

SÍNTESIS POR SOL-GEL DE PELÍCULAS DELGADAS EN EL SISTEMA  
 $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  DEPOSITADAS POR SPIN COATING

MARÍA ANGÉLICA MERA CÓRDOBA

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PASTO  
2012

SÍNTESIS POR SOL- GEL DE PELÍCULAS DELGADAS EN EL SISTEMA  
 $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  DEPOSITADAS POR SPIN COATING

MARÍA ANGÉLICA MERA CÓRDOBA

Trabajo de grado para optar el título de Químico

CARLOS CÓRDOBA BARAHONA  
MAGISTER EN QUÍMICA INORGÁNICA  
DIRECTOR

OSWALDO MORÁN CAMPAÑA  
DOCTOR EN FÍSICA  
CODIRECTOR

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PASTO  
2012

Las ideas y conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1° del Acuerdo N° 324 del 11 de octubre de 1966, emanado por el Honorable Consejo Superior de la Universidad de Nariño.

Nota de aceptación:

---

---

---

---

---

---

CARLOS CÓRDOBA BARAHONA

Director

XIMENA DELGADO JOJOA

Jurado

LUIS ALEJANDRO GALEANO

Jurado

San Juan de Pasto, octubre de 2012

A mi Padre Dios, quien me permitió ser ALGUIEN, gracias a la identificación en su Hijo, quién con su vida dio el mejor ejemplo al hombre, pues su dependencia completa en Dios hizo que su existencia tuviera sentido desde el momento en que nació.

A mis padres y a mi hermana, por su acompañamiento durante mi carrera, por sus consejos, paciencia, amor y ejemplo.

Angélica

## AGRADECIMIENTOS

A DIOS, porque ha cumplido todos los anhelos de mi corazón, demostrando una vez más que su voluntad es agradable y perfecta.

A la Universidad de Nariño por permitir la formación de profesionales con valores y excelencia académica.

A mis asesores el MSc. Carlos Córdoba Barahona y el Dr. Oswaldo Moran por su acompañamiento y amistad.

Al Centro de Investigación en Materiales CIMA por el apoyo económico brindado para realización del proyecto.

Al grupo de investigación en materiales cerámicos y vítreos de la Universidad Nacional Sede Medellín por su asesoría y colaboración en los análisis de las películas.

Al grupo de profesores del programa de Química y a mis compañeros de semestre.

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN .....	17
2. ESTADO DEL ARTE .....	19
3. MARCO TEÓRICO .....	23
3.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS PEROVSKITAS .....	23
3.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS .....	26
3.2.1 Reacción por Estado Sólido. ....	26
3.2.2 Síntesis por sol-gel.....	27
3.3 PELÍCULAS DELGADAS Y MÉTODOS DE DEPOSICIÓN .....	31
3.3.1 Películas delgadas. ....	31
3.3.2 Métodos de deposición de películas delgadas. ....	31
3.3.2.1 Métodos de alto vacío.....	31
3.3.2.1.1 Métodos de deposición química en fase de vapor (CVD): .....	31
3.3.2.1.2 Deposición a partir de la fase vapor (PLD) generado por un láser: .....	32
3.3.2.1.3 Depósito de bombardeo iónico (Sputtering): .....	32
3.3.2.2 Métodos químicos.....	32
3.3.2.2.1 Técnica de inmersión (Dip coating).....	32
3.3.2.2.2 Técnica por rotación (Spin coating).....	33
3.4 El sustrato en películas delgadas.....	35
3.5 Cálculo de los espesores en películas delgadas .....	35
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS .....	37
3.6.1 Difracción de rayos X (DRX).....	37

3.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	38
3.6.3 Dispersión Energética de Rayos X (EDX).....	38
4. METODOLOGÍA.....	40
4.1 SÍNTESIS DE LA PERVSKITA $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ POR EL MÉTODO SOL GEL .....	40
4.2 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR ROTACIÓN. ....	40
4.2.1 Limpieza de los sustratos .....	40
4.2.2 Depósito, secado y pirolisis de las películas delgadas de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ .....	41
4.2.3 Determinación de los espesores por el método de la envolvente. ....	42
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ .....	42
4.3.1 Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX) .....	42
4.3.2 Caracterización morfológica por SEM y determinación de la composición de LSMO EDX .....	42
5. RESULTADOS Y ANALISIS.....	43
5.1 SINTESIS DE LA PEROVSKITA LSMO POR EL MÉTODO DEL PRECURSOR POLIMÉRICO PECHINI.....	43
5.2 CARACTERÍSTICAS DEL SUSTRATO DE TITANATO DE ESTRONCIO EN LA PELÍCULA DELGADA DE LSMO .....	45
5.3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE LSMO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	47
5.4 PROPIEDADES MORFOLOGICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE LSMO .....	53
5.5 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR POR EL MÉTODO DE LA ENVOLVENTE... ..	55
6. CONCLUSIONES.....	59
7. RECOMENDACIONES.....	60
8. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN .....	61
9. BIBLIOGRAFÍA .....	62

## LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Estructura cristalográfica de la perovskita LSMO.....	23
Figura 2. Esquema de las configuraciones electrónicas y el doble intercambio. ....	25
Figura 3. Esquema del diagrama de fases del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ antiferromagnético cantedo (AFM cantedo), antiferromagnético aislante (AFMI), ferromagnético aislante (FMI), orden de carga (CO), antiferromagnético (FM).....	26
Figura 4. Proceso sol-gel para la elaboración de películas delgadas.....	28
Figura 5. Representación esquemática del proceso de depósito de películas delgadas mediante la técnica por rotación Spin Coating. ....	33
Figura 6. Película delgada sobre un sustrato de titanato de estroncio .....	35
Figura 7. Curva de transmitancia de una película delgada.....	36
Figura 8. Proceso de síntesis de películas delgadas de LSMO por el método Pechini. ...	41
Figura 9. Crecimiento de la película delgada de LSMO sobre sustrato de titanato de estroncio.....	47
Figura 10. Patrón de difracción de una monocapa de LSMO sobre sustrato de titanato de estroncio.....	48
Figura 11. Refinamiento Rietveld de un patrón de difracción de LSMO. ....	51
Figura 12. Difracción de rayos x de LSMO para a) 2 capas, b) 4 capas y c) 6 capas.....	52
Figura 13. a) Imagen de SEM de una monocapa de LSMO sobre titanato de estroncio b) Espectro EDX correspondiente a la muestra en a). ....	53
Figura 14. Espectro de transmisión óptica de los recubrimientos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sobre sustratos de titanato de estroncio .....	56

## LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Datos obtenidos en el programa POWDERX .....	48
Cuadro 2. Formas Cuadráticas de los índices de Miller .....	50
Cuadro 3. Ajuste de los porcentajes en peso de los elementos constituyentes del LSMO y determinación del número de moles .....	54
Cuadro 4. Número de iones en la celda de la perovskita LSMO .....	55
Cuadro 5. Espesor por el método de la envolvente para 2, 4 y 6 capas de LSMO sobre sustrato de titanato de estroncio.....	57

## LISTA DE ESQUEMAS

	pág.
Esquema 1. Formación de citrato metálico.....	30
Esquema 2. Formación de la resina de Pechini.....	30
Esquema 3. Protonación del ácido cítrico y adición de la molécula de etilenglicol .....	43
Esquema 4. Primera y segunda esterificación .....	44
Esquema 5. Tercera esterificación.....	44
Esquema 6. Obtención de la resina de Pechini.....	45

## LISTA DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

LSMO	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$
CIMA	Centro de Investigación en Materiales
DRX	Difracción de Rayos X
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
CVD	Técnicas de deposición química en fase de vapor
PLD	Deposición a partir de la fase vapor generado por un laser
EDX	Dispersión energética de rayos X
ICSD	Base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas
ICDD	Centro internacional de datos de difracción

## GLOSARIO

**ANTIFERROMAGNETISMO:** ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra, en la misma dirección pero en sentido inverso.

**CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION O CVD:** técnica que parte directamente de gases (a veces en forma líquida que pasan a estado de vapor) los cuales mediante reacción dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.

**DICVOL91:** programa de indexación (asignación de índices de Miller (hkl) a los máximos) de diagramas de rayos X en muestra policristalina basado en el método prueba-error. En él se incluye la búsqueda en los 7 sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, hexagonal, trigonal, rómbico, monoclinico y triclinico. Está basado en un algoritmo de sucesivas búsquedas dicotómicas, que realiza una exploración en el espacio de los posibles parámetros de celda, fraccionándolo en diferentes intervalos de volúmenes de celda.

**DIP-COATING:** técnica de deposición de películas delgadas tipo SOL-GEL por Inmersión de un sustrato.

**ESPESOR:** altura de la película que depende de la rugosidad, la porosidad, la temperatura, la adición del disolvente y el método de aplicación en la misma.

**ESTERIFICACION DE FISHER:** tipo especial de esterificación que consiste en la formación de un éster por reflujo de un ácido carboxílico y un alcohol, en presencia de un catalizador ácido.

**FERROMAGNETISMO:** fenómeno físico en el que se produce ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra, en la misma dirección y sentido.

**MECANISMO DE REACCIÓN:** ruta que siguen los reactivos hasta convertirse en productos.

**METODO DE LA ENVOLVENTE:** determinación del espesor de una película delgada a partir del espectro de transmitancia del compuesto en estudio y la longitud de onda del mismo.

**METODO PECHINI:** consiste en la formación de un quelato entre los cationes metálicos, contenidos en sales disueltas en una solución acuosa, con ácido carboxílico generalmente ácido cítrico.

**PELICULAS DELGADAS:** Recubrimientos con propiedades, estructuras morfológicas y funcionalidades bien definidas.

**PEROVSKITAS:** denominación que reciben algunas clases de cerámicas en las cuales su estructura básica es de tipo  $ABO_3$ , donde A y B son los cationes metálicos.

**PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION O PVD:** técnica que parte de un material sólido que se convierte en vapor, el material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada.

**POWDERX:** Programa para análisis cualitativo, cuantitativo y microestructural de polvos y películas delgadas por Rayos x

**PRECURSORES QUÍMICOS:** compuestos que se utilizan como material de partida y que se someten a las diversas reacciones para obtener el material deseado.

**REACCION DEL ESTADO SÓLIDO:** reacción entre óxidos metálicos a altas temperaturas. Técnica muy utilizada para la síntesis de materiales inorgánicos.

**RESINA:** sustancia sólida o de apariencia pastosa, altamente insoluble y densa.

**SOL:** suspensión coloidal de partículas sólidas en un medio líquido. Solución de varios reactivos que sufren reacciones de hidrólisis y de condensación. El peso molecular del tipo de óxido que se produce no deja de aumentar. A medida que crecen, estas especies suelen empezar a unirse unas a otras formando una red tridimensional.

**SOL-GEL:** técnica nueva que se utiliza para la síntesis de diversos materiales cerámicos, la cual se trabaja generalmente en un medio líquido.

**SPIN-COATING:** Técnica de deposición de películas delgadas tipo SOL-GEL por rotación de un sustrato.

**SUSTRATO:** especie química que sirve de soporte para la adhesión de materiales cerámicos. Estos deben tener iguales parámetros de red del compuesto en estudio.

## RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron películas delgadas de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LSMO), denominadas manganitas, pertenecientes a la familia de los óxidos de manganeso. Actualmente estos materiales son de gran interés por su potencial aplicación en la industria de grabación magnética, como son los dispositivos de almacenamiento masivos o espintrónica, donde dicho término hace referencia a todos los fenómenos relacionados con la influencia del spin electrónico sobre los fenómenos de transporte en sólidos.

Las películas delgadas se prepararon por el proceso sol gel, empleando para ello ácido cítrico y etilenglicol en una relación molar 4:1 y los nitratos de los metales en una relación 1M. Los soles se depositaron mediante la técnica por rotación (spin-coating), usando el equipo spin-coater propio del Centro de Investigación en Materiales de la Universidad de Nariño, a una velocidad de 3000 rpm en sustratos de titanato de estroncio previamente desengrasados. Cada capa se secó a  $80^\circ\text{C}$  por 3 horas y luego a  $350^\circ\text{C}$  por 5 minutos. Posteriormente se sometieron a calcinación a  $650^\circ\text{C}$  por 6 horas, temperatura a la cual se aseguró la formación de la perovskita.

La cristalinidad de las películas así como las fases presentes se estudiaron por difracción de rayos-X (DRX) encontrándose que las películas son de naturaleza policristalina y presentan estructura cúbica con celda  $a = 3.8653$ .

En cuanto a la microscopía electrónica de barrido SEM, se observa una superficie uniforme con buenas características morfológicas a  $50\mu\text{m}$ . Siguiendo la metodología reportada por Aubert se determinó la composición de la perovskita como  $\text{La}_{0,72}\text{Sr}_{0,32}\text{Mn}_{1,05}\text{O}_{3,2}$  a partir de los datos experimentales obtenidos por EDX.

Finalmente, se calculó por el método de la envoltura el espesor de la película para 2, 4 y 6 capas, obteniéndose espesores entre 250 y 325nm para la monocapa indicando que por la técnica spin coating y por el método de síntesis sol gel es posible obtener una película de tamaño nanométrico.

## ABSTRAC

In this work were synthesized and characterized thin films of  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LSMO) denominated Manganites, belonging to Manganese dioxide family. In these days, these materials are specially required due their high applicability in the magnetic storage and magnetic recording industry, such as mass storage devices or Spintronics, where this term refers to all phenomenons related with the influence of electronic spin over phenomenons of solids transportation.

Thin films were prepared through Sol-gel process, using citric acid and Ethylene glycol in a 4:1 molar ratio and nitrates of the metals in a 1 M. ratio. The Soles were deposited by spin-coating technique, using the spin-coater equipment owned by the Materials Research Center at the University of Nariño, at a speed of 3000 rpm on substrates of strontium titanate previously degreased. Each layer were dried at  $80^\circ\text{C}$  for 3 hours and then at  $350^\circ\text{C}$  for 5 minutes. Then, it is subjected to calcinations at  $650^\circ\text{C}$  for 6 hours, the temperature at which ensured the formation of the perovskite.

The crystallinity of the films and the phases present were studied by X-ray diffraction (XRD) found that the films are polycrystalline in nature and have a cubic structure with  $a = 3.8653$  cell.

As to the scanning electron microscope SEM, shows a smooth surface with good morphological characteristics to  $50\mu\text{m}$ . Following the methodology reported by Aubert determining the composition of the perovskite as  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , with the experimental data obtained from EDX.

Finally, it was calculated by the method of the envelope, the thickness of the film for 2, 4 and 6 layers, obtaining thicknesses between 250 and 325 nm for the monolayer, indicating that through the spin coating technique and the sol-gel synthesis method is possible to obtain a film of nanometer size.

## INTRODUCCIÓN

Los nuevos materiales, particularmente los óxidos de manganeso, son muy interesantes por su potencial aplicación en lo tecnológico, así como también desde el punto de la investigación básica. Entre las aplicaciones más importantes se encuentran las celdas combustibles, el procesamiento de datos y el almacenamiento de información. Diversas son las ventajas que se distinguen alrededor de éstos, como miniaturización, larga vida y bajos costos; por estas razones según Herra<sup>1</sup> estos óxidos se pueden considerar como nuevos materiales y despiertan gran interés en la comunidad científica internacional dado el alto número de publicaciones lo cual es una prueba fehaciente de lo que ocurre en este campo.

Entre esta variedad de compuestos está el  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LSMO), el que por sus características, se convierte en un buen candidato para potenciales usos tecnológicos como sensores de campo magnético, sensores de oxígeno y catalizadores en la oxidación de hidrocarburos ligeros.

Con respecto a los métodos de síntesis de los óxidos de manganeso en especial los utilizados para la perovskita LSMO, se destacan dos: el método cerámico y el método Pechini derivado del proceso sol-gel. El método cerámico, conocido también como reacción del estado sólido, involucra altas temperaturas, largos periodos de reacción y obtención de productos heterogéneos. El método Pechini, utilizado en esta investigación, permite la preparación de composiciones complejas con alta homogeneidad, elevada pureza, con control de la estequiometría y la posibilidad de obtener películas delgadas, fibras y polvos de tamaño nanométrico tal como lo expresa Montemayor<sup>2</sup> et al.

De acuerdo a lo reportado por Gracia<sup>3</sup>, durante los últimos años, la preparación de materiales en forma de multicapas con óxidos de manganeso ha sido objeto de un gran número de investigaciones debido a su enorme interés tecnológico, especialmente en campos como la microelectrónica, comunicaciones y

---

<sup>1</sup> HERRA, John. Estudio de transporte eléctrico y magnético de  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  dopada con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 10, 20y 30% en peso. Tesis Magister en Física. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Programa de Física y Química, 2008. p. 78.

<sup>2</sup> MONTEMAYOR, S et al. Uso de una resina polimérica en la formación de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz de sílice. En: Superficies y Vacío. Saltillo, Coahuila, México, 2004. Vol 17, p. 21-24.

<sup>3</sup> GRACIA, Francisco. Películas delgadas basadas en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MO}_x/\text{TiO}_2$  con aplicaciones fotoelectroquímicas y ópticas. Tesis Doctorado en Química. Sevilla: Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto CSIC Universidad de Sevilla. Programa de Doctorado en Química, 2005. 359p.Ibid., p. 111.

almacenamiento de datos, que implican el empleo de dispositivos en escalas de tamaño muy pequeñas, por debajo de la micra.

En la actualidad existen varias tecnologías de deposición de películas delgadas para la formación de nuevos materiales, entre las que se encuentran las de alto vacío, como la evaporación en vacío convencional, la evaporación reactiva, la evaporación por destello y el depósito de bombardeo iónico (Sputtering); sin embargo, muchas de estas técnicas requieren de equipos especializados costosos, elevado consumo de material y energía, aumentando, en consecuencia, los costos de producción. Según Medina<sup>4</sup> et al el método de deposición spin-coating ha sido ampliamente utilizado para el depósito de manganitas empleando un aparato simple llamado spin-coater, que a diferencia de los métodos anteriores, permite la deposición de capas mucho más delgadas y a bajos costos.

Con base en estos estudios, se sintetizaron por el método Pechini multicapas en el sistema  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  sobre sustratos de titanato de estroncio, utilizando como medio de deposición, la técnica de rotación spin coating. Los análisis de difracción de rayos X, así como los morfológicos por EDX mostraron la obtención de una película uniforme con espesores del tamaño nanométrico.

---

<sup>4</sup> MEDINA, L et al. Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. En: Investigación y Ciencia. México, 2009. vol. 45. p 45.

## 2. ESTADO DEL ARTE

Como lo reconoce Yañez<sup>5</sup>, la necesidad de crear nuevos materiales de alto rendimiento para usos avanzados ha conducido al diseño de nuevas alternativas en el proceso y fabricación de estos. Una de las áreas de mayor inquietud entre los investigadores Bednorz<sup>6</sup> et al, Ken-ichi<sup>7</sup> et al y Von Helholt<sup>8</sup> et al, es la generación de recubrimientos que le confieran al material un incremento en las propiedades ópticas y eléctricas lo que los hacen potencialmente útiles en variadas aplicaciones industriales, principalmente en el campo de los dispositivos ópticos y electrónicos, así como también en recubrimientos selectivos de control solar, pantallas electroluminiscentes, fotoconductores, celdas solares de estado sólido y fotoelectroquímicas. Entre estos compuestos se encuentra la perovskita, mineral que fue descubierto en los montes de Urais de Rusia por Gustav Rose en el año 1839, y su nombre se da en homenaje al mineralogista Ruso L.A Perovski<sup>9</sup>.

La perovskita es el nombre de un grupo más general de los cristales que toman la misma estructura. La fórmula química básica es  $ABO_3$ , donde A o B son los cationes de diferentes tamaños. La estructura ideal es la cúbica simple, pero según Acosta<sup>10</sup> et al, dependiendo de los elementos A o B, la estructura puede sufrir distorsiones. Dentro de estos minerales, se encuentran las denominadas manganitas cuya fórmula química es  $A_{1-x}B_xMnO_3$  materiales que como lo menciona Srivastava<sup>11</sup> et al, fueron descubiertos por Jonner y Van Santen en 1950.

Para la preparación de este tipo de compuestos generalmente se emplea el proceso sol-gel, utilizado ya por algunos investigadores desde la segunda mitad del siglo XIX y reconocido como un método de alto potencial en síntesis inorgánica a partir de los trabajos de Rustom Roy<sup>12</sup> en la década de los años 60. Este método

---

<sup>5</sup> YAÑEZ, Cynthia. Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema  $ZrO_2:8\%Y_2O_3$  mediante la técnica sol-gel. Tesis Maestría en Tecnología Avanzada. Altamira: Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Altamira del IPN. Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, 2008. p.81.

<sup>6</sup> BEDNORZ, J et al. Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. En: Physik B Condensed. Zurich.1986, vol. 64, p. 189.

<sup>7</sup> KEN-ICHI, Ch et al. Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure. En: Applied Physics Letters. Japan. 1993, vol. 63, p. 1.990.

<sup>8</sup> VON HELMOLT, R et al. Giant negative magnetoresistance in perovskite like  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$  ferromagnetic films. En: Physical Review Letters. Germany. 1993, vol. 71, p. 2.331.

<sup>9</sup> BISWAS, P et al. Optical and electrochromic properties of sol-gel  $WO_3$  films on conducting glass En: Materials Letters.2003, vol.57, p. 4.429

<sup>10</sup> ACOSTA, M et al. Optical properties of tungsten oxide thin films by non-reactive sputtering. En: Thin Solid Films.2009, vol.517, p. 5.442.

<sup>11</sup> SRIVASTAVA, A et al. Sol-gel derived tungsten oxide films with pseudocubic triclinic nanorods and nanoparticles. En: Thin Solid Films. 2006, vol. 515, p. 1.419.

<sup>12</sup> ROY, R et al. Compositional and Stability Relationships Among the Lithium Alumino silicates: Eucryptite, Spodumene and Petalite. En: J. Am.Ceram. Pennsylvania. 1950, vol. 33, p. 152.

se ubica, en los últimos años, como metodología alternativa a la tradicional cerámica en aquellos campos en los que es necesario una gran homogeneidad, pureza o la posibilidad de pérdida de algún componente volátil por la necesidad de acceder a altas temperaturas para alcanzar un grado de conversión adecuado.

En 1967, Maggio Pechini<sup>13</sup> continuó las investigaciones en sol-gel patentando el método Pechini, que es una modificación del procedimiento tradicional, en donde supone como punto de partida una mezcla de disoluciones acuosas de un ion metálico y un ácido carboxílico (ácido cítrico, ácido tartárico o ácido láctico) con la posterior adición de un polihidroxiálcohol (etilénglicol, propilénglicol o glicerina) para formar una red polimérica, homogénea y soluble, que al juntarse con otro sistema de la misma naturaleza facilita un buen contacto (casi a nivel molecular) de iones precursores de fases sólidas.

Sin embargo, el estudio de las manganitas de LSMO por el método sol-gel es relativamente nuevo. En 1996, F. Darnay<sup>14</sup> determinó el diagrama de fases en polvos de la composición  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  sintetizada por el método Pechini a partir de los nitratos de cada metal y utilizando ácido cítrico y glicerina como complejantes.

En cuanto a las películas delgadas de LSMO sintetizadas por este método, se reportan varias investigaciones enfocadas al estudio eléctrico y magnético de este compuesto.

Fue así como en 1996, Krishnan<sup>15</sup> inicia el estudio de esta perovskita dirigido a la elaboración de películas delgadas por sol-gel, a través de la técnica sputtering, utilizando la composición  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  y los sustratos  $\text{LaAlO}_3$  y Si con orientación (100). Con estas películas se estudió magnetorresistencia colosal y se determinaron espesores en el orden de 300nm.

Posteriormente, Wang<sup>16</sup> en el año 2000, elaboró multicapas de LSMO con la técnica CVD (fase de vapor) y conduce sus estudios a la obtención de curvas termogravimétricas. Seguidamente, Varios autores<sup>17,18,19,20</sup> retoman el estudio de

---

<sup>13</sup> Pechini M. P. US Patent 3,3306,97. 1967. tomada de:

[www.google.com/patents/about?id=D3sfAAAEBAJ&dq=3,330,697](http://www.google.com/patents/about?id=D3sfAAAEBAJ&dq=3,330,697) (reference date: 12.12.2011).

<sup>14</sup> DARNAY, F et al. Cation size temperature phase diagram of the manganites  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ . *En: J. Appl. Phys.* 1996, vol.81, p.1372.

<sup>15</sup> KRISHNAN, K et al. Synthesis, Tailored Microstructures and "Colossal" Magnetoresistance in Oxide Thin Films. *En: LBNL. Berkeley.* 1996, vol. 83, p. 7073.

<sup>16</sup> WANG, H et al. Aerosol and plasma assisted chemical vapor deposition process for multicomponent oxide  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  thin films. *En: Thin Solid Films. Republica de China.* 2000, vol. 368, p. 277.

<sup>17</sup> MAHMOUD, A, et al. Tunable (La, Sr) $\text{MnO}_3$  (LSMO) ferromagnetic thin films for radio frequency applications. *En: Microwavw and Wireless Components Letters. Japon.* 2009, vol. 19, p. 36.

<sup>18</sup> PRADHAN, A et al. Synthesis and magnetic characterizations of manganite-based composite nanoparticles for biomedical applications. *En: JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. Virginia.* 2008, vol.103, p.3.

<sup>19</sup> SHIM, I et al. Low-Field Tunnel-Type Magnetoresistance Properties of Polycrystalline and Epitaxial  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  Thin Films. *En: Journal of the Korean Physical Society. Korea.* 2000, vol. 37, p. 425.

<sup>20</sup> URUSHIBARA, Y et al. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . *En: Physical Review B. Korea.* 1995. Vol. 51, p.14103.

magnetorresistencia en multicapas de  $\text{LaSrMnO}_3$  utilizando el método de deposición de ablación laser en sustratos con orientación (100). En el mismo año, Bisbal et al, sintetizaron polvos de LSMO por el método Pechini para  $x=0$ ,  $x=0,1$ ,  $x=0,2$  y  $x=0,3$ . La difracción de rayos X de las composiciones preparadas muestran que la sustitución progresiva de lantano por estroncio no modifica los patrones, y se evidencia la presencia de materiales monofásicos en todo el intervalo de la composición al comparar los difractogramas con la base de datos.

En el año 2008, Xin Li-qiang<sup>21</sup> realizó estudios de resistividad en películas delgadas de LSMO sintetizadas por sol-gel a partir de nitrato de lantano y los acetatos de estroncio y manganeso en una relación 1:2:2. Como sustrato empleó Si (100) y como solventes etanol y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En esta investigación utilizaron como método de deposición el spin coating a una velocidad de 3000rpm por 30s. Sin embargo, el SEM de la película muestra que no es densa y uniforme quizá por el método de síntesis aplicado.

Por otro lado, De la Sierra<sup>22</sup> en su tesis de maestría introduce el método de deposición Ink Jet Printing para la síntesis de capas finas de LSMO por sol gel en sustratos de  $\text{LaAlO}_3$ . No obstante, este método tiene la desventaja de ser altamente costoso.

El grupo de investigación en materiales cerámicos y vítreos de la Universidad de Nariño, destacado nacionalmente en la preparación de nanocompuestos por el método sol-gel, ha incursionado en la elaboración de multicapas con aplicaciones electrónicas utilizando la técnica de deposición spin coating. En sus estudios se resalta el trabajo reportado por Martínez<sup>23</sup> et al, referente a la construcción y calibración de un equipo para la deposición de nanopelículas por el método de rotación, utilizando para ello películas delgadas de  $\text{FeO-SiO}_2$  en sustratos sódico cálcicos. Posteriormente, Paredes<sup>24</sup> et al, sintetizaron multicapas de composites en el sistema  $[(\text{Bi-2223})_{0,95}(\text{LSMO})_{0,05}]$  por el método del precursor polimérico, con las cuales se determinó magnetorresistencia positiva y negativa.

---

<sup>21</sup>LI-QIANG, X et al. Epitaxial growth of  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  thin film and its electrical performance. En: SPIE.Jinan.2009, vol. 7375, p. 1-6.

<sup>22</sup>DE LA SIERRA, María. Obtención de capas finas y/o dibujos de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  sobre sustrato de  $\text{LaAlO}_3$  mediante la deposición de disoluciones metalorgánicas precursoras (MOCSD) utilizando la técnica de Ink Jet Printing. Proyecto de Grado Ingeniería de Materiales. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona. Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona. Ingeniería de Materiales, 2010, p.30.

<sup>23</sup>MARTINEZ, D et al. Construcción y Calibración de un Equipo para la Deposición de Nanopelículas Sol-Gel por el Método de Rotación o Spin-Coating. En: Revista Colombiana de Física. Pasto, 2010, vol. 42, p. 209.

<sup>24</sup>PAREDES, O et al. Crossover from negative to positive magnetoresistance in superconductor/ferromagnet composite thick films. En:Physica C. Pasto, 2010, vol.470, p.1911.

Recientemente, J.Mera<sup>25,26,27,28,29,30</sup> et al, han publicado artículos referentes a propiedades físicas y químicas de películas delgadas obtenidas por sol gel, y elaboradas en el equipo spin coater, en los cuales se hace énfasis en las propiedades magnéticas y en los procedimientos químicos de obtención.

Finalmente, en abril de este año, J. Mera<sup>31</sup> et al, en su investigación, sintetizan nanocristales de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  por el método del precursor polimérico. El análisis estructural por DRX de dichas muestras, es refinado por el procedimiento Rietveld usando el programa MAUD. Adicionalmente a esto, se construyen curvas de magnetorresistencia colosal.

---

<sup>25</sup> MERA, J et al. Applicability of the polymeric precursor method to the synthesis of nanometric single- and multi-layers of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  ( $x=0-0,3$ ). En: J Mater Sci. Pasto, 2010, vol. 45, p. 5.398.

<sup>26</sup> MERA, J et al. Epitaxial  $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$  thin film sblated from targets synthesized by wet chemistry method. En: Physica B. Pasto, 2010, vol. 405, p. 3.463.

<sup>27</sup> MERA, J et al. Preparación De Semiconductores Tipo ZnO Y ZnO/Mn Por Sol Gel, Y Análisis Del Efecto Dopante. En: Revista Colombiana de Física. Pasto, 2011, vol.43, p. 807.

<sup>28</sup> MERA, J et al. Absence Of Ferromagnetism In Mn Substituted Polycrystalline ZnO Multilayers Synthesized By Polymeric Precursor Method. En: Revista Colombiana de Física. Pasto, 2011, vol.43, p. 823.

<sup>29</sup> MERA, J et al. Distinct magnetic response of nanograined  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  ( $x=0, 0.02, 0.1$ ) powders and thin films: focus on the effect of the working atmosphere. En: Vacuum. Pasto, 2012, vol. 86, p.1.605.

<sup>30</sup> MERA, J et al. Combination of Chemical and Physical Methods to Produce High-Quality Epitaxial  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  Thin Films. En: J Supercond Nov Magn. Pasto, 2012, DOI: 10.1007/s10948-012-1571-8.

<sup>31</sup> MERA, J et al.  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  Nanoparticles Synthesized via the (Pechini) Polymeric Precursor Method. En: J Supercond Nov Magn. Pasto, 2012 DOI 10.1007/s10948-012-1570-9

### 3. MARCO TEÓRICO

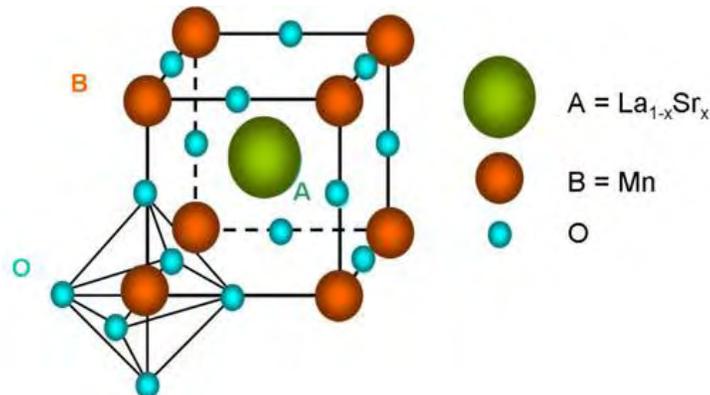
Las manganitas de lantano y estroncio,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  pertenecen a la familia de las perovskitas, las cuales se describen a continuación.

#### 3.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS PEROVSKITAS

Las perovskitas son óxidos mixtos con estequiometría  $\text{ABO}_3$ . Una de las características distintivas de las perovskitas respecto de otras familias de óxidos es la gran variedad de sustituciones que puede aceptar su estructura cristalográfica. El Ba, el K y los lantánidos son ejemplos de los aproximadamente 25 elementos que pueden ocupar la posición A; por otra parte, se conocen casi 50 elementos diferentes (más de la mitad de los elementos estables de la tabla periódica) capaces de ocupar el sitio B<sup>32</sup>.

En la figura 1 se muestra la estructura cúbica ideal de un óxido con estructura de perovskita.

Figura 1. Estructura cristalográfica de la perovskita LSMO.



**Fuente:** DE LA SIERRA, María. Obtención de capas finas y/o dibujos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  sobre sustrato de  $\text{LaAlO}_3$  mediante la deposición de disoluciones metal orgánicas precursoras (MOCSD) utilizando la técnica de Ink Jet Printing. Proyecto de Grado Ingeniería de Materiales. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona. Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona. Ingeniería de Materiales, 2010. p.10

<sup>32</sup> DE LA SIERRA, María. Obtención de capas finas y/o dibujos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  sobre sustrato de  $\text{LaAlO}_3$  mediante la deposición de disoluciones metal orgánicas precursoras (MOCSD) utilizando la técnica de Ink Jet Printing. Proyecto de Grado Ingeniería de Materiales. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona. Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona. Ingeniería de Materiales, 2010. p.2

En esa representación, el catión A ocupa la posición central del cubo, los cationes B los vértices y los oxígenos las posiciones medias de las aristas.

Respecto al oxígeno, el catión A presenta coordinación dodecaédrica, mientras que el catión B presenta coordinación octaédrica. En esa estructura los cationes B se encuentran rodeados de seis aniones oxígeno, formando octaedros regulares  $\text{BO}_6$ , de tal forma que el ángulo de enlace B-O-B es de  $180^\circ$ ; sin embargo, aunque suelen presentar esa estructura cúbica a altas temperaturas, los compuestos  $\text{ABO}_3$  sufren transiciones estructurales que reducen su simetría por debajo de una cierta temperatura crítica. En general, en las perovskitas  $\text{ABO}_3$  aparecen tres distorsiones fundamentales:

- Desplazamientos de los cationes de su posición de equilibrio.
- Distorsión de los octaedros  $\text{BO}_6$ .
- Giro cooperativo de los octaedros  $\text{BO}_6$  debido a un tamaño demasiado pequeño del catión A.

Esta última distorsión, debida al giro de los octaedros, es la de mayor importancia a la hora de determinar el grupo espacial de simetría al que pertenece la perovskita. Cuando uno de los octaedros de la perovskita gira, causa el giro de los octaedros vecinos. Todas las combinaciones de giros posibles dan lugar a una gran cantidad de grupos espaciales. Un requisito indispensable para que se pueda formar la estructura de perovskita es que el catión B pueda soportar una coordinación octaédrica y el catión A una coordinación dodecaédrica.

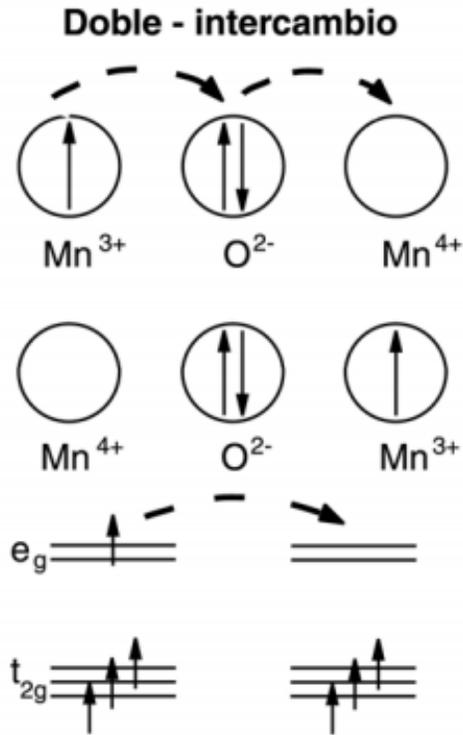
De acuerdo a lo reportado por Leyva<sup>33</sup> desde hace más de medio siglo se conoce la correlación entre ferromagnetismo y conductividad eléctrica en las manganitas, en las que están presentes Mn (III) y Mn (IV), la explicación cualitativa de este fenómeno fue dada por Zener y es llamado doble intercambio.

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

---

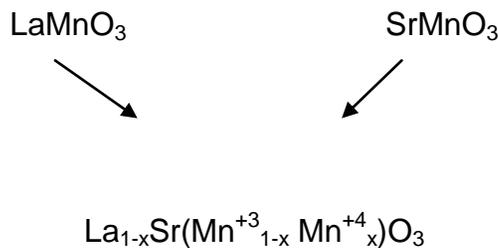
<sup>33</sup> LEYVA, Ana. Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición. Tesis Doctorado en ciencias y tecnología, mención Física. San Martín, Provincia de Buenos Aires: Universidad de San Martín. Instituto de tecnología. Programa de Doctorado en Física, 2007. p.17.

Figura 2. Esquema de las configuraciones electrónicas y el doble intercambio.



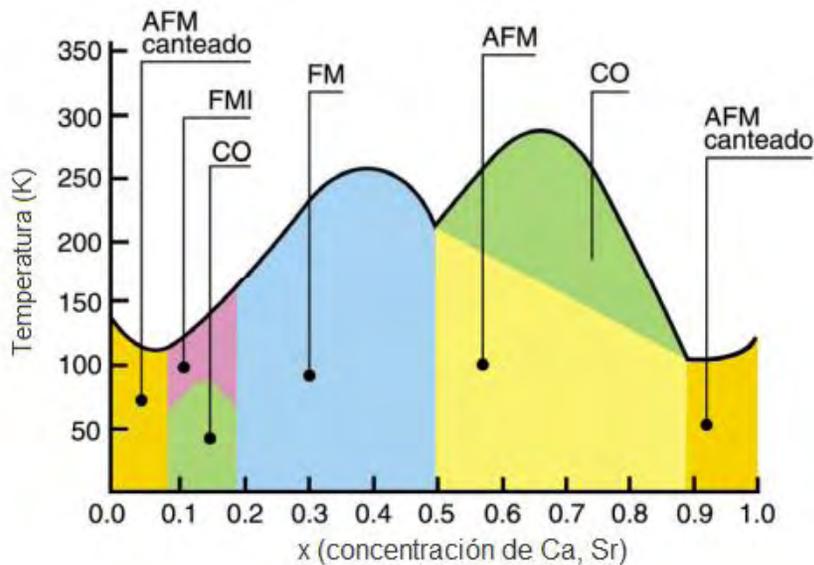
Fuente: LEYVA, Ana. Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición. Tesis Doctorado en ciencias y tecnología, mención Física. San Martín, Provincia de Buenos Aires: Universidad de San Martín. Instituto de tecnología. Programa de Doctorado en Física, 2007. p.18

Dado que el proceso de doble intercambio requiere de la coexistencia de los dos estados de oxidación del Mn, no todas las perovskitas van a ser conductoras a través de este mecanismo, por ejemplo, el compuesto  $\text{LaMnO}_3$  será aislante lo mismo que el  $\text{SrMnO}_3$ . Sin embargo, si existe una sustitución parcial de la tierra rara por el metal alcalinotérreo, como el presentado en el siguiente esquema, aparecerán necesariamente los dos estados de oxidación del Mn.



La consecuencia de esta solución sólida es la aparición de un diagrama de fases muy rico en función de la temperatura y del porcentaje de sustitución, en el que aparecen fases ferromagnéticas metálicas (FM, zona celeste del diagrama), fases antiferromagnéticas (AFM, zona amarilla), antiferromagnética con spin cantedo (AFM cantedo, zonas ocre), con orden de carga (CO, zonas verde), ferromagnéticas aislantes (FMI, zona lila). Ver figura 3.

Figura 3. Esquema del diagrama de fases del sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  antiferromagnético cantedo (AFM cantedo), antiferromagnético aislante (AFMI), ferromagnético aislante (FMI), orden de carga (CO), antiferromagnético (FM)



Fuente: LEYVA, Ana. Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición. Tesis Doctorado en ciencias y tecnología, mención Física. San Martín, Provincia de Buenos Aires: Universidad de San Martín. Instituto de tecnología. Programa de Doctorado en Física, 2007. p.18

### 3.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS

En la síntesis de películas delgadas, los métodos más empleados son la reacción por estado sólido y el proceso sol- gel.

#### 3.2.1 Reacción por Estado Sólido.

Se denomina también mezcla de óxidos o método cerámico. Consiste en un proceso donde óxidos, carbonatos y otras sales del metal de interés en forma de polvo son mecánicamente mezclados con ayuda de un molino, que puede ser de bolas, triturador o vibratorio, para promover la reducción del tamaño de las

partículas, aumentar sus áreas superficiales e intensificar la mezcla. Posteriormente, la mezcla se somete a una calcinación a elevadas temperaturas para permitir la interdifusión de los cationes. En este proceso no es posible obtener una mezcla homogénea, siendo constituida de partículas gruesas con intervalo de tamaño de 1 a 50  $\mu\text{m}$ . Al final del proceso se obtiene un producto de bajo grado de homogeneidad en escala molecular y atómica, distribución de tamaño de partículas, con tamaño y forma de partículas no uniformes, cantidades considerables de aglomerados, carácter multifásico, bajo grado de sinterización, pérdida de estequiometría en virtud de la volatilización de los reactivos a altas temperaturas, acarreando una falta de reproducibilidad del método<sup>34</sup>. Como consecuencia, se tiene el comprometimiento de la microestructura del producto final, el que ira a afectar de forma intensa las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales obtenidos. Mediante la técnica de deposición de alto vacío (sputtering) se pueden obtener capas cerámicas a partir de materiales sintetizados por reacción en estado sólido; sin embargo, se obtienen capas gruesas y policristalinas, no muy llamativas por sus espesores.

### 3.2.2 Síntesis por sol-gel.

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de síntesis. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel).

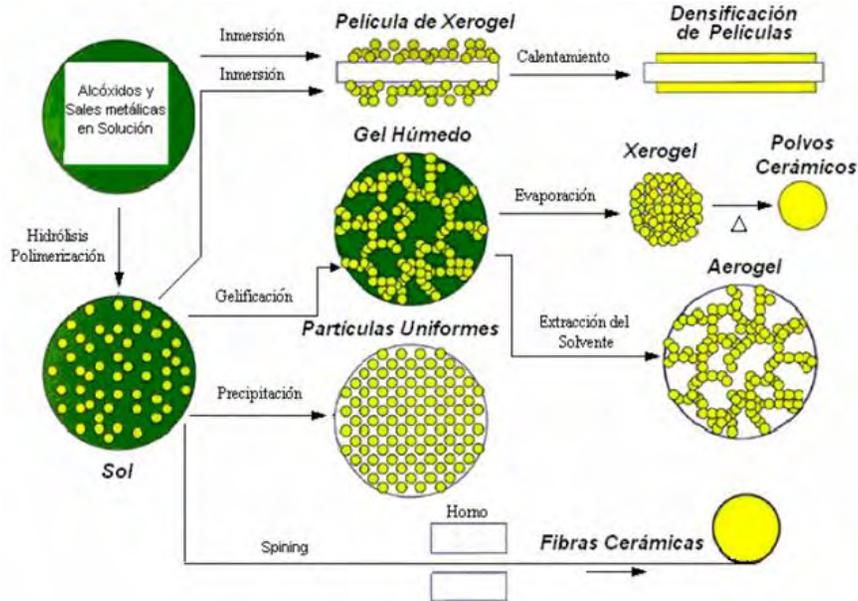
Posteriormente viene la etapa de envejecimiento donde el solvente se extrae del gel dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo. Al finalizar la etapa de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable; esto conlleva a someter el material a un tratamiento térmico, al final del cual como lo expresa Pierre<sup>35</sup> se obtiene el material en forma de monolito o de película delgada. El proceso sol-gel se representa en la figura 4.

---

<sup>34</sup> CASALI, G. P. Pigmentos de  $\text{TiO}_2$  dopado com os metais de transição cromo e manganês. Tesis Maestría en Química. São Carlos: Universidad Federal de São Carlos. Facultad de Química. Programa de Química, 2001. p.65.

<sup>35</sup> PIERRE, Alain. Introduction to sol-gel processing (The International Series in sol-gel processing: technology & applications).1 ed. Londón: Kluwer Academic Publishers.1998. p. 112.

Figura 4. Proceso sol-gel para la elaboración de películas delgadas.



Fuente: ROBERT J.P, et al. *Ceramics and Nanostructures from Molecular Precursors* Angew. En: Chem Int. California. 2000, vol. 39, p. 1376

Dentro de las diversas ventajas de la técnica sol-gel se destacan:

- Homogeneidad química de los diversos componentes en escala molecular.
- Control directo y preciso de la estequiometría de sistemas complejos en temperaturas relativamente bajas.
- Polvos cerámicos con partículas muy finas.
- Simplicidad de procesamiento.

Según investigaciones reportadas de Mosquera<sup>36</sup> et al y Thompson<sup>37</sup> et al, el proceso sol-gel se subdivide en tres tipos:

- Sol-gel coloidal.
- Gel polimérico inorgánico derivado de compuestos organometálicos.
- Rutas de gel involucrando la formación de polímeros orgánicos.

En la primera, la llamada ruta de sol-gel coloidal, se involucra la dispersión de partículas coloidales con diámetros del orden de 1-100nm en un medio líquido para formar un “sol” y este fluido “sol” es convertido en un “gel”. La gelatinización,

<sup>36</sup> MOSQUERA, A et al. Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de SnO<sub>2</sub> utilizando el método pechini: estudio de la conformación de la resina. En: Cerámica y Vidrio. Popayán. 2008, vol. 47, No. 5, p. 27.

<sup>37</sup> THOMPSON, M et al. Synthesis and microstructure of gel derived varistor precursor powders. En: Ceramics International. California. 1989, vol. 15, p. 283.

en este caso, controla las interacciones electrostáticas entre las partículas coloidales en el sol. En esta tecnología las interacciones interpartículas son interacciones físicas.

El segundo método, gel polimérico inorgánico, se basa en la disolución de compuestos organometálicos en un solvente apropiado, precediéndose una serie de reacciones químicas de hidrólisis, condensación y polimerización para producir un gel con una red inorgánica continua. Los geles poliméricos inorgánicos son obtenidos, básicamente, de dos formas: de alcóxidos metálicos estabilizados en un medio orgánico libre de agua, o de quelatos metálicos estabilizados incluso en soluciones acuosas.

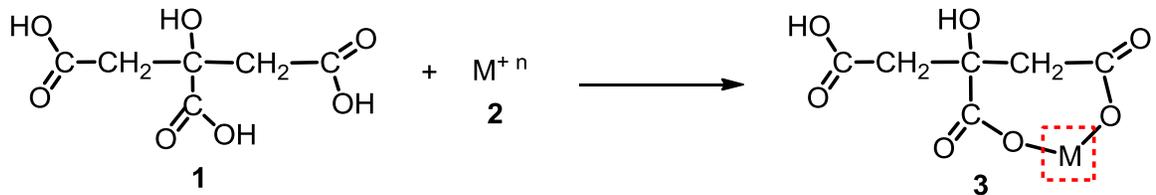
El tercer método, gel polimérico orgánico, es basado en la formación de una red polimérica orgánica, que involucra la preparación de una solución viscosa que es convertida en un gel termoplástico debido a la concentración de esa solución. El objetivo es reducir la movilidad de los cationes distribuyéndolos homogéneamente en la cadena polimérica; entre estos se encuentra el método de los precursores poliméricos que será el utilizado en este proyecto, para la síntesis de las películas delgadas de LSMO por la facilidad de adquisición de los productos de partida.

Este método fue muy utilizado en la década de los 60 y está basado en la formación de un polímero en el cual están incorporados los cationes metálicos distribuidos homogéneamente en la cadena polimérica. Tal método consiste en la formación de un quelato entre el ácido cítrico y el catión metálico. Con la adición de etilenglicol ocurre una reacción de esterificación por la reacción entre un ácido carboxílico y un polialcohol formando un poliéster. En este proceso el ácido cítrico es el agente quelante y el etilenglicol el agente polimerizante<sup>38</sup>. La química básica del proceso es la reacción de deshidratación de un ácido carboxílico y un alcohol como se muestra en los esquemas siguientes:

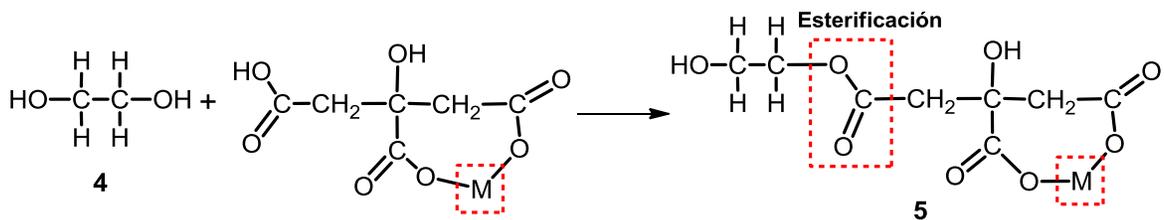
---

<sup>38</sup>MOSQUERA, Op. Cit., p. 279.

Esquema 1. Formación de citrato metálico.



Esquema 2. Obtención de la resina de Pechini.



En la práctica no se ha determinado si la formación del citrato metálico (3), y la obtención de la resina (5), ocurren simultáneamente o en secuencia. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua se destile dando como resultado el polímero. Aparentemente, la presencia del grupo hidróxido  $\alpha$ , del ácido carboxílico en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa<sup>39</sup>. Si esta reacción no ocurre de manera completa se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema.

El método sol-gel por precursores poliméricos ha sido utilizado con éxito en la obtención de polvos de diversos óxidos policatiónicos y también en la obtención de películas finas. Estas rutas de síntesis son basadas en soluciones acuosas y se han mostrado como una alternativa promisorio por no ser agresivas al ambiente y consumir menos energía en comparación a las técnicas convencionales como la reacción del estado sólido.

<sup>39</sup> THOMPSON, Op. Cit., p. 284.

### 3.3 PELÍCULAS DELGADAS Y MÉTODOS DE DEPOSICIÓN

#### 3.3.1 Películas delgadas.

Las películas delgadas son una clase de nanomateriales en los cuales dos de sus dimensiones caen dentro de la escala nanométrica ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ). Para ser consideradas dentro de esta categoría, deben presentar un espesor en el rango de 1 a  $400\text{nm}$ <sup>40</sup>. Estos materiales han sido utilizados en la fabricación de numerosos dispositivos con diversas funciones (celdas solares, transistores, fotocatalizadores). El óptimo funcionamiento de estos dispositivos depende, en gran medida, de las propiedades de las películas (estructura, tamaño, morfología, composición, nivel de defectos), las cuales están directamente relacionadas con el método empleado para su depósito<sup>41</sup>. Una película delgada confina los portadores de carga (electrones) en dos dimensiones; esto produce efectos en la energía de absorción del material. Por otro lado la película delgada es la base sobre la que crecen distintos materiales específicos (metales u óxidos) sobre áreas seleccionadas de la película para obtener finalmente los llamados micro dispositivos.

#### 3.3.2 Métodos de deposición de películas delgadas.

Para conseguir una capa cerámica monocristalina, la vía más efectiva es la del crecimiento epitaxial, utilizando la estructura del sustrato. Los métodos más ampliamente utilizados son los métodos de alto vacío y los métodos químicos<sup>42</sup>.

##### 3.3.2.1 Métodos de alto vacío.

3.3.2.1.1 Métodos de deposición química en fase de vapor (CVD): consiste en la reacción de una mezcla de vapores precursores en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada.

---

<sup>40</sup> HERNANDEZ, D et al. Efectos de la irradiación con haz de iones en películas delgadas de ZnO crecidas por medio de erosión iónica. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. México. 2010, vol. 30, p. 54.

<sup>41</sup> NIRANJAN, R et al. Morphological and sensing properties of spray-pyrolysedTh: SnO<sub>2</sub> thin films. En: Materials Chemistry and Physics. Pune. 2004, vol. 84, p. 37.

<sup>42</sup> DE LA SIERRA, Op. Cit., p. 7

3.3.2.1.2 Deposición a partir de la fase vapor (PLD) generado por un láser: se basa en la formación de un vapor del material que se pretende depositar en capa delgada.

3.3.2.1.3 Depósito de bombardeo iónico (Sputtering): consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie. En el proceso de sputtering se produce el vapor del material del electrodo que posteriormente se depositará sobre la superficie a recubrir. Los métodos de alto vacío son costosos y con una tecnología bastante compleja.

### 3.3.2.2 Métodos químicos.

Consiste en la deposición en fase líquida de disoluciones de compuestos metal-orgánicos. Una vez impregnado el sustrato del líquido se lleva a cabo su descomposición pirolítica, eliminando los componentes orgánicos y permitiendo la reacción de los metales. Cabe resaltar que estos métodos permiten obtener capas finas a bajo costo.

La impregnación se suele realizar por las técnicas:

- Técnica de inmersión (Dip coating)
- Técnica por rotación (Spin coating)

#### 3.3.2.2.1 Técnica de inmersión (Dip coating).

La técnica de inmersión o dip coating es una técnica sencilla y económica; se basa en la posibilidad de obtener películas adheridas sobre un sustrato que se somete a un baño químico, en cuya solución se tiene el material semiconductor requerido<sup>43</sup>. Esta solución debe obtenerse a partir de una recombinación adecuada de iones que se produce por una secuencia de reacciones químicas. La cristalinidad del semiconductor obtenido no es perfecta, pero dependiendo de los parámetros de la solución como son la temperatura, tiempos de reacción, volúmenes de reactivos, se pueden obtener películas con espesores entre los 80 y 500nm.

---

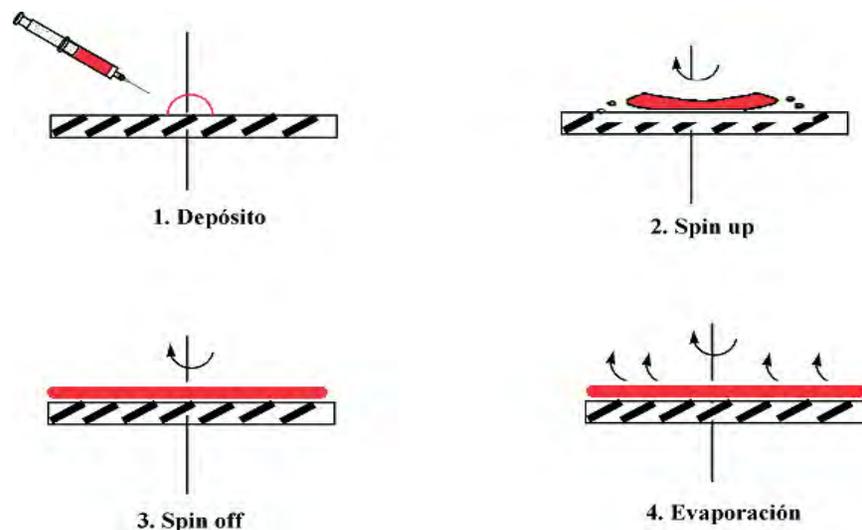
<sup>43</sup>CHAUDHURI, A et al. Investigation of biferroic properties in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$  epitaxial bilayered. En: Journal of Applied Physics. Bangalore. 2009, vol. 106, p.22.

### 3.3.2.2.2 Técnica por rotación (Spin coating).

A pesar de las numerosas estrategias diseñadas para el depósito de películas delgadas, muchas de ellas requieren de un equipo especializado costoso; hecho que limita su uso como herramienta experimental en laboratorios académicos. La técnica de rotación ha sido ampliamente utilizada para el depósito de materiales semiconductores como el LSMO, empleando un aparato simple conocido como *spin-coater*, y una solución del material a depositar. Dos fuerzas dominan este procedimiento: la fuerza centrífuga, lo cual permite al líquido fluir hacia afuera y la fuerza de resistencia por la viscosidad, la cual actúa hacia dentro.

Esta técnica consiste en depositar un exceso del material de interés sobre el sustrato; posteriormente, éste se hace girar a altas velocidades, para lograr la distribución uniforme del material sobre el mismo, gracias a la acción de la fuerza centrífuga<sup>44</sup>. El método de rotación se ilustra en el figura 5.

Figura 5. Representación esquemática del proceso de depósito de películas delgadas mediante la técnica por rotación Spin Coating.



Fuente MEDINA, L et al. Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. *En: Investigación y Ciencia*. México. 2009. vol. 45. p, 45

<sup>44</sup>BEZERRA, Sergio. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estroncio obtenidos por método químico. Tesis Doctorado en Ciencias. São Carlos: Universidad e Federal de São Carlos. Centro de Ciencias exactas y tecnología. Programa de Postgrado en Química, 2006. p.101.

Dicho procedimiento involucra cuatro pasos, de los cuales, los tres primeros (depósito, *spin up* y *spinoff*) ocurren en orden secuencial, mientras que el cuarto (evaporación) ocurre durante todo el proceso de preparación y es el principal mecanismo de adelgazamiento de la película al final del proceso.

El método de rotación inicia al colocar un exceso del material a depositar sobre el sustrato. El sustrato puede estar en reposo o girando a baja velocidad (menor a 500 rpm). La solución se coloca en el centro del sustrato de manera manual o automática. Se utiliza un exceso de solución para asegurar la uniformidad de la película y evitar problemas de evaporación antes de alcanzar el espesor deseado. Posteriormente, el sustrato gira (*spin up*) de una manera uniformemente acelerada hasta alcanzar la velocidad deseada. Es en esta fase del proceso en la que el sustrato queda totalmente cubierto por el material a depositar. La velocidad de rotación propicia que el exceso de material se desplace a las orillas del sustrato; dicho exceso será posteriormente eliminado por la fuerza centrífuga. La fase de *spin-off* inicia una vez que la velocidad de rotación deseada ha sido alcanzada.

El aparato gira a una velocidad, la cual es programada por el operador, por un tiempo determinado, logrando con esto el adelgazamiento y uniformidad de la película. El tiempo de rotación puede variar dependiendo de la densidad del material empleado y del espesor deseado de la película. El depósito por rotación finaliza con la evaporación del solvente. Como se mencionó anteriormente, el proceso de evaporación ocurre durante todo el proceso de formación de la película, debido a la evaporación del solvente, ocasionada por las altas velocidades de rotación del *spin-coater*; no obstante, la evaporación final de la película, generalmente se lleva a cabo mediante tratamiento térmico. La película se puede calentar en una mufla o en el mismo aparato, dependiendo de las características de la misma. El objetivo principal de la evaporación es retirar el exceso de solvente.

El espesor final de la película y otras propiedades dependen de la naturaleza de la resina, viscosidad, rata de secado, porcentaje de sólidos, tensión superficial, hidrofobicidad del sustrato y los parámetros escogidos en el proceso de *spin*<sup>45</sup>. Factores tales como la velocidad rotacional final, la aceleración, y la extracción de gases, contribuyen a definir las propiedades finales de la película. Uno de los factores más importantes en el *spin coating* es la repetitividad.

---

<sup>45</sup>BRISEÑO, S.  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  obtenida por el método pechini. *En*: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Popayán. 2009, vol. 2, p. 470.

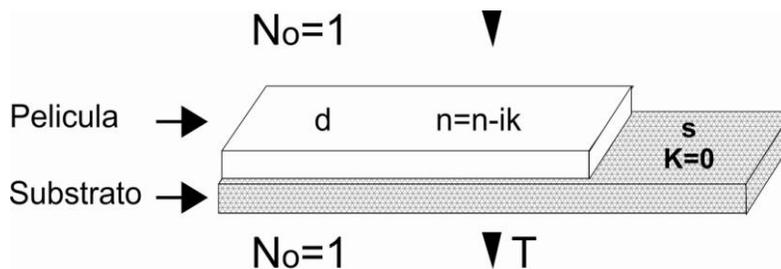
### 3.4 El sustrato en películas delgadas.

Sin profundizar el efecto que pueda tener la periodicidad reticular del sustrato, se puede considerar que esta influye preponderantemente en las propiedades de la película delgada obtenida, debido a que los átomos o moléculas que se depositan en su superficie adquieren una estructura superficial similar a esta superficie; por ello, los sustratos de superficie irregular conducen a la formación de películas no uniformes<sup>46</sup>. Además se debe evitar la existencia de gases absorbidos en la superficie de los sustratos, desgasificándolos mediante un vacío previo o trabajando en óptimas condiciones de vacío; de esta manera, se garantiza la pureza de las películas depositadas. También el sustrato influye en cuanto a la adhesión de la película, puesto que éste depende de la energía de enlace entre los átomos evaporados y los átomos del sustrato.

### 3.5 Cálculo de los espesores en películas delgadas

Una de las ventajas que tienen las películas delgadas depositadas con la técnica de spin-coating es que tienen un espesor uniforme y tienden a mantenerse homogéneas. El espesor de éstas, puede determinarse utilizando el método de la envolvente. En la figura 6 se muestra una película delgada; si se conoce el espesor y el índice de refracción se puede encontrar la transmitancia y la reflectancia de la película<sup>47</sup>.

Figura 6. Película delgada sobre un sustrato de titanato de estroncio.



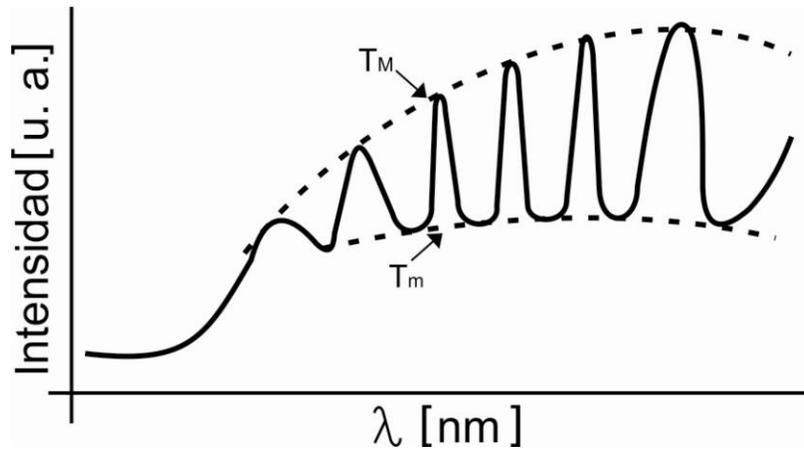
Fuente: BENAVIDEZ, E. Obtención y caracterización de recubrimientos de PZT por el proceso sol gel. En: J. Am. Ceram. Soc. México, 1994, vol. 77, p.929

<sup>46</sup> RAMIREZ, D et al. Películas delgadas de  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . En: Scientia et Technica. Pereira. 2009, vol. 4, p. 273

<sup>47</sup> MERA, J et al. Medición del espesor de recubrimientos en multicapas obtenidos por el proceso sol gel en el sistema  $FeO - SiO_2$ . En: Revista Colombiana de Física. Pasto, 2006, vol. 38, p. 577.

El método de la envolvente consiste en determinar el espesor de una película delgada a partir de la obtención del espectro de transmitancia del compuesto en estudio y la longitud de onda del mismo. Para ello el espectro de transmitancia ( $T(\lambda)$ ) de la figura 7 puede ser envuelto por dos curvas,  $T_{max}$  y  $T_{min}$ , las cuales son obtenidas a través de los máximos y mínimos de ( $T(\lambda)$ ).

Figura 7. Curva de transmitancia de una película delgada.



Fuente: MERA, Op. Cit., p. 578.

Una vez obtenidas las curvas envolventes  $T_{max}$  y  $T_{min}$ , se calculan los índices de refracción para cada recubrimiento al igual que los espesores usando las siguientes ecuaciones<sup>48</sup>:

$$N = 2S \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (1)$$

$$n = \left[ 1 + \left( \frac{N^2 - S^2}{2N} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

Donde  $s$  es el índice de refracción del sustrato (titanato de estroncio: 2.41)<sup>49</sup>. Si se tienen dos máximos adyacentes de interferencia de longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  y de

<sup>48</sup>MARTINEZ, Op. Cit., p. 210

<sup>49</sup>MARQUEZ, Alfredo. Crecimiento y caracterización de películas delgadas ferroeléctricas de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ . Tesis Maestría en Tecnología Avanzada. Altamira: Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN Unidad Altamira. Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, 2005. p45.

índices de refracción  $n_1$  y  $n_2$ , a partir de estas condiciones de máximos y mínimos de interferencia puede encontrarse que el espesor ( $d$ ) de la película es:

$$d = M \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (3)$$

Con  $M=1$  para dos mínimos o máximos adyacentes y  $M=1/2$  para un mínimo y un máximo adyacente.

### 3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

#### 3.6.1 Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X brinda información sobre las estructuras cristalinas de los materiales, como las fases presentes, tamaño del cristalito, microtensiones, parámetro de red, distancias entre planos. Esto es posible ya que la dispersión de la longitud de onda de rayos X tienen una longitud de onda aproximadamente igual a la distancia interplanar de la red cristalina en cuestión<sup>50</sup>. Para la emisión de rayos X se utilizan los tubos al vacío de rayos X los cuales son una mejora de los tubos de Coolidge. Se suministra un voltaje alrededor de los 40 KV entre un cátodo, emisor de electrones, y un ánodo metálico o blanco. Cuando se calienta el filamento del cátodo se liberan electrones por emisión termoiónica y son acelerados a través del vacío por la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, con lo que aumenta su energía cinética.

En esas colisiones se pueden desplazar electrones de las capas profundas del material del ánodo, generando estados excitados. La desexcitación de los átomos da lugar a la producción de los rayos X característicos de ese material.

---

<sup>50</sup>HERRA, Op. Cit., p. 210 p. 73.

En 1913, W.H. Bragg y su hijo W.L Bragg, desarrollaron una manera sencilla para entender y predecir fenómenos de difracción de un cristal. Cuando un haz incidente de rayos X monocromático de longitud de onda incide sobre un conjunto de planos a un ángulo tal que las ondas que abandonan los diferentes planos no están en fase, no se produce un reforzamiento del haz. Si las ondas reflejadas en los diferentes planos están en fase, tiene lugar un reforzamiento del haz o interferencias constructivas. La condición para interferencia constructiva está dada por la expresión:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (4)$$

Esta ecuación se la conoce como la ley de Bragg, donde  $\lambda$  es la longitud de onda incidente,  $d$  es el espaciado entre planos cristalinos,  $(hkl)$  son los índices de Miller y  $n$  un número entero denominado orden de la reflexión.

### 3.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Mediante microscopía electrónica de barrido se obtienen imágenes de la topografía de las capas obtenidas. El funcionamiento del SEM se basa en el bombardeo de una superficie mediante electrones a gran velocidad, que se genera mediante un filamento de wolframio sometido a un alto voltaje y aumentando su temperatura. Un ánodo cargado situado enfrente arranca los electrones del cátodo de wolframio aumentando su velocidad. El haz de electrones se alinea correctamente, utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas hasta incidir en la muestra que se encuentra al vacío y con un recubrimiento de oro o grafito si esta no es conductora, para generar una vía a tierra. El vacío se realiza para dar una mejor estabilidad al haz de electrones debido a que son absorbidos por la atmósfera y para evitar ionizaciones de gases. Los electrones que interaccionan con la muestra se recogen en diferentes sensores dependiendo del análisis a realizar<sup>51</sup>.

### 3.6.3 Dispersión Energética de Rayos X (EDX).

De acuerdo a lo reportado por Cuervo<sup>52</sup> cuando el haz de electrones interacciona con la superficie excitan a los electrones de la superficie que saltan a estados energéticos superiores. Éstos al relajarse, emiten una radiación que es propia de

---

<sup>51</sup>ZENER, C. Interaction between the d-shells in the transition metals. En: Physical Review. Chicago. 1951, vol. 81, No. 4, p. 440.

<sup>52</sup>CUERVO, Javier. Propiedades estructurales y espectroscopia de Impedancia del estannato tipo perovskita (Ba,Sr)SnO<sub>3</sub>. Tesis Magister en Física. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Programa de Física, 2011. p.75.

cada elemento. La fracción de esta radiación que se encuentra dentro de la banda de rayos-X se recoge en un sensor y se representa mediante un ordenador, el cual hace un escaneo por cada elemento seleccionado previamente.

Cada pico del espectro representa la energía de transición para un átomo determinado. Es posible cuantificar estos átomos de una manera aproximada. La imagen formada a partir de los rayos X brinda información de la distribución de los elementos en la muestra.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 SÍNTESIS DE LA PEROVSKITA $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ POR EL MÉTODO SOL GEL

La síntesis de las perovskitas  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  se realizó por la técnica sol gel siguiendo la metodología de los precursores poliméricos. Para ello inicialmente se mezcló ácido cítrico 99.5% (Carlo Erba) con etilenglicol 99.5% (Carlo Erba) mediante reflujo a 80°C por 30 minutos. Posteriormente se adicionaron estequiometricamente:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99% (Alfa Aesar),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  99% (Sigma Aldrich) y  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  98.5% (Merck) de acuerdo a lo descrito por Thompson<sup>53</sup>; luego se mantuvo la agitación y el calentamiento a 80°C por 20min más. Seguidamente la mezcla se llevó a una temperatura de 150°C en mufla hasta la obtención de un gel viscoso el cual se depositó por la técnica de rotación.

### 4.2 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR ROTACIÓN.

#### 4.2.1 Limpieza de los sustratos

Los sustratos de titanato de estroncio MTI (5x5x0,5mm) de orientación (110), se sometieron a un proceso de limpieza que garantizó la adhesión de la película. El proceso consistió en los siguientes pasos, contemplados por Thomposon<sup>54</sup>

- Inmersión de los sustratos en NaOH (Carlo Erba) al 20%, durante 5 minutos y luego lavado en agua.
- Inmersión de los sustratos en acetona 99% (Mallinckrodt) durante 4 minutos
- Inmersión por 3 minutos en isopropanol anhidro (Merck).

Posteriormente los sustratos se secaron a 60°C por 30 minutos en mufla.

#### 4.2.2 Depósito, secado y pirolisis de las películas delgadas de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

El depósito de las disoluciones precursoras sobre los sustratos se realizó mediante la técnica por rotación utilizando un equipo spin-coater fabricado en el Centro de Investigación en Materiales, CIMA con interfase a tarjeta de sonido de PC con un error de menos del 0,1%. Inicialmente se dejaron caer unas gotas (0.2  $\mu\text{m}$ ) del gel viscoso de LSMO mediante una jeringuilla sobre un sustrato de

---

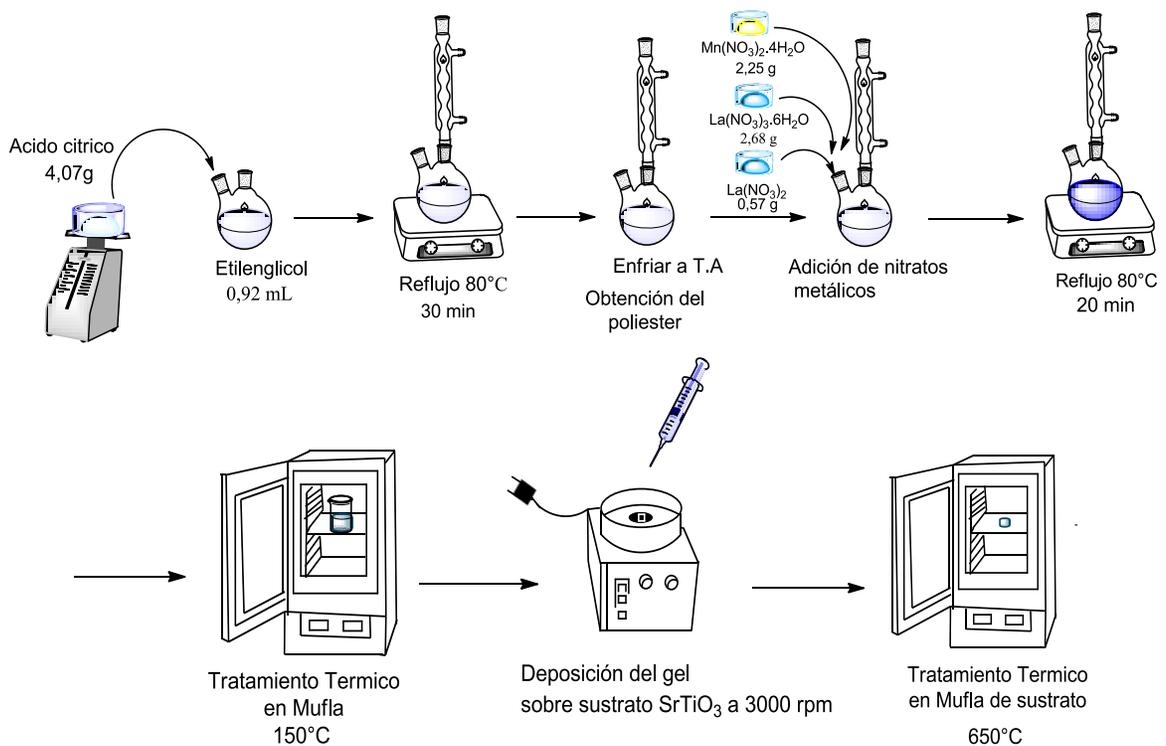
<sup>53</sup> THOMPSON, Op. Cit., p. 285.

<sup>54</sup> THOMPSON, Op. Cit., p. 286.

titanato de estroncio limpio, que está fijado a un plato rotante. A continuación se hace girar el sustrato a una velocidad de 3000 rpm por 60 segundos de acuerdo a lo reportado por Martínez<sup>55</sup>. En este proceso el exceso de líquido es evaporado y conduce a la gelación de la película. Se seca la monocapa en mufla a 80°C por 3 horas y luego a 350°C por 5 minutos con el objeto de eliminar parcialmente los componentes volátiles eliminando la mayor parte del disolvente y de las especies orgánicas presentes. Posteriormente se someten a calcinación a 650°C por 6 horas, temperatura a la cual se asegura la formación de la perovskita. Siguiendo igual procedimiento se elaboraron películas delgadas de 2, 4 y 6 capas.

El proceso que esquematiza la síntesis y la deposición de las películas delgadas de LSMO se representa en la figura 8.

Figura 8. Proceso de síntesis de películas delgadas de LSMO por el método Pechini.



Fuente: esta investigación

#### 4.2.3 Determinación de los espesores por el método de la envolvente.

Para la determinación de los espesores por el método de la envolvente se tomaron espectros de transmitancia de las películas delgadas para 1, 2, 4 y 6 capas respectivamente, en la región de 400nm a 1100nm utilizando un espectrofotómetro

<sup>55</sup> MARTINEZ, Op. Cit., p. 211

Genesys 10S uv-vis con colaboración del laboratorio de materiales de la Universidad de Nariño.

#### 4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

##### 4.3.1 Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX)

La cristalinidad de las películas LSMO producidas con el método descrito en el párrafo anterior fue estudiada por medio de difracción de rayos X (DRX). Para este propósito, se utilizó un difractómetro de doble círculo multipropósito Rigaku de la Universidad Industrial de Santander. Los estudios fueron realizados mediante difractogramas  $\theta$ - $2\theta$  en la geometría Bragg-Brentano con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5406\text{nm}$ ). En esta configuración,  $2\theta$  corresponde al ángulo entre la radiación incidente y el detector. El ángulo de incidencia del haz de rayos X fue  $30.01^\circ$  y los datos fueron tomados con una velocidad de paso de  $0,013^\circ$ .

##### 4.3.2 Caracterización morfológica por SEM y determinación de la composición de LSMO EDX

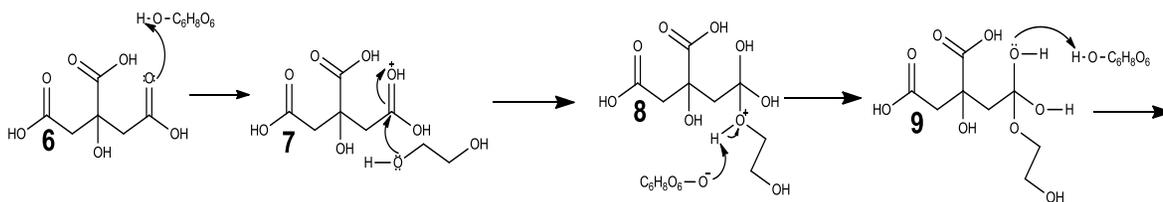
La morfología de la superficie de las multicapas de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio JEOL JSM-5910LV operando a 7 kV. Así mismo la composición química de la monocapa fue determinado mediante espectroscopia dispersiva de energía de rayos X (EDX), con equipos de la Universidad Nacional Sede Medellín.

## 5. RESULTADOS Y ANALISIS

### 5.1 SINTESIS DE LA PEROVSKITA LSMO POR EL MÉTODO DEL PRECURSOR POLIMERICO PECHINI

Para la formación del poliéster precursor en la obtención de la perovskita LSMO, se propone un mecanismo de reacción basado en la esterificación de Fisher<sup>56</sup> en donde se utiliza un ácido fuerte como catalizador. Es preciso mencionar que en el presente estudio no se realizó dicha catálisis; por este motivo se sugiere en primera instancia que el agente protonante es el mismo ácido cítrico (6) como se observa en el siguiente esquema 3; la protonación del oxígeno sobre el carbono carbonílico genera una mayor electrofilicidad sobre este carbono facilitando el ataque nucleofílico del etilenglicol realizado por los pares electrónicos libres sobre el oxígeno del grupo hidroxilo.

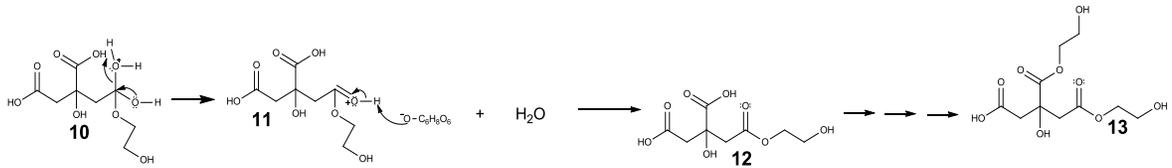
Esquema 3. Protonación del ácido cítrico y adición de la molécula de etilenglicol



Posteriormente la base conjugada del ácido cítrico que protonó la especie 6 abstrae el hidrógeno proveniente del etilenglicol solventando la carga positiva observada en la especie 8. De la misma forma otra molécula de ácido cítrico protona a uno de los hidroxilos de la especie 9, obteniéndose así la especie 10, la cual mediante la pérdida de una molécula de agua y la posterior abstracción protónica realizada por la base conjugada del ácido, genera la molécula esterificada 12.

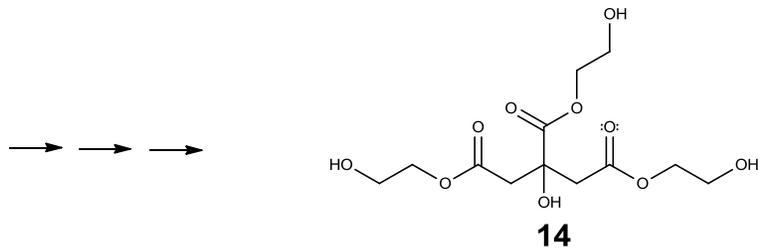
<sup>56</sup> MORRISON, Robert y BOYD, Robert. Química Orgánica. 5 ed. México: Pearson Educación.1998. p. 1.266-1.267.

Esquema 4. Primera y segunda esterificación



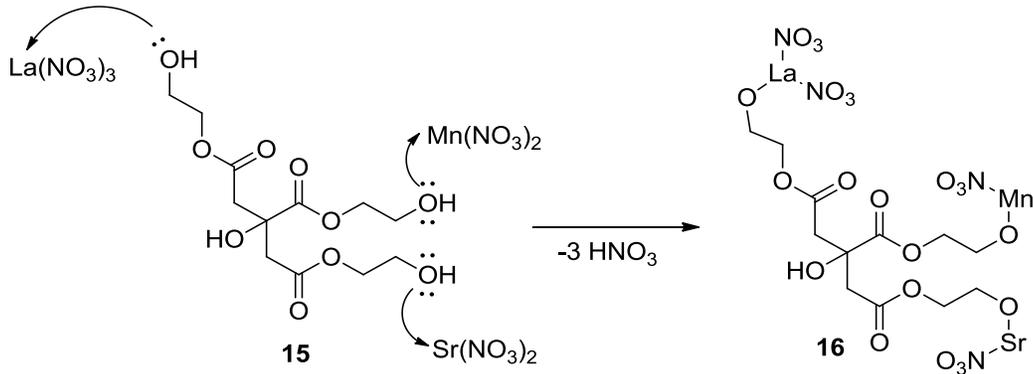
Si siguiendo el mismo procedimiento expuesto anteriormente se obtienen las especies poliesterificadas 13 y 14.

Esquema 5. Tercera esterificación



Una vez formado el 1,2,3-tricarboxilato de tris(2-hidroxietil) -2-hidroxipropilo (14), se adicionaron los metales en forma de nitratos, en donde los pares electrónicos de los grupos hidroxilo de la especie 14 los atacan, permitiendo en cada caso la eliminación de un grupo nitrato, quedando el lantano unido a dos grupos nitratos y el estroncio y el manganeso solo a uno, como se muestra en 15 y 16. La película se llevó a calcinación a una temperatura de  $650^\circ\text{C}$  por 6 horas con el fin de eliminar el disolvente, las especies orgánicas presentes (dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ ) y de otros gases como el  $\text{NO}_2$ .

Esquema 6. Obtención de la resina de Pechini



## 5.2 CARACTERÍSTICAS DEL SUSTRATO DE TITANATO DE ESTRONCIO EN LA PELÍCULA DELGADA DE LSMO

La existencia de un buen acoplamiento entre los parámetros de las celdas del sustrato y de la película es el criterio más ampliamente usado. Debido a que el LSMO tiene estructura cúbica, conviene emplear sustratos que tengan esta estructura. Para ello se utilizó como sustrato el SrTiO<sub>3</sub>, con parámetros de red correspondientes a  $a = 3,905 \text{ \AA}$ , cuya red cristalina se ajusta a la mayor parte de materiales ferroeléctricos. Además sus propiedades físicas y mecánicas permiten un buen crecimiento de películas delgadas.

El sistema SrTiO<sub>3</sub>- LSMO presenta tensiones de orígenes diversas, una de ellas es la tensión epitaxial, resultante del desajuste entre las redes a la temperatura de crecimiento entre la película  $a_f$  y el sustrato  $a_s$  cuantificable mediante la siguiente expresión, presentada por Monsalve<sup>57</sup> et al:

$$\% \partial = \frac{a_f - a_s}{a_s} \times 100 \quad (5)$$

<sup>57</sup>MONSALVE, M et al. Influencia del sustrato, espesor de la capa y técnica de deposición en la textura cristalográfica de películas delgadas de TiN. En: Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Manizales, 2009, vol. 3, p. 1.045.

De igual forma se puede calcular la distancia  $D\delta$  que hay entre las dislocaciones de desajuste en la intercara del  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  empleando la ecuación:

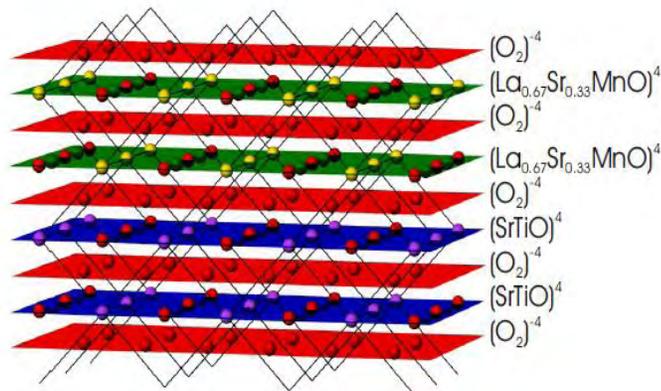
$$D\delta = \frac{\left| a_f - a_s \right|^2}{4 \left| a_f - a_s \right|^2} \quad (6)$$

Para este tratamiento  $a_f$  es igual 3,8653 Å, obtenido experimentalmente de la difracción de rayos X; por lo tanto el valor de desajuste en la intercara entre las redes de la capa de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , y el sustrato es de 1,03%, con una distancia promedio entre las dislocaciones de desajuste en la intercara de 0,25 Å. Se considera entonces que hay un buen acoplamiento ya que de acuerdo a lo reportado en la bibliografía, el desajuste entre los parámetros es inferior a 2%, como lo expresa Mendoza<sup>58</sup> et al.

La relación entre el parámetro de red de ambas estructuras cristalinas es de 1:1,03 aproximadamente, lo que significa que un cristal de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  podría crecer sobre 1,03 cristales de titanato de estroncio, lo cual facilita que los cristales de LSMO tengan un crecimiento en un plano preferencial en este caso (110), que es el que posee menor energía superficial. Así mismo, la diferencia de los parámetros de red tanto del sustrato como del LSMO son mínimos lo que garantiza que no haya defectos cristalinos permitiendo que los átomos que llegaron a la película crecieran con una orientación preferencial determinada tal como se representa en la figura 9.

Figura 9. Crecimiento de la película delgada de LSMO sobre sustrato de titanato de estroncio

<sup>58</sup>MENDOZA, M et al. Óxidos como sustratos para películas delgadas de superconductores de alta temperatura crítica. En: Revista Mexicana de Física. Puebla, 1999, vol. 46, p. 10.



Fuente KAUTZ, Jaap. Structural, magnetic and transport properties of (110) oriented LSMO. Tesis Magister en Física. Países Bajos: Universidad de Twente. Facultad de Ciencia y Tecnología. Programa de Física, 2009, p.47.

Finalmente, a medida que el número de capas de LSMO aumenta, se aleja de la influencia que ejerce sobre ella el sustrato (coeficiente de expansión térmica, esfuerzos residuales), y los átomos que llegan a depositarse se encuentran con una estructura más ordenada y se favorece la formación de planos con una orientación cristalográfica definida.

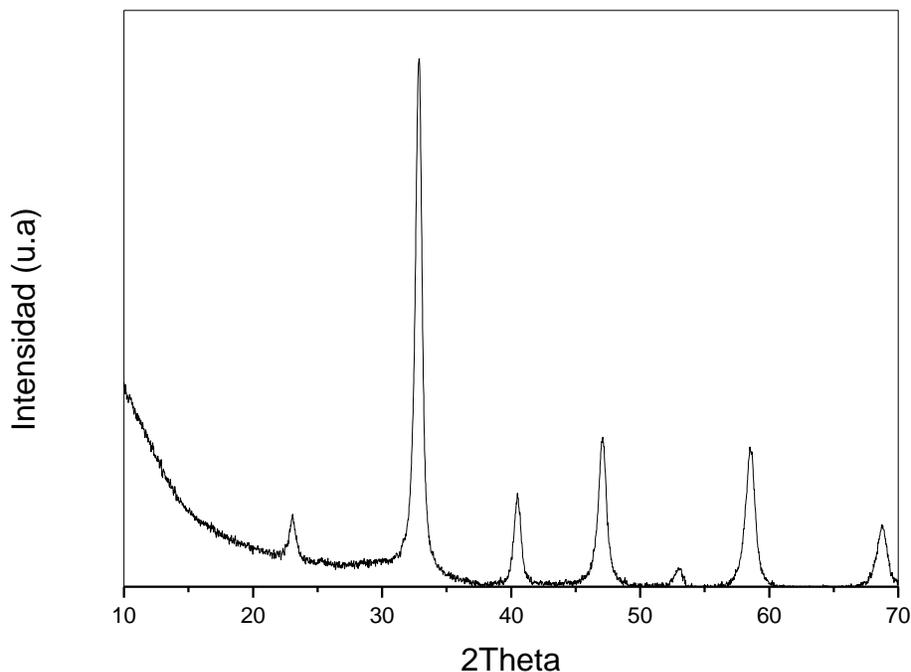
### 5.3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE LSMO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El patrón de difracción de la muestra de LSMO sobre el sustrato de titanato de estroncio se analizó cualitativamente mediante la comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos del fichero PDF2. ICDD<sup>59</sup>, (*International Centre for Diffraction Data*, ya que no existe hasta el momento una base de datos para películas delgadas.

Para el tratamiento de los datos se siguieron los pasos de alisamiento o *smoothing*, sustracción del ruido de fondo o *background*, eliminación de  $K\alpha_2$  y localización de los picos mediante el programa POWDERX. El proceso de indexado se desarrolló con el programa *Dicvol04*. La película delgada de LSMO sometida a este programa, dio como resultado el siguiente patrón de difracción (figura 10):

<sup>59</sup> MARTÍN, J. X- Powder. Programa para análisis cualitativo y cuantitativo por difracción de rayos X. En: MACLA. Granada.2006, vol. 2, p. 35.

Figura 10. Patrón de difracción de una monocapa de LSMO sobre sustrato de titanato de estroncio.



Fuente: esta investigación

Las posiciones de los máximos de difracción, su respectiva área, altura y su ancho máximo a la altura media (FWHM) se encuentran reportados en el cuadro 1. Se observa que para el mayor pico de difracción, le corresponde el mayor valor de área que influye en el valor del factor FWHM, y que corresponde al plano 110. El valor experimental de FWHM indica que mientras más estrecho es el pico, más grande es el tamaño del cristalito. Sin embargo en la DRX de la película, se observan picos anchos, que de acuerdo a lo reportado por Martin<sup>60</sup> son debidas al desordenamiento de los cristales o a grados de periodicidad más bajos.

---

<sup>60</sup> Ibid., p. 36.

**Cuadro 1.** Datos obtenidos en el programa POWDERX

2Theta	d(Å)	Altura	Area	FWHM
23,06	3,85	440,40	12875,90	0,52
32,81	2,73	4795,40	168071,20	0,59
68,71	2,23	897,30	31054,60	0,61
47,01	1,93	1392,00	31269,00	0,68
52,96	1,73	632,60	8151,40	0,65
58,49	1,58	1375,50	63100,50	0,78
40,48	1,36	206,30	57612,40	0,84

Fuente: esta investigación

Una vez obtenidos las posiciones de los máximos de difracción, se los utiliza para asignar los *índices de Miller*, empleando un criterio de dicotomía de volúmenes con el programa especializado *Dicvol04*. A continuación se presenta el resultado de salida de dicho programa, en el cual se obtuvo una única solución en el sistema cúbico con constante de celda  $a = 3.8653 (7) \text{ \AA}$ , indexando el total de las líneas con Figuras de Mérito  $M(7) = 182.8$  y  $F(7) = 53.1 (0.018, 7)$ , similares a los reportados por Zhang et al<sup>61</sup>. El valor de figuras de mérito debe ser superior a 20 para proporcionar un resultado adecuado.

A partir de los índices de Miller fue posible determinar la estructura cristalina del LSMO, para ello se tomaron las líneas más importantes en el difractograma y se compararon con los índices de Miller reportados por Rochow<sup>62</sup> como se muestra en el siguiente cuadro:

<sup>61</sup> ZHANG, H et al. Thickness dependence of microstructures in  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  thin films grown on exact-cut and miscut  $\text{SrTiO}_3$  substrates. *En: Physica B*. Beijing, 2007, vol. 403, p. 2012.

<sup>62</sup> ROCHOW, Eugene. *Química Inorgánica Descriptiva*. Barcelona: Editorial Reverté. 1981. p 78-91.

**Cuadro 2.** Formas Cuadráticas de los índices de Miller

Cubico					Hexagonal	
$h^2+k^2+l^2$	Hkl				$h^2+hk+k^2$	Hk
	Simple	Cara Centrada	Cuerpo centrado	Diamante		
1	100	---	---	---	1	10
2	110	---	110	---	2	---
3	111	111	---	111	3	11
4	200	200	200	---	4	20
5	210	---	---	---	5	---
6	211	---	211	---	6	---
7	---	---	---	---	7	21
8	220	220	220	220	8	---
9	300, 221	---	---	---	9	30

Fuente: ROCHOW, Eugene. Química Inorgánica Descriptiva. Barcelona: Editorial Reverté. 1981. p 78-91.

Al comparar los índices reportados con los del LSMO se confirma que los siete picos más importantes en el difractograma, presentan los mismos índices de Miller correspondientes a la estructura cúbica simple. El pico más sobresaliente es el de índice 110, esto significa que esos planos son los que mejor difractan los rayos x.

Con esto se puede afirmar que el átomo central es el estroncio, el cual es atravesado por un plano diagonal formado por átomos de manganeso. Su ubicación al centro del cubo permite deducir que es el átomo que caracteriza a la manganita LSMO.

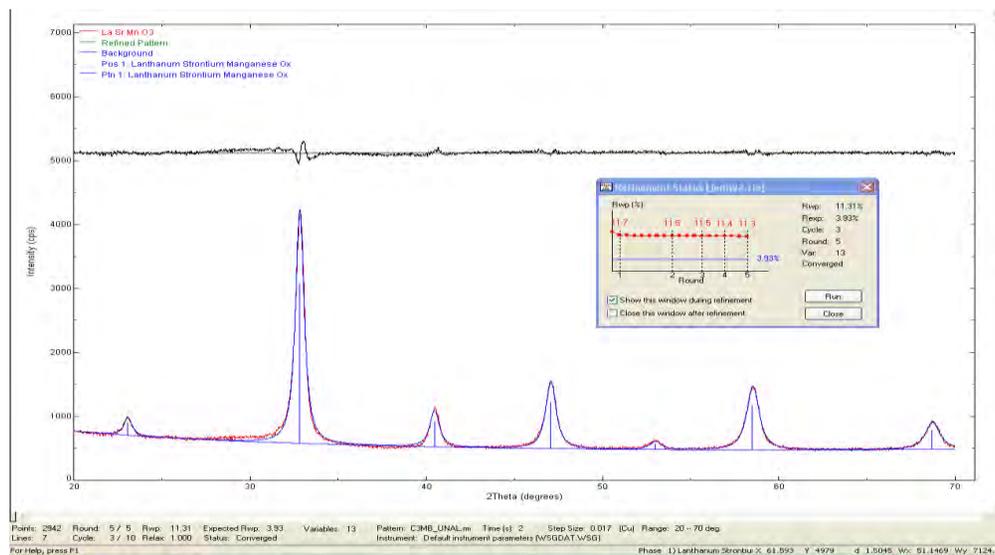
De acuerdo a lo establecido por Rochow<sup>63</sup>, el átomo de estroncio junto a sus vecinos forma una diagonal en el cubo, permitiendo que dos ejes cristalográficos

<sup>63</sup> Ibid., p. 95

lo crucen el a, y el b, o sea el eje que va de atrás hacia delante y de izquierda a derecha, mientras que el eje c, que va de norte a sur no lo cruza; es decir que si en lugar del estroncio el átomo central fuera otro átomo, es probable que por el tamaño, no genere difracción y por ejemplo lo hagan los átomos que se encuentran en las esquinas.

Posteriormente, el refinamiento de los datos se realizó mediante el método de Rietveld del perfil observado, empleando como modelos las estructuras cúbica  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{MnO}_{2,6}$  (Estructura Tipo  $\text{Ag}_3\text{SI}$ ) con tarjeta No. 419753 y romboédrica  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  con tarjeta No. 153631 de la base de datos de la *ICSD – Inorganic Crystal Structure Database* con ajustes en las Funciones Gaussiana y Lorentzianas. Seguidamente, con ayuda del programa comercial RIQAS, empleando como modelo la estructura  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{MnO}_{2,6}$  (Estructura Tipo  $\text{Ag}_3\text{SI}$ ) con tarjeta No. 419753 de la base de datos de la *ICSD – Inorganic Crystal Structure Database*<sup>64</sup>, se obtiene un mejor ajuste entre los picos observados/calculados para el sistema cúbico como se presenta en la Figura 11:

Figura 11. Refinamiento Rietveld de un patrón de difracción de LSMO.



Fuente: esta investigación

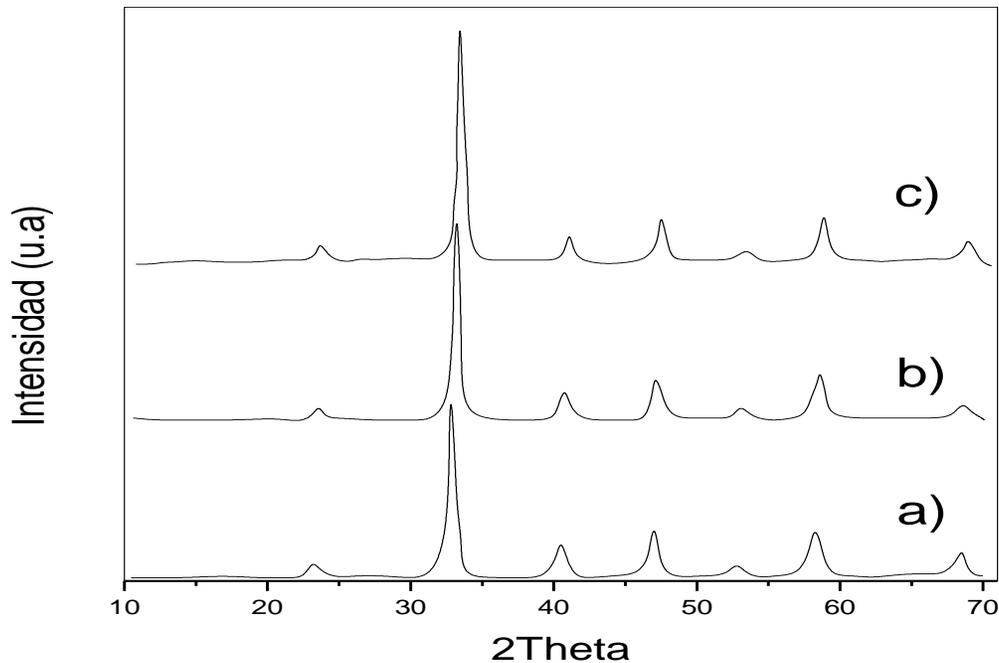
<sup>64</sup> FIZ KARLSRUHE. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Germany: 1998(Consultada: 15, mayo 2012). Disponible en la dirección electrónica: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>

Utilizando el criterio de los residuales ( $R_p$ ,  $R_{exp}$  y GOF) al igual que por diferencias gráficas, se concluye que la fase cúbica es la más opcionada.

Debido al enorme interés tecnológico, especialmente en campos como la microelectrónica, comunicaciones y almacenamiento de datos, que implican el empleo de películas delgadas en forma de multicapas de tamaño manométrico, se elaboraron multicapas de LSMO bajo las mismas condiciones de la monocapa en cuanto a concentración del sol, viscosidad y temperatura de calcinación.

En la figura 12 se presentan los difractogramas de las películas delgadas en función del número de capas. Los resultados indican que únicamente se presenta una fase con estructura cristalina cúbica. Se observa que las intensidades de las líneas aumentan en función del número de capas (2, 4 y 6); esto se debe a que se ha depositado mayor cantidad de material y por ende se tiene una mayor cantidad de planos para producir difracción.

Figura 12. Difracción de rayos x de LSMO para a) 2 capas, b) 4 capas y c) 6 capas.

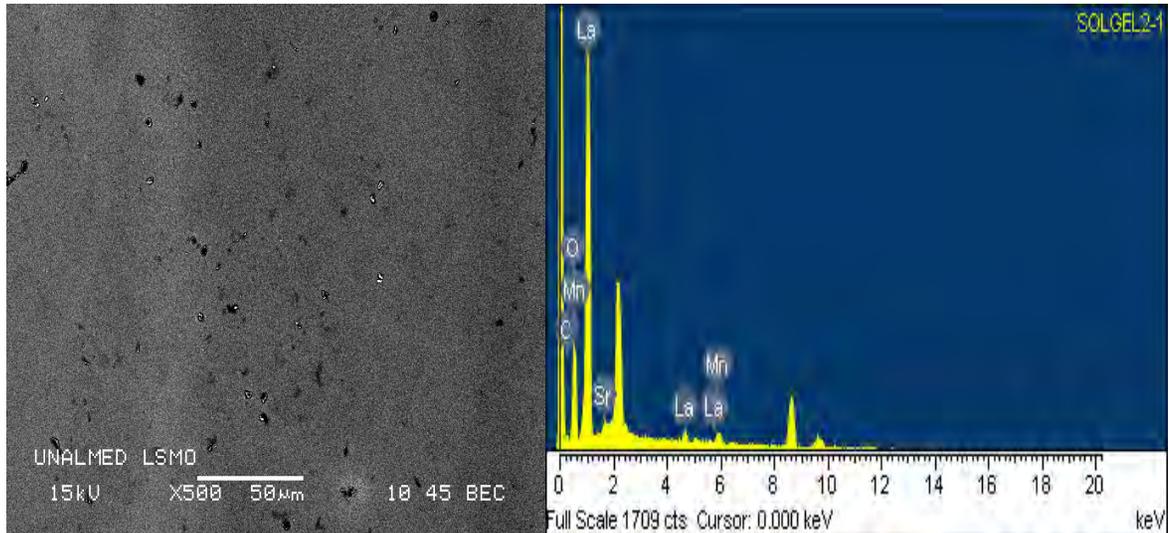


Fuente: esta investigación

## 5.4 PROPIEDADES MORFOLOGICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE LSMO

La Figura 13 (a) muestra una imagen SEM para una bicapa de LSMO crecida por la ruta química descrita anteriormente y depositada sobre sustratos de titanato de estroncio por spin-coating.

Figura 13. a) Imagen de SEM de una monocapa de LSMO sobre titanato de estroncio b) Espectro EDX correspondiente a la muestra en a).



Fuente: esta investigación

En esta fotografía se observa una superficie con buenas características morfológicas, comparable con las reportadas para películas depositadas usando técnicas más sofisticadas como ablación láser<sup>65</sup>. La superficie de la película analizada no muestra un carácter granular marcado lo cual es indicativo de la formación de una superficie densa; esto se debe a la influencia que ejercen las velocidades relativas de evaporación durante la deposición ya que controlan el volumen y tamaño de poro, y el área superficial de la película final.

En la figura 13(a) se observan pequeños nódulos de distribución no homogénea, de posibles microporos que no interfieren en la densa superficie y pueden deberse a vacancias en el proceso. Sin embargo, tales superficies son deseadas en sistemas de multicapas debido a que estas pueden servir como base para depositar sobre ellas otros materiales funcionales y formar así heteroestructuras que son, en última estancia, los constituyentes básicos de muchos dispositivos

<sup>65</sup>KATO, Y et al. Nonvolatile Memory Using Epitaxially Grown Composite-Oxide-Film Technology. *En: Japanese Journal of applied physics*. Osaka, 2008, vol 47, p. 2.722.

electrónicos<sup>66</sup> como materiales fotorresistentes para la grabación de plantillas en microcircuitos, películas aislantes/dieléctricas para la fabricación de microcircuitos, recubrimientos magnéticos, recubrimientos en pantallas planas, deposición de películas en discos compactos (DVD, CD ROM, etc.) y dispositivos electroluminiscentes.

Con el propósito de verificar la uniformidad de las películas, un mapeo EDX fue realizado sobre un área extensa de la muestra encontrándose resultados similares al mostrado en la figura 13 (b). La determinación de la composición química del  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}_3$  se calculó siguiendo la metodología empleada por Aubert<sup>67</sup> en donde inicialmente se contaron los oxígenos de la estructura cristalina que en este caso son 12. Posteriormente se ajustaron los pesos de los elementos en estudio proporcionados por EDX al 100% sin considerar el carbono y se calculó el número de moles. Los datos se muestran en el cuadro 3:

Cuadro 3. Ajuste de los porcentajes en peso de los elementos constituyentes del LSMO y determinación del número de moles

Elementos	%EDX	% ajustado	No de moles
C	7,47		
O	47,32	51,14	3,19
Mn	14,24	15,38	0,27
Sr	6,85	7,40	0,08
La	24,12	26,06	0,19

Fuente: esta investigación

Con los datos anteriores, se procedió a determinar el número de iones en la celda. Para ello se aplicó la siguiente fórmula:

$$12 = R \times K \quad (7)$$

Donde R es el número de oxígenos obtenidos experimentalmente, K es el factor que multiplica a cada catión y 12 es el número de oxígenos presente en la estructura cristalina del LSMO. Para este estudio R es igual a 3,19 y según el cuadro 3, el valor de k corresponde a 3,76. El número de iones en la celda se resumen en el cuadro 4.

<sup>66</sup> NIETO, E et al. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Madrid, 1994, vol 33, p. 245 – 258.

<sup>67</sup> AUBERT G, GUILLERMIN C y PIERRAT R. Précis de minéralogie. 1 ed. Masson: Bureau de recherches géologiques. 1978, p. 131-132.

Cuadro 4. Número de iones en la celda de la perovskita LSMO

Elementos	No de moles	No de cationes	No de oxígenos	Factor K	No de iones en la celda
O	3,19		3,19	3,76	
Mn	0,27	0,27			1,05
Sr	0,08	0,08			0,32
La	0,19	0,19			0,72

Fuente: esta investigación

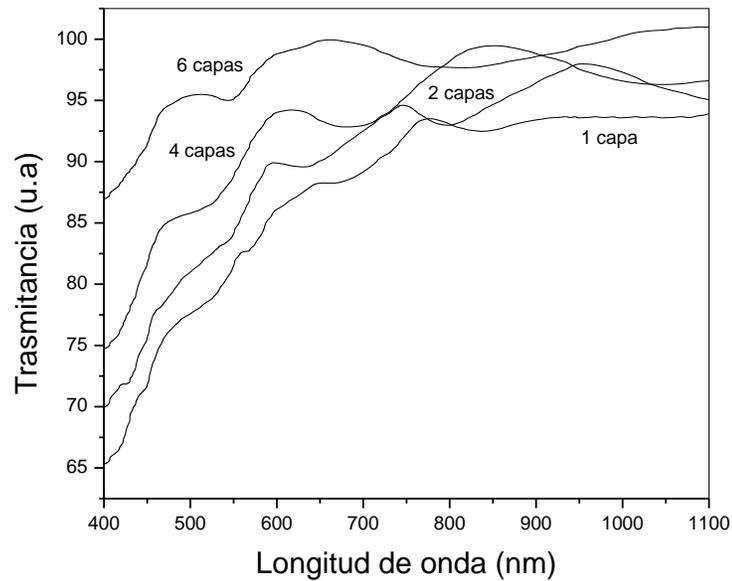
La fórmula posible para la perovskita LSMO es  $\text{La}_{0,72}\text{Sr}_{0,32}\text{Mn}_{1,05}\text{O}_{3,2}$ . El análisis de la composición química mostró consistencia con la relación molar del LSMO. Estos resultados demuestran claramente el gran potencial del método de síntesis basado en precursores para la obtención de fases a bajas temperaturas, con tiempos de reacción cortos y con tamaño de partícula pequeños.

Algunas trazas de carbono (probablemente restos del material orgánico de los reactivos o de la cinta usada para fijarla muestra al porta muestras del microscopio) que fueron detectadas en este espectro. Se debe señalar que el contenido de carbono, aunque pequeño, podría tener alguna influencia sobre algunas de las propiedades de las películas especialmente sobre la resistividad.

## 5.5 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR POR EL MÉTODO DE LA ENVOLVENTE.

La Figura 14 muestra el espectro de transmisión de los recubrimientos de LSMO, a 3000rpm depositados sobre sustratos de titanato de estroncio.

Figura 14. Espectro de transmisión óptica de los recubrimientos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  sobre sustratos de titanato de estroncio



Fuente: esta investigación

Con la información anterior se procedió al cálculo de los espesores por el método de la envolvente de acuerdo a lo reportado por Martínez et al<sup>68</sup> para cada recubrimiento usando la ecuación 3, en cuatro puntos distintos del espectro de transmisión utilizando el programa origin; Los valores de índice de refracción encontrados así como el promedio de los espesores para los recubrimientos pueden verse en el cuadro 5.

---

<sup>68</sup> MARTINEZ, Op. Cit., p. 210

**Cuadro 4.** Espesor por el método de la envolvente para 2, 4 y 6 capas de LSMO sobre sustrato de titanato de estroncio.

Frecuencia (RPM)	3000			
No. de capas	1	2	4	6
Índice de refracción $n$	2,5	2,5	2,7	2,6
$\lambda_1(nm)$	783,7	609,8	610,8	541,1
$\lambda_2 (nm)$	1038,8	773,7	846,9	747,2
Espesor de recubrimiento(nm)	317,7	501,3	1291,4	1750,4
Espesor monocapa (nm)	317,7	250,6	322,8	291,7

Fuente: esta investigación

Los datos anteriores indican que el método de deposición spin coating, así como el método de síntesis permitió obtener una película delgada del tamaño nanométrico. Sin embargo se observan variaciones en el espesor de la monocapa posiblemente provocadas por el escaso pronunciamiento de máximos y mínimos en los espectros de transmitancia. Así mismo, otro factor influyente es la velocidad de secado de la resina. Esta velocidad depende de la naturaleza de la propia resina (volatilidad del solvente usado) así como también del aire que rodea al sustrato durante el proceso de giro. La resina se secará dependiendo de las condiciones ambientales que la rodean. Alarcon<sup>69</sup> menciona que factores, como la temperatura del aire y la humedad juegan un papel determinante en las propiedades finales de las películas; también es importante que el flujo de aire y las turbulencias asociadas al mismo sean minimizados o al menos mantenidos constantes sobre el propio sustrato durante el proceso de giro<sup>70</sup>. Por lo tanto, variaciones pequeñas en el porcentaje de humedad pueden dar como resultado grandes cambios en el espesor final de la película. Como un aporte adicional, Brinker<sup>71</sup> expresa que durante la etapa secado, la viscosidad aumenta de tal

<sup>69</sup> ALARCON, Gilberto. Obtención de películas delgadas de óxido de itrio mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y su caracterización estructural, óptica y eléctrica. Tesis Maestría en Tecnología Avanzada. Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, 2006, p. 55.

<sup>70</sup>BRINKER, A et al. Sol – Gel thin film formation. *En: Journal of ceramic Society*. Michigan, 1991, p. 845.

<sup>71</sup> Ibid.,846.

manera que la fuerza radial no puede mover de manera apreciable la resina sobre la superficie, provocando que el espesor de la película no disminuya aunque se aumente la velocidad de rotación.

Otra causa importante en la variación del espesor de la película de LSMO puede ser atribuido a la aplicación de un tiempo de giro demasiado corto correspondiente a los 30s, lo que provocó la formación de capas con espesores grandes, lo cuál es concordante con lo reportado por Alarcon<sup>72</sup>.

---

<sup>72</sup> ALARCON, Op. Cit., p. 50

## 6. CONCLUSIONES

Mediante el método precursor polimérico Pechini y utilizando el equipo spin coater fabricado en el Centro de Investigación en materiales de la Universidad de Nariño, fue posible la obtención de multicapas en el sistema de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  de buena adherencia, homogeneidad y sin grietas.

A partir de los índices de Miller obtenidos en el análisis de DRX se determinó que la perovskita  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  presenta estructura cúbica simple con constante de red  $a=3.8653$ .

El valor de desajuste en la intercara entre las redes de la capa de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , y el sustrato  $\text{SrTiO}_3$  fue de 1,03%, indicando que hay un buen acoplamiento ya que se encuentra por debajo de los valores permitidos correspondiente al 2%.

El pico más sobresaliente en el difractograma con índice 110 corresponde a la refracción provocada por el átomo de estroncio, lo que indica que su ubicación en el centro del cubo permite deducir que es el átomo que caracteriza a la manganita LSMO.

En el patrón de difracción de rayos X para las multicapas de LSMO se observó que independientemente del número de capas depositadas se conserva la estructura cristalina cúbica y la formación de una sola fase correspondiente a la perovskita  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ .

La imagen de SEM para una bicapa de LSMO indica que su superficie no muestra carácter granular debido a la velocidad de deposición (3000 rpm). Esto permite la formación de una estructura densa que favorece la deposición de otros materiales.

Según la metodología propuesta por Aubert, se demostró que los datos obtenidos a partir de EDX con la relación molar de la película delgada de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  es concordante y corresponde a la fórmula  $\text{La}_{0,72}\text{Sr}_{0,32}\text{Mn}_{1,05}\text{O}_{3,2}$ .

Por el método de la envolvente, se calcularon los espesores de las películas de LSMO para 2, 4 y 6 capas obteniéndose valores entre 250 y 325nm para la monocapa. Estos datos confirman que por el método spin coating es posible obtener películas de tamaño nanométrico al igual que otros métodos más sofisticados y mucho más costosos.

## 7. RECOMENDACIONES

Se sugiere realizar un estudio más cuidadoso de la conformación de la resina para determinar cómo variaría su estructura interna con el pH y el tiempo de envejecimiento, así como para conocer el efecto de estos parámetros sobre la viscosidad de la resina y, por lo tanto, sobre el apilamiento de las capas, aspectos que afectan y son determinantes para la optimización de las propiedades eléctricas y ópticas de las películas.

Se recomienda analizar la dureza de los recubrimientos, es decir hasta que número de capas la película se mantiene rígida, ya que las laminas alcanzan espesores tales que tienden a anular los efectos del sustrato. Sería útil un estudio del envejecimiento del gel.

Sería importante continuar la investigación encaminada a determinar el espesor por el método de la envoltura a diferentes velocidades de giro de 1500 a 6000 rpm. Esto permite que durante la síntesis se controlen factores como pH, viscosidad y velocidad de condensación y velocidad de evaporación que permitan obtener películas uniformes sin grietas y con menos porosidad.

Se recomienda realizar medidas físicas a las películas de LSMO como los estudios de magnetorresistencia que permitan dar aplicaciones a este tipo de perovskitas en el campo de la electrónica.

Sería conveniente crecer películas en otro tipo de sustratos con iguales características del titanato de estroncio para estudiar las propiedades estructurales y morfológicas y calcular su espesor.

Se recomienda dopar a la maganita LSMO con otro tipo de materiales y evaluar los efectos que estos les puedan causar en sus propiedades físicas.

Se recomienda optimizar el equipo spinner para garantizar uniformidad de la rotación, así como buscar su estandarización internacional.

## 8. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

Titulo de Publicación:  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  Nanoparticles Synthesized via the (Pechini) Polymeric Precursor Method

Revista: JOURNAL OF SUPERCONDUCTIVITY AND NOVEL MAGNETISM.

J Supercond Nov Magn  
DOI 10.1007/s10948-012-1570-9

ORIGINAL PAPER

### $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Nanoparticles Synthesized via the (Pechini) Polymeric Precursor Method

J. Mera · M. Mera · C. Cordoba · O. Paredes · O. Morán

Received: 31 March 2012 / Accepted: 3 April 2012  
© Springer Science+Business Media, LLC 2012

**Abstract** In this paper, we report the preparation of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  colossal magnetoresistance nanoparticles by means of the polymeric precursor method, at a temperature of 650 °C. Rietveld refinement of the X-ray powder diffraction spectra shows that the chemically-synthesized manganite is single-phase with the space group R3C. By using the peak broadening technique and Scherrer's formula, a grain size of ~15 nm was estimated. The ferromagnetic to paramagnetic transition is sharp with a Curie temperature of  $T_C \sim 360$  K. In spite of the low annealing temperature, the insulator-metal-like transition temperature ( $T_P$ ) is close to  $T_C$ . Transport measurements on the prepared samples show a magnetoresistance change of ~10 % at room temperature in a field of 2 T. This high-field MR is probably due to grain-boundary effects.

**Keywords** Manganites · Pechini's method · Magnetoresistance

#### 1 Introduction

Perovskite manganites are currently being considered as the next possible generation of sensors based on the magnetoresistance effect [1]. These compounds exhibit a very large magnetoresistance (CMR) in a temperature range centered

on the ferromagnetic ordering temperature of manganese spins [2]. For example, a 1000-fold change in the resistivity of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films has been observed at 77 K in a field of 6 T, as well as 100-fold change in the resistivity of the polycrystalline  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  at 140 K in a field of 6 T [3, 4]. In spite of these features, it is known that these oxides also have high saturation fields and a low response at room temperature, which may limit their sensor applications. Fortunately, these handicaps may be overcome by tailoring a variety of parameters such as perovskite A-site ionic radius, oxygen content, grain size, magnetic domain structures, spatial inhomogeneities, and local distributions of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  ion pairs [2].

The compound  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) possesses the highest Curie temperature value ( $T_C \sim 370$  K) among perovskite-type  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  manganite systems, and combines low carrier density ( $10^{21}$ – $10^{22}$   $\text{cm}^{-3}$ ) with a high spin polarization of charge carriers [1]. These properties make this compound very promising for room-temperature applications [5, 6]. Because the electrical and magnetic properties strongly depend on particle size, several routes have been tested to prepare LSMO, including the traditional sol-gel process [7], the molten salt route [8], and the glycine-assisted combustions synthesis [9]. However, most of these methods cannot be economically applied on a large scale because they require expensive and often toxic reagents, high reaction temperatures, and very long reaction times. As is well known, soft chemistry methods are usually used to synthesize magnetic oxides due to their simplicity and good control of grain size. The Pechini process [10], also called by the names "liquid mix" [11], "resin intermediate" [12], or "polymerizable complex" [13] methods, is based on an aqueous polyalcohol-citric acid system in which a wide range of metal salts are soluble. The main purpose of the process is to obtain a polymeric resin comprising

J. Mera · M. Mera · C. Cordoba · O. Paredes  
Centro de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad  
de Narino, Ciudad Universitaria Toribajo, Pasto, Colombia

O. Morán (✉)  
Laboratorio de Materiales Cerámicos y Vitreos, Departamento  
de Física, Universidad Nacional de Colombia, Campus Medellín,  
A.A. 588, Medellín, Colombia  
e-mail: ocmoran@unal.edu.co

Published online: 26 April 2012

Springer

## 9. BIBLIOGRAFÍA

ACOSTA, M et al. Optical properties of tungsten oxide thin films by non-reactive sputtering. En: Thin Solid Films.2009, vol.517, p. 5.442-5.445.

ALARCON, Gilberto. Obtención de películas delgadas de óxido de itrio mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y su caracterización estructural, óptica y eléctrica. Tesis Maestría en Tecnología Avanzada. Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, 2006, 110p.

AUBERT G, GUILLERMIN C y PIERRAT R. Précis de minéralogie. 1 ed. Masson: Bureau de recherches géologiques.1978, p. 131-132.

BEDNORZ, J et al. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system.En:Physik B Condensed. Zurich.1986, vol. 64, p. 189-193.

BENAVIDEZ, E. Obtención y caracterización de recubrimientos de PZT por el proceso sol gel. En: J. Am. Ceram. Soc. México, 1994, vol. 77, p.929.

BEZERRA, Sergio. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estroncio obtidos por método químico. Tesis Doctorado en Ciencias. São Carlos: Universidad e Federal de São Carlos. Centro de Ciencias exactas y tecnología. Programa de Postgrado en Química, 2006. 176p.

BISWAS, P et al. Optical and electrochromic properties of sol-gel  $WO_3$  films on conducting glass En: Materials Letters.2003, vol.57, p. 2003, p. 4429-4432.

BRINKER, A et al. Sol – Gel thin film formation. En: Journal of ceramic Society. Michigan, 1991, p. 843-856.

CASALI, G. P. Pigmentos de  $TiO_2$  dopado com os metais de transição cromo e manganês. Tesis Maestría en Química. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos.Facultad de Química. Programa de Química, 2001.86p.

CHAUDHURI, A et al. Investigation of biferroic properties in  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3/0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.3PbTiO_3$  epitaxial bilayered. En: Journal of Applied Physics. Bangalore. 2009, vol. 106, p.1-23.

CHIH-MIN, Ch et al. Nanolithography made from water-based spin-coatable LSMO resist. En: Nanotechnology. Taiwan. 2006, vol.17, p.4.399-4.404.

CUERVO, Javier. Propiedades estructurales y espectroscopía de Impedancia del estannato tipo perovskita (Ba,Sr)SnO<sub>3</sub>. Tesis Magister en Física. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Programa de Física, 2011, p. 113.

DE LA SIERRA, María. Obtención de capas finas y/o dibujos de La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> sobre sustrato de LaAlO<sub>3</sub> mediante la deposición de disoluciones metalorgánicas precursoras (MOCSD) utilizando la técnica de Ink Jet Printing. Proyecto de Grado Ingeniería de Materiales. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona. Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona. Ingeniería de Materiales, 2010, 66p.

FIZ KARLSRUHE. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Germany: 1998(Consultada: 15, mayo 2012). Disponible en la dirección electrónica: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>

GRACIA, Francisco. Películas delgadas basadas en TiO<sub>2</sub> y MO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> con aplicaciones fotoelectroquímicas y ópticas. Tesis Doctorado en Química. Sevilla: Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla. Centro Mixto CSIC – Universidad de Sevilla. Programa de Doctorado en Química, 2005. 359p.

HERNÁNDEZ, D. et al. Efectos de la irradiación con haz de iones en películas delgadas de ZnO crecidas por medio de erosión iónica. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. México. 2010, vol. 30, p. 54-59.

HERRA, John. Estudio de transporte eléctrico y magnético de La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> dopada con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para 10, 20 y 30% en peso. Tesis Magister en Física. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Programa de Física y Química, 2008, p. 78.

KATO, Y. et al. Nonvolatile Memory Using Epitaxially Grown Composite-Oxide-Film Technology. En: Japanese Journal of applied physics. Osaka, 2008, vol. 47, p. 2719-2724.

KAUTZ, Jaap. Structural, magnetic and transport properties of (110) oriented LSMO. Tesis Magister en Física. Países Bajos: Universidad de Twente. Facultad de Ciencia y Tecnología. Programa de Física, 2009, p.47.

KEN-ICHI, Ch et al. Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure. En: Applied Physics Letters. Japan. 1993, vol. 63, p. 1990.

LEYVA, Ana. Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición. Tesis Doctorado en ciencias y tecnología, mención Física. San Martín, Provincia de Buenos Aires: Universidad de San Martín. Instituto de tecnología. Programa de Doctorado en Física, 2007. p.17

LI-QIANG, X et al. Epitaxial growth of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  thin film and its electrical performance. En: SPIE. Jinan. 2009, vol. 7375, p. 1-6.

MAHMOUD, A, et al. Tunable (La, Sr) $\text{MnO}_3$  (LSMO) ferromagnetic thin films for radio frequency applications. En: Microwave and Wireless Components Letters. Japon. 2009, vol. 19, p. 36-38

MARTIN, J. X- Powder. Programa para análisis cualitativo y cuantitativo por difracción de rayos X. En: MACLA. Granada. 2006, vol. 2, p. 35-45

MARTINEZ, D et al. Construcción y Calibración de un Equipo para la Deposición de Nanopelículas Sol-Gel por el Método de Rotación o Spin-Coating. En: Revista Colombiana de Física. Pasto, 2010, vol. 42, p. 209 – 212.

MARQUEZ, Alfredo. Crecimiento y caracterización de películas delgadas ferroelectricas de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ . Tesis Maestría en Tecnología Avanzada. Altamira: Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN Unidad Altamira. Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, 2005. 56p.

MEDINA, L et al. Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. En: Investigación y Ciencia. México. 2009. vol. 45. p, 45-49.

MENDOZA, M et al. Óxidos como sustratos para películas delgadas de superconductores de alta temperatura crítica. En: Revista Mexicana de Física. Puebla, 1999, vol46, p. 8 – 13.

MERA, J et al.  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  Nanoparticles Synthesized via the (Pechini) Polymeric Precursor Method. En: J Supercond Nov Magn. Pasto, 2012 DOI 10.1007/s10948-012-1570-9

MERA, J et al. Combination of Chemical and Physical Methods to Produce High-Quality Epitaxial  $Zn_{1-x}Mn_xO$  Thin Films. En: J Supercond Nov Magn. Pasto, 2012, DOI: 10.1007/s10948-012-1571-8.

MERA, J et al. Medición del espesor de recubrimientos en multicapas obtenidos por el proceso sol gel en el sistema  $FeO - SiO_2$ . En: Revista Colombiana de Física. Pasto, 2006, vol. 38, p. 577 – 580.

MERA, J et al. Applicability of the polymeric precursor method to the synthesis of nanometric single- and multi-layers of  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x= 0-0,3$ ). En: J Mater Sci. Pasto, 2010, vol. 45, p.5398.

MERA, J et al. Epitaxial  $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$  thin film sputtered from targets synthesized by wet chemistry method. En: Physica B. Pasto, 2010, vol. 405, p.3463-3467.

MERA, J et al. Preparación De Semiconductores Tipo ZnO Y ZnO/Mn Por Sol Gel, Y Análisis Del Efecto Dopante. En: Revista Colombiana de Física. Pasto, 2011, vol.43, p.807-811.

MERA, J et al. Absence Of Ferromagnetism In Mn Substituted Polycrystalline ZnO Multilayers Synthesized By Polymeric Precursor Method. En: Revista Colombiana de Física. Pasto, 2011, vol.43, p.823-826.

MERA, J et al. Distinct magnetic response of nanograined  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x=0, 0.02, 0.1$ ) powders and thin films: focus on the effect of the working atmosphere. En: Vacuum. Pasto, 2012, vol. 86, p.1605 - 1612.

MONTEMAYOR, S et al. Uso de una resina polimérica en la formación de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz de sílice. En: Superficies y Vacío. Saltillo, Coahuila, México. 2004. Vol 17, p. 21-24.

MONSALVE, M et al. Influencia del sustrato, espesor de la capa y técnica de deposición en la textura cristalográfica de películas delgadas de TiN. En: Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Manizales, 2009, vol 3, p. 1039-1048.

MORRISON, Robert y BOYD, Robert. Química Orgánica. 5 ed. México: Pearson Educación. 1998, p. 1266-1267.

MOSQUERA, A et al. Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de  $SnO_2$  utilizando el método pechini: estudio de la conformación de la resina. En: Cerámica y Vidrio. Popayán. 2008, vol. 47, No. 5, p. 278-286.

NIRANJAN, R et al. Morphological and sensing properties of spray-pyrolysed Th: SnO<sub>2</sub> thin films. En: Materials Chemistry and Physics. Pune. 2004, vol. 84, p. 37-45.

NIETO, E et al. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Madrid, 1994, vol33, p. 245 – 258.

PAREDES, O et al. Crossover from negative to positive magnetoresistance in superconductor/ferromagnet composite thick films. En: Physica C. Pasto, 2010, vol.470, p.1911-1915.

PRADHAN, A et al. Synthesis and magnetic characterizations of manganite-based composite nanoparticles for biomedical applications. En: JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. Virginia. 2008, vol.103, p. 1-4.

PIERRE, Alain. Introduction to sol-gel processing (The International Series in sol-gel processing: technology & applications).1 ed. Londón: KluwerAcademic Publishers.1998,p. 112-113.

RAMIREZ, D et al. Películas delgadas de Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O. En: Scientia et Technica. Pereira. 2009, vol. 4, p. 273-278.

ROBERT J.P, et al. Ceramics and Nanostructures from Molecular Precursors. Angew.En:ChemInt. California. 2000, vol. 39, p. 1376.

ROCHOW, Eugene. Química Inorgánica Descriptiva. Barcelona: Editorial Reverté. 1981. p 78-91.

ROY, R et al. Compositional and Stability Relationships Among the Lithium Alumionosilicates: Eucryptite, Spodumene and Petalite. En: J. Am. Ceram. Pennsylvania. 1950, vol. 33, p. 152-159.

SHIM, I et al. Low-Field Tunnel-Type Magnetoresistance Properties of Polycrystalline and Epitaxial La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films. En: Journal of the Korean Physical Society. Korea. 2000, vol. 37, p. 425-429.

SRIVASTAVA, A et al. Sol-gel derived tungsten oxide films with pseudocubic triclinic nanorods and nanoparticles. En: Thin Solid Films. 2006, vol. 515, p. 1419-1423.

SUN, E et al. High-Temperature Tensile Behavior of a Boron Nitride-Coated Silicon Carbide-Fiber Glass-Ceramic Composite. En: Journal of American Ceramic Society. Michigan, 1994, p. 929-938.

THOMPSON, M et al. Synthesis and microstructure of gel derived varistor precursor powders. En: Ceramics International. California.1989, vol. 15, p. 281-288.

URUSHIBARA, Y et al. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . En: Physical Review B. Korea. 1995. Vol. 51, p.14.103.

VON HELMOLT, R et al. Giant negative magnetoresistance in perovskite like  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films. En: Physical Review Letters. Germany. 1993, vol. 71, p. 2.331.

WANG, H et al. Aerosol and plasma assisted chemical vapor deposition process for multicomponent oxide  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  thin films. En: Thin Solid Films. República de China. 2000, vol. 368, p. 275-278.

YAÑEZ, Cynthia. Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema  $\text{ZrO}_2:8\%\text{Y}_2\text{O}_3$  mediante la técnica sol-gel. Tesis Maestría en Tecnología Avanzada. Altamira: Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Altamira del IPN. Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, 2008. 130p.

ZENER, C. Interaction between the d-shells in the transition metals. En: Physica Review. Chicago.1951, vol. 81, No. 4, p. 440-444.

ZHANG, H et al. Thickness dependence of microstructures in  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  thin films grown on exact-cut and miscut  $\text{SrTiO}_3$  substrates. En: Physica B. Beijing, 2007, vol 403, p. 2008–2014.

ZAPATA, M et al. Producción de películas delgadas de  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1/x}$  con estructura cúbica para  $0 \leq x \leq 1$ . En: Revista Mexicana de Física. Altamira, 2005, vol. 5, p. 138-143