



VI encuentro
Participación de la
Mujer
en la Ciencia



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.



IDENTIFICACIÓN ESTRUCTURAL Y COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE CaMnO_3 OBTENIDA VÍA CO-PRECIPITACIÓN

Maribel Santiago T.¹, Leticia E. Hernández C.¹, M. Villanueva-Ibáñez², Facundo Ruiz³, Felipe Legorreta¹, M. A. Flores-González²

¹ AACTyM- Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C. P. 42074, Pachuca Hgo., mar200878@hotmail.com

² Laboratorio de Nanotecnología- Universidad Politécnica de Pachuca, Carr. Pachuca-Cd. Sahagún, Km. 20, Ex -Hacienda de Santa Bárbara, 43830, Zempoala Hgo.

³ Facultad de Ciencias-Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Diagonal Sur S/N, Zona Universitaria, C. P. 78240, San Luis Potosí, S. L. P.

RESUMEN

En este trabajo se presenta la obtención de CaMnO_3 por co-precipitación química, así como su caracterización estructural y magnética. La síntesis se llevó a cabo a partir de nitratos y se utilizó etanol como medio de reacción. El material obtenido fue observado por microscopía electrónica de barrido presentando tamaños de partículas de 1 a 3 μm con ligera aglomeración. Mediante FTIR se confirmó la formación del enlace metal-oxígeno por las bandas características presentes entre ~ 600 y 400 cm^{-1} . Un estudio estructural por difracción de rayos X (DRX), demostró la obtención de un compuesto monofásico con estructura de tipo ortorrómbica. Finalmente, mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) se observó el comportamiento magnético del material sintetizado.

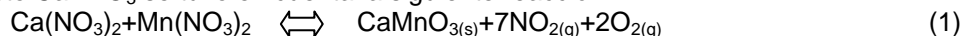
INTRODUCCIÓN

Los avances actuales en la investigación de nuevos materiales están dando lugar a progresos importantes en la preparación de materiales magnéticos para la aplicación en diversas áreas tecnológicas. Por ejemplo, la miniaturización de los sistemas existentes para el almacenamiento y procesamiento de una gran cantidad de datos [1]. En este sentido, en los últimos años se ha puesto énfasis en el estudio de los óxidos de manganeso, conocidos también como manganitas, debido a las diversas propiedades que presentan, como es la magnetorresistencia colosal (MRC) en donde la resistividad puede ser disminuida por varias órdenes de magnitud al aplicarles un campo magnético [2,3]. Dentro de estos óxidos, se encuentra la manganita de calcio (CaMnO_3), que es un compuesto con estructura tipo perovskita de fórmula general ABX_3 , la cual es sujeta a numerosos estudios por sus propiedades estructurales y físicas [4]. A partir de esta matriz es posible agregar otros elementos como las tierras raras las cuales pueden conferirle ciertas propiedades magnéticas diferentes a las ya observadas [5-7]. Éstos compuestos son fascinantes, ya que al modificar los cationes A y B pueden ser obtenidos materiales con propiedades fisicoquímicas muy diferentes como por ejemplo, perovskitas aisladoras, ferroeléctricas, ferromagnéticas metálicas, antiferromagnéticas aisladoras, superconductoras, etc. [8]. Por otro lado, para que éstos compuestos posean propiedades de interés, es necesario que sean sintetizados en las dimensiones, morfología, microestructura, cristalinidad y composición química deseada [1]. En este trabajo se presenta la síntesis de una manganita de calcio por el método de co-precipitación química, técnica que es utilizada para la obtención de polvos con composición y

microestructura homogénea, asimismo, se presenta la identificación estructural del material sintetizado y la correlación de la estructura con el comportamiento magnético que presente.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

a) Síntesis. 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%, Aldrich) y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich). Con el fin de obtener el compuesto CaMnO_3 se tuvo en cuenta la siguiente reacción:



Se disolvió en etanol una cantidad estequiométrica de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ por separado, manteniendo en agitación a 60°C hasta su completa disolución, después, estas dos soluciones fueron mezcladas. Posteriormente fue adicionado NaOH hasta obtener un pH de 10 como lo reportado en [9,10] y se mantuvo en agitación 30 minutos más. Ésta solución fue sometida a dispersión mediante ultrasonido por 60 minutos y posteriormente fue filtrada utilizando filtros de nylon de tamaño de $0.2 \mu\text{m}$ y lavada con etanol. El producto fue secado mediante una lámpara de luz infrarroja y finalmente se le dio tratamiento térmico en una mufla a 1000°C .

Como dispositivo para la síntesis, se utilizó un vaso de precipitado, colocado en una parrilla de agitación/calentamiento, utilizando un pH-metro para el control del pH. En la **figura 1** se muestra el dispositivo general de síntesis.



Figura 1. Dispositivo general de síntesis por el método de co-precipitación química.

b) Caracterización de los polvos obtenidos. La caracterización morfológica de la manganita se llevó a cabo usando un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL-JSM 6300 con una corriente de sonda de 10^{-2} a 10^{-5} Amperes y un voltaje de 25 kv. Para determinar las fases cristalinas presentes en los polvos obtenidos se utilizó un difractor de rayos X SIEMENS D-5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$), en un rango de 2θ comprendido entre 20 y 90° con un incremento de 0.02° por etapa. La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier se empleó con el fin de conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular del compuesto; para ello se utilizó un espectrómetro de infrarrojo Perkin Elmer System 2000, con transformada de Fourier. El comportamiento magnético fue medido en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) aplicando un campo máximo de 4 KOe.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Mediante el método de co-precipitación química se pudo corroborar que los polvos obtenidos resultaron homogéneos, además que es una técnica sencilla y de fácil reproducción para producir polvos finos que pueden ser controlados en forma y tamaño durante la síntesis [11,12].

Como es bien sabido, la morfología de las partículas representa una característica importante para el estudio de las propiedades, es por ello que para su estudio se utilizó un MEB con la finalidad de analizar la forma y tamaño de las partículas del polvo sintetizado. En la **figura 2** se muestra el polvo de CaMnO_3 , donde se observan partículas con tamaños comprendidos entre 1 y $3 \mu\text{m}$. La

morfología de la partícula del polvo calcinado a 1000°C fue de forma homogénea con aglomeración menor, debido a que los enlaces de hidrógeno del etanol pudieron unirse con los grupos hidroxilos de la superficie del material, sin embargo no se pudo crear fácilmente una interacción entre partícula-partícula [13]. Este aspecto resulta importante, ya que el tamaño y morfología de las partículas están directamente relacionadas con sus propiedades, es decir, el efecto de la relación superficie/volumen en los tamaños pequeños. Además, para superficies más homogéneas existe una mayor energía de superficie.

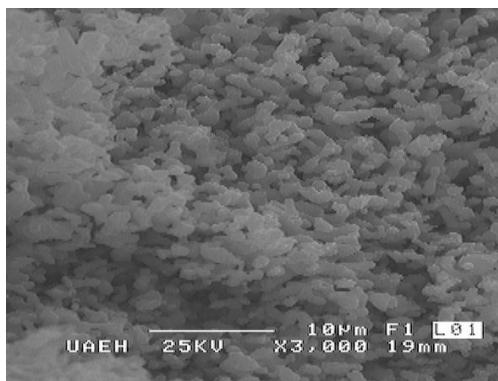


Figura 2. Micrografía de CaMnO_3 , sintetizada a un pH de 10 y tratada térmicamente a 1000°C.

Por otro lado, en la **figura 3** se muestra el espectro de infrarrojo, en donde se pueden observar los principales grupos funcionales que se forman en las diferentes fases del sólido durante el tratamiento térmico. En a) se muestra el espectro del polvo secado a 100°C, donde sobresale una banda ancha en $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al etanol o a ligandos OH, que probablemente quedaron atrapados dentro del precursor hidróxido, debido a que fue precipitado y lavado en etanol. Las bandas posicionadas en 3000 y 2900 corresponden al enlace C-H y 1160-1070 al enlace C-O. Por otra parte, en el inciso b) se observa una fuerte banda ancha en $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ y una banda ancha débil en $1630\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ presentes por el enlace de hidrógeno del grupo hidroxilo $(\text{CaMn})(\text{OH})$. En este mismo espectro se observa el comienzo de la formación metal-oxígeno por las bandas presentes en $\sim 600, 520, 453$ y 421 cm^{-1} , las cuales quedan mejor definidas al ser tratadas a 1000°C, mostrada en el espectro c) donde se observan solo dos picos sobresalientes en ~ 600 y 400 cm^{-1} , con lo que se confirma la formación del enlace metal-oxígeno.

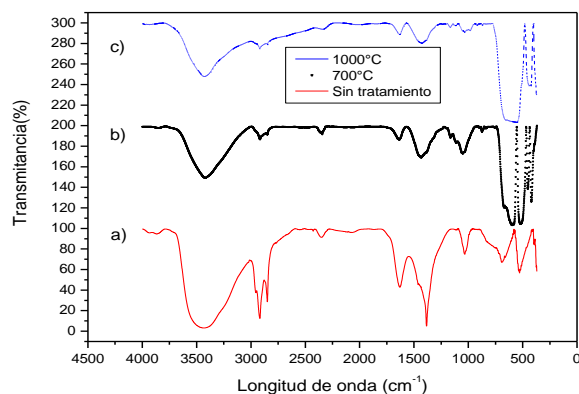


Figura 3. Espectros FTIR de los polvos obtenidos. a) 100°C, b) 700°C y c) 1000°C.

A fin de identificar las fases presentes en el compuesto, el polvo tratado a 1000°C fue analizado por difracción de rayos X. El difractograma obtenido se muestra en la **figura 4** en donde se

observan claramente cinco picos principales en 34.44, 49.28, 61.24, 71.9 y 81.94 2θ , característicos de la manganita CaMnO_3 . Con base en esta identificación se puede indicar que el material se obtuvo en forma monofásica. Asimismo, el patrón de difracción obtenido (experimental) fue comparado con un patrón de difracción del mismo compuesto con estructura ortorrómbica reportado en la base de datos de *FindIt* (ICSD#50997), con lo que se pudo corroborar que el compuesto corresponde con una manganita de calcio de estructura ortorrómbica y grupo espacial *pnma*.

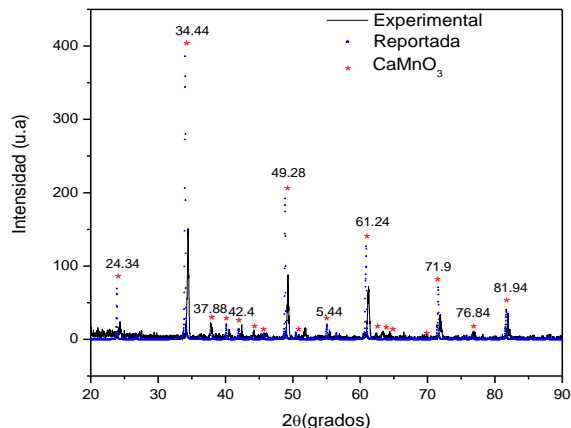


Figura 4. DRX de CaMnO_3 obtenido por co-precipitación química tratado térmicamente a 1000°C . Los picos marcados con (*) corresponden a la manganita CaMnO_3 .

Por último, a la manganita de calcio sintetizada por el método de co-precipitación química y tratada térmicamente a 1000°C se le realizó un análisis de magnetometría de muestra vibrante (VSM). En la **figura 5** se muestra el resultado de la medida de magnetización (M) en función del campo magnético (H) a 300K , en donde se presenta una curva con comportamiento lineal, correspondiente a una fase paramagnética. Este resultado coincide con diversos trabajos reportados sobre manganitas, en donde se menciona que este efecto podría ser causado por el ordenamiento regular de los iones $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [4,14,15]. También se conoce que este comportamiento puede ser modificado disminuyendo la temperatura, por ejemplo, antes de la temperatura de Neel ($T_N=120\text{K}$) el compuesto CaMnO_3 también puede mostrar ferromagnetismo débil.

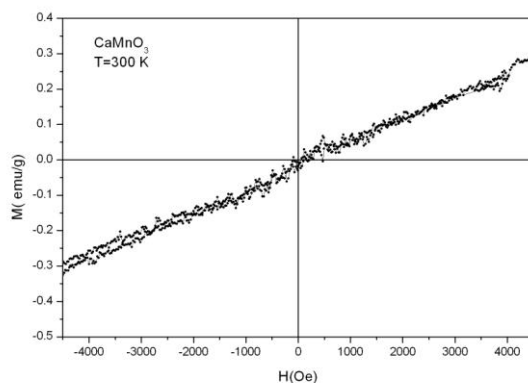


Figura 5. Magnetización (M) vs campo aplicado (H).

CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar a la manganita CaMnO_3 por co-precipitación química, en donde se pudieron obtener polvos cerámicos homogéneos de rango de 1 a $3\ \mu\text{m}$.

- Mediante FTIR se pudo observar la evolución de la estructura, demostrando así, que al tratar la muestra a 1000°C, se favorece la formación de la manganita de calcio como principal fase cristalina. Esta fue corroborada mediante DRX, en donde se confirmó la presencia de los picos característicos de CaMnO_3 con estructura ortorrómbica y grupo espacial pnma , reportada en *FindIt* (ICSD #50997).
- El sistema de CaMnO_3 elaborado mediante la técnica de co-precipitación química resultó ser una fase paramagnética a 300K, comportamiento causado por el ordenamiento regular de los iones $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. G. Leyva., Tesis “Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición”, Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología, Prof. Jorge A. Sabato. República Argentina, (2007).
2. R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and S. Samul, *Phys.Rev. Lett*, **71** 2331 (1993).
3. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. Chen, *Science* **264** 413 (1994).
4. K. Vijayanandhini Æ T. R. N. Kutty, Phase conversions in calcium manganites with changing Ca/Mn ratios and their influence on the electrical transport properties, *J Mater Sci: Mater Electron*, DOI 10.1007/s10854-008-9749-3 (2008).
5. C. Martin, A. Maignan, F. Damay, M. Hervieu, and B. Raveau, CMR effect in Electron-Doped Manganites $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$, *Journal of Solid State Chemistry* **134**,198-202 (1997).
6. Maignan, C. Martin, F. Damay, and B. Raveau, Factors Governing the magnetoresistance , Properties of the Electron- Doped Manganites $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A= Ln, Th), *Chem. Mater.*, **10**, 950-954 (1998).
7. B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, Colossal Magnetoresistance Manganite Perovskites: Relations between Crystal Chemistry and Properties, *Chem. Mater*, **10**, 2641-2652 (1998).
8. Haberkorn Néstor F., Tesis Relación entre estructura y propiedades en superredes de perovskitas, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca Argentina (2005).
9. A. vadivel Murugan, A. B. Gaikwad, V. Samuel, V. Ravi, A coprecipitation technique to prepare $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, *Bull. Mater. Sci.*, Vol.29, No.3, 221-223 (2006).
10. J. Rodrigo Muñoz, W. Arvey Molano, S. gaona Jurado, Obtención de polvos cerámicos del sistema SBN ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$) por el método de coprecipitación, *Scientia et Technica* Año XIII, No. 36, Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN0122-1701 (2007).
11. Tian Jun Rong, Xiao Xian Huang, Shi Wei Wang, Shi Ke Zhao, and Jin Kun Guo, “State of Magnesia (10.4 mol%)-Doped Zirconia Powder Prepared from Coprecipitation”, *J.Am.Ceram. Soc.*, Vol.85, No.5, 1324-26 (2002).
12. Junichi Takahashi, Toshiaki Ohtsuka, “Vibrational Spectroscopic Study of Structural Evolution in The Coprecipitated Precursors to $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, *J.Am.Ceram.Soc*, Vol.72, No.3, 426-31 (1989).
13. S. Wang, Y. Zhai, X. Li, K. Wang, Coprecipitation Synthesis of MgO-Doped ZrO_2 Nano Powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 11, 3577-3581(2006).
14. I.O. Troyanchuck, N.V. Samsonenko, H. Szymezak, A. Nabialek, Magnetic study of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) Perovskites, *Journal Solid State Chemistry*, **131**,144-149 (1997).
15. M. Muroi, R. Street, P.G. McCormick, Enhancement of critical temperature in fine $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ particles prepared by mechanochemical processing, *Journal of Applied Physics*, **87**, 7, 3424-3431, (2000).