

Síntesis y estudio de resonancia paramagnética electrónica de CaMnO_3 y $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ obtenidos por coprecipitación.

M. Santiago T.^{*}, L. E. Hernández-Cruz

AACTyM- Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C. P. 42074, Pachuca, Hgo.

H. Montiel

Dep. Tecnociencias, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM

Apartado Postal 70-360, Coyoacán, 04510 DF. México

M. A. Flores-González

Laboratorio de Nanotecnología y Bioelectromagnetismo Aplicado- Universidad Politécnica de Pachuca

Pachuca-Cd. Sahagún, Km. 20, Ex-Hacienda de Santa Bárbara, 43830, Zempoala Hgo.

(Recibido: 22 de mayo de 2010; Aceptado: 2 de diciembre de 2010)

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$, obtenido por el método de coprecipitación química. Así también, se estudia el uso del óxido de trioctil fosfina (TOPO) como surfactante, con el objeto de modificar la morfología y tamaño de partícula. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo (IR), microscopía electrónica de barrido (MEB) y resonancia paramagnética electrónica (RPE). Las muestras fueron refinadas por el método Rietveld en estructura ortorrómbica y grupo espacial *pnma*, resultando una sola fase con la estequiometría propuesta. Al utilizar TOPO, se obtuvieron partículas con morfología acicular y tamaño sub-micrométrico. En cuanto al estudio realizado por EPR de $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ los espectros mostraron estados de valencia mixta de los manganesos, Mn^{3+} and Mn^{4+} demostrando así, que los cationes divalentes fueron sustituidos por los cationes trivalentes del europio.

Palabras clave: Síntesis; Microestructura; Manganita; Coprecipitación; Resonancia paramagnética electrónica

The synthesis and characterization of $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$, obtained by the chemical coprecipitation method are presented. In order to modify the morphology and particle size, the use of trioctyl phosphine oxide (TOPO) as surfactant was also studied. The resulting materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM) and electron paramagnetic resonance (EPR). The samples were refined by Rietveld method on orthorhombic structure and *pnma* spatial group, resulting in a single phase with the proposed stoichiometry composition. Particles with acicular morphology and sub-micrometric size were obtained when TOPO was utilized. As for the EPR analysis of $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ showed mixed values states of Mn^{3+} and Mn^{4+} cations, demonstrating that divalent alkaline cation substitution by rare earth ion was carried out.

Keywords: Synthesis; Microstructure; Manganite; Coprecipitation; Electronic paramagnetic resonance

1. Introducción

El desarrollo tecnológico ha permitido la miniaturización de componentes electrónicos, así como, la generación de medios de grabación con alta capacidad de almacenar y procesar datos a una velocidad cada vez mayor. Este rápido crecimiento en el desarrollo tecnológico demanda el diseño y obtención de nuevos materiales que presenten propiedades innovadoras como lo es la combinación de la respuesta eléctrica y magnética. En este sentido, los óxidos mixtos de manganeso con estructura tipo perovskita, han suscitado gran interés, debido a que presentan un fenómeno conocido como magnetoresistencia, en donde la resistencia cambia en función de un campo magnético. La magnetoresistencia que presentan estos compuestos se debe al comportamiento aislante paramagnético a temperatura ambiente y metal ferromagnético a bajas temperaturas [1, 2]. La manganitas tienen una fórmula

general $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$, donde A puede ser un elemento de tierra rara; La, Pr, Ce, Eu y B un metal alcalino divalente; Ca, Sr, Ba y Pb [3, 4]. El sistema más estudiado es: CaMnO_3 con valencia única de Mn^{4+} , el cual presenta un comportamiento aislante antiferromagnético con $T_N = 122\text{K}$ [1, 5]. Diversos estudios demuestran [6-9] que al sustituir iones trivalentes en el sitio de calcio se inducen nuevas propiedades magnéticas y de transporte, tal como la magnetoresistencia colosal (MRC). En particular, cuando se sustituyen iones de tierras raras trivalentes por cationes divalentes, se da lugar a la formación de un estado de valencia mixta del Manganeso con la cual se mantiene la neutralidad del sistema, además que el estado de valencia mixta induce el comportamiento magnético que promueve la MRC.

A pesar de que hoy en día existe una gran cantidad de estudios sobre las propiedades físicas de compuestos de esta familia de perovskitas, son pocos los trabajos que se

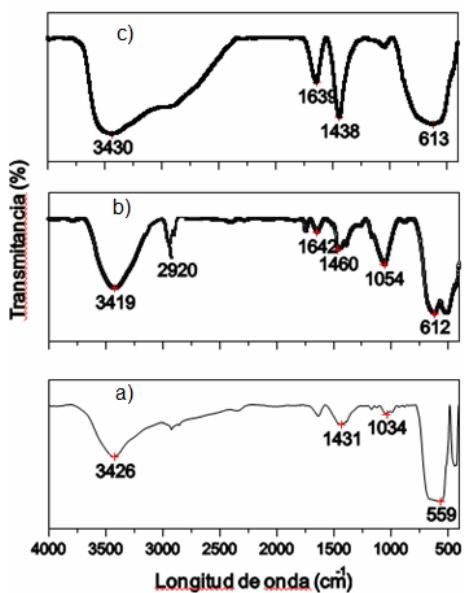


Figura 1. Espectros de FTIR, a) CaMnO_3 y b) $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ y c) $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ /surfactante, tratados a 973K.

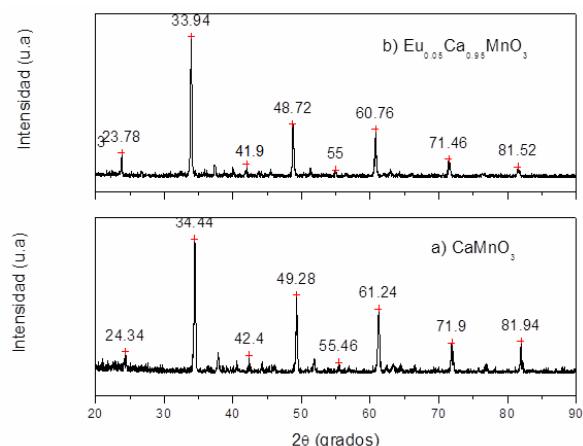


Figura 2. Difractograma del compuesto, a) CaMnO_3 y b) $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ a 973K.

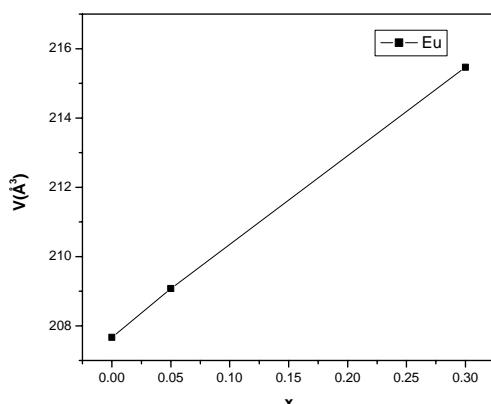


Figura 3. Volumen de celda en función de x en $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.30$).

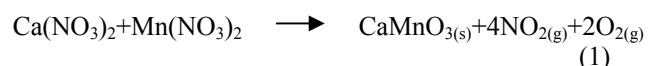
refieren al sistema $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ [10] sobre todo aquellos relativos a la formación del compuesto durante el proceso de síntesis, ya que la mayoría han sido sintetizados por el método de reacción en estado sólido, el cual consiste en usar reactivos de partida, tales como óxidos o carbonatos en proporciones estequiométricas que son sometidos a una molienda en seco o húmedo para lograr su homogeneización, este tipo de reacciones requieren habitualmente de altas temperaturas y presiones. El método de obtención de la manganita, resulta muy importante debido a que las propiedades de un material dependen fuertemente de la estructura atómica, composición, microestructura, interfaces y defectos, parámetros que pueden ser controlados por la termodinámica y la cinética de la síntesis [11]. En este sentido, un método usado ampliamente para la preparación de polvos finos y homogéneos es el método de coprecipitación química, debido a que es más eficiente en la preparación de polvos cerámicos que un método convencional como lo es el de reacción en estado sólido [12].

En este trabajo se presenta la síntesis y el estudio de resonancia paramagnética electrónica (RPE) de los compuestos CaMnO_3 y $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ obtenidos por el método de coprecipitación química con y sin el uso de un surfactante.

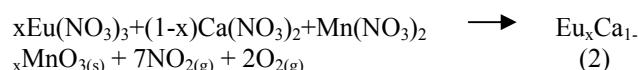
2. Procedimiento experimental

La síntesis se llevó a cabo a partir de los siguientes precursores comerciales de alta pureza. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (98%) y $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), todos de la marca Aldrich.

El compuesto CaMnO_3 se obtuvo a partir de la siguiente reacción:



Y para el compuesto $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x=0.05$) se consideró:



Tomando en cuenta las reacciones anteriores, para obtener 1 g de los compuestos sintetizados se disolvieron por separado cada uno de los nitratos de las sales precursoras para después mezclarlos en 100 mL de etanol, aplicándoles agitación y manteniéndolos a una temperatura de 333K y a presión atmosférica, hasta su completa disolución. En algunos casos se utilizó al óxido de trioctil fosfina (TOPO) como surfactante, con la finalidad de apreciar si su uso tenía algún efecto en el tamaño de la partícula, por lo que al inicio de estos experimentos y antes de incorporar los nitratos en el etanol, se agregaron 1.3 g de este compuesto. Posteriormente, con la finalidad de obtener un pH de 10 y completar la precipitación, se adicionó una solución de NaOH 5M, agitando la mezcla por 20 minutos más. El precipitado en solución fue sometido a dispersión

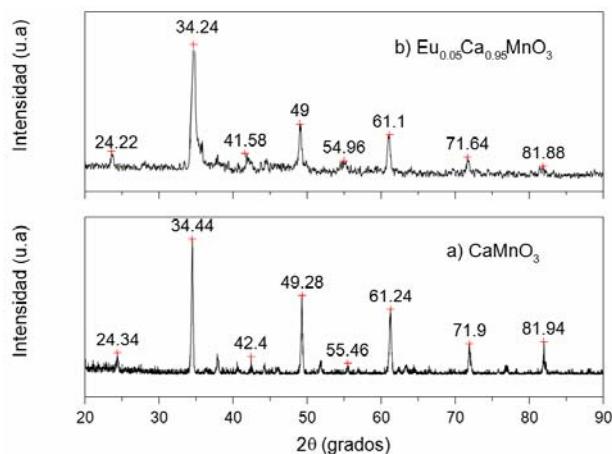


Figura 4. Comparación del difractograma de a) CaMnO₃ y b) Eu_{0.05}Ca_{0.95}MnO₃/surfactante obtenida a 973K.

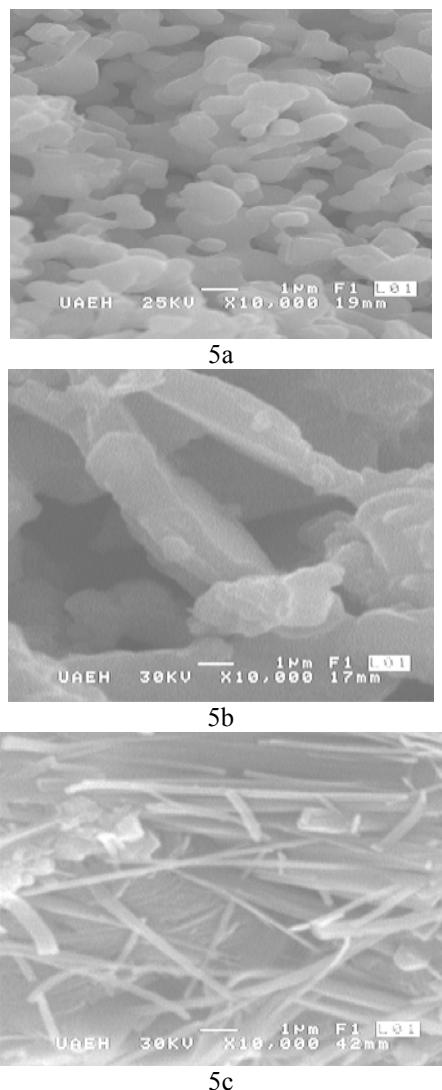


Figura 5. Micrografías del sistema Eu_xCa_{1-x}MnO₃; a) x=0, b) x=0.05 y c) x=0.05/surfactante.

mediante ultrasonido durante una hora y después se filtró utilizando para tal fin, membranas de nylon de tamaño de poro de 0.2 μm, efectuando lavados con etanol. Los polvos obtenidos se secaron por dos horas en una estufa de secado marca Thermo Scientific a una temperatura de 373K, sin rampa de calentamiento, para finalmente darles tratamiento térmico en un horno Barnstead/Thermolyne 1300 a 973K, en atmósfera de aire, con la finalidad de tener a la muestra en fase pura. Los polvos obtenidos fueron caracterizados, en primera instancia, por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular final del compuesto; para ello, se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer System 2000 con transformada de Fourier en un rango de longitud de onda de 4000 a 400 cm⁻¹. La pureza y cristalinidad de los polvos, así como las fases presentes fueron examinados por difracción de rayos X (DRX) mediante un equipo marca SIEMENS modelo D5000 usando radiación CuKα (λ= 1.54 Å), en un rango comprendido entre 20° y 90° 2θ con un incremento de 0.02°, por etapa. El tamaño, morfología y distribución de los granos fueron examinados utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL-JSM 6300. La respuesta de absorción de microondas fue medida con un espectrómetro JEOL-JES-RES 3X, operando a una frecuencia de 9.4 GHz (banda X) con un campo magnético dc de 0 a 6000 Gauss, a 300K.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan los espectros de FTIR de los polvos sintetizados y tratados a 973K y específicamente en la Figura 1a, se muestra el espectro de CaMnO₃ en donde se pueden observar tres bandas sobresalientes, la primera en 3426 cm⁻¹ atribuida a los enlaces de hidrógeno probablemente atrapados dentro de la estructura asociados a la presencia de material orgánico correspondiente a grupos OH. Las otras dos bandas en 559 y 430 cm⁻¹ corresponden a los enlaces metal-oxígeno del producto final organizados dentro de la estructura octaédrica del MnO₆, lo cual queda evidenciado por la aparición definida de la banda espectral en 600 cm⁻¹ [13-15]. En la Figura 1b se muestra el espectro de Eu_{0.05}Ca_{0.95}MnO₃, en el cual se puede observar el pico en 612 cm⁻¹ indicando que la estructura perovskita se encuentra presente al formarse el enlace metal- oxígeno a una temperatura de 973K. En la Figura 1c se muestra el espectro de Eu_{0.05}Ca_{0.95}MnO₃ utilizando el surfactante TOPO en donde se observa que además de la banda en 600cm⁻¹, sobresalen otras dos bandas en 1650 y 1431 cm⁻¹, los cuales corresponden a los enlaces de C-C, notando que el compuesto posee todavía trazas del surfactante, no obstante, éstas cantidades fueron mínimas por lo que no influyeron sobre la estructura del producto final.

Por otra parte, los patrones de difracción de rayos X de los polvos revelan que todas las muestras presentan una sola estructura ortorrómica tipo perovskita con grupo espacial *pnma*. A partir de los datos obtenidos por DRX y

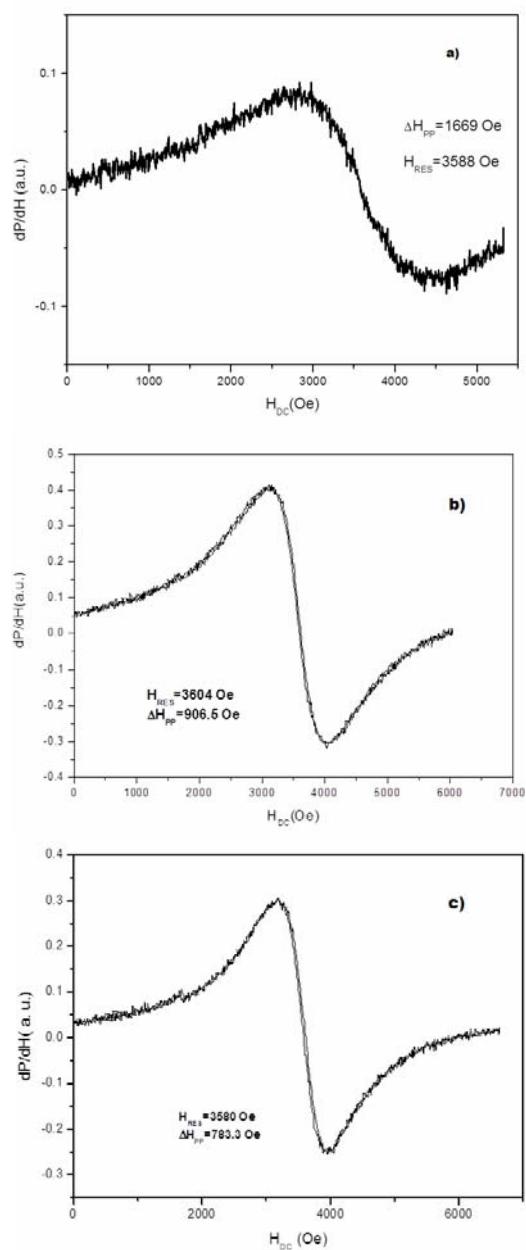


Figura 6. Espectros de absorción, obtenidas por RPE a 300K para a) CaMnO_3 , b) $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ y c) $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3/\text{surfactante}$.

haciendo uso del método Rietveld, las muestras fueron refinadas para observar la estructura y grupo espacial antes mencionados. En el difractograma 2a se muestran los picos de DRX para CaMnO_3 en donde se logra apreciar una sola fase correspondiente a la estructura perovskita de la manganita. En este caso, no se aprecia otra fase que represente una impureza. Por otra parte, en la Figura 2b se puede observar un ligero desplazamiento de los picos hacia la izquierda, este efecto no sólo puede deberse a la sustitución de los iones europio en los sitios de calcio, sino también a la conversión de iones Mn^{3+} y Mn^{4+} , por lo tanto la longitud del enlace Mn-O-Mn y el ángulo modifican los parámetros de red, provocando así diferentes distorsiones

en la misma. Esto último, se corroboró mediante el cálculo de los parámetros de celda, los cuales se modificaron en función del contenido del ion Eu. En la Tabla 1, se muestra la evolución de los parámetros a, b, y c, en donde se nota que los valores aumentan a medida que se incrementa el contenido de europio. Este efecto representa una evidencia de la sustitución del ion Eu^{3+} en sitios de calcio, permitiendo la formación del estado de valencia mixto, debido a que la sustitución del europio por calcio da lugar a un aumento en la concentración de Mn^{3+} (0.645 \AA) en la estructura, y siendo éste más grande que Mn^{4+} (0.530 \AA) [16] el volumen de celda aumenta, mostrando una expansión progresiva, tal como se observa en la Tabla 1, en donde se anexó el dato de la manganita sustituida en un 30% de europio, con el propósito de llevar a cabo la comparación y mostrar que efectivamente, a medida que aumenta la concentración de dopaje el volumen de celda incrementa.

La evolución del volumen de la celda en función de x, confirma que el elemento dopante se encuentra dentro de la matriz de la estructura perovskita y muestra que a medida que aumenta x, aumenta el volumen de la celda, presentando así un comportamiento lineal, tal como se observa en la Figura 3. De acuerdo a estas variaciones de concentraciones, al incrementar la cantidad de iones de europio el material puede ir presentando modificaciones tanto en la estructura como en las propiedades.

En la Figura 4, se hace una comparación de los difractogramas obtenidos para CaMnO_3 y $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$, este último sintetizado en presencia de surfactante (TOPO). En esta comparación, además del desplazamiento de los picos mencionado anteriormente, los picos correspondientes a $\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ se observan ligeramente más anchos con respecto a los obtenidos para CaMnO_3 , este efecto está directamente relacionado con el tamaño de partícula. La presencia del TOPO durante la síntesis, inicialmente puede limitar el crecimiento cristalino y posteriormente modificar la morfología y tamaños finales de las partículas, lo que se observa mediante el análisis por microscopía electrónica de barrido mostrado en la Figura 5c.

En la Figura 5, se muestran las micrografías obtenidas con MEB, y se puede apreciar la morfología y tamaño de las partículas de los materiales sintetizados por coprecipitación para la muestra policristalina de $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.05/\text{surfactante}$). En la Figura 5a, se muestran las partículas obtenidas después del tratamiento térmico, en donde se observan partículas con tendencia esférica y tamaños micrómetros. Al introducir el ion europio dentro de la estructura, las partículas comienzan a presentar una morfología de tipo alargado con tamaños del orden de 6 a 8 μm (Figura 5b). Esto último, indica que el europio también tiene una influencia en la morfología de los materiales. Sin embargo, al utilizar el surfactante TOPO, además de modificar drásticamente la morfología de la partícula, éste tiene una gran influencia en el tamaño, tal como se muestra en la Figura 5c, en donde se observan partículas con morfología acicular con tamaños promedio

Tabla 1. Estructura y parámetros de red de los compuestos.

| Eu_xCa_{1-x}MnO₃ | Estructura | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) |
|--|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| X=0 | Ortorrómbica | 5.2837 | 7.4585 | 5.2695 | 207.6629 |
| X=0.05 | Ortorrómbica | 5.2901 | 7.4612 | 5.2798 | 208.3963 |
| X=0.30 | Ortorrómbica | 5.3992 | 7.4991 | 5.3213 | 215.4605 |

de 500 nm en una de sus dimensiones y longitud de varios micrómetros. La utilización del surfactante, conlleva a la inhibición del crecimiento de las partículas en la superficie. La tarea del surfactante es producir una repulsión entre las partículas, necesaria para vencer la intensa atracción de Van der Waals de corto alcance entre las mismas, impidiendo la formación de agregados.

En la Figura 6a, se muestra el espectro de resonancia paramagnética electrónica del CaMnO₃ a temperatura ambiente (300K), donde se observa un modo de absorción ancho de tipo lorentziano ($\Delta H_{pp}=1669$ Oe), que se asocia a la fase paramagnética la cual presenta una fuerte interacción dipolar debida a la población de los iones Mn⁴⁺. Cabe señalar que el ancho de la absorción es proporcional al tiempo de relajación de las interacciones de los centros magnéticos que absorben, en este sentido la interacción predominante de este sistema es la dipolar, la cual se manifiesta como una absorción ancha. En la Figura 6b se muestra el espectro de RPE para la manganita Eu_{0.05}Ca_{0.95}MnO₃, mostrando también un solo modo de absorción de tipo lorentziano con un ancho de $\Delta H_{pp}=906.5$ Oe. Este modo de absorción es significativamente más delgado que el del CaMnO₃, esto se explica por la adición del Eu el cual sustituye sitios del Ca. La sustitución de un ion trivalente por un ion divalente induce el estado de valencia mixta y en consecuencia la estructura electrónica es modificada, este estado de valencia mixta genera nuevas interacciones, en particular la interacción de doble intercambio (DI) que se origina en los enlaces Mn⁴⁺-O-Mn³⁺ en donde los iones de manganeso pueden intercambiar su valencia por un salto del electrón e_g del Mn³⁺ al orbital e_g vacío del Mn⁴⁺ vía los orbitales p del oxígeno. La interacción de DI presenta un tiempo de relajación mayor que la interacción dipolar, esto se ve reflejado en el adelgazamiento del modo de absorción. A temperatura ambiente se presentan las dos interacciones, donde la interacción dipolar es la de mayor contribución, la contribución de DI es muy pequeña a temperatura ambiente y para originar un ordenamiento magnético se requiere de bajar la temperatura.

En cuanto a la Figura 6c, se observa el espectro de RPE del Eu_{0.05}Ca_{0.95}MnO₃, solo que en este caso se utilizó el surfactante TOPO, el modo de absorción detectado es muy parecido al de la Figura 6b debido a que también se refleja la existencia de la valencia mixta del manganeso.

4. Conclusiones

Mediante el método de coprecipitación química se logró obtener a los compuestos CaMnO₃ y Eu_{0.05}Ca_{0.95}MnO₃, teniendo como fase principal a la manganita con estructura tipo perovskita ortorrómica con grupo espacial *pnma*. Se obtuvieron polvos sub-micrométricos al sintetizar Eu_{0.05}Ca_{0.95}MnO₃ utilizando TOPO como surfactante, observando la gran influencia que presenta el surfactante en la microestructura, ya que las partículas presentaron forma acicular con tamaño en una de sus dimensiones de aproximadamente 500nm con longitud de varios micrómetros.

Mediante resonancia paramagnética electrónica (RPE) fue posible determinar la influencia que tiene el europio al sustituir algunos sitios del calcio dentro de la estructura de la manganita lo cual originó una modificación de la estructura electrónica y por consecuencia una valencia mixta del manganeso, induciendo así una interacción de doble intercambio, el cual fue observado por la disminución del ancho de línea del espectro.

Como la contribución de doble intercambio es muy pequeña a temperatura ambiente, sería conveniente estudiar el comportamiento a bajas temperaturas con la finalidad de encontrar la temperatura a la cual se tiene un ordenamiento magnético para este tipo de compuestos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. R. Zamorano y al Dr. G. Alvarez por el uso del equipo de Resonancia Paramagnética Electrónica, del IPN -ESFM. A FOMIX-HGO por los recursos otorgados para la realización de este trabajo (Proyecto No. 129910).

Referencias

- [1]. E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev., **100**, 545 (1955).
- [2]. Woo- Hwan Jung, Journal of Materials Science Letters, **17**, 1317 (1998).
- [3]. G. H. Jonker and J.H. Van Santen, Physica, **16**, 337 (1950); **19**, 120 (1953).
- [4]. S. Jim, T. Tiefel, M. McCormach, R. Fastnacht, R. Ramesh, L. Chem. Science, **264**, 413 (1994).
- [5]. C.C.K. Chiang, K.R. Poepelmeier, Mater. Lett. **12**, 102 (1991).
- [6]. R. Choithrami and N. K. Gaur, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **320**, 612 (2008).
- [7]. I. O. Troyanchuk and N. V. Samonenko, Journal of Solid State Chemistry, **131**, 144 (1997).

- [12]. J. Takahashi and Toshiaki Ohtsuka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 426 (1989).
- [13]. S. Yang and C. T. Lin, K. Rogacki and B. Dabrowski, P. M. Adams and D. M. Speckman, *Chem. Mater.*, **10**, 1374 (1998).
- [14]. M. H. Alejandra, C. Miriam S., Rodríguez-Páez Jorge E., *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **26**, 51 (2006).
- [15]. A. Ianculescu, A. Braileanu, M. Zaharescu, I. PASOK, E. Chirtop, C. Popescu, E. Segal, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **64**, 1001 (2001).
- [16]. R. D. Shannon, *Acta Crystallographica*, **A32**, 751 (1976).