Efecto de los parámetros de procesamiento sobre las características cristalinas de la solución sólida $Y(Co_xMn_{1-x})O_3$, $x=0.6, 0.7$

C. MOURE, D. GUTIÉRREZ, J.F. FERNÁNDEZ, O. PEÑA¹

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Departamento de Electrocerámica 28500 Arganda, Madrid, España

¹ LCSIM/UMR6511-CNRS, Université de Rennes I, Rennes, France

Se han estudiado la preparación y las características cristalinas de la solución sólida $Y(Co_xMn_{1-x})O_3$, $x=0.6, 0.7$, con estructura de tipo perovskita, perteneciente a la región rica en Co del sistema pseudobinario $YMnO_3$ - $YCoO_3$. Se han llevado a cabo ensayos dilatométricos bajo diferentes atmósferas para determinar las mejores condiciones para obtener cerámicas monofásicas. Se ha establecido igualmente la influencia del ciclo térmico y de la densidad de sinterizado sobre la aparición de fases secundarias. La sinterización en oxígeno favorece la formación de la perovskita pura. La velocidad de enfriamiento juega un importante papel sobre la inhibición de la formación de fases secundarias. Todos los parámetros cristalinos dependen finalmente de la densidad final de los materiales cerámicos.

Palabras clave: Manganitas, materiales cerámicos, propiedades cristalinas

Effect of the processing parameters on the crystalline features of the solid solution $Y(Co_xMn_{1-x})O_3$, $x=0.6, 0.7$

The preparation and crystalline features of perovskite solid solution $Y(Co_xMn_{1-x})O_3$, $x=0.6, 0.7$, belonging to the Co-rich region of the pseudobinary system $YMnO_3$ - $YCoO_3$ have been studied. Dilatometric essays performed under different atmospheres have been carried out for determining the best conditions to obtain single-phase samples. Influence of the thermal cycle and of the sintering density on the appearance of secondary phases has been also established. Firing under O_2 atmosphere favours the formation of the pure perovskite. The cooling rate plays an important role for inhibiting the formation of secondary phases. All the crystalline parameters depend ultimately on the final density of the polycrystalline bodies.

Keywords: Manganites, ceramic materials, crystalline properties

1. INTRODUCCIÓN

Soluciones sólidas con estructura de perovskita correspondientes a la formulación $La(Co,Mn)O_3$ han sido descritas en varios trabajos (1-3). Sus propiedades eléctricas y magnéticas han sido ampliamente estudiadas. El compuesto $YMnO_3$ sin embargo cristaliza con una simetría hexagonal y un Grupo Espacial, G.E. $P6_3cm$, debido a su bajo factor de tolerancia y a la presencia de iones de tipo Jahn-Teller, Mn^{3+} (4). A su vez, el compuesto $YCoO_3$ cristaliza con estructura de perovskita y una celda ortorrómbica con G.E. $Pbnm$. Este compuesto se sintetiza a elevadas presiones o en presencia de cationes tales como K^+ . La estructura es de perovskita deficiente en itrio, (5). Por otra parte no existía hasta ahora información en la literatura acerca del comportamiento de las posibles soluciones sólidas dentro del sistema $Y(Co_xMn_{1-x})O_3$, si se exceptúa la referencia a una perovskita doble $YCoMnO_6$, cuyo patrón cristalino se encuentra en PDF 20-1407, como una comunicación privada. Las principales características de este sistema en la región rica en Mn, $x=0.25-0.5$ se describen por primera vez en este mismo número (6). Este sistema puede considerarse similar al sistema $Y(Ni,Mn)O_3$ descrito previamente (7). La incorporación de los cationes Co al compuesto $YMnO_3$ induce una transición cristalina desde la estructura hexagonal correspondiente al compuesto $YMnO_3$ a una estructura de tipo perovskita, del mismo modo que se observó en el sistema $Y(Ni_{1-x}Mn_x)O_3$. Sin embargo, el límite de la solución sólida que

se estableció en este último sistema para valores de $x=0.50$, no ha sido observado en el sistema que contiene Co. Por el contrario, ha sido posible preparar soluciones sólidas con estructura de perovskita ortorrómbica para contenidos de Co de hasta al menos $x=0.70$.

El objetivo de este trabajo es conocer cuales son algunas condiciones adecuadas para preparar materiales cerámicos monofásicos, con estructura de perovskita en la zona rica en Co del sistema $Y(Co_xMn_{1-x})O_3$, con $x=0.60, 0.70$, y establecer sus características cristalinas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTALE

Óxidos CoO , MnO e Y_2O_3 , submicrónicos, y con grado de pureza de reactivo de análisis, (Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, WI), se pesaron en las cantidades adecuadas para obtener composiciones estequiométricas $YCo_xMn_{1-x}O_3$, $x=0.6, 0.7$. Los óxidos mezclados se homogeneizaron en húmedo por molienda por atricción. Las mezclas, una vez secadas se calcinaron a $1150^\circ C$ durante 2 horas para sintetizar las soluciones sólidas. Los productos reaccionados fueron nuevamente molidos en húmedo en molino planetario y en molino de atricción. El polvo remolido se granuló y compactó a 200 Mpa, y posteriormente se sinterizó a diferentes temperaturas y tiempos y

Figura 1. Diagramas de DRX de composiciones $Y(Co_xMn_{1-x})O_3$, $x=0.6$, 0.7 sintetizadas a $1150^\circ C$, 2h.

con dos tipos de atmósferas, aire y oxígeno puro. Se llevaron a cabo ensayos dilatométricos en un Dilatómetro Nerszcht (modelo 407/E, Alemania), bajo aire y O_2 . Las temperaturas finales variaron desde 1250° hasta $1400^\circ C$. El ciclo térmico para los ensayos dilatométricos fue el siguiente: $3^\circ C/min$ velocidad de calentamiento, 1 hora a cada temperatura seleccionada, y $2^\circ C/min$ de velocidad de enfriamiento hasta temperatura ambiente.

La densidad de las muestras sinterizadas se midió por desplazamiento de agua. Análisis por Difracción de Rayos X, (DRX) se realizó sobre el polvo sintetizado y sobre las muestras cerámicas en volumen y remolidas a partir del material sinterizado. Para este análisis se utilizó un difractómetro Siemens (modelo D-5000, Alemania), con radiación CuK_α y filtro de Ni. El polvo se identificó por barrido a una velocidad de $2^\circ 2\theta/min$, y los parámetros de red se calcularon a partir de los diagramas de difracción obtenidos a una velocidad de barrido de $1/4^\circ 2\theta/min$. Se utilizó polvo de Si como patrón interno. La microestructura de las cerámicas sinterizadas se observó por Microscopía Electrónica de Barrido, (MEB) de superficies pulidas y atacadas térmicamente, mediante un microscopio Zeiss DSM 950, (Oberkochen, Alemania).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 1 muestra los diagramas de DRX tomados sobre los polvos reaccionados a $1150^\circ C$, 2h. Como puede verse, la reacción ha sido casi total. Los difractogramas han sido indexados como perovskitas con G.E. Pbnm, y a partir de estos diagramas se han calculado los parámetros de red. Los valores se muestran en la Tabla 1. En el diagrama de la muestra con $x=0.60$ se observa también un pico correspondiente a la fase Y_2O_3 , lo cual indica que esta fase no está tan completamente reaccionada como la correspondiente a $x=0.70$. La Tabla 2 resume los resultados de las densidades medidas sobre cerámicas de la composición $x=0.60$ preparadas con diferentes ciclos térmicos entre 1250° y $1400^\circ C$.

Figura 2. Diagramas de DRX de la muestra $Y(Co_{0.6}Mn_{0.4})O_3$ sinterizada y enfriada en aire a una velocidad de enfriamiento de $0.5^\circ C/min$

TABLA I. PARÁMETROS DE RED DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $Y(Co_xMn_{1-x})O_3$, $x=0.6, 0.7$

MUESTRAS	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)
x=0.60	0.5215±0.0001	0.5563±0.0001	0.7458±0.0001	0.2163±0.0001
x=0.70	0.5210±0.0001	0.5536±0.0001	0.7424±0.0001	0.2141±0.0001

TABLA II. DENSIDAD APARENTE DE MUESTRAS CORRESPONDIENTES A LA COMPOSICIÓN $Y(Co_{0.6}Mn_{0.4})O_3$ SINTERIZADAS CON DIFERENTES PROGRAMAS TÉRMICOS

Sinterizada en aire, enfriada a $0.5^\circ C/min$	Densidad, g/cm ³	Ensayos dilatométricos	Densidad, g/cm ³
1250°C	5.45	1300°C, O_2	5.64
1275°C	5.56	1350°C, O_2	5.82
1300°C	5.76	1400°C, O_2	5.84
1350°C	5.90	1400°C, aire	5.85
		1425°C ir	5.84

La Figura 2 muestra los diagramas de DRX correspondientes a la composición $x=0.60$, sinterizada en aire a diferentes temperaturas entre 1250° y $1350^\circ C$, con el mismo tiempo de sinterización, 1h y velocidad de enfriamiento de $0.5^\circ C/min$. En la figura se ha representado solo el rango $20-45^\circ 2\theta$ para una mayor claridad. La muestra sinterizada a $1250^\circ C$ no presenta el pico correspondiente a la itria, es decir se ha completado la reacción de formación de la fase. Cuando la temperatura de sinterización alcanza un valor de $1350^\circ C$, el pico de itria vuelve a aparecer. La densidad aparente aumenta con la temperatura, como es de esperar (Tabla 2). Cuando

Figura 3. Curvas de, A) Contracción, y B) Velocidad de contracción de $Y(Co_{0.6}Mn_{0.4})O_3$ obtenidas bajo atmósferas de aire y O_2 . La temperatura final fue 1400°C.

la densidad aparente es mayor que 5.76 g/cm^3 el pico de itria se hace visible. Parece que el incremento de la densidad final hace más difícil oxidar adecuadamente la muestra y, como consecuencia, una cantidad creciente de Co permanece en forma de Co^{2+} durante el enfriamiento, provocando así la exsolución de una cantidad equivalente de $YO_{1.5}$ e inhibiendo la obtención de una solución sólida monofásica. Este comportamiento ha sido también visto en las soluciones sólidas del sistema $Y(Ni,Mn)O_3$.

Las Figuras 3 y 4 representan las curvas de contracción y de velocidad de contracción, obtenidas en el dilatómetro, de muestras sinterizadas en aire y en oxígeno. La muestra $x=0.60$ se llevó hasta 1400°C, mientras que la $x=0.70$ se llevó a 1350°C. Las figuras recogen sólo el intervalo entre 500° y la respectiva temperatura final. Las Figuras 5 y 6 muestran los diagramas de DRX de cerámicas sinterizadas en el dilatómetro bajo O_2 y aire a varias temperaturas y con el mismo ciclo térmico.

El primer punto a tener en cuenta, de acuerdo con las figuras 3B y 4B, es el desplazamiento de la temperatura a la cual la velocidad de contracción es máxima hacia valores mayores

Figura 4. Curvas de, A) Contracción, y B) Velocidad de contracción de $Y(Co_{0.7}Mn_{0.3})O_3$ obtenidas bajo atmósferas de aire y O_2 . La temperatura final fue 1350°C.

cuando la sinterización se lleva a cabo en O_2 que cuando se realiza en aire. Por su parte, la contracción comienza a una temperatura menor cuando la sinterización se realiza en aire. La contracción final a 1400°C es ~20% para ambas muestras con $x=0.60$, ver figura 3A. De acuerdo con las curvas de velocidad de contracción, el mecanismo de sinterización parece ser el mismo bajo ambas atmósferas de sinterización. La velocidad máxima de contracción alcanza también el mismo valor, independientemente de la atmósfera de sinterización. Como puede verse en la figura 4B, la muestra $x=0.70$ alcanza el máximo en la velocidad de contracción a una temperatura menor que la muestra $x=0.60$, independientemente de la atmósfera. Parece que la presencia de mayores proporciones de Co favorece las cinéticas de sinterización.

El segundo punto a tener en cuenta, tal como se deduce de las figuras 5 y 6, es que las muestras sinterizadas a 1400°C en O_2 presentan picos apreciables de Y_2O_3 a pesar de la presencia de oxígeno durante el enfriamiento. La cantidad de itria medida es menor que la correspondiente a la muestra sinterizada en las mismas condiciones pero con atmósfera de aire. La apa-

Figura 5. Diagramas de DRX de la muestra $Y(Co_{0.6}Mn_{0.4})O_3$ sinterizada y enfriada en O_2 a una velocidad de enfriamiento de $2^\circ C/min$, junto con el diagrama correspondiente a la muestra $Y(Co_{0.6}Mn_{0.4})O_3$ sinterizada en aire.

Figura 6. Diagramas de DRX de la muestra $Y(Co_{0.7}Mn_{0.3})O_3$ sinterizada y enfriada en O_2 a una velocidad de enfriamiento de $2^\circ C/min$, junto con el diagrama correspondiente a la muestra $Y(Co_{0.7}Mn_{0.3})O_3$ sinterizada en aire.

rición de estas pequeñas cantidades de itria pueden ser explicada por la misma causa descrita más arriba para las muestras sinterizadas en aire. Por su parte, las muestras sinterizadas en O_2 a $1300^\circ C$ y $1350^\circ C$ presentan diagramas de DRX libres de itria. Para una temperatura de sinterización de $1350^\circ C$ en atmósfera de aire, las muestras presentan picos de Y_2O_3 (ver figura 2), a pesar de ser enfriadas a una velocidad 4 veces más lenta. Así pues la presencia de O_2 favorece, como en principio es previsible, la formación de soluciones sólidas monofásicas.

No obstante, la presencia de una atmósfera de oxígeno no es un factor definitivo para obtener una solución sólida monofásica. Como se ha indicado más arriba, la muestra sinterizada a $1400^\circ C$ en O_2 , que ha alcanzado una densidad final de $5.84 g/cm^3$, ver tabla 2, no es una muestra monofásica. Este comportamiento es conocido en otros materiales cerámicos, tales como los superconductores cerámicos del sistema Y-Ba-Cu-O, (8). La razón de dicho comportamiento está bien establecida: el oxígeno difunde rápidamente a través de los bor-

des de grano, pero lo hace muy lentamente por el volumen de grano. El aumento de la densidad y del tamaño de grano en estas cerámicas lleva a una menor densidad de borde de grano, y por tanto, la difusión del O_2 , necesaria para alcanzar una correcta estequiometría en el volumen de los granos, desde las altas temperaturas de sinterización es fuertemente retardada.

La Figura 7 muestra las micrografías de la microestructura correspondiente a las cerámicas con $x=0.6$, sinterizadas a $1300^\circ C$ y $1400^\circ C$ en aire y en O_2 . De acuerdo con lo que se ve en las figuras 7A y 7B, la naturaleza de la atmósfera de sinterización no parece influir fuertemente sobre el tamaño de grano, a $1300^\circ C$. La muestra sinterizada bajo O_2 tiene un tamaño de grano ligeramente inferior a la muestra sinterizada en aire. Por otra parte, la muestra sinterizada a $1400^\circ C$ en presencia de oxígeno, figura 7C, presenta un fuerte incremento en el tamaño de grano. Pueden verse granos con tamaños mayores de $15 \mu m$. El comportamiento microestructural parece confirmar los

Figura 7. Microestructura de cerámicas correspondientes a la composición $x=0.60$, sinterizada a $1300^\circ C$ 1h, A) bajo atmósfera de aire; B) bajo atmósfera de oxígeno; y C) a $1400^\circ C$, 1h bajo atmósfera de oxígeno.

Figura 8. Diagramas de DRX mostrando la evolución estructural con la temperatura de la fase $Y(Co_{0.6}Mn_{0.4})O_3$, tratada bajo vacío.

anteriores asertos. Cerámicas con microestructuras similares, tales con las sinterizadas a $1300^{\circ}C$, sea en aire o en oxígeno, se comportan de un modo semejante, esto es, toman el oxígeno necesario para formar una perovskita pura, y una cerámica monofásica. Cuando el tamaño de grano es grande, el proceso de oxidación durante el enfriamiento progresa más lentamente y, en las mismas condiciones de velocidad de enfriamiento el balance adecuado de oxígeno no es alcanzado. Probablemente, tiempos mucho más largos permitirían llegar a mejores balances de oxígeno en la red y a perovskitas más puras.

La Tabla 3 recoge los valores de los parámetros de red de la composición $x=0.60$, sinterizada a diferentes temperaturas y atmósferas. Como es esperable, los parámetros de red de las muestras sinterizadas en O_2 , monofásicas, mantienen los valores de los parámetros independientemente de la temperatura. Por el contrario, la muestra sinterizada en aire, que presenta un pico de itria, tiene parámetros de red algo mayores de los que corresponden a una fase pura. Estos parámetros concuerdan con los correspondientes a una fase con $x<0.60$.

La naturaleza reversible o irreversible de los procesos de pérdida y ganancia de oxígeno durante los tratamientos térmicos se estudió mediante recocidos en vacío y en O_2 de una muestra monofásica correspondiente a $x=0.60$, sinterizada a $1350^{\circ}C$, 2h en O_2 . Primeramente, la cerámica se calentó bajo vacío a diferentes temperaturas, desde 900 a $1150^{\circ}C$, con tiempos de 1 hora a cada temperatura. Después de cada tratamiento la cerámica se caracterizó por DRX. La misma muestra fue posteriormente recocida en O_2 con los mismos ciclos térmicos. Las Figuras 8 y 9 representan los resultados de estos tratamientos térmicos. A $1050^{\circ}C$ bajo vacío, Figura 8, se puede ver la presencia de una pequeña cantidad de Y_2O_3 . Esta fase crece con la temperatura y a $1150^{\circ}C$, la cantidad de Y_2O_3 es comparable a la de fase tipo perovskita. Al mismo tiempo, se puede observar la presencia de $YMnO_3$ hexagonal, junto con

Figura 9. Diagramas de DRX mostrando la evolución estructural con la temperatura de la fase $Y(Co_{0.6}Mn_{0.4})O_3$, tratada bajo vacío y posteriormente recocida bajo O_2 .

Tabla III. PARÁMETROS DE RED DE COMPOSICIÓN $Y(Co_{0.60}Mn_{0.40})O_3$ SINTERIZADA BAJO DIFERENTES ATMÓSFERAS

MUESTRAS	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)
$1300^{\circ}C$, O_2	0.5215 ± 0.0001	0.5563 ± 0.0001	0.7458 ± 0.0001	0.2163 ± 0.0001
$1350^{\circ}C$, O_2	0.5214 ± 0.0001	0.5562 ± 0.0001	0.7457 ± 0.0001	0.2162 ± 0.0001
$1400^{\circ}C$, O_2	0.5210 ± 0.0001	0.5559 ± 0.0001	0.7457 ± 0.0001	0.2160 ± 0.0001
$1400^{\circ}C$, aire	0.5224 ± 0.0001	0.5580 ± 0.0001	0.7461 ± 0.0001	0.2175 ± 0.0001

el resto de la fase tipo perovskita, que corresponde a la de una composición con una razón Co/Mn inferior a la de partida. La Figura 9 muestra los resultados del recocido en O_2 . A $1050^{\circ}C$ la fase presente es perovskita casi pura, y a $1150^{\circ}C$, la fase inicial de perovskita con $x=0.60$ ha sido recuperada.

4. CONCLUSIONES

Es posible obtener soluciones sólidas monofásicas en la región rica en Co del sistema pseudobinario $YMnO_3$ - $YCoO_3$ por sinterización en aire, a condición de mantener una estructura de grano fino y una densidad no muy elevada para lograr un adecuado balance de oxígeno en la red.

La sinterización en atmósfera de O_2 permite alcanzar un adecuado balance de oxígeno con ciclos de enfriamiento más rápidos que en aire, pero las restricciones microestructurales no son eliminadas. Así pues, las características microestructurales son las variables que controlan el balance final de oxígeno.

Los procesos de pérdida y ganancia de oxígeno durante los procesamientos térmicos, y por tanto la formación y desaparición de cerámicas monofásicas, son reversibles.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado mediante el Proyecto CICYT-MAT-2000-0815

5.BIBLIOGRAFÍA

1. Z. Yang, L. Ye, X. Xie, Electronic and magnetic properties of the perovskite oxides: $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, Phys. Rev. B, 59, 7051-7057, (1999-II)
2. M. Rubinstein, D.J. Gillespie, J.E. Snyder, T.M. Tritt, Effects of Gd, Co, and Ni doping in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$: Resistivity, termopower, and paramagnetic resonance, Phys. Rev. B, 56, 5412-5423, (1997-I)
3. N. Gayathri, A.K. Raychaudhuri, S.K. Twary, R. Gundakaram, A. Alurraj, C.N.R. Rao, Electrical transport, magnetism and magnetoresistance in ferromagnetic oxides with mixed exchange interactions: A study of the $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ system, Phys. Rev. B, 56, 1345-1353, (1997-I)
4. H.L. Yakel, W.C. Koehler, E.F. Bertaut, E.F. Forrat, On the Crystal Structure of the Manganese(III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium, Acta Cryst. 16, 957-962 (1963).
5. A. Mehta, R. Berliner, R.W. Smith, The structure of yttrium cobaltate from neutron diffraction. J. Solid State Chem 130, 192-198, (1997),
6. D. Gutierrez, O. Peña, J.F. Fernandez, C. Moure, Estructura cristalina y propiedades eléctricas de la solución sólida $\text{YCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 41 [1] (2002).
7. C. Moure, D. Gutierrez, J.F. Fernandez, J. Tartaj, P. Duran, O. Pena, Phase transitions induced on hexagonal manganites by the incorporation of aliovalent cations on A or B sites, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 38, 417-420, (1999)
8. D.R. Clarke, T.M. Shaw, D. Dimos, Issues in the processing of cuprate ceramic superconductors, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1103-1113, (1989)

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01