Estructura cristalina y propiedades de la solución sólida $\text{YCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$.

D. GUTIÉRREZ, O. PEÑA*, J.F. FERNÁNDEZ, C. MOURE

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

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

Se han estudiado las soluciones sólidas correspondientes al sistema $\text{YCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ con $x=0.2\ldots 0.7$. Los polvos fueron preparados por reacción en estado sólido de los correspondientes óxidos. Se obtuvieron cerámicas sinterizadas densas por sinterización entre 1250° y 1350°C. La incorporación de ~25 átomos % de Co a la manganita de itrio induce la aparición de una fase de tipo perovskita, con simetría ortorrómbica y Grupo Espacial (G.E.) Pbnm, que se extiende al menos hasta valores de $x=0.70$. El aumento del contenido de Co desde $x=0.25$ hasta $x=0.70$ lleva a un decrecimiento monótono del factor de ortorrómbicidad b/a . Las medidas eléctricas han demostrado el comportamiento semiconductor de todas las soluciones sólidas con estructura de perovskita. La conductividad a temperatura ambiente aumenta con Co hasta un valor de $x=0.33$ para después decrecer para mayores contenidos. La composición 60/40, Co/Mn muestra un aumento de la conductividad y una subsecuente disminución de la energía de activación respecto de la composición 50/50, Co/Mn. Un mecanismo de salto de pequeño polarón térmicamente activado controla la conducción de estas soluciones sólidas.

Palabras clave: Manganitas, Soluciones sólidas de perovskitas, cerámicas, propiedades eléctricas.

Crystalline structure and electrical properties of $\text{YCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions

Solid solutions corresponding to the $\text{YCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ system, $x=0.2\ldots 0.7$ have been studied. The powders were prepared by solid state reaction of the corresponding oxides. Sintered bodies were obtained by firing between 1250 and 1350°C. The incorporation of 25 at% Co^{2+} to the yttrium manganite induces the appearance of a perovskite-type phase with orthorhombic symmetry and Space Group Pbnm, which is extended at least up to an amount of $x=0.70$. Increase of the Co content from $x=0.25$ to $x=0.70$ leads to a monotonic decrease of the orthorhombicity factor b/a . Electrical measurements have shown semiconducting behaviour for all the solid solutions with the perovskite-type structure. The room temperature conductivity increases with Co up to $x=0.33$, and then decreases. The 60/40 Co/Mn composition shows an increase of the electrical conductivity respect to the 50/50 and a correlative decrease of the activation energy. Small polaron hopping mechanism thermally activated controls the conductivity of these ceramics.

Keywords: Manganites, perovskite solid solutions, electrical properties, ceramics.

1. INTRODUCCIÓN

Las manganitas de tierras raras, (TR) son el foco de un gran interés debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas, tales como su comportamiento semiconductor y sus propiedades magnetorresistivas. Una gran cantidad de trabajos se ha dedicado a la investigación de las propiedades de las manganitas de TR ligeras, particularmente al conocimiento de las características de LaMnO_3 modificado por Ba, Sr, o Ca que sustituye al La, (1,2). La utilización de estas soluciones sólidas como electrodos cerámicos para celdas de combustible de óxido sólido, (SOFC's) ha sido estudiada desde hace varios años, (3). Más recientemente, el efecto magnetorresistivo colosal hallado en monocristales y cerámicas de estas soluciones sólidas ha sido extensamente estudiado. (4).

Las manganitas de TR ligeras cristalizan con una estructura de perovskita, con G.E. Pbnm, que tiende a aumentar su anisotropía cuando el peso atómico de la TR aumenta, y su radio iónico disminuye, desde simetría cuasi-cúbica para la de La, hasta una simetría ortorrómbica fuertemente distorsionada para la manganita de Dy, con un elevado valor de la razón b/a . A partir de la manganita de Er, e incluyendo la de Y, las manganitas de TR cristalizan con una estructura hexa-

gonal y G.E. $\text{P6}_3\text{cm}$, (5), a pesar de que el factor de tolerancia de Goldschmidt, $t=(r_A+r_O)/(r_B+r_O)^{1/2}$, para la estabilidad de la estructura de perovskita es adecuado. El cambio estructural de la perovskita a la forma hexagonal debe ser asociado no sólo a la disminución del factor de tolerancia, t , sino también a la presencia de iones Mn^{3+} de tipo Jahn-Teller en los lugares B con coordinación octaédrica de la red de perovskita. Este tipo de cationes promueve una fuerte deformación anisotrópica que causa el cambio de simetría cuando t alcanza un valor suficientemente bajo, (6). Por el contrario, las ferritas de TR pesadas, tal como el compuesto ErFeO_3 , con el mismo valor de t que el ErMnO_3 cristaliza con una estructura tipo perovskita ortorrómbica y G.E. Pbnm.

YMnO_3 es un compuesto ferroeléctrico, antiferromagnético, con un valor muy bajo de conductividad eléctrica, (7). A voltajes elevados muestra un peculiar comportamiento no-ohmico (8). Las soluciones sólidas con la perovskita CaMnO_3 muestran una transición a este tipo de estructura para cantidades aproximadas de 25 átomos %, (9). Un comportamiento similar ha sido establecido cuando el cation Ni^{2+} sustituye al Mn^{3+} en lugares B. En este caso, una cantidad de 20 átomos %

Ni es suficiente para cambiar la estructura de hexagonal a perovskita (10). Se ha comprobado la existencia de un límite de solubilidad de Ni^{2+} para 50 átomos %, a diferencia de la existencia de un rango de soluciones sólidas entre 25 y 100 % de CaMnO_3 existente entre los compuestos YMnO_3 y CaMnO_3 . Ambos sistemas de soluciones sólidas son compuestos semiconductores. Con respecto a la conducción eléctrica, estos sistemas presentan alguna diferencia. Mientras que la conductividad eléctrica crece monótonamente con el contenido en Ca en el sistema $(\text{Ca},\text{Y})\text{MnO}_3$, sólo crece hasta 33 átomos % Ni para luego decrecer, en el sistema $\text{Y}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_3$. El comportamiento cristalino y eléctrico de este último sistema se atribuye a la alta estabilidad de la valencia (II) del Ni.

El compuesto YCoO_3 cristaliza con estructura tipo perovskita y celda ortorrómbica tipo Pbnm. Este compuesto se sintetiza a altas presiones o en presencia de cationes tales como K^+ . La perovskita cristalizada tiene una estructura deficiente en oxígeno, (11).

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la incorporación de Co, que presenta dos estados estables de valencia, (II) y (III), sobre la estructura cristalina, simetría y propiedades eléctricas de la solución sólida $\text{Y}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Composiciones $\text{Y}(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ con $x=0.10-0.70$, fueron preparadas por reacción en estado sólido de mezclas estequiométricas de óxidos de pureza reactivo de análisis, MnO , CoO , Y_2O_3 (Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, WI) con tamaño de partícula submicrónico. Las mezclas se homogeneizaron en húmedo en un molino de atrición, utilizando isopropanol como medio líquido. Las mezclas, una vez secadas, se calcinaron a 1000°C durante 2 horas, lo que permite una síntesis cuasi-completa con escaso crecimiento de grano. Las muestras calcinadas se remolieron por atrición, granularon y prensaron uniaxialmente. Se realizaron análisis granulométricos de las muestras sintetizadas en polvo mediante conteo por láser, (modelo Mastersizer, Malvern Instruments, Ltd, U.K.) y técnica BET, (Quantachrome MS-16 model, Syosset, NY). Las probetas prensadas se sinterizaron entre 1250° y 1350°C en atmósfera de aire con distintos ciclos. La densidad aparente de las cerámicas sinterizadas se midió por desplazamiento de agua. Se realizó análisis por Difracción de Rayos X, (DRX) sobre las muestras sintetizadas y sobre los materiales sinterizados en un Difractómetro Siemens, modelo D-5000, utilizando radiación CuK_α y filtro de níquel. Las muestras sintetizadas se identificaron mediante barrido a una velocidad de $2^\circ 2\theta/\text{min}$, mientras que los parámetros de red se calcularon a partir de los diagramas obtenidos con una velocidad de barrido de $1/4^\circ 2\theta/\text{min}$. Se utilizó Si como patrón interno. La microestructura de las cerámicas sinterizadas se observó en un Microscopio Electrónico de Barrido, (MEB) (Zeiss DSM 950, Oberkochen, Germany) sobre superficies pulidas que se atacaron térmicamente por calentamiento a una temperatura un 10 % inferior a la de sinterización y velocidad de subida y bajada de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Se han pintado probetas con forma de barra con pintura de plata que se sinterizó posteriormente a 800°C , 1 hora. Medidas en C.C. con la técnica de 4 puntos se llevaron a cabo sobre todas las composiciones con estructura de perovskita, entre 25° y 700°C . Para la medida se utilizaron una fuente C.C. de corriente constante, (Tektronix, modelo PS280) y un multímetro HP modelo 44201A con $1\mu\text{A}$ de resolución de corriente. A partir de las curvas $\ln\sigma$ vs $1/T$ se calcularon las energías de

activación. Se representaron las curvas ρ -T para determinar los parámetros de termistor tipo NTC. Las medidas del coeficiente Seebeck se realizaron sobre probetas cilíndricas de 0.3 cm de diámetro y 1.5 cm de longitud. Se empleó una técnica cuasi-conventional para una determinación cualitativa rápida del signo de los portadores de carga, (12). Para las medidas, dos bloques metálicos conteniendo los termopares sujetan la probeta. El calentamiento de uno de los bloques produce el gradiente térmico necesario en la muestra. El voltaje termoeléctrico se midió entre los mismos puntos de referencia.

El factor de tolerancia de Goldschmidt, t , se ha calculado utilizando los radios iónicos tabulados por Shannon (13), tomando en cuenta la coordinación de los cationes con el oxígeno, y la existencia de los diferentes estados de valencia del Mn y del Co en las soluciones sólidas, con diferentes radios iónicos. Se ha tomado el radio iónico medio de los diferentes cationes situados en los lugares B de la estructura de perovskita, en los casos en que esos cationes coexisten.

3. RESULTADOS

El tamaño de partícula aparente, medido por conteo con láser fue de $2.2\mu\text{m}$, pero este tamaño corresponde más bien a los de los agregados. Las medidas BET indicaron valores de superficie específica de $4.2\text{ m}^2/\text{g}$, los cuales concuerdan mejor con un tamaño de partícula promedio de $\sim 0.21\mu\text{m}$.

La tabla 1 resume algunos resultados de la densidad relativa de las cerámicas sinterizadas. Los valores están referidos a la densidad teórica de las distintas composiciones, calculada a partir de los parámetros de red, y empleando la fórmula química $\text{Y}(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ para los diferentes valores de x . No se han tomado en cuenta posibles desviaciones de la estequiometría de oxígeno para llevar a cabo estos cálculos.

TABLA I. DENSIDAD RELATIVA DE CERÁMICAS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Y}(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ SINTERIZADAS EN AIRE A DIFERENTES TEMPERATURAS

x	D_r (%) 1300°C 2h	D_r (%) 1325°C 2h	D_r (%) 1350°C 2h
0.25	94.8	95.4	95.2
0.30	95.2	96.3	92.3
0.33	97.0	94.8	89.2
0.40	94.9	91.4	92.7
0.50	95.0	93.5	97.5
0.60	94.3	99.2	99.5

La figura 1 muestra la microestructura de dos composiciones seleccionadas y que ejemplifican el comportamiento general. La microestructura es bimodal, con granos grandes y pequeños, pero todos ellos con tamaños en la escala micrométrica. La porosidad es baja, en concordancia con los valores medidos de densidad relativa.

La figura 2 presenta los diagramas de DRX de las composiciones con $x=0.20$, 0.40 y 0.60 sinterizadas a 1350°C en aire. Los diagramas se indexaron de acuerdo a una celda unidad tipo perovskita, con G.E. Pbnm, de un modo similar a lo hecho para el sistema $\text{Y}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_3$. Como puede verse, la fase de perovskita se ha formado en todos los casos. Para $x=0.20$ se observa aún una cierta cantidad de YMnO_3 pura. La figura 3 muestra los diagramas de DRX de la composición 60/40 Co/Mn sinterizada bajo distintas atmósferas y con distintos ciclos térmicos.

Figura 1. - Micrografías de la superficie pulida y térmicamente atacada de muestras correspondientes a: A) $x=0.30$ y B) $x=0.60$, sinterizadas a 1350°C , 2h en aire

Figura 3. -Diagramas de DRX de la composición $\text{YCo}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_3$ sinterizada a diferentes temperaturas y atmósferas;
• $\text{YCo}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_3$ - Y_2O_3

La tabla 2 resume los parámetros de red de las soluciones sólidas monofásicas con estructura de perovskita. La incorporación de Co produce un fuerte descenso en el valor del parámetro b y solamente una ligera disminución en el valor de a . Como consecuencia, el parámetro de ortorrombicidad b/a disminuye. Hay también un progresivo descenso en el volumen de la celda unidad, es decir la red de

Figura 2. - Diagramas de DRX de las soluciones sólidas correspondientes a muestras con $x=0.20$, $x=0.40$ y $x=0.60$ sinterizadas a 1325°C , 2h en aire; • YMnO_3

TABLA II. PARÁMETROS DE RED DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Y}(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$

x	25	30	33	40	50	60	70
a, (nm) (± 0.0001)	0.5247	0.5245	0.5236	0.5245	0.5241	0.5229	0.5210
b (± 0.0001)	0.5677	0.5654	0.5640	0.5618	0.5594	0.5565	0.5536
c (± 0.0001)	0.7452	0.7460	0.7468	0.7470	0.7468	0.7454	0.7424
b/a	1.0819	1.0779	1.0771	1.0711	1.0673	1.0642	1.0626
V (nm ³) (± 0.0004)	0.2219	0.2212	0.2206	0.2201	0.2189	0.2169	0.2141

Figura 4. - Variación del factor de tolerancia t frente al catión sustituyente para A) $\text{YCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ solución sólida, y B) $\text{YNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ solución sólida, (tomado de ref. 10)

perovskita se compacta. Como consecuencia, la densidad teórica crece. La red de perovskita satisface en todos los casos la relación $a < c/\sqrt{2} < b$, es decir es de tipo O, con baja deformación.

La figura 4 muestra la evolución del factor de tolerancia, t frente al contenido de Co. La evolución de t correspondiente al sistema $\text{Y}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_3$ se representa como referencia.

Figura 5. - Log σT vs $1/T$ para diferentes composiciones sinterizadas a 1325°C, 2h en aire.

La figura 5 muestra las curvas σT vs $1/T$ de las composiciones monofásicas con estructura de perovskita. La tabla 3 recoge los valores de conductividad a temperatura ambiente y la energía de activación de todas estas muestras. De acuerdo con los resultados obtenidos, el mecanismo de conducción es de salto de pequeño polarón térmicamente activado. En la figura 5 puede observarse también la existencia de un máximo de la conductividad para la composición 33/67 Co/Mn. A partir de esta razón la conductividad disminuye hasta alcanzar la razón 50/50. La muestra con $x=0.60$ muestra un incremento en la conductividad con respecto a la de la composición con $x=0.50$. El comportamiento de la conductividad eléctrica es muy similar al observado en el sistema $Y(Ni,Mn)O_3$, y el mecanismo es semejante al de otras manganitas de TR ligeras con estructura de perovskita, (14).

La figura 6 muestra los valores del coeficiente Seebeck de las diferentes soluciones sólidas con estructura tipo perovskita. Puede verse que los portadores de carga mayoritarios son huecos para todo el rango de composiciones estudiado. El coeficiente Seebeck disminuye al aumentar el contenido de Co, hasta la composición con $x=0.50$, pero no se observa cambio de signo, tal como sí se vio en el sistema $Y(Ni,Mn)O_3$, (10). La composición con $x=0.60$ muestra un brusco incremento, indicando un posible cambio en el mecanismo de transporte eléctrico.

La figura 7 representa la curva ρ - T de la composición 60/40 Co/Mn desde 20° a 300°C. La curva se ajusta bien a un comportamiento termistor NTC.

4. DISCUSIÓN

El comportamiento cristalquímico de las composiciones conteniendo $x < 0.50$ es muy similar al observado en el sistema $Y(Ni,Mn)O_3$, (10). La desaparición progresiva de los cationes tipo Jahn-Teller, Mn^{3+} que pasan a tener valencia 4+ para conservar el equilibrio de valencias cuando se introducen en la red cationes con una valencia 2+, tal como es el cation Co^{2+} disminuye la elevada anisotropía de la red cristalina, y promueve la aparición de una fase tipo perovskita, (ver Tabla 2 y Figura 2). Si se compara el sistema conteniendo Co con el que contiene Ni se observa que la cantidad de ion modifica-

Figura 6. - Coeficiente Seebeck frente a temperatura para diferentes soluciones sólidas sinterizadas a 1325°C, 2h en aire.

TABLA III. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA A 25°C Y ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA LA SOLUCIÓN SÓLIDA $Y(Co_xMn_{1-x})O_3$ COMO UNA FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE Co.

x	25	30	33	40	50	60
$\sigma_{25^\circ C}$ (S·m ⁻¹)	0.360	0.413	0.477	0.350	9.28E-3	5.78E-2
E_a (eV)	0.29	0.29	0.29	0.31	0.41	0.39

Figura 7. - Curva resistividad-temperatura para la composición con $x=0.60$, sinterizada en oxígeno a 1350°C. 2h

dor necesaria para inducir el cambio cristalino es mayor para el primer caso que para el segundo. La causa puede estar relacionada con la posibilidad de que el Co también adopte la valencia 3+ en una cierta proporción, no medida. Como consecuencia, la cantidad de Mn^{3+} que se transforma en Mn^{4+} para alcanzar el equilibrio de valencia sería menor en este caso que en el del sistema $Y(Ni,Mn)O_3$ para una misma cantidad de ión modificador. Por lo tanto, puede esperarse que la transición de la región bifásica a la monofásica se desplace hacia mayores contenidos de Co.

La misma razón podría explicar la existencia de una región monofásica, con estructura tipo perovskita para $x=0.60, 0.70$. A diferencia de lo que ocurre en el sistema $\text{Y}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_3$, es posible postular la formación de una composición con la siguiente distribución de valencias entre los diferentes cationes:

o con ligeras modificaciones alrededor de esta composición de equilibrio.

La formación de la perovskita pura para $x>0.50$ depende de las condiciones térmicas y atmosféricas. La figura 3 muestra los diagramas de DRX de cerámicas sinterizadas a diferentes temperaturas, con una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, y una velocidad de enfriamiento de $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$, en aire. Un diagrama correspondiente a una muestra sinterizada en O_2 y enfriada a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ está también representado. Como puede verse, el aumento de la temperatura de sinterización desde 1250° a 1350°C lleva a la aparición de una apreciable cantidad de Y_2O_3 . Por otra parte, la sinterización en O_2 conduce a la obtención de una monofase, aún a 1350°C . Un estudio más completo de este comportamiento se publica en este número (15).

Cuando los parámetros de red de las soluciones sólidas que contienen Co se comparan con los de las que contienen Ni se observa que aquellos son ligeramente menores que los de estos. Es pues razonable suponer que los cationes Co están en un estado de Bajo Spin (Low Spin), para el cual el radio iónico es menor que el del Ni^{2+} , (0.79 vs $0.83 \text{ \AA}$ respectivamente).

El factor de tolerancia, t , en función del contenido en Co, que se representa en la figura 4, muestra un incremento más rápido si se compara con el de la solución sólida $\text{Y}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_3$. Para $x>0.50$, la pendiente es aún mayor. Este comportamiento se correlaciona bien con los bajos valores del factor de ortorrumbicidad b/a medido para estas composiciones ricas en Co. La razón puede encontrarse en el bajo valor del radio iónico del catión Co^{3+} en estado Bajo Spin, que suponemos presente en estas composiciones, ($0.665 \text{ \AA}$) comparado con los del Mn^{3+} , ($0.785 \text{ \AA}$), y del Mn^{4+} , ($0.68 \text{ \AA}$). Este hecho lleva a una red cristalina más simétrica.

El comportamiento de la conductividad se corresponde bien con los resultados cristalinicos. La progresiva sustitución de Mn^{3+} por Co^{2+} conduce a un aumento inicial de los estados localizados $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$, hasta alcanzar el valor $x=0.33$. A partir de este valor hay una disminución, al decrecer el número de cationes Mn^{3+} . El modelo es similar al discutido para la solución sólida $\text{Y}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_3$ que mostraba un comportamiento muy parecido. De acuerdo con este modelo, el Co podría no contribuir al mecanismo de conducción a causa de la no-existencia de vecinos más próximos de Co con diferentes estados de valencia. Por lo tanto, y en principio, el único tipo de estado localizado sería el constituido por el par $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$. Es fácil ver que el número de estos pares aumenta hasta $x=0.33$, para luego disminuir hasta hacerse 0 para la composición con $x=0.50$. Esta variación en los porcentajes relativos entre los dos posibles cationes de Mn explicaría la existencia de un máximo en la conductividad en las proximidades de $x=0.33$, y la posterior disminución establecida hasta valores de $x=0.50$.

De acuerdo con la fórmula [1], para $x=0.60$ un nuevo mecanismo de transporte de carga entre estados localizados $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{3+}$ puede aparecer. Estos pares contribuyen a aumentar la conductividad con respecto a la composición $x=0.50$. Realmente, es posible suponer que hay pequeñas cantidades de Co^{3+} en las soluciones sólidas con $x<0.50$ que tienen el efec-

to de mantener cantidades equivalentes de Mn^{3+} . Ello podría explicar el valor relativamente alto de la conductividad para la composición con $x=0.50$ en la que, formalmente no hay transferencia de carga entre cationes de la misma naturaleza y distinta valencia.

Los resultados obtenidos en la medida del coeficiente Seebeck pueden ayudar a sustentar las anteriores afirmaciones. El coeficiente Seebeck de las diferentes soluciones sólidas corresponde a portadores de carga positivos, y no se ha observado ningún cambio de signo cuando la cantidad de Co supera el valor de $x=0.33$. Este hecho difiere del discutido para el sistema $\text{Y}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_3$ (10). Por otra parte, tal como ha sido establecido a partir del hábito de conductividad, un incremento del contenido de Co por encima de $x=0.33$ lleva a una disminución en la conductividad. Para explicar ambos hechos, puede suponerse que el catión Mn^{4+} ya no es predominante en las soluciones sólidas con $x>0.33$, debido a que algunos cationes de Co, en un número dado, pasan a un estado Co^{3+} . Para mantener el equilibrio de valencia el número de cationes Mn^{3+} es superior al que correspondería para el caso de que todos los cationes sustituyentes mantuvieran la valencia $2+$, como en el caso del Ni. De este modo aparece una contribución al mecanismo de conducción por portadores positivos entre vecinos próximos $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{3+}$, siendo Co^{3+} el catión minoritario y por tanto siendo la contribución por portadores positivos.

La figura 7 representa la curva ρ -T correspondiente a la solución sólida con $x=0.60$. A partir de esta curva se han calculado los parámetros NTC. La curva muestra un hábito típico de los termistores NTC. La tabla 4 recoge los parámetros calculados. Como puede verse, la composición tiene unos buenos coeficientes NTC. B alcanza un valor >5000 y un $\alpha=-5.7\%/K$, lo cual hace a estos materiales cerámicos muy interesantes cuando se comparan con las composiciones comerciales, (16).

TABLA IV. PARÁMETROS NTC CARACTERÍSTICOS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{YCo}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_3$

COMPOSICIÓN	$\rho(\Omega^*\text{m})$, a 25°C	B (K)	α (%/K), a 25°C
$\text{YCo}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_3$	28	5065	-5.70

5. CONCLUSIONES

La sustitución de Mn^{3+} por Co^{2+} en el óxido pseudobinario $\text{Y}(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ lleva a una transición de fase desde la estructura hexagonal del compuesto YMnO_3 a una estructura tipo perovskita ortorrómbica para cantidades de Co de $x=0.25$. La razón para esta transición está relacionada con la disminución de la concentración del catión Mn^{3+} tipo Jahn-Teller en la red cristalina. Por encima de $x=0.50$ también se forma solución sólida, desarrollándose una estructura monofásica tipo perovskita. La naturaleza monofásica depende fuertemente de la historia térmica y de la atmósfera ambiente, sobre todo para $x>0.50$.

Las soluciones sólidas tipo perovskita, con $x=0.25$ hasta 0.60 son compuestos semiconductores. El mecanismo de conducción es el salto de pequeño polarón térmicamente activado. Todas las composiciones presentan buenos valores de conductividad eléctrica y prometedoras características tipo NTC.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por CICYT-MAT-97-0679-C02-01

5. BIBLIOGRAFÍA

1. A Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for high temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Mater. Res. Bull.* **24**, 367-80 (1989).
2. J. Tanaka, K. Takahashi, K. Yukino, S. Horiuchi, Electrical conduction of $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_3$ with homogeneous ionic distribution, *Phys. Status Solidi* **80**, 621-630 (1983).
3. M.J.L. Ostergard, M. Mogensen, AC impedance study of the oxygen reduction mechanism on $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ in SOFC, *Electrochimica Acta* **38**, 2015-2020 (1993).
4. A. Urishabara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asatmisu, G. Kido, Y. Yokura, Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B*, **51**, 14, 103-109 (1995-II).
5. O. Muller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer Verlag, N.Y. (USA) pp 357-358 (1974).
6. 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).
7. Ph. Coure, Ph. Guinet, J. Peuzin, G. Buisson, E.F. Bertaut, Ferroelectric properties of hexagonal orthomanganites of yttrium and rare earths. *Proc. Int. Meeting Ferroelectricity V*, 332-340 (1966).
8. C. Moure, J.F. Fernandez, M. Villegas, P. Duran, Non-Ohmic Behaviour and Switching phenomena in YMnO_3 -based ceramic materials, *J. Eur. Cer. Soc.* **19**, 131-137 (1999).
9. C. Moure, J.F. Fernandez, M. Villegas, J. Tartaj, P. Duran, Phase transition and electrical conductivity in the system YMnO_3 - CaMnO_3 , *J. Mater. Sci.* **34**, 2565-2568 (1999).
10. D. Gutierrez, O. Peña, P. Duran, C Moure, Crystal structure, electrical conductivity and Seebeck coefficient of $\text{Y}(\text{Mn,Ni})\text{O}_3$ solid solution, *J. European Ceram. Soc.*, to be published.
11. A. Mehta, R. Berliner, R.W. Smith, The structure of Yttrium cobaltate from neutron diffraction. *J. Solid State Chem.* **130**, 192-198 (1997).
12. R. Heikes, R. Ure, *Thermoelectricity: Science and Engineering*. New York: Interscience Publishers pp 311-322 (1961).
13. R.D. Shannon, Revised Effective Ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* **A32**, 751-767 (1976).
14. G.V.Subba Rao, B.M. Wanklyn, C.N.R. Rao, Electrical Transport in Rare-Earth Ortho-Chromites, -Manganites and Ferrites, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 345-58 (1971).
15. C. Moure, D. Gutiérrez, J.F. Fernández, O. Peña, Efecto de los parámetros de procesamiento sobre las características cristalinas de la solución sólida $\text{YCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, $x=0.60, 0.70$. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **41** [1] (2002).
16. A.J.Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics, Materials, Properties, Applications*, Chapman&Hall, Londres, U.K. pp 140 (1990).

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01