

## **RESUMEN**

Los óxidos complejos de manganeso han despertado actualmente un gran interés en varias estructuras con diferentes estados de oxidación y coordinación del Mn, por ejemplo en perovskitas, espinelas, o pirocloros. Estas manganitas presentan un amplio rango de propiedades eléctricas y magnéticas (magnetorresistencia colosal, ferromagnetismo, orden de carga y otras más), las cuales pueden ser debidas al estado de valencias mixtas del manganeso. La manganita de Níquel,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  exhibe una estructura de espinela cúbica parcialmente inversa, la cual es bien conocida desde muchos años. La  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  es ampliamente usada en la industria para la producción de sensores de temperatura cerámicos debido a sus propiedades eléctricas caracterizadas por un coeficiente de temperatura negativo (NTC) de los semiconductores de resistencia eléctrica. Se pueden utilizar diversos dopantes para mejorar la eficacia de los sensores. A pesar de su aparente estructura de espinela y fórmula química simple, este material es sorpresivamente complejo y hoy en día conserva interés debido a sus diferentes rutas de preparación y en diferentes formas: polvos, películas delgadas y monocristales. La complejidad de estos compuestos se debe parcialmente a la variabilidad de las posiciones de Ni y Mn en las subredes cristalinas. Ambos cationes pueden ocupar sitios tetraédricos y octaédricos, los cuales son sitios intersticiales dentro de un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos de la estructura de la espinela.

La fracción de Ni ocupando sitios octaédricos corresponde al parámetro de inversión  $v$  de la estructura de espinela cúbica, lo cual influye fuertemente sobre el número de oxidación del Mn. La fracción de Ni que se mueve a un sitio octaédrico se compensa por el movimiento del Mn al sitio tetraédrico. El Mn en posición tetraédrica tiene un número de oxidación de +2, debido a que el  $\text{Mn}^{3+}$  es desfavorable en coordinación tetraédrica. La formación del  $\text{Mn}^{2+}$  tetraédrico se compensa por igual cantidad de  $\text{Mn}^{4+}$  en sitios octaédricos en orden de mantener el balance de cargas, y en consecuencia una desproporción interna. Las fuerzas conductoras para este proceso de desproporción son: (1) la preferencia de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  por los sitios octaédricos, (2) en coordinación octaédrica el número de oxidación preferencial del Mn es +4 ( $t_{2g}^3$ ): un incremento en la cantidad de  $\text{Mn}^{3+}$  octaédricos ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) conducirá a una distorsión de

red Jahn-Teller, energéticamente desfavorable, produciendo una espinela de simetría tetragonal.

En la literatura encontramos que el grado de inversión,  $v$ , es dependiente de la síntesis o de la temperatura de sinterizado. Tanto  $v$  como el número de oxidación del Mn dependen de la ruta de preparación y de su historia térmica. Las propiedades físicas también varían de acuerdo a estos parámetros. Es por esto que el objetivo común de numerosas publicaciones fue correlacionar los detalles de las rutas de síntesis, la estructura y microestructura con las propiedades magnéticas y de transporte de cargas observadas. El uso de  $\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor es interesante debido a que el manganeso en este compuesto tiene un número de oxidación de +7. En la ruta de síntesis cerámica tradicional, se usa el precursor óxido  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , en el cual el Mn tiene un número de oxidación de +3, lo cual corresponde al número de oxidación promedio del Mn en  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . En este trabajo se demuestra que las rutas de síntesis de precursores, combustión y coprecipitación de hidróxidos permiten fabricar la espinela  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  con propiedades físicas típicas.

En lo que respecta a la posible no estequiometría, la literatura es muy abundante. Se han reportado compuestos estequiométricos ( $\delta=0$ ) así como variaciones no estequiométricas: principalmente vacancias catiónicas ( $\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ ), donde  $\delta$  depende de  $x$  y de las condiciones de síntesis. También existen reportes de vacancias de oxígeno. En este trabajo, se presenta la estequiometría y la estructura cristalina correcta del  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ , producido por distintas rutas de síntesis. Además, se determinaron las propiedades físicas del material obtenido, por medio de medidas de la magnetización en función de la temperatura y de las propiedades eléctricas.

### **ABSTRACT**

Complex manganese oxides have recently evoked strong interest in various structures with different Mn oxidation states and Mn coordinations for example in perovskites, spinels, or pyrochlores. These manganites display a vast range of fascinating electrical and magnetic properties (colossal magnetoresistance, ferromagnetism, charge ordering and many more), which often come about due to the mixed valence states of manganese. Nickel manganite  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  exhibits a partially

inverse cubic spinel structure, which has been well known for many years<sup>1 2 3</sup>. NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is widely used in industry as the basis for the production of ceramic temperature sensors due to its electrical properties characterized by a negative temperature coefficient (NTC) of the semi-conducting electrical resistance<sup>4 5 6 7 8 9 10</sup>. Several dopants can be included to improve the sensor performance<sup>11 12 13</sup>. Despite the apparent spinel structure and simple chemical formula, this material is surprisingly complex and keeps nowadays being revisited and prepared by different routes and in different forms: powder, thin and thick films, and single crystals<sup>14 15 16 17 18 19 20 21</sup>.

- 
- 1 Wickham, D. G., Solid-phase equilibria in the system NiO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, **26**, 1369.
  - 2 Boucher, B. P., Buhl, R. and Perrin, M., Etude cristallographique du manganite spinelle cubique NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par diffraction de neutron. Acta Cryst. B, 1969, **25**, 2326.
  - 3 Boucher, B., Buhl, R. and Perrin, M., Structures Magnetiques et etude des proprietes Magnetiques des Spinelle cubiques NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. J. Phys. Chem. Solids, 1970, **31**, 363.
  - 4 Martin De Vidales, J. L., Garcia-Chain, P., Rojas, R. M., Vila, E. and Garcia-Martinez, O., Preparation and characterization of spinel-type Mn-Ni-Co-O negative temperature coefficient ceramic thermistors. J. Mater. Sci., 1998, **33(6)**, 1491.
  - 5 Fritsch, S., Sarrias, J., Brieu, M., Couderc, J. J., Baudour, J. L., Snoeck, E. and Rousset, A., Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors. Solid State Ionics, 1998, **109**, 229.
  - 6 Csete de Gyogyfalva, G. D. C., Nolte, A. N. and Reaney, I. M., Correlation between microstructure and conductance in NTC thermistors produced from oxide powders. J. Eur. Ceram. Soc., 1999, **19**, 857.
  - 7 Schmidt, R., Basu, A., Brinkman, A. W., Klusek, Z. and Datta, P. K., Electron-Hopping Modes in NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Materials. Appl. Phys. Lett., 2005, **86(7)**, 073501.
  - 8 Guillemet-Fritsch, S., Salmi, J., Sarrias, J., Rousset, A., Schuurman, S. and Lannoo, A., Mechanical properties of nickel manganites-based ceramics used as negative temperature coefficient thermistors (NTC). Mater. Res. Bull., 2004, **39(12)**, 1957.
  - 9 Veres, A., Noudem, J. G., Perez, O., Fourrez, S. and Bailleul, G., Manganese based spinel - like ceramics with NTC - type thermistor behaviour. Solid State Ionics, 2007, **178(5-6)**, 423.
  - 10 Feteira, A., Negative Temperature Coefficient Resistance (NTCR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective. J. Am. Ceram. Soc., 2009, **92(5)**, 967-983.
  - 11 Shpotyuk, O., Kovalskiy, A., Mrooz, O., Shpotyuk, L., Pechnyo, V. and Volkov, S., Technological Modification of spinel based Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>2y</sub>Mn<sub>2-2y</sub>O<sub>4</sub> ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 2001, **21**, 2067.
  - 12 Veres, A., Noudem, J. G., Perez, O., Fourrez, S. and Bailleul, G., The effect of manganese substitution to gallium on the physical properties of MgGa<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> spinel type ceramic thermistors. J. Eur. Ceram. Soc., 2007, **27(13-15)**, 3873.
  - 13 Zhao, C., Wang, B., Yang, P., Winnubst, L. and Chen, C., Effects of Cu and Zn co-doping on the electrical properties of Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> NTC ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, **28(1)**, 35-40.
  - 14 Asbrink, S., Waskowska, A., Drozd, M. and Talik, E., Physical properties and X - Ray diffraction of a NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystal below and above the ferrimagnetic transition at T<sub>c</sub> = 145 K. J. Phys. Chem. Solids, 1997, **58**, 725.
  - 15 Schmidt, R. and Brinkman, A. W., Preparation and characterisation of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films. Int. J. Inorg. Mater., 2001, **3**, 1215.
  - 16 Schmidt, R., Stiegelschmitt, A., Roosen, A. and Brinkman, A. W., Screen Printing of Coprecipitated NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for Production of NTC Thermistors. J. Eur. Ceram. Soc., 2003, **23(10)**, 1549.
  - 17 Hou, Y., Huang, Z., Gao, Y., Ge, Y., Wu, J. and Chu, J., Characterization of Mn<sub>1.56</sub>Co<sub>0.96</sub>Ni<sub>0.48</sub>O<sub>4</sub> films for infrared detection. Appl. Phys. Lett., 2008, **92(20)**, 202115.
  - 18 Schmidt, R., Basu, A. and Brinkman, A. W., Production of NTCR thermistor devices based on NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. J. Eur. Ceram. Soc., 2004, **24(6)**, 1233.
  - 19 Jagtap, S., Rane, S., Gosavi, S. and Amalnerkar, D., Preparation, characterization and electrical properties of spinel-type environment friendly thick film NTC thermistors. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, **28(13)**, 2501.

The complexity of this compound is partially owned to the variability of the Ni and Mn lattice positions. Ni and Mn cations can both occupy tetrahedral and octahedral crystal sites, which are both interstitial sites within the cubic closed packed oxygen sub-lattice of the spinel structure.

The fraction of Ni occupancy on the octahedral sites corresponds to the inversion parameter  $\nu$  of the cubic spinel structure, which has a strong effect on the Mn valence states: The Ni fraction moving to octahedral sites is compensated by Mn going to tetrahedral sites. Such tetrahedral Mn has valence state  $2+$ , because  $\text{Mn}^{3+}$  is unfavourable in tetrahedral 4-fold coordination. The formation of tetrahedral  $\text{Mn}^{2+}$  is compensated by an equal amount of  $\text{Mn}^{4+}$  on the octahedral sites in order to retain charge balance, thus leading to an internal disproportionation. The driving forces for this disproportionation process are (1) the preferred octahedral coordination of  $\text{Ni}^{2+}$ , and (2) the preferential  $4+$  valence state of Mn ( $t_{2g}^3$ ) in an octahedral coordination: an increasing amount of octahedral  $\text{Mn}^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) would lead to energetically unfavourable Jahn-Teller lattice distortions and ultimately to tetragonal symmetry of the spinel.

It has been found previously that  $\nu$  is in fact dependent on the synthesis or sintering temperature. Both,  $\nu$  and the Mn valence therefore depend on the preparation route and thermal history, and the physical properties vary accordingly. Thus, a common objective in many publications was to correlate details of the synthesis route, structure and microstructure with the observed charge transport and magnetic properties<sup>22 23 24 25 26 27 28 29</sup>. The use of  $\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  as a precursor is interesting

---

20 Hrovat, M., Belavic, D., Kita, J., Holc, J., Cilensek, J. and Drnovsek, S., Thick-film NTC thermistors and LTCC materials: The dependence of the electrical and microstructural characteristics on the firing temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29(15)**, 3265.

21 Ryu, J., Kim, K.-Y., Choi, J.-J., Hahn, B.-D., Yoon, W.-H., Lee, B.-K., Park, D.-S. and Park, C., Highly Dense and Nanograined  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  Negative Temperature coefficient Thermistor Thick Films Fabricated by Aerosol-Deposition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92(12)**, 3084.

22 Fritsch, S., Sarrias, J., Brieu, M., Couderc, J. J., Baudour, J. L., Snoeck, E. and Rousset, A., Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors. *Solid State Ionics*, 1998, **109**, 229.

23 Csete de Gyoergyfalva, G. D. C., Nolte, A. N. and Reaney, I. M., Correlation between microstructure and conductance in NTC thermistors produced from oxide powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**, 857.

24 Ponce, J., Rios, E., Rehspringer, J. L., Poillerat, G., Chartier, P. and Gautier, J. L., Preparation of Nickel Aluminium-Manganese Spinel Oxides  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  for Oxygen Electrocatalysis in Alkaline Medium: Comparison of Properties Stemming from Different Preparation Methods. *J. Solid State Chem.*, 1999, **145**, 23.

25 Gillot, B., Kharroubi, M., Metz, R., Legros, R., Rousset, A., Electrical properties and cationic distribution in cubic nickel manganite spinels  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $0.57 < x < 1$ . *Solid State Ionics*, 1991, **44**, 275.

due the high  $\text{Mn}^{7+}$  oxidation state. In conventional ceramic processing routes, precursor oxides such as  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  are used where the initial Mn valence is 3+, which corresponds to the expected average Mn valence in  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . We show in this work that the permanganate precursor, combustion and hydroxide coprecipitation routes allow fabricating  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  materials with typical physical properties.

The literature is abundant with respect to a possible non-stoichiometry of  $\text{NiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$ . A stoichiometric compound has often been reported ( $\delta = 0$ ), as well as non-stoichiometric variations: mostly cationic vacancies ( $\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ )<sup>30 31</sup> have been mentioned, where  $\delta$  depends on  $x$  and the synthesis conditions. Reports on oxygen vacancies also exist<sup>32 33 34 35</sup>. Therefore, we have made considerable effort in this study to correctly represent the stoichiometry and crystal structure of  $\text{NiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$  produced by different routes. Furthermore, we have comprehensively determined the physical properties by means of temperature dependent magnetization and electric property measurements.

---

26 Yokoyama, T., Abe, Y., Meguro, T., Komeya, K., Kondo, K., Kaneko, S. and Sasamoto, T., Preparation and Electrical Properties of Sintered Bodies Composed of Monophase Spinel  $\text{Mn}(2-X)\text{Co}2\text{XNi}(1-X)\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) Derived from Rock-Salt-Type Oxides. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**, 5775.

27 Islam, M. S. and Catlow, C. R. A., Structural and Electronic properties of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . *J. Phys. Chem. Solids*, 1988, **49**, 119.

28 . Macklen, E. D., Electrical conductivity and cation distribution in nickel manganite. *J. Phys. Chem. Solids*, 1986, **47(11)**, 1073.

29 Brabers, V. A. M. and Terhell, J. C. J. M., Electrical Conductivity and Cation Valencies in Nickel Manganite. *Physica Status Solidi (A)*, 1982, **69**, 325.

30 Tang, X.-X., Manthiram, A. and Goodenough, J. B.,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  revisited. *J. Less-Common Metals*, 1989, **156**, 357.

31 Feltz, A. and Töpfer, J., Bildung von Defektspinnellen und Phasenbeziehungen im System  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ . *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1989, **576**, 71.

32 Lisboa-Filho, P. N., Bahout, M., Barahona, P., Moure, C. and Pena, O., Oxygen stoichiometry effects in spinel-type  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ -d samples. *J. Phys. Chem. Solids*, 2005, **66(7)**, 1206.

33 Laberty, C., Marquez-Alvarez, C., Drouet, C., Alphonse, P. and Mirodatos, C., CO Oxidation over Nonstoichiometric Nickel Manganite Spinels. *J. Catalys.* 2001, **198**, 266.

34 Drouet, C., Alphonse, P. and Rousset, A., Synthesis and characterization of non-stoichiometric nickel-copper manganites. *Solid State Ionics*, 1999, **123**, 25.

35 Jung, J., Töpfer, J., Mürbe, J. and Feltz, A., Microstructure and phase development in  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  spinel ceramics during isothermal sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1990, **6**, 351.