

ESTUDIO DE LA MANGANITA $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$

Maribel Santiago¹, Leticia E. Hernández¹, Marco Antonio Flores², Facundo Ruiz³.

¹ Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, C. P. 42074, Pachuca, Hgo.

² Universidad Politécnica de Pachuca.

³ Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

e-mail: mar200878@hotmail.com

RESUMEN

En este estudio se efectuó la síntesis de la manganita de $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ (ECMO) por medio del método de Coprecipitación Química. La caracterización de los polvos obtenidos se llevó a cabo mediante el método de Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X. Las muestras fueron calcinadas a 700°C. Se obtuvieron agregados de pequeñas partículas del orden de micrómetros.

INTRODUCCIÓN

El estudio de las manganitas ha tenido gran auge en los últimos años, no sólo debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas, sino porque se ha abierto la puerta al estudio de nuevas propuestas de materiales con propiedades que superan a los que se utilizan actualmente.

Hoy en día se realizan experimentos para modificar la estructura de un material para lograr mejores propiedades, como son eléctricas, magnéticas y ópticas [1-4].

Los óxidos de manganeso con estructura tipo perovskita, han sido el tema de numerosos trabajos desde el descubrimiento de la gran magnetorresistencia en estos materiales [5,6]. Estas manganitas son compuestos de fórmula $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$, donde A es un elemento de tierra rara (La, Nd, Pr, Eu, etc.), y B es un metal alcalino-terreo (Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, etc.) y $0 \leq x \leq 1$ como se muestra en la figura 1 [7,8].

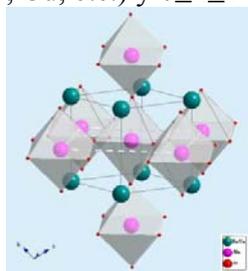


Figura.1 Ilustración de una manganita de estructura perovskita.

Estos materiales fueron descubiertos por Jonner y Van Santen. Las perovskitas son compuestos fascinantes, ya que modificando los cationes A y B, pueden ser obtenidos materiales con propiedades físico-químicas muy diferentes. Para ciertos dopajes de A y B, estas manganitas presentan una transición al estado Ferromagnético que se acompaña por un drástico aumento de la conductividad [9]. Éstos materiales muestran un cambio en la resistencia eléctrica en presencia de un campo magnético (H), llamada magnetorresistencia (MR), generalmente definida por la ecuación 1,

$$MR = [\Delta\rho / \rho(0)] = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0) \quad (1)$$

Donde $\rho(H)$ y $\rho(0)$ son las resistencias a una temperatura dada y campos magnéticos cero, respectivamente. Todos los metales muestran alguna magnetorresistencia, pero en menor porcentaje [10]. Recientes investigaciones han mostrado que, para éstos óxidos, la MR tiende al 100% [11-15], así que la amplitud de los efectos es demostrada por la relación $RR = R_0/R_H$, el cuál puede alcanzar valores

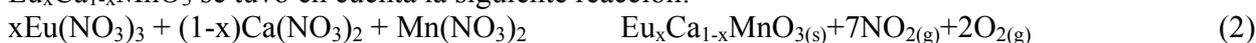
sumamente altos, superior a 10^{11} . Por esta razón, éstos compuestos han sido nombrados manganitas de MRC (Magnetorresistencia Colosal) [10].

Uno de los campos de aplicación de estos materiales con más proyección es el de los sensores, así como sensores de posición, potenciómetros sin rozamiento, etc., que ya se aplican actualmente en la industria automovilística. También se utilizan ampliamente en cabezas lectoras en discos duros debido a que el incremento en la sensibilidad de los dispositivos ha permitido incrementar la densidad de almacenamiento de datos hasta los 2.8 Gbits por pulgada cuadrada [16-22].

Éstos materiales pueden ser obtenidos a través de varios métodos, los cuáles son un factor importante para las propiedades finales del material, algunos de éstos son: Hidrotermal, Sol-gel, Mecanosíntesis, Reacción en estado sólido, Coprecipitación química, etc. [23-30]. Este último, es un buen método para lograr la composición homogénea de los polvos, y como resultado homogeneidad en la microestructura del producto calcinado. La Coprecipitación es también más eficiente para la preparación de polvos cerámicos que un método convencional como lo es el de reacción en estado sólido, por esta razón en este trabajo se presenta el estudio de la manganita $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$, elaboradas por medio del método de Coprecipitación química.

EXPERIMENTACIÓN

La síntesis de la muestra se llevó a cabo por medio del método de Coprecipitación Química, a partir de los siguientes precursores comerciales de alta pureza en polvo, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.9%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 98%). Con el fin de obtener el compuesto $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ se tuvo en cuenta la siguiente reacción:



Siguiendo la ecuación (2), se pesaron las cantidades apropiadas de cada uno de los precursores y fueron disueltos en agua desionizada. Posteriormente se agitaron, el pH fue ajustado a 3 con ácido nítrico 1:1, enseguida se subió hasta un valor de 9 con hidróxido de amonio para la formación del precipitado. El precipitado fue filtrado y lavado con agua básica en tres ocasiones. Después fue secado y se le dio tratamiento térmico a 700°C durante 1h.

La morfología del polvo de las manganitas obtenidas se analizó con un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL-JSM 6300, con una corriente de sonda de 10^{-2} a 10^{-5} Amperes y un voltaje de 20 kv. Las fases del compuesto se hicieron por medio del análisis de difracción de Rayos X, las medidas se hicieron con un equipo Sietronics, $K\alpha$ de Cu.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las siguientes figuras se muestra el tamaño y la morfología de las partículas obtenidas por el método de Coprecipitación química, y el difractograma de la manganita.

En la figura 2 se muestra la forma de la partícula obtenida, en la cual se puede observar partículas diminutas, de tamaño de micrómetros. Aunque se nota que se encuentran en forma de aglomerados.

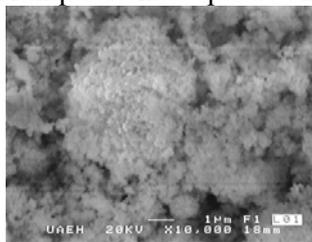


Figura 2 Fotografía del polvo obtenido por MEB con tratamiento térmico de 700°C .

En la figura 3 se muestra la morfología de la partícula, en la cual se puede notar que se obtuvieron partículas esféricas de tamaño de aproximadamente entre 30 y 40 μm .

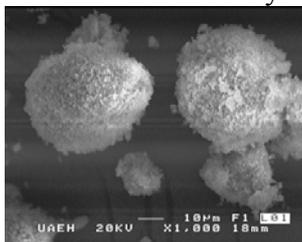


Figura 3. Fotografía de partículas obtenidas por MEB con tratamiento térmico de 700°C.

En la figura 4 se muestra el difractograma de la manganita obtenida a partir del método de Coprecipitación Química, en donde se observan las fases existentes, en la cual se puede notar que existen todavía residuos de hidróxidos de la manganita al observarse un pico por debajo de los 20°.

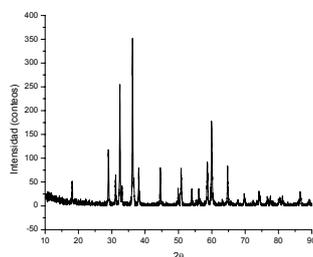


Figura 4. Difractograma de la manganita obtenida por el método de Coprecipitación química a 700°C.

Lo que continúa es tratar de obtener a la manganita lo más pura posible, lo que podría lograrse calcinando con una temperatura superior a la trabajada. También se utilizará el método Rietveld para la caracterización estructural de la muestra sintetizada y el ajuste del patrón de difracción completo.

CONCLUSIONES

De acuerdo a la investigación realizada sobre el método de Coprecipitación química se puede decir que es un método simple y de bajo costo, sin embargo uno de sus inconvenientes es poder controlar estrictamente cada uno de los parámetros para obtener partículas de tamaño y forma homogéneas.

Con respecto a la caracterización por MEB, se obtuvieron agregados de pequeñas partículas del orden de micrómetros.

En las fases obtenidas de la manganita al realizar DRX, se pudo observar que el compuesto obtenido se encuentra con residuos de hidróxidos de la manganita, el cual se puede eliminar dándole tratamiento térmico mayor a los 700°C.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Jin, H.H.M.O'Bryan, T.H. Tiefel, M. McCormack, and W. W. Rhodes, Appl. Phys. Lett. 66,382(1995).
- [2] M. A. Subramanian, B. H. Toby, A. P. Ramirez, W.J.Marshall, A. W.Sleight, and G. H. Kwei, "Colossal Magnetoresistance Without $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ Double Exchange in the Stoichiometric Pyrochlore $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ", Science 273(5271), 81-84 (1996).
- [3] G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, and X. D. Xiang, "A Class of Cobalt Oxide Magnetoresistance Materials Discovered with Combinatorial Synthesis", Science vol. 270, No. 5234, pp.273-275(1995).

- [4] R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, A. Chainani, and D.D. Sarma, *J. Phys.:Condens, Matter* 7, L561 (1995).
- [5] Von Helmlont, R.; Wecker, J.; Holzapfel, B.; Schultz, L.; Sanwer, K. "Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike $\text{La}_2/3\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic Films", *Phys.Rev. Lett.* , 71(14), 1993, 2331-2333.
- [6] Chahara, K. Ohno, T. Kasai, M. Kozono, "Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure", *Y. Appl. Phys. Lett.* 63(14), 1993, 1990-1992.
- [7] O. Arnache, J. Urquijo, F. J. Molina, M. Pérez, F. Mondragón, D. Giratá, "Síntesis y Caracterización de Manganita $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ ", *Revista Colombiana de Física*, 38(2), 2006, 449-452.
- [8] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, "Colossal Magnetoresistance Manganite Perovskite: Relations between Crystal Chemistry and properties", *Chem. Mater.* 10(10), 1998, 2641-2652.
- [9] Néstor Fabian Haberkorn, Tesis Relación entre estructura y propiedades en superredes de perovskitas, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca Argentina, Noviembre 2005.
- [10] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, and R. Mahesh, "Giant Magnetoresistance and Related Properties of Rare-Earth Manganates and Other Oxide Systems", *Chem. Mater.* 8(10), 1996, 2421-2432. Tokura, Y, Urushibara, A, Moritomo, Y, Arima, T, Asamitsu, A.; Kido, G.; Furukawa, N. J." Giant Magnetotransport Phenomena in Filling- Controlled Kondo Lattice System: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ", *Phys. Soc. Jpn.* 1994, 63, 3931.
- [11] Tokura, Y, Urushibara, A, Moritomo, Y, Arima, T, Asamitsu, A. Kido, G. Furukawa, N. J."Giant Magnetotransport Phenomena in Filling-Controlled Kondo Lattice System: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ", *Phys. Soc. Jpn.* 1994, 63, 3931.
- [12] Jin, S. Tiefel, T. H. Mc Cormack, M. Fastnacht, R. A. Ramesh, R. Chen, L. H. "Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films " *Science* 1994, 264, 413.
- [13] Mahesh, R. Mahendiran, R. Raychaudhuri, A. K. Rao, C. N. R. *J. Solid State Chem.* 1995, 114, 297, Giant Magnetoresistance Phenomenon in Manganates, 1995, 120, 204.
- [14] Mahendiran, R. Mahesh, R. Raychaudhuri, A. K. Rao, C. N. R. *Solid State Commun.* 1995, 94, 515.
- [15] Inoue, J. Maekawa, S. "Spiral State and Giant Magnetoresistance in Perovskite Mn Oxides" *Phys. Rev. Lett.* 1995, 74, 3407-3410.
- [16] Jin. H. So, J. R. Gladden, Y. F. Hu, J. D. Maynard, and Qi Li, *Phys. Rev. Lett.* 90, 036103-1(2003).
- [17] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996)2291.
- [18] H.L.Ju, J. Gopalakrishnan, J.L. Peng, Q. Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan, R. L. Greene, *Phys.Rev. B* 51(1995) 6143.
- [19] C. N. R. Rao, B. Raveau (Eds.), *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, World Scientific, Singapore, 1998.
- [20] C. N. Rao, A. K. Cheetham, "Giant Magnetoresistance in Transition Metal Oxides", *Science* 272(5260), 369-370, (1996).
- [21] P. Murgavel, J. H. lee, J.G. Yoon, T. W. Noh, J. S. Chung, M. Heu, S. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1908.
- [22] A. K. Pradhan, D. R. Sahu, B. K. Roul, Y. FENA, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 1170.
- [23] G. Wang, Z. d. Wang, L. D. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B* 116(2005) 183.
- [24] D. R. Sahu, A. K. Pradhan, P.K. Mishra, D. Behera, P. Datta, B. K. Roul, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 165.
- [25] A. Oleaga, A. Salazar, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 184402.
- [26] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *J. Mater. Sci. Lett.* 15(1996) 1245.
- [27] Y. Ohara, K. Koumoto, T. Shimizu, H. Yanagida, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 263.

- [28] A. Hassini, M. Gervais, S. Roger, P. Simon, J. Lecomte, N. Raimboux, F. Gervais, *solid State Sci.* 4 (2002) 907.
- [29] D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, S. Pigoni, G. Gnappi, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 3153.
- [30] Q. Zhao, W. Chen, Q. Zhu, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1756.