

Síntesis, estructura y propiedades magnéticas de manganitas

M. E. Amano¹, I. Betancourt
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM
México D. F. 04510, México.

M. P. Gutiérrez
Facultad de Ingeniería, Universidad Anáhuac
México Norte, 52786, México.

(Recibido: 18 de febrero de 2010; Aceptado: 21 de abril de 2010)

In this work we present a systematic study on the structure and the magnetic properties of the La-based manganites series $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.0 - 1.0$). The samples were synthesized by means of solid-state reaction. The Rhombohedral structure R-3c was observed across the compositional variation showing an increasing ratio c/a for increasing Sr concentration. Concerning magnetic properties, a paramagnetic response for $x = 0.00$ was observed, followed by an increasing ferromagnetic order with increasing x , with a maximum saturation magnetization of 61 emu/g at $x = 1.00$. Results are interpreted in terms of unit cell variations induced by the incorporation of Sr^{2+} into the crystal structure.

Keywords: Ag-Sr substituted manganites; Crystal structure; Magnetic properties

En este trabajo se presenta un estudio sistemático de la estructura y las propiedades magnéticas de la serie de manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.0-1.0$) sintetizadas por medio de reacción en estado sólido. La estructura cristalina de toda la serie resultó romboedra con grupo espacial R-3c, con un tamaño de celda unitaria creciente conforme aumenta la sustitución de Ag por Sr. En relación a las propiedades magnéticas, se observó una respuesta paramagnética a $x = 0.00$, la cual evolucionó paulatinamente a ordenamiento ferromagnético creciente conforme aumentó el valor x de concentración de Sr, hasta alcanzar un máximo de magnetización de saturación de 61 emu/g para $x = 1.00$. Los resultados se interpretan a la luz de la variación del volumen de la celda unitaria como resultado de la incorporación del catión Sr^{2+} .

Palabras Clave: Manganitas sustituidas con Sr-Ag; Estructura cristalina; Propiedades magnéticas

1. Introducción

Las manganitas son óxidos complejos de manganeso de los cuáles los más destacados en los últimos años (por el número de estudios que han merecido en las revistas especializadas) han sido aquellos con estructura de tipo perovskita. La composición química básica de estos óxidos es ABO_3 donde $\text{B} = \text{Mn}^{3+,4+}$ y $\text{A} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ o Nd^{3+} . Su estructura cristalina puede describirse en términos de 3 capas mixtas AO_3 de empaquetamiento cúbico compacto que generan huecos octaédricos O_6 entre ellas. Los cationes B más pequeños se ubican en estos huecos octaédricos O_6 quedando hexacoordinados y los cationes A más voluminosos que forman el empaquetamiento compacto junto con el oxígeno, quedan a su vez dodecacoordinados, alojados en los huecos generados entre ocho unidades octaédricas vecinas BO_6 unidos por los vértices (Figura 1). Esta estructura contiene así un esqueleto de octaedros que le confiere intrínsecamente una gran estabilidad estructural, por lo que es posible realizar una extensa gama de sustituciones tanto en las posiciones A como en las posiciones B [1-3]. Estas sustituciones determinan en gran medida la amplia variedad de transiciones magnéticas y estructurales que presentan estos compuestos en función

tanto del contenido de A como de la temperatura [1], así como la extensa fenomenología que caracteriza a estos materiales: interacciones de doble intercambio, superintercambio e interacciones electrón-fermión y electrón-magnón, entre otras [4].

En particular las manganitas del tipo $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ donde A es un catión divalente o monovalente como $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ag}^{1+}, \text{K}^{1+}$ o Na^{1+} , han sido investigadas con gran interés desde hace tiempo debido a sus propiedades magnéticas y de transporte únicas [1,2]. Por ejemplo, para $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$, estas manganitas presentan una variedad importante de transiciones magnéticas y eléctricas en función del contenido x , como son: paramagnético (PM) aislante - PM metal; espín cantedo - ferromagnético (FM) aislante y FM aislante - FM metal (en manganitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [4]), así como antiferromagnético (AFM) aislante - FM metal - AFM aislante (en manganitas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [5]). Asimismo, este tipo de materiales también se han distinguido por presentar efectos de gran relevancia tecnológica como la magnetorresistencia colosal y el efecto magnetocalórico [6,7]. En años más recientes la sustitución de Ag por La en manganitas con estructura tipo perovskita ha suscitado un gran interés en diversos grupos de investigación debido a la amplia modulación que presentan

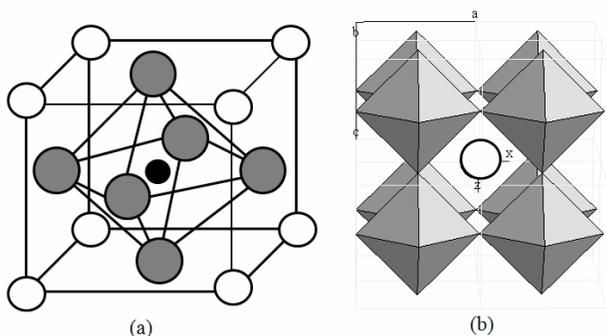


Figura 1. (a) Celda unitaria de una perovskita cúbica. Los cationes B más pequeños (en negro) se encuentran rodeados por los aniones O²⁻ (en gris) formando un octaedro BO₆ contenido en la celda cúbica en cuyas aristas se encuentran los cationes más voluminosos A (en blanco). (b) Ocho celdas vecinas, con las que se ilustra el sitio en el que quedan los cationes A dodecaacoordinados.

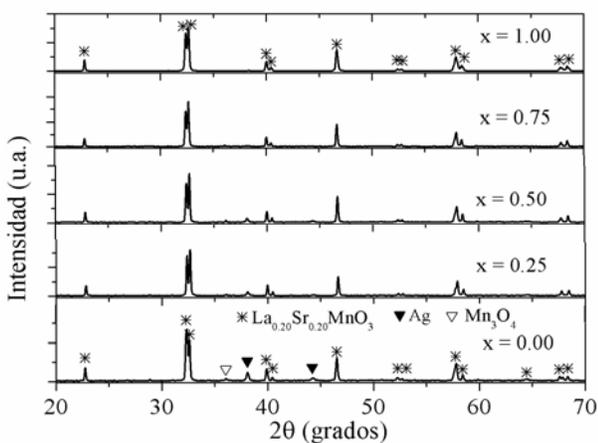


Figura 2. Difractogramas de DRX para la serie La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO₃ (x = 0.00-1.00).

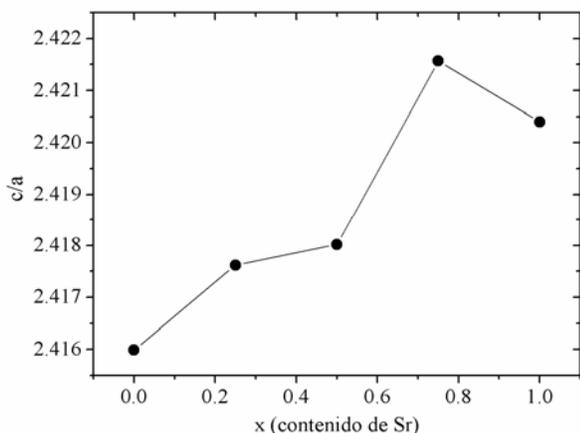


Figura 3. Cociente c/a de los parámetros de celda en la serie La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO₃ en función del contenido x.

sus propiedades magnéticas con el contenido variable de Ag, incluyendo el control de la temperatura de Curie en un intervalo grande de temperaturas (de 200 K a 350 K con contenidos de Ag de 0.05 a 0.30 en la serie La_{1-x}Ag_xMnO₃), así como variaciones notables de la entropía magnética en función de x [6, 8-11]. En este trabajo, se presentan y discuten las propiedades estructurales y magnéticas de la serie de manganitas La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO₃ (x = 0.00 - 1.00).

2. Técnicas Experimentales

La síntesis de la serie La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO₃ (x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00) se llevó a cabo por el método convencional de reacción en estado sólido utilizando los precursores La₂O₃ (99.99%), MnO₂ (99.99%), Sr(NO₃)₂ (≥ 99.0 %) y AgO (≥ 99.0 %). Como vehículo para homogeneizar la mezcla se utilizó (CH₃)₂CO (calidad Q.P.). El mezclado y la molienda se llevaron a cabo con ayuda de un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Posteriormente se elaboraron pastillas de 1 mm de espesor y 8 mm de diámetro en promedio y se hizo un primer tratamiento térmico a 900 °C por 13 h en un horno tubular Carbolite. Una vez completada la reacción se obtuvieron pastillas sinterizadas después de un segundo tratamiento térmico a 1100 °C durante 13 horas en el mismo horno. Para la caracterización estructural se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) por el método de polvos con radiación de Cu Kα, en un equipo Bruker AXS D8. Se realizaron refinamientos Rietveld con el software de acceso libre Maud sobre difractogramas obtenidos con un tamaño de paso de 0.016, de 15° a 97.99° y con un paso de tiempo de 1.5 s. Las estadísticas promedio del refinamiento fueron: σ = 2.39, R_w = 21.08 %, R_b = 15.72 %, R_{exp} = 8.79 % y un error de ± 8.10 x10⁻⁵ y ± 2.81 x10⁻⁴ para los parámetros de celda refinados. Adicionalmente se llevaron a cabo observaciones de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo Leica Stereoscan 440 operando a 20 kV y un análisis elemental puntual con Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS por sus siglas en inglés) en el mismo equipo con una resolución de 106 eV con el método cuantitativo ZAF. Las curvas de magnetización M-H a temperatura ambiente de los materiales sintetizados se determinaron en un Magnetómetro de Muestra Vibrante LDJ 9600 a un campo máximo de 8000 Oe.

3. Resultados y discusión

Los difractogramas para todas las composiciones de la serie La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO₃ se muestran en la Figura 2. Como fase predominante en todos los casos se obtuvo la perovskita romboedral con grupo espacial R-3c, identificada con la ficha 51655-ICSD. Los picos característicos de esta fase corresponden a las distancias interplanares siguientes: 2.76069Å, 2.74069Å, 1.94621Å, 1.59148Å, 1.57738Å y 1.37003Å. Como fases secundarias para x < 1.00 están presentes: plata metálica, con picos en

Tabla 1. Factores de tolerancia t , parámetros de celda a , b , c y grupo espacial, G.E. correspondiente a cada composición de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$.

x	Factor de tolerancia t	$a = b$ (Å)	C (Å)	G.E.
0.00	0.962	5.5374	13.3784	R-3c
0.25	0.971	5.5280	13.3646	R-3c
0.50	0.980	5.5293	13.3698	R-3c
0.75	0.990	5.5231	13.3746	R-3c
1.00	0.999	5.5261	13.3753	R-3c

$2\theta = 38.4^\circ$ y 44.4° , correspondientes con las distancias 2.35911Å y 2.04305Å , y óxido de manganeso (hausmanita, Mn_3O_4) con las reflexiones más importantes en $2\theta = 36.1^\circ$, 32.4° y 18.0° , de distancias interplanares 2.48713Å , 2.76247Å y 4.92035Å respectivamente. Los picos correspondientes a estas fases secundarias disminuyen su intensidad a medida que aumenta el contenido x de Sr, llegando a estar ausentes para $x = 1.00$. Estas mismas fases secundarias se reportaron en estudios anteriores para la serie de manganitas $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ [9]. El grupo espacial R-3c asignado a todas las muestras está de acuerdo con lo predicho por el factor de tolerancia t calculado para cada composición a partir de la relación de Goldschmidt expresada como sigue [12]:

$$(r_A + r_O) = t \cdot \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1)$$

Donde r_A es el radio iónico del catión A, r_O el radio iónico del anión O^{2-} y r_B el radio iónico del catión B. Todos los factores de tolerancia obtenidos según esta expresión se muestran en la Tabla 1. Para el cálculo de cada t , se consultaron los radios iónicos de cada ión involucrado considerando su estado de oxidación y número de coordinación en la estructura [13]. El término r_A incluye el radio iónico efectivo de los tres cationes involucrados en los sitios tipo A (La^{3+} , Sr^{2+} , Ag^+) y sus proporciones teóricas en cada composición. Usualmente, un valor de t en el intervalo $0.96 < t < 1.00$ se asocia a una distorsión romboedral de la perovskita cúbica, con grupo espacial R-3c [7].

Del refinamiento Rietveld realizado sobre cada uno de los difractogramas, se pudo observar un cambio en las magnitudes de los parámetros de celda unitaria de la estructura perovskita conforme se introducen en ella cationes más voluminosos Sr^{2+} en las posiciones A. Estas variaciones se ilustran en la Figura 3, en la que se grafica el cociente c/a (donde a y c son los parámetros longitudinales de la celda) en función del contenido x de Sr. Este cociente es una relación axial que pone de manifiesto la distorsión progresiva que provocan tanto el contenido creciente de Sr^{2+} como la presencia simultánea de los cationes Ag^+ , llegando hasta un máximo para $x=0.75$, para posteriormente alcanzar el valor c/a correspondiente al reportado en la ficha 51655-ICSD para la manganita $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$. Las modificaciones a la estructura se hacen evidentes en las intensidades relativas de los picos en $2\theta = 32.5^\circ$ y 32.8° correspondientes a las distancias

interplanares 2.76492Å y 2.74069Å , que se intercambian en intensidad a partir de $x \geq 0.25$ y que están asociados a los planos (110) y (104) respectivamente. También se puede notar un cambio en la proximidad relativa entre los picos en $2\theta = 40.0^\circ$ y 40.4° , 52.5° y 52.8° , 57.9° y 58.5° de las distancias 2.22829Å , 1.94621Å , 1.74694Å , 1.73453Å , 1.59148Å y 1.57738Å . Estos cambios en los difractogramas están estrechamente relacionados con la modificación en la magnitud del parámetro c . La composición $x = 0.00$ con estequiometría $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ sólo contiene al catión monovalente pequeño Ag^+ dodecaordinado ocupando algunos lugares entre las subunidades octaédricas MnO_6 que originalmente (en una manganita LaMnO_3) ocuparía el La^{3+} [12,14,15]. Conforme aumenta el contenido x de Sr en la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$, el catión divalente Sr^{2+} se incorpora en esos mismos sitios provocando un giro cooperativo de las subunidades octaédricas $\text{Mn}^{3+,4+}\text{O}_6$ que se manifiesta en la distorsión de la celda [3,12], la cual coincide con los valores obtenidos del factor de tolerancia t . Los resultados del análisis por EDS indican una reducción progresiva del contenido de plata para valores crecientes del contenido x de Sr dentro de los granos que conforman la microestructura de cada material. Por otra parte, analizando las imágenes de MEB de electrones retrodispersados, se puede observar que dicha microestructura corresponde a una distribución policristalina uniforme, con cierta porosidad, de composición homogénea y cuyos granos muestran en general una morfología esferoidal de un tamaño promedio 0.8 micras, aproximadamente. Como ejemplo se presenta la micrografía correspondiente a la muestra donde $x = 0.50$ (Figura 4).

En cuanto a las propiedades magnéticas, en la Figura 5 se muestran las curvas de magnetización $M-H$ obtenidas a temperatura ambiente para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$.

Tabla 2. Propiedades magnéticas de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$: Magnetización de saturación M_s y campo coercitivo H_c .

x	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
0.00	Paramagnético	Paramagnético
0.25	16.3	127
0.50	38.6	114
0.75	53.4	136
1.00	60.6	142



Figura 4. Imagen MEB de electrones retrodispersados para la muestra $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})_{0.20}\text{MnO}_3$.

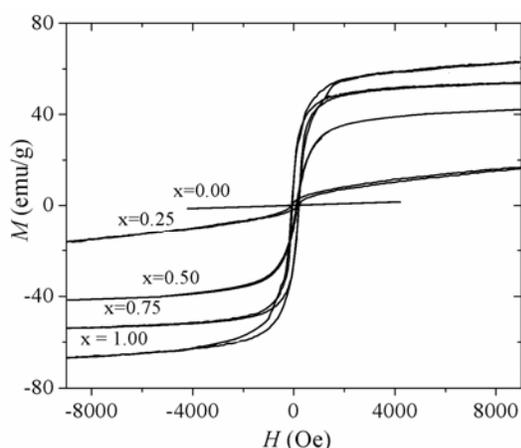


Figura 5. Curvas M - H a temperatura ambiente para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$.

Para la muestra con $x = 0.00$ se observó un comportamiento estrictamente paramagnético, ya que la curva de magnetización M , resultó lineal en función de H con pendiente positiva, mientras que para $x = 0.25$, se registra ya un comportamiento histerético caracterizado por una magnetización de saturación $M_s = 16$ emu/g y un campo coercitivo $H_c = 128$ Oe, lo que refleja claramente el ordenamiento ferromagnético a temperatura ambiente. Este ordenamiento aumenta conforme x se acerca a la unidad, como lo indican tanto el valor creciente de M_s como el valor en H_c para $x \geq 0.25$. Un resumen de las propiedades magnéticas se presenta en la Tabla 2. La M_s máxima registrada en el intervalo de contenido variable de Sr corresponde a la composición $x = 1.00$, con un valor de $M_s = 61$ emu/g. Este cambio gradual de comportamiento paramagnético a ferromagnético creciente conforme aumenta x es congruente con resultados reportados para series de manganitas sustituidas con estroncio en las posiciones A, de composición $\text{La}_{0.78}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.22}\text{MnO}_3$ [14,15]. En el caso particular de la serie estudiada, dicho comportamiento se puede explicar en términos de la

progresiva coexistencia de pares iónicos $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, los cuales se han reportado como propiciadores del orden ferromagnético en este tipo de perovskitas por medio del mecanismo de acoplamiento magnético conocido como “doble intercambio” [12,15,17]. Adicionalmente, el incremento en los ángulos de enlace Mn-O-Mn debido a la distorsión de las subunidades octaédricas por el cambio en el radio iónico del manganeso al pasar de Mn^{3+} a Mn^{4+} , y la ligera distensión estructural al irse incorporando el catión Sr^{2+} de mayor tamaño con respecto de Ag^+ en los sitios A conforme aumenta el valor de concentración x , también favorece el ordenamiento ferromagnético a expensas del antiferromagnetismo inicial de la estructura de la manganita de La-Ag [12,15,17].

4. Conclusiones

Se obtuvieron las manganitas de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ con $x = 0.00, 0.25, 0.75$ y 1.00 , con la fase esperada de tipo romboedral con grupo espacial R-3c, observándose una influencia determinante del contenido de estroncio tanto en la estructura cristalina como en las propiedades magnéticas. Fue posible modular la respuesta magnética del material en función del contenido de estroncio encontrándose una evolución progresiva de comportamiento paramagnético ($x = 0.0$) a un ordenamiento ferromagnético creciente con un valor máximo de $M_s = 61$ emu/g para $x = 1.00$. Asimismo, se determinó mediante refinamiento Rietveld, una expansión creciente en la relación axial de los parámetros longitudinales de celda c/a conforme aumenta el contenido x de Sr.

Agradecimientos

M. E. Amano agradece la beca de estudios para la realización de este trabajo otorgada como parte del Proyecto de Investigación PAPIIT-IN1403103, UNAM; así como la asesoría invaluable de la M. en C. María Castellanos Román, de FQ-UNAM.

Referencias

- [1]. J.B. Goodenough, Phys. Rev., **100**, 564(1955).
- [2]. C. J. Howard and Z. Zhang, Acta Cryst., **B60**, 249 (2004).
- [3]. Ali Ekber Irmak, Atilla Coskun, Ergun Tasakuyu, Selcuk Akturk, Gokhan Unlu, Yusuf Samancioglu, Cengiz Sarikurku, Burak M. Kaynar, Atila Yucel, J. Magn. Magn. Mater., **322**, 945 (2010).
- [4]. A. Urushibara, T. Moritomo, A. Arima, G. Asamitsu, Phys. Rev., **B51**, 1403 (1995).
- [5]. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, S. W. Cheong, Phys. Rev. Lett., **75**, 3336 (1995).
- [6]. S.K. Srivastva, S. Ravi, J. Magn. Magn. Mater., **321**, 4072 (2009).
- [7]. Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu, J. Magn. Magn. Mater., **308**, 325 (2007).
- [8]. A.G. Mostafa, E.K. Abdel-Khalek, W.M. Daoush, S.F. Moustfa, J. Magn. Magn. Mater., **320**, 3356 (2008).

- [9]. T. Tang, K.M. Gu, Q.A. Cao, D.H. Wang, S.Y. Zhang, Y.W. Du, *J. Magn. Mater.* **222**, 110 (2000).
- [10]. N. T. Hien, N.P. Thuy, *Physica B*, **319**, 168 (2002).
- [11]. Adler G. Gamzatov, A.M. Aliev, K. Sh. Khizriev, Sh. B. Abdulvagidov, A.B. Batdalov, O.Y. Gorbenko, O.V. Melnikov, *Physica B*, **390**, 155 (2007).
- [12]. S. Geller, *Acta. Cryst.*, **10**, 248 (1957).
- [13]. R.D. Shannon, *Acta. Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
- [14]. M.P. Gutiérrez, J.H. Olivares, I. Betancourt, F. Morales, *J. Mater. Res.*, **24**(4), 1585 (2009).
- [15]. Z.B. Guo, W. Yang, Y.T. Shen, Y.W. Du, *Solid State Communications*, **105**, 89 (1998).
- [16]. C. Zener, *Phys. Rev.*, **81**, 440 (1951)
- [17]. A. M. Glazer, *Acta Cryst.*, **B 28**, 3384 (1972).