$LA_{0.5}CA_{0.5}MNO_3$ OBTENIDA POR EL METODO PECHINI

Sandra V. Briceño [1], G. Bolaños[2,3], J. E. Rodríguez-Páez [1]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 469-476

$LA_{0.5}CA_{0.5}MNO_3$ OBTENIDA POR EL METODO PECHINI

Sandra V. Briceño [1], G. Bolaños[2,3], J. E. Rodríguez-Páez [1]*

1: Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), Dpto. de Física, Universidad del Cauca. Popayán, Colombia
2: Grupo de Física de Bajas Temperaturas (FISBATEM)
3: Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), Calle 13 No 100-00, Edificio 320, Cali (Colombia)

** E-mail: svbriceno@unicauca.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Los óxidos de manganeso de tierras raras del tipo $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (manganitas) han sido ampliamente estudiados en los últimos años debido a sus interesantes propiedades eléctricas y magnéticas, especialmente por su efecto de magnetorresistencia. Las manganitas son utilizadas principalmente como cátodo en las celdas de combustión de electrolito sólido, sensores de oxígeno, en electrocatálisis, como catalizadores para la oxidación de hidrocarburos ligeros y como sensores de campo magnético. Dadas las exigencias y requerimientos actuales, sobre las características de las materias primas, se ha desarrollado una variedad de métodos de síntesis, principalmente por rutas químicas, con el fin de obtener partículas con tamaño, distribución de tamaño y morfología adecuados. Concretamente, las manganitas han sido obtenidas utilizando reacción en estado sólido, sol gel, co-precipitación, combustión, mecanoquímica. En este trabajo se utilizo el método de precursor polimérico (PECHINI). Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron utilizando difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases cristalinas del sólido, espectroscopia infrarroja (FTIR) para establecer los grupos funcionales presentes, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para conocer la morfología y el tamaño de partícula, donde se pudieron observar aglomerados blandos conformados por partículas de tamaño nanométrico; se utilizo el análisis térmico (ATD/TG) para determinar el comportamiento del sólido ante tratamientos térmicos. Se realizaron curvas de resistividad vs temperatura y resistencia vs campo magnético a muestras prensadas y sinterizadas de los polvos obtenidos por Pechini. Además, se estudio la presencia del efecto de magnetorresitencia.

Palabras Claves: *Manganitas, Síntesis, ruta química, caracterización.*

Abstract

Rare-earth manganese oxides like $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (manganites) have been research in the last years because exhibit variety of electrical and magnetic properties, specially by their magnetoresitance effect. The manganites can be used as the materials for magnetic recording heads and sensors, cathode materials in solid oxide fuel cells, oxygen sensors, electrocatalysts, like as catalyzers for the oxidation of lightweight hydrocarbons and magnetic field sensors. During the last years, a variety of synthesis methods have been developed to obtain raw materials with suitable characteristics in terms of the particle composition, size and shape, principally by chemical routes. The manganites had been obtained using solid state reaction, sol–gel, co-precipitation methods, combustion, and mechanochemical method. In this work was used the polymeric precursor (Pechini) methods. The characteristics of the obtained ceramic powder were determined using X rays diffraction (XRD) to identify the crystalline phases of the solid, infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (MEB) to determine the morphology and de size of the synthesized particles, and thermical analyses (DTA/TG) To determine the behavior of the synthesized samples in front of the thermal treatments. Resistivity versus temperature curves and electrical resistance as a function of applied magnetic field to samples obtained by PECHINI, pressed and sinterized. Additionally, we studied the presence of magnetoresistance effect.

Keywords*: Manganites, synthesis, chemical route, characterization.*

1. INTRODUCCION

Manganitas de valencia mixta de la forma $Ln_{1-x}D_xMnO_3$ donde Ln es una tierra rara (Ln, Pr, Sm…) y D es un elemento de tierras alcalinas

divalente (Ca, Sr, Ba…) han sido extensamente investigadas debido a su gran interés científico y tecnológico y a su gran número de aplicaciones.

Estas manganitas tienen buena conductividad mixta e importantes propiedades eléctricas y magnéticas, principalmente si Ln es parcialmente sustituido por un átomo de una tierra alcalina con radio iónico similar y diferente número de oxidación. Estos materiales tienen la capacidad de formar vacancias, que con otros defectos extrínsecos e intrínsecos dan lugar a una alta difusión electrónica y iónica acompañada de efectos magnéticos. [1]. Debido a estas propiedades eléctricas y magnéticas, estos materiales son usados, principalmente, en dispositivos electrónicos y microelectrónicos, por ejemplo para fabricar cabezas de los discos duros y sensores, también tienen gran importancia tecnológica por su uso como cátodo de las celdas de combustible de electrolito sólido, en la fabricación de sensores de oxígeno, en electrocatálisis y como catalizadores para la oxidación de hidrocarburos ligeros. [18-20]

La gran diversidad de aplicaciones que presentan las manganitas ha incentivado el desarrollo de diversas técnicas de síntesis que permitieran obtener un sólido con propiedades específicas para cada aplicación. Un factor determinante de las características del dispositivo final es la ruta del procesamiento seguido para la obtención del material. Diferentes métodos de preparación dan como resultado una variedad de microestructuras y por lo tanto variación de las propiedades.

$Ln_{1-x}D_xMnO_3$, han sido sintetizadas por diferentes métodos. Los más frecuentes son reacción en estado solido [2-5], mecanoquimica (high-energy ball milling) [1, 6-8], sol gel [9-11], coprecipitación y combustión [12].

El método de reacción en estado solido tiene algunas desventajas como: alta temperatura de reacción, tamaño de partícula grande y grado limitado de homogeneidad química. La reacción se lleva a cabo entre óxidos, carbonatos, hidróxidos, etc…de los cationes componentes, que después de ser mezclados necesita un tratamiento térmico a altas temperaturas, cerca de 1000ºC para asegurar una reacción completa. J.Y. Yu et al. [3] reportan la síntesis de manganitas policritalinas $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}MnO_3$ usando La_2O_3, $SrCO_3$ and Mn_3O_4 como precursores, las cantidades apropiadas de los polvos fueron mezcladas y molidas, el polvo resultante fue prensado y calcinado a 1000 ºC por 15 h; las pastillas obtenidas fueron molidas nuevamente y prensadas, a 300 Mpa para su posterior sinterización a 1200 ºC por 20 h. De igual forma I. Walha et al. [2] Sintetizaron manganitas $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, utilizando como precursores La_2O_3, MnO_2 and $CaCO_3$ los cuales fueron mezclados en un mortero de ágata y calentados a 1000 ºC durante 60 h. El polvo obtenido fue prensado en pastillas de 1mm de espesor y sinterizado a 1350 ºC por 60h.

Cuando se utilizan métodos químicos, En los métodos químicos la fase $Ln_{1-x}D_xMnO_3$ se forma a temperaturas relativamente bajas, entre 540 – 700ºC. El tamaño de cristalito resultante es del orden de los nanómetros, lo cual permite bajas temperaturas de sinterización; sin embargo, estos métodos requieren de la eliminación de compuestos orgánicos. Dentro de estos métodos se encuentra el método de combustión que se basa en la reacción química exotérmica entre nitratos metálicos y un combustible orgánico adecuado; este es un método simple para la síntesis de óxidos y para la obtención de polvos nanométricos cristalinos y homogéneos, y su éxito depende de manejar adecuadamente los parámetros de síntesis apropiados, D. Berger et al. [12] obtuvieron, mediante este método, manganitas de lantano puras y dopadas con estroncio con una estructura perovskita rica en oxigeno.
También M. Pekała y V. Drozd [8] obtuvieron manganitas $La_{0.75}$-$Ca_{0.25}MnO_3$ policristalinas y nanocristalinas mediante la precipitación de carbonatos y por el método Sol Gel. J.M. Dai et al. [11] reportaron la obtención de $LaCa_2Mn_2O_7$ como fase única, con estructura perovskita tetragonal, utilizando el método sol gel.

Uno de los métodos usados más comúnmente es el de mecano-química. Este proceso esta basado en reacciones químicas que se activan mecánicamente utilizando molinos de alta energía. Recientemente se indico la efectividad de esta técnica. promoviendo la mecanosíntesis de manganitas nanoestructuradas por la activación mecánica de cloruros y óxidos para obtener el compuesto $Ca_xLa_{1-x}MnO_3$. Según A.M. Bolarín et al. [1], manganitas de lantano dopadas con calcio, del sistema $Ca_{1/3}La_{2/3}MnO_{3-\delta}$, fueron preparadas por high-energy ball milling. Los precursores Mn_2O_3, La_2O_3 and CaO fueron

mezclados y molidos a temperatura ambiente; el proceso de molienda fue realizado alternando etapas de molienda y etapas de reposo; el tiempo total de molienda fue de 20h. De la misma forma Muroi, Street, and Mccormick [8] sintetizaron $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_2$ mezclando La_2O_3, CaO, MnO_2, y Mn_3O_4, moliendo durante .

El método de precursor polimérico o Pechini [14] ha sido poco empleado en la síntesis de manganitas, a pesar de que es un método que posee múltiples ventajas, tal como lo indican los resultados que permitieron obtener una gran variedad de óxidos, con diferentes dopantes [15, 16]. El método Pechini consiste en la formación de un quelato entre los cationes metálicos, contenidos en sales disueltas en una solución acuosa, con acido carboxílico generalmente acido cítrico. Los precursores de los cationes pueden ser cloruros, carbonatos, hidróxidos, nitratos y acetatos. Cuando se mezcla esta solución con un alcohol polihidroxilado, como el etilenglicol bajo calentamiento, el quelato se poliesterifica formando una resina. La resina retiene la homogeneidad, a escala atómica, de los iones del sistema debido a su alta viscosidad; al calcinar la resina, a una temperatura relativamente baja, entre 500 y 650 ºC, se obtienen óxidos con partículas finas y una adecuada composición química que es controlada de manera precisa durante el proceso. La idea general del proceso es redistribuir los cationes atómicamente a través de la estructura polimérica [17].

En este trabajo se reporta la obtención de manganitas de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ por el método de precursor polimérico (PECHINI). Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron utilizando difracción de rayo X (DRX), Microscopia electrónica de barrido (MET) y análisis térmico diferencial y Térmico Gravitacional (ATD/TG). Además se indican los resultados del análisis preliminar de sus propiedades eléctricas y magnéticas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los polvos cerámicos de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$

Para obtener los polvos cerámicos del sistema $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, por el método pechini se utilizo Acetato de lantano ($(CH_3CO_2)_3La*xH_2O$ - Sigma - Aldrich), acetato de calcio ($Ca(CH_3COO)_2 * H_2O$ - Carlo Erba) y oxido de manganeso (Mn_2O_3) obtenido según se indica en el articulo de Briceño y Rodríguez [13]. Se partió de una mezcla de ácido cítrico (Carlo Erba) y etilenglicol (Mallinckrodt), en una relación de masa 1/4:1/8, la cual se calentó a 70 ºC manteniéndo en agitación constante para favorecer la disolución del ácido cítrico en el polialcohol.

Por separado se realizó la disolución del $(CH_3CO_2)_3La$, el $Ca(CH_3COO)_2$ y el Mn_2O_3 en 40 ml de agua destila y se calentó a 45 ºC hasta obtener un sistema transparente. A la solución de etilenglicol y ácido cítrico, se le adicionaron una a una las soluciones preparadas anteriormente manteniéndose la agitación para garantizar una mezcla uniforme. Cuando la mezcla final adquirió un color marrón traslucido, se redujo la temperatura a 25 °C y se adicionó NH_4OH, con una velocidad de 0.01 ml/seg utilizando un dosificador (Metrohm Dosimat 685), hasta llevar la solución a un pH de 10.5, garantizando que no se forme precipitado en el sistema; posteriormente se calentó el sistema a 130 °C, bajo agitación constante, hasta que se formó una resina de color negro. La resina obtenida se calcinó a 350 °C durante 24h y el sólido resultante se maceró utilizando un mortero de ágata. E polvo obtenido se sometió a tratamientos térmicos entre 600 - 900 ºC, durante 2 horas, para eliminar el material orgánico y obtener la mezcla de los óxidos de interés.

2.2 Caracterización estructural y morfológica de los polvos cerámicos obtenidos

Los polvos obtenidos fueron caracterizados con difracción de rayos X (DRX), para la determinación de las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos, utilizando para ello un difractómetro marca Philips, con radiación Kα del Cu (λ=1.54Å), en un rango de barrido entre 10º - 70º (2θ). Se realizaron análisis térmicos (ATD/TG) de los polvos sintetizados con el fin de conocer los principales fenómenos que ocurren cuando ellos son sometidos a la acción de la temperatura; con base en estos resultados se determinaron las temperaturas más adecuadas para la realización de los tratamientos térmicos. Los ensayos de ATD/TG se realizaron utilizando un termo analizador diferencial DTA-50 Shimadzu, en una atmósfera de aire seco con flujo de 7l/min y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Además, se uso Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para determinar los grupos funcionales existentes en las fases sólidas

que se obtienen durante el proceso de síntesis; los espectros fueron tomados con un espectrofotómetro FTIR Nicolet Model IR200 spectrometer. El tamaño y morfología de las partículas se determinaron utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (Jeol 6460 LV).

2.3 Caracterización Magneto-eléctrica

Con los polvos cerámicos de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ obtenidos se conformaron pastillas en verde aplicando una presión de 10 toneladas durante 5 minutos, utilizando una prensa mecánica. El tratamiento térmico de sinterización se realizó a 1250 ºC durante 2 horas, a una velocidad de calentamiento de 3ºC por minuto.

Una vez conformadas las pastillas, se realizaron medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, utilizando el método estándar de las cuatro puntas empleando una fuente de corriente KETHLEY 2400, con resolución de 50pA, y un nanovoltímetro digital KETHLEY 182, con una resolución de 1nV. La resistividad de la muestra se obtuvo por medio de la ecuación de Van der Paw [27]:

$$\rho = \frac{d * \pi}{\ln 2} R \qquad (1)$$

donde ρ es la resistividad, d el espesor de la muestra y R es el valor de la resistencia medida por el método de las cuatro puntas.

Para la medición de resistividad en función del campo magnético, se utilizo un criostato en circuito cerrado de helio, que permitio variar la temperatura entre 10 – 300K, con un control de temperatura LAKESHORE 330 y una sensibilidad de 50mK. El porcentaje de magnetorresistencia se obtuvo así [26]:

$$\%MR = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} * 100 \qquad (2)$$

donde ρ(H) y ρ(0) son la resistividad que presenta el material a aplicarle el campo H y campo cero, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de la fase solida de las suspensiones

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 1 se indican los difractogramas de rayos X obtenidos para las muestras sintetizadas por PCH. En la figura 1 (a) se observa que el polvo obtenido, sin tratamiento térmico, es amorfo mientras que el sólido tratado térmicamente a 600 °C, durante 2 horas, presenta como única fase cristalina el $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (PDF 89-793), tal como se muestra en la figura 1(b).

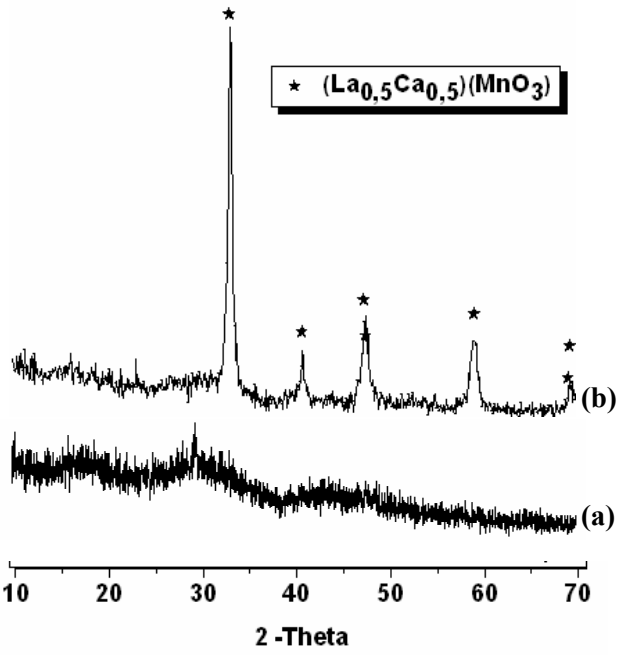


Figura 1. Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra sólida obtenida por PCH, precalcinada (a) y tratada térmicamente a 600 ºC durante dos horas (b).

3.1.2 Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico

En la figura 2 se indican las curvas de ATD/TG de una muestra obtenida por PCH donde se observa una gran pérdida de peso que comienza en ~300ºC hasta 600ºC, donde la muestra alcanza un peso constante de aproximadamente un 3% de su valor inicial, perdida asociada al pico exotérmico ubicado a 350 ºC, en la curva de ATD, que correspondería a la eliminación de los compuestos orgánicos existentes en la muestra y a la cristalización de los óxidos correspondientes. La mayor pérdida de masa indicada en la curva de TG, figura 2, mostraría que ocurren dos procesos, si se considera la variación de la pendiente en la curva: un proceso entre ~380 y 450ºC que correspondería a la formación de un compuesto tipo oxicarbonato, como ha sido reportado para otros sistemas, y un segundo proceso entre 450 y 600ºC asociado a la calcinación completa de la fase orgánica.

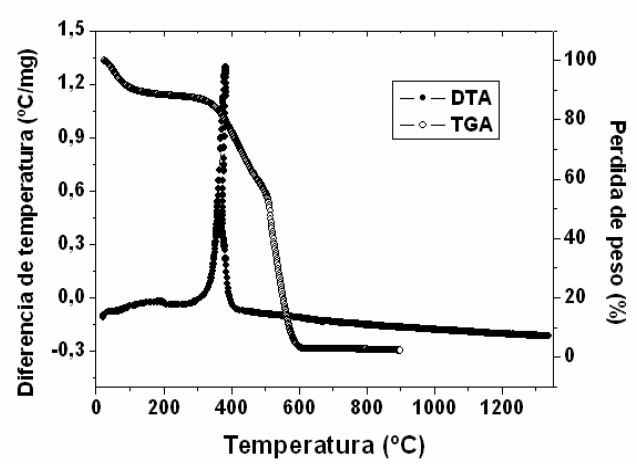


Figura 2. Curvas de ATD/TG correspondientes a los polvos cerámicos obtenidos por PCH.

De la figura 2 se puede definir que la temperatura de calcinación más adecuada es 600 ºC. Para los polvos cerámicos obtenidos por PCH se realizaron tratamientos a 600, 700, 800 y 900 ºC durante 2 horas con el fin de garantizar la total eliminación del material orgánico y analizar la estabilidad de las fases presentes en la muestra.

3.1.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

En la figura 3 se muestran los espectros IR correspondientes al sólido obtenido por PCH así como de las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. En la tabla 1 se indica la asignación de grupos funcionales a las bandas de los espectros a diferentes temperaturas de calcinación.

En los espectros se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de calcinación se hace evidente una banda en ~410 cm^{-1} que pone en evidencia la existencia del Mn^{3+} en coordinación octaédrica [13]. Las bandas entre 550 y 600cm-1 son características de los enlaces Mn-O-Mn [21,22]. Por otro lado, las bandas correspondientes a los grupos O-H a ~3430cm-1 y 2860cm-1 pierden intensidad a medida que aumenta la temperatura de calcinación. Un comportamiento similar presenta la banda ubicada a ~1400ºC que corresponden a los grupos Ca-OH [23], se hace cada vez menos evidente con el aumento de la temperatura.

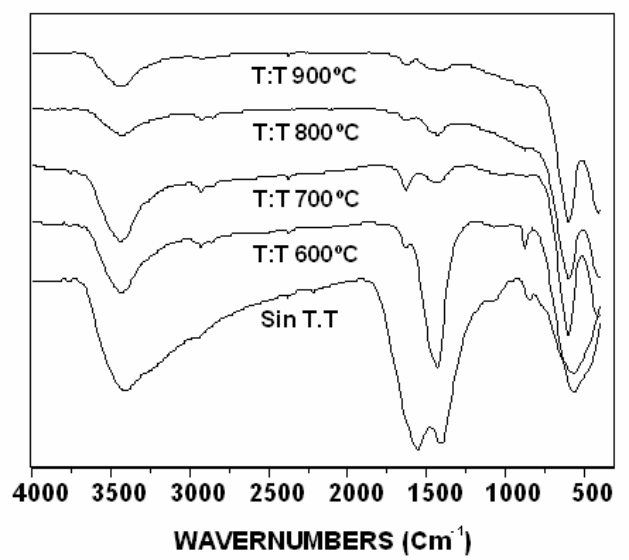


Figura 3. Espectros de IR de la muestra del sistema La0.5Ca0.5MnO3 obtenida por PCH y sometida a diferentes tratamientos térmicos.

3.1.4 Microscopia electrónica de Barrido (MEB)

En la figura 4 se observan las fotografías obtenidas con MEB, de los polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini y tratados térmicamente a 600°C, a diferente magnificación.

En las fotografías es evidente la formación de aglomerados blandos de un tamaño de (30 – 50 μm) conformados por partículas primarias de tamaño < 200 nm, que podrían ser fácilmente eliminados con molienda; la distribución de tamaño de las partículas de los polvos calcinados muy heterogénea.

Tabla 1. Principales bandas presentes en los espectros IR correspondientes a la muestra obtenidas por PCH calcinadas a diferentes temperaturas. [21-25]

Sin T.T	T.T 600ºC	T.T 700ºC	T.T 800ºC	T.T 900ºC	Grupo funcional
3756	3750	3747	3755	3758	
3414	3430	3435	3430	3435	O-H
2933	2928	2927	2924	2927	C-H
2860	2864	2860	2848	2851	O-H
2375	2370	2374	2378	2374	C-O
1554	1631	1629	1631	1627	H-O-H
1407	1429	1426	1427	1408	Ca -OH
1397	------	------	------	------	NO_3
1082	1063	1059	------	------	CH_2-CH_2 N=O
847	874	871	878	866	
565	------	598	595	596	Mn-O-Mn
------	------	409	413	412	Mn^{3+} coordinación octaédrica

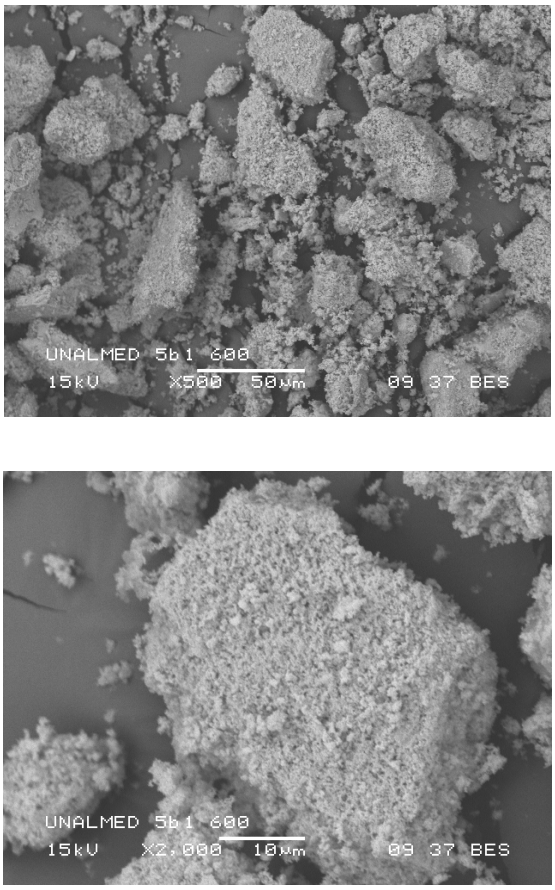


Figura 4. Fotografías obtenidas con MEB de la muestra del sistema La0.5Ca0.5MnO3 sintetizada por PCH y tratada térmicamente a 600ºC.

3.2 Caracterización magneto-eléctrica de las pastillas.

En la figura 5 se muestran las curvas de resistividad en función de la temperatura, entre 15-300 K, de polvos cerámicos obtenidos por PCH, tratados térmicamente a temperaturas de 700, 800 y 900 ºC, prensados y sinterizados a 1250 ºC durante dos horas. Según la figura 5, se observa que las muestras exhibe un comportamiento semiconductor a altas temperaturas, por encima de la temperatura de transición, y un comportamiento metálico por debajo de dicha temperatura. En la tabla 2 se muestran los valores de las temperaturas de transición y los cambios de temperatura ΔT, y de resistividad $\Delta\rho$, para cada una de las muestras analizadas; se observa que a medida que aumenta la temperatura de calcinación del polvo cerámico, la temperatura de transición tiende a desplazarse hacia valores de menor temperatura, las transiciones tienden a ser cada vez mas anchas (observar los valores de ΔT) y los cambios de resistividad son bajos (ver los valores de $\Delta\rho$).

Tabla 2. Valores de la temperatura de transición en las graficas de resistividad vs temperatura para la muestras obtenidas por PCH y calcinadas a diferentes temperaturas.

Muestra	T. transición (K)	ΔT (K)	Δρ (Ω m)
T.T 700	93.9	19	23.5
T.T 800	72	33.32	1.09
T.T 900	60.3	39.1	1.51

En la figura 6 se muestran las gráficas de porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado perpendicularmente, donde se puede apreciar que el mayor porcentaje de magnetorresistencia se presenta para las muestras calcinadas a altas temperaturas; por ejemplo la muestra calcinada a 900 ºC presenta un cambio de magnetorresistencia de 50%.

4. CONCLUSIONES

Utilizando el método Pechini se sintetizaron materiales en polvo del sistema $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ con tamaño nanométrico. El control de los parámetros de síntesis permitió obtener polvos cerámicos con características predeterminadas, en tamaño y forma de partícula, garantizando la reproducibilidad del proceso de síntesis.

Los resultados de DRX muestran que el sólido $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ es obtenido por PCH, cuando el material precalcinado se trata térmicamente a 600 ºC. El tamaño de cristalito es muy pequeño tal como lo indica el ancho a la altura media de los picos característicos del óxido en el difractograma.

Los resultados de caracterización eléctrica indican que se favorece la temperatura de transición para temperaturas bajas de calcinación, así como el bajo valor de ΔT de transición y el alto de $\Delta\rho$. Pero las curvas de %MR en función del campo magnético, a 50K muestran que la mejor respuesta de magnetorresistencia se presenta para valores altos de calcinación, 900ºC, con un cambio de magnetorresistencia del 50%.

Actualmente se realizan en nuestro laboratorio, un estudio más cuidadoso de la funcionalidad de este compuesto.

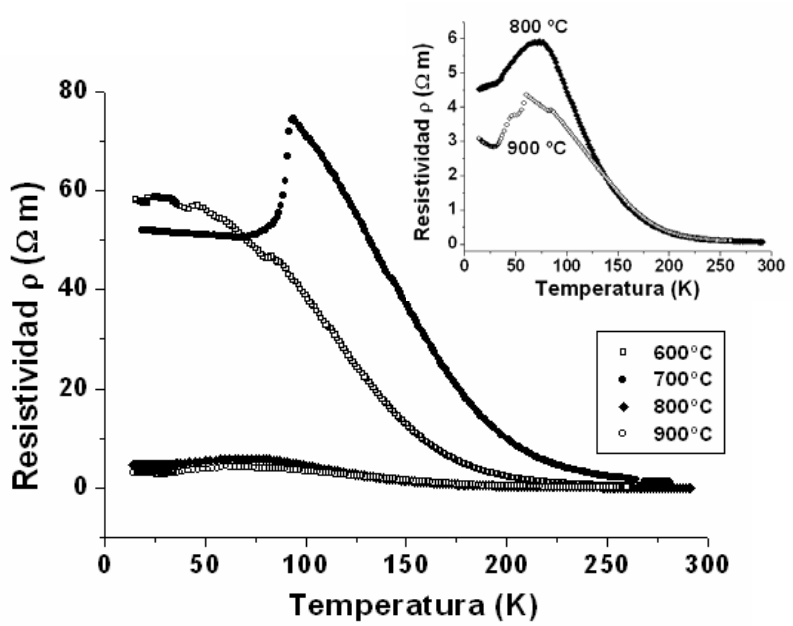


Figura 5. Curvas de resistividad en función de la temperatura para la muestra obtenida por PCH, calcinada a diferentes temperaturas.

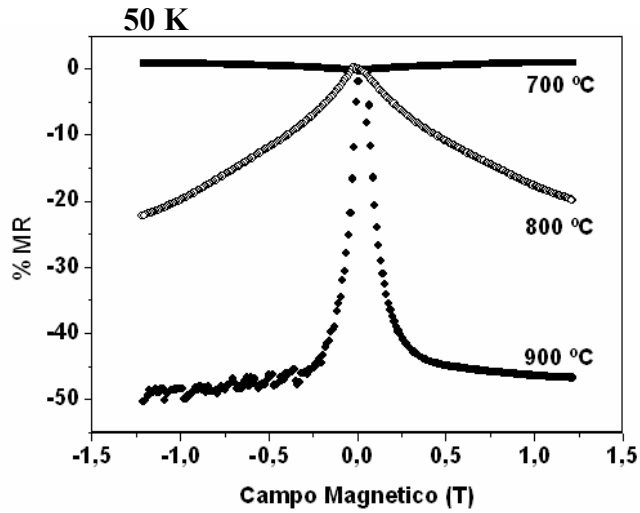


Figura 6. %MR en función del campo magnético aplicado, a una temperatura de 50K, para la muestra obtenida por PCH y calcinada a diferentes temperaturas.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el proyecto COLCIENCIAS, código 1103-14-17900 bajo contrato RC 275-2005 (ID 1617). Agradecimientos especiales al joven Francisco Javier Bonilla y la señorita Lina Jaller integrantes del grupo FISBATEM de la Universidad del Cauca y a la V.R.I de la Unicauca.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] A.M. Bolarín, F. Sánchez, S. Palomares, J.A. Aguilar, G. Torres-Villaseñor. *Journal of Alloys and Compounds.* 2007; **436**: 335–340

[2] I. Walha, H. Ehrenberg, H. Fuess, A. Cheikhrouhou. *Journal of Alloys and Compounds.* 2007; **433**: 63–67.

[3] Y J.Y. Yua, S.Y. Zhangb, G.H. Liua, H.Y. Wua, L. Wang. *Solid State Communications.* 2007; **142:** 333–336.

[4] Z.M. Lua, J.R. Sunb, Y. Zhaoa, Z.Q, Lic, Y.X. Lia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2007; **310**: e738–e740.

[5] Ajai K. Gupta, Vijay Kumar, G.L. Bhalla, Neeraj Khare. *Journal of Alloys and Compounds.* 2007; **438**: 56–61.

[6] C.S. Xiong, Y.T. Mai, Y.H. Xiong, H.L. Pi, Z.M. Ren, J. Zhang, Y.B. Pi, W. Xu, G.H. Dai, S.J. Song, S. Yang. *Materials Research Bulletin.* 2007; **42**: 904–911

[7] M. Muroi, R. Street, and P. G. McCormick. *Journal of Solid State Chemistry.* 2000; **152**: 503-510.

[8] Qiwu Zhang, Fumio Saito. *Journal of Alloys and Compounds.* 2000; **297**: 99–103.

[9] M. Pekała, V. Drozd. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007; **353**: 820–825.

[10] Guoqing Zhanga, Chunxu Pana,b, Qianxue Zhou. *Solid State Communications.* 2007; **141**: 471–473

[11] J.M. Daia, G.Y. Yuan, W.H. Song, Y.P. Sun. *Physica B.* 2006; **371**: 245–248.

[12] D. Berger, C. Matei, F. Papa, D. Macovei, V. Fruth, J.P. Deloume. *Journal of the European Ceramic Society. 2007;*

[13] Sandra V. Briceño P., J.E. Rodríguez-Páez. *Scientia et Technica*. 2007;

[14] M.P. Pechini, US Patent No. 3,330,697 (11 July 1967).

[15] A. Mosquera1, J. A. Varela, J.E. Rodríguez-Páez. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 2006; **45** (6) 372-378.

[16] H. Ávila, A. M. Cruz, M. Villegas, A. C. Caballero, J. E. Rodríguez-Páez. *Bol. Soc. Esp. Ceram*. V. 2004; **43**: [4] 740-744.

[17] A. Mosquera, J.E. Rodriguez-Páez. *Bol. Soc. Esp. Ceram*. V. 2008; aceptado para publicación.

[18] Dagotto Elbio., *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, ed. Springer-Verlag, (2002), Cap. 1,3.

[19] R. Bisbal , C. De Leal, A. Zambrano & Y. Ng Lee. Revista de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V. 2001; **16** (2), 61 – 67.

[20] Fernández, J. C., *Materiales magnéticos*. Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, 2004; Disponible en internet: <http://www.fi.uba.ar/materias/6209/downoad/4-Materiales%20Magneticos.pdf>

[21] Hui Liu, Ying Luo, Ming Li, *Materials Science and Engineering B*. 2007; 139: 128–133.

[22] Hui Liu, Ying Luo, Ming Li, *Journal of Crystal Growth*.2006; 296: 207–212.

[23] Morena A, Iles A. J.E. Rodriguez P. J. *Uso de tierras diatomáceas para la obtención de silicatos de calcio.* Trabajo de grado. Colombia: Universidad del Cauca, 2006.

[24] Farmer VC. *The infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society Monograph*. Number 4. Mineralogical Society, 1974.

[25] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coodicnation Compounds*, 4ta Ed. New York (EE.UU). John Wiley. 1986.

[26] Raveau Rao. *Transition Metal Oxides,* 2da Ed. Canadá. Wiley-vch, 1998.

[27]. Van der Paw, L.J. *A method of measuring the resistivity and hall coeficient on lamellar of arbitrary shape.* 1958; **13** (1) 1-9.