SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA PEROVSKITA $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ SOMETIDA A QUENCHING

M. C. Reyes O. [*], *L.T. Corredor, D. A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas*

- ✓ 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): 539-541

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA PEROVSKITA $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ SOMETIDA A QUENCHING

M. C. Reyes O. [*], *L.T. Corredor, D. A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas*

Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física,
Universidad Nacional de Colombia, AA 14490, Bogotá D.C., Colombia

** E-mail: mcreyeso@unal.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

En este artículo se presenta la síntesis por el método de reacción de estado sólido y la caracterización estructural a partir de la técnica de difracción de rayos X de la perovskita $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ sometida a quenching en temperaturas de 1090°C, 800°C y 600°C a nitrógeno líquido, y de una muestra referencia no sometida a quenching. A partir del refinamiento por el método Rietveld se determina que las muestras presentan estructura romboédrica de grupo espacial R3c, sin cambios en los ángulos de dispersión en los patrones de difracción y con variaciones en los parámetros de red en cada una de las sustituciones debido a los cambios bruscos en la temperatura.

Palabras Claves: *Perovskitas, Reacción de estado sólido, Quenching, Difracción de rayos x, Refinamiento*

Abstract

In this paper we present the solid state reaction synthesis and structural characterization by X-ray diffraction technique of the ceramic oxide perovskite $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ quenched from temperatures of 1090^0C, 800^0C y 600 ^{0}C to liquid nitrogen, and a reference sample without quenching process**.** From Rietveld refinement we determine the samples structure as rhombohedric with spacial group R3c, without changes in the dispersion angle of the diffraction patterns, and with variations in the lattice parameters as a consequence of the quenching.

Keywords*: Perovskite, Solid state reaction, Quenching, x-ray diffraction, refinement*

1. INTRODUCCIÓN

Las manganitas, óxidos de manganeso con estructura tipo perovskita, poseen fórmula general $R_{1-x}A_xMnO_3$ en donde el átomo *R* representa una tierra rara (La, Nd, etc.) y *A* un ion divalente de tierra alcalina (Sr, Ba, Ca) [1]. En particular, las manganitas en las cuales el lantano (La) toma la posición de *R* se denominan manganitas lantánidas, que se representan en forma general como $La_{1-x}Sr_xMnO_3$; donde x *representa la* disminución de la concentración de lantano mediante la sustitución de estroncio. Entre los diferentes estudios realizados a estos compuestos se encuentran la evidencia de polarones magnéticos [2], propiedades electrónicas y magnéticas inusuales [3], transiciones de fase estructural relacionadas con sus propiedades magnéticas [4], cambio de la resistividad en presencia de campos magnéticos [5] y su aplicación en sensores magnéticos [6], entre otros.

La estructura de la manganita lantánida, cúbica ideal, $LaMnO_3$ puede ser concebida como un conjunto de octaedros regulares de MnO_6, los cuales hacen contacto unos con otros por sus vértices, en donde se localizan los iones de oxígeno, mientras el La, que es el catión de mayor radio iónico, ocupa el centro del cubo. La sustitución química del La^{+3} por Sr^{+2} genera una interacción de doble intercambio entre los iones Mn^{3+} y Mn^{+4}, que puede generar un cambio en la fase cristalina de una estructura ortorrómbica (Pbnm) a una romboédrica (R3c) [7].

En este trabajo se presenta la síntesis por el método de reacción de estado sólido de cuatro muestras de la manganita $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$, tres de ellas sometidas al proceso de quenching desde temperaturas de 1090°C, 800°C y 600°C a nitrógeno líquido, y el

refinamiento por el método GSAS de las mediciones de difracción de rayos x. El proceso en el cual se somete a un material a cambios bruscos de temperatura (400-1000°C a nitrógeno líquido), es conocido como quenching [8]. El procedimiento de quenching busca, generalmente, mantener los niveles de oxígeno y la estructura que tenía el material cuando estaba sometida a altas temperaturas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del material

La manganita $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ se sinterizó a partir de los óxidos precursores La_2O_3, SrO, y MnO_2 de pureza 99.99%, 99.5% y 98%, respectivamente, durante un tiempo total de 172 horas a 1090°C, con tres molidas intermedias. Justo antes de la tercera etapa la muestra fue dividida en cuatro cantidades iguales y empastilladas a una presión de 5 ton., generando discos de aproximadamente 6,8mm de diámetro y 2,5mm de alto. Al término de las 172 horas, fue retirada una de las muestras del horno que se encontraba a 1090°C e introducida en nitrógeno líquido. El mismo procedimiento fue realizado con las otras pastillas a 800°C y 600°C, a medida que descendía la temperatura, respectivamente. La última muestra permaneció en el horno durante todo el proceso térmico hasta alcanzar la temperatura ambiente de 21°C.

2.2 Caracterización estructural de las muestras

La difracción de rayos x de cada una de las muestras se realizó con un difractómetro Siemens D5000 usando radiación CuK_α (λ= 1,54Å) y el refinamiento de cada uno de los patrones se realizó mediante el método Rietveld utilizando el programa GSAS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones de difracción de rayos x de cada una de las muestras son mostrados en la Figura 1, donde se evidencian los mismos ángulos de dispersión de Bragg, en todos los casos. La mayor intensidad en los patrones obtenidos experimentalmente muestra que los octaedros tienen una orientación preferencial en el eje [200].

Los parámetros de red con los que se inicia el refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X fueron obtenidos mediante el programa FullProf, tomando los parámetros de red de la manganita con sustitución parcial de estroncio x=0.3 como la mejor aproximación al patrón referencia. Estos parámetros (datos iniciales) y los obtenidos del refinamiento mediante el programa GSAS están consignados en la Tabla 1. A partir del refinamiento se obtiene que los parámetros de red, aunque son diferentes en cada caso, no presentan un aumento o disminución progresiva, es decir no se presenta una relación directa entre la temperatura a la cual se pasa la muestra a nitrógeno líquido y los parámetros de red que presenta la estructura. Esto indica que no existe una dependencia lineal entre el volumen de celda y el cambio brusco en la temperatura.

Los valores obtenidos del refinamiento Rietveld para el parámetro CHI**2, correspondiente a las temperaturas de quenching 1090^0C, 800^0C, 600^0C y 21^0C son 1.27, 1.05, 1.12 y 1.26, respectivamente. Estos valores demuestran el óptimo resultado en el refinamiento y permiten garantizar la existencia de una única fase con estructura romboédrica y grupo espacial R3c en cada uno de los patrones. Lo anterior implica que aunque el tratamiento térmico aplicado no es el mismo, no produce diferencias en el grupo espacial y por lo tanto en sus características estructurales.

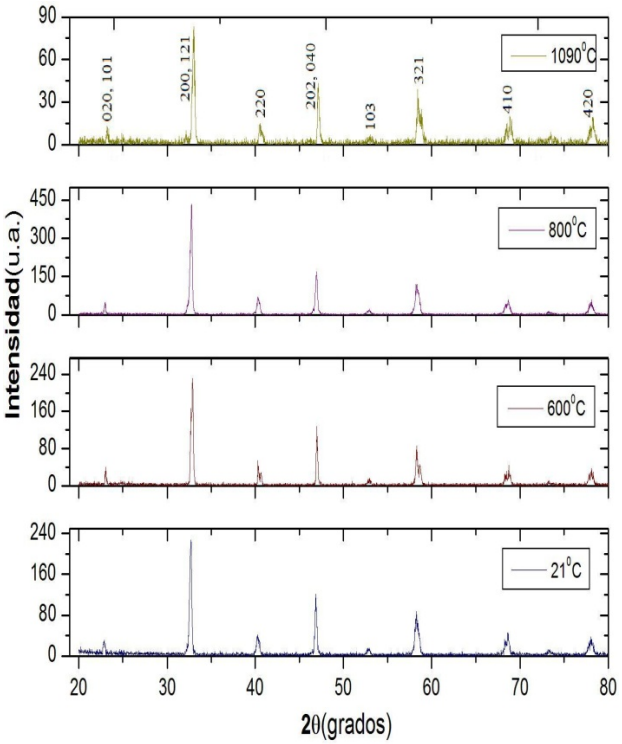


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las tres muestras de la manganita $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ sometidas a quenching en las temperaturas indicadas. El cuarto patrón corresponde a la muestra referencia con tratamiento térmico completo hasta temperatura ambiente.

Tabla 1. Parámetros de red de las muestras $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ sometidas a quenching a diferentes temperaturas, la muestra de referencia retirada a 21°C y los datos iniciales de cada uno de los refinamientos.

Parámetros de red	*1090°C*	*800°C*	*600°C*	*21°C*	*Datos iniciales*
a	5.4866(9)	5.4619(4)	5.4799(9)	5.4577(5)	5.4705
b	5.4866(9)	5.4619(4)	5.4799(9)	5. 4577(5)	5.4705
c	13.5303(26)	13.4607(17)	13.5118(19)	13.4409(22)	13.4920

4. CONCLUSIONES

El estudio de los compuestos $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ sinterizados por el método de reacción de estado sólido y sometidos a quenching de temperaturas de 1090°C, 800°C y 600°C a nitrógeno líquido y de la muestra llevada hasta temperatura ambiente revela la existencia de una única fase con estructura romboédrica y grupo espacial R3c. Los patrones de difracción de rayos X permiten inferir, a partir de la presencia de los mismos planos de difracción en los mismos ángulos, que el mantener los niveles de oxígeno a partir del cambio brusco de temperatura no cambia la fase cristalográfica.

5. AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue parcialmente financiado por COLCIENCIAS dentro del proyecto No. 1101-333-18707 y el contrato 043-2005 del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales-CENM.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Patil S. I. et all, *Phys. Rev. B.,* 2000; **62**: p. 9548-9553.

[2] De Teresa J. M., Ibarra Garcia M. R. *Investigación y Ciencia, Ed. Española de Scientific American*. Semiconductores y superconductores, 4to Trimestre, 2003: p. 42-50.

[3] Song H., Kim W., Kwon S. *J. Appl. Phys.*, 2001; **89**: p. 3398-3402.

[4] Kamenev K. V., *Phys. Rev. B.,* 1998; **57** p. 6775-6778.

[5] Von Helmolt R. et all, *Phys. Rev. Lett.*, 1993; **71**: p. 2331-2333.

[6] Reyes O. M. C., et all., *Revista colombiana de física*, 2006; **38**: p. 1154-1157.

[7] Campbell A. J., et all., *Phys. Rev. B.,* 1997; **55** (14): p. 8622-8625.

[8] Jorgensen J. D., et all., *Phys. Rev. B.,* 1990; **41** (4): p. 1863-1877.