



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS



**ESTUDIOS DE TERMOCROMISMO EN ÓXIDOS DE
MANGANESO-M (M = Ba, Sr, Li).**

TESIS

Que para obtener el título de

Físico

Presenta:

Tania Angélica López Chico.

Ensenada, Baja California. Enero 2002.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS

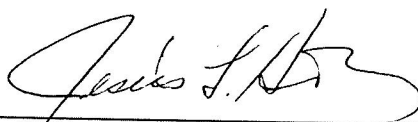
ESTUDIOS DE TERMOCROMISMO EN OXIDOS
DE MANGANESO-M ($M = \text{Ba, Sr, Li}$)

T E S I S P R O F E S I O N A L

QUE PRESENTA

TANIA ANGELICA LOPEZ CHICO

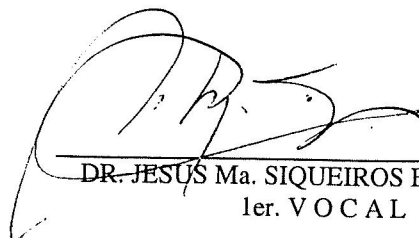
APROBADO POR:



DR. JESUS LEONARDO HEIRAS AGUIRRE
PRESIDENTE DEL JURADO



DR. JESUS ANTONIO DIAZ HERNANDEZ
SECRETARIO



DR. JESUS Ma. SIQUEIROS BELTRONES
1er. V O C A L

Agradecimientos.

A mi familia por su cariño, apoyo, amor incondicional a lo largo de toda mi vida y por alentarme a seguir adelante cada día.

A mis amigas Adriana, Aubé, Graciela y Hortensia por todos los invaluables momentos que hemos pasado juntas .

A la Universidad Autónoma de Baja California por apoyarme en el transcurso de mi carrera.

Al Centro de Ciencias de la Materia Condensada-UNAM por permitirme realizar este trabajo de tesis. Y a todo su personal por brindarme su ayuda en estos años.

A Dr. Jesus Heiras por ser mi guía en el desarrollo de este trabajo, por consejos y su amistad.

A Mc. Eloisa Aparicio por su valioso apoyo en la obtención de los resultados de XRD de las muestras y por sus grandes consejos, e Israel Gradilla por facilitarme su ayuda en el análisis de muestras.

A Luis Gradilla y Fabian Alonso, por brindarme su apoyo en la obtención de N_2 , y la determinación de espesores para las películas delgadas.

A Gilberto Velázquez de Componentes del Pacífico. Por facilitarme el equipo para medir resistencias gigantes.

A Dr. Jesús Antonio Díaz por el invaluable asesoramiento brindado en el manejo del refrigerador de helio de ciclo cerrado y sus valiosos consejos.

A Dr. Jesús Siqueiros, Santiago García, José Valenzuela, Reynaldo Font, Oscar Blanco, Arshad Mamhood, Paz Cruz, Eduardo Martínez, Abel Fundora por su asesoramiento y consejos en la parte experimental desarrollada.

A mis maestros, en especial a Dr. Roberto Machorro, Dr. Jorge Portelles y Mc. Jesús Lerma, por su comprensión, paciencia y amistad brindada.

Arturo Gamietea, por compartir su sabiduría y amistad en estos años.

A todas las personas que formaron parte de este proceso de investigación, mil gracias.

RESUMEN de la Tesis de Tania Angélica López Chico presentada como requisito parcial para la obtención de la licenciatura en Físico.

Ensenada, Baja California, México. 13 de diciembre del 2001.

"ESTUDIOS DE TERMOCROMISMO EN OXIDOS DE
MANGANESO-M ($M = \text{Ba, Sr, Li}$)".

Los óxidos de manganeso-metal donde el metal es Ba, Sr o Li son materiales cerámicos que exhiben termocromismo a bajas temperaturas (140 K). Sin embargo, poca atención se ha prestado a éste fenómeno. Se elaboraron muestras de los materiales para realizar estudios sobre la estructura y algunas de las propiedades eléctricas con objeto de entender el mecanismo que produce el cambio de color en ellos. Además, se realizaron intentos de películas delgadas.

Resumen aprobado:



Dr. Jesús Leonardo Heiras Aguirre.
Director de Tesis.

INDICE

Introducción	1
Capítulo 1. Percepción y mecanismos del color	
1.1 Definición de color.....	4
1.2 Descripción de la luz.....	5
1.3 Apreciación del color.....	6
1.4 Mecanismos causantes del color en materiales	9
1.4.1 Incandescencia.....	10
1.4.2 Excitación de gas.....	12
1.4.3 Vibraciones y rotaciones.....	12
1.4.4 Impurezas en metales de transición.....	14
1.4.5 Compuestos con metales de transición.....	14
1.4.6 Compuestos orgánicos.....	15
1.4.7 Transferencia de carga.....	16
1.4.8 Bandas de energía en metales.....	16
1.4.9 Semiconductores puros.....	19
1.4.10 Semiconductores envenenados.....	20
1.4.11 Centros de color.....	22
1.4.12 Refracción dispersiva y polarización	23
1.4.13 Dispersión y efectos no lineales.....	24
1.4.14 Interferencia.....	26
1.4.15 Difracción.....	27
1.5 Termocromismo.....	29
Capítulo 2. Antecedentes	
2.1 Compuestos tipo ABO_3	31
2.2 Perovskitas.....	31
2.3 Variación en el tamaño de los cationes.....	34
2.4 Cationes Mixtos	34
2.4.1 A y A'.....	32
2.4.2 B y B'.....	35
2.5 Múltiples cationes A.....	35
2.6 No- Estequiometría.....	37
2.7 Óxidos de manganeso termocrómicos.....	39
2.7.1 óxido de manganeso-bario ($BaMnO_3$).....	39
2.7.2 Óxido de manganeso-estroncio ($SrMnO_3$).....	40
2.7.3 Óxido de manganeso-litio (Li_2MnO_3).....	43

Capítulo 3. Metodología	
3.1 Técnicas de preparación de muestras.....	45
3.2 Fabricación de muestras	47
3.3 Técnicas experimentales de caracterización	48
3.3.1 Prueba de termocromismo.....	49
3.3.2 Difracción de rayos x (XRD).....	51
3.3.3 Técnicas de medición de transporte electrónico.....	53
3.3.3.1 Resistencia vs Temperatura (R vs T).....	53
 Capítulo 4. Resultados Experimentales	
4.1 Fabricación de muestras.....	55
4.2 Técnicas experimentales de caracterización.....	62
4.2.1 Prueba de Termocromismo.....	62
4.2.2 Difracción de rayos-X.....	63
4.2.3 Técnicas de medición de transporte electrónico.....	66
4.3 Elaboración de películas delgadas.....	73
 Capítulo 5. Conclusiones	78
 Bibliografía	80

Índice de Figuras

	Capítulo 1	
Figura 1.1		5
Figura 1.2		8
Figura 1.3		11
Figura 1.4		13
Figura 1.5		17
Figura 1.6		19
Figura 1.7		21
Figura 1.8		22
Figura 1.9		24
Figura 1.10		25
Figura 1.11		26
Figura 1.12		28
	Capítulo 2	
Figura 2.1		33
Figura 2.2		36
Figura 2.3		38
Figura 2.4		40
Figura 2.5		41
Figura 2.6		43
	Capítulo 3	
Figura 3.1		48
Figura 3.2		50
Figura 3.3		52
	Capítulo 4	
Figura 4.1		62
Figura 4.2		69

Índice de Tablas

Tabla	I		10
Tabla	II		30
Tabla	III		57
Tabla	IV		57
Tabla	V		60
Tabla	VI		60
Tabla	VII		64
Tabla	VIII		64
Tabla	IX		65
Tabla	X		65
Tabla	XI		65
Tabla	XII		75

Índice de Gráficas.

Gráfica 1		58
Gráfica 2		59
Gráfica 3		61
Gráfica 4		64
Gráfica 5		68
Gráfica 6		70
Gráfica 7		72
Gráfica 8		76
Gráfica 9		77

INTRODUCCION

Desde nuestro nacimiento estamos tan adaptados a observar el color en todo lo que nos rodea que no percatamos lo maravilloso que es esta habilidad humana. Sólo muy pocos seres vivos tienen el privilegio de apreciar el color.

La ciencia ha desarrollado un campo específicamente para el estudio del color, esto conlleva a una variedad de posibles explicaciones que definen el proceso por el cual un objeto o fenómeno presenta un determinado color o variación en el mismo.

Existen materiales que al interactuar con diferentes procesos físicos presentan una modificación en su apariencia visual normal, es decir, cambian su color. La mayoría de estos materiales tienen una explicación del porqué sufren esta variación. En la actualidad en el área de los materiales se tienen básicamente tres compuestos que pertenecen a una gran familia de las cerámicas, los cuales presentan una modificación en su color a temperatura ambiente, estos materiales son los óxidos de manganeso- m ($m = \text{Ba, Sr y Li}$). La propiedad del cambio de color en estos materiales fue descubierta a finales del siglo XX (aproximadamente 1990) (Pichardo, 1998). En los materiales cerámicos el cambio de color no es muy común. Se

han iniciado una serie de estudios para determinar las propiedades y mecanismos que puedan dar lugar a la modificación del color en ellos.

Este trabajo tiene como objetivos obtener muestras de materiales termocrómicos con fases puras para poder realizar estudios que nos den una pista acerca el proceso causante del cambio de color, así como también la fabricación de películas delgadas de óxidos de manganeso-m para precisar si el material en este estado presentan el fenómeno de termocromismo.

En el capítulo 1 se presenta una descripción de los 15 mecanismos causantes del color en materiales, y también el fenómeno de termocromismo en materiales.

Las principales características estructurales de las perovskitas, (familia a la cual pertenecen los óxidos de manganeso-m), se mencionan en el capítulo 2, así como también los estudios previos de estos materiales.

El capítulo 3 corresponde a la metodología desarrollada para la elaboración de muestras y la descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras.

Los resultados experimentales se muestran en el capítulo 4, discutiendo los resultados obtenidos para cada uno de los materiales.

Y por último, las conclusiones de trabajo se presentan en el capítulo 5.

Capítulo 1: Percepción y mecanismos del color.

La percepción del color es una de las funciones de nuestros cinco sentidos y está fuertemente influida por factores externos como el tamaño del objeto, el color e iluminación que lo rodea así como factores personales incluyendo género, edad, fatiga, cultura y humor del observador. Pero, ¿qué es en sí el color? ¿Por qué podemos diferenciar los distintos tonos que lo conforman? Para contestar estas preguntas iniciaremos con la definición de color.

1.1 Definición de color.

Color es el aspecto de cualquier objeto que se puede describir en términos de la tonalidad, iluminación y saturación. En la física, el color se asocia específicamente a la radiación electromagnética de cierto intervalo de longitudes de onda visibles al ojo humano. La radiación de tales longitudes de onda abarca esa porción del espectro electromagnético conocido como el espectro visible, es decir, luz (Enciclopedia Británica).

El color no es una propiedad de la luz; el color es una sensación percibida por el cerebro en forma similar como se percibe el sonido,

tacto, olor y gusto. El color es un término utilizado para la descripción de la apariencia en un objeto.

1.2 Descripción de la luz.

Las bases para la comprensión del color son los experimentos de Isaac Newton en Cambridge en 1666. Newton utilizó un prisma para dividir la luz solar en un espectro mostrando que la luz blanca del sol contiene todos los colores básicos. El ojo humano responde a la radiación electromagnética en un intervalo muy limitado de longitud de onda (figura 1.1); el intervalo dentro del cual una persona con visión normal del color bajo condiciones razonables de iluminación ve es desde 360 nm a 830 nm.

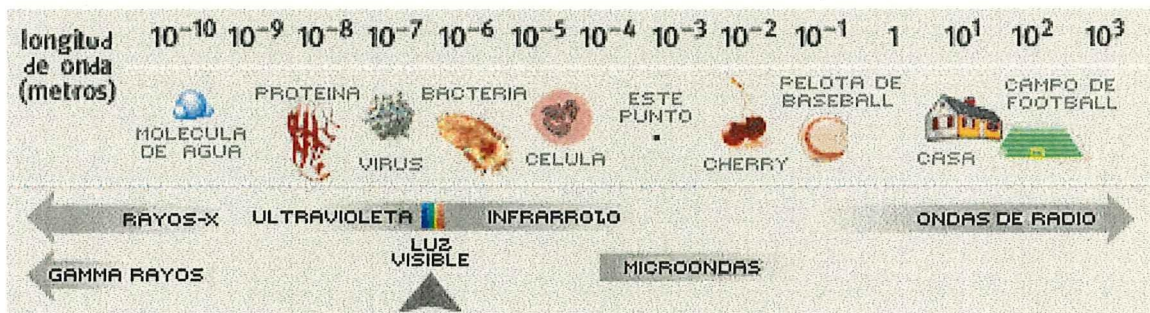


Figura 1.1: Espectro electromagnético en el cual se indica la porción correspondiente a la luz visible o percibida por el ojo humano.

Cuando una persona observa un objeto opaco, la luz reflejada del objeto puede activar el proceso visual del ojo y el cerebro, (que podría percibirse como diferente color) de acuerdo al tipo de

iluminación dará diferentes energías de distribución. Aún así, el cerebro y el ojo son sistemas supremos los cuales son capaces de compensar dichas diferencias y perciben los colores aparentemente normales. A este fenómeno se le conoce como constancia del color. Además, el ojo humano puede distinguir 10 millones de tonos diferentes (National Geographic, 2001).

La constancia del color no se aplica cuando existen diferencias sutiles en él. Por ejemplo, dos naranjas, una coloreada por un pigmento naranja, la otra por una combinación de pigmentos rojo y amarillo, se ajustan muy preciso con la luz solar, pero bajo la luz de una lámpara de tungsteno una parecerá mas rojiza. Debido a este efecto llamado metamerismo (del griego meta = iso = igual, meros = forma), es siempre necesario seguir las condiciones de iluminación y visión u observación especificadas cuando comparamos una muestra de color con alguna que se encuentra como referencia.

1.3 Apreciación del color.

Para cualquier estudio del color es necesario conocer el comportamiento del ojo humano ante las radiaciones luminosas. El sistema óptico del ojo humano produce una imagen invertida en la retina. A partir de ella, unas células sensibles a la luz transforman los

estímulos luminosos en impulsos eléctricos. Estos impulsos son enviados a través del nervio óptico al cerebro que reconstruye la información recibida por los ojos. En la retina existen dos tipos de células sensibles a la luz: los bastones y los conos. Cada uno de estos tipos de células cumple una función diferenciada. Los bastones son sensibles a la intensidad de la luz (cantidad de luz). Estas células captan una imagen en blanco y negro, o mejor dicho, en diferentes tonos de gris. Para obtener la información de color recurrimos a unas células sensibles a la luz y capaces de diferenciar variaciones mínimas de longitud de onda, o dicho de otro modo, son capaces de diferenciar los colores, éstas células se llaman conos y existen tres tipos. Unos conos son sensibles a las radiaciones con una longitud de onda de aproximadamente 600 nm (rojo). Otros son sensibles a las longitudes de onda de 540 nm (verde) y otros sensibles a las longitudes de onda de 450 nm que corresponde al color azul. El ojo humano aprecia los demás colores según el grado de excitación de estas tres clases de conos. Por ejemplo, el color amarillo (compuesto de rojo y verde) excitaría los conos sensibles al rojo y los conos sensibles al verde. La estimulación equitativa de los tres nos da la percepción del blanco.

Una de las teorías más exitosas de la visión del color es la teoría tricromática, propuesta alrededor de 1801 por Thomas Young, un

físico inglés y refinada 50 años después por el científico alemán Hermann von Helmholtz. Basada en experimentos de combinación de colores, esta teoría postuló los tres tipos de receptores en el ojo y su existencia fue confirmada en los años sesentas.

El estudio de la estructura del ojo ha mostrado que la percepción del color depende de varios factores, más que del espectro de luz que entra al ojo. Los detalles que tienen mayor influencia es el color de fondo, el tamaño de la imagen y la intensidad de la iluminación. (Figura 1.2)

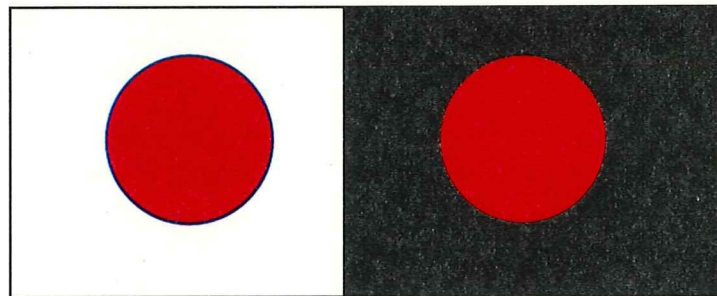


Figura 1.2: Las dos imágenes son del mismo tamaño, sin embargo una de ellas se aprecia mas pequeña, en este ejemplo se observa el efecto que tiene el fondo sobre los objetos, además parecen tener diferente color.

Conociendo un poco de cómo interpretamos el color de los objetos, ahora necesitamos saber cuales son los mecanismos causantes del color en materiales, es decir, que efecto físico, químico u óptico es el responsable de que los objetos presenten determinado color.

1.4 Mecanismos causantes del color en materiales.

La clasificación de mecanismos que producen color en materiales es hasta cierto punto arbitraria. Ya sea que los fenómenos tengan su origen en forma natural, vegetal, mineral o sean creados por el hombre, casi todos involucran de una u otra manera la excitación de electrones: esto incluye absorción y emisión de luz, así como reflexión, refracción y dispersión. Se puede hacer una clasificación de quince mecanismos específicos que producen color, éstos pueden ser químicos o físicos, formando cinco grupos principales, los cuales se muestran a continuación en la tabla I. Existe un considerable traslape entre los grupos, dependiendo del punto de vista de cada persona. (Nassau, 1985)

Tabla I: Los quince mecanismos causantes del color en los materiales.

Causas Del Color	<i>Vibraciones y excitaciones simples de los átomos o moléculas.</i>	1.-Incandescencia. 2.-Excitaciones de Gases. 3.-Vibraciones y Rotaciones.
	<i>Transiciones energéticas que involucran efectos en el campo de ligadura entre los átomos.</i>	4.-Compuestos que Contienen Metales de Transición. 5.-Impurezas en Metales de Transición.
	<i>Transiciones entre orbitales moleculares</i>	6.-Compuestos Orgánicos. 7.-Transferencia de Carga.
	<i>Transiciones entre bandas de energía</i>	8.-Metales. 9.-Semiconductores Puros. 10.-Semiconductores envenenados. 11.-Centros de Color.
	<i>Efectos propios de la óptica física y de la óptica geométrica</i>	12.-Refracción Dispersiva y por Polarización. 13.-Dispersión y Efectos no lineales. 14.-Interferencia. 15.-Difracción.

1.4.1. Incandescencia.

Luz incandescente es producida cuando un material caliente libera parte de su energía térmica vibracional en forma de fotones. A temperaturas medias, digamos 800° C, la radiación energética del objeto alcanza un pico en el infrarrojo, con sólo una pequeña intensidad al final del rojo en el espectro del visible (~760 nm).

Conforme la temperatura se eleva, los picos se mueven hacia la región visible del espectro, es decir, al incrementar la temperatura se desplazan progresivamente hacia longitudes de onda más pequeñas (frecuencias más elevadas, Ley de Wien).(Beiser, 1988). Así sucesivamente hacia altas temperaturas los objetos se vuelven "rojo incandescente" después naranja, amarillo, y finalmente "blanco incandescente", las estrellas más calientes tienen un color blanco azulado (Nassau, K. 1998). Esta secuencia de colores se conoce como radiación del cuerpo negro (figura 1.3). Ejemplos de incandescencia incluyen a la luz solar, la luz de un foco, fuegos pirotécnicos etc.

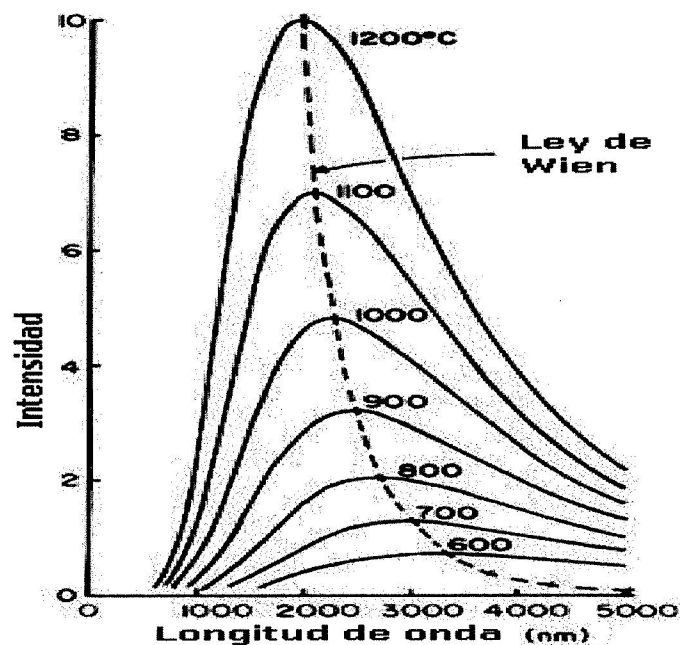


Figura 1.3: Curva de I vs λ para diversas temperaturas del cuerpo negro, mostrando también como cambia la posición del máximo según la ley de Wien.

1.4.2. Excitación de gas.

La excitación de los gases involucra la emisión de luz por un elemento químico, ya sea gas o vapor. Cuando un gas como el neón o vapor como el sodio o mercurio son excitados eléctricamente, los electrones brincan a estados de energía más altos desde los cuales caen al estado base liberando energía en forma de fotones (Nassau, 1985). Esto nos lleva a la luz roja que se observa en los tubos de neón y las luces amarillas y azul que se observan en las lámparas de sodio y mercurio respectivamente. Los láseres de gas emplean luz emitida por excitación; en el láser de He-Ne, la excitación eléctrica produce luz coherente con la ayuda de espejos en las orillas del tubo, teniendo los fotones la misma frecuencia. Otro ejemplo son las auroras boreales.

1.4.3. Vibraciones y rotaciones.

Todas las moléculas tienen algún tipo de energía de vibración o rotación como resultado del enlace químico, pero la frecuencia de vibración se puede incrementar mediante el reforzamiento del enlace químico, particularmente en aquellos que se involucran átomos muy ligeros.

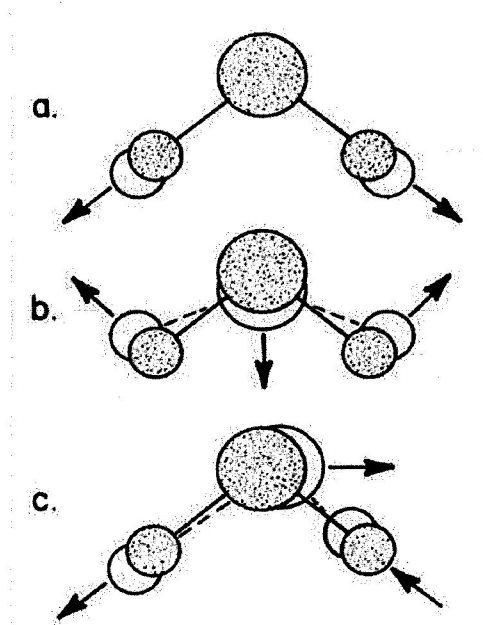


Figura 1.4: La molécula de H₂O en el estado libre tiene tres vibraciones fundamentales. Para visualizar estas vibraciones se puede pensar en las esferas de metal unidas por resortes. Los tres modos normales son: (a) el estiramiento simétrico, (b) vibración simétrica, y (c) antisimétrica.

Por ejemplo, el enlace entre hidrógeno y oxígeno es más fuerte en agua líquida y hielo sólido que en una sola molécula de H₂O (Figura 1.4). El incremento correspondiente en la frecuencia de vibración permite poca absorción del espectro hacia el rojo, esto produce el color pálido azul característico del agua pura y el hielo cuando es visto en bulto. Vibraciones similares y rotaciones contribuyen al color púrpura del yodo, al café del cromo y los colores desde el azul hasta el verde que se observan en una flama de gas de una estufa que es rica en oxígeno.

1.4.4. Impurezas en metales de transición.

Muchos de los compuestos químicos son incoloros cuando son puros; ejemplos incluyen el cloruro de sodio (sal de mesa), óxido de aluminio y diamante. En estos compuestos todos los electrones se encuentran apareados. Son particularmente estables y necesitan de muy altas energías para desaparearse y formar niveles de energía excitados. Sólo la luz ultravioleta es suficientemente energética para ser absorbida, lo cual explica que la luz visible no es absorbida y por lo tanto la ausencia de color, es decir transparencia se presenta. Sin embargo, los compuestos de varios metales, más comúnmente el hierro, cromo, níquel, cobalto y manganeso, producen sales de colores. Estos metales son los elementos de transición, los cuales contienen electrones desapareados en sus compuestos. Niveles de energía excitados se forman fácilmente por estos electrones desapareados, resultando en la reemisión de fotones y la producción del color.

1.4.5. Compuestos con metales de transición.

Los metales de transición pueden no presentarse como impurezas, sino como una parte esencial de la sustancia. Un ejemplo es el óxido de cromo, Cr_2O_3 , también conocido como el pigmento verde-cromo,

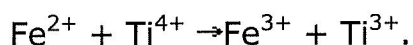
en cual el campo de ligadura es relativamente débil en el enlace con el oxígeno. Ejemplos adicionales son la malaquita y turquesa.

1.4.6. Compuestos orgánicos.

Todos los colorantes y la mayoría de los pigmentos, ya sean naturales o sintéticos, son compuestos orgánicos complejos cuyas estructuras moleculares incluyen un grupo que usualmente es un sistema corto conjugado (una cadena de átomos conectados alternando enlaces dobles y simples). Los electrones de enlace que mantienen unida a la molécula se pueden ver como si pertenecieran a toda la molécula o anillo del sistema. Las cadenas simples conjugadas tienen transiciones electrónicas que absorben la radiación sólo en el intervalo ultravioleta del espectro. Pero si la cadena es demasiado larga, las transiciones resultantes entre los niveles de energía de los orbitales moleculares requieren menos energía y la absorción deja de ser exclusiva para longitudes de onda grande. Los tintes orgánicos ocurren extensamente en el reino vegetal y animal, así como en los tintes sintetizados y en los pigmentos industriales.

1.4.7. Transferencia de carga.

El óxido de aluminio, que contiene algunos centésimos de por ciento de titanio, es incoloro. Si contiene una cantidad similar de hierro, se puede observar un color amarillo muy pálido. Si ambas impurezas están presentes, el óxido de aluminio tiene un color azul profundo y se conoce como el zafiro. El color es el resultado de la transferencia de carga, en la cual la absorción de energía permite que un electrón se mueva de un ión a otro, dando como resultado un cambio temporal en el estado de valencia de ambos iones:



Este proceso requiere de energía; ya que ésta corresponde a una absorción en la región amarilla del espectro, el color complementario resulta ser el color azul.

1.4.8. Bandas de energía en metales.

El número total de electrones involucrados en la banda de un metal es la suma de los electrones de valencia para todos los átomos presentes, es decir la suma de todos los electrones que se encuentran fuera de los cascarones llenos, los cuales se encuentran disponibles para formar enlaces. Estos electrones capaces de moverse por todo

el metal, proveen el lustre metálico, así como la buena conducción eléctrica y térmica de los metales y aleaciones.

Los electrones de valencia, que en otras sustancias producen enlaces entre átomos individuales o pequeños grupos de átomos, son compartidos de igual forma por todos los átomos en una pieza de metal. La teoría de bandas explica que al formarse los sólidos a partir de átomos, los niveles atómicos individuales de energía son reemplazados por una región cuasi-continua de niveles de energía llamada banda.

Cuando un fotón es absorbido por un electrón cerca de la parte superior de la banda de energía, el electrón es elevado a un nivel de energía mayor que se encuentre disponible en la banda como se muestra en la figura 1.5.

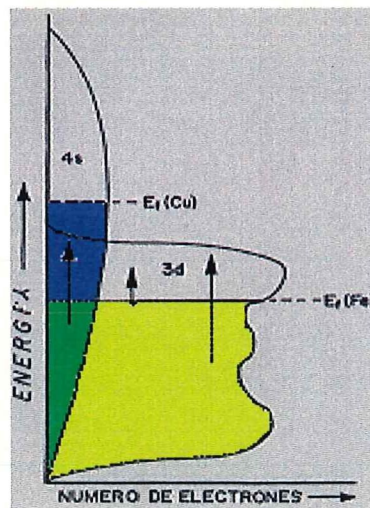


Figura 1.5: Diagrama de densidad de estados para los metales Fe y Cu.

La luz es absorbida tan intensamente que puede penetrar a una profundidad de sólo unos pocos cientos de átomos, típicamente menos de una sola longitud de onda. Debido a que el metal es un conductor de la electricidad, esta luz absorbida, que es después de todo, una onda electromagnética, induce corrientes eléctricas alternas en la superficie del metal. Estas corrientes inmediatamente re-emiten el fotón fuera del metal, proveyendo la fuerte reflexión de una superficie pulida del metal.

La eficiencia de este proceso depende de ciertas reglas de selección, si la eficiencia de la absorción y reemisión es aproximadamente igual en todos los intervalos ópticos de energía, entonces los diferentes colores en la luz blanca se van a reflejar igual, llevando el color "plateado" en las superficies pulidas de la plata y el hierro. Para el oro y cobre, la eficiencia decrece conforme se incrementa la energía, el resultado es una pequeña reducción en la reflectividad hacia la parte azul del espectro, permitiendo algo de absorción, esto le da el color amarillo del oro y el rojizo del cobre (Nassau, 1988).

1.4.9. Semiconductores puros.

En muchas sustancias las brechas de energía aparecen entre las bandas. Esto puede suceder, por ejemplo, cuando existe exactamente un promedio de 4 electrones de valencia por átomo en una sustancia pura, resultando en una banda inferior completamente llena, llamada banda de valencia, y una banda superior vacía, llamada banda de conducción. Debido a que no hay niveles de energía en la brecha entre las dos bandas, el mínimo valor de energía luminosa que se puede absorber corresponde a la indicada por la flecha A de la figura 1.6.

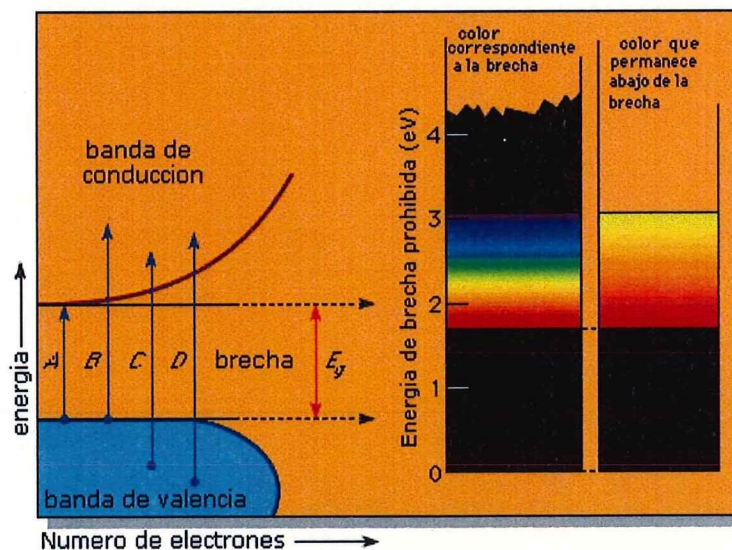


Figura 1.6 : Absorción de la luz en una brecha de energía (izquierda). Variación de la brecha energética (centro) y los colores resultantes.

El diamante tiene una brecha energética muy grande, 5.4 eV, así que no hay luz en el espectro del visible que pueda ser absorbida y la sustancia se muestra perfectamente transparente incolora cuando es pura.

1.4.10. Semiconductores envenenados.

Si un átomo como impureza, comúnmente llamado dopante, está presente en un semiconductor y tiene un número diferente de electrones de valencia del átomo que reemplaza, se pueden formar niveles de energía extras dentro de la brecha (figura 1.7). Si la impureza tiene más electrones, tales como una impureza del nitrógeno (cinco electrones de valencia) en un cristal del diamante (consiste en carbonos, cada uno con cuatro electrones de valencia), se forma un nivel donador. Los electrones de este nivel se pueden excitar a la banda de conducción por la absorción de fotones; esto ocurre solamente en el final azul del espectro con diamante dopado con nitrógeno, dando por resultado un color amarillo. Si la impureza tiene menos electrones que el átomo que substituye, por ejemplo una impureza del boro (tres electrones de valencia) en diamante, se forma un nivel aceptor. Los fotones pueden ahora absorber un electrón y pasar de la banda de la valencia al nivel del aceptor. En el diamante

dopado con boro esto ocurre solamente al final amarillo del espectro, dando por resultado un color azul profundo, como en el famoso diamante Hope.

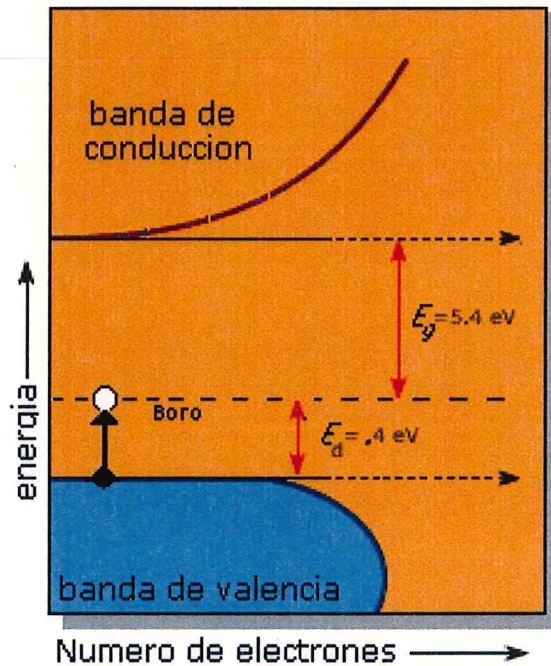


Figura 1.7: El nivel de energía del boro en la brecha energética del diamante, está involucrado en la absorción de la luz resultando un color azul.

Algunos materiales que contienen donantes y aceptores pueden absorber la energía ultravioleta o eléctrica para producir la luz visible. Por ejemplo, los polvos del fósforo, tales como sulfuro de zinc que contiene cobre y otras impurezas, se utilizan como una capa que recubren las lámparas fluorescentes para convertir la energía ultravioleta abundante producida por el arco del mercurio en luz blanca.

1.4.11. Centros de color.

Comúnmente los centros de color involucran a sólidos como el cloruro de sodio que pierden un átomo. El cristal de NaCl consiste en un arreglo tridimensional de iones de sodio positivamente cargados y iones de cloro con carga negativa. Cuando un ion cloro negativo se pierde del cristal, la neutralidad eléctrica se puede mantener si un electrón libre ocupa el lugar vacante dejado por el ion cloro, formando un centro F (del alemán *Farbe*, "color"). Esta sustitución del electrón se puede ver como un haz proveedor de una energía de amarre dentro de una brecha grande. Figura 1.8

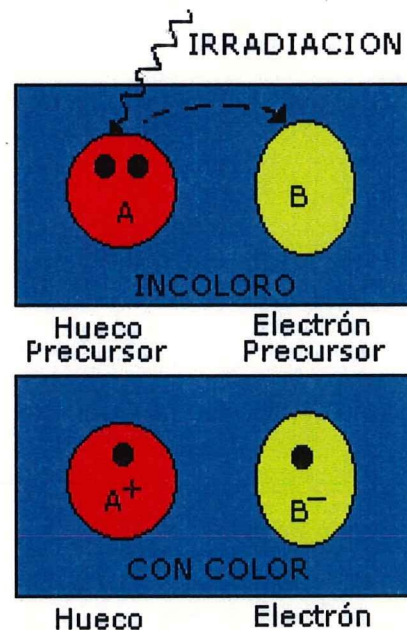


Figura 1.8: Trampa de energía. La luz absorbida por una vacancia-ion en un cristal alcalino.

Algunos se forman a relativamente altas energías, como lo es la radiación ultravioleta, los rayos X de altas energías o los rayos gama, pueden entonces ser utilizados promover un electrón de la banda de valencia a la trampa, que contiene niveles de energía excitados. Un ejemplo de esto son las gafas llamadas "transitions". El topacio incoloro puede irradiarse para producir color en ellos, pero el color desaparece al exponerlo a la luz.

1.4.12. Refracción Dispersiva y polarización.

En su experimento de 1666, que se muestra en la figura 1.9, Newton descubrió lo que hoy se llama dispersión o refracción dispersiva. El demostró que un haz de luz es desviado o refractado conforme pasa de un medio a otro e.g. del aire al vidrio. La naturaleza de los dos medios y la longitud de onda de la luz involucrada determinan el grado de refracción; en general las longitudes de onda cortas sufren mayor desviación que las longitudes de onda largas.

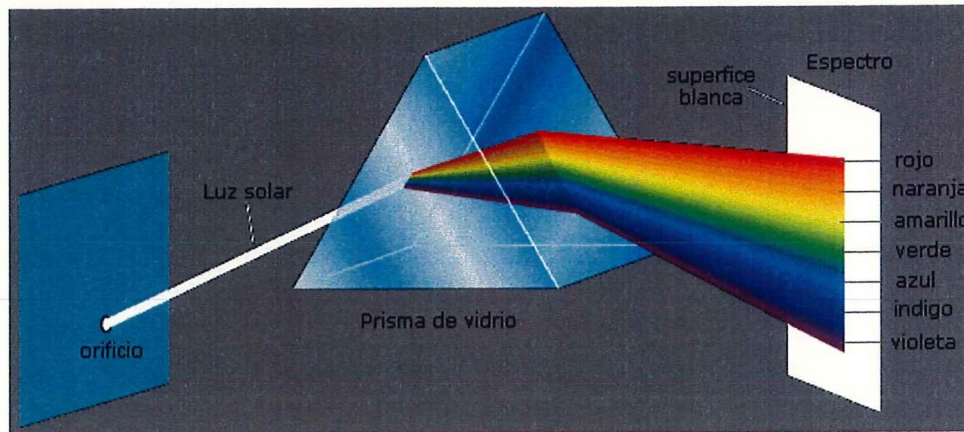


Figura 1.9: Experimento de Newton el cual nos muestra la obtención del espectro visible, por medio de la refracción de un haz de luz solar que atraviesa un prisma rectangular.

La dispersión en un diamante tallado produce destellos de colores, en gotas de agua en la atmósfera produce los arcoiris primarios y secundarios, y en cristales de hielo en las nubes finas produce una variedad de halos y de arcos alrededor del sol y de la luna.

1.4.13. Dispersión y efectos no lineales.

Cuando la luz incide con partículas finas o una superficie irregular, es desviada en todas las direcciones y se dice que ha sido dispersada. Cuando las partículas dispersadas son muy pequeñas en comparación con la longitud de onda de la luz, la intensidad de la luz dispersada está relacionada con la luz incidente por el inverso a la cuarta potencia de la longitud de onda (dispersión de Rayleigh).

$$I_d/I_i = (\text{const})(\lambda^{-4}) \quad (1)$$

Como resultado de esto, la luz en la parte final del azul del espectro se dispersa más intensamente que la parte roja.

La luz de sol es dispersada por partículas de polvo y nubes de gases moleculares, y los rayos azules dispersados se ven sobre el fondo negro del espacio causando la apariencia azulada del cielo. Al amanecer y al atardecer, cuando los rayos de luz viajan más lejos en la atmósfera, la mayoría de los rayos azules son dispersados y la luz que llega a la tierra directamente se ve predominantemente roja o naranja. El efecto de dispersión también se observa en las plumas verdosas de aves, algunos vegetales y el color azul de algunos ojos.

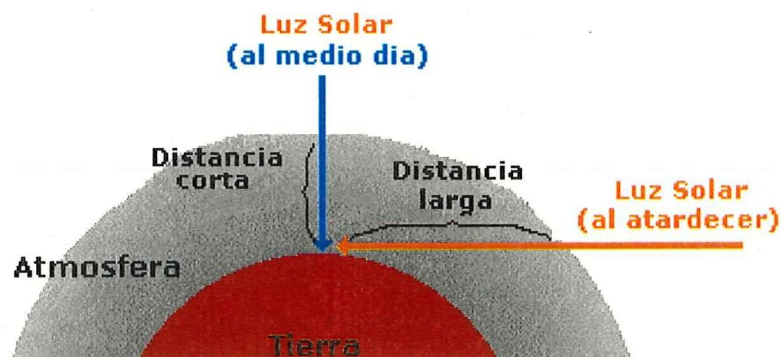


Figura 1.10: Distancia que recorre la luz solar a través de la atmósfera.

1.4.14. Interferencia

Dos ondas de luz con la misma longitud de onda pueden interactuar bajo circunstancias apropiadas, ya sea reforzándose si están en fase o cancelándose mutuamente si están desfasadas. Si un rayo de luz pasa a través de una película delgada, como por ejemplo una capa de aceite en un charco de agua, parte del haz es reflejado de la parte superior de la película de aceite y el resto desde la parte inferior. Dependiendo de lo ancho de la película, los dos haces reflejados se pueden reforzar o cancelar (figura 1.11).

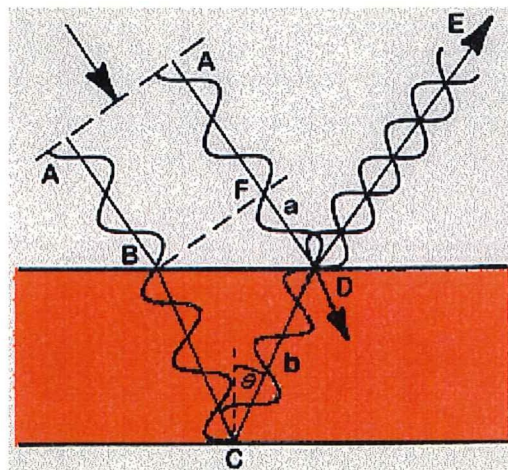


Figura 1.11: Interferencia de luz reflejada desde las superficies superior e inferior en una película delgada paralela.

Cuando un haz de luz monocromática llega a una película con espesor muy delgado, se producen una serie de bandas claras y oscuras, conocidas como bandas de interferencia. Con luz blanca,

la secuencia del traslape de bandas claro oscuras de los colores espectrales conlleva a los colores de Newton. La película aparece blanca o gris cuando es muy delgada, ya que las ondas de luz se cancelan; conforme se hace progresivamente más gruesa, aparece el blanco, después el amarillo, naranja, rojo, violeta, azul, verde amarillo, naranja rojizo, y así sucesivamente. Los colores de Newton también se pueden observar en rupturas de vidrios o cristales, en una burbuja de jabón y en las capas antirreflejantes de las lentes de cámaras.

1.4.15. Difracción.

La Interferencia también se da en la difracción, otro fenómeno que produce color. Difracción es el término usado para describir la separación de la luz en los bordes de un obstáculo y la interferencia subsecuente que ocurre. Cuando un haz de luz monocromático cae en un solo borde, se produce una secuencia de bandas brillantes y oscuras; con la luz blanca aparece una secuencia de colores como la secuencia del prisma de Newton.

Una rejilla de difracción consiste en un arreglo bidimensional o tridimensional regular de objetos o aberturas que dispersan la luz según su longitud de onda en una amplia gama de ángulos. Mientras

estas ondas desviadas interactúan, se refuerzan una a otra en algunas direcciones produciendo colores espectrales intensos. Este efecto se puede observar mirando una fuente de luz distante o una linterna a través de un paraguas de paño negro.

Existen arreglos de difracción que revelan colores espectrales con la luz solar directa en las alas de algunos escarabajos y las pieles de algunas serpientes (figura 1.12).

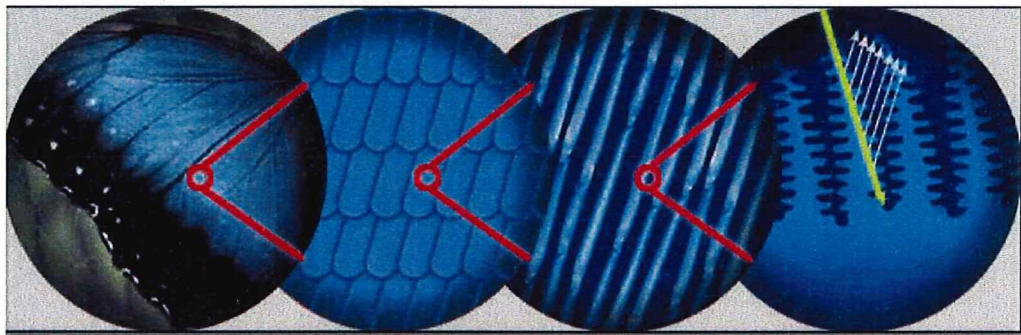


Figura 1.12: Las alas de mariposas y de polillas consisten en una membrana translúcida descolorida cubierta por una capa de escamas (el nombre de la orden es Lepidoptera, significando "alas escamosas"). Cada escama es una célula aplanada (100 el μm de largo y μm 50 de par en par). Las escamas se solapan como las tejas de un techo y cubren totalmente la membrana, apareciendo como polvo a simple vista.

1.5 Termocromismo

En estos últimos años es frecuente ver diferentes materiales que cambian de color cuando son expuestos a una temperatura diferente a la que se encuentran; de éstos se fabricaron una gran cantidad de formas y figuras. Al efecto que presenta este tipo de objetos se llama termocromismo y está definido como el cambio de color de un material con la temperatura. Ocurre en diversos materiales, ya sean orgánicos o inorgánicos, de manera reversible o irreversible y puede deberse a diferentes factores, desde un cambio en la estructura hasta la modificación de las bandas de energía del material. A continuación se muestra una tabla con varios materiales termocrómicos, y la causa que produce el cambio de color en ellos.

Tabla II: Materiales Termocrómicos.

Material	Color Inicial	Color Final	Temp.. de Transición	Causa	Autores	Tipo de Material
$\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$	Amarillo	Negro (Explota)	-163 °C	Cambio de fase Estructural	Jayaraman	Semiconductor-metal
Z-(3-tiernil)-etilo butano sulfato	Azul	Rojo	Temp. ambiente (27 °C)	Cambio de estructura electrónica debido a rotación en las cadenas	Saloneck	Polímero conductor
Polianilinas (esmeraldina semioxidada)	Naranja	Verde	>27 °C	Excitón molecular	Masters	Polímero semiconductor
Polianilinas (Pernigranilina oxidada)	Naranja	Rojo	<27 °C	Repulsión de los anillos fenilo de la cadena polimérica	Masters	Polímero semiconductor
Películas delgadas de VO_2 y de Li_xVO_2	Negro	Gris metálico	57 °C	Transición semiconductor-metal	Khan	Semiconductor
10% Cr_2O_3 , 90% Al_2O_3	Gris	Verde	>402 °C	Expansión de la red	Nassau	Cerámico
Cu_2HgI_4	Negro	Rojo	70 °C	Cambio en los niveles de energía	Nassau	Cerámico
	Rojo	Rojo Oscuro	160 °C			
	Rojo oscuro	Negro	220 °C			
	Rosa	Violeta	120 °C	Cambios irreversibles en la estructura.	Nassau	Compuesto Orgánico
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Violeta	Turquesa	170 °C			
	Turquesa	Negro	230 °C			
Li_2MnO_3	Naranja oscuro	Naranja amarillo	190 K	Cambio tamaño de brecha?.	Morales, Piña	Cerámico
SrMnO_3	Negro	Morado	140 K	Transferenciad de carga?.	Heiras, Pichardo, Morales, Piña	Cerámico
BaMnO_3	Café oscuro verdoso	Verde	140 K	Población de niveles con T?.	Heiras, Pichardo, Morales, Piña	Cerámico

Los últimos tres materiales son los estudiados en este trabajo. Actualmente estos materiales se han ido caracterizado por varias técnicas que han permitido descartar varias causas que pudieran ser responsables del cambio de color.

Capítulo 2: Antecedentes.

En este capítulo se muestran las principales características estructurales de las perovskitas. Se presentan los óxidos de manganeso-metal y los estudios previos realizados a estos materiales.

2.1 Compuestos tipo ABO_3

Los compuestos del tipo ABO_3 (A = alcalinotérreo, B = metales de transición) son de particular interés debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas potencialmente útiles. La caracterización de estos materiales mediante el equilibrio de fases y estudios de rayos x es difícil dado que el ion B tiende a formar diferentes politipos según los tamaños relativos de los cationes A y B (Negas et al, 1970).

2.2 Perovskitas

La perovskita es el mineral más abundante en la Tierra. Es una familia grande de la cerámica cristalina que deriva su nombre de un mineral específico conocido como $CaTiO_3$. Se le da el nombre por el mineralógico ruso, Conde Lev Aleksevich von Perovski y fue descrita por primera vez por el geólogo Gustav Rose en 1839. (Hazen, 1988).

En su forma ideal, las perovskitas son descritas por la fórmula ABX_3 , la cual consiste de cubos hechos por tres diferentes elementos químicos (A, B y X) que están presentes una razón de 1:1:3. Los átomos A y B son cationes metálicos (es decir, iones con carga positiva) y los átomos X son no metálicos (iones con carga negativa). El catión A, el mayor de los dos, se encuentra en el centro de cada cubo, los cationes B ocupan los vértices y los aniones X los puntos medios de las aristas; como ejemplo se podría tomar el compuesto $CaTiO_3$ es el prototipo de la estructura ideal de la perovskita con radios iónicos Ca^{+2} $1\text{\AA}$ y Ti^{+4} $0.61\text{\AA}$, donde se puede observar que $r_{Ca^{+2}}$ es $1.6 r_{Ti^{+4}}$. Esta consiste en un cubo, con calcio en la posición A al centro por ser de mayor tamaño que el titanio, quien ocupa la posición B y los oxígenos llenan todos los espacios restantes (Hazen, 1988). El cristal casi siempre crece en forma de cubo y octaedro, reflejando la simetría de su estructura atómica (Figura 2.1).

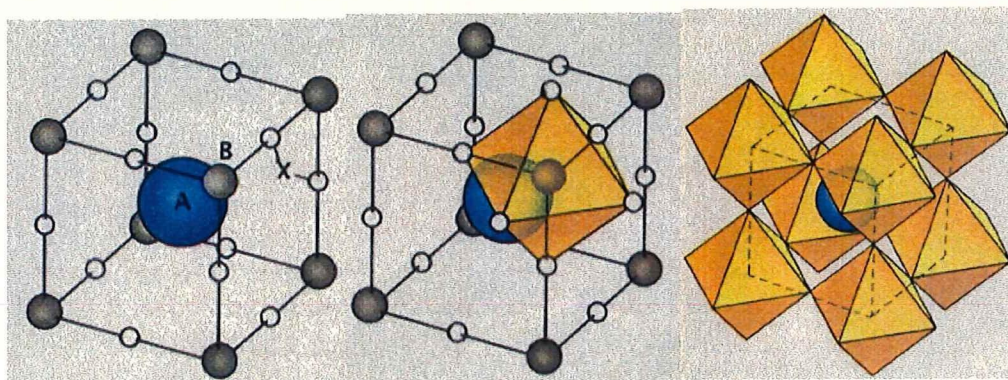


Figura 2.1: Muestra la forma en la que se forman los octaedros a partir de los aniones X , estos ocupan las partes medias de las aristas del cubo.

Muchos elementos se pueden combinar para formar perovskitas, son casi una docena los que pueden ocupar el lugar del catión A (por ejemplo BaTiO_3 , SrTiO_3), casi 50 el lugar B (BaPbO_3 , SrSeO_3) y el lugar X puede ser utilizado por el azufre (CaTiS_3), oxígeno y todos los de la familia de los halógenos (KMnF_3 , LiCdCl_3).

Al igual que muchas cerámicas, las perovskitas son aislantes eléctricos: todas sus vacancias atómicas están llenas, teniendo enlaces iónicos fuertes. Una consecuencia de esto es que los electrones se mueven en el cristal con dificultad, los hace difíciles de deformar y se funden a muy altas temperaturas. Pero, no todas la perovskitas caen dentro de este modelo, una gran variedad de ellas se desvían un poco de su forma ideal o composición, haciéndolos menos predecibles.

2.3 Variación en el tamaño de los cationes.

Es muy común que el catión A sea demasiado pequeño en comparación con el catión B que se encuentra en las esquinas del cubo; la disparidad causa que los átomos X, incluso los cationes B, se muevan fuera de su posición original. Esto provoca cationes desfasados y octaedros deformados que pueden cambiar dramáticamente las propiedades del material.

Un ejemplo de esto es la perovskita ferroeléctrica BaTiO_3 , es considerada como la mejor electrocerámica conocida de uso comercial. Al aplicarle un campo eléctrico fuerte, muchos de los cationes son energizados y desplazados, entonces, polarizan fuertemente al cristal aumentando su energía, cuando el campo eléctrico es removido, los cationes retoman lentamente su posición normal y liberan la energía almacenada (West, 1989).

2.4 Cationes Mixtos.

2.4.1 A y A' También algunas perovskitas pueden cambiar la estructura ideal: los sitios A y B pueden ser ocupados por otro tipo de cationes A'; si $r_{A'}$ es diferente a r_A y r_B la estructura se distorsiona y pierde su simetría cúbica. Esto causa una flexión o torcedura de los

octaedros y una distorsión de la estructura simétrica con una estequiometría del tipo $A(A'B)X_3$, este tipo no posee estructura cúbica.

2.4.2 B y B' Las sustituciones del catión B son comercialmente importantes para un grupo de perovskitas conocidas como PZT (plomo-zirconio-titanio). La designación del grupo se inicia con la fase del titanato de plomo ($PbTiO_3$) y la serie se crea cuando el zirconio sustituye parcialmente al titanio hasta que se forma el zirconato de plomo. Los cristales de PZT presentan un efecto piezoeléctrico (una pequeña compresión puede resultar en el almacenamiento y liberación de 100 volts de potencial eléctrico). (Morales, 1994).

2.5 Múltiples cationes A.

Otro tipo de variación en la composición es cuando se tienen múltiples cationes en las posiciones A. Este tipo de perovskitas se obtienen aplicando grandes presiones; Un ejemplo de esto es el silicato de magnesio-hierro $(Mg,Fe)SiO_3$, en este compuesto el magnesio y el hierro son pequeños, esto causa que los octaedros se acerquen y los átomos de silicio no puedan mantenerse derechos,

provocando que la estructura se deforme, como se muestra en la figura 2.2.

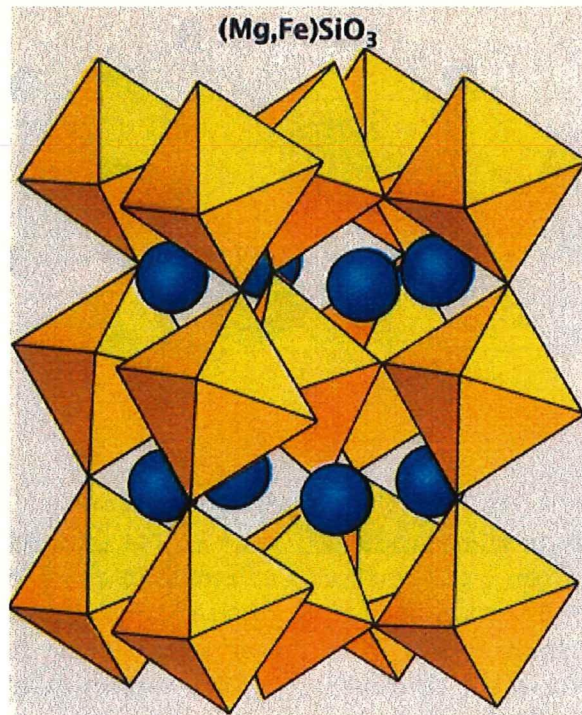


Figura 2.2: Se puede observar la distorsión que causa el cambio en los cationes A cuando son ocupados por dos elementos distintos de diferente tamaño como Mg y Fe.

Los estudios sobre estos materiales sugieren que cuando los átomos de hierro tiene una carga de +2, la perovskita resultante es un aislante; cuando tienen carga +3, la perovskita se vuelve más eficiente en la conducción de calor y electricidad. Probablemente este tipo de perovskitas son los minerales predominantes en el manto terrestre inferior.

2.6 No- estequiometría.

En los ejemplos anteriores todas las perovskitas son estequiométricas, sin importar que tan distorsionadas se encuentren o su composición varíe. Existe un tipo de perovskitas que no se ajusta a los ejemplos anteriores, ellas se derivan de la composición original ABX_3 , pero tienen sitios vacantes, es decir, son no estequiométricas.

Las más comunes de este tipo de perovskitas son aquellas que tienen deficiencias de oxígeno; un buen ejemplo, son los compuestos basados en titanato de calcio (como el $Ca_2FeTiO_{5.5}$), la deficiencia de oxígeno resulta en las capas que contienen los cationes B (hierro), éstos están rodeados por cuatro átomos de oxígeno en lugar de seis. Estas capas se traslapan con otras que contienen octaedros normales, provocando que el cristal crezca en forma de cristales aplanados (figura 2.3).

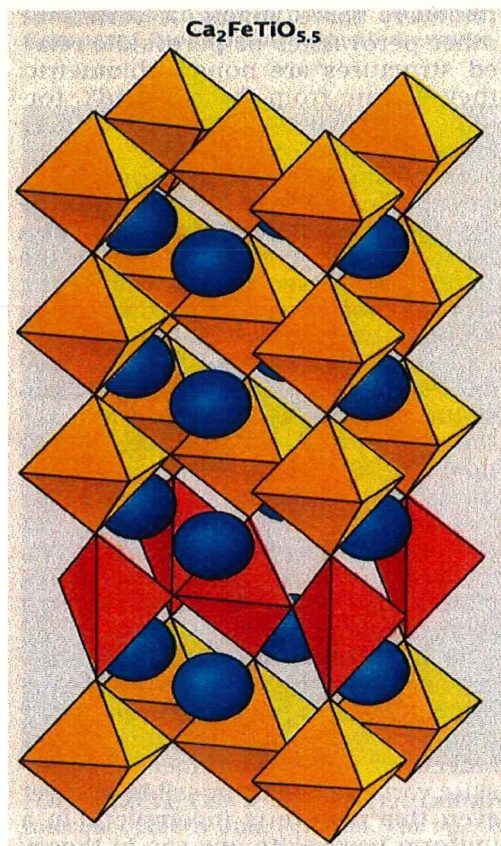


Figura 2.3: En este tipo de perovskita se observa la distorsión causada por la deficiencia de oxígeno.

Los materiales a base de perovskitas son cada vez más importantes económicamente. A menudo son ricas en cerio, niobio, torio, lantano y otros metales de las tierras raras. Estos metales están siendo cada vez más atractivos debido a que la industria los requiere en cantidades cada vez más grandes.

2.7 Óxidos de manganeso termocrómicos.

En 1994 se registró el fenómeno de termocromismo en ciertos materiales cerámicos, al tratar de medir cambios en su conductividad eléctrica. Se observó que modificaban su color cuando eran sumergidos en nitrógeno líquido. (Pichardo, 1998)

Estos materiales se habían estudiado con anterioridad pero hasta ese momento no se había reportado el cambio de color que sufren al reducir su temperatura. El cambio de color se presentó en los materiales cerámicos siguientes: óxido de manganeso-estroncio, óxido de manganeso-bario y óxido de manganeso-litio.

A continuación se hará un breve resumen de algunas de las propiedades y características conocidas hasta el momento de cada uno de los materiales.

2.7.1 Óxido de manganeso-bario (BaMnO_3).

BaMnO_3 presenta una estructura tipo perovskita hexagonal con parámetros de red de $a = 5.699 \text{ \AA}$ y $c = 4.817 \text{ \AA}$, a temperatura ambiente y una fusión de $1642 \text{ }^\circ\text{C}$ (Negas et al, 1971). Este tipo de material presenta cambios de fase si se prepara a temperaturas mayores de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, comienza a perder oxígenos, creando vacancias.

Presenta un color café-grisáceo a temperatura ambiente y al ser expuesto a bajas temperaturas cambia a verde. Figura 2.4.



Figura 2.4: Se muestra el color que tiene el material a temperatura ambiente y el color que presenta al ponerlo en contacto con bajas temperaturas.

Según observaciones visuales el cambio se comienza a presentar alrededor de 200 K (Pichardo, 1998). Las mediciones de fotoluminiscencia reportadas muestran un cambio en la intensidad de fotoemisión conforme la temperatura varía, (para temperaturas menores de 200 K), llegando a un máximo en 140 K para después descender hasta desaparecer a 20 K. De esto se concluye que la transición es suave.

2.7.2 Óxido de manganeso-estroncio (SrMnO_3).

Es un óxido cerámico con estructura tipo perovskita hexagonal, con parámetros de red (Negas et al, 1971) de $a=5.449 \text{ \AA}$, $c=9.078 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente y un punto de fusión de 1740°C . Kuroda et al, 1981 reporta una fase cristalina a 1250°C .

El color a temperatura ambiente es negro grisáceo con un ligero tinte violeta cambiando a un color violeta a bajas temperaturas. (Figura. 2.5)



Figura 2.5: Mostrando el color negro grisáceo a temperatura ambiente mientras que a bajas temperaturas presenta un color violeta.

Presentó un comportamiento similar al del óxido de manganeso-bario en las mediciones de fotoluminiscencia.

Ambos materiales tienen resistencias por arriba de los megahoms, es decir, tienen resistencias muy altas, incrementándose al reducir la temperatura, el cual es un comportamiento típico de un semiconductor o dieléctrico (Pichardo, 1998). Al igual que el SrMnO_3 , a temperaturas menores a los 200 K parece que hay un cambio en el comportamiento de la resistencia, probable indicio de una modificación en los niveles energéticos de los electrones o en su población.

Las propiedades magnéticas no están ligadas al cambio de color. (Pichardo, 1998). Estudios recientes mostraron que los materiales no

presentan una modificación en sus propiedades magnéticas, se realizaron pruebas a los materiales SrMnO_3 y BaMnO_3 los cuales no hubo cambio aparente.

Al estudiar los mecanismos del cambio de color se observó que la modificación del color podría deberse a un cambio de valencia en el manganeso, de acuerdo con lo mencionado en el capítulo anterior.

Se tiene conocimiento de un pigmento llamado zinc blanco (ZnO) el cual sufre también cambio en su color al ser enfriado (Nassau, 1985). Esto se debe a que se modifica la banda de energía del material, es decir la distancia entre bandas aumenta, causando así el cambio de color en el material. El material no presenta un cambio en su estructura, apenas una reducción reversible de E_g por una pequeña cantidad debajo de los 3 eV.

Así se han observado varios materiales los cuales presentan características similares, la mayoría son pigmentos. Esto puede ser un punto de partida para dirigir la investigación hacia el cambio en la banda de energía del material.

2.7.3 Óxido de manganeso-litio (Li_2MnO_3).

El compuesto Li_2MnO_3 cristaliza en la estructura sal de roca (monoclínica). Sus parámetros de red a temperatura ambiente son $a = 4.937 \text{ \AA}$, $b = 8.532 \text{ \AA}$, $c = 9.03 \text{ \AA}$ y $\beta = 99.5$.

No es un material piezoeléctrico (Morales, 1994).

Presenta un color naranja-rojizo, el cual cambia a naranja amarillo al ponerse en contacto con nitrógeno líquido. (Figura 2.6)



Figura 2.6: Se muestra el cambio de color que sufre el material al sumergirse en nitrógeno líquido.

Las propiedad termocrómica de este material se ha estudiado muy poco, debido entre otras cosas a la dificultad de obtener una fase pura del material.

Es muy común que se encuentre combinado con fases del material LiMn_2O_4 , que está siendo estudiado por su buena conducción eléctrica, la cual se debe al cambio entre iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} dentro de su estructura (Sato et al, 1977).

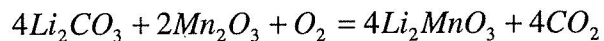
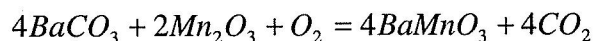
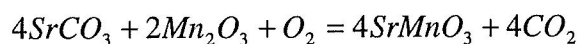
El cambio de color puede deberse a modificaciones en los parámetros de celda para el Li_2MnO_3 .

Capítulo 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la técnica de preparación de muestras a utilizar y un resumen de los diferentes métodos de caracterización y análisis que se utilizan en este trabajo.

3.1 Técnicas de preparación de muestras.

Las muestras se preparan por el método de reacción en estado sólido, que consiste en mezclar los diferentes reactivos a utilizar (en nuestro caso SrCO_3 , BaCO_3 y Mn_2O_3) en forma de polvos muy finos de alta pureza (>99%). Los polvos son pesados dándole las proporciones estequiométrica siguiente:



Un proceso de molienda se realiza en mortero de ágata, después del cual la mezcla se somete a un tratamiento térmico específico, que será descrito posteriormente, dentro de crisoles de alúmina, evitando que el material se funda; esto es muy importante para lograr una reacción completa, ya que usualmente los compuestos reaccionan muy lentamente a temperatura ambiente (Morales, 1994). El tratamiento térmico se lleva a cabo en un horno programable marca Thermolyne serie 46100.

De acuerdo con los datos proporcionados por Negas et al, (1970), en los que se muestran la temperatura de sinterización de los materiales de donde se obtuvieron los compuestos de SrMnO_3 y BaMnO_3 .

El tratamiento térmico que se aplica a las mezclas para su sinterización es el siguiente:

1 °C x min hasta 300°C por 3 hrs.

1 °C x min hasta 600°C por 3 hrs.

1 °C x min hasta 750°C por 3 hrs.

1 °C x min hasta 850°C. por 24 hrs.

1 °C x min hasta 750°C por 3 hrs.

1 °C x min hasta 600°C por 3 hrs.

1 °C x min hasta 300°C por 3 hrs.

1 °C x min hasta temperatura ambiente.

Después del primer tratamiento térmico se procede a pastillar el material para la sinterización, que es la etapa final de preparación. Esta se realiza a 950 °C para el óxido de manganeso-litio y a 1150 °C para los óxidos de manganeso-bario y manganeso-estroncio. Se colocaron cada uno de los polvos ya reaccionados en pastilladoras de acero de 1" diámetro, presionando uniformemente para lograr una buena compactación de los materiales (aproximadamente de 5 ton).

Muestras en polvo se les realiza difracción de rayos x, para la obtención de los patrones de difracción a temperatura ambiente y a bajas temperaturas.

3.2 Fabricación de muestras.

Se fabrican muestras para las diferentes pruebas a las que se someten los materiales. Para las mediciones de Resistividad vs. Temperatura se cortan las pastillas de tal forma que se obtienen pequeñas barritas de los materiales. Las medidas de las barritas se muestran en el capítulo 4.

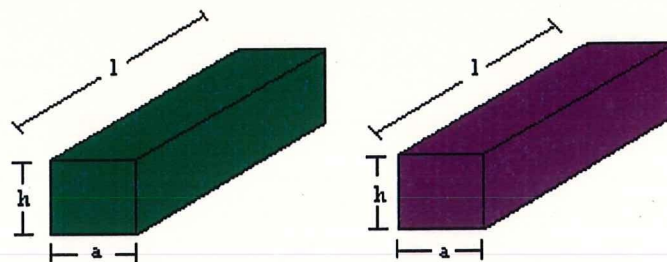


Figura 3.1: Forma que se les da a las muestras de material para las mediciones de R vs T , que se utilizarán los diversos equipos.

Se colocan electrodos de plata en los extremos de la barritas para conectar a las terminales de salida que se encuentran instaladas en la cámara de un dedo frío que se encuentra a una presión de 10 mTorr (del cual se hablará en la sección de pruebas de termocromismo), para realizar mediciones de R vs T a muy bajas temperaturas. De esta forma se aísla la muestra y no se tienen problemas de movimiento de la muestra o humedad que altere la obtención de datos experimentales.

3.3 Técnicas experimentales de caracterización.

1. Prueba de termocromismo.
2. Difracción de rayos-X.
3. Técnicas de medición de transporte electrónico.
 - a) R vs T .

3.3.1 Prueba de Termocromismo.

La prueba de termocromismo consiste en verificar si el material cambia de color al ser expuesto a temperaturas bajas. Se realiza sumergiendo directamente las pastillas en nitrógeno líquido (77K).

Para verificar que el cambio de color no se debe a interacciones con el aire se enfriaron las muestras al vacío en un refrigerador helio de ciclo cerrado. Este equipo consta de un compresor, que está diseñado para comprimir el gas helio que viene a baja presión del enfriador central, éste remueve el calor resultante de la compresión y el gas que ahora se encuentra a alta presión se manda de nuevo hacia el dedo frío para la reexpansión (figura 3.2).

El ensamble del centro enfriador tiene la función de expandir el helio presurizado que viene del compresor para producir la temperatura deseada poco a poco. Esta expansión se da en dos etapas: en la primera etapa la cabeza fría provee un enfriamiento nominal de 77 kelvin, mientras que en la segunda etapa (donde se coloca la muestra) provee un enfriamiento nominal de 10 Kelvin. El poder de enfriamiento que se encuentra en la primera etapa se utiliza para disipar el calor de un escudo de radiación, minimizando así el calor de radiación del cuerpo negro presente por la segunda etapa (10 Kelvin). El ensamble de la cubierta que está unido al enfriador

central, tiene la capacidad de aislar al dedo frío de las condiciones ambientales. El controlador de temperatura, permite la manipulación de temperaturas en todo el intervalo de operación. Consiste de un lazo de control de temperatura, sensor de temperatura y calefactor (Manual general del sistema, RMC Cryosystems). El vacío requerido para que el equipo funcione adecuadamente debe ser mayor que 1×10^{-2} Torr. El vacío requerido se realiza primero con una bomba mecánica, la cual realiza un vacío primario, después se termina de realizar con una bomba criogénica de zeolita.

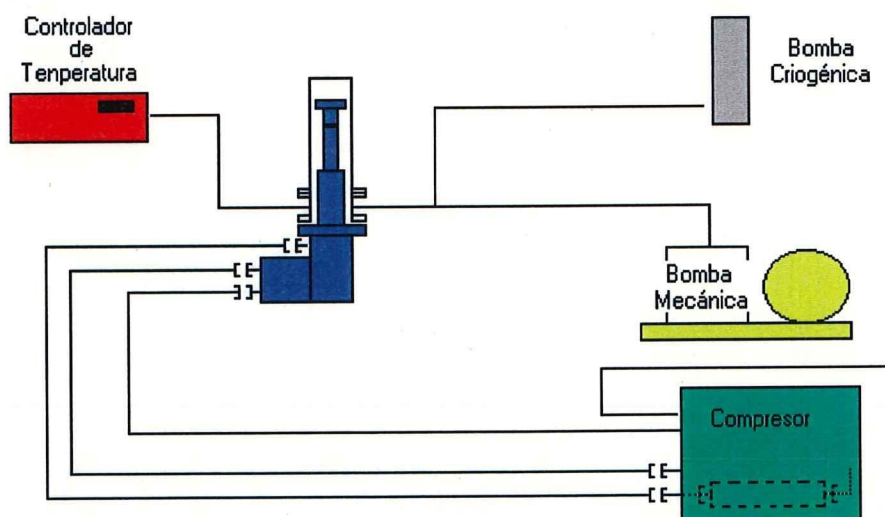


Figura 3.2 : Se muestra a forma en la que se encuentra acoplado el refrigerador de helio de ciclo cerrado.

3.3.2 Difracción de rayos-X.

La difracción de rayos-X es una técnica experimental importante que se utiliza para estudiar la estructura cristalina de los sólidos, incluyendo constantes de la red, geometría, identificación de materiales desconocidos, orientación de cristales, defectos, tensiones, etc.

Un cristal está formado por una distribución regular de átomos, cada uno de los cuales es capaz de dispersar una onda electromagnética que incida sobre él (Beiser, 1985).

Un haz monocromático de rayos X que llegue a un cristal se dispersará en todas las direcciones, pero debido a la distribución regular de los átomos, en ciertas direcciones las ondas dispersadas interferirán constructivamente, mientras que otras interferirán destructivamente; este comportamiento es explicado por la ley de difracción de Bragg. (figura 3.3).

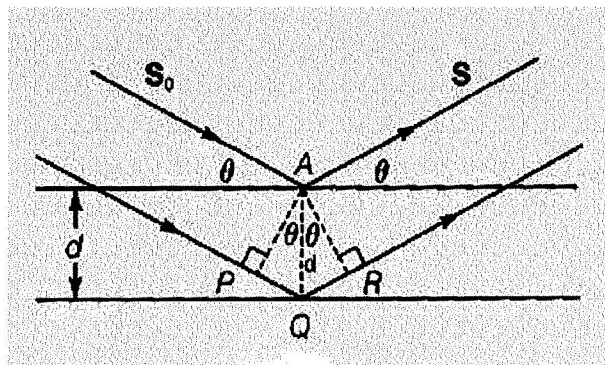


Figura 3.3: Se muestra la forma en la que se difractan los haces a una longitud de onda determinada incidiendo sobre planos paralelos. De esta forma se obtiene la ecuación de Bragg.

La ley de difracción de Bragg se expresa de la forma siguiente:

$$n\lambda = 2\sin\theta \quad (2)$$

Para la obtención de patrones de difracción se utilizan equipos especializados, en los cuales los electrones emitidos por un filamento (cátodo) son acelerados hacia altas energías donde colisionan el blanco (ánodo). En el proceso, los átomos característicos de los rayos-x en el área irradiada son emitidos (Rosenberg, 1988).

El análisis de las muestras se realizó en un difractómetro Phillips, modelo X`Pert, en un intervalos de 10 a 80 grados y 10 a 120 grados, con un paso de 0.02 grados. Se realizan a diferentes temperaturas, ambiente, 96 K y 116 K.

3.3.3 Técnicas de medición de transporte electrónico.

La determinación de propiedades de transporte es una de las más simples y con más mediciones macroscópicas que se pueden realizar en un material sólido; la información obtenida se puede relacionar a las propiedades dinámicas y de amarre de la red. Pero, como en todas las mediciones macroscópicas, los resultados no llevan directamente a parámetros microscópicos; los datos de transporte sugieren un modelo de la estructura electrónica.

3.3.3.1 R vs T

Basándonos en la ley de ohm, la resistencia (R) de un conductor sencillo de sección transversal constante y longitud L, es el factor de proporcionalidad entre el voltaje aplicado (V) y la intensidad (I).

Es posible también relacionar la resistencia (R) a las propiedades de los electrones de conducción en el metal. Empleando la misma configuración sencilla de un conductor de longitud (L) y sección transversal (A), como se muestra en la siguiente relación matemática:

$$R = \rho L / A \quad (3)$$

La magnitud (ρ) definida para la ecuación (3) se llama resistividad, la cual equivale a la resistencia de un conductor de sección transversal unitaria y cuya longitud también es la unidad (Halliday, 1998).

La resistividad depende únicamente del comportamiento y del número de electrones de conducción y no de la forma del conductor.

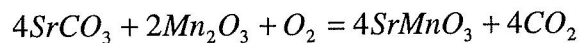
La realización de mediciones con altas resistencias en temperaturas bajas no es un procedimiento trivial, se deben de tomar varias consideraciones (como la colocación de la muestra en el equipo) antes de iniciar con la recopilación de información.

Capítulo 4: Resultados experimentales.

En este capítulo se mostrarán los resultados experimentales obtenidos, desde la preparación de las muestras hasta la obtención de la resistividad del material por medio de mediciones de Resistencia vs Temperatura, haciendo una descripción de los procedimientos seguidos. Se menciona también los resultados obtenidos con la elaboración de películas delgadas.

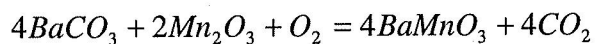
4.1 Fabricación de muestras.

Para la síntesis de los materiales se prepararon varias muestras siguiendo la información proporcionada por los diferentes artículos (Negas et al, 1971) . Primero para obtener una cantidad deseada de cada muestra, se utiliza la ecuación química correspondiente. Como ejemplo para obtener 10 gramos de cada óxido de manganeso-m se muestran los cálculos siguientes:



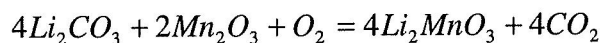
$$7.7472\text{gr} + 4.1424\text{gr} + 0.4198\text{gr} = 10\text{gr} + 2.3094$$

$$12.3094\text{gr} = 10\text{gr} + 2.3094\text{gr}$$



$$8.2133\text{gr} + 3.2855\text{gr} + 0.3329\text{gr} = 10\text{gr} + 1.8317\text{gr}$$

$$11.8317\text{gr} = 10\text{gr} + 1.8317\text{gr}$$



$$6.3253\text{gr} + 6.7573\text{gr} + 0.6848\text{gr} = 10\text{gr} + 3.7673\text{gr}$$

$$13.7674\text{gr} = 10\text{gr} + 3.7673\text{gr}$$

Debajo de cada término se indica el peso de cada compuesto y en el renglón siguiente la suma del peso de los compuestos. Cabe hacer notar que O_2 y CO_2 se desprenden en forma de gases.

Para los óxidos de manganeso-bario y manganeso-estroncio, el tratamiento con el que se obtuvieron las muestras se resume en tablas (tabla III). La tabla III resume los parámetros del sinterizado. La tabla IV se resumen los parámetros para el sinterizado de pastillas de estos óxidos.

Tabla III: Tratamiento térmico de sintetizado para BaMnO₃ y SrMnO₃.

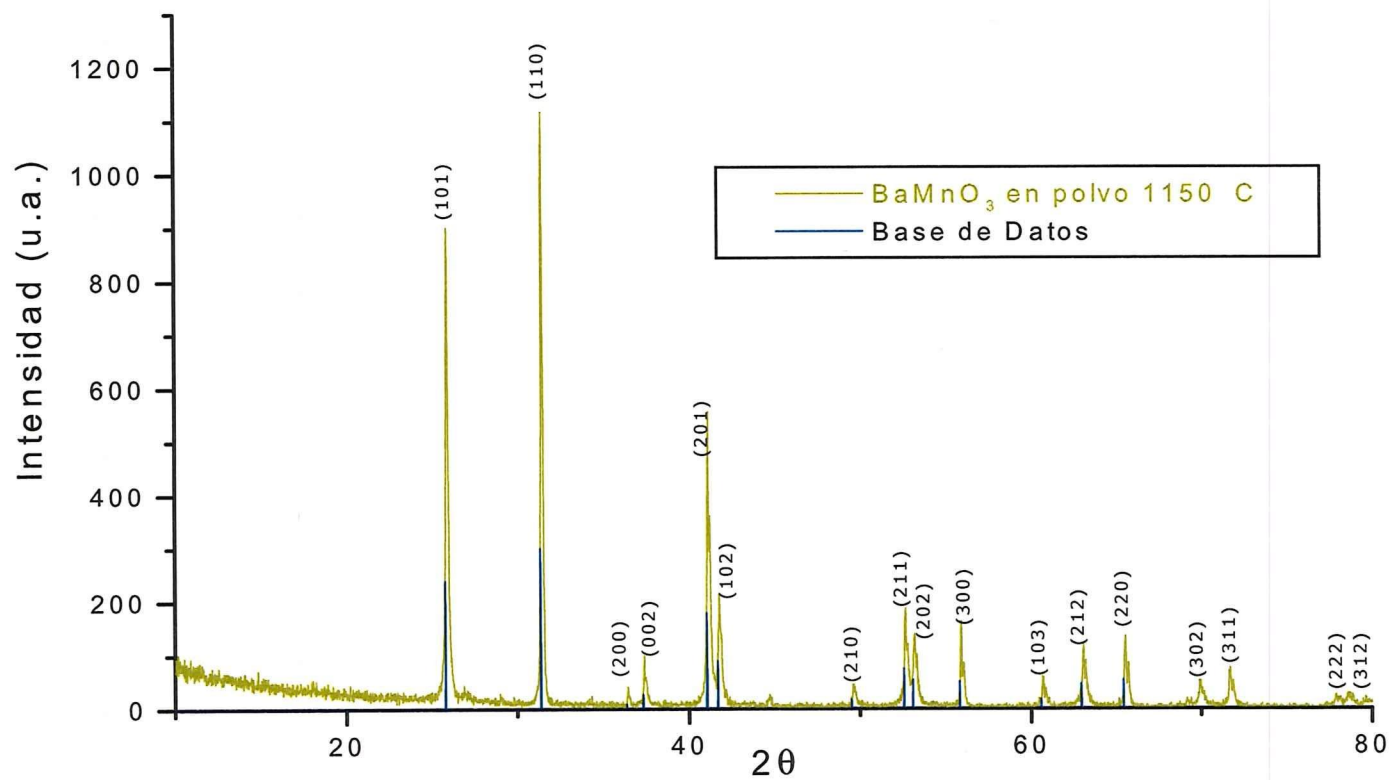
Incremento	Temperatura	Tiempo de rampa
1 °C x minuto	350 °C	180 minutos
1 °C x minuto	650 °C	180 minutos
1 °C x minuto	850° C	1440 minutos
1 °C x minuto	650 °C	180 minutos
1 °C x minuto	350 °C	180 minutos
1 °C x minuto	71 °C	Fin de tratamiento

Tabla IV: Tratamiento térmico de sinterizado para BaMnO₃ y SrMnO₃.

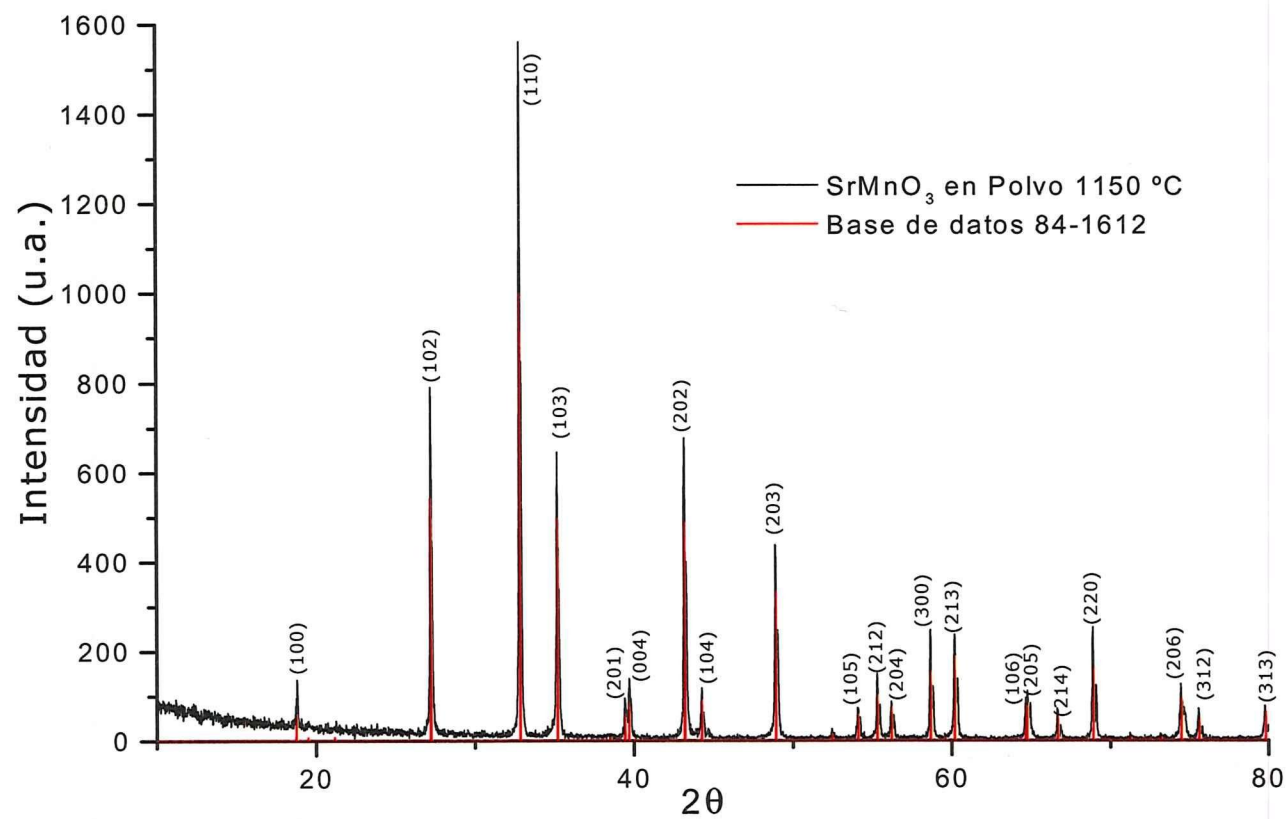
Incremento	Temperatura	Tiempo de Rampa
1 °C x minuto	1150 °C	5000 minutos
1 °C x minuto	900 °C	300 minutos
1 °C x minuto	300 °C	300 minutos
1 °C x minuto	71 °C	Fin de tratamiento

Se tomó la temperatura de 1150 °C como la temperatura máxima de tratamiento debido a que los materiales comienzan a presentar fases múltiples a temperaturas mayores (Negas, 1970).

Para optimizar la obtención de una sola fase, se hicieron varias pruebas con temperaturas máximas de 900 °C, 950°C y 1000 °C, obteniéndose mejores resultados con 1150 °C para SrMnO₃ y BaMnO₃. En las gráficas 1 y 2 se muestran los difractogramas obtenidos con los parámetros de tratamiento aplicados. Para comparación se muestran las líneas características de la base de datos para ambos materiales.



Gráfica 1: Difractograma de rayos X para el compuesto BaMnO₃ a temperatura ambiente, preparado a 1150 °C.



Gráfica 2: Difractograma de rayos X para la muestra de SrMnO₃ a temperatura ambiente, preparado a 1150 °C.

Similarmente para el óxido de manganeso-litio se realizó el siguiente tratamiento térmico para la síntesis (Tabla V) y para el sinterizado (tabla VI).

Tabla V: Tratamiento térmico de sintetizado para Li_2MnO_3

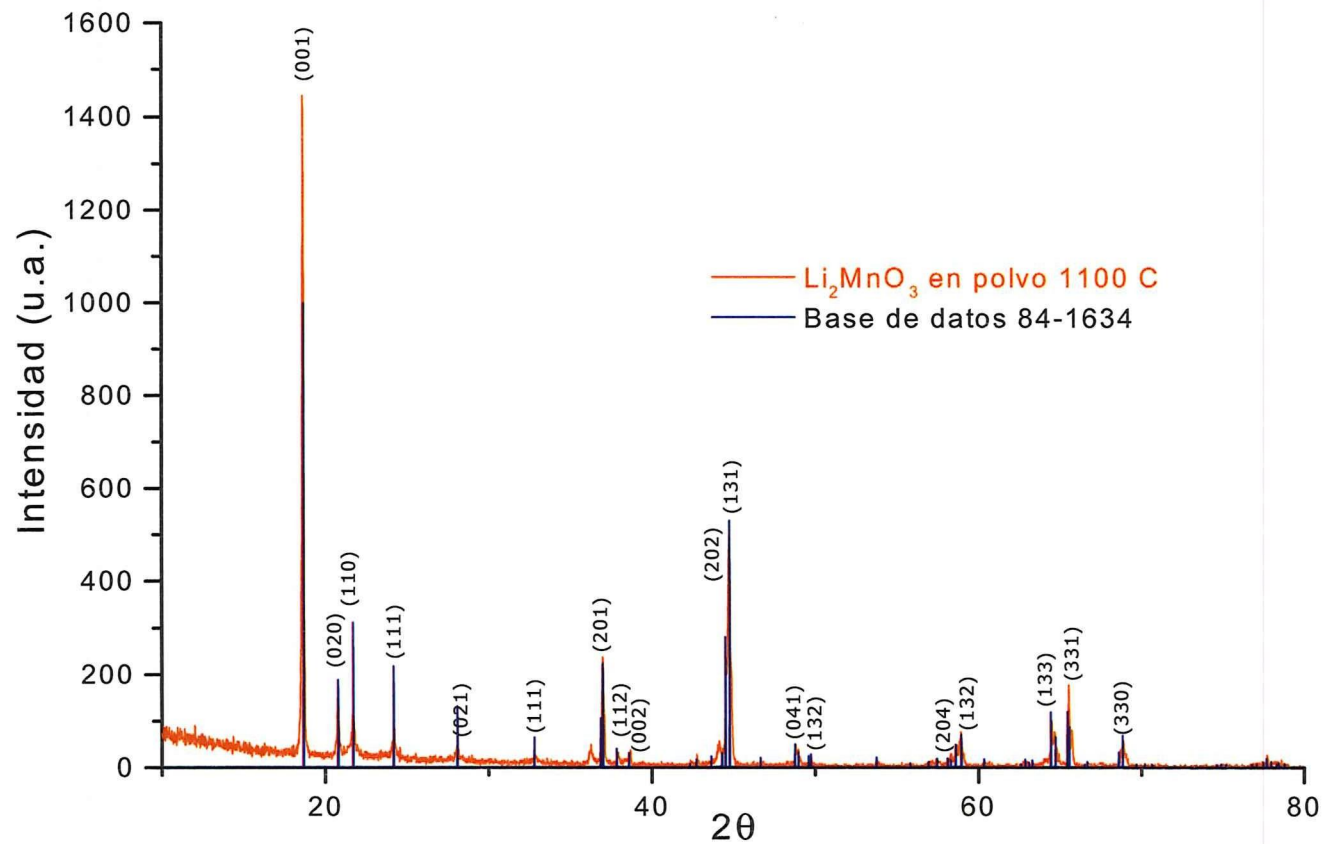
Incremento	Temperatura	Tiempo de Rampa
1 °C x minuto	350 °C	180 minutos
1 °C x minuto	600 °C	180 minutos
1 °C x minuto	800° C	1440 minutos
1 °C x minuto	600 °C	180 minutos
1 °C x minuto	350 °C	180 minutos
1 °C x minuto	71 °C	Fin de tratamiento

Tabla VI: Tratamiento térmico de sinterizado para Li_2MnO_3

Incremento	Temperatura	Tiempo de Rampa
1 °C x minuto	1100 °C	5000 minutos
1 °C x minuto	950 °C	300 minutos
1 °C x minuto	450 °C	300 minutos
1 °C x minuto	71 °C	Fin de tratamiento

Este material es muy difícil de obtener en fase pura, ya que tiende a coexistir con el material LiMn_2O_4 , de acuerdo con los datos reportados por Massarotti et al, 1997.

Se hicieron varios intentos de producir este material y los tratamientos más adecuados para nuestro caso resultaron ser los mencionados. En la gráfica 3 se muestra el difractograma obtenido con su correspondiente base de datos.



Gráfica 3: Difractograma de rayos X a temperatura ambiente para el compuesto de Li_2MnO_3 , preparado a 1100 °C.

Usando las pastillas sinterizadas se procedió a la preparación de muestras para la medición de Resistividad vs. Temperatura. Así los materiales BaMnO_3 y SrMnO_3 se moldearon en forma de pequeñas barritas, con las siguientes medidas. (ver figura 4.1)

Para BaMnO_3 : $a = 0.3586 \text{ cm}$ $h = 0.3322 \text{ cm}$ $l = 3.254 \text{ cm}$

Para SrMnO_3 : $a = 0.318 \text{ cm}$ $h = 0.3926 \text{ cm}$ $l = 3.380 \text{ cm}$

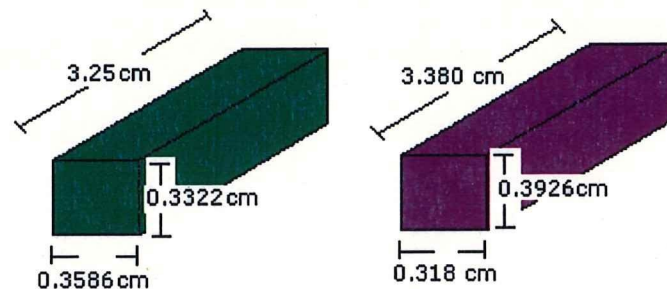


Figura 4.1 Se muestran las barras de material con sus respectivas medidas.

4.2 Técnicas experimentales de caracterización.

4.2.1 Prueba de Termocromismo.

La prueba de termocromismo se realizó con los tres materiales sumergiendo directamente las pastillas en nitrógeno líquido (77 K) y observando el cambio de color a simple vista.

Para la verificación del cambio de color, se procedió a observar las muestras dentro del refrigerador de helio de ciclo cerrado. En éste, las

muestras comenzaron a presentar el cambio de color a los 180 K para las muestras de BaMnO₃ y SrMnO₃; para Li₂MnO₃ el cambio comenzó a los 200 K. Para los tres compuestos se observa que el color es más intenso alrededor de los 140 K en el refrigerador de helio de ciclo cerrado. Se bajó la temperatura hasta los 23 K, observándose que las muestras conservan el color. Se realizaron varias observaciones y todas presentaron el mismo comportamiento.

4.2.2 Difracción de rayos-X.

Con los difractogramas de rayos-X que se obtuvieron de las muestras, se determinaron los parámetros de red para los materiales.

El procedimiento seguido para la obtención de los parámetros de red a partir de los difractogramas de rayos X es el siguiente.

Para un sistema hexagonal se tiene que

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

donde a y c son parámetros de la red, h, k, l son los coeficientes de Miller y d= distancia interplanar.

La distancia interplanar se obtiene por medio de la ecuación siguiente:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (5)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg. El valor de λ es 1.54056 Å, que es la línea α del Cu del equipo utilizado. El valor del ángulo se obtiene del difractograma y se calcula el valor de d_{hkl} para 200 y 201 (BaMnO_3) ó 110 y 202 (SrMnO_3) (Tabla VII).

Una vez calculada d_{hkl} se utiliza la ecuación (4) para obtener a y c.

Tabla VII: Valores utilizados para la obtención de los parámetros de red.

Material	BaMnO_3		SrMnO_3	
Angulos (2θ)	36.508	41.190	32.880	43.221
Planos	200	201	110	202

En las tablas siguientes se muestran los valores para los parámetros de red obtenidos para los materiales BaMnO_3 (Tabla VIII) y SrMnO_3 (Tabla IX).

Tabla VIII : Parámetros de red para BaMnO_3

Parámetros(Å)	Base de datos	Rayos X	Diferencia
a	5.669	5.679	1%
c	4.817	4.812	0.4%

Tabla IX: Parámetros de red para SrMnO₃

Parámetros(Å)	Base de datos	Rayos X	Diferencia
a	5.4434	5.4274	1.6%
c	9.0704	9.0862	1.5%

De manera similar, los parámetros de red para el compuesto de Li₂MnO₃, se calculan con la ecuación para la distancia interplanar de un sistema monoclinico. La ecuación se muestra a continuación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{k^2}{b^2} + \frac{1}{\sin\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2lh}{ac} \cos(180 - \beta) \right) \quad (6)$$

En este caso se obtienen los parámetros de red utilizando los ángulos e índices de Miller mostrados en la Tabla X

Tabla X: Valores utilizados para la obtención de los parámetros de red para el óxido de manganeso-litio.

Material	Li ₂ MnO ₃			
Angulos (2θ)	18.705	20.810	21.730	44.765
Planos	001	020	110	131

Los parámetros de red obtenidos fueron los siguientes:

Tabla XI: Parámetros de red para el compuesto de Li₂MnO₃

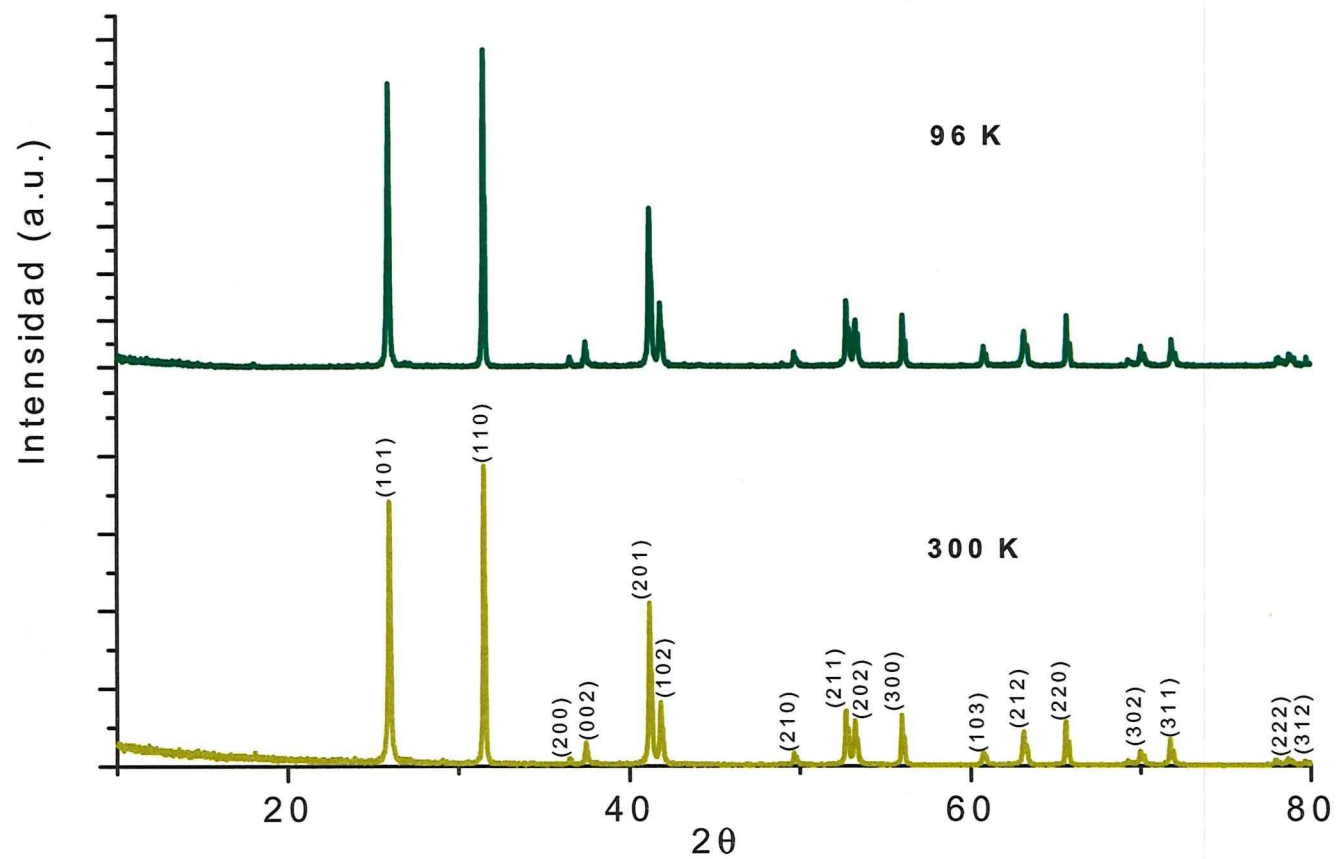
	Base de datos	Rayos X	Diferencia
a	4.937	4.9328	0.42 %
b	8.532	8.5299	0.21 %
c	5.03	5.0223	0.77 %
β	109.460	109.303	0.14%

Una vez que se tuvieron muestras de buena calidad se realizaron experimentos de difracción de rayos X a bajas temperaturas para investigar si se presenta un cambio en la estructura. Estos experimentos se realizaron a 116 K para el SrMnO_3 y de 96 K para el BaMnO_3 . Los difractogramas se muestran en las Gráficas 4 y 5.

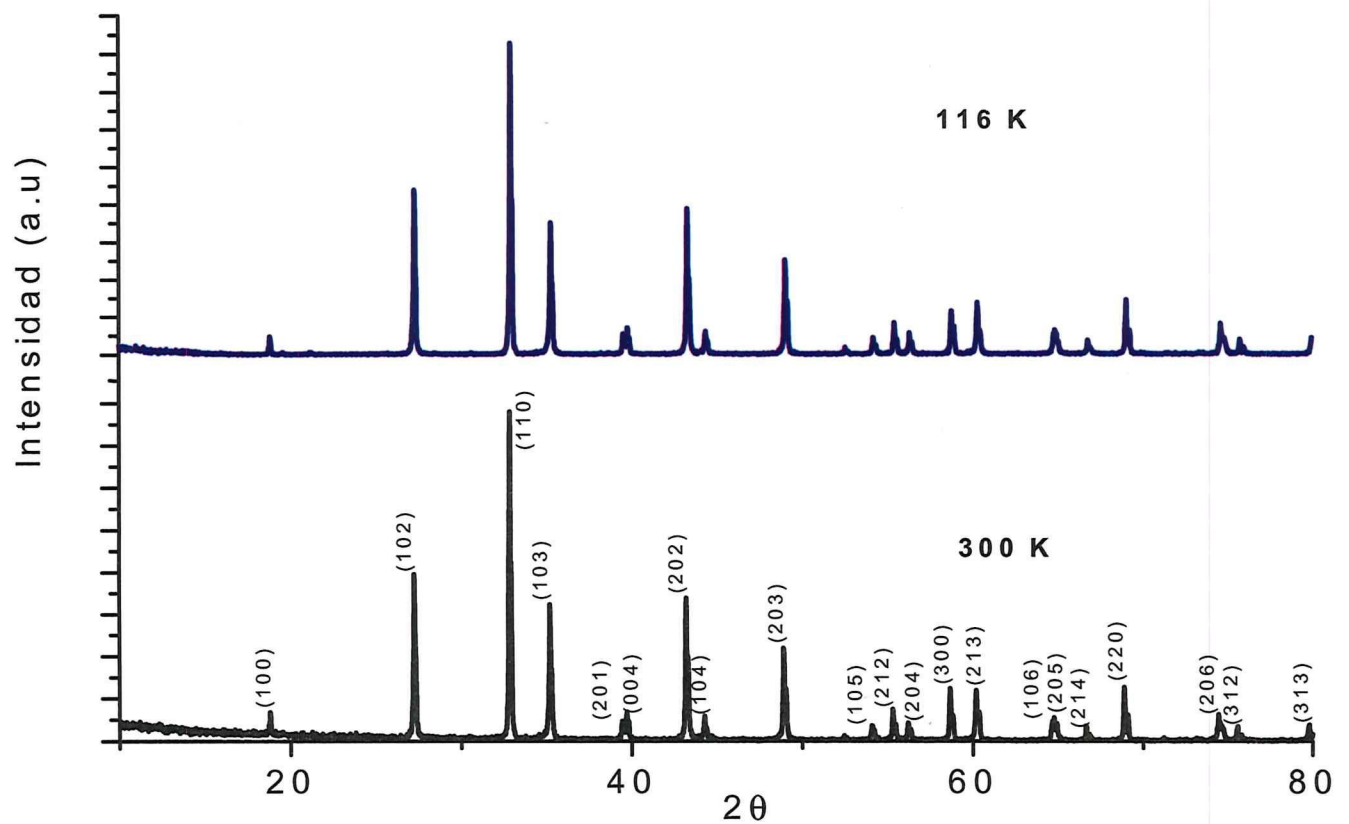
Claramente se puede observar que no hay cambio estructural en ellas, ya que las posiciones de todos los picos se mantienen constantes (hasta .01 %). Además, las intensidades relativas de los picos que caracterizan a cada uno de los materiales son aproximadamente los mismos.

4.2.3 Técnicas de medición de transporte electrónico.

Mediciones Resistencia vs Temperatura se realizan utilizando el refrigerador de helio de ciclo cerrado. La medición de temperatura se lleva a cabo con el termómetro calibrado del equipo (sensor de silicio). Además se utilizó un termopar para asegurarse de que la muestra alcanzaba el equilibrio térmico. Para la obtención de los datos de resistencia se utilizó un Megóhmetro con el que se pueden realizar mediciones de hasta 20,000,000 de $\text{M}\Omega$ con un voltaje aplicado de 1000 V (Toa Electronics). Debido a que las medidas se hacen en vacío, el equipo fue conectado a las muestras a través de un



Gráfica 4: Comparación de los difractogramas obtenidos para el compuesto de BaMnO_3 , a temperatura ambiente y a bajas temperaturas.



Grafica 5: Comparación de los difractogramas obtenidos para el compuesto de SrMnO_3 , a temperatura ambiente y a bajas temperaturas.

pasamuros aislante (terminal que se encuentra rodeado por una cerámica que es buen aislante eléctrico) adaptados a dos ventanas de la cámara del dedo frío. Figura 4.2.

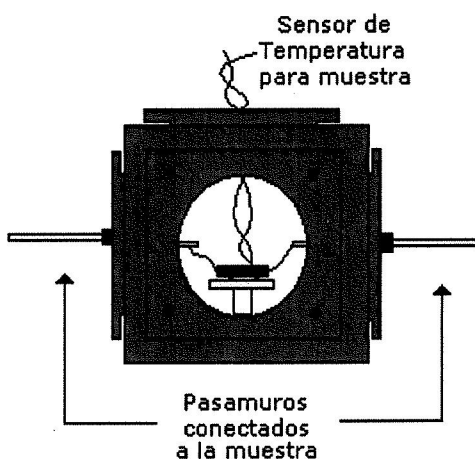
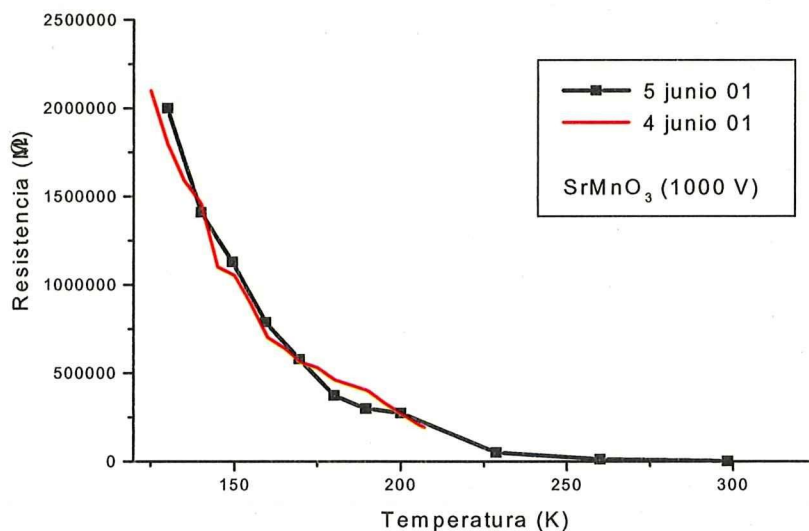


Figura 4.2 : Se muestra la forma en que se adaptaron los pasamuros en el dedo frío para ser conectados a la muestra.

Con las dimensiones de las barras y las mediciones de resistencia a temperatura ambiente se obtuvo una resistividad de $8,100 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ para el SrMnO_3 . Sin embargo, a bajas temperaturas, se obtuvieron diferentes valores de la resistencia que dependían fuertemente de la manera en que se hace el contacto térmico con el dedo frío. Las mediciones de R vs T para SrMnO_3 hasta unos 120 K se reproducían razonablemente dada una configuración de montaje de

muestra (ver gráfica 6). Nótese que el comportamiento de la resistencia es tipo aislante o semiconductor.

Los experimentos que involucran resistencias tan altas a bajas temperaturas son muy difíciles de realizar debido a los diversos factores que pueden influir en los datos obtenidos, desde la forma en la que se manipulan las muestras, el ambiente alrededor de ellas, hasta la instalación en los equipos, pueden producir fugas de corriente en las muestras.



Gráfica 6: Resultados obtenidos con las mediciones de resistencia vs Temperatura para enfriado con el compuesto de SrMnO_3 . Con línea continua, la muestra toca en dos puntos la base del dedo frío y con línea punteada, la muestra solo tenía un punto de contacto.

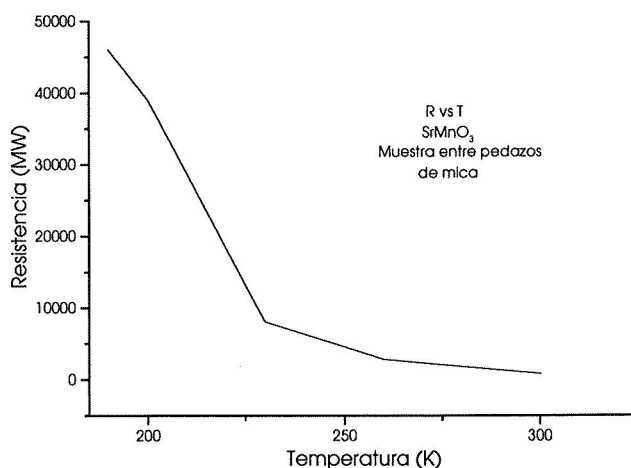
La más común es la fuga de corriente directamente por el material, a través de la superficie debido a impurezas en las muestras; también son comunes los efectos piezoeléctricos, los cuales se deben al desequilibrio de carga producido por un estrés mecánico y así como efectos triboeléctricos, esto produce varianza en la carga debido a efectos de fricción entre los materiales.

Para nuestro caso se utilizaron varios arreglos para instalar las muestras en el dedo frío; se inició con la colocación de una pasta llamada Cryocon, la cual tiene una alta resistencia eléctrica y es muy buen conductor térmico, esta pasta se colocó en dos puntos de la muestra. Durante el decremento de temperatura en las muestras, por debajo de los 140 K, la resistencia medida decayó, este efecto se presenta comúnmente cuando un arreglo presenta fuga de corriente. De hecho los datos en las gráficas sólo se muestran para enfriamiento, ya que al calentar también eran irreproducibles. Se llegó a la conclusión que al colocar la grasa en dos puntos se crearon resistencias en paralelo con la muestra.

En lugar de colocar la grasa en dos puntos de la muestra, se decidió colocarla en un solo punto, esto redujo un poco la resistencia a temperatura ambiente. El comportamiento volvió a ser inestable.

A continuación se colocó la muestra sobre un pedazo de cuarzo, pero esto no resultó ya que el cuarzo, además de ser un muy buen aislante eléctrico es también aislante térmico, debido a esto el tiempo de enfriamiento de la muestra fue demasiado largo, por lo que no es un material adecuado para esta medición.

Se procedió a instalar la muestra con unos pedazos de mica haciendo un tipo de emparedado: dedo frío- grasa conductora- mica- muestra-mica -grasa- termopar. Y a pesar de que el tiempo de enfriado de la muestra fue más corto se logró distinguir las secciones de material que se iban enfriando, es decir, teníamos un enfriado no homogéneo. Esto influía en las mediciones, presentándose en ellas variaciones muy grandes (Gráfica 7).



Gráfica 7: Mediciones de Resistencia vs Temperatura para el compuesto SrMnO_3 , en este caso la muestra se encontraba entre dos pedazos de mica adheridos al dedo frío con pasta conductora térmica.

Se probó otra grasa de vacío llamada apiezon N, ésta es especial para mediciones criogénicas, pero al iniciar el descenso de la temperatura, ésta comenzó a presentar aglutinamiento, el cual es un indicio de que la grasa no es apta para este tipo de mediciones; Probablemente por la presencia de fracturas en la grasa comienzan a aparecer las fugas de corrientes.

4.3 Elaboración de películas delgadas.

Se obtuvieron películas delgadas por el método de espurreo catódico auxiliado con radio frecuencia. Este consiste en la expulsión de átomos de la superficie de un material (blanco) mediante el bombardeo de iones, los cuales desprenden material que posteriormente se condensa sobre un sustrato para formar una película delgada (Chopra, 1985).

Se sabe que existen tensiones presentes en las películas depositadas sobre sustratos debido a las diferencias en los parámetros de red, por lo que es necesario seleccionar, para cada óxido de manganeso, un sustrato adecuado y con esto tener películas de buena calidad estructural, para ello se utilizaron sustratos de silicio (Si [100]), titanato de estroncio (SrTiO_3 [100]), zirconia estabilizada con ytria (ZSY) y óxido de magnesio (MgO).

Se elaboraron blancos de los materiales mediante la compactación del polvo en portamuestras de aluminio. Se obtuvieron películas delgadas de los materiales que se muestran en la tabla XII. A continuación se muestra el significado de cada una de las columnas en la tabla XII.

Nombre: Nombre con el que se clasificaron las películas delgadas.

Blanco: Compuesto que fue depositado.

Sustrato: Sustrato en el cual se depositaron los compuestos.

Dist B-S: Distancia entre blanco y sustrato.

Gas: Gas utilizado para el depósito.

Pres. B: Presión base.

Pres. I: Presión inicial.

Pres. T: Presión total.

P. Inc: Potencia incidente.

P. Ref: Potencia reflejada.

Tsust: Temperatura del sustrato.

Tiempo: Tiempo de depósito del material.

Espesor: Espesor de la película delgada.

Se midieron los espesores de las películas delgadas obtenidas con un perfilómetro Dektak3 ST.

Tabla XII: Parámetros de deposito de películas delgadas producidas.

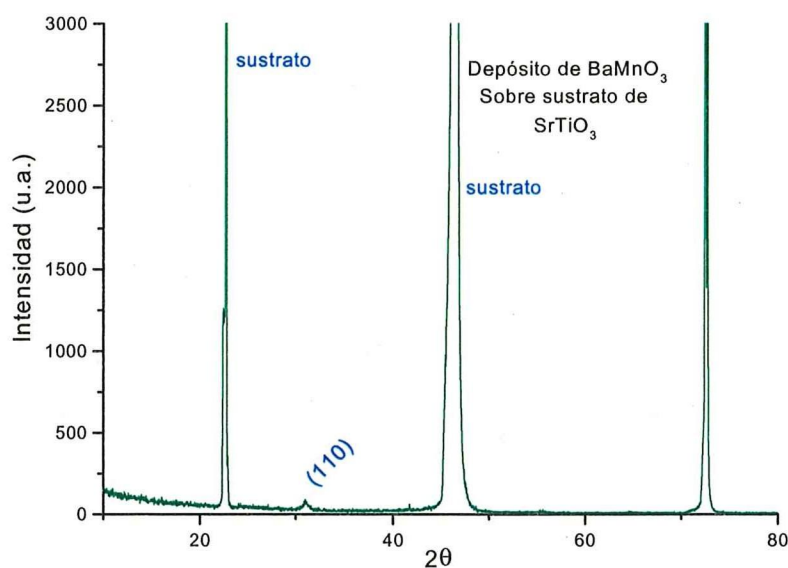
Nombre	Blanco	Sustrato	Dist. B-S Pulg	GAS	Pres. B Torr:	Pres. I Torr:	Pres T Torr:	P. Inc: watts	P. Ref: watts	Tsust °C:	Tiempo (min):	Espesor A:
SrSi1802-1	SrMnO ₃	Si (100)	1 3/4	O ₂	-----	4.5x10 ⁻³	1.1x10 ⁻²	20	9	600	40	*
SrV2102-1	SrMnO ₃	vidrio	1 3/4	O ₂	-----	-----	1.1x10 ⁻²	5	5	Amb	90	*
SrV2202-1	SrMnO ₃	vidrio	1 1/4	O ₂	-----	-----	1.1x10 ⁻²	5	5	Amb	90	*
SrV2302-1	SrMnO ₃	vidrio	1 1/4	O ₂	-----	1.6x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	5	5	Amb	90	*
SrV2504-1	SrMnO ₃	Vidrio	1 1/2	O ₂	2.5x10 ⁻⁵	1.3x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻²	50	9	Amb	180	*
SrSi2504-2	SrMnO ₃	Si(100)	1 ½	O ₂	2.5x10 ⁻⁵	1.3x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	50	9	Amb	180	500
SrV2604-1	SrMnO ₃	Vidrio	1 ½	O ₂	1.8x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	70	12	Amb	180	600
SrSi2604-2	SrMnO ₃	Si(100)	1 ½	O ₂	1.8x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	70	12	Amb	180	*
SrSi2604-4	SrMnO ₃	Si(100)	1 ½	O ₂	1.7x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	90	12	Amb	180	*
SrV2704-1	SrMnO ₃	Vidrio	1 ½	O ₂	1.6x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	110	15	Amb	180	800
SrSi2704-1	SrMnO ₃	Si(100)	1 ½	O ₂	1.6x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	110	15	Amb	180	750
SrSi2704-2	SrMnO ₃	Si(100)	1 ½	O ₂	1.3x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	110	4	200	180	750
SrV2804-1	SrMnO ₃	Vidrio	1 ½	O ₂	1.2x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	130	5	200	180	1000
SrSi2804-1	SrMnO ₃	Si(100)	1 ½	O ₂	1.2x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	130	5	200	180	900
SrV2804-2	SrMnO ₃	Vidrio	1 ½	O ₂	1.3x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	130	6	200	240	1650
SrSi2804-2	SrMnO ₃	Si(100)	1 ½	O ₂	1.3x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	130	6	200	240	1200

* no se midió

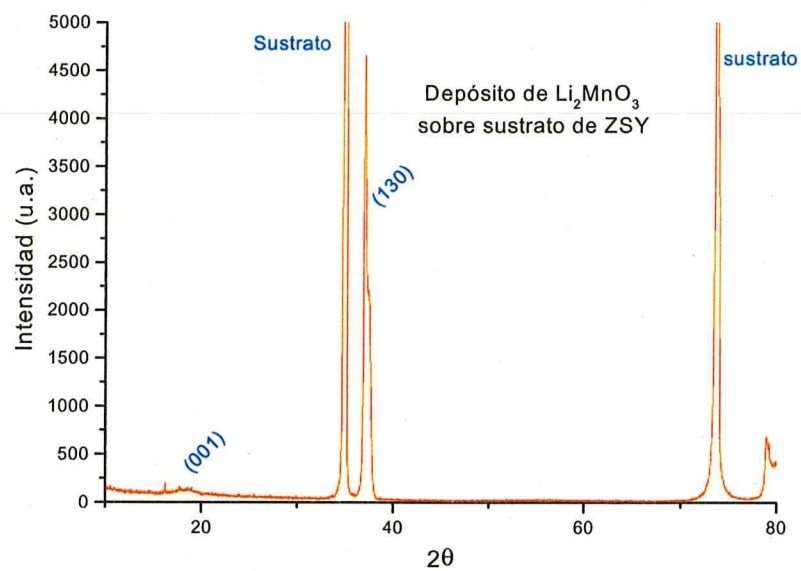
Se logró observar algunos picos correspondientes a ciertas orientaciones. Algunos difractogramas se muestran en las gráficas 8 y 9. A las que se consideraron como mejores películas se les midió el espesor y se analizaron con difracción de rayos X para determinar si había crecimiento de material sobre los sustratos.

La mayoría de las muestras eran prácticamente transparentes a simple vista. Otras tenían una coloración oscura.

Se realizaron pruebas de termocromismo a todas las películas obtenidas (sumergiéndolas en nitrógeno líquido) pero no se observó cambio alguno.



Gráfica 8: Se muestra el difractograma realizado a un depósito de óxido de manganeso-bario sobre sustrato de SrTiO₃. El pico indizado pertenece al depósito.



Gráfica 9: Difractograma del depósito de Li_2MnO_3 sobre ZSY. Los picos indizados pertenecen al depósito.

Capítulo 5: Conclusiones.

- * Se obtuvieron muestras de los materiales BaMnO_3 , SrMnO_3 y Li_2MnO_3 de una sola fase, determinándose en cada uno la temperatura de sinterizado y los tiempos de tratamiento adecuados.
- * Con el tratamiento térmico aplicado se obtuvieron muestras lo suficientemente duras con las que se realizaron muestras compactas, evitando las fracturas al manipularlas.
- * Se confirmó que las muestras no cambian de color debido a interacciones con el Nitrógeno líquido, esto fue observado al realizar el descenso de temperatura al vacío en el refrigerador de ciclo cerrado.
- * También se corroboró, por medio de los difractogramas a bajas temperaturas realizados a las muestras, que no existe cambio estructural en ellas al presentar el cambio de color.
- * No se lograron obtener mediciones de R vs T a bajas temperaturas para los materiales debido a que no se realizó un buen diseño de la cámara utilizada, así como la forma de colocar las muestras en ella de tal manera que las muestras tuvieran un excelente aislamiento eléctrico, ya que para las mediciones de altas

resistencias se debe tener mucho cuidado con el procedimiento para realizar la toma de datos.

- * De estos datos se determinó que a temperatura ambiente los materiales tienen una resistividad de $299.07 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$.
- * Se obtuvieron películas delgadas de los materiales, pero su espesor no fue el óptimo, debido a que eran muy delgadas para realizar análisis ópticos en ellas. No se observó el cambio de color en las películas delgadas obtenidas.
- * No se observa una disminución en la intensidad del cambio de color, preservándolo hasta los 20 K, discordando con las mediciones de fotoluminiscencia realizadas en otros trabajos en las que presentaba un máximo de intensidad del color a los 140 K, disminuyéndose hacia bajas temperaturas.

BIBLIOGRAFIA

Beiser, A. Conceptos de física moderna. 2da edición. McGraw Hill. 1988.

Chopra. Thin Film Phenomena. Krieger publishing company, 1985.

Halliday, Resnick & Kane. Física 2, cuarta edición. CECSA, 1988.

Hazen, Robert M., Perovskites. Sci. Am. 258, Junio, 74-81. (1988).

International tables for X-ray Crystallography, Volume II. 3rd Edition.

Jayaraman, E. Bucher, P. D. Dernier y L. D. Longinotti, *Phys. Rev. Lett.* 31, [11], 700, (1973).

K. A. Khan, M. S. Raman Khan, *Pramana* 38, [4], 389, (1992).

Kingery, Bowen, Uhlmann. Introduction to ceramics. Segunda edición. Wiley-Interscience Publications, 1976.

Kuroda, K., Ishizawa, N., Mizutani, N. & Kato, M. The crystal structure of α -SrMnO₃. JSSC 38, 297-299 (1981).

Manual general del sistema, RMC Cryosystems.

Massarotti, V. Stoichiometric of Li₂MnO₃ and LiMn₂O₄ coexisting phases: XRD and EPR characterization. JSSC 131, 94-100 (1997).

Masters, G, Ginder, M, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *J. of Chem. Phys.* 96, [6], 4768, (1992).

Morales J.L. Síntesis y estudio inicial de termocromismo a baja temperatura en perovskitas de manganeso. Tesis, Fac. de Química UNAM, 1994.

Nassau K. The physics and Chemistry of color. The fifteen causes of color. Wiley-Interscience Publications, 1983.

Nassau Kurt. Color for science, art and technology. Vol 1. Elsevier 1998.

National Geographic. Vol.9.No.4. October, 2001.

Negas T, & Roth R. The system SrMnO_{3-x} . JSSC 1,409-418 (1970).

Negas T, & Roth R. Phase equilibria and structural relations in the system BaMnO_{3-x} . JSSC 3,323-339 (1971).

Pichardo E. Termocromismo en manganatos de estroncio y bario. Tesis, Fac. de Ciencias, UNAM, 1998.

Salanek, W., R. Inganas, O., Nilsson, J. O, Osterholm, J. E., *Synt. Metals* 28, [1-2], 451, (1989).

Sandman, J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 189, 273, (1990).

Sato, K., Poojary, D.M., Clearfield, A., Kohno, M. & Inoue, Y. The surface structure of the proton-exchanged lithium manganese oxide spinels and their lithium-ion sieve properties. JSSC. 131,84-93 (1997).

Super Megohm meter. Toa electronics, Ltd.

Tu K. N., Rosenberg R.. *Analytical Techniques for thin films*. Cap 5. Academic Press. 1988.