

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Síntesis y caracterización de los nuevos compuestos $\text{LaCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M: Fe, Zn, Ni, Co)

LUZ ADRIANA CARRERO BERMÚDEZ

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2017

Síntesis y caracterización de los nuevos compuestos $LaCr_{1-x}M_xO_3$ (M: Fe, Zn, Ni, Co)

Luz Adriana Carrero Bermúdez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias - Física

Director:

Doctor: David Arsenio Landinez Téllez

Grupo de Física de Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia

2017

Dedicatoria o lema

A mi madre por su amor y apoyo incondicional.

A mi padre por enseñarme el valor de la familia.

A mi compañero de vida por su afecto y ejemplo de superación tanto personal como profesional.

A mi hermano por ser mi "polo a tierra".

Agradecimientos

A la universidad Nacional por formarme profesional y personalmente, en especial aquellos maestros que me llevaron a cuestionarme y dejaron en mi mente preguntas abiertas, muchas de las cuales aún siguen vigentes.

A mi familia por su amor incondicional, sus sacrificios y apoyo emocional durante mis estudios, gracias a su voz de aliento y amor.

A mi compañero de vida por su apoyo emocional e intelectual. El intercambio científico del cual aprendimos mutuamente. Gracias por el enriquecimiento experimental que le aportó a esta tesis. Gracias “porque sos mi amor mi cómplice y todo y en la calle codo a codo somos mucho más que dos” [1].

A los Doctores David Landínez y Jairo Roa por permitirme hacer parte de su grupo de investigación. En especial por su apoyo, disposición y ayuda durante la realización de esta tesis.

Al Doctor Gerardo Gordillo Guzmán por permitirme usar un espacio en su laboratorio con el fin de realizar mis actividades académicas, el cual me generó bienestar durante mis estudios de posgrado.

A los integrantes de los grupos de Física de Nuevos Materiales y Materiales Semiconductores y Energía Solar por permitirme compartir con ellos espacios académicos y sociales los cuales fueron fundamentales durante mi formación en especial a Carlos Triana, Diana Aljure, Jorge Villa, Jorge Cardona, Mikel Hurtado, Alejandro Rodríguez, Raúl Arciniegas, Edwin Ramírez, Michael Correa, Miguel Reinoso, Francisco Guzmán y Ricardo Miranda.

Al Maestro Hildebrado Leal Contreras por darle la oportunidad de trabajar con él, por sus enseñanzas a nivel profesional y las preguntas abiertas que me dejó.

X

**Síntesis y caracterización de los nuevos compuestos
 $\text{LaCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M: Fe, Zn, Ni, Co)**

Resumen

El objetivo principal de este trabajo de investigación consistió en la síntesis y estudio de los compuestos $\text{LaCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, donde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ni}$ y Co ($0 \leq x \leq 0,04$). Se realizó la caracterización estructural, óptica, eléctrica y magnética, con el fin de valorar su potencial aplicación en pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). Se analiza el efecto producido por el dopado con diversos cationes trivalentes (M^{3+}) en la red cristalina del LaCrO_3 . Los materiales a estudiar se prepararon por el método reacción de estado sólido realizando una pequeña modificación, con el fin de reducir la temperatura de síntesis y el tamaño de grano, afectando las propiedades eléctricas y magnéticas de los compuestos. Las fases cristalinas se obtienen mediante un proceso térmico a 900°C durante 24 h. El efecto del Cr en el proceso de densificación depende fuertemente de la temperatura de sinterización. Se estudiaron las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales mediante las técnicas de: difracción de rayos-x (XRD) con el fin de evaluar su comportamiento estructural a medida que ciertos átomos de Cr se sustitúan por otros materiales. Las propiedades micro-estructurales fueron evaluadas con ayuda de la ecuación de Williamson-Hall. Se estimó la energía de Urbach y el coeficiente de absorción cerca del borde de la brecha de energía prohibida a través de espectrometría. La caracterización eléctrica de los compuestos se evaluó por medio de medidas de conductividad en función de la temperatura. Se realizó un estudio magnético mediante el análisis de las curvas de magnetización en función de la temperatura.

Palabras clave: LaCrO_3 , Celdas de combustión, Propiedades Estructurales, Ópticas, Eléctricas y magnéticas.

Abstract

The main objective of this research work has been the synthesis and study of $LaCr_{1-x}M_xO_3$ compounds, where $M = Fe, Zn, Ni$, with a variation $M(0 \leq x \leq 0,04)$. The structural, optical, electrical and magnetic characterization was carried out in order to assess its potential application in solid oxide fuel cells(SOFC). The effect produced by doping with various trivalent cations (M^{3+}) in the crystalline network of $LaCrO_3$ is analyzed. The materials to be studied were prepared by the solid state reaction method, making a small modification in order to reduce the synthesis temperature and the grain size, affecting the electrical and magnetic properties of the compounds. The crystalline phases are obtained by a thermal process at $900^\circ C$ for 24 hours. The effect of chrome in the densification process will depend strongly on the sintering temperature. The optical, electrical and structural properties were studied by the techniques of: X – ray diffraction (XRD) in order to evaluate its structural behavior. At certain Cr atoms were substituted with other materials, the micro-structural properties were evaluated. With the help of the Williamson-Hall equation, we estimated the energy of Urbach and the absorption coefficient near the edge of the energy gap forbidden through spectrometry, the response of the compounds were evaluated by means of conductivity measurements as a function of temperature. A magnetic study was performed by analyzing the magnetization curves as a function of temperature.

Keywords: $LaCrO_3$, combustion cells, structural, optical, electrical and magnetic properties.

TABLA DE CONTENIDO

1. Estado del arte	5
1.1 Perovskitas simples	12
2. Modelos teóricos para las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas. 15	
2.1 Propiedades Estructurales	15
2.1.1 Difracción de rayos X	15
2.2 Propiedades ópticas.....	18
2.3 Propiedades eléctricas.....	23
2.4 Propiedades Magnéticas.....	29
2.4.1 Material Paramagnético	29
2.4.2 Material Antiferromagnético	30
3. Aspectos Experimentales	¡Error! Marcador no definido.
3.1 Síntesis de los compuestos $LaCr1 - xMxO3$ (M = Fe, Zn, Ni, Co)	¡Error! Marcador no definido.
3.2 Sistemas de caracterización	¡Error! Marcador no definido.
4. Resultados y Discusión.....	33
4.1 Método de Síntesis y Técnicas de Caracterización de los compuestos $LaCr1 - xMxO3$	33
4.1.1 Síntesis de los materiales $LaCr1 - xMxO3$	34
4.1.2 Caracterización estructural usando difracción de rayos X (DRX)	35
4.1.3 Caracterización Morfológica.....	45
4.1.4 Caracterización Óptica	47
4.1.5 Caracterización Eléctrica.....	52
4.1.6 Caracterización Magnética	61
4.2 Análisis magnético de $LaCrO3$	62
4.2.1 Análisis magnético de $LaCr0.99Co0.01O3$	65
4.3 Análisis magnético de $LaCr0.99Fe0.01O3$	67
4.4 Análisis magnético de $LaCr0.99Zn0.01O3$	68
4.5 Análisis magnético de $LaCr0.99Ni0.01O3$	69
5. Conclusiones y Recomendaciones	72
5.1 Conclusiones.....	72
6. Bibliografía.....	75

Lista de figuras

Figura 1. Esquema del proceso en una celda de combustión tipo SOFC [3]	¡Error!
Marcador no definido.	
Figura 2. Estructura tipo perovskita ideal ABX_3	13
Figura 3: Difracción de los rayos X en planos cristalinos sucesivos.	16
Figura 4: Camino de la luz en el modelo de Kubelka y Munk en relación con el paso de la coordenada x [58].	19
Figura 5: Coeficiente de absorción óptica "teórico" dibujado con línea continua y "experimental" datos indicados por puntos.	21
Figura 6: Representación gráfica de las colas de las bandas B_v y B_c , también llamadas colas de Urbach	22
Figura 7: Representación gráfica de: a) Orientación de la ionización magnética en una red de un material antiferromagnético. b) Típica gráfica de susceptibilidad de de una transición antiferromagnética.	31
Figura 8: Diagrama de bloques de los sistemas implementado para realizar medidas de conductividad en dependencia de la temperatura	26
Figura 9 Sistema de porta muestra para medidas eléctricas.	27
Figura 10 Esquema del circuito eléctrico utilizado para la adquisición, de los datos experimentales.....	27
Figura 11: Esquema de Magnetómetro de muestra vibrante [77].	32
Figura 10. Espectro de DRX y su correspondiente resultados de refinamiento Rietveld para la muestra $LaCrO_3$	36
Figura 11. Espectro de DRX y su correspondiente resultados de refinamiento Rietveld para la muestra $LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$	37
Figura 12: Espectro de DRX y su correspondiente resultados de refinamiento Rietveld para la muestra $LaCr_{0.96}Fe_{0.04}O_3$	38
Figura 13. Superposición de los tres espectros $LaCrO_3$, $LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$, $LaCr_{0.96}Fe_{0.04}O_3$	38
Figura 14 Ampliación de la superposición de los tres espectros $LaCrO_3$, $LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$, $LaCr_{0.96}Fe_{0.04}O_3$	39
Figura 15: Micrografías obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido para los diferentes materiales.	45

Figura 16. Porcentaje de reflectancia en función de la longitud de onda para el material $LaCrO_3$.	47
Figura 17. Determinación de la energía de gap interbanda para la muestra $LaCrO_3$.	48
Figura 18. Ajuste para el cálculo de la energía de gap.	49
Figura 19. Región colas de Urbach.	50
Figura 20. Cálculo de la energía de Urbach para la región de cola de interbanda.	51
Figura 21. Cálculo de energía de Urbach para cola de gap óptico.	51
Figura 22: Muestra del ajuste realizado a los datos experimentales ..	¡Error! Marcador no definido.
Figura 23: Conductividad en función de la temperatura para la muestra dopada con $x = 0.010$.	54
Figura 24 :gráfica de la ecuación de arrhenius para el cálculo de la energía de activación.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 25: Gráficas correspondientes a la variación de Fe en la perovskita $LaCr_{1-x}Fe_xO_3$.	55
Figura 26: curvas correspondientes a las linealizaciones para la determinación de las temperaturas de transición.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 27: Conductividad en función de la temperatura matriz de Fe .	57
Figura 28: conductividad en función de la temperatura de la muestra $LaZn_{1-x}Zn_xO_3$.	57
Figura 29: conductividad en función de la temperatura de la muestra $LaNi_{1-x}Ni_xO_3$.	59
Figura 30: conductividad en función de la temperatura de la muestra $LaZn_{1-x}Co_xO_3$.	60
Figura 31: Conjunto de curvas con el mismo porcentaje molar de sustitución.	61
Figura 32. Comportamiento de la magnetización en función de la temperatura para el material $LaCrO_3$.	62
Figura 33. Magnetización de la muestra $LaCrO_3$ en función del campo magnético para tres diferentes temperaturas.	63
Figura 34: Ampliación de la figura 19 que facilita los cálculos del campo coercitivo, el campo remanente y la permeabilidad relativa de la muestra $LaCrO_3$.	64
Figura 35. Susceptibilidad Magnética de la muestra $LaCrO_3$.	64
Figura 36: Magnetización de la muestra $LaCr_{0.99}Co_{0.01}O_3$ en función del campo magnético para tres diferentes temperaturas.	65
Figura 37: Ampliación de la figura 22 que facilita los cálculos del campo coercitivo el campo remanente y la permeabilidad relativa.	66
Figura 38: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra $LaCr_{0.99}Co_{0.01}O_3$.	67
Figura 39: Magnetización de la muestra $LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ en función del campo magnético para tres diferentes temperaturas.	67
Figura 40: Evidencia del campo coercitivo el campo remanente y la permeabilidad relativa.	68
Figura 41 Magnetización de la muestra $LaCr_{0.99}Zn_{0.01}O_3$ en función del campo magnético para tres diferentes temperaturas.	68

Figura 42: Evidencia del campo coercitivo el campo remanente y la permeabilidad relativa	69
Figura 43: Magnetización de la muestra $LaCr_{0.99}Zn_{0.01}O_3$ en función del campo magnético para tres diferentes temperaturas.	69
Figura 44 Evidencia del campo coercitivo el campo remanente y la permeabilidad relativa	70

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1: Métodos de caracterización usados para estudiar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los compuestos $LaCr_1 - xM_xO_3$ ($M = Fe, Zn, Ni, Co$).	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 2 Características de los reactivos utilizados	35
Tabla 3: Parámetros calculados con el refinamiento Rietveld.....	39
Tabla 4: Tamaño promedio de cristalito y tensión obtenidos para los compuestos $LaCr_1 - xFe_xO_3$ $0 \leq x \leq 0,04$	41
Tabla 5: Parámetros calculados con el refinamiento Rietveld para las muestras $LaCr_1 - xZn_xO_3$	41
Tabla 6: Tamaño promedio de cristalito y tensión obtenidas para los compuestos $LaCr_1 - xZn_xO_3$ $0 \leq x \leq 0,04$	42
Tabla 7. Tamaño promedio de cristalito y tensión obtenidas para los compuestos $LaCr_1 - xNi_xO_3$	43
Tabla 8. Tamaño promedio de cristalito y tensión obtenidas para los compuestos $LaCr_1 - xNi_xO_3$	43
Tabla 9. Tamaño promedio de cristalito y tensión obtenidas para los compuestos $LaCr_1 - xCo_xO_3$	44
Tabla 10: Tamaño promedio de cristalito y tensión obtenidas para los compuestos $LaCr_1 - xCo_xO_3$	44
Tabla 11: Tamaños de grano promedios	46
Tabla 12: Valores de energía de banda prohibida y energías de Urbach.....	52
Tabla 13: Resumen de propiedades calculadas para la matriz de muestras $LaCr_1 - xFe_xO_3$ con sustituciones de Fe	56
Tabla 14: Resumen de propiedades calculadas para la matriz de muestras $LaCr_1 - xZn_xO_3$ con sustituciones de Zn	58
Tabla 15 Resumen de propiedades calculadas para la matriz de muestras $LaCr_1 - xZn_xO_3$ con sustituciones de Zn	59
Tabla 16. Resumen de las características magnéticas calculadas.....	70

Introducción

En el presente trabajo se desarrolla una investigación sobre la búsqueda de nuevos materiales de base inorgánica, viables para ser utilizados como cátodo en baterías de combustión [1]. Partiendo del material inorgánico, tipo perovskita $LaCrO_3$, el cual es muy usado en dichos sistemas, realizamos síntesis del material $LaCr_{1-x}M_xO_3$ donde M adquiere los nombres de los elementos Ni, Co, Zn ó Fe . Se realizan sustituciones con una variación de x que recorre el intervalo de 0 a 0,04 molar con pasos de 0.005.

Actualmente existen numerosos prototipos de baterías de combustible, incluso podemos encontrar comercializados algunos de ellos [2]. Teniendo en cuenta la dificultad que supone no sólo el descubrimiento de un material con aplicaciones prácticas en una celda de combustible de óxido sólido (SOFC) por sus siglas en inglés, ya sea electrolito, ánodo, cátodo o interconector, al igual que la propia construcción de la celda, el objetivo de la presente tesis no es construir y optimizar el dispositivo, sino explorar el potencial de dichos compuestos como cátodo de una celda tipo SOFC.

Pilas de combustible: una alternativa para la energía del futuro [3]. El modelo energético mundial está tomando un nuevo rumbo, fundamentalmente a la crisis existente en el mercado del petróleo. Los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) hacen parte de una fuente agotable de recursos, además de generar un alto grado de contaminación atmosférica (CO_2), también contribuyen al calentamiento global. Por lo cual la comunidad científica se motiva para buscar nuevas alternativas energéticas, en principio más limpias y eficientes [4].

En esta línea, la aplicación de las tecnologías basadas en pilas de combustible se presenta como alternativa a la disminución del consumo masivo de combustibles fósiles, siendo éste el avance tecnológico más importante de las próximas décadas. Las ventajas de resaltar en las pilas de combustible se relacionan con la alta eficiencia de conversión de energía química en eléctrica y la reducción del impacto ambiental de los subproductos generados. Un informe del consultor financiero "Price Waterhouse Coopers" predijo que la

industria de pilas de combustibles alcanzó un valor de 46.000 millones de dólares (unos 61.000 millones de euros) a nivel mundial en el año 2011 [5]. Se ha estimado además que para el año 2020 el mercado potencial de pilas de combustible será de 145.000 millones de dólares (unos 193.000 millones de euros) y se crearán 15.000 empleos por cada mil millones de dólares demandados en esta tecnología. No cabe duda que es una tecnología en desarrollo y aún hay inconvenientes principalmente económicos. Hoy en día ya existen aplicaciones cuya rentabilidad es superior a otras formas de alimentación energética, ya sea en aplicaciones estacionarias, móviles o portátiles, las pilas de combustible van, sin duda, a imponer una revolución.

Los fundamentos de las pilas de combustible fueron formulados en 1839 por Sir William Robert Grove [6], a pesar de que fue Christian Friedrich Schönbein [7] quien descubrió los efectos de la "electrólisis inversa" un año antes. Se tiene conocimiento que la pila de Grove usaba ácido sulfúrico como electrolito y trabajaba a temperatura ambiente.

A finales del siglo *XIX*, el físico-químico alemán Walther H. Nernst [8] investigó la conductividad de los sólidos a alta temperatura para poder ser utilizados en las lámparas incandescentes, descubrió que las sales fundidas se comportaban de forma contraria a los metales, aumentando considerablemente su conductividad a altas temperaturas. En 1900, Nernst y Wild, prepararon electrolitos con óxidos de zirconio, torio e itrio que eran capaces de emitir luz blanca casi pura. En ese mismo año, Nernst presentó el primer diseño práctico de una celda de combustible. Unos años más tarde, en 1937, Baur y Preis [9] desarrollaron una pila de combustible de óxido sólido para compararla con otra de electrolito fundido, utilizando un compuesto sólido desarrollado por Nernst unos años antes. Sin embargo, no fue hasta 1962 cuando Weissbart y Rucka investigadores de la Westinghouse Electric Corporation construyeron una pila de combustible con un electrolito compuesto por un 85% de ZrO_2 y un 15% de CaO combinado con electrodos de platino. El cátodo se alimentaba con oxígeno puro a presión ambiental y el ánodo se alimentaba con hidrógeno o metano. Hasta principios de la década pasada las pilas de combustible constituían una curiosidad de laboratorio y su uso estaba reducido a aplicaciones muy específicas, como los programas de la NASA "Apolo-Geminis" y transbordadores espaciales. Sin embargo, en la década de los 80, Estados Unidos, Japón y Canadá, y posteriormente en Europa, como consecuencia de la crisis energética de 1973, realizaron un gran esfuerzo institucional para el desarrollo de pilas de combustible como sistemas comerciales de generación de electricidad a gran escala [10].

La perovskita relacionada con la cromita de lantano LaCrO_3 es considerada de gran interés para aplicaciones electroquímicas a altas temperaturas como el caso de Celdas de Combustión a Temperatura Intermedia (IT SOFCs), membranas de separación de oxígeno y sensores [11]. Uno de los principales problemas encontrados en su aplicación en celdas de combustión radica en la alta resistividad del material, pese que la resistencia del material disminuye con el incremento de la temperatura, esta no es lo suficientemente baja, para que el proceso de transporte se dé sin que afecte la eficiencia del dispositivo [12]. También es un material con propiedades termoeléctricas, aun que como la mayoría de los materiales termoeléctricos tiene la limitación de que su mayor respuesta termoeléctrica se da a altas temperaturas. La idea de dopar la cromita de lantano se lleva a cabo con el propósito de disminuir la resistencia del material y disminuir la temperatura, a partir de la cual pasa de ser un semiconductor resistivo a un material altamente conductor.

1. Estado del arte

Las pilas de combustible son dispositivos capaces de convertir directamente la energía química en energía eléctrica, con alta eficiencia y baja emisión de contaminantes. El proceso de generación eléctrica es sencillo, se compone de un ánodo donde el combustible es oxidado, un cátodo donde el oxígeno es reducido y un electrolito. Esta conversión directa de energía es una gran ventaja frente a los sistemas convencionales, en los que la energía química del combustible se transforma primero en energía térmica, después en energía mecánica y finalmente en eléctrica. En cada transformación se va reduciendo la eficiencia, especialmente en la transformación de calor a energía mecánica que viene limitada, entre otros, por el rendimiento del ciclo de Carnot. En las pilas de combustible, la transformación de energía química a electricidad ocurre en un solo proceso, alcanzándose eficiencias potencialmente mayores [13, 14].

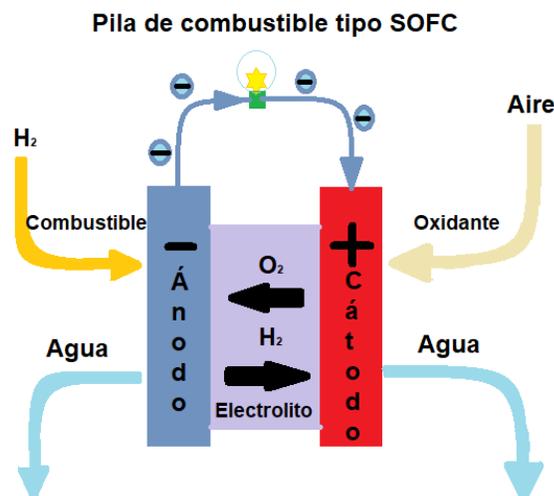


Figura 1. Esquema del proceso en una celda de combustión tipo SOFC [3]

En la figura 1 se muestra el esquema general de una pila de combustible SOFC, las reacciones químicas que se producen en cada una de sus partes. La celda SOFC consta de un electrolito sólido no poroso, generalmente ZrO_2 estabilizado con óxido de itrio (YSZ) o de escandio (SSZ) [15]. Normalmente el ánodo es un compuesto de NiO e YSZ que al reducirse *in-situ* forma un cermet de Ni-YSZ y el cátodo es generalmente una manganita de lantano (La) dopada con estroncio (Sr), por ejemplo, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ (LSM).

Desde el punto de vista químico el hidrógeno es el elemento número uno de la tabla periódica [16] con un solo electrón en el nivel energético s , es conocido que se necesitan dos electrones en este nivel para completar una configuración estable, por este motivo el hidrógeno se debe almacenar en moléculas H_2 . Por otro lado el oxígeno ocupa el lugar número 8 en la tabla periódica, debido a su configuración electrónica de orbitales ($1s^2, 2s^2, 2p^4$), para el oxígeno es indispensable adquirir dos electrones, al igual que el hidrógeno, el oxígeno se encuentra comúnmente en su estado molecular O_2 técnicamente conocido como dioxígeno. Si una molécula de H_2 colisiona con una de O_2 no sucede nada a temperatura ambiente, al aumentar la temperatura se excitan las moléculas y el orbital de oxígeno se modifica, la reacción de combustión del hidrógeno se da en cadena y es necesario tener radicales en el medio, estos son aportados por el electrolito. Los radicales tienen electrones desaparejados, estos son los que tienen la energía suficiente para cuando choca con una molécula de oxígeno la rompe en dos nuevos radicales uno es una molécula de $H - O$ y el otro es un átomo de oxígeno, este átomo de oxígeno choca con una molécula de hidrógeno y es cuando se forma una molécula de agua, estas reacciones son espontáneas y liberan mucha energía.

Ahora veamos la importancia del ánodo y cátodo en este sistema. Para que se dé la combustión del hidrógeno se necesita un agente reductor y un oxidante; el agente reductor es el compuesto que pierde electrones y el oxidante gana electrones, el ánodo es precisamente el material que al oxidarse pierde electrones es decir que se trata del compuesto reductor, en el otro extremo el cátodo se oxida ganando electrones, para que el sistema esté en equilibrio electrostático se produce un flujo de electrones que van desde el ánodo al cátodo como se observa en la figura 1. El compuesto $LaCrO_3$, este es un material con propiedades de oxidación tipo cátodo, es un semiconductor tipo p que está siendo aplicado en la construcción de cátodos para este tipo de celdas [17, 18].

El electrolito es un óxido sólido conductor de iones O^{2-} no poroso. El hecho de que sea sólido le confiere una serie de ventajas, pues se evitan problemas de corrosión, como ocurre en las celdas de electrolito líquido.

El ánodo, en el que tiene lugar la reacción de oxidación del hidrógeno proporcionado por el combustible para perder electrones, debe ser conductor electrónico, para que se produzca electrones a través de un circuito externo, desde el ánodo hacia el cátodo; también debe tener estabilidad frente al ambiente reductor del combustible, y además, ser poroso para permitir el paso del gas reactivo hasta la zona triple fase (electrolito + ánodo + gas), que es donde ocurre la reacción electrocatalítica; como está en contacto físico con el electrolito, debe ser compatible con el mismo, desde el punto de vista químico, térmico y mecánico; en la interface formada por ambos la resistencia eléctrica es baja; debido a la necesaria compatibilidad térmica del ánodo con el electrolito, con frecuencia están formados por un compuesto cermet $YSZ + Ni$ [19]. Es posible utilizar otros metales nobles con el propósito de reducir costos. Otro tipo de material utilizado como ánodo cuando se usa la YSZ como electrolito, ha consistido en cermet del tipo Co/ZrO_2 , que presenta una alta tolerancia a los sulfuros. Sin embargo, debido al alto costo del Co no suele ser de uso común. También se han investigado los cermet Ru/ZrO_2 , que presentan mayor estabilidad microestructural y actividad electrocatalítica. En la actualidad los estudios se están centrando en el análisis de óxidos conductores mixtos, que presenten una buena conductividad electrónica y una alta actividad electrocatalítica, y puedan favorecer la reacción a lo largo de toda la superficie de los mismos, aumentando la eficiencia, como: $CeO_2 - Ln_2O_3$; $Y_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2$, Otro tipo de materiales interesantes son los compuestos de lantano, tal como el $La_{x-1}Sr_xCrO_3$ [20], $La_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ [21], $La_4Sr_8Ti_{12-x}Mn_xO_{38-x}$ [22] y el LSCM ($La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$) que han sido empleados simultáneamente como ánodo y cátodo en un novedoso diseño conocido como celdas de combustible simétricas [23, 24].

En el cátodo, el oxígeno, proveniente generalmente del aire se convierte en aniones O^{2-} y se utilizan conductores mixtos ya que deben conducir los aniones generados hasta la interface con el electrolito y drenar los electrones producidos por el ánodo proveniente del circuito externo. Los materiales más utilizados pertenecen a la familia de las perovskitas (de estequiometría ABO_3), principalmente por su capacidad para albergar distintos dopantes en ambos sitios catiónicos y la amplia química de defectos a que puede dar lugar la pérdida de estequiometría en oxígeno [25].

Ejemplos de este tipo de materiales son, $Sm_{1-x}Sr_xCoO_3$, $Sm_{1-x}Sr_xCoO_3$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, o $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (*LSM*); así el *LSM* es probablemente el más popular en aplicaciones de alta temperatura debido a su estabilidad con la *YSZ* hasta temperaturas de 1573K [26]. Recientemente se ha encontrado un nuevo material con muy buenas propiedades catódicas: $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (*BSCF*) [27].

El electrolito sólido en las *SOFCS*, debe ser un conductor iónico selectivo para un determinado portador de carga (positiva o negativa en función de la celda) [28]. Es muy importante que forme una barrera impermeable a los gases que se introducen en el sistema, ya que de otra manera podría ponerse en corto el dispositivo. Finalmente debe presentar una conductividad iónica lo más alta posible para minimizar las pérdidas óhmicas en el sistema. El conductor iónico más extensamente utilizado es el *YSZ* en el que el óxido de itrio confiere estabilidad mecánica al ZrO_2 frente a los cambios de temperatura y permite la conductividad iónica mediante el mecanismo de generación de vacantes de oxígeno. Aunque se están estudiando nuevos materiales que disminuyan la temperatura de operación de estos dispositivos, como es el caso de los electrodos basados en el cerio, el galato de lantano (dopado con *Sr* y *Mg* en los sitios *A* y *B* respectivamente) [29], *LAMOX* $La_2Mo_2O_9$, *BIMEVOX* ($Bi_2Mg_xV_{1-x}O_{5.5-\delta}$) y materiales con estructura apatito $La_9SrGe_6O_{26.5}$ [30].

Los interconectores son los encargados de conectar el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente, además de separar los flujos de gases entre celdas adyacentes. Por tanto, el material de interconexión debe presentar elevada conductividad eléctrica, tanto en condiciones reductoras como oxidantes. También debe presentar estabilidad química y mecánica, una elevada densidad (mayor del 95%) y resistencia mecánica, así como compatibilidad mecánica con los electrodos a los que está interconectados. El material más utilizado es el $LaCrO_3$ [31] muy estable en condiciones tanto oxidantes como reductoras, alta conductividad electrónica e independiente con la presión parcial de oxígeno, así como una adecuada compatibilidad con los demás componentes. Para producir un aumento de la conductividad, suele forzarse una deficiencia catiónica de *Cr* y *La*. En la mayoría de los casos, la deficiencia de *La* se produce mediante la sustitución con *Sr* ó *Ca*; mientras que la deficiencia de *Cr* se produce mediante sustitución con alguno de los siguientes metales: *Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Fe, Al, Ti* [32]. Aparte del $LaCrO_3$ dopado, las cromitas de itrio dopadas

$(Y,Ca)CrO_3$ también están dando buenos resultados en su empleo como interconectores [33]. Presentan la ventaja frente a los anteriores de sufrir un cambio de volumen menor en condiciones reductoras, lo que minimiza el agrietamiento, pero son menos tenaces en todo el rango de presiones parciales de oxígeno.

Las celdas de combustión se han convertido en uno de los tipos de celdas más investigados en los últimos tiempos, debido a las múltiples ventajas que presentan para la generación de energía a gran escala, con una alta eficiencia [34]. Las altas temperaturas de operación ($1073K - 1473 K$) favorecen por un lado, el reformado interno para extraer el hidrógeno del combustible y evitan el uso de catalizadores caros como el platino (Pt), logrando eficiencias hasta del 60%, por otro lado si fuese posible mejorar la conductividad de los electrodos y bajar la temperatura en que estos son buenos conductores se alcanzaría una eficiencia de hasta 90%. Las altas temperaturas afectan negativamente la durabilidad de los equipos y limita la elección de materiales para su construcción, como acero inoxidable, provocando un encarecimiento del dispositivo [35]. Por tanto, el éxito comercial de estas pilas pasará necesariamente por la obtención de nuevos materiales que permitan trabajar de un modo eficiente a temperaturas comprendidas entre $773K$ y $1073 K$ [36]. Las celdas *SOFC* encuentran su utilidad en aplicaciones fijas de generación de potencia en grandes plantas de varios cientos de *KW* (Siemens $1 MW$) [37, 38, 39] y en aplicaciones combinadas de calor y generación de electricidad. También se están comenzando a implantar aplicaciones en el transporte automovilístico; se puede destacar el modelo *745 hL* de *BMW*, un coche que se propulsa con la electricidad. En 2004, se presentó el *BWM H2R*, basado totalmente en hidrógeno y que ha batido numerosos records entre este tipo de vehículos, como el de máxima velocidad, alcanzando los 300 km/h [40].

Las celdas de combustible ofrecen una serie de ventajas respecto de los sistemas tradicionales de producción de energía. Entre las más importantes se pueden resumir, diciendo que:

- Convierte directamente energía química en eléctrica.
- Alta eficiencia energética: las celdas de combustible son los dispositivos energéticos más eficientes que existen, con rendimientos próximos al 60% y, en el caso de ciclos combinados de cogeneración de electricidad y calor, superiores al 85% [41, 42].

- Bajo nivel de contaminación medioambiental: al sustituirse la combustión a alta temperatura de combustibles fósiles por una reacción electroquímica catalizada entre el hidrógeno y el oxígeno, no existe emisión de gases contaminantes (óxidos de nitrógeno y azufre, hidrocarburos insaturados, etc.), con lo que el impacto sobre el medio ambiente es mínimo, solamente obtendremos CO_2 y H_2O (dependiendo del combustible utilizado). Si, además, el combustible de partida no proviene de combustibles fósiles, como es el caso del biogás o de los alcoholes producidos por fermentación de materia orgánica, no introducimos más CO_2 en el ciclo natural del carbono, con lo que potencialmente se pueden minimizar efectos a escala global como el calentamiento terrestre producido por el efecto invernadero.
- Carácter modular en la instalación: la disponibilidad de las celdas de combustible como módulos independientes supone una ventaja adicional, ya que un cambio de escala en la potencia requerida se consigue fácilmente mediante la interconexión de módulos.
- Flexibilidad de operación: una celda de combustible puede funcionar a alto rendimiento y sin interrupción en un amplio intervalo de potencias. Pueden realizarse variaciones rápidas de potencia; por ejemplo, es posible aumentar la potencia de una pila de combustible en un 10% en tan sólo un segundo. En contraste, los sistemas convencionales son poco flexibles, debiéndose mantener la carga de combustible siempre por encima del 80% para garantizar una correcta operación.
- Versatilidad de combustibles: cualquier combustible es apto para ser reformado, con tal de que incluya hidrógeno en su composición [42]. Pueden emplearse para este proceso por ejemplo gas natural, gasóleo, carbón gasificado o metanol.
- Funcionamiento silencioso: al carecer de partes móviles, se ha estimado que el nivel de ruido a 30 metros de una pila de combustible de tamaño medio es únicamente de 55 decibelios, lo que sugiere el uso de estos dispositivos para la generación de energía en recintos urbanos.
- Bajo impacto estético: al no existir tubos de emisión de gases ni torres de refrigeración, el impacto visual de una planta de producción de energía basada en pilas de combustible es mínimo. Se ha llegado a proponer su integración en edificios residenciales.

- Fiabilidad, calidad y control sobre el suministro: los sistemas informáticos de control permiten automatizar el funcionamiento de una pila de combustible, siendo mínima la intervención manual requerida, lo que permite su empleo en unidades de seguridad UPS (Uninterruptible Power Service) [43].
- Posibilidad de operar a bajas temperaturas [44, 45].
- Facilidad de instalación: las obras de infraestructura son mínimas.
- Generación local cercana al punto de consumo, lo que evita pérdidas, ahorra costos y permite el suministro en lugares recónditos.

Como no existe ningún dispositivo perfecto, también las pilas de combustible tienen su lado negativo. Las desventajas de estos equipos son:

- Tecnología emergente: determinados problemas aún no resueltos afectan al funcionamiento de estas pilas, especialmente en lo que respecta a su vida útil, lo que repercute en los plazos de comercialización.
- Alto costo: al tratarse de una tecnología en desarrollo y con una baja demanda de unidades, su precio no puede competir con las tecnologías convencionales. Se espera que conforme la demanda se incremente, los precios se reduzcan.
- Sensibilidad hacia los venenos catalíticos: los electrodos incorporan catalizadores para favorecer el desarrollo de las reacciones electroquímicas. El contacto de estas sustancias con los llamados venenos catalíticos, como el monóxido de carbono o los compuestos de azufre, provoca su inactivación irreversible. En la actualidad se trabaja en la sustitución de estos catalizadores por materiales más resistentes.

1.1 Perovskitas simples

En 1839 el mineralogista prusiano Gustav Rose descubrió el mineral titanato de calcio ($CaTiO_3$) en una pieza de roca tipo skarn¹ con alto contenido de clorita extraída en el sur de los montes Urales, una zona fuente de valiosas muestras minerales durante el siglo XIX. El nuevo mineral descubierto por Rose fue nombrado Perovskita en honor al mineralogista y ministro del interior ruso de la época Lev Aleksevich von Perovskiy [39]. La estructura de la perovskita $CaTiO_3$ se encuentra en otros minerales como por ejemplo el silicato de hierro y magnesio (Mg, Fe) SiO_3 que ha sido identificado como uno de los constituyentes principales del manto inferior terrestre (región que se extiende desde los 670 km hasta los 2900 km de profundidad) por lo que se constituye como el material terrestre más abundante [46]. La primera síntesis de la perovskita $CaTiO_3$ fue reportada en 1851 por el método de flujo de crecimiento cristalino y el primer compuesto tipo perovskita sintetizado fue el $NaNbO_3$ en 1948 por Johan Holmquist. En la década de los años 1940 las necesidades militares e industriales de materiales ferroeléctricos con una elevada constante dieléctrica llevaron al descubrimiento del material cerámico $BaTiO_3$, esto impulsó la fabricación y el estudio de materiales tipo perovskita debido a que dichos compuestos exhiben propiedades físicas y químicas interesantes y son de gran interés tecnológico, pues si a una estructura cristalina determinada se le confiere una propiedad eléctrica específica, las perovskitas, tanto naturales como sintéticas, cubren una amplia variedad ya que poseen estructuras electrónicas que van de lo aislante a lo metálico, asimismo, son semiconductores, conductores súper iónicos, conductores (semejantes a los metales), superconductores de alta temperatura, materiales half-metallic con conductividad eléctrica por espines polarizados, ordenamientos magnéticos que van del antiferromagnético al ferri- y ferromagnético, ferroelectricidad que está relacionada con desplazamientos de los átomos del compuesto [46], y propiedades catalíticas [47]. Estas variaciones en las propiedades obedecen a modificaciones de la estructura ideal [46]. Los compuestos con estructura tipo perovskita por lo tanto se convierten en uno de los materiales más intensamente estudiados en la física y en la química del estado sólido, por ejemplo, durante los primeros 90 años desde su descubrimiento (1839) se publicaron

menos de 100 artículos, mientras que en el año 2013 se llega a 3476 publicaciones de acuerdo a SciFinder [39].

Los materiales tipo perovskita están compuestos por elementos tanto metálicos como no metálicos, unidos por enlaces principalmente de tipo iónico (unión entre dos cargas de signo opuesto) y covalente (unión de dos o más átomos al compartir electrones) [48]. La estructura ideal de una perovskita en su forma más simple tiene una fórmula química general ABX_3 , está compuesta por tres elementos químicos diferentes A , B y X , donde A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva), usualmente el catión A es de mayor tamaño que el catión B , y los elementos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa) el oxígeno es el más común en estos materiales [46].

Las perovskitas se representan como estructuras cúbicas donde los átomos del elemento B se sitúan en los vértices de un cubo, el átomo A ocupa el centro y los átomos X están ubicados en la mitad de las aristas del cubo, es decir, los cationes A están rodeados por doce aniones de oxígeno, Figura 2 [46].

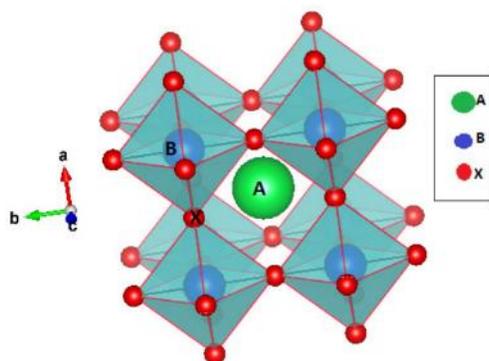


Figura 2. Estructura tipo perovskita ideal ABX_3

El mineral titanato de calcio $CaTiO_3$ previamente mencionado, al igual que el titanato de estroncio $SrTiO_3$, tienen esta forma o estructura ideal, su celda unidad o celda unitaria es un cubo. Asimismo, el cristal $CaTiO_3$ revela la simetría de su estructura atómica porque crece en forma de cubo u octaedro. Una forma distinta de ver esta estructura es cuando los átomos del catión A ocupan los vértices de un cubo, el catión B ésta situado en el centro, y los aniones X están ubicados en el centro de las caras del cubo. En esta forma

de representación cada átomo o catión B se encuentra rodeado de seis aniones del elemento X que delimitan los vértices de un octaedro regular de la forma BX_6 . Así es posible ver a la perovskita como un arreglo tridimensional de poliedros enlazados por sus vértices. En dicha representación los átomos del elemento A se ubican entre los espacios intermedios de un conjunto de 8 octaedros [46].

Los óxidos de perovskita de la forma ABO_3 han sido ampliamente estudiados por exhibir gran cantidad de fenómenos de estado sólido como los anteriormente mencionados (aislantes, conductores, superconductores, etc.). Las perovskitas de este tipo que se conocen actualmente están formadas por distintos elementos; el catión A es ocupado por elementos como el K, Na, Li, Sr, Ba, Ca y también algunos elementos de la familia de las tierras raras, por ejemplo, La, Pr, Nd . El lugar del catión B es ocupado por un metal de transición como Ti, Ni, Fe, Co o Mn . [49]. Mientras que la posición de X es ocupada generalmente por oxígeno, sin embargo en algunas ocasiones esta posición puede ser ocupada por elementos de la familia de los halógenos como el Flúor, Cloro, Bromo y Yodo.

La perovskita $LaCrO_3$ utilizada actualmente como interconector en las celdas de combustión *SOFC* puede ser modificada realizando sustituciones de los átomos de Cr con átomos metálicos tales como Co, Ni, Fe y Zn . En el presente trabajo estudiamos los efectos de las sustituciones mencionadas, sobre las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas del compuesto tipo perovskita conocido como cromita de lantano ($LaCrO_3$). Las sustituciones se realizarán con variaciones de 1% molar hasta 4% molar con incrementos de 0.5% molar. Estamos hablando de la introducción del orden de $3 * 10^{17}$ átomos por gramo, teniendo en cuenta que un gramo de la cromita de lantano tiene un número aproximado de átomos de Cr del orden de $3 * 10^{20}$ esto implica que por cada 10000 átomos de cromo sustituimos 1 de Co, Ni, Fe y Zn para cada respectivo sustitución.

2. Modelos teóricos para las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas.

Para la utilización del material en celdas de combustión es importante conocer sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas principalmente. También se realiza caracterización magnética. A continuación, se da una descripción de las técnicas utilizadas en la caracterización de nuestro material

2.1 Propiedades Estructurales

2.1.1 Difracción de rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) es la más usada en el estudio de propiedades estructurales de los materiales que presentan ordenamiento cristalino o policristalino. A partir del análisis de un espectro DRX se puede cuantificar parámetros de red, tamaño de cristalito, mezcla de fases y defectos estructurales.

Para realizar el completo análisis del espectro de DRX se utilizó el software GSAS [50] que permite hacer un ajuste entre patrón experimental y el teórico, usando el método de refinamiento de Rietveld [51, 52, 53]

Con el análisis de DRX resolvemos toda la evidencia estructural, permitiendo diferenciar formas alotrópicas o isomorfas del material en estudio. Con la incidencia de un haz monocromático de un rayo X, con un ángulo θ_i de incidencia, presenta el fenómeno de

reflexión en planos consecutivos formados por mayor densidad de átomos. Cuando el rayo reflejado de los planos más internos consecutivos del material, entran en fase con los reflejados inmediatamente anteriores, se da lugar a un pico de difracción (pico de Bragg). El pico se evidencia ya que en ese preciso momento se tiene interferencia constructiva entre los rayos, lo cual es posible cuando la diferencia del recorrido de los dos rayos X sea múltiplo entero de la longitud de onda [54].

Podemos observar en la figura 2 el recorrido que realizan los rayos incidentes y reflejados. Si la distancia $AC + BC$ es igual a $n\lambda$ y además $AC = BC = d \text{ sen}\theta$, entonces la expresión para una interferencia constructiva del haz con ángulo θ está representada por la ecuación (1) conocida también como la ley de Bragg.

$$2d \text{sen}\theta = n\lambda \quad (1)$$

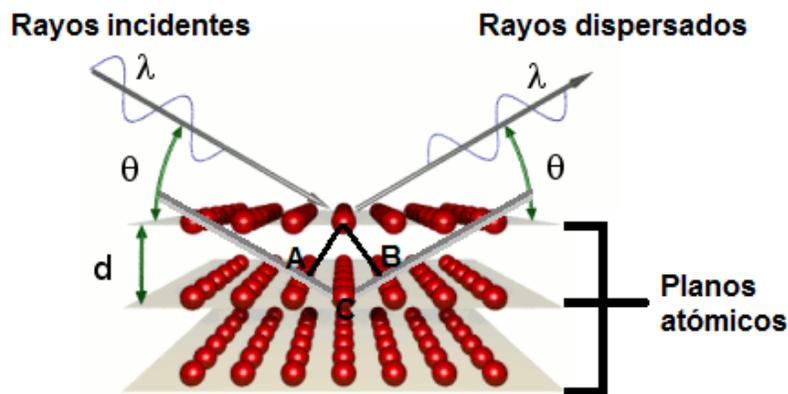


Figura 3. Difracción de los rayos X en planos cristalinos sucesivos.

En la ecuación d es la distancia entre planos, n es un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X. Habrá interferencia constructiva únicamente si el ángulo de incidencia satisface la condición, $\text{sen}\theta = n\lambda/2d$ dándose interferencia destructiva en los ángulos restantes.

En los equipos de difracción de rayos X se incluye un sistema conocido como goniómetro, el cual permite girar las muestras y el detector lentamente para encontrar los distintos ángulos de incidencia en los cuales la radiación reflejada está en fase. Comparando los

espectros de DRX experimentales con los reportados en bases de datos PDF (Powder Diffraction Files) se puede identificar una fase aproximada; de estos archivos se toman los datos iniciales necesarios para dar inicio a refinamiento Rietveld.

Las dimensiones de tamaño de cristalito se calculan teniendo presente la anchura media del pico más alto (FWHM). Las dimensiones del cristalito se pueden calcular a partir de la fórmula de Scherrer dada por la ecuación (2):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

En la ecuación (2) β es la anchura de un pico seleccionado y se calcula mediante la fórmula $\beta^2 = B^2 - b^2$, donde B es la anchura experimental (FWHM) del pico y b es una corrección debida al equipo; K es conocido como el factor de forma del cristal (0.7 a 1.7, para este tipo de materiales se toma normalmente 0.9); λ es la correspondiente longitud de onda y θ es el ángulo de Bragg del pico considerado. El valor de b está relacionado con la anchura mínima de pico que da cada difractómetro y se obtiene de una calibración previa del equipo.

Con el propósito de ilustrar el método Rietveld a continuación vemos un breve repaso. En el año 1969 Hugo Rietveld desarrollo un método con el fin de ajustar teóricamente los parámetros estructurales al difractograma de rayos X. Para lo cual se propone una estructura cristalina teórica, cuya estructura se ajuste a los picos e intensidades del difractograma experimental. El método consiste en minimizar la diferencia entre el perfil teórico y el experimental. El refinamiento Rietveld tiene su base en los mínimos cuadrados, por lo cual, lo que se busca es reducir la función residuo,

$$S_y = \sum_i w_i |y_i(o) - y_i(c)|^2 \quad (3)$$

Donde $y_i(o)$ son las intensidades observadas experimentalmente, $y_i(c)$ representa las intensidades teóricas, w_i es el peso asignado al punto i asociado a la intensidad de los picos.

En dicho refinamiento también se deben considerar los parámetros instrumentales, geométricos del sistema de DRX, parámetros de perfil como el ancho de pico, ruido, fondo,

además de los parámetros estructurales: los parámetros de red, el grupo espacial, las posiciones atómicas, la simetría, anisotropía etc.

Se utiliza una función pseudo-Voigt con el fin de aproximar la forma de los picos de intensidades en las cuales se produce la difracción, dicha función es una combinación entre funciones Gaussinas (G) y Lorentzianas (L) cumpliéndose la siguiente expresión:

$$pseudo - Voigt = \eta L + (1 - \eta)G \quad (4)$$

El ancho del pico, está relacionada con el tamaño del cristalito, para el caso de una configuración Bragg-Breathano (funciones gaussianas):

$$FWHM = u \tan^2 \theta + v \tan \theta + W \quad (5)$$

Los valores de u , v y w se encuentran definidos totalmente para una configuración de Bragg- Brethano y son 2, -2 y 5 respectivamente [55].

Las muestras de $LaCr_{1-x}M_xO_3$ fueron caracterizadas estructuralmente mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro Philips X'Pert Pro de PANalytical, usando la radiación Cu-K α : (1,540598 Å), un voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente 40 mA.

2.2 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los materiales se pueden estudiar mediante espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis). Esta técnica brinda información sobre las transiciones de los electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción, a partir de medidas experimentales de los espectros de reflectancia difusa y aplicando el modelo de Kubelka y Munk (K-M) se obtiene el band gap del material [56, 57].

El modelo de K-M, tiene en cuenta que el material de dispersión forma una capa plana de grosor constante, de superficie lo suficientemente extensa para garantizar que los efectos

de borde se puedan ignorar. Se han derivado varias ecuaciones para describir la reflectancia difusa para dicho sistema, pero es la ecuación K-M la más general y de uso frecuente. Se supone una dispersión isotrópica dentro de la muestra, y se supone que la reflexión especular es insignificante.

La teoría de K-M se basa en la absorción de la luz y la dispersión parcial (reflectancia difusa). De acuerdo con las convenciones de K-M, cuando la luz interactúa con el material esta tiene dos alternativas, luz incidente I que es positiva cuando baja y la otra se refleja J , el valor de J es positivo cuando sube como muestra la figura 4.

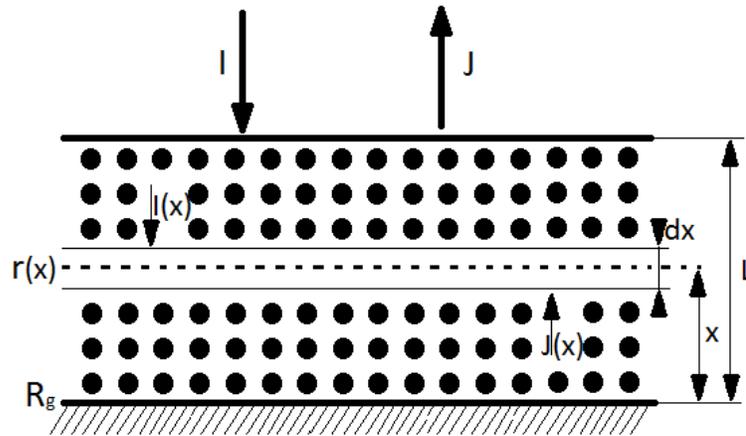


Figura 4: Camino de la luz en el modelo de Kubelka y Munk en relación con el paso de la coordenada x [58].

El modelo de K-M considera dos ecuaciones diferenciales de primer orden que incluyen tres términos:

$$dI = -kI dx - SI dx + SJ dx \quad (6)$$

El término $SJ dx$ describe el movimiento del flujo hacia arriba. La segunda ecuación diferencial de primer orden considerada por K-M es:

$$dJ = -kJ dx - SJ dx + SI dx \quad (7)$$

Kubelka y Munk realizan un desarrollo teórico a partir del cual presentan modificaciones a su modelo, estas modificaciones están basadas en los cambios físicos que puede tener la muestra que se va a medir [59]. La reflectancia está dada por la siguiente ecuación

$$R_{\infty} = \frac{1 - R_g(a - b(\coth(bSd)))}{a + b\coth(bSd) - R_g} \quad (8)$$

Donde R_g se conoce como reflectancia de corrección, $a = 1 - K/S$, $b = \sqrt{a^2 - 1}$, d es el espesor de la muestra, K es el coeficiente de absorción, S es el coeficiente de dispersión. Ambos coeficientes tanto el coeficiente de absorción como el de dispersión son función de la longitud del número de onda y caracterizan la dispersión fenomenológicamente. El coeficiente R_g también tiene dependencia del índice de refracción, el cual es una matriz con dimensiones de fracción de volumen. Para nuestro interés nos referimos al modelo en el que se tiene en cuenta un solo camino para la luz irradiada, es decir a una muestra de espesor infinito desde el punto de vista del camino óptico. En este caso particular la luz es dispersada por la superficie del material es la única que se tiene en cuenta en el modelo. Cuando el espesor d tiende a ∞ , en otras palabras para materiales enpastillados, opacos, homogéneos e isotrópicos el modelo de Kubelka- Munk (K-M) [60] queda descrito por la siguiente ecuación [61]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (9)$$

$F(R_\infty)$ se denominada función de K-M, R_∞ reflectancia obtenida experimentalmente.

Si la dispersión se considera homogénea, el coeficiente K-M se aproxima a $K = 2\alpha$. En este caso se considera K y S como constantes con respecto a la longitud de onda.

Considerando la relación de Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (10)$$

Donde $h\nu$ es la energía del foton, E_g es el band gap y A una constante. Para materiales con gap directo como estos se toma $n = 1/2$. Teniendo en cuenta la ecuación (9) y la (10) el desarrollo de K-M concluye que:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = A'(h\nu - E_g) \quad (11)$$

Con la expresión (11) se puede calcular el band gap de los compuestos en estudio, a través del método gráfico de Tauc. Se grafica $[F(R)h\nu]^2$ en función de $h\nu$ y se estima el valor del intercepto con el eje $x(h\nu)$ en donde dicho valor corresponde al valor del gap [62].

Si el ordenamiento atómico fuera totalmente organizado, teóricamente, a bajas energías la absorción α debería ser 0 y con el aumento de la energía de los fotones que inciden sobre el material semiconductor se llegaría al valor donde α se incrementaría bruscamente

y luego se mantendría constante. Esto se representa con línea roja en la figura 5 (Absorción Teórica). En realidad, esto no ocurre, lo que en realidad pasa con el incremento del coeficiente de absorción óptico, es que podemos notar una pequeña inclinación con pendiente positiva. Esto se indica en la figura 5 con puntos azules (Absorción Experimental).

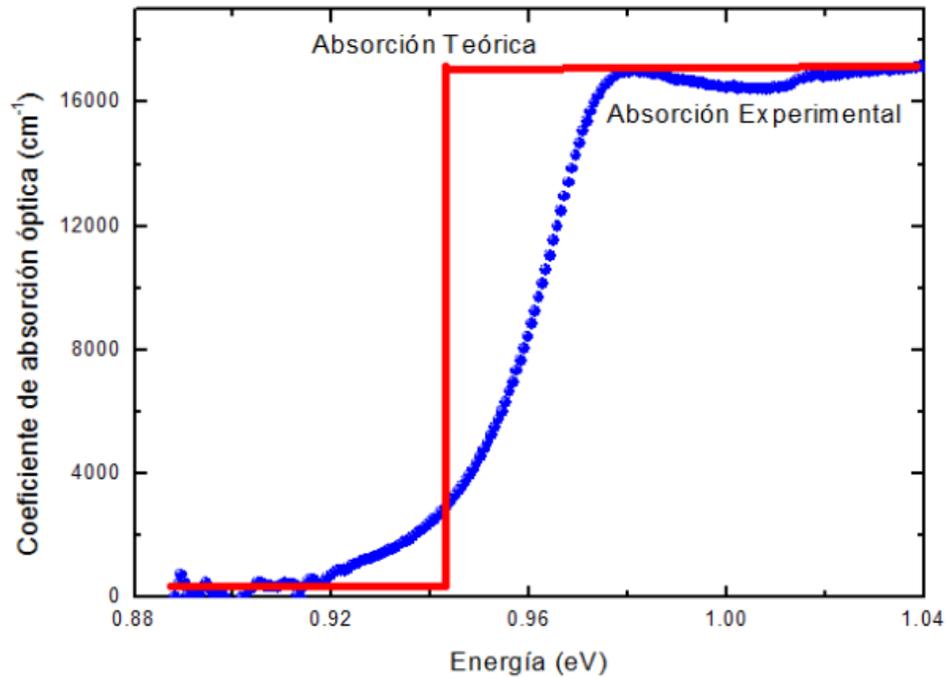


Figura 5: Coeficiente de absorción óptica "teórico" dibujado con línea continua y "experimental" datos indicados por puntos.

Estudios teóricos conducen a la conclusión que el desorden estructural es debido a la desviación de la estequiometría, defectos estructurales tales como: vacancias en la red cristalina, sustituciones y a los pares de defectos donador-aceptor, pueden introducir niveles de energía entre la brecha de energía de un semiconductor y tiene su contribución en esta inclinación de la absorción α .

Las colas de la banda de valencia (Bv) y/o banda de conducción (Bc) aparecen dentro de la brecha de energía E_g y los estados energéticos en estas colas están localizados. Estas colas son llamadas "Colas de Urbach" y se indican en la figura 6 como un apéndice de las bandas Bv y Bc.

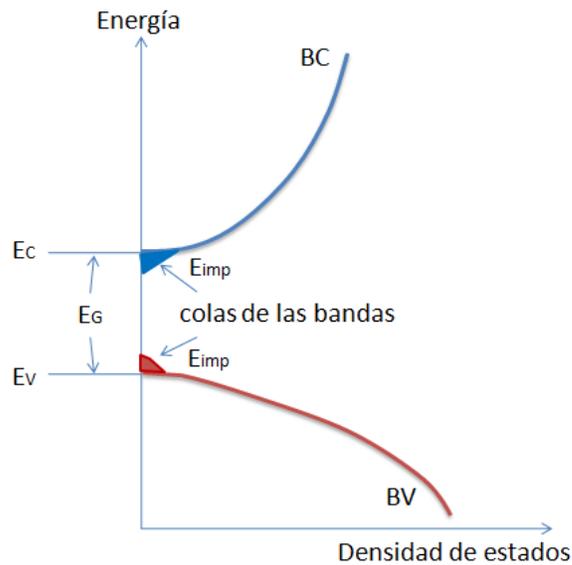


Figura 6: Representación gráfica de las colas de las bandas B_v y B_c , también llamadas colas de Urbach

La absorción en estados de colas de bandas se evalúa a través del cálculo del coeficiente de absorción α_E cerca de los bordes de la brecha de energía prohibida, que tiene una dependencia exponencial de la energía del fotón y de la energía de Urbach E_U [63]

$$\alpha_E = \alpha_0 \exp \left[\frac{h\nu - E_i}{E_U} \right] \quad (12)$$

Donde E_U es la energía de Urbach, E_i y α_0 son constantes. Entonces una gráfica de $\ln(\alpha)$ vs $h\nu$ debe ser lineal y la energía de Urbach puede ser obtenida de la pendiente.

Los espectros de reflectancia difusa fueron tomados con el espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR de la universidad nacional.

2.3 Propiedades eléctricas

Como ya habíamos mencionado la $LaCrO_3$ es un material con potenciales usos como cátodo en celdas de combustión. Una manera de analizar las propiedades eléctricas de los materiales semiconductores, es a partir del comportamiento de la conductividad en función de la temperatura, la cual se introduce con la relación:

$$\sigma = en\mu \quad (13)$$

Donde e es la carga eléctrica fundamental, n es la concentración de portadores (electrones y huecos) y μ la movilidad. Tanto la conductividad como la movilidad dependen de la temperatura.

$$\sigma(T) = en\mu(T) \quad (14)$$

La movilidad de los portadores de carga depende de los mecanismos de dispersión dominantes y de la masa efectiva m^* de los portadores.

En los semiconductores suelen identificarse tres mecanismos principales de transporte:

- I) Dispersión debido a impurezas ionizadas o neutrales.
- II) Dispersión debido a vibración térmica de la red.
- III) Dispersión debido a fronteras de grano.

La dispersión en fronteras de grano en los materiales semiconductores policristalinos es la contribución de defectos en la red que inducen estados localizados. Estos se caracterizan por una barrera de potencial a través de la zona de deflexión entre granos que limita el transporte de portadores de un grano a otro.

Es común encontrar un comportamiento de conductividad eléctrica en semiconductores a altas temperaturas que se rige por la emisión térmica de portadores sobre la barrera de potencial entre granos [64]. Por la naturaleza de estas muestras este fenómeno debe presentarse a muy alta temperatura debido a que el material es sintetizado por reacción de estado sólido y las juntas entre granos se hacen a presión en el proceso de empastillado. Pese a que la presión utilizada para el empastillado fue de 5 toneladas las barreras de potencial entre granos, deben ser mucho más grandes que para materiales, que por ejemplo, se sintetizan por métodos para crecimiento de películas delgadas. En

este caso específico, sin importar el método de síntesis, la conductividad se relaciona con la temperatura de acuerdo a la relación [65, 64].

$$\sigma(T) = ep\mu(T) = \sigma_0 T - \frac{1}{2} \exp(-\varphi/K_B T) \quad (15)$$

Donde e es la carga del electrón, p es la concentración de huecos, $\mu(T)$ es la movilidad debida a fronteras de grano, σ_0 es una constante y el factor exponencial describe la activación térmica de portadores sobre la barrera de potencial φ . El valor de la barrera φ , se relaciona con la concentración de portadores p , la permitividad dieléctrica ε y la densidad de estados localizados N_t en la frontera de granos por medio de la relación: [66]

$$\varphi = \frac{eN_t^2}{8\varepsilon p} \quad (16)$$

La ecuación (16) describe entonces el valor de la del potencial que deben superar los portadores para comunicasen entre granos, por lo general el cambio de conductividad en esta zona es bajo debido a la alta resistencia que se genera entre granos por la falta de conectividad entre los mismos.

Para temperaturas más bajas los portadores no tienen la suficiente energía para ser excitados a estados aceptores de la banda de valencia, es en este momento cuando el paso de portadores a la banda de conducción se hace menos importante en el proceso de transporte y los portadores. El mecanismo que gobierna el transporte en este caso particular es el de vía hopping. El transporte vía hopping que se da directamente entre estados aceptores de vecinos próximos es el mecanismo que más contribuye a la conducción [67] [68]. En esta zona la conductividad crece rápidamente, es bien diferenciable el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura comparado con los demás comportamientos. La conductividad en el modelo *NNH* (nearest-neighbour-hopping) es dada por [69].

$$\sigma_{NNH}(T) = \sigma_1 \exp(-E_{NNH}/k_B T) \quad (17)$$

$$E_{NNH} = \frac{0,99e^2 N_A^{1/3}}{4\pi\varepsilon} \quad (18)$$

Donde σ_1 es una constante, N_A es la concentración de aceptores, E_{NNH} es la energía de activación para hopping de huecos y ε es la permitividad dieléctrica [70].

A temperaturas más bajas, el transporte entre vecinos próximos no se favorece debido a la diferencia de energía entre niveles energéticos [71]. En este caso los electrones para poder transportarse pasa a estados de energía muy cercanos entre sí [72], es típico de materiales desordenados o altamente compensados, es decir, cuando la generación de portadores mayoritarios es muy baja, el mecanismo de transporte pasa de NNH a Mott-VRH, (Hopping de rango variable) a una temperatura crítica T_M . La teoría de la conductividad VRH fue desarrollada por Mott, quien encontró que la conductividad para este rango de temperatura está dada por:

$$\sigma_M(T) = \sigma_{0M} T^{-\frac{1}{2}} \exp \left[- \left(\frac{T_M}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \text{ y } T_M = \frac{\alpha}{k_B \xi^3 N_0(E_F)} \quad (19)$$

Donde σ_{0M} es una constante, T_M mide el grado de desorden en la película, $\alpha = 18.1$ es constante, y ξ es la longitud de localización que caracteriza la probabilidad hopping entre sitios. Valores altos de T_M indican un alto grado de desorden asociado a una alta compensación y un alto nivel de dopado. [73]

En este rango las muestras analizadas presentan una conductividad muy baja, algo normal para esta clase de muestras ya que el material es sintetizado en polvo y la conductividad se hace más difícil a bajas temperaturas debido al gran espaciamiento entre granos.

La caracterización eléctrica se realizó usando un equipo con facilidades para hacer medidas de conductividad en función de la temperatura, perteneciente al Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia. Se realizó una modificación especial a porta muestras.

La Figura 8 muestra un esquema del sistema usado para realizar medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura (en un rango de 100 a 670 K).

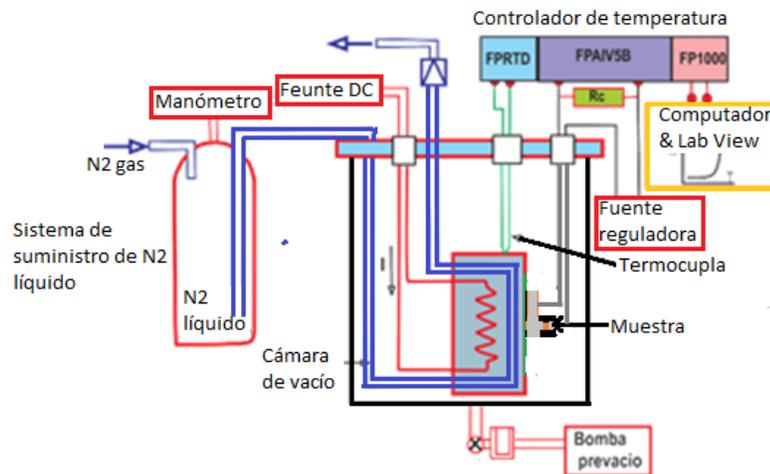


Figura 7: Diagrama de bloques de los sistemas implementado para realizar medidas de conductividad en dependencia de la temperatura

Fue necesario realizar esta modificación ya que el sistema está diseñado para caracterización eléctrica de películas delgadas. La modificación consta del diseño de una base en plata (Ag), con una forma especial, para que un cilindro de alúmina con un tamaño de 2mm de diámetro y 5mm de altura, ajuste en el extremo inferior. Dentro del cilindro se deposita la muestra prensada en forma de pastilla con un diámetro de 1.5mm. En la parte superior se introduce otro cilindro como contacto superior. Un esquema de las piezas lo podemos apreciar en la figura 9.

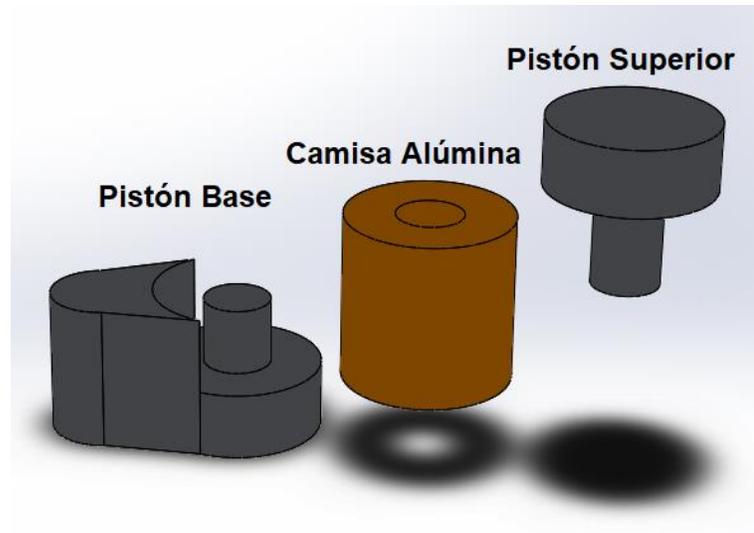


Figura 8 Sistema de porta muestra para medidas eléctricas.

Así la muestra queda contactada debajo y encima con contactos de plata y el cálculo de la resistencia se calcula aplicando la ley de ohm.

El correspondiente circuito eléctrico se construyó como muestra la figura 10, a partir del cual se resuelve una pequeña configuración matemática

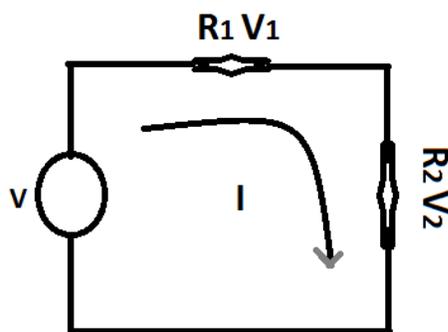


Figura 9. Esquema del circuito eléctrico utilizado para la adquisición, de los datos experimentales

El circuito de la figura 10 se resuelve aplicando procedimientos sencillos de magnetismo y matemática. Según la ley de Kirchhoff se tiene

$$V = V_1 + V_2 \quad (25)$$

El voltaje se acomoda de con la resistencia R_1 de manera que V_1 sea aproximadamente igual a V_2 . Según la ley de ohm en R_2 tenemos

$$V_2 = IR_2 \Rightarrow R_2 = \frac{V_2}{I} \quad (26)$$

De la ecuación (25) y despejamos I , teniendo en cuenta que $V_1 = IR_1$

$$I = \frac{V - V_2}{R_1} \quad (27)$$

Sustituimos la expresión (27) en la (26) y tenemos

$$R_2 = \frac{V_2 R_1}{V - V_2} \quad (28)$$

Por otro lado para contactos ohmicos $R_2 = \frac{\rho_2 l}{A}$ sustituimos por su homólogo en la ecuación (28) y tenemos en cuenta que el subíndice 2 representa la muestra, obtenemos como calcular la resistividad experimental a partir de nuestras medidas.

$$\rho_2 = \frac{A}{l} \left(\frac{V_2 R_1}{V - V_2} \right) \quad (29)$$

Para nuestro caso específico A es el área transversal de la pastilla medida.

2.4 Propiedades Magnéticas

El magnetismo es una de las propiedades interesantes que se pueden presentar en muchos materiales. Dependiendo de las propiedades magnéticas encontradas en un material, estos se clasifican como paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos, antiferromagnéticos y diamagnéticos, siendo los más comunes. Basados en la revisión bibliográfica el compuesto $LaCrO_3$, este se comporta como un material que presenta transición de paramagnético a antiferromagnético. Por tal motivo presentaremos en detalle la descripción de estos dos comportamientos magnéticos.

2.4.1 Material Paramagnético

Un material paramagnético se caracteriza por experimentar una magnetización aleatoria de los momentos magnéticos, el momento neto resultante es cero en condiciones normales. Cuando es sometido a un campo externo el material se magnetiza alineando sus espines en la misma dirección del campo externo. Es importante saber que los espines no se alinean completamente, a medida que aumenta el campo externo los espines se van acomodando cada vez más, aumentando así la contribución al momento, sin poder lograr que los espines se alineen completamente. Esto se ve reflejado en una línea recta proporcional al campo aplicado, que no muestra saturación del momento magnético.

Para bajos campos, la densidad de flujo magnético (\vec{M}) de un material paramagnético es directamente proporcional al campo aplicado (ecuación 20).

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (20)$$

Esto implica que la susceptibilidad es aproximadamente constante

$$\chi = \frac{|\vec{H}|}{|\vec{M}|} \quad (21)$$

Generalmente la susceptibilidad χ se encuentra alrededor de 10^{-3} y 10^{-5} es decir que adquiere valores alrededor de cero.

Por otro lado en muchos casos la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura, comportamiento que explica el modelo de momentos localizados por

Langevin. Cabe recordar que existen algunos materiales paramagnéticos metálicos presentan independencia de la temperatura, se conocen como Paramagnetos de Pauli.

Resumiendo la teoría de Langevin parte de la energía magnética almacenada en el material cuando es expuesto a un campo externo \vec{H} .

$$E = -\vec{m} \cdot \vec{H} = -mH\cos(\theta) \quad (22)$$

El paso a seguir es escribir la ecuación (22) usando la estadística de Boltzmann, como una probabilidad de que exista un momento magnético a un ángulo θ en relación a la dirección del campo aplicado [74]. La susceptibilidad proporcional a la temperatura está dada por

$$\chi = \frac{|\vec{H}|}{|\vec{M}|} = \frac{Nm^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (23)$$

Como podemos observar en la ecuación (23) $C = \frac{Nm^2}{3k_B}$ es una constante, y se conoce como la constante de la Ley de Curie's. Algunos materiales no obedecen la ley mencionada por lo que la ley es generalizada como la Ley de Curie - Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (24)$$

La ley de Curie-Weiss obedece a un ordenamiento espontáneo en alguna temperatura crítica θ en la que se tiene una transición, para cuando el material por debajo de dicha temperatura, se comporta como un ferromagnético. Cuando $T = \theta$ la susceptibilidad diverge temperatura a la cual corresponde a una transición de fase espontanea [75].

2.4.2 Material Antiferromagnético

El ferromagnetismo es muy común en una alta variedad de materiales compuestos de metales de transición que contienen oxígenos o azufre. Son materiales muy interesantes desde el punto de vista teórico, pero aún no tiene muchas aplicaciones prácticas [76].

Un material antiferromagnético se caracteriza por tener una orientación anti paralela al campo externo aplicado. Para la década de 1970 Louis Neel estudió el fenómeno de ordenamiento colectivo en materiales ferromagnéticos. Podemos pensar que los

antiferromagnetos contienen apareamiento antiparalelos como muestra la figura 7. a) El conjunto de iones magnéticos se magnetiza espontáneamente por debajo de una temperatura crítica (llamada temperatura N'eel, T_N), el segundo conjunto se magnetiza espontáneamente en la misma cantidad en la dirección opuesta. Como resultado, los antiferromagnetos no tienen magnetización neta espontánea, y su respuesta a campos externos a una temperatura fija es similar a la de los materiales paramagnéticos: la magnetización es lineal con el campo aplicado, y la susceptibilidad es pequeña y positiva. La dependencia de la temperatura de la susceptibilidad por encima de la temperatura N'eel también es similar a la de un paramagneto, pero por debajo de T_N disminuye, como se muestra en la figura 7.b).

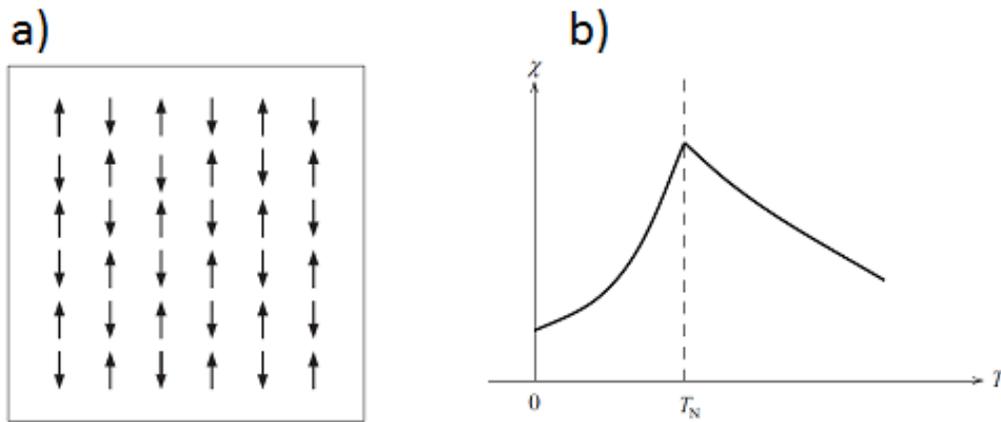


Figura 10: Representación gráfica de: a) Orientación de la ionización magnética en una red de un material antiferromagnético. b) Típica gráfica de susceptibilidad de una transición antiferromagnética.

Las medidas Magnéticas se realizaron en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM por sus siglas en inglés) perteneciente al Grupo de Física de Materiales de la UPTC en Tunja. Este equipo es uno de los tres únicos, con estas características, que hay en el país. El magnetómetro VERSALAB, de la Quantum Design, es un equipo libre de procesos de criogénesis basado en la técnica de muestra vibrante (VSM). Con una sensibilidad de $10^{-6} emu$. Este equipo trabaja en intervalo de temperatura de 50 a 400 K. Siendo un sistema totalmente automatizado, con una interfaz fácil de usar, utiliza la tecnología desarrollada para el sistema (PPMS). El magnetómetro está específicamente diseñado para la caracterización magnética hasta 3 teslas.



Figura 11: Esquema de Magnetómetro de muestra vibrante [77].

3. Resultados y Discusión

3.1 Método de Síntesis y Técnicas de Caracterización de los compuestos $LaCr_{1-x}M_xO_3$

Los compuestos $LaCr_{1-x}M_xO_3$ ($M = Fe, Zn, Ni, Co$) se caracterizaron a través de varias técnicas experimentales con el propósito de establecer la influencia de los dopajes sobre las propiedades de interés. En la tabla 1 se presentan las técnicas usadas para la caracterización de las cromitas de lantano y las propiedades que se estudiaron.

Tabla 1: Métodos de caracterización usados para estudiar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los compuestos $LaCr_{1-x}M_xO_3$ ($M = Fe, Zn, Ni, Co$).

Método de caracterización	de	Propiedades estudiadas	Parámetros determinados
Difracción de Rayos X (DRX)		Estructurales	Identificación de fases, estructura cristalina, defectos estructurales
Reflectancia espectral difusa		Ópticas	Gap de energía E_g y Energía de Urbach
Conductividad en dependencia de la temperatura		Eléctricas	Mecanismos de transporte eléctrico
Magnetización en función del campo y de la temperatura		Magnéticas	Comportamiento de dominio magnético

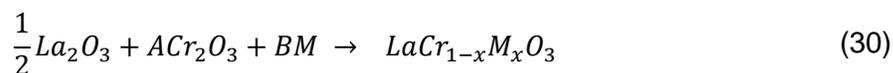
3.1.1 Síntesis de los materiales $LaCr_{1-x}M_xO_3$

El método de síntesis utilizado en la producción de los materiales $LaCr_{1-x}M_xO_3$ ($M = Fe, Zn, Ni, Co$) con $0 \leq x \leq 0,04$ fue reacción de estado sólido. Esta técnica consiste en mezclar estequiométricamente los compuestos precursores en fase sólida y acelerar su proceso de reacción mediante tratamientos térmicos.

La motivación fundamental dentro de este trabajo es realizar pequeñas sustituciones iónicas en la cromita de lantano con el fin de mejorar sus propiedades eléctricas. Por lo tanto, se buscaron metales de transición que tuviesen radios iónicos similares a los del cromo, de esta forma facilitar el acople atómico y estabilidad estructural al realizar pequeñas sustituciones atómicas entre el cromo y ciertos metales de transición. Eligiéndose, por esta razón: hierro, níquel, zinc y cobalto. Bajo estos criterios y la disponibilidad de reactivos en el laboratorio se eligieron el óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de cobalto (Co_2O_3), óxido de zinc (ZiO) y óxido de níquel (NiO).

A continuación, se realiza una explicación general de cómo se obtuvieron los materiales estudiados en este proyecto de tesis.

La reacción química que describe el proceso de obtención de los compuestos es la siguiente:



Donde $A = (1 - x)/2$, $B = \frac{x}{2}$, para $M = Fe_2O_3, Co_2O_3$ y $B = x$ para $M = NiO, ZnO$.

La tabla 2 muestra los reactivos utilizados, su pureza y punto de fusión.

Tabla 2 Características de los reactivos utilizados

<i>Reactivo</i>	<i>Pureza</i>	<i>P. Fusión</i>
<i>La2O3</i>	99,99%	2317 ⁰
<i>Cr2O3</i>	98%	2435 ⁰
<i>Fe2O3</i>	98%	1565 ⁰
<i>Co2O3</i>	98%	1933 ⁰
<i>ZnO</i>	99,99%	1975 ⁰
<i>NiO</i>	99,99%	1955 ⁰

Teniendo en cuenta la información de la tabla 2, se realizan los cálculos estequiométricos necesarios para obtener 1 gr de cada compuesto. Luego, se calientan los óxidos precursores a 200 °C durante 6 horas, para eliminar la humedad en los reactivos, en especial el precursor óxido de lantano, que es higroscópico. Al cabo de este tiempo, se realiza el proceso de pesado en la microbalanza Ohaus-Adventurer Modelo AR0640. Posteriormente, los reactivos de cada muestra son puestos en un mortero de ágata, se agregan 2 ml de acetona y se maceran de forma continua por 4 horas. Esta mezcla es puesta sobre un crisol y es llevada a un horno Linber/Blue SFT55433C, donde se somete a un proceso térmico de 900 °C durante 12 horas a presión atmosférica. Este procedimiento se llevó para todas las muestras, obteniéndose de esta forma los compuestos deseados.

3.1.2 Caracterización estructural usando difracción de rayos X (DRX)

3.1.2.1 Caracterización estructural de los compuestos $LaCr_{1-x}Fe_xO_3$

La literatura reporta que el compuesto $LaCrO_3$ cristaliza en el grupo espacial $Pnma$ (#62) [78]. Al analizar los difractogramas de las muestras $LaCr_{1-x}Fe_xO_3$ con el software Panalytical x'pert highscore Plus se verifica que todos los picos de difracción coinciden con

los del grupo espacial #62 acorde a la carta PDF número 33-0701 de la cromatita de lantano. Estableciéndose de esta forma que los compuestos analizados poseen fase única y cristalizan en dicho grupo espacial.

Con el fin de obtener los parámetros estructurales de los materiales $LaCr_{1-x}Fe_xO_3$ se realizó un refinamiento Rietveld a los espectros de DRX con el Software GSAS (General Structure Analysis System) y su interface gráfica EXPEGUI [79].

Empezamos analizando la muestra $LaCrO_3$, la figura 12 muestra los resultados obtenidos del refinamiento de la muestra $LaCrO_3$. La línea negra corresponde al patrón de difracción experimental, la línea roja representa el patrón calculado mediante GSAS y la línea azul hace referencia a la diferencia entre el patrón experimental y el teórico.

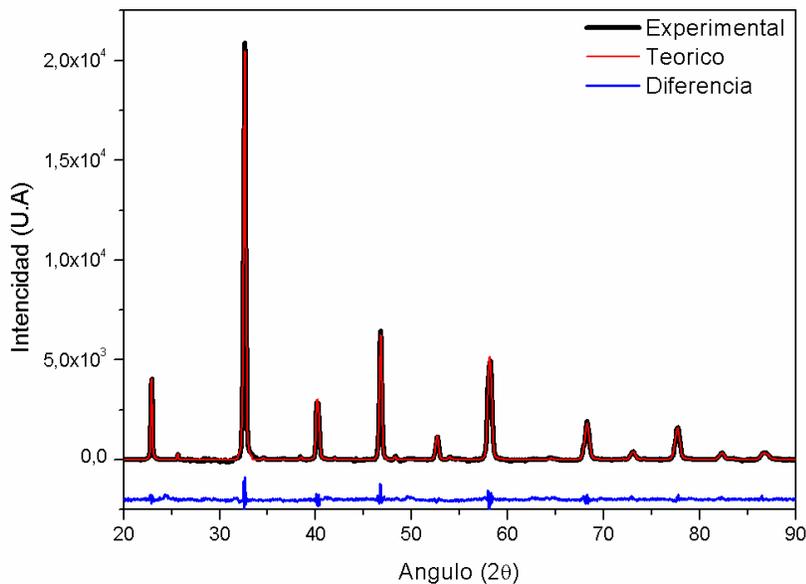


Figura 12. Espectro de DRX y su correspondiente resultados de refinamiento Rietveld para la muestra $LaCrO_3$.

En la figura 12 podemos apreciar un refinamiento con una diferencia pequeña entre el patrón teórico y el experimental, las diferencias más significativas se encuentran en las intensidades, pero los picos coinciden muy bien entre el espectro simulado y el experimental. A continuación, podemos observar las dos muestras con dopajes más representativos, correspondiente a la muestra $LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ la cual tiene el menor porcentaje de dopado y $LaCr_{0.96}Fe_{0.04}O_3$ siendo la muestra con el mayor porcentaje de

dopado. Las diferencias entre gráficas no son apreciables, algo que no es extraño, ya que las sustituciones son suficientemente pequeñas como para no alterar considerablemente la estructura cristalina del compuesto.

Para poder observar las diferencias tenemos que realizar ampliaciones de los detalles que puedan representar cambios significativos. Un detalle que se presenta en todas las matrices de estudio con sus respectivas variaciones, es el corrimiento de los picos de difracción hacia la izquierda como podemos observar en figura 11 y un cambio significativo entre la intensidad de los picos, entre la muestra sin dopajes y la estequiométrica.

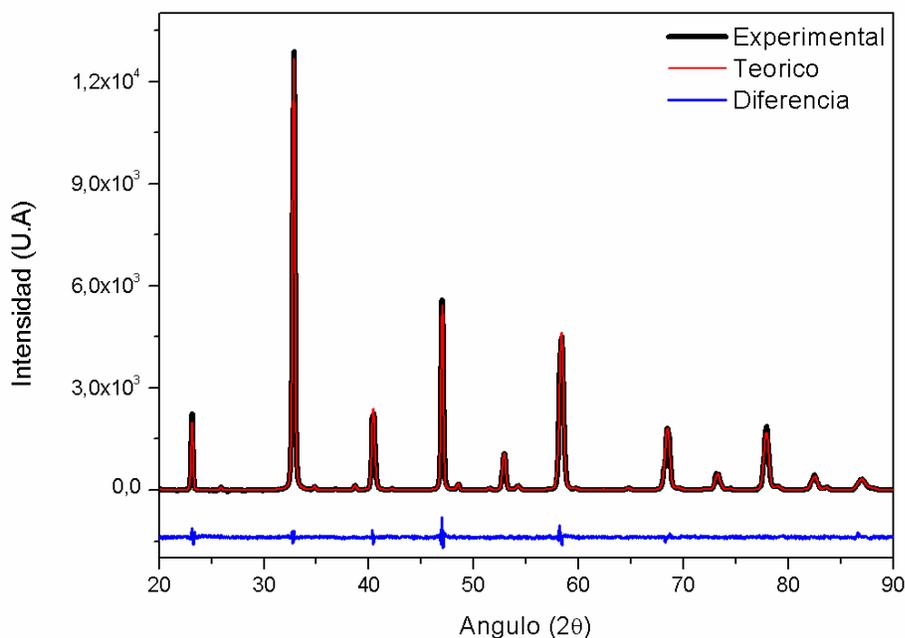


Figura 13. Espectro de DRX y su correspondiente resultados de refinamiento Rietveld para la muestra $LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$

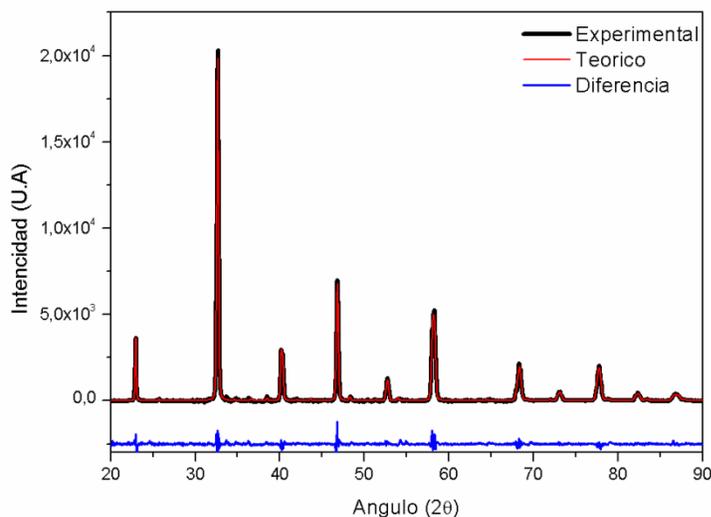
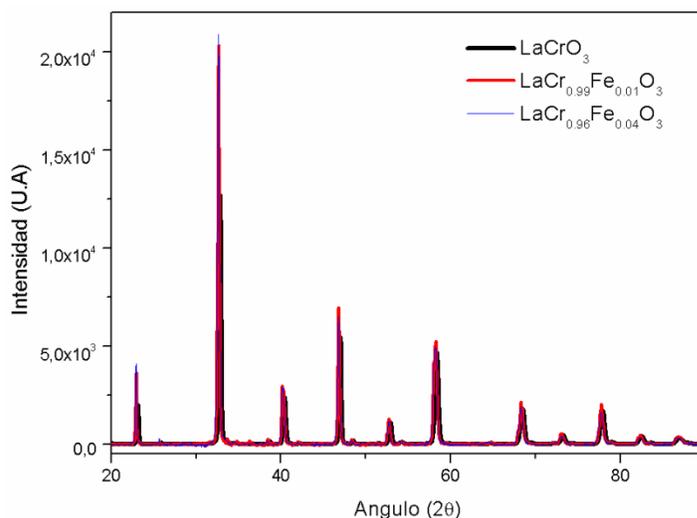


Figura 14: Espectro de DRX y su correspondiente resultados de refinamiento Rietveld para la muestra $LaCr_{0.96}Fe_{0.04}O_3$

En la siguiente figura se muestran los tres espectros superpuestos y es difícil destacar alguna diferencia en relación al el aumento de masa molar en el dopado de hierro.

Figura 15. Superposición de los tres espectros $LaCrO_3$, $LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$, $LaCr_{0.96}Fe_{0.04}O_3$.



Pero si realizamos una ampliación, observamos un corrimiento de los picos con el aumento de la masa molar del dopado al igual que el cambio de intensidad entre la muestra $LaCrO_3$ y las muestras $LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$, $LaCr_{0.96}Fe_{0.04}O_3$.

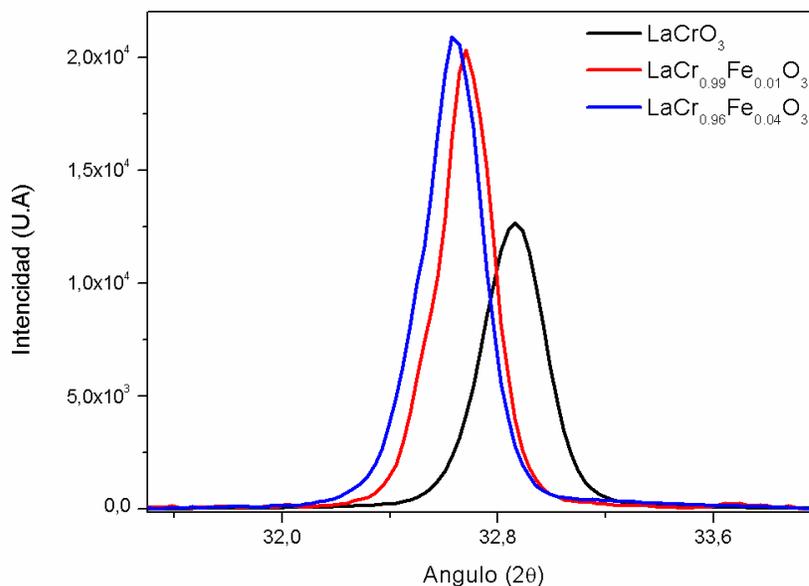


Figura 16 Ampliación de la superposición de los tres espectros $LaCrO_3$, $LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$, $LaCr_{0.96}Fe_{0.04}O_3$.

En la figura 16 vemos el corrimiento de los picos a la izquierda a medida que aumentamos la masa molar del dopado, este corrimiento es típicamente observado debido a crecimiento de los parámetros de red.

En la tabla 3 podemos apreciar los valores de los parámetros de red obtenidos con el refinamiento Rietveld para cada compuesto. Al igual que las gráficas la diferencia es pequeña.

Tabla 3: Parámetros calculados con el refinamiento Rietveld.

<i>Muestra</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>Volumen</i> (Å ³)
$LaCrO_3$	<i>Pnma</i>	5,5284(1)	7,7869(2)	5,4948(2)	236,54(2)
$LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$	<i>Pnma</i>	5,5275(3)	7,7882(2)	5,4981(2)	236,88(3)
$LaCr_{0.96}Fe_{0.04}O_3$	<i>Pnma</i>	5,5302(3)	7,7890(3)	5,5030(2)	237,04(3)

El estudio Rietveld confirma que todas las muestras poseen fase única y que los materiales cristalizan en una estructura ortorrómbica con grupo espacial *Pnma* (#62). Se evidencia que los parámetros de la celda unitaria *a*, *b* y *c*, crecen a medida que la sustitución atómica

de cromo por hierro aumenta, lo cual indica que se está generando un acoplamiento estructural, que a su vez puede generar cambios en las propiedades tanto eléctricas como magnéticas de los materiales.

Con el fin de estimar el tamaño de cristalito y el valor de la tensión (strain (ε)), se utilizó la ecuación de Williamson-Hall [80].

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta_{hkl} \quad (31)$$

Donde:

β_{hkl} : Ensanchamiento a la altura media del pico de difracción debido al tamaño del cristalito.

θ_{hkl} : Ángulo de difracción.

K : Factor de forma, para este tipo de compuestos es común tomarlo como 0,9.

λ : Longitud de onda de la radiación de los rayos-x (radiación $CuK\alpha$).

D : Tamaño del cristalito

ε : Tensión

El ensanchamiento del pico de DRX es debido al ensanchamiento instrumental y ensanchamiento atribuido al tamaño de cristal. La contribución de cada uno de estos efectos se suma para dar lugar al ensanchamiento total de los picos de difracción.

Antes de estimar el tamaño promedio del cristal y el valor de la tensión en la red, es necesario corregir el efecto instrumental. La corrección del ensanchamiento β_{hkl} se estima usando la siguiente relación [81] :

$$\beta_{hkl} = \left[(\beta_{hkl})_{medido}^2 - (\beta)_{instrumental}^2 \right]^{1/2} \quad (32)$$

Tomando todos los ángulos de difracción se construye una gráfica tomando $4\sin\theta_{hkl}$ a lo largo del eje X y $\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}$ a lo largo del eje Y, al realizar un ajuste lineal, se obtiene el valor de la tensión (ε) presente en el material y el tamaño promedio de cristalito D .

En la tabla 4 se presentan los valores del tamaño promedio de cristalito y la tensión (ε) obtenidos para los materiales $LaCr_{1-x}Fe_xO_3$ a través de la ecuación de Williamson-Hall.

Tabla 4: Tamaño promedio de cristalito y tensión obtenidos para los compuestos $LaCr_{1-x}Fe_xO_3$ $0 \leq x \leq 0,04$.

<i>Muestra</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Tamaño de cristalito (nm)</i>	<i>Tensión ($\times 10^{-3}$)</i>
$LaCrO_3$	<i>Pnma</i>	46,72(3)	1,32(4)
$LaCr_{0,99}Fe_{0,01}O_3$	<i>Pnma</i>	66,86(5)	1,48(4)
$LaCr_{0,96}Fe_{0,04}O_3$	<i>Pnma</i>	66,62(7)	2,69(5)

De estos resultados, se deduce que la sustitución de atómica de cromo por hierro genera cambios en el tamaño de cristalito. A medida que la sustitución de cromo por hierro aumenta el tamaño de cristalito aumenta. Para el compuesto $LaCr_{0,99}Fe_{0,01}O_3$ es el compuesto que presenta la menor tensión en la red, cuando se reemplazan átomos de cromo por hierro.

5.1.2.2 Caracterización estructural para los compuestos $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$

Los espectros de difracción de rayos X de las muestras $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$ sinterizadas a 900°C fueron refinados mediante el método Rietveld. Se refinaron las constantes de red, la intensidad de los picos, la orientación preferencial, el background entre otros. La tabla de datos 5, muestra los parámetros estructurales obtenidos con el refinamiento para cada compuesto.

Tabla 5: Parámetros calculados con el refinamiento Rietveld para las muestras $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$

<i>Muestra</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>Volumen (Å³)</i>
$LaCrO_3$	<i>Pnma</i>	5,5284(1)	7,7869(2)	5,4948(2)	236,54(2)
$LaCr_{0,99}Zn_{0,01}O_3$	<i>Pnma</i>	5,5176(3)	7,7610(2)	5,4803(2)	234,68(7)
$LaCr_{0,96}Zn_{0,04}O_3$	<i>Pnma</i>	5,4873(4)	7,7545(3)	5,5053(3)	234,25(4)

A partir de estos resultados se puede inferir que todas las muestras en estudio poseen fase única y cristalizan en la misma estructura ortorrómbica ($Pnma$). Se evidencia que los parámetros de la celda unitaria a , b y c , disminuyen a medida que la sustitución atómica de cromo por zinc aumenta. Los volúmenes de estas celdas son menores a los encontrados para las muestras con hierro, indicándonos que el ordenamiento estructural cambia al hacer las sustituciones iónicas de hierro por zinc, generando posibles cambios en las respuestas eléctricas y magnéticas de los materiales. Se evidencia una disminución del volumen de la celda unitaria en función del contenido de dopaje, lo que se puede explicar dado que radio iónico de los átomos de Zn es menor que el radio iónico de los átomos de Cromo.

De igual forma que en caso anterior, se estimó el tamaño de cristal y el valor de la tensión mediante el formalismo de Williamson-Hall. Los resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 6: Tamaño promedio de cristalito y tensión obtenidas para los compuestos $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$ $0 \leq x \leq 0,04$.

<i>Muestra</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Tamaño de cristalito (nm)</i>	<i>Tensión ($\epsilon \times 10^{-3}$)</i>
$LaCrO_3$	$Pnma$	46,72(3)	1,32(4)
$LaCr_{0,99}Zn_{0,01}O_3$	$Pnma$	44,81(2)	0,95(3)
$LaCr_{0,96}Zn_{0,04}O_3$	$Pnma$	43,64(4)	0,98(5)

De estos resultados se deduce que la sustitución de atómica de cromo por zinc genera cambios en el tamaño de cristalito. A medida que la sustitución iónica de Cr por Zn aumenta, el tamaño de cristalito disminuye.

5.1.2.2 Caracterización estructural para los compuestos $LaCr_{1-x}Ni_xO_3$

El análisis de difracción de rayos X para las muestras indica que las muestras presentan fase única, acorde a la comparación de picos con los de la carta PDF 33-0701. Dichas muestras cristalizan en una estructura ortorrómbica con espacio grupal $Pnma$. La tabla de datos 7 ilustra los resultados del refinamiento obtenido con el código GSAS.

Tabla 7. Tamaño promedio de cristalito y tensión obtenidas para los compuestos $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

<i>Muestra</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>Volumen</i> (Å ³)
LaCrO_3	<i>Pnma</i>	5,5284(1)	7,7869(2)	5,4948(2)	236,54(2)
$\text{LaCr}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_3$	<i>Pnma</i>	5,5170(3)	7,7663(2)	5,4874(2)	235,12(3)
$\text{LaCr}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{O}_3$	<i>Pnma</i>	5,4975(4)	7,7543(3)	5,4893(3)	234,00(4)

Los resultados de los refinamientos Rietveld evidencian que los parámetros de la celda unitaria (*a*, *b* y *c*), crecen a medida que la sustitución atómica de cromo por níquel aumenta. El volumen de celda aumenta. Sin embargo, los volúmenes de estas celdas son menores a los encontrados para las muestras con hierro.

A partir de la ecuación de Williamson-Hall se estimó el tamaño de cristal y el valor de la tensión, en la tabla 8 se ven los resultados:

Tabla 8. Tamaño promedio de cristalito y tensión obtenidas para los compuestos $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

<i>Muestra</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Tamaño de cristalito</i> (nm)	<i>Tensión</i> ($\epsilon \times 10^{-3}$)
LaCrO_3	<i>Pnma</i>	46,72(3)	1,32(4)
$\text{LaCr}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_3$	<i>Pnma</i>	45,83(6)	0,89(3)
$\text{LaCr}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{O}_3$	<i>Pnma</i>	43,94(1)	0,97(2)

De estos resultados se deduce que la sustitución atómica de cromo por níquel genera cambios en el tamaño de cristalito. A medida que la sustitución iónica de Cr por Ni el tamaño de cristalito disminuye.

3.1.2.2 Caracterización estructural para los compuestos $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Siguiente tabla de datos, muestra los parámetros estructurales obtenidos con el refinamiento para cada compuesto.

Tabla 9. Tamaño promedio de cristalito y tensión obtenidas para los compuestos $LaCr_{1-x}Co_xO_3$.

<i>Muestra</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>Volumen</i> (Å ³)
$LaCrO_3$	<i>Pnma</i>	5,5284(1)	7,7869(2)	5,4948(2)	236,54(2)
$LaCr_{0,99}Co_{0,01}O_3$	<i>Pnma</i>	5,5241(1)	7,7884(2)	5,4906(2)	236,23(2)
$LaCr_{0,96}Co_{0,04}O_3$	<i>Pnma</i>	5,5269(2)	7,7874(3)	5,5053(4)	236,94(3)

El estudio Rietveld revela que todas las muestras poseen fase única y cristalizan en la misma estructura ortorrómbica (*Pnma*). Se evidencia que los parámetros de la celda unitaria *a*, *b* y *c*, crecen a medida que la sustitución atómica de cromo por cobalto aumenta.

A partir de la ecuación de Williamson-Hall se estimó el tamaño de cristal y el valor de la tensión en la tabla 10 se ven los resultados:

Tabla 10: Tamaño promedio de cristalito y tensión obtenidas para los compuestos $LaCr_{1-x}Co_xO_3$.

<i>Muestra</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Tamaño de cristalito</i> (nm)	<i>Tensión</i> ($\epsilon \times 10^{-3}$)
$LaCrO_3$	<i>Pnma</i>	46,72(3)	1,32(4)
$LaCr_{0,99}Co_{0,01}O_3$	<i>Pnma</i>	52,85(6)	1,41(3)
$LaCr_{0,96}Co_{0,04}O_3$	<i>Pnma</i>	54,77(3)	1,38(2)

De estos resultados se deduce que la sustitución atómica de cromo por hierro genera cambios en el tamaño de cristalito. A medida que la sustitución iónica de Cr por Co el tamaño de cristalito aumenta.

En general vemos que todas las muestras analizadas cristalizan en el mismo grupo espacial *Pnma*. Para los compuestos $LaCr_{1-x}Fe_xO_3$ y $LaCr_{1-x}Co_xO_3$ se evidencia que a medida que la sustitución de cromo por hierro y cobalto asciende los parámetros de red aumentan y el valor de la tensión es mayor. Mientras que para los compuestos $LaCr_{1-x}Ni_xO_3$ y $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$ se presenta una relación inversamente proporcional entre el grado de sustitución de cromo por níquel y zinc y los parámetros de red. Para estos

compuestos las tensiones son menores que para $LaCrO_3$, indicándonos que para estos compuestos se tiene estructuras más estables y seguramente con mejor ordenamiento atómico.

3.1.3 Caracterización Morfológica

El estudio morfológico se realizó a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

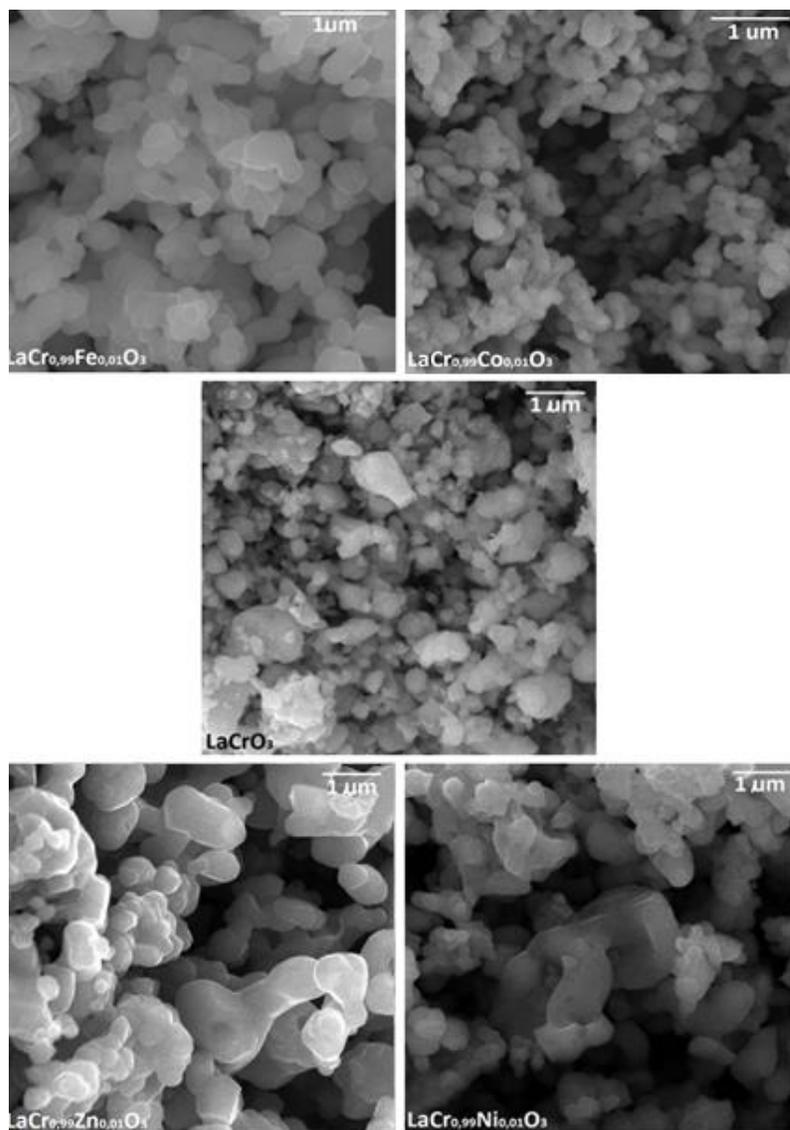


Figura 17: Micrografías obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido para los diferentes materiales.

En la figura anterior se ilustran las micrográficas (SEM) de las muestras, tomadas con un voltaje de 20 kV y 30000 X. Se observa una morfología granular en todos los compuestos. Para las muestras $LaCrO_3$, $LaCr_{0,99}Fe_{0,01}O_3$, $LaCr_{0,99}Zn_{0,01}O_3$ se evidencian granos más pequeños, indicando que las propiedades morfológicas dependen del tipo de iones que constituyen el material. Los iones de hierro y zinc no presentan aglomeraciones de granos pequeños (cluster). Teniendo en cuenta que el tamaño de grano es inversamente proporcional a la conductividad eléctrica [82], se puede inferir que la muestra $LaCr_{0,99}Ni_{0,01}O_3$ es posiblemente la menos resistiva.

Con el software Image J se estimó el tamaño de grano promedio para cada muestra, los resultados representan en la tabla de datos 11.

Tabla 11: Tamaños de grano promedios

Muestra	Tamaño de grano promedio (nm)
$LaCrO_3$	$311,61 \pm 2,83$
$LaCr_{0,99}Fe_{0,01}O_3$	$242,75 \pm 3,21$
$LaCr_{0,99}CoO_3$	$243,41 \pm 1,98$
$LaCr_{0,99}Ni_{0,01}O_3$	$673,67 \pm 22,94$
$LaCr_{0,99}Zn_{0,01}O_3$	$872,11 \pm 35,42$

Podemos apreciar en la tabla que las dos muestras que presentan tamaños de grano mayor son las correspondientes a las de dopaje de níquel y zinc. Este hecho concuerda con el análisis eléctrico ya que el aumento del tamaño de grano favorece el transporte eléctrico.

3.1.4 Caracterización Óptica

3.1.4.1 Determinación del Band Gap a través de espectroscopia UV-Vis

En la figura 18 podemos apreciar el espectro de reflectancia del compuesto $LaCrO_3$, vemos un espectro muy homogéneo en el cual a simple vista no es posible identificar algún comportamiento que evidencie transiciones electrónicas de bandas.

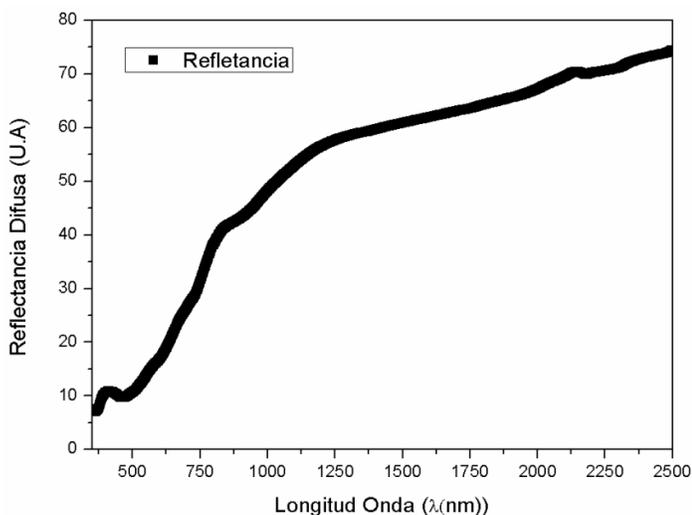


Figura 18. Porcentaje de reflectancia en función de la longitud de onda para el material $LaCrO_3$.

Para $\lambda = 450 \text{ nm}$ se presenta un máximo local asociado a las interacciones $O 2p - Cr 3d$, esta transición se relaciona con el gap óptico del material [83] [84]. Las otras transiciones se asocian a otro tipo de interacciones y se conocen como estados localizados. La transición que muestra el espectro a 2100 nm está relacionado a los modos vibracionales dentro de la muestra. Cuando la muestra es compacta los espectros no muestran absorciones características legibles en su espectro de reflectancia.

Con el fin de estimar el valor de Band Gap óptico del material $LaCrO_3$, a partir del espectro de reflectancia difusa (figura 18), aplicamos el método de Kubelka – Munk. Esta técnica es la más acertada para este tipo de muestras [85], graficamos el producto de la función Kubelka – Munk por $h\nu$ al cuadrado, en función de la energía. En la figura 19 observamos un espectro de la función K-M en función de la energía, vemos que para el intervalo de energía entre 2 eV y 3 eV , se presenta un incremento de la intensidad en la función K-M.

Este comportamiento se le atribuye a la presencia de estados localizados entre la banda de valencia y la banda de conducción. Para estimar el valor de estos estados, se realiza un ajuste lineal para el primer cambio de pendiente con el incremento de la energía de la figura 19.

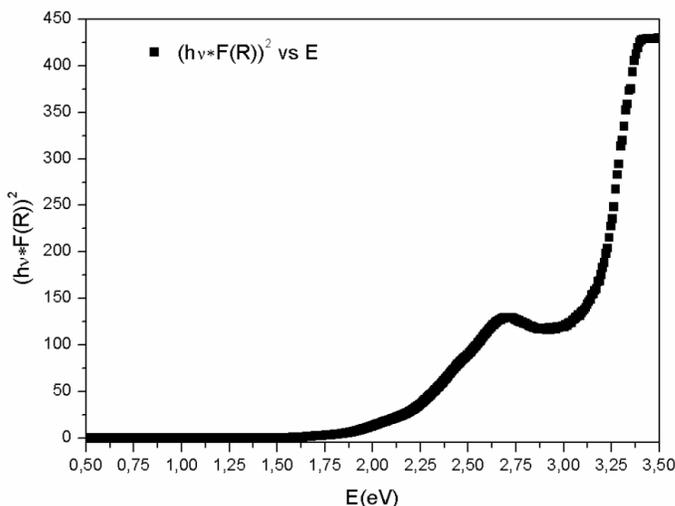


Figura 19. El producto de la función Kubelka – Munk y $h\nu$ al cuadrado en función de la energía para la muestra $LaCrO_3$.

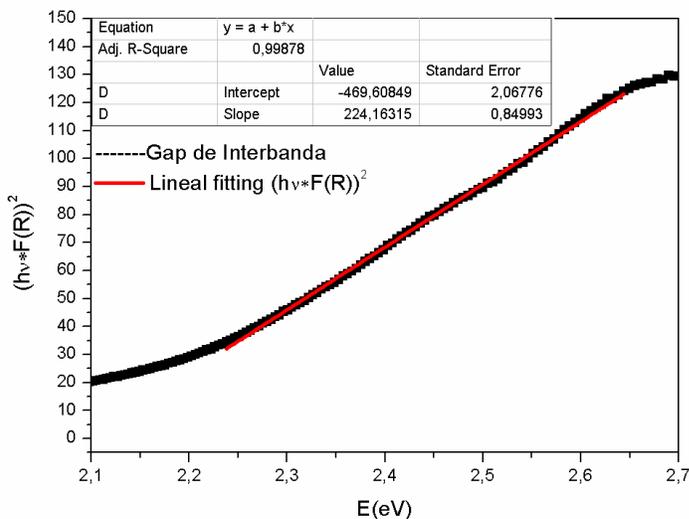


Figura 20. Determinación de la energía de estados localizados para la muestra $LaCrO_3$.

Con un ajuste lineal de los datos se calcula una brecha de energía, en la que se destaca un incremento en el eje “y”, que como sabemos está asociado a la absorbancia ($F(R_\infty)$ ecuación (11)). El valor estimado es de $(2,093 \pm 0,002) \text{ eV}$; cabe aclarar que el valor es calculado con un ajuste lineal, desarrollado con el programa de graficado Origin. Y los errores obtenidos son dados por el ajuste del mismo. Si analizamos con detenimiento el valor obtenido, atribuido a estados localizados de energía son es de 2,1eV aproximadamente, como podemos comprobar más a delante con el cálculo del valor de energía de band-gap, 2,1 eV es un valor próximo al gap, de lo que podemos concluir, que los estados localizados se encuentran cercanos a la banda de conducción y también, podemos argumentar una asociación con la frontera de granos, teniendo en cuenta que el material es un compuesto granular y poroso.

En la figura 21 tenemos la gráfica que nos muestra el proceso para el cálculo del gap.

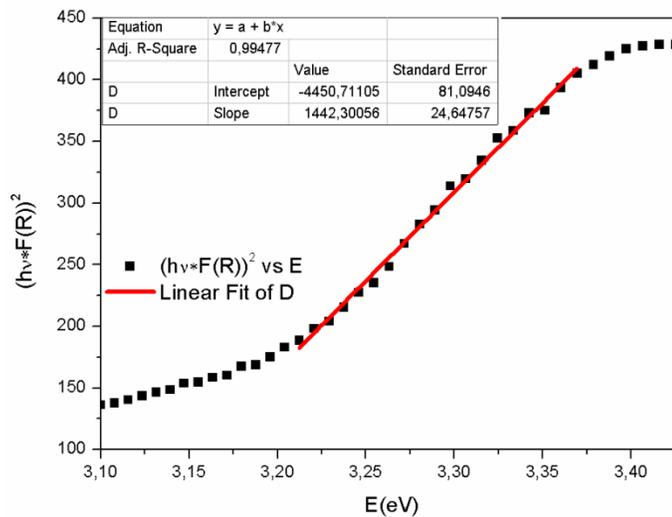


Figura 21. Ajuste para el cálculo de la energía de gap.

Con los datos de la figura 21, se obtiene un band-gap experimental de $(3.085 \pm 0.003) \text{ eV}$ para el compuesto LaCrO_3 .

Es bien sabido que la absorción y la luminiscencia ocurren por transiciones de portadores de carga entre estados electrónicos, tales como: estados localizados, colas de bandas y estados de gap. Si la interacción electrón-fotón es lo suficientemente fuerte se produce un atrapamiento [86] es decir, que los portadores caen en un estado energético que se encuentra entre el nivel de energía más bajo en la banda de conducción y el nivel de

energía más alto en la banda de valencia. Ahora el coeficiente de absorción en las zonas de estados localizados cerca del band-gap óptico está definido por

$$\alpha_E = \alpha_0 \exp \left[\frac{h\nu - E_i}{E_U} \right] \quad (33)$$

Vemos que el coeficiente de absorción α_E cerca de los bordes de band gap, que tiene una dependencia exponencial de la energía del fotón y de la energía de Urbach E_U [63]

Entonces una gráfica de $\ln(\alpha)$ vs $h\nu$ debe ser lineal y la energía de Urbach puede ser obtenida de la pendiente de dicho comportamiento lineal.

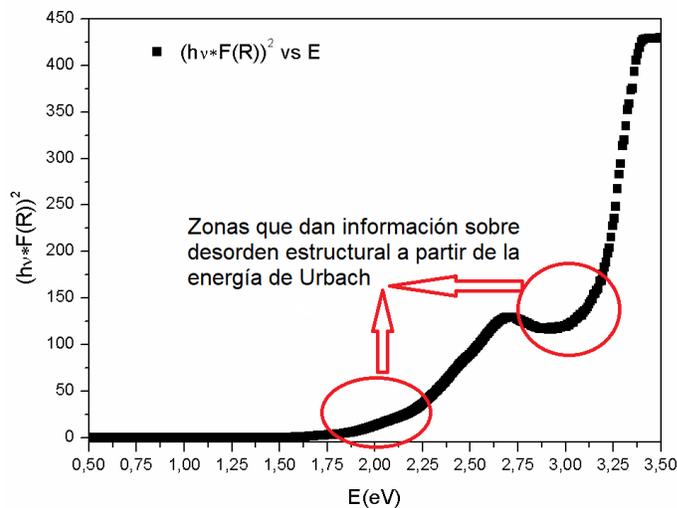


Figura 22. Región colas de Urbach.

La energía de Urbach está relacionada con la densidad de estados localizados dentro del gap, inducidos por desorden estructural (dislocaciones, micro tensiones y vacancias) [63], mediante una relación directamente proporcional.

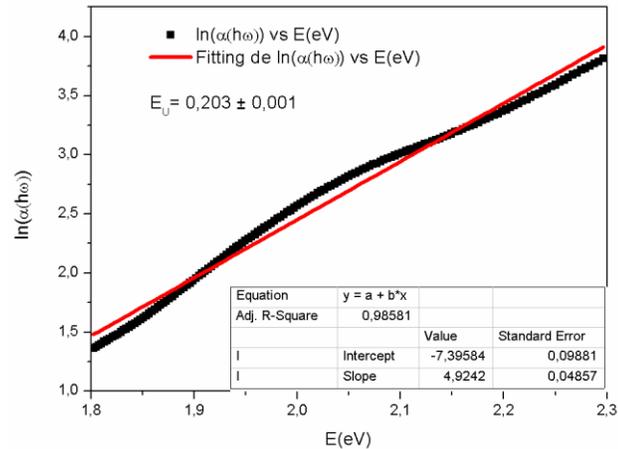


Figura 23. Cálculo de la energía de Urbach para la región de cola de estados localizados

Los valores estimados para las demás muestras los encontramos consignados en la tabla 12.

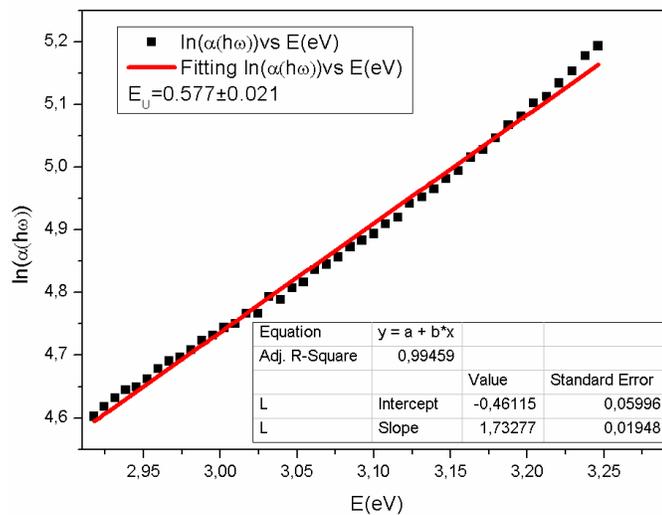


Figura 24. Cálculo de energía de Urbach para cola de gap óptico.

Siguiendo la metodología anteriormente descrita se realizaron las estimaciones de band-gap óptico, estados localizados y energía de Urbach para las demás muestras estudiadas en el presente trabajo.

Tabla 12: Valores de energía de banda prohibida y energías de Urbach

Muestra	Energía de Gap (eV)	Energía de estados localizados (eV)	Energía de colas de Urbach (eV)	
$LaCrO_3$	3,08	2,09	0,20	0,58
$LaCr_{0,99}Fe_{0,01}O_3$	2,94	1,90	0,16	0,49
$LaCr_{0,99}Ni_{0,01}O_3$	2,85	1,42	0,23	0,52
$LaCr_{0,99}Zn_{0,01}O_3$	2,89	1,68	0,18	0,47
$LaCr_{0,99}Co_{0,01}O_3$	2,91	1,76	0,21	0,55
$LaCr_{0,96}Fe_{0,04}O_3$	3,23	2,42	0,24	0,43
$LaCr_{0,96}Ni_{0,04}O_3$	3,14	2,02	0,21	0,50
$LaCr_{0,96}Zn_{0,04}O_3$	3,18	2,11	0,23	0,47
$LaCr_{0,96}Co_{0,04}O_3$	3,20	2,12	0,19	0,57

3.1.5 Caracterización Eléctrica

El análisis de transporte eléctrico lo hacemos explicando detalladamente los efectos de la temperatura sobre la conductividad de la muestra para una sola variación molar de sustitución de átomos ($M = Fe, Co, Zn$ y Ni) en la muestra $LaCr_{1-x}M_xO_3$. Seguidamente, se recopilarán los resultados obtenidos para las distintas matrices experimentales desarrolladas en el trabajo, haciendo énfasis en los resultados más representativos.

3.1.5.1 Propiedades eléctricas de $LaCr_{1-x}Fe_xO_3$ donde $(0 \leq x \leq 0.04)$

Las muestras se prensaron en peles con $(2,45 \pm 0.0025)mm$ de diámetro y una altura de $1,6 mm$ se disponen en un tubo de cerámica alúmina entre contactos de plata a través de los cuales se aplica una diferencia de potencial de $30V DC$.

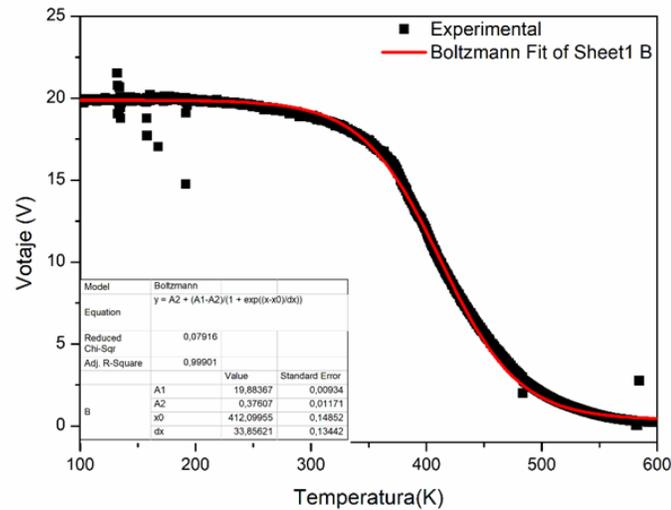


Figura 25. Gráfica del que muestra las medidas experimentales del voltaje en función de la temperatura

Se mide el cambio de potencial en la muestra mientras se varía la temperatura a una rata constante de $5K/min$. Las medidas fueron realizadas teniendo en cuenta el circuito de la figura 10 descrito en la sección 3.2.1.

A partir de los datos experimentales de y los valores del circuito utilizado, se procede a realizar un cálculo de la conductividad. Los datos experimentales fueron sometidos a un a un ajuste utilizando una función Boltzmann, como podemos observar en la Figura 25. El ajuste se realiza teniendo en cuenta que la tendencia encontrada en el comportamiento de la muestra no es alterada, los valores se mantienen dentro del error y se facilita la superposición de varios gráficos. Teniendo en cuenta los valores medidos se realizan los cálculos de la conductividad calculando primero la resistividad haciendo uso de la ecuación

$$\rho = \frac{A}{l} * \frac{V_m * R_0}{(V_0 - V_m)} \quad (34)$$

Donde V_0 y R_0 son los valores conocidos en el circuito utilizado, los parámetros A y l son el área transversal y la longitud respectivamente, finalmente V_m es el voltaje medido experimentalmente, como el que se muestra en la figura 25. Por otro lado es bien conocido que la conductividad se calcula como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (35)$$

En la figura 26 observamos la conductividad en función de la temperatura de una muestra que presenta una curva típica de un material semiconductor.

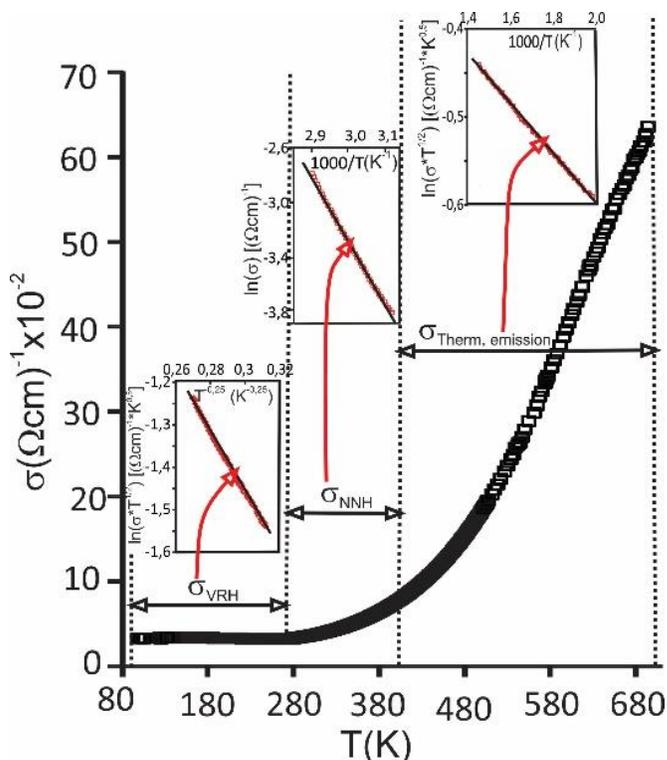


Figura 26: Conductividad en función de la temperatura para la muestra semiconductor [87]

El material presenta baja conductividad a bajas temperaturas. Sigue un comportamiento en el que vemos un incremento moderado y por último se observa un incremento abrupto en la conductividad, que se debe a que los portadores de carga han alcanzado una energía térmica que les permite pasar a la banda de conducción del material en mayor cantidad.

En la figura 26 vemos representados los tres mecanismos de transporte dominantes en un material semiconductor, en algunos materiales se llega a una saturación de la conductividad, dicha saturación es atribuida a procesos de recombinación en la producción de portadores, para ese rango de temperatura los portadores cierran el ciclo del circuito y cesa la producción de portadores mayoritarios por efectos térmicos.

Siguiendo los pasos anteriores, apreciados en la figura 26, se calcula la conductividad de la matriz de muestras en función de la temperatura correspondientes a la variación de hierro (Fe) en la perovskita $LaCr_{1-x}Fe_xO_3$.

En la figura 27 podemos observar el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura, para pequeñas variaciones de x . Vemos un corrimiento de la temperatura (T_A) a la cual el material aumenta su conductividad. Cuando se aumenta el porcentaje del dopado, la temperatura a la cual aumenta la conductividad, también aumenta. En la muestra sin dopar ($x = 0.000$), se observa que la conductividad deja de aumentar después de cierta temperatura, es decir que tenemos una saturación de la conductividad (σ_S), lo que se traduce a un aumento de recombinación de cargas par electrón-hueco. Podemos destacar de la figura 27 que la curva con mayor conductividad y que empieza su comportamiento conductor a temperatura cercana a temperatura ambiente es la correspondiente al menor porcentaje de dopante.

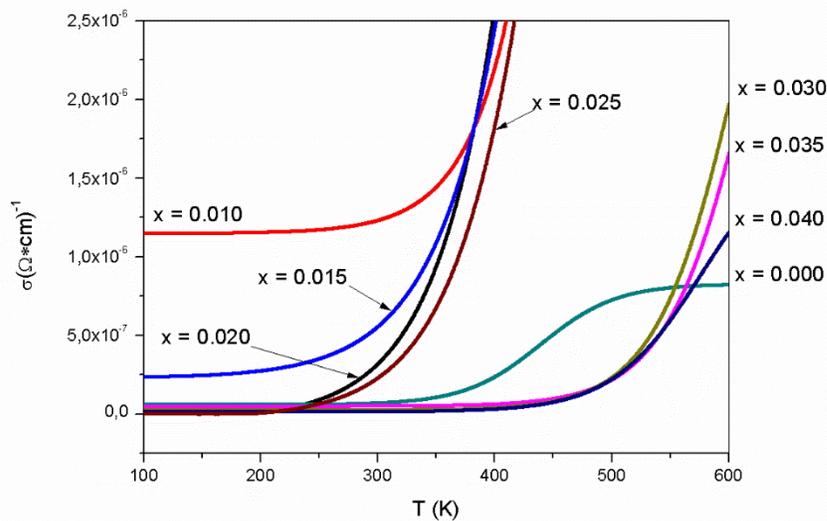


Figura 27: Gráficas correspondientes a la variación de Fe en la perovskita $LaCr_{1-x}Fe_xO_3$.

Aplicando las ecuaciones correspondientes a cada curva según la clasificación de los mecanismos de transporte que ya hemos discutido, se calculan los parámetros que permiten realizar un análisis del efecto que causa la variación porcentual del dopado en la conductividad del material. En la siguiente tabla se encuentra un resumen de las propiedades eléctricas calculadas para la muestra $LaCr_{1-x}Fe_xO_3$ con sustituciones de Fe. Podemos concluir que la muestra a la que se le realizó la mínima variación porcentual de dopado, ($x = 0.010$) adquirió propiedades que la caracterizan como la muestra más conductora (mayor σ_S) a temperatura cercana a la del medio ambiente y mayor E_{NNH} , es la

energía de activación para hopping de huecos. Este mecanismo de transporte es el de mayor interés dada la aplicación del material.

Tabla 13: Resumen de propiedades calculadas para la matriz de muestras $LaCr_{1-x}Fe_xO_3$ con sustituciones de *Fe*

Muestra	Temperatura T_A (K)	Energías E_{NNH} (eV)	Conductividad σ_S ($\Omega * cm$) ⁻¹
$X = 0,000$	325	$1,355 \pm 0,009$	$1.0 * 10^{-5}$
$X = 0,010$	305	$5,979 \pm 0,014$	$1.1 * 10^{-4}$
$X = 0,015$	325	$2,889 \pm 0,007$	$3.8 * 10^{-5}$
$X = 0,020$	330	$3,197 \pm 0,007$	$3.6 * 10^{-5}$
$X = 0,025$	347	$2,686 \pm 0,006$	$3.2 * 10^{-5}$
$X = 0,030$	520	$6,160 \pm 0,022$	$2.8 * 10^{-5}$
$X = 0,035$	525	$6,084 \pm 0,017$	$2.8 * 10^{-5}$
$X = 0,040$	475	$4,690 \pm 0,014$	$2.4 * 10^{-5}$

Para efectos prácticos los resultados de las muestras con las sustituciones de *Ni, Co* y *Zn*, nos limitaremos a presentar solo los resultados más relevantes, que corresponden a la muestra sin sustitución con la mínima sustitución y con la mayor sustitución en porcentaje de cada uno de los elementos.

En la siguiente figura vemos las tres curvas dos con sus respectivos dopajes y la muestra si dopar, donde apreciamos la variación de la conductividad en función de la temperatura y en función del dopaje

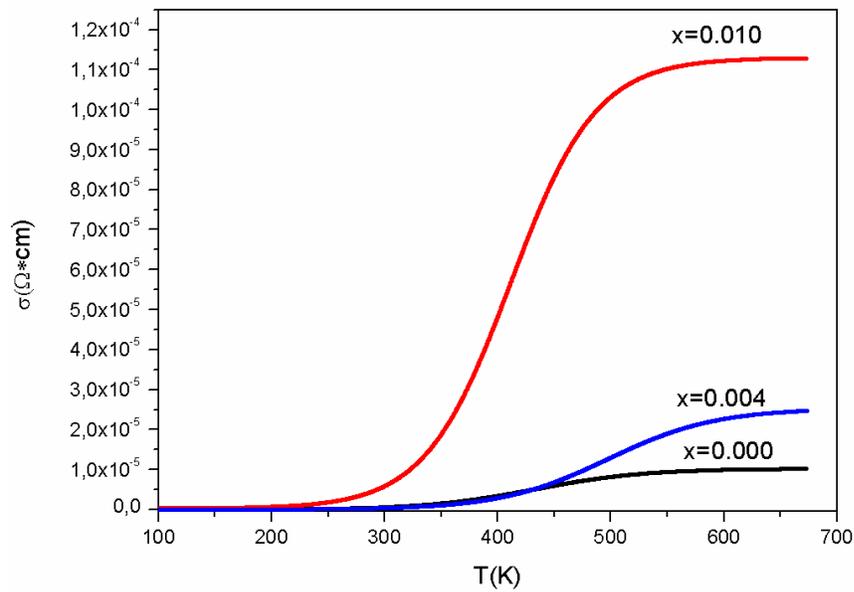


Figura 28: Conductividad en función de la temperatura matriz de *Fe*

En la figura 28 podemos observar la diferencia obtenida con la mínima sustitución de *Fe*. Cuando aumentamos la cantidad de *Fe* disminuye la conductividad en función de la temperatura, sin embargo sigue siendo mayor que la respuesta obtenida de la muestra sin sustitución.

Propiedades eléctricas de $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$ donde $0 \leq x \leq 0,04$

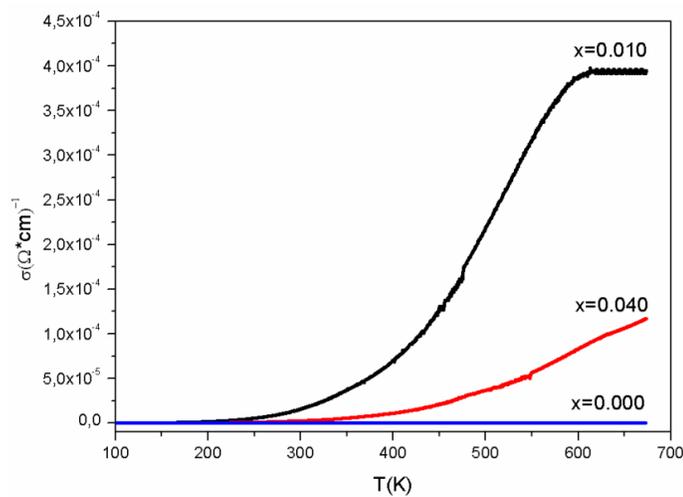


Figura 29: Conductividad en función de la temperatura de la muestra $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$

En la figura 29 podemos observar el mismo comportamiento de la conductividad en función de la temperatura que el que se observa con la matriz de *Fe*, la diferencia es que la conductividad es mayor. En la siguiente tabla podemos ver los valores de energía de activación, temperaturas de transición y conductividades máximas.

Podemos analizar a partir de los resultados obtenidos para la matriz de *Zn* que la conductividad aumenta al igual que la temperatura de transición a diferencia de las energías de activación las cuales podemos observar que disminuyen comparadas con las energías de activación de la matriz de *Fe*. Podemos argumentar que el comportamiento es lógico ya que la energía de activación es dependiente del inverso de la temperatura. El significado físico que le podemos atribuir es que los portadores están térmicamente excitados y la energía necesaria para pasar a niveles energéticos de la banda de conducción es menor.

Tabla 14: Resumen de propiedades calculadas para la matriz de muestras $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$ con sustituciones de *Zn*

Muestra	Temperatura T_A (K)	Energías E_{NNH} (eV)	Conductividad σ_S ($\Omega * cm$) ⁻¹
$X = 0,000$	325	$1,355 \pm 0,009$	$1,0 * 10^{-5}$
$X = 0,010$	390	$1,692 \pm 0,007$	$3,9 * 10^{-4}$
$X = 0,015$	408	$0,889 \pm 0,008$	$3,6 * 10^{-4}$
$X = 0,020$	420	$1,198 \pm 0,007$	$3,1 * 10^{-4}$
$X = 0,025$	347	$1,686 \pm 0,008$	$1,8 * 10^{-4}$
$X = 0,030$	417	$1,638 \pm 0,011$	$1,5 * 10^{-4}$
$X = 0,035$	425	$1,752 \pm 0,015$	$1,2 * 10^{-4}$
$X = 0,040$	400	$1,949 \pm 0,008$	$1,1 * 10^{-4}$

3.1.5.2 Propiedades eléctricas de $LaCr_{1-x}Ni_xO_3$ donde $(0 \leq x \leq 0.04)$

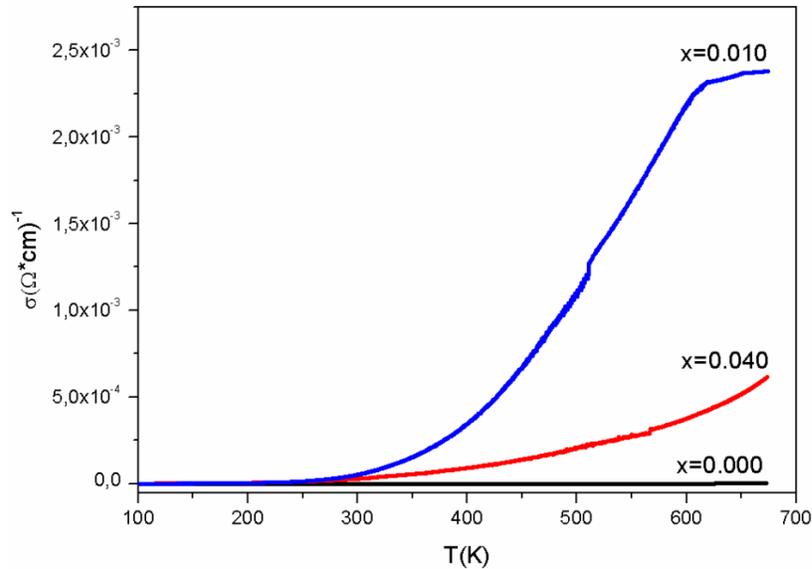


Figura 30: Conductividad en función de la temperatura de la muestra $LaNi_{1-x}Ni_xO_3$

Para el caso del níquel vemos un aumento aún más notable en la conductividad del material, pero sigue persistiendo el comportamiento de mayor conductividad se logra con la mínima sustitución. En la siguiente tabla se encuentran recopilado el resumen de los valores calculados para la matriz de Ni .

Tabla 15 Resumen de propiedades calculadas para la matriz de muestras $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$ con sustituciones de Zn

Muestra	Temperatura T_A (K)	Energías E_{NNH} (eV)	Conductividad σ_S ($\Omega * cm$) ⁻¹
$X = 0,000$	325	$1,355 \pm 0,009$	$1,0 * 10^{-5}$
$X = 0,010$	375	$1,442 \pm 0,003$	$2,4 * 10^{-3}$
$X = 0,015$	393	$1,009 \pm 0,009$	$1,0 * 10^{-3}$
$X = 0,020$	405	$1,198 \pm 0,007$	$9,5 * 10^{-4}$
$X = 0,025$	338	$1,686 \pm 0,008$	$7,7 * 10^{-4}$
$X = 0,030$	402	$1,331 \pm 0,011$	$7,8 * 10^{-4}$
$X = 0,035$	410	$1,453 \pm 0,012$	$7,6 * 10^{-4}$
$X = 0,040$	385	$1,649 \pm 0,002$	$6,0 * 10^{-4}$

3.1.5.3 Propiedades eléctricas de $LaCr_{1-x}Co_xO_3$ donde $(0 \leq x \leq 0.04)$

Para el caso del cobalto vemos que el comportamiento de la conductividad del material, es similar al de la matriz de *Fe*, sigue manteniéndose el comportamiento de mayor conductividad con la mínima sustitución. En la gráfica 30 se observa un corrimiento de la temperatura de transición hacia mayor valor comparada con el resto de muestras. De esta muestra se obtienen valores de temperaturas de transición similares a las obtenidas con la sustitución de *Fe* excepto para la masa de sustitución de $x = 0,010$ y conductividades en el mismo orden de magnitud levemente mayores.

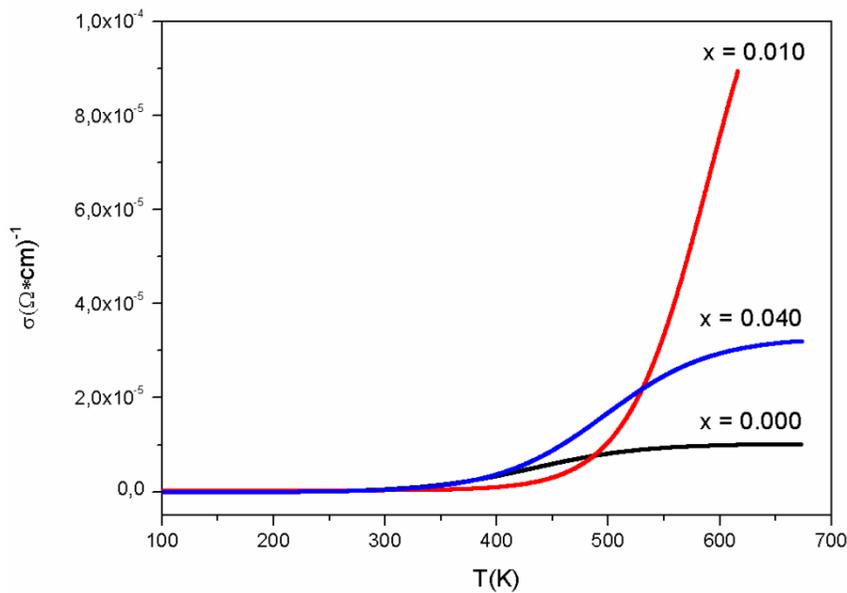


Figura 31: Conductividad en función de la temperatura de la muestra $LaCr_{1-x}Co_xO_3$

Tabla 16 Valores calculados para la matriz de *Co*.

Muestra	Temperatura T_A (K)	Energías E_{NNH} (eV)	Conductividad σ_S ($\Omega \cdot cm$) ⁻¹
$X = 0,000$	325	$1,355 \pm 0.009$	$1,0 * 10^{-5}$
$X = 0,010$	500	$5,638 \pm 0.019$	$8,6 * 10^{-5}$
$X = 0,015$	453	$3,489 \pm 0.021$	$4,6 * 10^{-5}$
$X = 0,020$	465	$4,192 \pm 0.028$	$4,1 * 10^{-5}$
$X = 0,025$	418	$2,687 \pm 0.004$	$4,0 * 10^{-5}$
$X = 0,030$	410	$1,939 \pm 0.051$	$3,9 * 10^{-5}$
$X = 0,035$	380	$2,833 \pm 0.082$	$3,6 * 10^{-5}$

$X = 0,040$	375	$2,674 \pm 0.005$	$3,2 * 10^{-5}$
-------------	-----	-------------------	-----------------

Finalmente destacamos las cuatro curvas que mayor conductividad presentaron comparadas entre si y teniendo en cuenta que está dopadas con la misma cantidad de material en mol. Podemos observar en la gráfica 10 que la sustitución con níquel dio los mejores resultados en cuanto a mayor conductividad se refiere, alcanzando una conductividad del orden de $1 * 10^{-3}(\Omega * cm)^{-1}$.

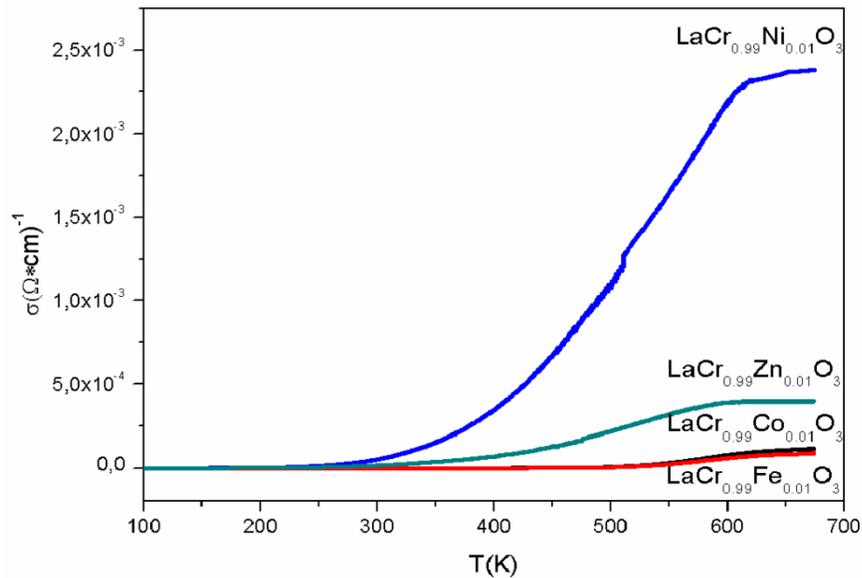


Figura 32: Conjunto de curvas con el mismo porcentaje molar de sustitución

3.1.6 Caracterización Magnética

Para los efectos de aplicación del material a celdas de combustión no es muy primordial el análisis magnético de las muestras, pero realizando una caracterización magnética podemos encontrar que nuestro material puede ser útil en otras aplicaciones. Realizamos el análisis detallado, sólo para las muestras de menor porcentaje de dopado

3.2 Análisis magnético de $LaCrO_3$

La cromita de lantano es muy conocida dentro de los materiales cerámicos. En 1961 se sintetizó por primera vez utilizando la técnica de reacción de estado sólido, y reportada en Nature Publishing Group, denunciando una temperatura de transición de 295 K. La transición reportada dice ser de un material anti-ferromagnético a paramagnético [88]. La $LaCrO_3$ sintetizada en nuestro trabajo presenta una transición identificada con medidas de ZFC (Zero Field Cooling) y FC (Field Cooling).

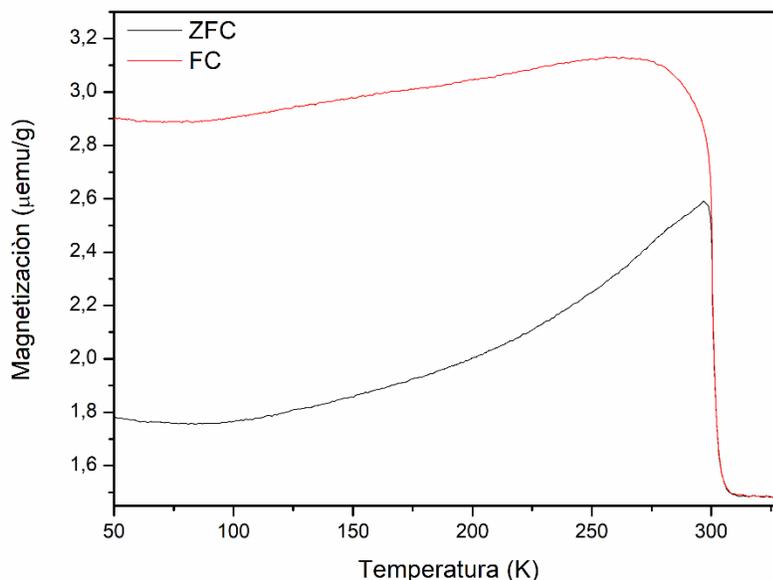


Figura 33. Comportamiento de la magnetización en función de la temperatura para el material $LaCrO_3$.

En la figura 33 podemos observar un comportamiento independiente del campo aplicado entre 330K y 300K al realizar la derivada de la diferencia entre FC y ZFC se calculó una temperatura de bloqueo de $T_b = 300K$, un máximo en la curva de magnetización en valores aproximados a 300K, esta es característica de la transición paramagnética a antiferromagnética, por lo tanto la temperatura de Neel es 300K. La temperatura de bloqueo es la temperatura a partir de la cual los espines magnéticos empiezan a reaccionar con el campo aplicado. La siguiente ecuación muestra la relación matemática entre la energía necesaria para desbloquear los dominios magnéticos y la temperatura de bloqueo

$$C(t)E_b = k_B T_b \quad (23)$$

donde $C(t) = \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)$, τ es el tiempo característico del decaimiento o la relajación temporal de las partículas consistentes en un dominio [89]. Físicamente este tiempo es el que tarda la muestra en adquirir la energía térmica necesaria para presentar una respuesta magnética en un proceso de enfriamiento de la muestra. Vemos en la figura 33 que las regiones arriba y debajo de la temperatura de Neel la muestra con un campo aplicado de 500 Oe posee la misma respuesta que para campo magnético nulo, sólo hasta después de 300 K las dos medidas toman valores diferentes.

La figura 34 sugiere que se deberían tener comportamientos magnéticos diferentes al menos en dos regiones, a temperaturas bajas (50 K) y a temperatura de 250 K la muestra se encuentra en un estado antiferromagnético. A una temperatura de 320 K el material es paramagnético.

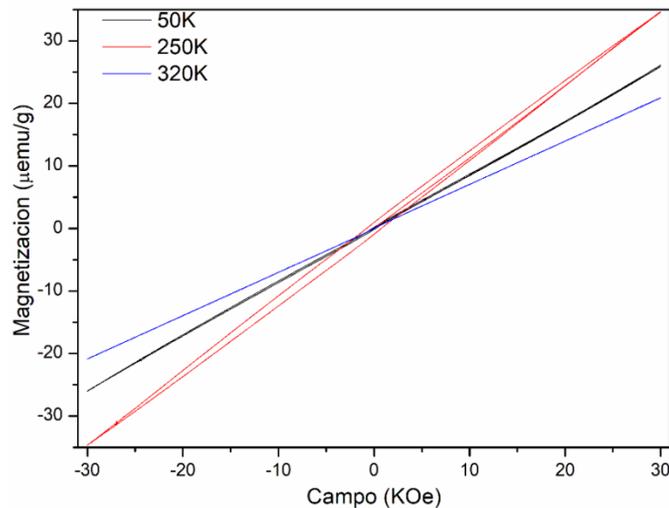


Figura 34. Magnetización de la muestra $LaCrO_3$ en función del campo magnético para tres diferentes temperaturas.

Si realizamos una ampliación a la figura 34 podemos ver con mayor claridad las diferencias de las histéresis.

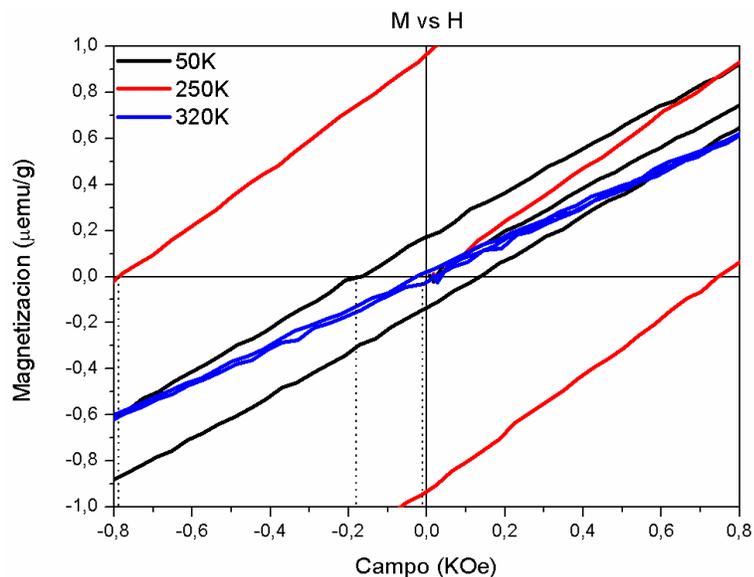


Figura 35: Ampliación de la figura 34 que facilita los cálculos del campo coercitivo, el campo remanente y la permeabilidad relativa de la muestra $LaCrO_3$

En la figura 35 podemos ver que la muestra tiene un comportamiento que puede considerarse ferromagnético débil [90], a una temperatura absoluta de 50 K el ferromagnetismo es mucho más débil que a 250 K. Este comportamiento de ferromagnetismo débil es característico de un material con frustración magnética.

La susceptibilidad magnética es del orden de $1 * 10^4$ Oe/emu, tenemos una susceptibilidad magnética positiva, característica de materiales paramagnéticos y ferromagnéticos.

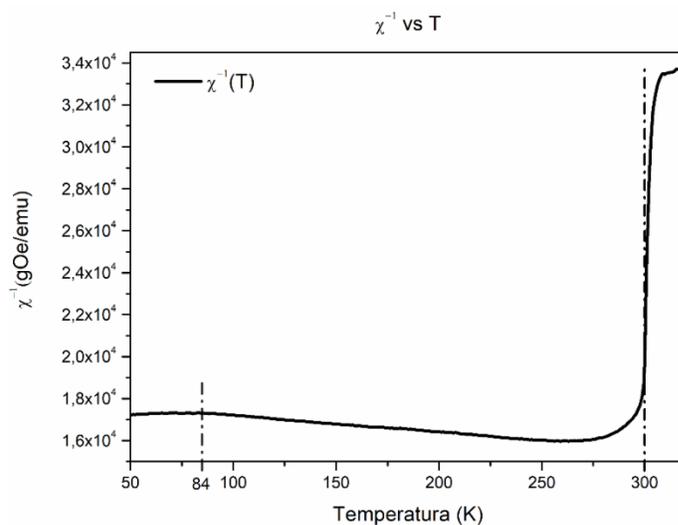


Figura 36. Susceptibilidad Magnética de la muestra $LaCrO_3$

En la figura 36 se señala con rectas punteadas las dos temperaturas en las cuales se puede apreciar un cambio en las pendientes de la curva, de 84 K hacia temperaturas más bajas tenemos una pendiente diferente a la que podemos apreciar entre 84 K y 250 K. A 300 K el cambio de pendiente es brusco y es atribuido a una transición la cual se puede atribuir al cambio de comportamiento de ferromagnético a paramagnético, esta temperatura se denomina comúnmente como temperatura crítica.

3.2.1 Análisis magnético de $LaCr_{0.99}Co_{0.01}O_3$

La figura 37 la muestra la magnetización en función del campo aplicado sobre la muestra $LaCr_{0.99}Co_{0.01}O_3$ para tres temperaturas diferentes.

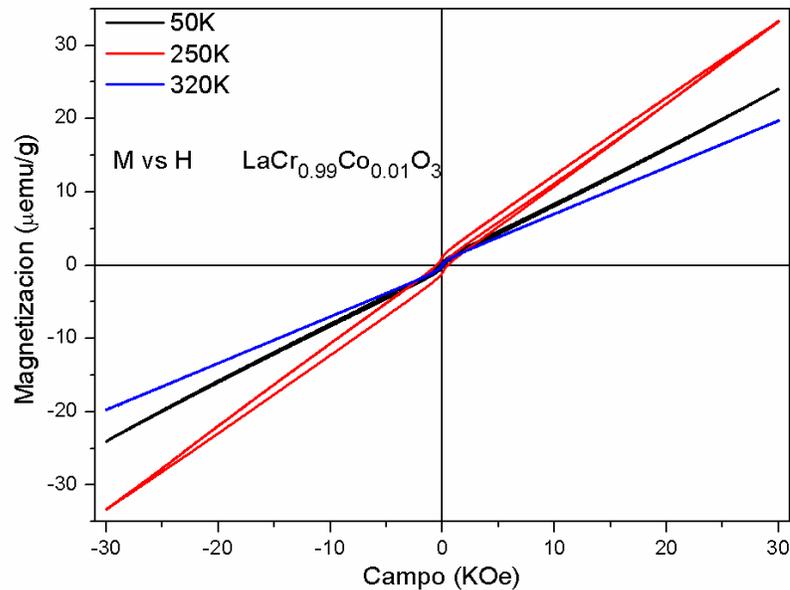


Figura 37: Magnetización de la muestra $LaCr_{0.99}Co_{0.01}O_3$ en función del campo magnético para tres diferentes temperaturas

Vemos que el cobalto tiene una mayor contribución al ferromagnetismo, pues las curvas histéresis muestran dicho comportamiento. El ferromagnetismo presente en estas muestras es débil. Si realizamos un aumento en la imagen de la figura 36, podemos notar con claridad los valores de campo coercitivo para cada una de las temperaturas a las que se realizó la histéresis.

En esta muestra a 320 K podemos observar un pequeño campo coercitivo que no se observó en la muestra sin dopar. Al realizar los cálculos de coercitividad encontramos que ésta aumenta para las temperatura de 250 K y disminuye para 50 K y 320 K. Al final del

análisis tenemos una tabla que resume las propiedades magnéticas que se pueden calcular. En conclusión, la muestra dopada con cobalto presenta un comportamiento paramagnético a 50 K y 320 K y un comportamiento ferromagnético débil a 250 K.

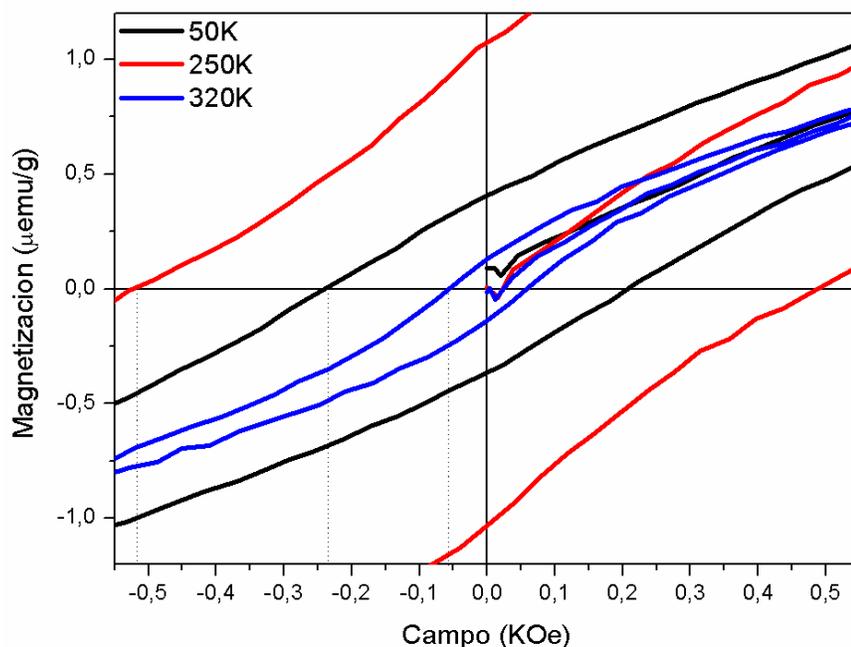


Figura 38: Ampliación de la figura 37 que facilita los cálculos del campo coercitivo el campo remanente y la permeabilidad relativa.

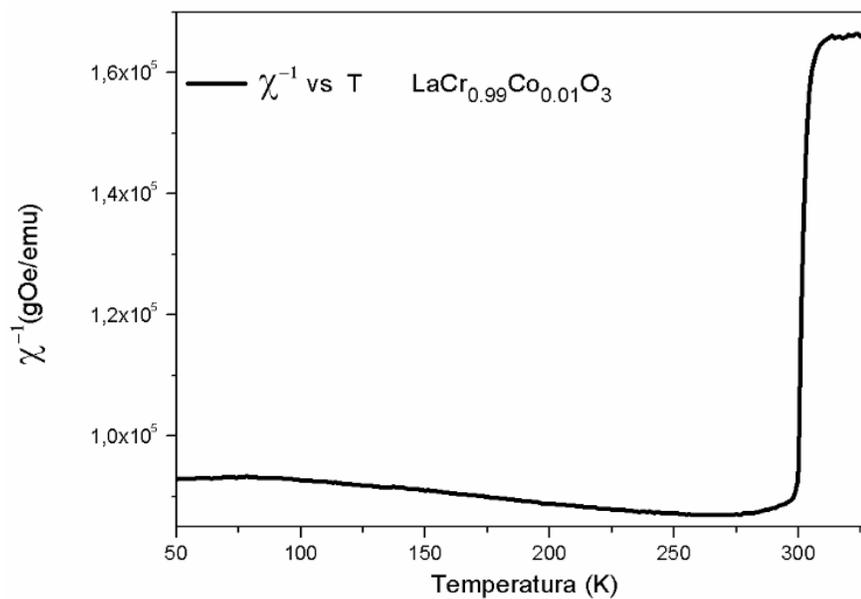


Figura 39: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra $LaCr_{0.99}Co_{0.01}O_3$.

Tenemos una susceptibilidad un orden de magnitud mayor que la no dopada pero con la misma tendencia.

3.3 Análisis magnético de $LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$

Veamos ahora el comportamiento de la muestra dopada con 1% de hierro. En el análisis eléctrico la matriz elaborada con la variación de hierro no contribuyó significativamente en el aumento de la conductividad, pero la más conductora de dicha matriz es la $LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$. En la figura 40 vemos un cambio importante en permeabilidad relativa la cual está definida como la pendiente de la recta asociada al movimiento irreversible de las paredes de domino en el primer ciclo de aplicación del campo [91].

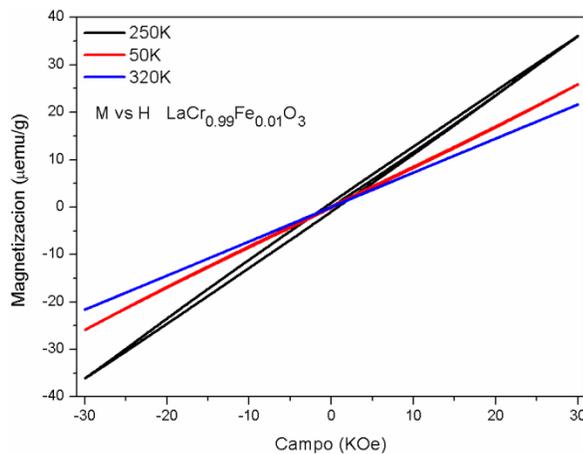


Figura 40: Magnetización de la muestra $LaCr_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ en función del campo magnético para tres diferentes temperaturas.

A simple vista tenemos aparentemente un material paramagnético para las temperaturas 50 K y 320 K y un comportamiento antiferromagnético a 250 K.

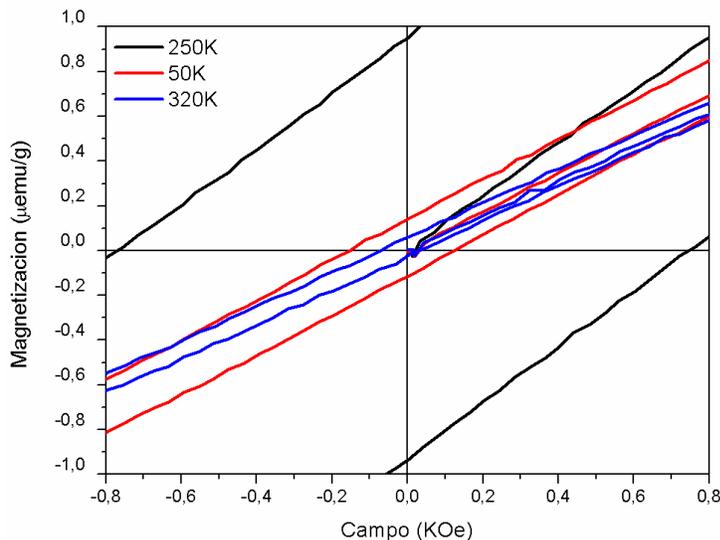


Figura 41: Evidencia del campo coercitivo el campo remanente y la permeabilidad relativa.

Podemos ver en la figura 41 más clara la contribución ferromagnética del dopado con hierro a 250K.

3.4 Análisis magnético de $LaCr_{0.99}Zn_{0.01}O_3$

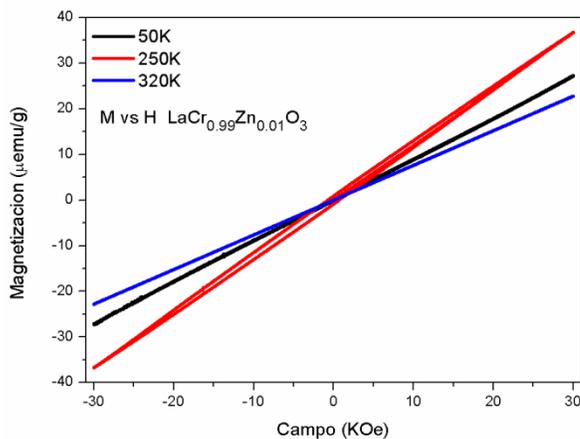


Figura 42: Magnetización de la muestra $LaCr_{0.99}Zn_{0.01}O_3$ en función del campo magnético para tres diferentes temperaturas.

Para la muestra $LaCr_{0.99}Zn_{0.01}O_3$ se evidencia el ferromagnetismo a la misma temperatura que se viene evidenciando.

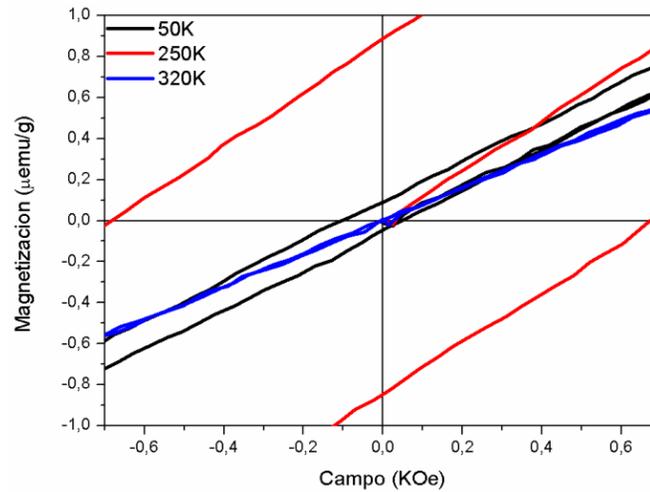


Figura 43: Evidencia del campo coercitivo el campo remanente y la permeabilidad relativa.

En la figura 43 vemos que para la muestra $LaCr_{0.99}Zn_{0.01}O_3$ tenemos un comportamiento paramagnético para una temperatura de 320K.

3.5 Análisis magnético de $LaCr_{0.99}Ni_{0.01}O_3$

El comportamiento de la muestra $LaCr_{0.99}Ni_{0.01}O_3$ es diferente, la contribución antiferromagnética es mayor para 50 K.

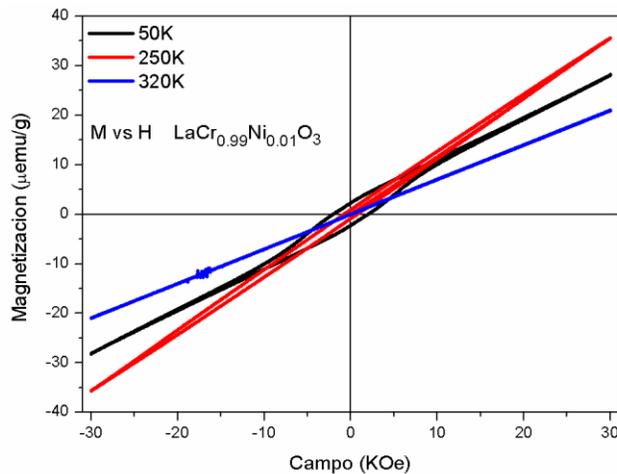


Figura 44: Magnetización de la muestra $LaCr_{0.99}Zn_{0.01}O_3$ en función del campo magnético para tres diferentes temperaturas.

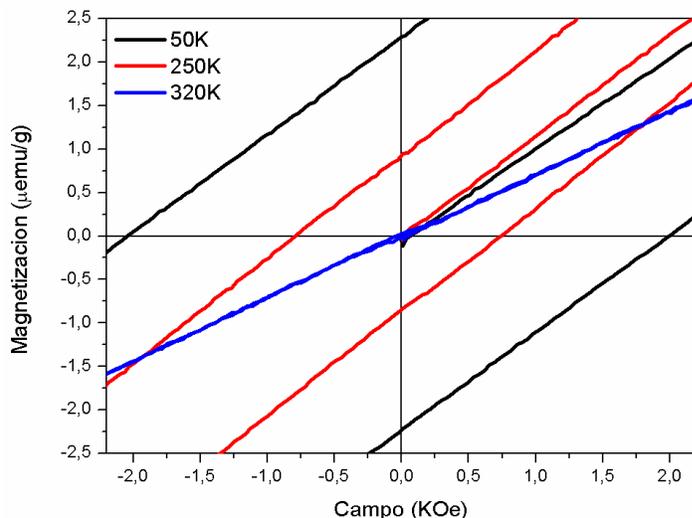


Figura 45: Evidencia del campo coercitivo el campo remanente y la permeabilidad relativa.

En la siguiente tabla encontramos los valores de las propiedades más relevantes de que se encontraron con las correspondientes variaciones de metales en el dopado.

Tabla 16. Resumen de las características magnéticas calculadas

Campo coercitivo (Oe)					
Temperatura	LaCrO_3	$\text{LaCr}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_3$	$\text{LaCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$	$\text{LaCr}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_3$	$\text{LaCr}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_3$
50 K	200	235	154	110	2057
250K	791	519	777	687	800
320K	15	55	74	7	1
Magnetización remanente ($\mu\text{emu/g}$)					
50K	0,17	0,42	0,14	0,10	2,30
250K	0,97	1,08	0,95	0,89	0,94
320K	0,03	0,14	0,06	0,01	0,00
Permeabilidad relativa					
50K	1,00	1,04	0,98	1,01	7,10
250K	1,15	1,17	1,20	1,24	2,16
320K	1,06	1,04	0,95	0,90	1,01

Comparando los resultados obtenidos, puede apreciarse que el dopado afecta las propiedades magnéticas de $LaCrO_3$. Con los resultados de permeabilidad relativa podemos dar una clasificación más precisa del comportamiento magnético de nuestros materiales. Teniendo en cuenta que la permeabilidad relativa del material ayuda a clasificarlo como ferromagnético si ésta es mucho mayor que uno; si es aproximadamente uno este material es paramagnético y si es menor que uno se clasifica el material como diamagnético. Con el aumento de la coercitividad podemos observar pequeñas contribuciones ferromagnéticas en todos los materiales a 250 K a diferencia de la evidenciadas en la muestra dopada con níquel, cuya mayor contribución se encuentra a 50 K. Para las otras temperaturas tenemos comportamiento paramagnético. Las muestras se comportan como materiales paramagnéticos a temperaturas de 50 K y 320 K con excepción de la muestra dopada con níquel. Otra propiedad que se hace repetitiva en estos materiales es que no tienen un campo de saturación, característica de los materiales paramagnéticos y ferromagnetismo débil.

4. Conclusiones y Recomendaciones

4.1 Conclusiones

Esto permitió sintetizar los compuestos $LaCr_{1-x}M_xO_3$ ($M = Fe, Zn, Ni, Co$) con estructura $Pnma$ (# 62) libre de fases secundarias. A través de un exhaustivo estudio de parámetros y correlación con resultados de caracterización óptica, eléctrica, estructural y magnética usando técnicas experimentales tales como: espectrofotometría UV-VIS-NIR, conductividad como función de la temperatura, difracción de rayos-x y magnetometría de muestra vibrante se logró sintetizar las muestras con diferentes características. Principalmente se logra aumentar la conductividad de la muestra $LaCrO_3$ con una sustitución molar del 1% de cromo por níquel.

Se evidencia que pequeñas sustituciones de cromo por los metales de transición usados, afectan directamente las propiedades estudiadas del material. La sustitución de cromo por níquel favoreció significativamente la conductividad del compuesto $LaCrO_3$, lo cual lo hace un buen candidato para ser aplicado como cátodo en celdas de combustión.

El estudio permitió también obtener información sobre efecto que la sustitución produce sobre los parámetros de red en las cromatitas de lantano y sobre la microestructura. De otro lado, el estudio de las propiedades ópticas realizado a través de medidas de la reflectancia difusa permitió calcular el valor de Band-Gap y gap's de interbandas para los compuestos estudiados, clasificándolos como materiales semiconductores.

A. Participación en Eventos.

- Poster. **Synthesis process and structural, magnetic and electric characterization of the $LaCr_{1-x}Ni_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.04$) type perovskite materials.**
4th International Meeting for researchers in materials and plasma technology (4th IMRMPT). 2017. Santa Marta Colombia.

5. Bibliografía

- [1] R. M. Ormerod, «Solid oxide fuel cells,» *The Royal Society of Chemistry*, pp. 18-28, 2003.
- [2] FuelCellToday, «FuelCellToday,» Johnson Matthey Plc , December 2018. [En línea]. Available: <http://www.fuelcelltoday.com/>. [Último acceso: 22 Diciembre 2018].
- [3] J. B. H. M. A. W. Andreas Schäfer, «Future fuel cell and internal combustion engine automobile technologies: A 25-year life cycle and fleet impact assessment,» *Energy*, vol. 31, p. 2064–2087, 2006.
- [4] B. C. H. S. & A. Heinzl, «Materials for fuel-cell technologies,» *Nature*, vol. 414, pp. 345 - 352, 2001.
- [5] P. L. Bassecourt, *Estado de la tecnología en la cadena de valor del gas natural: Aplicaciones a nuevos productos y servicios*, Valencia: UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA, 2014.
- [6] N. H. Behling, *Fuel Cells. Current Technology Challenges and Future Research Needs*, Great Britain: Elsevier, 2013.
- [7] M. B. Rubin, «THE HISTORY OF OZONE. THE SCHÖNBEIN PERIOD, 1839-1868,» *Bull. Hist. Chem*, vol. 26, nº 1, pp. 40 - 56, 2006.
- [8] P. W. Nernst, *Theoretical chemistry from the standpoint of Avogadro's rule and thermodynamics*, German: Macmillan and company, 1904.
- [9] M. M. L.J.M.J. Blomen, *Fuel Cell System*, New York and London: Plenum Press, 1993.

- [10] M.-C. L. R.-y. L. Tai-Nan Lin, «Synthesis of smba0.5sr0.5co2o5+ powder and its application as composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell,» *Advances in Solid Oxide Fuel Cells*, pp. 55-64, 2015.
- [11] N. L. S. C. a. S. A. Chartsak Chettapongsaphan¹, «Preparation of High Surface Area LaCrO₃ for Later Application in Solid Oxide Fuel Cell (SOFC),» de *The 2nd Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment*, Bangkok, Thailand, 2006.
- [12] H. P. Z. W. a. B. Y. S.T. SONG, «Synthesis, Properties and Application of High Conductive LaCrO₃-Based Ceramic Materials,» *CERAMICS INTERNATIONAL*, Vol. 10. " 4., vol. 10, n^o 4, pp. 143-147, 1984.
- [13] B. Marshall, «How Fuel Cells Work,» 2002.
- [14] S. M. Haile, «Fuel cells materials and components,» *Acta Materialia*, 2003.
- [15] E. K. a. M. A. W. Michael A. Serio, «Biomass pyrolysis for distributed energy generation,» *Advanced fuel research*, vol. 48, n^o 2, pp. 584 - 590, 2003.
- [16] C. P. d. C. P. T. U. e. (. e. d. d. regional), «Ptable,» Recursos Educativos Digitales, 29 09 2015. [En línea]. Available: <https://ptable.com/>. [Último acceso: 13 5 2018].
- [17] V. Philippov, «Secretos en la combustión del Hidrógeno,» MEL Science, 24 05 2015. [En línea]. Available: <http://blog.melscience.com/es/2015-03-24-hydrogen-burning.html>. [Último acceso: 13 05 2018].
- [18] M. L. A. S. J. W. G. Pearson, «Performance comparison of hydrogen fuel cell and hydrogen internal combustion engine racing cars,» *Proceedings Sustainable Automotive Technologies*, Springer, pp. 84 -91, 2011.
- [19] J. A.-F. a. L. Avalos-Rodríguez, «Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC),» *Revista Mexicana de Física*, vol. 59, pp. 66 - 87, 2013.
- [20] E. T. A. Boudghene Stambouli, «Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 6, pp. 433 - 455, 2002.
- [21] G. K. J. M. V. a. R. J. G. Shiwoo Leea, «SOFC Anodes Based on Infiltration of La_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃,» *The Electrochemical Society*, 2008.

- [22] S. Singhal, «Advances in solid oxide fuel cell technology,» *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 305 - 313, 2000.
- [23] *. J. C.-V. J. C. RUIZ-MORALES1, «Potential electrode materials for symmetrical Solid Oxide Fuel Cells,» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 47, nº 4, pp. 183 - 188, 2008.
- [24] D. J. A. M. B. David Macias Ferrer MC, «Nanopartículas de PtNi sobre Carbono Mesoporoso para la Electro-Oxidación de Metanol en Medio Ácido,» *Revista de la realidad global*, vol. 6, nº 2, pp. 255 - 262, 2017.
- [25] E. T. A. Boudghene Stambouli, «Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 6, pp. 433 - 455, 2002.
- [26] T. N.-s. A. 4.-8. (. SUZUKI, «Medium-to-low-temperature high-efficiency electrochemical cell and electrochemical reaction system comprising same». Europa Patente EP 2 693 544 A1, 2 Mayo 2014.
- [27] R. R. Z. S. Wei Zhou, «Progress in understanding and development of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}-based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review,» *Journal of power sources*, vol. 192, pp. 231 - 246, 2009.
- [28] J. W. Fergus, «Electrolytes for solid oxide fuel cells,» *Journal of power sources*, vol. 162, pp. 30 - 40, 2006.
- [29] P.-n. H. a. A. Petric, «Superior Oxygen Ion Conductivity of Lanthanum Gallate Doped with Strontium and Magnesium,» *Journal of The Electrochemical Society.*, vol. 143, nº 5, pp. 1644 - 1648, 1996.
- [30] A. R. D. L. S. G. M. M. W. M. F. H. Metiu, «Methane Oxidation by Lanthanum Oxide Doped with Cu, Zn, Mg, Fe, Nb, Ti, Zr, or Ta: The Connection Between the Activation Energy and the Energy of Oxygen-Vacancy Formation,» *Catalysis letters*, vol. 143, pp. 406 - 410, 2013.
- [31] H. V. J. a. S. R. B. S. M. Khetre, «SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOCRYSTALLINE LaCrO₃ BY COMBUSTION ROUTE,» *Rasaya Journal chemestri*, vol. 2, nº 1, pp. 174 -178, 2009.
- [32] S. F. K. & S. H. J. M. S. L. Hayashi, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, nº 7, pp. 457 - 458, 1988.

- [33] J. W. Fergus, «Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects,» *ScienceDirect*, pp. 1 - 15, 2004.
- [34] V. Ramani, «Fuel Cells,» The electrochemical society interface, 2006.
- [35] A. P. C. V. A. P.L. Autonucci, «Investigation of a direct methanol fuel cells based on a composite Nafion - Silica electrolyte for higt temperature operation,» *ScienceDirect*, vol. 125, pp. 431 - 437, 1999.
- [36] Z. Z. Norottam P. Bansal, «Combustion synthesis os $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CO}_{3-x}$ nanopowders for solid oxide foel cells cathodes,» *ScienceDirect*, vol. 158, pp. 148-153, 2006.
- [37] W. Smith, Fundamentos de la ciencia e ingeneiria de materiales, mac Graw Hill, 1993.
- [38] P. D. I. Galanaskis, «Half-Metallic Alloys:Fundamentals and Aplications,» *Springer*, 2005.
- [39] A. M. A. A. I. V. Y. B. A. M. & L. Pimenov, «Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites,» *Nature Phys*, nº 2, pp. 97-100, 2006.
- [40] Wikicacars, «<http://wikicars.org>,» Guide cars, 4 enero 2010. [En línea]. Available: <http://wikicars.org>. [Último acceso: 19 marzo 2018].
- [41] H. H. E. P. Mudathir Funsho Akorede, «Distributed energy resources and benefits to the environment,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 724 - 734, 2010.
- [42] V. C. E. J. S. U. Andrea L. Facci, «Technical and economic assessment of a SOFC-based energy system for combined cooling, heating and power,» *Applied Energy*, vol. 192, pp. 563 - 574, 2017.
- [43] W. Smitha, «The role of fuel cells in energy storage,» *Journal of Power Sources*, vol. 86, p. 74 83, 2000.
- [44] N. S. K. Y. D. Iwata, «Sinterability and electrical conductivity of calcium-doped lanthanum chromites,» *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 4531 - 4534, 1990.

- [45] M. C. L. M. B. B. G. Alberti, «Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160°C),» *Journal of Membrane Science*, vol. 185, pp. 73 - 81, 2001.
- [46] J. W. L. L. Hench, *Principles of Electronic Ceramics*, New York, United States: John Wiley, 1990.
- [47] P. A. B. P. M. N. X. R. V. H. J. M. J. V. h. K. R. T. Joseph Sfeir, «Lanthanum Chromite Based Catalysts for Oxidation of Methane Directly on SOFC Anodes,» *Journal of Catalysis*, vol. 202, pp. 229 - 244, 2001.
- [48] C. L. S. Goh Ngho Khank, *Problems In The Understanding Of "Chemical Bonding" From The Chemistry Text book*, Singapore: Teaching and Learning.
- [49] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, London new York: Springer, 2009.
- [50] Visualization for Electronic and Structural Analysis VESTA, «VESTA JP Minerals,» [En línea]. [Último acceso: Enero 2017].
- [51] B. H. Toby, «EXPGUI, a graphical user interface for GSAS,» 2001.
- [52] G. Will, *Powder Diffraction The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, Swisttal-Buschhoven: Springer, 2006.
- [53] H. Rietveld, «A profile refinement method for nuclear and magnetic structure,» 1969.
- [54] G. C. Faraldos. M, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC Madrid: CSIC, 2003.
- [55] J. C. V, *Síntesis y caracterización del nuevo material con estructura perovskita triple $R_2AMn_3-xCoxO_9$* , Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 21013.
- [56] R. C. a. N. O., «Evaluación de la degradación fotocatalítica del p-nitrofenol sobre la superficie modificada del TiO₂ con benzaldehídos disustituidos.,» nº 31-34, 2012.
- [57] V. T. J. a. Barrón, *Diffuse reflectance spectroscopy*, Santiago de Chile: Universidad de Santiago de Chile, 2012.

- [58] Ž. B.-M. K. I. Vesna Džimbeg-Malčić, «KUBELKA-MUNK THEORY IN DESCRIBING OPTICAL PROPERTIES,» *Technical Gazette* , vol. 18, nº 1, pp. 117-124, 2011.
- [59] H. R. Kang, «Kubelka Munk Theory,» de *Computational Color Tecnology*, United States of America, SPIE. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2006, pp. 355-368.
- [60] Shimadzu, «Measurements of band gap in compound semiconductor,» Shimadzu, 2000.
- [61] J. K. L. Z. C. O. a. B. O. M. KLANJ~EK GUNDE, «Application of the Kubelka-Munk Theory to Thickness-Dependent Diffuse Reflectance of Black Paints in the Mid-IR,» *Applied Spectroscopy*, vol. 49, nº 5, pp. 623-629, 1995.
- [62] S. E. P. U. Escobedo A., «Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of supported nanostructures.,» vol. 53 No.5, 2007.
- [63] G. M. C. R. a. G. S. P. S. M. Wasim, «Urbach–Martienssen's tail in the absorption spectra of the ordered vacancy compound $CuIn_3Se_5$,» vol. 84, 1998.
- [64] B. Richard H, *Properties of Semiconductor Materials*, Stanford: Imperial College Press, 1997.
- [65] D. C. Look, *Electrical characterization of GaAs materials and devices*, New York, 1989.
- [66] H. S. Z. L. Z. C. G. K. X. L. Bin Ai, «Electrical properties of B-doped polycrystalline silicon thin films prepared by rapid thermal chemical vapour deposition,» 2006.
- [67] P. V. J. J. P. M. J. a. C. S. V. Senthilkumar, «Effects of annealing temperature on structural, optical, and electrical properties of antimony-doped tin oxide thin films,» vol. 90, nº 5, 2015.
- [68] A. M. a. E. Abrahams, «Impurity Conduction at Low Concentrations,» 1970.
- [69] B. E. A. Shklovskii, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Moscow: Springer, 1984.

- [70] X. S. P. Z. X. Y. F. H. Yubo Zhang, «Structural properties and quasiparticle band structures of Cu-based quaternary semiconductors for photovoltaic applications,» 2012.
- [71] E. A. D. N. F. MOTT, ELECTRONIC PROCESSES IN NON-CRYSTALLINE MATERIALS, Oxford New York: Oxford, 2012.
- [72] E. A. D. N. F. MOTT, ELECTRONIC PROCESSES IN NON-CRYSTALLINE MATERIALS, Oxford New York: 13579108642, 2012.
- [73] M. Y. S. a. A. R. H. K. E. J. Goh, «Electron-electron interactions in highly disordered two-dimensional systems,» vol. 77, 2008.
- [74] N. A. Spaldin, Magnetic Materials. Fundamentos and Aplications, California, Santa Barbara: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2011.
- [75] Materials Science, «Magnetic Field Effects on Materials: Fundamentals and Applications,» de *Magneto-Science*, Dresden, 2006.
- [76] K. M. Krishnan, Fundamentals and Aplications of Magnetic Materials, Washington, Seattle: OXFORD University Press, 2016.
- [77] Q. Design, «Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual,,» Quantum Design , USA, 2011.
- [78] R. Saravanan, Solid oxide fuel cell, USA: Materials Research Foundations, 2018.
- [79] R. B. V. D. A. C. Larson, « General structureanalysissystem (GSAS),» nº 86, 2004.
- [80] P. Z. P. Scherrer, «Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse,» vol. 40, nº 1191, 1933.
- [81] N. R. K. Venkateswarlu. A. Chandra Bose, «X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis,» 2010.
- [82] F. L.F., «Efeito das inclusões nanométricas de zirconia na obtenção de nanocompositos de alumina-zirconia.,» Universidade de Sao Francisco, Brasil, 2006.
- [83] A. T. a. T. Y., «Varation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides,» vol. 43, nº 23, 1993.

- [84] D. Z. C. F. Polat O., «Engineering the band gap of LaCrO_3 doping with transition metals,» 2017.
- [85] m. J. B. A. Rakesh S., « $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$ ($0 < x < 1$): A new series of solid solutions with tunable magnetism and optical properties.,» vol. 48, nº 24, 2009.
- [86] D. Emin, «Cambridge University Press,» Cambridge, December 2010. [En línea]. Available: http://www.beck-shop.de/fachbuch/leseprobe/9780521519069_Excerpt_001.pdf. [Último acceso: 16 Enero 2018].
- [87] R. M. M., «Síntesis y Caracterización Óptica y Estructural de Películas Delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Crecidas por PVD (Physical Vapor Deposition) Método de Coevaporación,» Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2017.
- [88] P. I. Weinberg, «Electron Paramagnetic Resonance and Antiferromagnetism in LaCrO_3 ,» *Nature*, vol. 192, nº 4, pp. 445-446, 1961.
- [89] L. S. J. V. M. Knobel, «Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalino: conceptos básicos a aplicaciones de sistemas reales,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 50, nº 1, pp. 8-28, 2004.
- [90] R. S. B. Rajeswaran. P. Mandal, «Ferroelectricity induced by Cations of non-equivalent spins disordered in the weakly ferromagnetic perovskites $\text{YCr}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_3$ (M=Fe or Mn),» *Chemistry of materials*, pp. 9 - 4, 2012.
- [91] F. Fiorillo, Measurement and characterization of magnetic materials, Italy: Elsevier, 2004.
- [92] R. C. W. College., GENERAL CHEMISTRY, Mc Graw Hill, FIFTH EDITION.
- [93] C. M. A. C. G. A. y. P. y. B. E. L. Cédola Ariel P., «MODELIZACIÓN NUMÉRICA PARA EL ESTUDIO DE CELDAS SOLARES BASADAS EN NANOESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS,» 2013.
- [94] H.-W. L. H. N. T. C. Y. A. K. C. M. N. E. W.-G. D. S. M. Z. Aswani Yella, «Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency,» vol. 334, 2011.
- [95] R. Bube, Photoelectronic properties of semiconductors, Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

- [96] K. K. C.V. Raman, A change on the wavelength in light scattering, London: Nature, 1928.
- [97] D. K. P. a. S. S. Mitra, «Fvaluation of Mott's Parameters for Hopping Conduction in Amorphous Ge, Si, and Se-Si,» vol. 31, nº 16, 1973.
- [98] H. H. M. Himmrich, «pectrochem,» vol. 7, 1991.
- [99] J. R. K. T. M. D. M. G. J. K. E. M. Altosaar, «Cu₂Zn_{1-x}Cdx Sn(Se_{1-y}Sy)₄ solid solutions as absorber materials for solar cells.,» vol. 205, nº 167, 2008.
- [100] M. M. A. K. C. L. S. A. C. A.-J. Cheng, «Imaging and phase identification of Cu₂ZnSnS₄ thin films using confocal Raman spectroscopy,» *American Vacuum Society*, 2011.
- [101] X. Fontane, *caracterización por espectroscopía Raman de semiconductores Cu₂ZnSnS₄ para nuevas tecnologías fotovoltaicas*, Barcelona: Universidad de Barcelona, 2013.
- [102] S. L. I. V. B. V. I.-R. X. F. L. V. V. E. A. A. P.-R. M. Guc, «Polarized Raman scattering study of kesterite type Cu₂ZnSnS₄ single crystals».
- [103] W. H. G.K. Williamson, «X-ray line broadening from filed Aluminium and Wolframium, Acta Metall,» vol. 23, nº 31, 1953.
- [104] R. Saravanan, Solid Oxide Fuel Cell, Materials Research Foundations, 2018.
- [105] T. J. a. B. V., Diffuse reflectance spectroscopy, Santiago de Chile: Universidad de Santiago de Chile, 2012.