

Ferromagnetismo en manganitas sustituidas con plata de estructura perovskita

N. Hernández, T. Hernández, I. Dzul y Y. Peña

Laboratorio de Materiales I, Centro de Laboratorios Especializados,
Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas,

Ciudad Universitaria, Av. Pedro de Alba S/N, 66450, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México,
e-mail: thernang@yahoo.com

Recibido el 17 de diciembre de 2010; aceptado el 4 de abril de 2011

Se prepararon por primera vez una serie de óxidos mixtos de fórmula general $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ con estructura perovskita en un intervalo de composición $0.1 \leq x \leq 0.5$ por reacción convencional en estado sólido. Se estudia la estructura, morfología y magnetismo de las muestras sintetizadas. Los patrones de difracción de rayos-X muestran que para $x = 0.1$ se tiene la presencia de una sola fase con estructura perovskita, mientras que para $x \geq 0.2$ las muestras consisten de una fase perovskita ferromagnética y dos fases no magnéticas correspondientes a Ag metálica y $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$. El análisis de $x = 0.1$ por SEM revela que la morfología y tamaño de las partículas es aleatorio, resultado del método de preparación. Las muestras de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ de x entre 0.1 y 0.5 muestran, que aplicando campos de 10 Teslas, éstas no alcanzan un valor de saturación. El comportamiento ferromagnético de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ se ve disminuido por el aumento de la composición de Ag.

Descriptor: Perovskita; manganita; reacción en estado sólido; ferromagnetismo.

A series of mixed oxides of general formula $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ with perovskite structure were prepared by first time by conventional solid-state reaction processing. The structure, morphology and magnetism of the samples are investigated. The X-ray diffraction patterns show that the $x = 0.1$ sample is a single perovskite structure, while $x \geq 0.2$, samples consist of a ferromagnetic perovskite phase and two nonmagnetic phases, Ag and $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$. The ferromagnetic behavior of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ decrease with increase of Ag composition. The SEM analysis when $x = 0.1$ revealed that the random distribution of morphology and size of particles result of preparation method. The samples of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ by x between 0.1 and 0.5 show that applying 10 T fields these cannot reach a saturation value.

Keywords: Perovskite; manganite; solid state reaction; ferromagnetism.

PACS: 81.20.Ev; 61.66.Fn; 75.47.Lx; 75.60.Ej

1. Introducción

Los óxidos de metales de transición (OMT's) con estructura perovskita tienen una gran historia en la investigación y han sido conocidos como materiales con una interesante variedad de propiedades tales como eléctricas [1,2], magnéticas [3-5], dieléctricas [6,7] y ópticas [8,9] que aún no son del todo comprendidas. Características como valencia mixta y cambios estructurales conducen a que estos materiales presenten fenómenos de ordenamiento de carga (OC), diversas estructuras magnéticas, transiciones de fase metal-aislante y otros fenómenos de fundamental y potencial importancia tecnológica [10,11].

La primera renovación de interés científica en los OMT's ocurrió cuando fue descubierta la superconductividad a alta temperatura en los cupratos con estructura perovskita laminar. El segundo auge en investigación fue atraído, principalmente, hacia la magnetorresistencia, propiedad inicialmente observada en sistemas de multicapas Fe/Cr [12]. La magnetorresistencia gigante (MRG) se ha observado en sólidos granulares así como en óxidos de manganeso con estructura tipo perovskita [13], el cambio en la resistividad observada en los óxidos de manganeso fue tan grande que no era comparable con otra forma de magnetorresistencia, este efecto observado en las manganitas de fórmula $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ donde Ln es una tierra rara y M un catión divalente fue llamado magnetorresistencia colosal (MRC). Una cantidad enorme de estudios sobre la MRC ha sido llevada a cabo en los óxidos

con estructura tipo perovskita que han sido preparados por diferentes métodos de síntesis en la búsqueda de un modelo correcto que explique sus propiedades magnéticas, eléctricas y de magnetotransporte; así como de la posible aplicación de éstos materiales como sensores magnéticos. La sustitución de Ag en manganitas es causante de peculiares propiedades resultantes [14,15]. En la bibliografía se pueden ubicar diversos trabajos de investigación donde se indica que la sustitución de Ag en manganitas causa una mejora en la temperatura de Curie (T_c) [3,16-18]. Tao y colaboradores [18] encontraron que muestras policristalinas de $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ preparadas por reacción en estado sólido consistían de una fase perovskita ferromagnética y una fase metálica no magnética.

En la presente investigación se informa de una serie de muestras policristalinas $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ con estructura perovskita en un intervalo de composición $0.1 \leq x \leq 0.5$ sintetizadas por primera vez por reacción convencional en estado sólido. El propósito de este trabajo consiste en estudiar las características estructurales, morfológicas y magnéticas de los compuestos sintetizados.

2. Procedimiento experimental

Se preparó por primera vez una serie de muestras policristalinas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ por reacción de estado sólido con un intervalo de sustitución de $0.1 \leq x \leq 0.5$; para ello se mezclaron cantidades estequiométricas de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

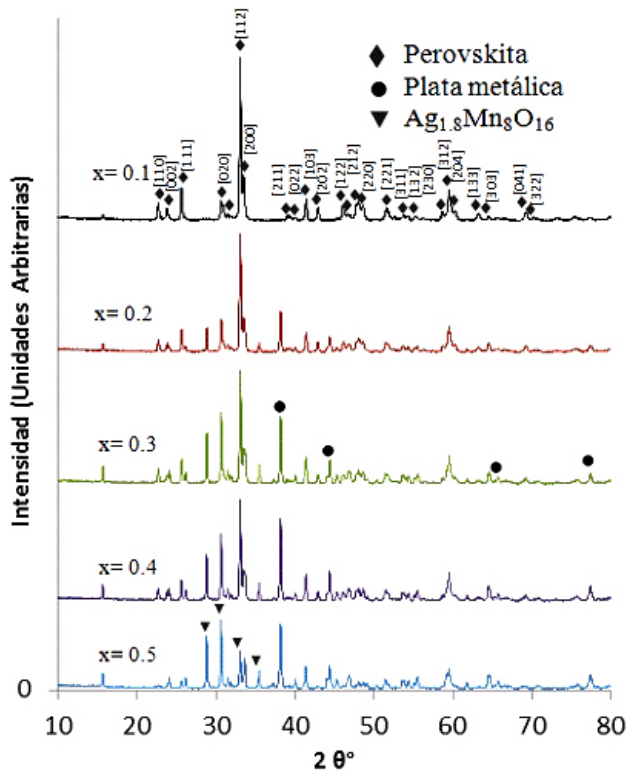


FIGURA 1. Patrones de difracción de rayos X en polvos de las muestras $Sm_{1-x}Ag_xMnO_3$ cuando $x=0.1-0.5$.

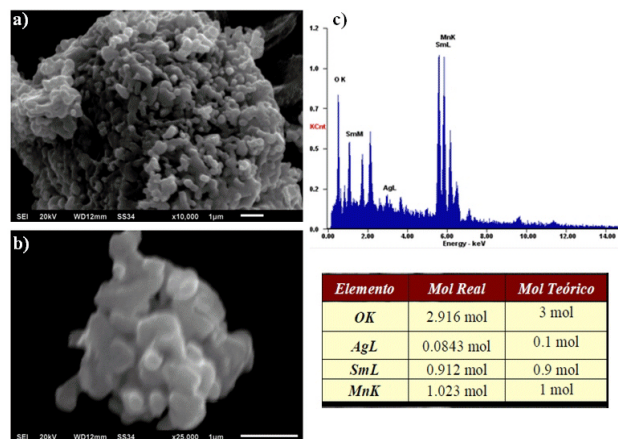


FIGURA 2. Micrografías SEM y microanálisis EDX de $Sm_{0.9}Ag_{0.1}MnO_3$.

(99.9 % Alfa Aesar), $AgNO_3$ (99.99 % Aldrich) y $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (97.0 % Fluka), se molieron hasta obtener una pasta homogénea y luego se calcinaron durante 10 h a $1000^\circ C$. Los polvos obtenidos se molieron y se dispusieron para ser caracterizados. La estructura de los compuestos obtenidos fue identificada por difracción de rayos X en polvos a temperatura ambiente utilizando un Difractómetro Philips X Pert MPD con radiación de Cu- K_α en intervalo de 7 a 90° en 2θ y con un tamaño de paso de 0.025° . Se analizó la microestructura y morfología para el compuesto $Sm_{0.9}Ag_{0.1}MnO_3$ mediante un microscopio electrónico marca JEOL modelo JSM-6510 LV acoplado a un detector para espectroscopía por dispersión

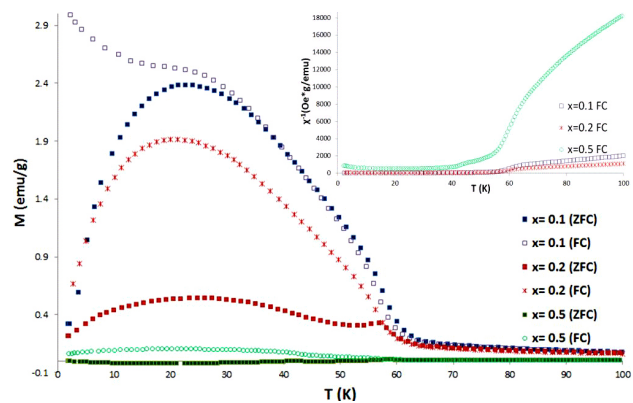


FIGURA 3. Medidas de magnetización de las muestras $Sm_{1-x}Ag_xMnO_3$ cuando $x=0.1, 0.2$ y 0.5 . Enfriadas a campo aplicado de 500 Oe (FC) y en ausencia de campo (ZFC). En el inserto se muestra el inverso de la magnetización vs temperatura.

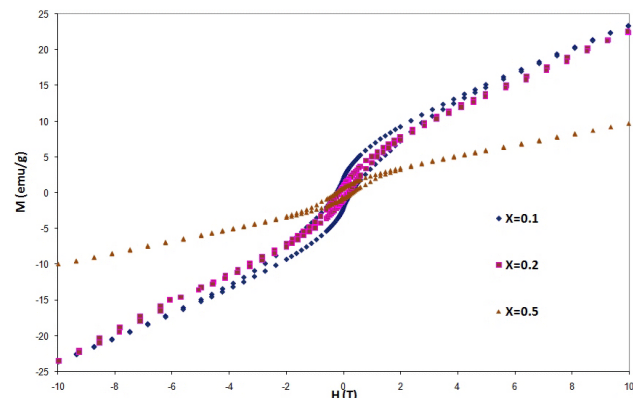


FIGURA 4. Curvas de magnetización contra campo de las muestras $Sm_{1-x}Ag_xMnO_3$ cuando $x=0.1, 0.2$ y 0.5 , realizadas a una temperatura de 20 K.

de energía de rayos X (EDS). Las medidas magnéticas se llevaron a cabo con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) que cuenta con un criostato de flujo continuo de helio líquido (permite realizar mediciones desde 4.2 K hasta 300 K). Se realizaron medidas de magnetización frente a la temperatura en un intervalo de $5-100$ K para un campo aplicado de 500 Oe. Las medidas de magnetización frente al campo se realizaron a una temperatura de 20 K y en ciclos de 10 Teslas.

3. Resultados y discusión

La Fig. 1 presenta los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras. La estructura cristalina corresponde a una sola fase con estructura tipo perovskita ortorrómbica cuando $x=0.1$, para las muestras con $0.5 \geq x \geq 0.2$, se observan picos de difracción correspondientes a Ag metálica y al compuesto $Ag_{1.8}Mn_8O_{16}$. Este resultado sugiere que la solubilidad de Ag^+ está limitada en un compuesto perovskita monofásico [18]. Hay un límite máximo de solubilidad de Ag^+ en $Sm_{1-x}Ag_xMnO_3$, que hace que la Ag^+ en exceso no

pueda entrar en la estructura perovskita; es decir, los iones de Ag^+ y $\text{Mn}^{3+/4+}$ residuales en $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ traerán como consecuencia Ag metálica y $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ para formar una mezcla de fases. La ubicación de los picos correspondientes a la estructura perovskita se realizó en base a las referencias 13 y 18. La Fig. 2 muestra la microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra cuando $x = 0.1$. Se puede corroborar que la morfología de las partículas es el resultado del método de preparación, no se distingue una morfología común en ellas, el tamaño de partícula es aleatorio y van desde 0.3 hasta 0.6 μm (Fig. 2a); el aumento de la imagen a 25,000X corrobora lo antes mencionado, se observa que las partículas están sinterizadas, es evidente el contacto cohesivo entre ellas, por lo que la micrografía indica la etapa final de sinterización del sólido policristalino en la que el crecimiento de granos implica el encogimiento de otros (Fig. 2b). El análisis de rayos X por energía dispersiva (EDX) para la muestra cuando $x = 0.1$ se presenta en la Fig. 2c. En el espectro se observa que no hay señal de impurezas en la muestra examinada. Partiendo de los datos del análisis semicuantitativo se puede decir que los resultados para cuando $x = 0.1$ se aproximan a la composición esperada para la muestra. Las medidas del análisis por EDX se realizaron para dos regiones diferentes de la muestra, mostrando alta reproducibilidad de los resultados; es decir, la composición de la muestra para cada región fue la misma. Las curvas de ZFC (Enfriamiento a campo cero)-FC (Enfriamiento con campo aplicado) para $\text{Sm}_x\text{Ag}_{1-x}\text{MnO}_3$ cuando $x = 0.1, 0.2$ y 0.5 se presentan en la Fig. 3. Dentro de la misma figura se muestra el gráfico del inverso de la magnetización en función de la temperatura. Ambas curvas, ZFC y FC, presentan una transición ferromagnética-paramagnética (FM-PM), con una disminución en la temperatura de Curie para las fases analizadas a mayor contenido de Ag ; además, para el gráfico del inverso de la susceptibilidad cuando $x = 0.1, 0.2$ y 0.5 se sigue la ley de Curie-Weiss, $\chi = C/(T-\theta_p)$, por encima de la T_c y en el intervalo de temperaturas sobre los cuales los datos fueron medidos.

La temperatura de Curie (T_c) definida como el mínimo de dM/dT se midió a campos bajos para $x = 0.1, 0.2$ y 0.5 resultando los valores de $57 \pm 1, 56 \pm 1$ y 42 ± 1 K, respectivamente.

Las temperaturas de Curie de las muestras son muy cercanas entre sí. La temperatura de Curie cuando $x = 0.1$ es ligeramente más grande que para $x = 0.2$ y 0.3 . Dado que las fases de Ag metálica y $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ presentes en las muestras son no magnéticas, las propiedades magnéticas de las muestras deben tener su origen principalmente a la fase perovskita ferromagnética. El aumento del contenido de Ag sólo aumentará ligeramente la relación $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ de la fase perovskita, lo que aumenta la interacción de doble canje, dando lugar a una pequeña disminución de T_c de las muestras. Dado

que la solubilidad de Ag^+ es limitada, cuando $x \geq 0.2$, los iones de Ag^+ excedentes ya no entran en la fase perovskita de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$. Ya que la T_c es constante, simplemente sugiere que, cuando $x \geq 0.1$, las muestras tienen la misma composición de la fase perovskita ferromagnética.

En la Fig. 3, se observa una discrepancia entre las curvas ZFC y FC a bajas temperaturas en todas las muestras. Esto indica una gran heterogeneidad con características semejantes a un spin-glass o cluster-glass, comportamientos similares ya han sido observados [19,20].

De la evolución de la magnetización frente al campo aplicado a 20 K, se observa que las curvas para el sistema $\text{Sm}_x\text{Ag}_{1-x}\text{MnO}_3$ cuando $x = 0.1, 0.2$ y 0.5 no alcanzan un valor de saturación (ver Fig. 4), comportamiento que presentan perovskitas con samario cuando se realizan medidas de magnetización vs campo a temperaturas inferiores a 115 K [21], por bibliografía estos materiales se conocen como ferromagnetos insaturados [22,23]. La magnetización específica de las muestras disminuye al aumentar el contenido de Ag , lo cual se atribuye al aumento de las fases no magnéticas de Ag metálica y $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ en las correspondientes fases.

4. Conclusiones

Se sintetizó por primera vez $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.2$ y 0.5); además, se investigó la estructura, morfología y magnetismo de las muestras. La difracción de rayos X mostró que el compuesto para $x = 0.1$ consta de una sola fase perovskita, mientras que para muestras con contenido de plata mayor a 0.1 se presenta una mezcla de fases; una fase perovskita ferromagnética y otra fase de plata y óxido de manganeso no magnéticos. Además, se sabe que el material sin dopar (SmMnO_3) posee un carácter antiferromagnético, lo cual nos lleva a la conclusión que la inserción de plata provoca un cambio en el estado de valencia del manganeso, que a su vez cambia las propiedades magnéticas de las muestras dopadas con plata [24]. A mayores contenidos de plata se presenta una disminución en la propiedad ferromagnética de los materiales debido a la presencia de fases no magnéticas en el sistema.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. José Manuel Barandiarán jefe del grupo de magnetismo en el departamento de Electricidad y Electrónica de la UPV/EHU por su colaboración en las medidas magnéticas, a la Dra. Patricia Zambrano por su colaboración en la realización de las micrografías. Y especialmente a la Universidad Autónoma de Nuevo León por prestar sus instalaciones y recursos para realizar este proyecto.

1. S.M. Bukhari y J.B. Giorgi, *Solid State Ionics* **180** (2009) 198.
2. J.M. Michalik, J.M. De Teresa, J. Blasco, C. Ritter, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra and Cz. Kapusta, *Solid State Sci.* **12** (2010) 1121.
3. T. Tang, C. Tien and B.Y. Hou, *Physica B.* **403** (2008) 2111.
4. A. Levstik *et al*, *Solid State Commun* **150** (2010) 1249.
5. T. Hernández, F. Plazaola, J.M. Barandiaran y J.M. Greneche, *Hyperfine Interact.* **161** (2005) 113.
6. C. Bharti and T.P. Sinha, *Solid State Sci.* **12** (2010) 498.
7. R.J. Booth *et al*, *Mater. Res. Bull.* **44** (2009) 1559.
8. B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, M. Fatmi y A. Bouhemadou, *Solid State Commun.* **150** (2010) 1896.
9. Chang-Yeoul Kim, T. Sekino y K. Niihara, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **55** (2010) 306.
10. M. Matsuda, S. Katano, T. Uefuji, M. Fujita y K. Yamada, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 172509.
11. K. Ibrahim *et al*, *Phys. Rev. B.* **70** (2004) 224433.
12. M.N. Baibich *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2472.
13. R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schutz y K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2331.
14. S. Ifrah, A. Kaddouri, P. Gelin y D. Leonard, *C. R. Chimie*, **10** (2007) 1216.
15. T. Tang *et al*, *J. Magn. Magn. Mater.* **222** (2000) 110.
16. R. Shreekala *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 2857.
17. M. Koubaa, W. Cheikhrouhou-Koubaa y A. Cheikhrouhou, *J. Alloy Compd.* **473** (2009) 5.
18. T. Tao *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 723.
19. L. Pi, X.J. Xiao y Y.H. Zhang, *Phys. Rev. B.* **62** (2000) 5667.
20. X.M. Liu, X.J. Xiao y Y.H. Zhang, *Phys. Rev. B.* **62** (2000) 15112.
21. V.V. Runov, G.P. Kopitsa, A.I. Okorokov, M.K. Runova y H. Glatli, *Letters to J. Exp. Theor. Phys.* **4** (1999) 353.
22. A.K. Kundu, Md.M. Seikh, A. Srivastava, S. Mahajan y R. Chatterjee, *Arch. Condens. Matter* **1-18** (2011) 268827.
23. P. Raychaudhuri *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 10919.
24. D. O'Flynn, C.V. Tomy, M.R. Lees y G. Balakrishnan, *J. Phys. Conf. Ser.* **200** (2010) 012149.