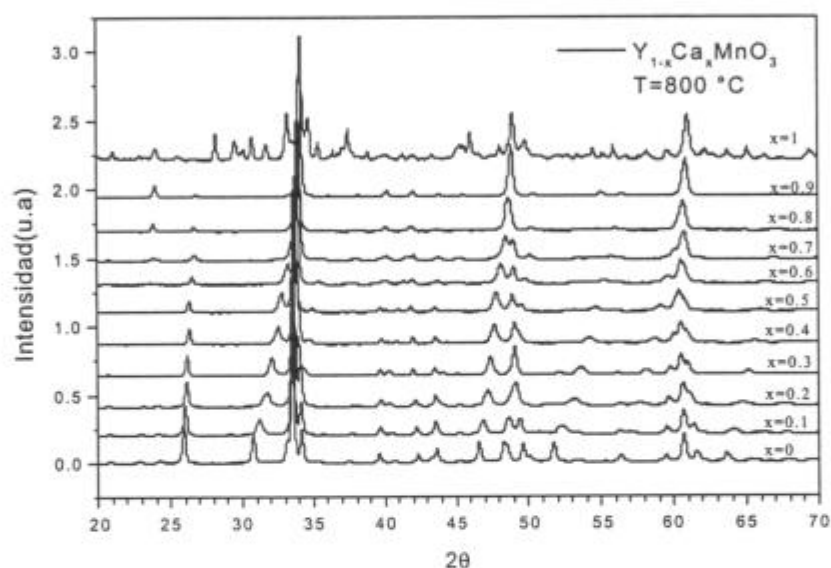


Figura 4.2.15: Diagramas de DRX, síntesis a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 hs.

4.2.2.2 Determinación de los parámetros estructurales

Usando el método de Rietveld, se determinaron los parámetros de celda de las perovskitas (tabla 4.2.4). En la figura 4.2.16 pueden observarse la variación de los mismos con la concentración de calcio. El parámetro de celda a muestra una marcada disminución con x , mientras que b y c cambian muy poco. La celda ortorrómbica se aproxima a una celda tetragonal cuando aumenta la concentración de calcio. En el rango de concentraciones de calcio de: $0 \leq x \leq 0.8$, la estructura de la perovskita es del tipo $O'(b/\sqrt{2} < c < a)$, mientras que para $x=0.90$ es de tipo $O(c < b/\sqrt{2} < a)$. El volumen de celda disminuye a medida que aumenta la concentración de calcio en la estructura, la disminución para $x=0.9$ es de alrededor del 7%. Dado que el radio iónico del Ca^{2+} es ligeramente mayor que el del Y^{3+} , la contracción del volumen de la celda se debe al aumento del contenido de Mn^{4+} , lo que disminuye el radio promedio del sitio B de la perovskita ($R_{Mn}^{+4} < R_{Mn}^{+3}$).

Tabla 4.2.4

x	Fases presentes	%en peso	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$Vol(\text{\AA}^3)$	R_p	R_{wp}
0	$YMnO_3(O)$	100	5,828	7,359	5,257	225,46	6.3	8.7
0.1	$Y_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$	100	5,749	7,389	5,262	223,53	13.3	18
0.2	$Y_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	100	5,654	7,418	5,269	220,99	13.5	17.9
0.3	$Y_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	100	5,587	7,436	5,283	219,48	11.7	15.2
0.4	$Y_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$	100	5,526	7,446	5,296	217,91	12.2	15.3
0.5	$Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	100	5,464	7,448	5,303	215,81	11.6	14.3
0.6	$Y_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$	100	5,417	7,455	5,303	214,15	11.8	14.2
0.7	$Y_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$	100	5,374	7,469	5,297	212,61	10.1	13
0.8	$Y_{0.2}Ca_{0.8}MnO_3$	100	5,332	7,472	5,286	210,60	8.1	10.7
0.9	$Y_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$	100	5,306	7,471	5,279	209,26	6.9	8.9
1	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 4.2.5

x	$dMn-O_1(\text{\AA})$	$dMn-O_2(\text{\AA})$	$dMn-O_{21}(\text{\AA})$	$ang(Mn-O_1-Mn)$	$ang(Mn-O_2-Mn)$
0	1,936	2,231	1,897	143,7	143,8
0.1	1,946	2,124	1,928	143,3	148,1
0.2	1,969	2,042	1,954	140,6	150,5
0.3	1,959	2,05	1,945	143,3	148,5
0.4	1,968	1,993	1,953	142,2	151,8
0.5	1,946	1,96	1,957	146,2	152,8
0.6	1,934	1,943	1,945	149,1	154,3
0.7	1,934	1,944	1,917	147,7	156,9
0.8	1,914	1,92	1,917	154,8	156,1
0.9	1,905	1,894	1,932	157,2	156,0

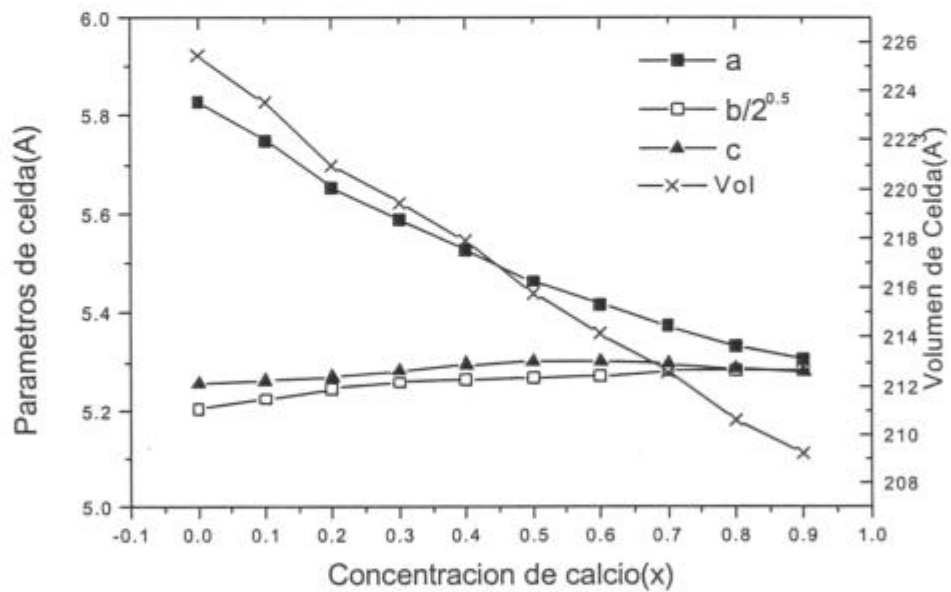


Figura 4.2.16: Variación de los parámetros de celdas de la perovskita con la concentración de calcio.

A partir de los parámetros de celda y posiciones atómicas, se calcularon las distancias de coordinación $Mn-O$ y los ángulos $Mn-O-Mn$, usando el programa PLATON[34]. Los resultados pueden observarse en la tabla 4.2.5.

En la Figura 4.2.17 puede observarse la variación de las distancias $Mn-O$ con la concentración de calcio(x). Para $x=0$ hay tres distancias diferentes, dos de ellas con valores semejantes(~ 1.90 - 1.95 Å) y la tercera más larga(~ 2.2 Å). A medida que x crece, la longitud del enlace más largo disminuye hasta terminar convergiendo junto a las otras dos(~ 1.90), el octaedro se hace más regular.

En la figura 4.2.18, puede observarse los ángulos de inclinación ó "tilting" ($(180-\text{ang}(Mn-O1-Mn))/2$) y rotación($(180-\text{ang}(Mn-O2-Mn))/2$), con la concentración de calcio. Ambos decrecen cuando aumenta x . La perovskita se hace menos distorsionada cuando crece la concentración de calcio.

En la figura 4.2.19 pueden observarse el factor de tolerancia de Goldschmidt t y el factor estérico s : $s = \overline{A-O} / \sqrt{2}(\overline{Mn-O})$, donde $A-O$ ($A=Y, Cd$) y $Mn-O$ son distancias medias. Los radios iónicos se obtuvieron de las tablas de Shanon[36] considerando una coordinación 8 para las muestras con $0 \leq x \leq 0.6$, una coordinación 9 para las muestras con $x=0.7, 0.8$ y coordinación 10 para $x=0.9$. En este ultimo caso, $x=0.9$, se tomo al Y^{3+} con coordinación 9 ya que en las tablas de Shanon no existen valores para el Y^{3+} con coordinación 10. Se consideraron coordinados al catión A todos los O primeros vecinos, es decir aquellos cuyas distancias fueran: $dA-O < dA-Mn$. El factor de tolerancia y el estérico crecen con x , $0.83 < t, s < 0.95$.

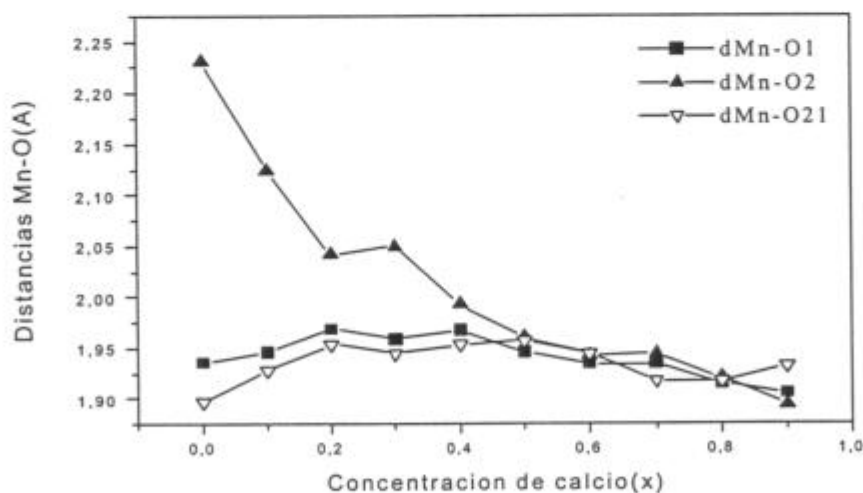


Figura 4.2.17: Distancias $Mn-O$ en función de la concentración de calcio.

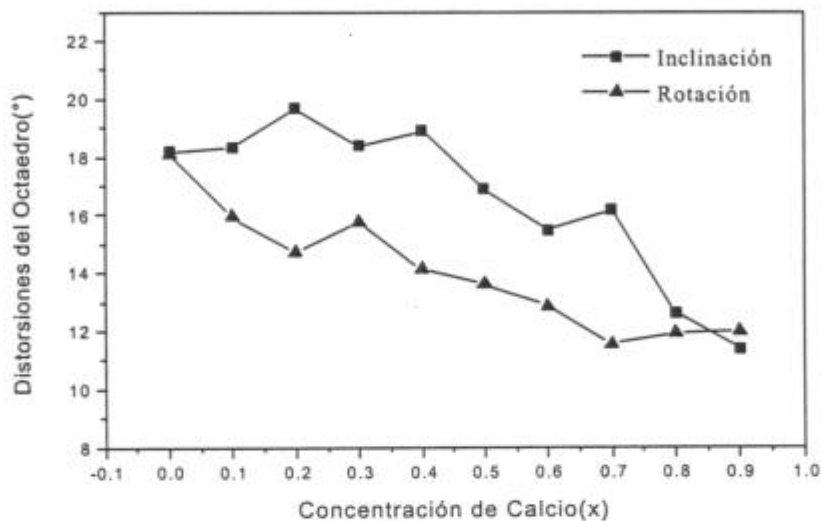


Figura 4.2.18: Ángulos de inclinación("tilting") y rotación del octaedro MnO_6 , en función de la concentración de calcio.

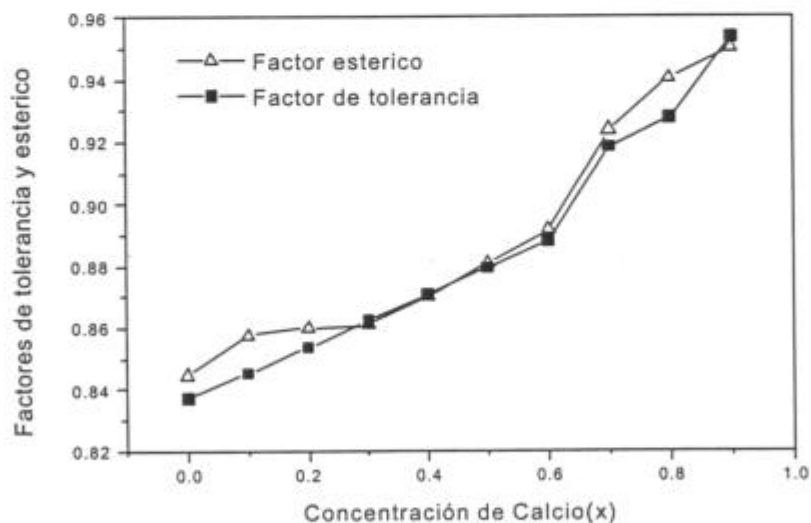


Figura 4.2.19: Factores de tolerancia y estérico.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5.1 Sistema $YMnO_3$ - $CdMnO_3$

5.1.1 Reacción de Estado Sólido

- Para temperaturas mayores que 1200 °C la pérdida de cadmio es total, determinado tanto por DRX como por EDS. En ausencia de cadmio el sistema cristaliza en el sistema hexagonal $YMnO_3$ ($P6_3cm$) en el extremo $x=0$ para $x=1$ como Mn_3O_4 ($I 4_1/amd$). Para valores de x intermedios se tiene una mezcla de estas dos fases.
- Para $T=1000$ °C se obtienen multifases, en todo el rango de concentraciones. Entre estas fases hay que destacar la fase tipo perovskita $(Y-Cd)MnO_3$ ($Pnma$). Los compuestos extremos no son monofásicos.
- Para $T=1100$ °C la pérdida de cadmio es significativa, en casi todo el rango de concentraciones aparece la fase perovskita $(Y-Cd)MnO_3$ ($Pnma$), de estructura ortorrómbica. Esta fase es mayoritaria para concentraciones nominales $x=0.5$ (~90% en peso). El volumen de celda de la perovskita varía muy poco con x (figura 5.1). Dado que el volumen sólo es función del contenido de cadmio en la estructura, es posible (a partir del conocimiento de la variación del volumen con la concentración de cadmio obtenido por el método de Liquid-mix) estimar la concentración real de cadmio en la estructura perovskita de estas muestras. La concentración real de cadmio en las perovskitas sintetizadas a 1100 °C resulta en el rango $0.15 < x < 0.25$. En particular la concentración de cadmio en la muestra con $x=0.5$ (nominal) es realmente de $x=0.20$, esto fue corroborado por mediciones de EDS y WDS.
- El comportamiento del sistema $YMnO_3$ - $CdMnO_3$ para estas condiciones de síntesis se parece al del sistema $YMnO_3$ - $SrMnO_3$ [19], en el cual los compuestos extremos no tienen estructura de perovskita, pero sin embargo existe un rango de concentraciones en el cual se obtienen fases con estructura tipo perovskita.

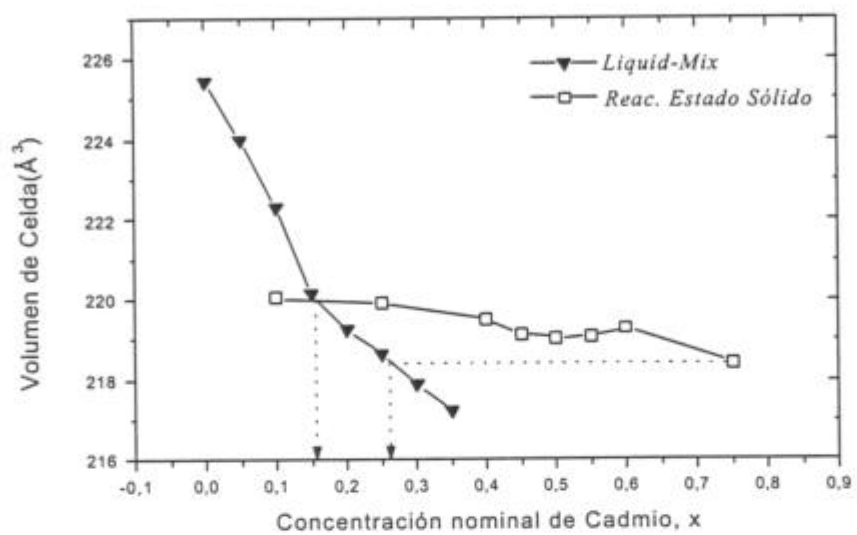


Figura 5.1: Volumen de la celda de la perovskita en función de la concentración nominal de Cd

- La comprobación de la existencia de volatilización de Cd para temperaturas $T \geq 800$ °C a partir de estudios de DRX, EDS, TG y WDS, permiten poner en duda las conclusiones obtenidas en algunos trabajos sobre manganitas de cadmio, como en el caso del compuesto $Ln_{1-x}Cd_xMnO_3$, ya que sus autores no consideran la pérdida de Cd . Sahana *et al.*[20] estudiaron las propiedades de transporte y magnetorresistencia del compuesto $La_{0.67}Cd_{0.33}MnO_3$, el compuesto fue sintetizado a 900 °C por 24 hs y luego sinterizado a 1250 °C por 24 hs. Los autores no tienen en cuenta la pérdida de cadmio en el desarrollo de su trabajo, que para esas temperaturas de síntesis es total. Los compuestos estudiados por Blanco *et al.*[22] $Nd_{0.7}Cd_{0.3}Mn_{1-x}B_xO_3$, fueron obtenidos después de varios tratamientos térmicos entre 800-900°C. Estos también estarían afectados por la pérdida de cadmio, dado que las temperaturas utilizadas son menores la pérdida sería menor que en el caso anterior.
- La principal dificultad que presenta el estudio de este sistema por esta vía de síntesis es la volatilización del Cd .

5.1.2 Liquid-Mix

- Las muestras obtenidas por este método de síntesis presentan la fase tipo perovskita pura para el rango de concentraciones $0.15 < x < 0.25$. Las mismas fueron obtenidas por síntesis a 700 °C por 50 hs. Las muestras presentan reflexiones anchas, debido al pequeño tamaño de grano y a algún tipo de desorden en la dirección (100). Para la misma temperatura y fuera del rango de concentraciones mencionado hay segregación de otras fases: $YMnO_3(P6_3cm)$ ($x < 0.15$) y $YMn_2O_5(x > 0.25)$, la muestra con $x=0$ es completamente amorfa.
- A 800 °C se obtiene la fase perovskita $YMnO_3(x=0)$ de estructura ortorrómbica($Pnma$). Los parámetros de celda de esta fase son los mismos que los encontrados por Brinks *et al.*[37] bajo condiciones de síntesis similares. Para $x > 0$ aumenta la segregación de fases secundarias, no es posible obtener la perovskita pura. Hay evaporación de cadmio.

Los resultados de estas síntesis muestran que es posible obtener fases puras $(Y-Cd)MnO_3$ con estructura de perovskita, en un rango estrecho de concentraciones centrado alrededor de $x=0.2$ y a temperatura no mayor que 700 °C.

5.2 Sistema $YMnO_3$ - $CaMnO_3$ (Liquid- Mix)

Este sistema presenta un rango de solución sólida mayor que el sistema $YMnO_3$ - $CdMnO_3$. Cristaliza la fase ortorrómbica $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ (*Pnma*) con estructura tipo perovskita para $0 \leq x \leq 0.9$. La estructura es de tipo O' para $0 \leq x \leq 0.8$ y tipo O para $x=0.9$. Para $x=1$ obtenemos una multifase. A diferencia del otro sistema estudiado, no hay pérdida de Ca . Vega *et al.*[18] estudiaron este sistema para alta temperatura (1400°C), las muestras se obtuvieron vía reacción de estado sólido, ellos encontraron que el sistema cristaliza como solución sólida de tipo perovskita pura en un rango de concentraciones más reducido.

En la figura 5.2 pueden verse los parámetros de celda de nuestras mediciones y los obtenidos por Vega *et al.*[18], como puede verse hay una total correspondencia entre los mismos para el rango de $0.20 < x < 1$. A diferencia de los resultados obtenidos por Vega *et al.*, en la región $0 < x < 0.25$ no hay segregación de fases.

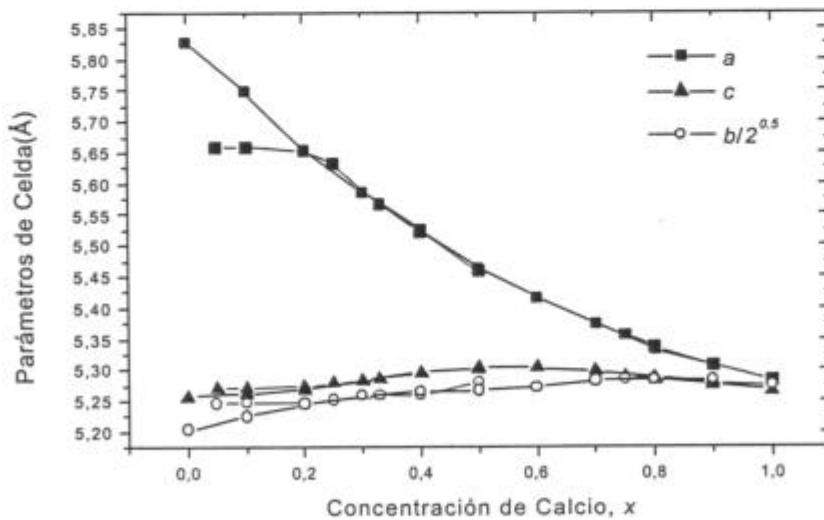


Figura 5.2: Parámetros de celda de las perovskitas de Calcio. En rojo los datos de Vega *et al.*

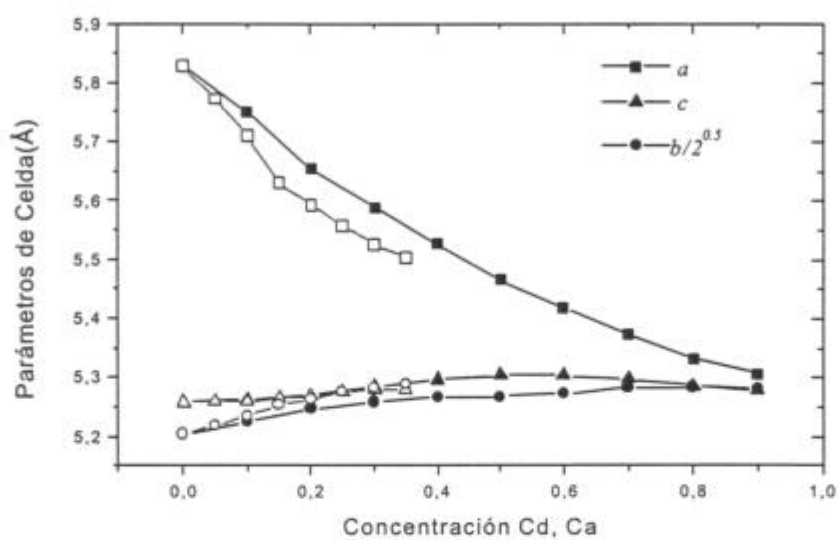


Figura 5.3: Variación de los parámetros de celda de $Y_{1-x}A_xMnO_3$ ($A=Ca(negro)$, $Cd(rojo)$) en función de x .

De este estudio se concluye que la variación de los parámetros de red (figura 5.3) es función del contenido de Mn^{4+} por efecto de la sustitución del sitio A^{3+} por cationes divalentes, Ca y Cd .

REFERENCIAS

1. Jin, S., Tiefel, T. H., McCormack, M., Fastnacht, R. A., Ramesh, R., and Chen, L. H., 1994, *Science*, **264**, 413.
2. Zener, C., 1951, *Phys. Rev.*, **81**, 440.
3. Zener, C., 1951, *Phys. Rev.*, **82**, 403.
4. Pollert, E., Krupicka, S., and Kuzwiczova, E., 1982, *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 1137.
5. Zhao, G., Conder, K., Keller, H., and Müller, K. A., 1996, *Nature*, **381**, 676.
6. Jonker, G., and van Santen, J., 1950, *Physica*, **16**, 337.
7. von Santen, J. H., and Jonker, G. H., 1950, *Physica*, **16**, 599.
8. Jonker, G. H., 1956, *Physica*, **22**, 707.
9. Galasso, F. S., *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds* (Pergamon Press, 1969).
10. Goodenough, J. B., and Longho, J., 1970, Landholdt-Börnstein, group III, Vol. 4a (Berlin: Springer).
11. Wollan, E. O., and Koehler, W. C., 1955, *Phys. Rev.*, **100**, 545.
12. Goldschmidt, V., 1958, *Geochemistry* (Oxford University Press).
13. Geller, S (1956), *J.Chem.Phys.* **24**, june.
14. Goodenough, J. B., 1996, *Magnetism and the Chemical Bond* (New York: Wiley-Interscience).
15. J. M. D. Coey, M. Biret, *Advances Physics*, 1999, vol.48, N°2.
16. Geller, S. and Wood, E. (1956), *Acta Cryst.* **9**, 563.
17. Yakel, H. L and Koelher, W. C.(1963), *Acta Cryst.* **16**, 957.
18. D. Vega, G. Polla, A.G. Leyva, P. König, H. Ianza, A. Esteban, H. Aliaga, M.T. Causa, M. Tovar and B. Alascio, *J. Solid State Chem.* **155**, 2000..
19. D.Vega, G. Polla, G. Leyva, P. König y P. Levy, *VII Seminario Latino-americano de análisis por técnicas de rayos X (SARAX 2000)*, 141.
20. M. Sahana, M. S. Hedge and N. Y. Vasanthacharya, *Appl. Phys. Lett.* **71**(18) 2701, 1997.
21. J. P. Araujo, V. S. Amaral y J. B. Sousa, *International Conference of magnetism 2000(ICM 2000)*, 160.
22. J.J. Blanco, L. Lezama, M. Insausti, J. Gutiérrez, J. M. Barandiarán and T. Rojo, *Chem. Mater.*, vol.11, N°12, 1999, 3464.
23. Ashcroft, *Introduction of Solid State Physics*.

24. H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures* (Ed. WILEY&SONS, 1974).
- 25 *International Tables for Crystallography*, Vol. C, ed. A. J.C. Wilso(1995).
- 26 *The Ritveld Method*, ed. R. A. Young(Oxford University Press, 1995).
- 27 A. B. Albinati and B. T. M. Willis, *J. Appl. Cryst.*(1982).15, 361.
- 28 *Microscopía electrónica de barrido*, M. Ipohorski. Apunte de la maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales(UNSAM).
- 29 *Microanálisis dispersivo en energía*, M. Ipohorski, P. Bozzano y R. Versaci, Apuntes de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales(UNSAM).
- 30 *Caracterización puntual de los materiales por microsonda electrónica*, G. Vigna, Apuntes de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales.
- 31 *Métodos dinámicos para la determinación de diagramas de equilibrio*, Ariel Danon y Marta Granovsky. Apuntes de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales(IT).
- 32 J. Rodríguez-Carbajal *Physica B* **192**, 55(1993).
- 33 *Fullprof v.3.8d(for windows, 1998)*(Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS).
<http://www-llb.cea.fr/winplotr/winplotr.html>
- 34 *Platon for windows*, University of Glasgow(2000). Program writer A. L. Speck, Utrecht University, The Netherlands.
- 35 S. Faaland, K.D. Knudsen, M. Einarsrud, L. Rormark, R. Hoier and T. Grande, *J. Solid State Chem.* **140**, 320(1998).
- 36 R. D. Shanon, *Acta Cryst.* (1976).**A32**, 751
- 37 H. W. Brinks, H. Fjellvag and A. Kjekshus, *J. Solid. State Chem.* **129**, 334 (1997)

PRESENTACIONES A CONGRESOS Y PUBLICACIONES

- “*Estudio del sistema $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ ($0 < x < 1$)*”. O. Agüero, P. König, G. Leyva, P. Levy, G. Polla. Reunión Nacional de Física, AFA. Buenos Aires, Argentina. Sep. 2000.
- “*Estudio del sistema $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ ($0 < x < 1$). Comparación de distintas vías de síntesis*”. O. Agüero, A. Leyva, P. König, P. Levy, G. Polla, D. Vega. XII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. San Martín de los Andes, Argentina. Abril 2001.
- “ *$Ca_{1-x}Y_xMnO_3$ Manganites: synthesis and ESR characterization*”. O. Agüero, A. G. Leyva, P. König, D. Vega, G. Polla, H. Aliaga, and M. T. Causa. Fifth Latin American Workshop on Magnetism and Magnetic Materials and their Applications. San Carlos de Bariloche, Argentina. Sep. 2001.
- “ *$Ca_{1-x}Y_xMnO_3$ Manganites: synthesis and ESR characterization*”. O. Agüero, A. G. Leyva, P. König, D. Vega, G. Polla, H. Aliaga, and M. T. Causa. Physica B 320 (2002), 47.