

FERROMAGNETISMO EN PEROVSKITAS TIPO MANGANITAS SUBSTITUIDAS CON Ag

HERNÁNDEZ N. N.A.*, HERNÁNDEZ G. T.A, DZULB. I.A

Laboratorio de Materiales I, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, México. Av. Pedro de Alba s/n C.P. 66400 *E-mail: netxander@hotmail.com; Tel.+52 81 83294000 ext. 6364. Fax +52 81 83765375

Resumen. Se prepararon por reacción convencional de estado sólido una serie de muestras policristalinas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$, para valores de x entre 0.1 y 0.5. Se investigó la estructura y el magnetismo de las muestras sintetizadas. Los patrones de difracción de Rayos X muestran que cuando $x = 0.1$ solo se presenta la fase con estructura de perovskita, mientras que para $x \geq 0.2$, las muestras consisten en una fase perovskita ferromagnética y dos fases no magnéticas de Ag metálica y Mn_3O_4 . 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. La muestra donde $x = 0.5$ tiene un valor de magnetización muy bajo en comparación con la muestra donde $x = 0.1$. 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 5 Teslas estas no alcanzan una saturación, lo que nos indica un comportamiento de imán duro.

Palabras clave. Perovskita; Manganita; Plata; Samario; Ferromagnetismo

Abreviaturas

Nomenclatura	Significado
FC	Field Cooling. Enfriamiento de la muestra a campo aplicado
SAMNC-X1	$\text{Sm}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$
SAMNC-X2	$\text{Sm}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$
SAMNC-X3	$\text{Sm}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$
SAMNC-X4	$\text{Sm}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{MnO}_3$
SAMNC-X5	$\text{Sm}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{MnO}_3$
ZFC	Zero Field Cooling. Enfriamiento de la muestra a campo cero

1. Introducción

El diseño y fabricación de nanoestructuras fundamentadas en óxidos metálicos ha atraído mucho la atención debido a sus peculiares propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y a sus potenciales aplicaciones en la industria y la tecnología. Dentro de estos óxidos son de particular interés aquellos con estructura tipo perovskita ya que poseen una variedad de propiedades como ferromagnetismo, ferroelectricidad, superconductividad, actividad catalítica, entre otras.

Se han observado propiedades interesantes en sólidos granulares, en especial en manganitas de fórmula $\text{TR}_{1-x}\text{AT}_x\text{MnO}_3$ donde TR es una tierra rara y AT un catión divalente, por ejemplo la Magnetorresistencia Colosal.

Los estudios sobre las manganitas se iniciaron en los años 50 (Jonker y Vansaten), y si bien fue la primera vez que se correlacionaron los cambios en la conductividad eléctrica como consecuencia de un cambio en el orden magnético del material ya que, por debajo la temperatura de Curie, el material mostraba un comportamiento ferromagnético junto con un incremento importante de la conductividad eléctrica. Sin embargo, fue hasta mediados de los 90 cuando se puso en evidencia la dependencia colosal de la resistencia con la aplicación de un campo magnético externo.

Interesantes sistemas perovskitas continúan delineando la atención debido a sus importantes propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y catalíticas. Como ejemplos de estas investigaciones se podría citar a Jeroen Spooren *et al.* [1, 2] quienes estudiaron por primera vez la síntesis de manganitas tipo $\text{La}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{MnO}_3$ (M= Ca, Sr, Ba) por vía hidrotermal. Otro ejemplo es el de J. Warczewski *et al.* [3] quienes en sus estudios sobre sistemas de manganitas observaron diferentes tipos de comportamiento magnético; se encontró que las correlaciones entre transiciones de fases eléctricas y magnéticas aparecen a altos valores de inducción magnética externa. Realizando investigación con sistemas que involucraban elementos de tierras raras M. Egilmez *et al.* [4]; sintetizaron $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45$) manifestando que existe una relación entre el tamaño de grano del sólido y la propiedad resultante, abriendo camino a distintas rutas de síntesis en busca de nuevas propiedades, por ejemplo, método hidrotermal.

Por otro lado, la sustitución del ion plata en compuestos manganitas de tierras raras ha sido tema de investigación en los últimos años, siendo el principal interés las peculiares propiedades resultantes ya sea por el método de síntesis utilizado o por la combinación de los elementos que constituyen la estructura cristalina. Simon Ifrah *et al.* [5] por ejemplo, estudiaron las propiedades catalíticas en compuestos del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0, 0.2$) al ser sintetizados por dos rutas diferentes, Tanager *et al.* [6], por su parte, observaron que al adicionar plata a una manganita de neodimio sintetizada por reacción en estado sólido se incrementaba su propiedad ferromagnética y por consecuencia su magnetorresistencia. En el mismo sentido de combinar un elemento de tierra rara y al ion plata Tao *et al.* [7] encontraron dos fases magnéticas en muestras policristalinas de $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$, preparadas por el método cerámico; estas fases consistían en una fase perovskita ferromagnética y otra fase metálica de plata no magnética, el valor máximo de magnetorresistencia se dio a 300K bajo campo magnético de 10kOe.

2. Parte experimental

Se prepararon una serie de muestras policristalinas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ por reacción de estado sólido con un rango de dopaje de $0.1 \leq x \leq 0.5$. Se mezclaron cantidades estequiométricas de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, AgNO_3 , y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, se molieron hasta obtener una pasta homogénea, después se calcinaron durante 10 h a 1000°C . Los polvos obtenidos se molieron y se dispusieron para ser caracterizados. Las muestras se caracterizaron por difracción de Rayos X en un difractor de polvos SIEMENS Modelo D5000 con radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ y Si como estándar interno. Las mediciones se realizaron en un intervalo de 2θ de 7 a 90° con un tamaño de paso de 0.025° .

Se realizó microscopía electrónica de barrido a la muestra cuando $x = 0.1$ depositando una dispersión en acetona de los polvos obtenidos sobre una placa de vidrio y recubriéndola con una fina capa de oro. Se usó un Microscopio electrónico de barrido SEM-EDS: Joel 6490-Link 10000AN equipado con un Espectrómetro de dispersión de Rayos X Leo 440-EDAX-EDS.

Las medidas magnéticas se realizaron con un magnetómetro de muestra vibrante VSM LakeShore 7400 Series.

3. Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra los patrones de difracción de Rayos X de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ con $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5 . La muestra cuando $x = 0.1$, $\text{Sm}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$, consta de una sola fase con estructura tipo perovskita ortorrómbica. Para las muestra con $x \geq 0.2$, se observaron los picos de difracción correspondientes a Ag metálica y $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, estos también fueron detectados para la muestra con $x = 0.3, 0.4$ y 0.5 . Este resultado sugiere que la solubilidad de Ag^+ es limitada en un compuesto perovskita monofásico [6]. Hay un límite máximo de solubilidad de Ag^+ en $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$, que hace que la Ag^+ en exceso no pueda entrar en la estructura perovskita. Es decir, los iones de Ag y Mn 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 Fig. 2a-d muestra la microscopía electrónica de barrido (SEM) con dispersión de electrones de la muestra cuando $x = 0.1$, en esta se observa un tamaño de partícula de entre 0.3 y $0.6\mu\text{m}$ y una morfología semiesférica. En la Fig. 2e se muestra el microanálisis de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$, este nos indica la presencia de una sola fase perovskita con estequiometría muy cercana a la planteada. En la Fig. 2f, se muestra el microanálisis realizado a una partícula aislada que asemeja un clúster de plata, este contiene elementos que corresponden a un vidrio, esto se podría explicar porque el depósito de las partículas se realizó sobre una placa de vidrio.

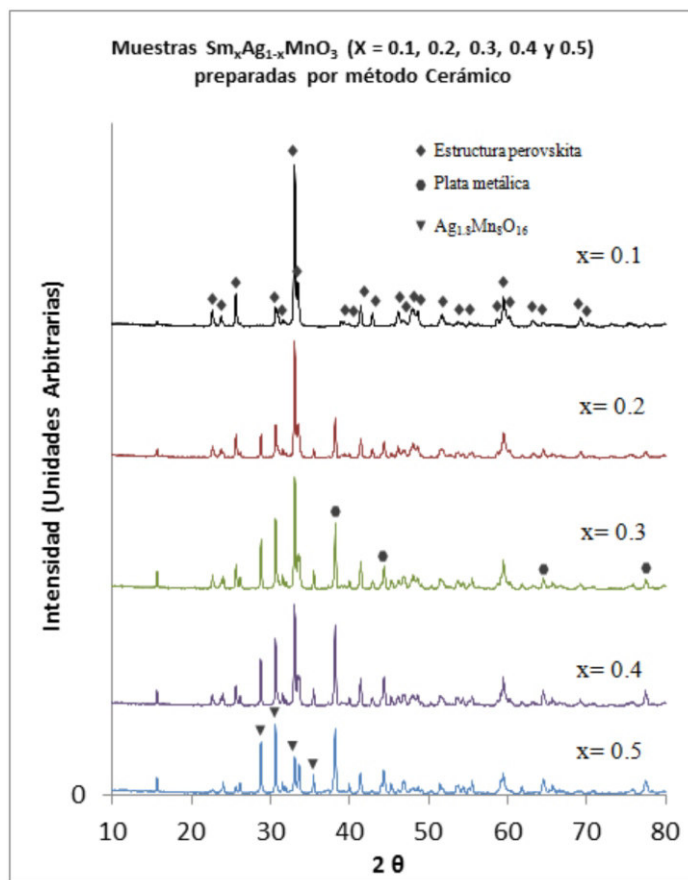


Figura 1. Difractogramas de los polvos obtenidos por método cerámico.

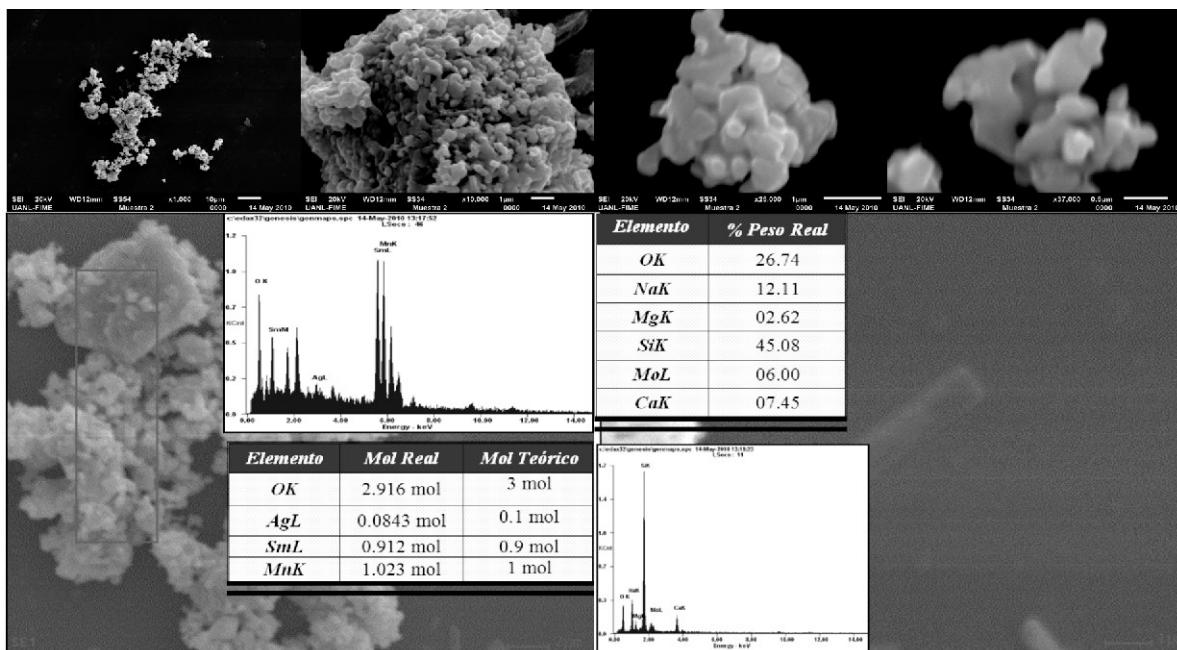


Figura 2. Imagen de MEB de la muestra (x = 0.1). Imágenes capturadas a a) 1,000, b) 10,000, c) 25,000 y d) 37,000 Aumentos. Microanálisis de la muestra e) $Sm_{0.9}Ag_{0.1}MnO_3$ (Zona 1) y de la muestra f) $Sm_{0.9}Ag_{0.1}MnO_3$ (Cluster).



En la Fig. 3 se muestran las medidas de magnetización de las muestras $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ a diferentes temperaturas, estas medidas se realizaron aumentando la temperatura en ausencia de campo magnético (ZFC) y disminuyendo la temperatura en presencia del campo magnético (FC). Estas curvas de magnetización muestran una transición entre ferromagnético – paramagnético. La Temperatura de Curie, T_c , se define como dM/dT , y los valores de esta temperaturas son 57 ± 1 , 56 ± 1 y 42 ± 1 K para las muestras con $x=0.1, 0.2$ y 0.5 , respectivamente.

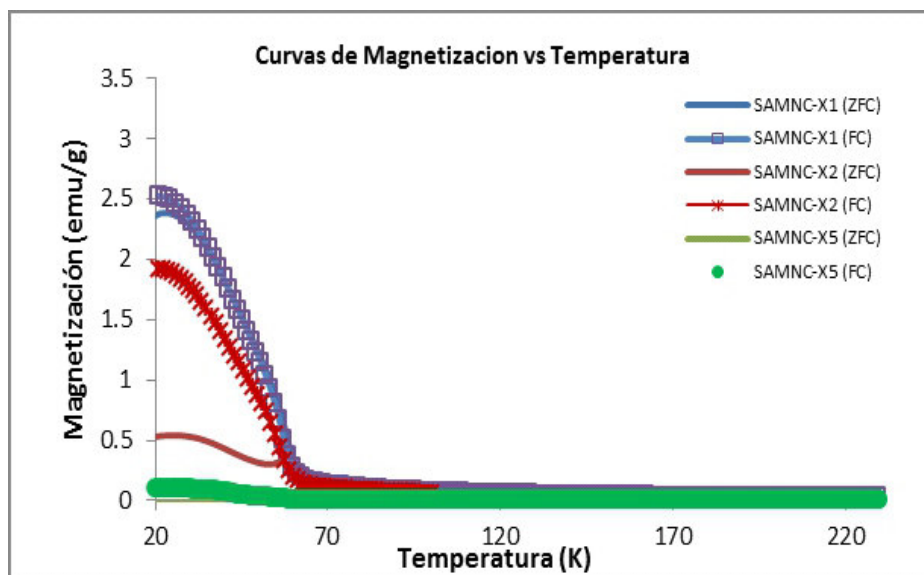


Figura 3. Curvas de Magnetización vs Temperatura a campo constante de 500Oe magnetización inversa frente a la temperatura.

Las temperaturas de Curie de las muestras son muy cercanas. La temperatura de Curie cuando $x=0.1$ es ligeramente más grande que para cuando $x=0.2$, T_c es casi independiente del contenido de Ag. Dado que las fases de Ag metálica y $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ en $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ no son magnéticas, las propiedades magnéticas de las muestras se atribuyen principalmente a la fase perovskita ferromagnética. El aumento del contenido de Ag solo 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 en todas las muestras. Ocurre una obvia "λ" de transición en las curvas a temperaturas inferior a la T_c . Esto implica la existencia de una fase con comportamiento de spin-glass en la fase ferromagnética a baja temperatura [7,8]. Se observó un comportamiento similar en otros trabajos [7-9].

Las curvas de magnetización vs campo de las muestras a 20K se muestran en la Fig. 4. Todas las muestras presentan un comportamiento típico ferromagnético. Como se observa en la Fig. 4, 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 muestras.

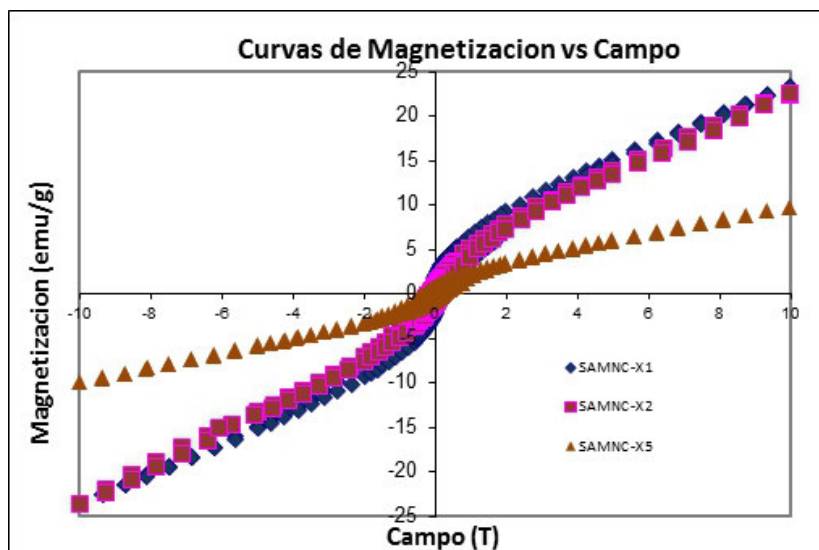


Figura 4. Curvas de Magnetización vs Campo a temperatura constante de 20K

4. Conclusión

En resumen, se investigó la estructura de las fases presentes, el comportamiento magnético en muestras policristalinas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) y en base a los resultados obtenidos es posible concluir lo siguiente:

- De acuerdo a la difracción de Rayos X, se obtuvo la perovskita $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1$) en fase pura, mientras que para composiciones mayores a 0.1 en contenido de plata, aparece una mezcla de fases, conteniendo una fase perovskita ferromagnética, dos fases no magnéticas de plata metálica y un óxido de manganeso-plata.
- La estequiometría planteada, se corroboró por análisis semicuantitativo de EDX (muestra cuando $x = 0.1$).
- En contenidos de plata mayores a 0.1, la temperatura de Curie disminuye debido a la presencia de fases no magnéticas.
- En contenidos de plata mayores a 0.1, disminuye la propiedad ferromagnética, esto debido a la presencia de fases no magnéticas (Plata metálica y óxido de Manganeso-plata).

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. José Manuel Barandiarán Jefe del grupo de magnetismo del 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.

6. Referencias

- [1] J. Spooren, R. I. Walton and F. Millange, *J. of Materials Chemistry*, Vol. 15, 1542–1551, 2005.
- [2] J. Spooren, A. Rumblecker, F. Millange, R. I. Walton, *Chemistry of Materials*, Vol. 15, No. 7, 1401–1403, 2003.
- [3] J. Warczewski, J. Krok-kowalski, I. I. Koroleva, P. Gusin, T. Sliwinska, G. Urban, H. Duda, T. Mydlarz, S. Matyjasik, R. V. Demin, A. I. Abramovich, *Phase Transitions*, Vol. 80, 587–597, 2007.
- [4] M. Egilmez, K. H. Chow, and J. Jung, *Applied Physics Letters*, Vol. 90, 162508, 2007.
- [5] S. Ifrah, A. Kaddouri, P. Gelin, D. Leonard, *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 10, 1216–1226, 2007.
- [6] T. Tang, C. Tien, B. Y. Hou, *Physica B*, Vol. 403, 2111–2115, 2008.
- [7] T. Tao, Q. Q. Cao, K. M. Gu, H. Y. Xu, S. Y. Zhang, Y. W. Du, *Applied Physics Letters*, Vol. 77, 723, 2000.
- [8] L. Pi, X. J. Xiao, Y. H. Zhang, *Physical Review B*, Vol. 62, 5667, 2000.
- [9] X. M. Liu, X. J. Xiao, Y. H. Zhang, *Physical Review B*, Vol. 62, 15112, 2000.