

Síntesis hidrotermal de monocristales LnMn_2O_5 (Ln= Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho y Er)

S. YÁÑEZ-VILAR, M. SÁNCHEZ-ANDÚJAR, S. CASTRO-GARCÍA, M. A. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ

Dpto. Química Fundamental,
Universidade da Coruña, 15071 A Coruña.

Se han conseguido preparar monocristales de 10 óxidos mixtos de la serie LnMn_2O_5 (Ln= Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho y Er) mediante síntesis hidrotermal optimizada, en un único paso y sin tratamientos térmicos posteriores partiendo de las correspondientes sales metálicas en disolución acuosa a 240 °C. Los monocristales obtenidos son relativamente grandes, de varias micras y su morfología varía a lo largo de la serie: es poligonal en el caso de los compuestos de los lantánidos del inicio de la serie (Ln= Pr, Nd, Sm, Eu y Gd) y acicular en el caso de los compuestos de Y y de los lantánidos del final de la serie (Ln= Tb, Dy, Ho y Er). Tras el análisis de los productos obtenidos empleando distintas condiciones de síntesis atribuimos la diferente morfología a una mayor velocidad de crecimiento cristalino a lo largo del eje c cuando intervienen los iones más pequeños (Y, Tb, Dy, Ho y Er) debido a la mejor adaptación de éstos últimos a la estructura cristalina del compuesto.

Palabras clave: Monocristales, síntesis hidrotermal, multiferroicos, óxidos de manganeso.

Hydrothermal synthesis of LnMn_2O_5 (Ln= Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho and Er) single crystals

Ten single crystals of the series LnMn_2O_5 (Ln= Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho and Er) were synthesized by hydrothermal synthesis in a single step and without subsequent thermal treatments from aqueous solutions of metals salts at 240 °C. The obtained single crystals have a size of various micrometers and their morphology changes throughout the serie: they are polygonal in the case of the compounds with Ln= Pr, Nd, Sm, Eu and Gd and needle-like in the case of the compounds with Ln= Y, Tb, Dy, Ho and Er. After the analysis of the obtained products employing different conditions of synthesis we attributed the different morphology to a greater growth rate along the c axis when the smaller ions (Y, Tb, Dy, Ho y Er) are involved, due to their better adaptation to the compound's crystal structure.

Keywords: Single crystals, hydrothermal syntesis, multiferroics, manganese oxides.

1. INTRODUCCIÓN

Se denominan compuestos multiferroicos magnetoeléctricos a aquellos que presentan simultáneamente las propiedades de magnetismo cooperativo y ferroelectricidad, y en los que existe un fuerte acoplamiento entre ambas (1). Ello permite que la polarización eléctrica de estos compuestos se pueda controlar y modificar con un campo magnético y así mismo que su magnetización se pueda inducir y variar con un campo eléctrico.

Actualmente estos materiales son objeto de numerosas investigaciones (2,3) y despiertan un gran interés a la vista de su posible aplicación en dispositivos magneto-eléctricos, magneto-ópticos, en memorias "multiestado" o memorias con mecanismos de lectura-grabación duales, etc. (4).

No obstante, existen relativamente pocos compuestos que pertenezcan a esta categoría ya que los mecanismos habituales que conducen a ferroelectricidad y orden magnético son mutuamente excluyentes (5).

Por ello los avances más recientes en este campo se han producido en torno a sistemas "no clásicos" (6,7), entre ellos magnetoeléctricos "geométricos" tales como YMnO_3 (8); en sistemas en los que los responsables de la ferroelectricidad y

orden magnético son iones distintos en diferentes posiciones tales como BiFeO_3 , BiMnO_3 , etc. (9,10); o sistemas de espines altamente frustrados (11,12).

A esta última categoría pertenecen los óxidos mixtos de la familia LnMn_2O_5 (Ln= lantánido) (13) en la que vamos a centrar este trabajo.

Estos compuestos, que son antiferromagnéticos y ferroeléctricos ($T_{\text{N1}} \sim T_{\text{C1}}: 40-45$ K), presentan propiedades multiferroicas a bajas temperaturas ($T < 20$ K) tras experimentar una segunda transición magnética ($10 < T_{\text{N2}} < 20$ K) debido a una modulación sinusoidal de los momentos del manganeso, que conduce a una variación de la constante dieléctrica (14,15).

Aunque este comportamiento multiferroico se ha descubierto recientemente, algunos compuestos de esta serie ya se conocen desde los años 60 (16,17).

Estos óxidos mixtos LnMn_2O_5 presentan una estructura ortorrómbica (grupo espacial Pbam) en la que los iones manganeso ocupan dos posiciones cristalográficas distintas a temperatura ambiente (18,19) (Figura 1): en una de ellas el ión Mn, en estado de oxidación +4, está octaédricamente coordinado mientras que en la otra el ión, en este caso Mn^{3+} ,

muestra una coordinación piramidal de base cuadrada. Los octaedros $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$ comparten una arista con sus vecinos formando cadenas infinitas a lo largo del eje c, que están unidas por pares de pirámides $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_5]$ en el plano ab. Por su parte los iones lantánido se encuentran situados en los canales que dejan entre sí dichos poliedros.

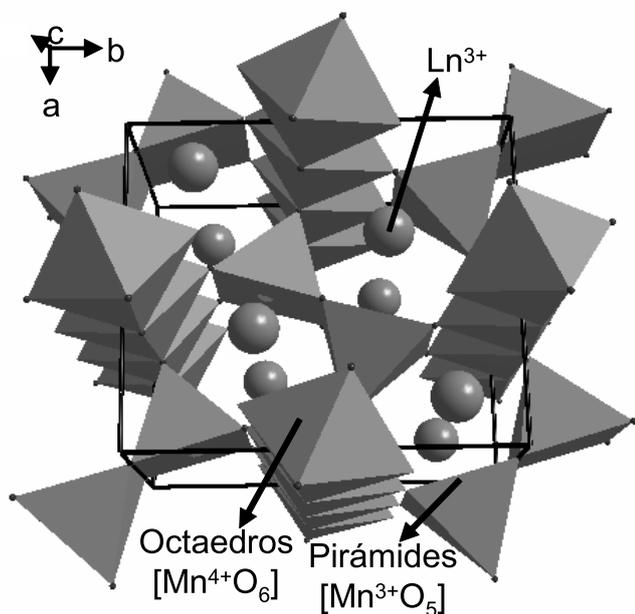


Fig. 1- Representación de la estructura cristalina de LnMn_2O_5 vista a lo largo del eje c . Los octaedros y las pirámides tetragonales se corresponden con las unidades $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$ y $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_5]$ respectivamente.

Trabajos de los años 90 mostraron que es difícil sintetizar este tipo de compuestos mediante el método cerámico (20) y que sólo se obtienen fases puras policristalinas mediante síntesis a alta presión (18). Para resolver estos problemas posteriormente se emplearon otros métodos de síntesis tales como la electrolisis (21) o métodos sol-gel (22), que permitieron obtener compuestos monofásicos. Estos métodos emplean temperaturas de síntesis más bajas o tiempos de reacción más cortos y como consecuencia las fases obtenidas muestran un tamaño de partícula menor que en el primer caso.

Además, se consiguieron sintetizar monocristales de LnMn_2O_5 con un tamaño de unos pocos milímetros empleando el método de flujo y utilizando como agentes fundentes Bi_2O_3 (16,17) y PbO-PbF_2 (23), que lamentablemente presentan el inconveniente de su toxicidad. Por este motivo, más recientemente se ha empleado el método de síntesis hidrotermal para preparar monocristales de varios compuestos de LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$ y Bi) con un tamaño máximo de unas pocas micras (24,25).

En general, este último método de síntesis se basa en reacciones químicas que se producen en disolución acuosa a alta presión, y por encima de su punto de ebullición habitual. El agua como líquido o vapor va a servir como medio transmisor de la presión y gracias a este factor es posible obtener los productos a temperaturas mucho más bajas que en otras síntesis: $T \sim 240^\circ\text{C}$. Además el agua a presión disuelve mucho mejor los reactivos, lo que también facilita el proceso de síntesis. Estas reacciones se realizan en contenedores sellados lo que evita la volatilización de los reactivos y productos.

Además, la síntesis hidrotermal resulta ser un método

muy útil y versátil ya que permite obtener productos con tamaño de partícula y morfología controlado, simplemente con modificar y seleccionar las condiciones apropiadas (reactivos, pH, temperatura, tiempo) (26), algo difícil de conseguir cuando se emplean otros métodos.

Como es bien sabido el tamaño de partícula y la morfología pueden tener repercusiones muy importantes sobre las propiedades del material obtenido. En concreto para aplicaciones tecnológicas de materiales ferroeléctricos y magnéticos se requieren altas polarizaciones, para lo cual se necesitan materiales con tamaño de partícula de varias micras.

Así, a la vista de la alta demanda de materiales multiferroicos con tamaño de partícula grande y de las ventajas del método hidrotermal, en este trabajo hemos empleado este método de síntesis para obtener monocristales grandes de un número elevado de compuestos de la serie LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr-Er}$) con el doble objetivo de:

- Extender este tipo de síntesis a miembros de la serie que no se habían preparado previamente en forma monocristalina mediante este método, caso de LnMn_2O_5 con $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ y Er .
- Conseguir monocristales más grandes que los descritos hasta el momento para los compuestos LnMn_2O_5 con $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ y Tb .

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento de partida fue el siguiente: primeramente tratamos de reproducir las condiciones de síntesis descritas en la bibliografía para la preparación de TbMn_2O_5 mediante síntesis hidrotermal (24), para posteriormente intentar extenderlas al resto de la serie LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ y Er). En este contexto es conveniente indicar que es bastante difícil igualar exactamente las condiciones de una síntesis hidrotermal, sobre todo la presión alcanzada en el interior de la celda. Esta presión está condicionada por el volumen libre en la celda de reacción, que está directamente determinado por la capacidad del contenedor utilizado. Consecuentemente si se emplean celdas con distinta capacidad o incluso la misma celda pero modificada por el uso, se podrían obtener distintos productos.

Dicho procedimiento inicial para la preparación de los compuestos LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ y Er) fue el siguiente: 0.5 mmoles de la sal metálica $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ correspondiente ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ y Er) (Aldrich), 0.3 mmoles de KMnO_4 (Aldrich, 99%), 0.7 mmoles de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 99 %) y 10 g de NaOH (Panreac) se disolvieron en 20 mL de agua destilada. La disolución obtenida se sometió a agitación ultrasónica y seguidamente se transfirió a una celda de teflón de 45 mL, que se llenó hasta $\sim 50\%$, y que a continuación se introdujo en el autoclave de acero inoxidable. La reacción y posterior cristalización se realizó a 240°C durante 70 horas. Una vez frío, el producto resultante se recuperó mediante filtración y se lavó repetidamente con agua destilada y a continuación se dejó secar al aire durante toda la noche.

A la vista de los resultados obtenidos en algunos casos fue necesario introducir modificaciones a este procedimiento variando la cantidad de NaOH empleada con el fin de optimizar las condiciones de síntesis, tal y como se describe más adelante.

Las muestras obtenidas se molieron para su caracterizaron mediante difracción de rayos X de polvo (DRX) utilizando un difractómetro Siemens D-5000 con radiación $\text{Cu K}\alpha$. Los datos se recogieron con un paso de 0.05° de 15° a 80° con el fin de identificar las fases presentes en las muestras obtenidas y con un paso de 0.015° de 20° a 80° , en un periodo de 12 horas para determinar los parámetros de celda y realizar su caracterización estructural detallada. Para la identificación de las fases se empleó el software Match y los parámetros de red y la estructura se refinaron mediante el método Rietveld utilizando el programa GSAS (27), en el que la forma de los picos se describió con una función pseudo-Voigt. Además se empleó el método de Brown-Altermatt ("Bond Valence") (28) para determinar la valencia efectiva de los iones $\text{Ln}=\text{Y}$, Pr-Er mediante suma de los coeficientes calculados a partir de las distancias de enlace Ln-O obtenidas de los refinamientos Rietveld.

La morfología y el tamaño de partícula de las muestras monocristalinas obtenidas se estudió en un microscopio electrónico de barrido (MEB) Jeol 6400, en el que también se analizó su composición mediante espectroscopia de rayos X (EDS).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas de RX en polvo de las muestras preparadas según el procedimiento inicial descrito anteriormente revelan que efectivamente se ha formado el compuesto LnMn_2O_5 en todos los casos, pero éste aparece impurificado con otra fase identificada como $\text{Ln}(\text{OH})_3$ (grupo espacial P63/m). Mientras que la fase deseada es mayoritaria en el caso de las muestras con $\text{Ln}=\text{Y}$, Tb, Dy, Ho y Er (Figura 2a), se vuelve minoritaria en el caso de tratarse de los materiales de los lantánidos del principio de la serie $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd, Sm, Eu y Gd (Figura 2 c).

Esta impureza de $\text{Ln}(\text{OH})_3$ aparece como cristales transparentes que se pueden ver a simple vista.

Para tratar de reducir la cantidad de impureza presente realizamos nuevos intentos de síntesis modificando la cantidad de NaOH utilizada. Así preparamos una nueva serie de muestras empleando 6 g de NaOH y manteniendo constante el resto de los parámetros. Los diagramas de DRX de las muestras así obtenidas revelan que los resultados empeoran en el caso de las fases con $\text{Ln}=\text{Y}$, Tb, Dy, Ho y Er (Figura 2b): la fase principal LnMn_2O_5 aparece impurificada no sólo con una mayor cantidad del correspondiente hidróxido sino también con pequeñas cantidades de fase perovskita. Los resultados, sin embargo, mejoran en el caso de las muestras con $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd, Sm, Eu y Gd, en las que la fase mayoritaria pasa a ser LnMn_2O_5 ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd, Sm, Eu y Gd) que aparece impurificada con una pequeña cantidad de $\text{Ln}(\text{OH})_3$ (Figura 2d).

En resumen, los mejores rendimientos en la síntesis de LnMn_2O_5 en las condiciones descritas se obtuvieron utilizando las siguientes cantidades de NaOH: 10 g en el caso de las muestras con $\text{Ln}=\text{Y}$, Tb, Dy, Ho y Er, y 6 g en el caso de las muestras con $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd, Sm, Eu y Gd. En todos los casos se emplea una disolución fuertemente alcalina para facilitar la reacción redox entre MnO_4^- y Mn^{2+} y la cristalización del producto final (24,25,29).

La impureza de $\text{Ln}(\text{OH})_3$, que acompaña a la fase principal en todos los casos, se consigue eliminar en una etapa posterior aprovechando la solubilidad de la primera en ácido clorhídrico

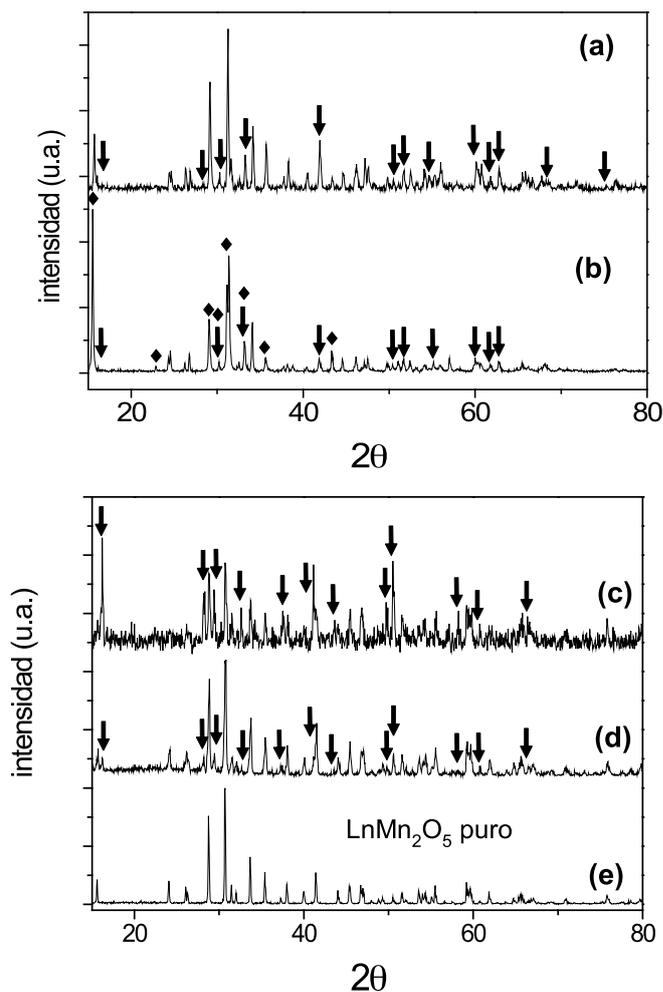


Fig. 2- Difractogramas de DRX en polvo correspondientes a las muestras: - ErMn_2O_5 preparada con a) 10 g de NaOH y b) 6 g de NaOH. - EuMn_2O_5 preparada con c) 10 g de NaOH, d) 6 g de NaOH y e) 6 g de NaOH y tras lixiviar con HCl diluido.

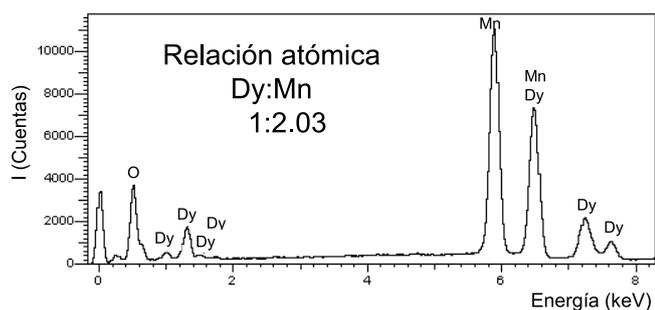
Los máximos de difracción asignados a las impurezas $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ($\text{Ln}=\text{Er}$ y Eu) y ErMnO_3 se indican mediante flechas y rombos respectivamente.

diluido. Para ello se lixivió la muestra en ácido clorhídrico diluido (concentración ~ 0.1 M) durante 30 minutos. Después de decantar el sobrenadante y lavar con agua destilada, el sólido obtenido se dejó secar en estufa a 100°C . Los datos de difracción de rayos X confirmaron en todos los casos que la impureza había desaparecido totalmente tras este tratamiento sin degradación de la fase principal (Figura 2e).

Los monocristales de la fase principal LnMn_2O_5 aislados tras la lixiviación de las muestras, fueron seguidamente caracterizados mediante microanálisis de rayos X, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión.

Así, el microanálisis mediante espectroscopia de rayos X confirmó en todos los compuestos preparados que la relación atómica Ln:Mn es 1:2. A modo de ejemplo en la Figura 3 mostramos el espectro obtenido en el caso del compuesto DyMn_2O_5 .

Además, de cada uno de los compuestos obtenidos se realizó una caracterización estructural detallada mediante refinamiento Rietveld (Figura 4).

Fig. 3- Espectro EDS del compuesto DyMn_2O_5 .

En el caso de los compuestos con $\text{Ln} = \text{Y, Dy, Tb, Ho}$ y Er , para conseguir un buen ajuste fue necesario incluir orientaciones preferenciales en los planos $(hk0)$ (Figura 4b), lo que revela un crecimiento de estos cristales a lo largo del eje c .

Los compuestos estudiados, LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$ y Er), que en todos los casos cristalizan en el grupo espacial Pbam , presentan los parámetros de celda que se recogen en la Tabla I y que concuerdan con los recogidos en la bibliografía (30). Como se puede observar los parámetros

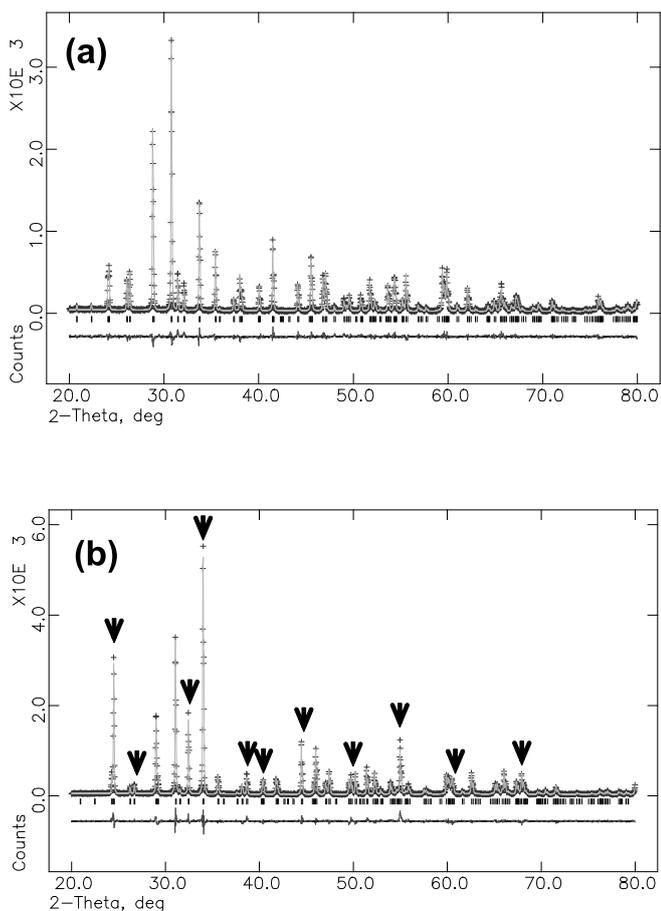


Fig. 4- Perfil de DRX en polvo de a) GdMn_2O_5 y b) YMn_2O_5 , en el que las orientaciones preferenciales en los planos $(hk0)$ se indican con una flecha. Los símbolos + indican los valores experimentales y la línea continua los valores obtenidos en el ajuste Rietveld; la línea inferior representa la diferencia entre los valores experimentales y los calculados y las barras indican las posiciones de las reflexiones previstas.

de celda a y b disminuyen con el radio iónico del ión Ln^{3+} , mientras que esta variación es mucho menor en el caso del parámetro c , que se mantiene prácticamente constante a lo largo de toda la serie. Es decir, el ajuste del tamaño del ión Ln^{3+} a los canales que dejan entre sí los poliedros $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$ y $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_5]$ afecta sobre todo al plano ab de la estructura.

Por otra parte, a partir de las distancias de enlace Ln-O obtenidas de los correspondientes refinamientos Rietveld, y utilizando el método de Brown-Alternatt (28) hemos estimado la valencia efectiva de dichos iones Ln^{3+} . Los resultados obtenidos, que se recogen en la última columna de

TABLA I. PARÁMETROS RETICULARES DE LOS COMPUESTOS LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Y, Pr-Er}$) OBTENIDOS DEL REFINAMIENTO DE LOS DATOS DE DRX (LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR SE INDICA ENTRE PARÉNTESIS) Y VALENCIAS EFECTIVAS DE LOS IONES Ln^{3+} ESTIMADAS MEDIANTE EL MÉTODO DE BROWN-ALTERNATT.

LnMn_2O_5	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Valencia efectiva(Ln)
PrMn_2O_5	7.5476(2)	8.6413(2)	5.7086(1)	3.65
NdMn_2O_5	7.4990(2)	8.6206(2)	5.7036(1)	3.42
SmMn_2O_5	7.4257(1)	8.5784(1)	5.6904(1)	3.22
EuMn_2O_5	7.3883(2)	8.5601(2)	5.6872(1)	3.35
GdMn_2O_5	7.3511(2)	8.5409(2)	5.6845(1)	3.20
TbMn_2O_5	7.3210(1)	8.5269(1)	5.6787(1)	2.99
DyMn_2O_5	7.2869(3)	8.5024(3)	5.6719(3)	2.93
HoMn_2O_5	7.2568(1)	8.4861(1)	5.6725(2)	3.01
ErMn_2O_5	7.2330(1)	8.4756(2)	5.6712(1)	3.08
YMn_2O_5	7.2608(1)	8.4804(1)	5.6682(1)	3.08

la Tabla I, indican que los lantánidos del principio de la serie ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$ y Gd) presentan una valencia efectiva mayor que la esperada de +3; por su parte en el caso de Y y los lantánidos del final de la serie ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho}$ y Er) se obtiene el valor esperado. Estos resultados a su vez implican que en el caso de los lantánidos más grandes, los enlaces Ln-O van a estar sometidos a fuerzas de compresión, lo que no indica que los estrechos canales que dejan entre sí los poliedros $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$ y $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_5]$ son más adecuados para los iones más pequeños ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho}$ y Er) tal y como habían descrito previamente J. A. Alonso et al. para muestras policristalinas de estos compuestos con $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Tb, Ho}$ y Er (18).

Además, mediante microscopía electrónica de barrido se observó que los monocristales de los distintos compuestos de la serie LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$ y Er) presentan distintas morfologías (Figura 5). Así, los compuestos de los lantánidos del principio de la serie ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$ y Gd) aparecen como cristales poligonales con un tamaño entre 2 y 5 μm , que se encuentran mezclados con pequeños cristales alargados de la misma fase (Figuras 5 a, b, c, d, e y f). Por su parte, el compuesto de Y y los de lantánidos del final de la serie ($\text{Ln} = \text{Y, Tb, Dy, Ho}$ y Er) aparecen como cristales alargados con una base entre 2 y 5 μm , una altura entre 5 y 15 μm y factor de forma ~ 3 (Figuras 5 g, h, i, j, k y l). Esto concuerda con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, que indican un crecimiento preferencial a lo largo del eje c en los correspondientes compuestos.

En cualquier caso conviene indicar que la formación y cristalización de fases en condiciones hidrotermales es un proceso muy complejo, que implica procesos de solubilización, espección, hidrólisis, precipitación, etc. (26), del que desgraciadamente todavía faltan por aclarar muchos detalles.

Por ello, en ausencia de modelos predictivos con mucha

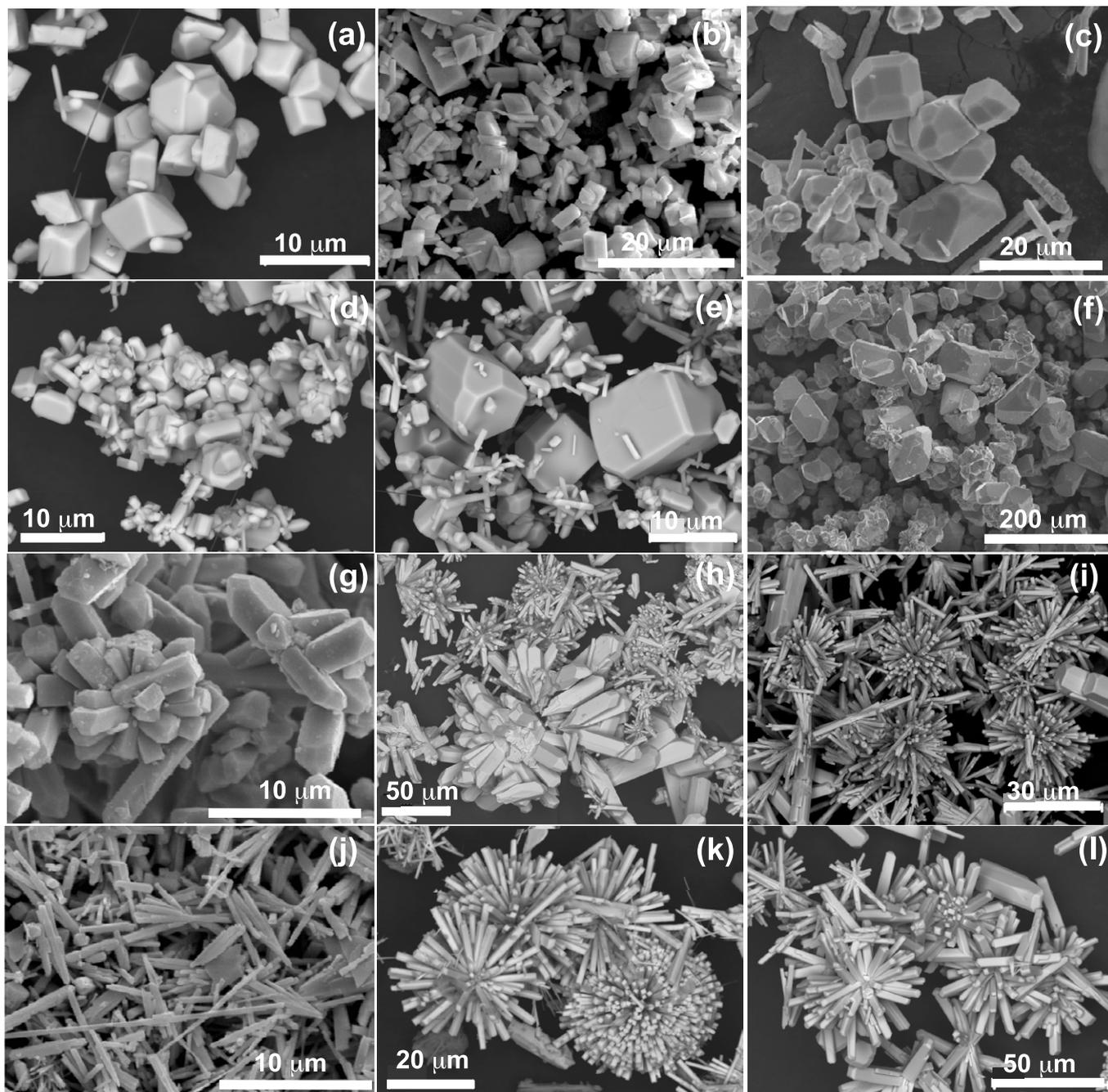


Fig. 5- Micrografías MEB de los compuestos LnMn_2O_5 , ya lixviados y obtenidas a distintos aumentos: a) PrMn_2O_5 , b) NdMn_2O_5 , c) SmMn_2O_5 , d) EuMn_2O_5 , e) GdMn_2O_5 preparado con 6 g NaOH, f) GdMn_2O_5 preparado con 10 g NaOH, g) TbMn_2O_5 , h) DyMn_2O_5 , i) HoMn_2O_5 , j) ErMn_2O_5 preparado con 6 g NaOH, k) ErMn_2O_5 preparado con 10 g NaOH y l) YMn_2O_5 .

frecuencia se determina empíricamente el papel de distintas variables (temperatura, presión, materiales precursores, potencial químico, estructura cristalina y tiempo de reacción) sobre la cinética de cristalización de los distintos compuestos.

Así, en nuestro caso los parámetros que han variado en la síntesis son: a) la cantidad de NaOH; b) la sal metálica utilizada, un nitrato en todos los casos pero que contiene cationes diferentes ($\text{Ln}=\text{Y, Pr, Nd, Sm, Eu y Gd, Tb, Dy, Ho y Er}$) según la síntesis concreta de que se trate.

Para analizar si la distinta concentración de NaOH es la responsable de las distintas morfologías obtenidas hemos comparado distintas muestras de un compuesto LnMn_2O_5 , dado que se hayan obtenido utilizando distintas cantidades de

NaOH. Este es el caso por ejemplo de los cristales de GdMn_2O_5 , cuyas micrografías MEB se muestran en las Figuras 5e) y 5f); o de los cristales de ErMn_2O_5 recogidos en las Figuras 5j) y 5k). Como se puede observar, independientemente de la cantidad de NaOH utilizada en su síntesis, los cristales de GdMn_2O_5 son siempre poligonales, mientras que los de ErMn_2O_5 son siempre aciculares. Esto mismo es aplicable al resto de los miembros de la serie. Por ello descartamos que la concentración de NaOH sea el factor condicionante de la distinta morfología de los cristales obtenidos.

Esto nos lleva a pensar que es la naturaleza de los distintos iones Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Y, Pr-Er}$) de las sales metálicas empleadas como reactivos de partida los que están condicionando la

distinta morfología de los cristales obtenidos. Así, la mejor adaptación de los iones Ln^{3+} pequeños ($r_{\text{Ln}} \leq 1.04 \text{ \AA}$, $\text{Ln} = \text{Y, Tb-Er}$) (31) a los canales de la estructura, en comparación con el caso de los Ln^{3+} más grandes ($r_{\text{Ln}} > 1.04 \text{ \AA}$, $\text{Ln} = \text{Pr-Gd}$) (31), podría estar favoreciendo en el caso de los primeros la etapa de crecimiento de los correspondientes cristales LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Y, Tb-Er}$).

Hay que tener en cuenta, además, que debido a la alta anisotropía que presenta la estructura cristalina de los compuestos en cuestión, el proceso de crecimiento no será isotrópico, sino que la dirección de crecimiento energéticamente más favorable será a lo largo del eje c (32). Ello conducirá a la obtención de cristales alargados o aciculares, como se observa experimentalmente en el caso de los compuestos con $\text{Ln} = \text{Y, Tb-Er}$. Por su parte, en los cristales de Ln más grandes dicha velocidad de crecimiento será menor por lo que se obtienen cristales de diámetro semejante al caso anterior pero con bajo factor de forma y aspecto pseudo-cúbico.

Los monocristales de $\text{Ln} = \text{Y, Pr-Er}$ aquí descritos serán objeto de futuros estudios para caracterizar detalladamente sus propiedades magnéticas, dieléctricas y multiferroicas.

4. CONCLUSIONES

Se han conseguido preparar monocristales de 10 óxidos mixtos de la serie LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$ y Er) mediante síntesis hidrotermal optimizada, en un único paso y sin tratamientos térmicos posteriores partiendo de las correspondientes sales metálicas en disolución acuosa a $240 \text{ }^\circ\text{C}$. Cabe destacar que los monocristales de LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho}$ y Er) se han preparado por primera vez empleando este método y además hemos obtenido monocristales de LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ y Tb) con un tamaño dos veces superior al descrito hasta el momento.

La morfología de los monocristales obtenidos varía a lo largo de la serie: es poligonal en el caso de los compuestos de los lantánidos del inicio de la serie ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$ y Gd) y acicular en el caso de los compuestos de Y y de los lantánidos del final de la serie ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho}$ y Er). Atribuimos la diferente morfología a una mayor velocidad de crecimiento cristalino a lo largo del eje c cuando intervienen los iones más pequeños (Y, Tb, Dy, Ho y Er) debido a la mejor adaptación de éstos últimos a la estructura cristalina del compuesto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida de la Xunta de Galicia, Proyecto PGIDIT06PXIB103298PR, y del Ministerio de Educación y Ciencia y de la UE (FEDER), Proyecto MAT 2004-05130-C02.

BIBLIOGRAFÍA

- N. A. Spaldin y M. Fiebig. «The renaissance of magnetoelectric multiferroics». *Science* 309[5733] 391-392 (2005).
- T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima y Y. Tokura. «Magnetic control of ferroelectric polarization». *Nature* 426[6962] 55-58 (2003).
- J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H. A. Krug von Nidda, V. Tsurkan y A. Loidl. «Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr_2S_7 ». *Nature* 434[7031] 364-367 (2005).
- C. H. Ahn, K. M. Rabe y J. M. Triscone. «Ferroelectricity at the nanoscale: local polarization in oxide thin films and heterostructures». *Science* 303 488-491 (2004).
- N. A. Hill. «Why are there so few magnetic ferroelectrics?». *J. Phys. Chem.* 104 6694-6709 (2000).
- S. W. Cheong y M. Mostovoy. «Multiferroics. A magnetic twist for ferroelectricity». *Nat. Mater.* 6[1] 13-20 (2007).
- L. Mitoseriu. «Magnetoelectric phenomena in single phase and composite systems». *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 44[3] 177-184 (2005).
- B. B. Van Anken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti y N. A. Spaldin. «The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 ». *Nature* 3[3] 164-170 (2004).
- J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wutting y R. Ramesh. «Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin-film heterostructures». *Science* 299[5613] 1719-1722 (2003).
- T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano y Y. Tokura. «Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO_3 ». *Phys. Rev. B* 67[18] 180401/1-180401/4 (2003).
- A. Inomata y K. Kohn. «Pyroelectric effect and possible ferroelectric transition of helimagnetic GdMnO_3 , TbMn_2O_5 and YMn_2O_5 ». *J. Phys.: Condens. Matter* 8[15] 2673-2678 (1996).
- G. R. Blake, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, S. Park, S. W. Cheong y J. Rodríguez-Carvajal. «Spin structure and magnetic frustration in multiferroic RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Tb, Ho, Dy}$)». *Phys. Rev. B* 71 214402/1-214402/9 (2005).
- M. Tachibana, K. Akiyama, H. Kawaji y T. Atake. «Lattice effects in multiferroic RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Sm-Dy, Y}$)». *Phys. Rev. B* 72 224425/1-224425/4 (2005).
- I. Kagomiya, S. Matsumoto, K. Kohn, Y. Fukuda, T. Shoubu, H. Kimura, Y. Noda y N. Ikeda. «Lattice distortion at ferroelectric transition of YMn_2O_5 ». *Ferroelectrics* 286 167-174 (2003).
- I. Kagomiya, S. Nakamura, S. Matsumoto, M. Tanaka y K. Kohn. «Mössbauer spectroscopy of ferroelectric YMn_2O_5 ». *J. Phys. Soc. Jpn.* 74[1] 450-456 (2005).
- S. Quezel-Ambrunaz, F. Bertaut y G. Buisson. «Structure of TMn_2O_5 compounds of rare earth manganese oxides». *Compt. Rend.* 258[11] 3025-3027 (1964).
- F. Bertaut, G. Buisson, A. Durif, A. Marchesal, M. C. Montmory y S. Quezel-Ambrunaz. «Compounds of rare earth oxides with transition metal oxides». *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4 1132-1137 (1965).
- J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope e I. Rasines. «High oxygen pressure preparation, structural refinement, and thermal behaviour of RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$)». *J. Solid State Chem.* 129[1] 105-112 (1997).
- S. C. Abrahams y J. L. Bernstein. «Crystal structure of paramagnetic DyMn_2O_5 at $298 \text{ }^\circ\text{K}$ ». *J. Chem. Phys.* 46[10] 3776-3782 (1967).
- H. Saitoh, S. Suzuki, K. Yamamoto y N. Kamegashira. «Phase stabilities of LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{rare earth}$)». *J. Alloys Comp.* 234[1] 1-5 (1996).
- G. Popov, M. Greenblatta y W. H. McCarroll. «Synthesis of LnMn_2O_5 ($\text{Ln} = \text{Nd, Pr}$) using fused salt electrolysis». *Mater. Res. Bull.* 35 1661-1667 (2000).
- I. B. Shim, J. H. Yeom, K. R. Choi, C. S. Kim, H. J. Shin y S. Y. An. «Magnetic properties of helimagnetic $\text{YMn}_{2-x}(\text{Fe,Co})_x\text{O}_{5-5x}$ ($0.0 < x < 1.0$) for the room temperature ferroism». *J. Appl. Phys.* 95[11] 7070-7072 (2004).
- B. M. Wanklyn. «Flux growth of some complex oxide materials». *J. Mater. Sci.* 7[7] 813-821 (1992).
- J. T. Han, Y. H. Huang, W. Huang y J. B. Goodenough. «Selective synthesis of TbMn_2O_5 nanorods and TbMn_2O_5 micron crystals». *J. Am. Chem. Soc.* 128[45] 14454-14456 (2006).
- Y. Chen, H. Yuan, G. Tian, G. Zhang y S. Feng. «Hydrothermal synthesis and magnetic properties of RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Tb, Bi}$) and $\text{LaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ». *J. Solid State Chem.* 180 1340-1346 (2007).
- K. Byrappa, M. Yoshimura. «Handbook of hydrothermal technology. Technology for crystal growth and materials processing». Noyes Publications (Park Ride, New Jersey) William Andrew Publishing, LLC (Norwich, New York) 2001.
- A. C. Larson y R. B. von Dreele. «General Structure Analysis System (GSAS)». Los Alamos National Laboratories, Report LAUR 48 86-87 (1990).
- I. D. Brown y D. Altermatt. «The automatic searching for chemical bonds in inorganic crystal structures». *Acta Crystallogr. B* 41[4] 240-244 (1985).
- Y. Chen, H. Yuan, G. Tian, G. Zhang y S. Feng. «Mild hydrothermal synthesis and magnetic properties of the manganates $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ». *J. Solid State Chem.* 180 167-162 (2007).
- I. Kagomiya, K. Kohn y T. Uchiyama. «Structure and ferroelectricity of RMn_2O_5 ». *Ferroelectrics* 280 131-143 (2002).
- R. D. Shannon y C. T. Prewitt. «Effective ionic radii in oxides and fluorides». *Acta Crystallogr. B* 25 925-946 (1965).
- Z. Fang, K. Tang, L. Gao, S. Lei, J. Sheng y Z. Liang. «Oriented attachment growth of $\text{LaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ nanorods». *Mater. Lett.* 60 1347-1349 (2006).

Recibido: 31.07.07

Aceptado: 20.12.07