

EFFECTOS DE LAS TENSIONES EN MANGANITAS DE $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

STRESS EFFECTS $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ MANGANITES ($0 \leq x \leq 0,5$)

Javier A. Olarte T.*

Fecha de envío: Junio de 2011

Fecha de recepción: Junio de 2011

Fecha de aceptación: Diciembre de 2011

Resumen:

En este artículo se presentan los resultados de la investigación que tuvo como fin sintetizar y caracterizar muestras de $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (con $0 \leq x \leq 0,5$). Dichas muestras fueron preparadas por el método de Sol-Gel y caracterizadas a través de medidas de difracción de rayos X (DRX), de resistividad eléctrica y de susceptibilidad magnéticamente. El análisis de las medidas de DRX reveló una variación de los parámetros de red, aunque todas las muestras presentaron una estructura ortorrómbica Pbnm, con grupo espacial número 62. Dicho análisis también reveló la aparición de tensiones biaxiales, que depende del contenido de Cobalto de las muestras. El análisis de los estudios eléctricos y magnéticos indicó un aumento en la temperatura de Curie (T_c) a medida que aumentaba la distorsión de la red cristalina. Este hecho sugiere un incremento del desdoblamiento Jahn-Teller de los niveles e_g , que a su vez incrementa la localización de los electrones.

Palabras Clave

Manganitas, DRX, tensiones biaxiales, temperatura de Curie.

Abstract

This article presents the results of research that was aimed to synthesizing and characterizing samples of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Samples were prepared by Sol-Gel

method and characterized through X-ray diffractions (XRD), susceptibility, and magnetic measures. XRD measures analysis revealed a variation of lattice parameter, although all samples have an orthorhombic structure with space group Pbnm, number 62. This analysis also revealed increases in the biaxial stress which increasing the cobalt doped. Magnetic and electric measures analysis indicated an increase in the Curie tempe-

* Ph D. En Ciencias Físicas, M.Sc. En Física, Universidad Nacional de Colombia. Integrante del grupo de investigación SciBas. Docente Universidad Distrital Francisco José de Caldas, adscrito a la Facultad Tecnológica. Correo: jaolarte@gmail.com

perature (T_c) with increasing lattice distortion. This fact suggests an increase of splitting Jahn - Teller e_g levels, therefore increasing the localization of electrons.

Keywords

Manganites, XRD, Biaxial Stress, Curie temperature.

Introducción

Las manganitas perovskitas del tipo $La_{1-x}A_xMnO_3$, donde La es una tierra rara y A es un ión divalente (por ejemplo, Calcio, Estroncio o Bario), han sido objeto de muchos estudios debido a las propiedades magnéticas y eléctricas que presentan. Estos materiales, que son óxidos de valencia mixta con estructura similar a la que presenta la perovskita $CaTiO_3$, despertaron gran interés después del descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura, en el año de 1986, por el alemán Georg Bernorz y el sueco Alex Müller [1], y el descubrimiento, en el año de 1993, de la magneto resistencia negativa por Chahara y Von Helmlont [2-3].

Estos materiales, a diferencia de los ferromagnéticos habituales, presentan transiciones a estados ferromagnéticos y eléctricos diferentes, a una temperatura específica, denominada temperatura de transición, la cual depende del dopado que posee la muestra. Dichas transiciones son una de las características más notables de este tipo de materiales.

Los primeros en estudiar las manganitas fueron Jonner y Van Santen en el año de 1950 [4]. Ellos encontraron transiciones ferromagnéticas en cristales de $LaMnO_3$ - $CaMnO_3$, $LaMnO_3$ - $SrMnO_3$ y $LaMnO_3$ - $BaMnO_3$. Dichos investigadores propusieron la

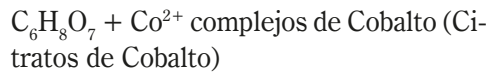
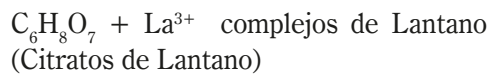
expresión $T_{1-x}D_xMnO_3$, con T una tierra rara trivalente o un catión Bi^{3+} , y D un alcalino divalente o un catión Pb^{2+} , como la fórmula química general para los compuestos estudiados. Expresión que, en términos generales, puede ser utilizada para capturar la relación química de otros compuestos mixtos, como los que se reportan en este estudio, aunque, como señalan otros investigadores, esta expresión, en principio, debería aplicarse solamente a compuestos que contengan un 100% de Mn^{4+} .

Un año más tarde de la publicación de Jonner y Van Santen, Zener [5] explicó la correlación entre el magnetismo y las propiedades eléctricas e introdujo el concepto de doble intercambio (DE). Un trabajo más detallado de este concepto fue hecho en el año de 1955 por Anderson y Hasegawa [6] y en el año de 1960 por de Gennes [7], quienes hicieron un estudio teórico detallado. Ya en el año de 1955, Wollan y Koehler [8] investigaron las manganitas $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ usando técnicas de difracción de neutrones. Ellos caracterizaron las fases antiferromagnéticas (AF o AFM) y ferromagnéticas (FM) y notaron la mezcla de magnetismo tipo C y E en celdas unitarias a un dopado $x = 5$.

Uno de los factores que influyen de manera considerable en las propiedades de las manganitas son las tensiones que se generan al hacer un dopado químico; es decir, al hacer sustituciones de los diferentes compuestos de la manganita por otros compuestos, ya sea sustituciones en el ión de Lantano o sustituciones en el ión de Manganeso. En este trabajo se analiza cómo afectan las propiedades magnéticas de compuestos de $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) en función de las tensiones generadas al hacer la sustitución por Cobalto, es decir, al hacer sustituciones en el ión de Manganeso.

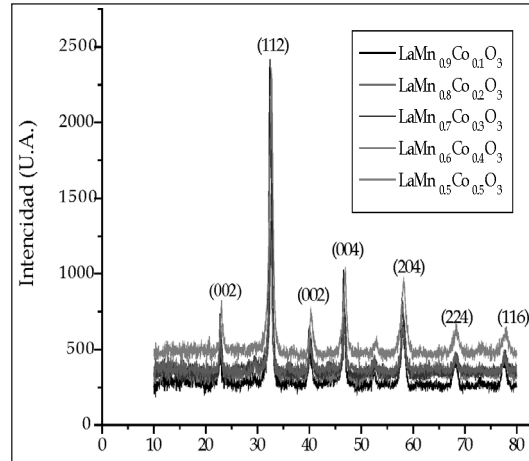
Metodología: aspectos experimentales

Las muestras estudiadas fueron preparadas por el método de Sol-Gel, denominado Citrato. Los precursores utilizados fueron: Ácido cítrico: $C_6H_8O_7$, Nitrato de Manganeso: $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Nitrato de Cobalto: $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Así, se generaron las siguientes reacciones químicas:



Estas reacciones se mezclaron para la formación de la solución. Posteriormente, se hizo la evaporación del solvente para la formación del gel, y, por último, se calentó a una temperatura de 600 °C durante 4 horas, para la formación de la manganita con dopado de Cobalto. Las medidas de comportamiento magnético se efectuaron usando un susceptómetro Lake Shore 7000, en un rango entre 80 y 300 K. El cálculo de las tensiones se hizo a partir de las medidas de DRX, las cuales fueron realizadas con un difractómetro Rigaku, a temperatura ambiente, usando la radiación $CuK\alpha_1$. Las constantes de red se determinaron usando el programa, de libre distribución, Powder Cell (PCW).

Figura 1. Rayos X de la muestra $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ (0 ≤ x ≤ 0,5).



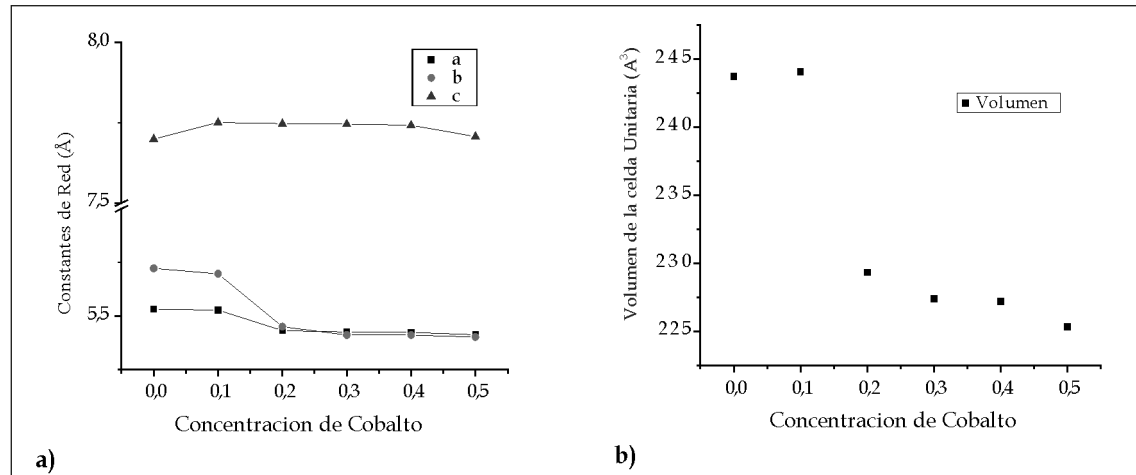
Resultados y discusiones

En la Figura 1 se muestran los espectros de DRX de las muestras $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Las muestras presentan una estructura ortorrómbica Pbnm, con grupo espacial número 62. Las constantes de red a , b y c y el volumen de la celda unitaria (V) fueron determinados con el programa PCW (tabla 1).

En la Tabla 1 se observa que los parámetros de red, contantes y volumen de la celda unitaria disminuyen con el contenido de Cobalto. Dicha disminución se puede atribuir al pequeño tamaño del Co^{3+} comparado con el Mn^{3+} , dado que no hay indicios significativos de la

Tabla 1. Constantes de red para la muestra $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ con 0 ≤ x ≤ 0,5.

	$LaMnO_3$	$LaMn_{0,9}Co_{0,1}O_3$	$LaMn_{0,8}Co_{0,2}O_3$	$LaMn_{0,7}Co_{0,3}O_3$	$LaMn_{0,6}Co_{0,4}O_3$	$LaMn_{0,5}Co_{0,5}O_3$
$a(\text{Å})$	5,5320	5,5272	5,4316	5,4254	5,4231	5,4126
$b(\text{Å})$	5,7220	5,6967	5,4501	5,4110	5,4112	5,4014
$c(\text{Å})$	7,6990	7,7508	7,7470	7,7457	7,7418	7,7069
$V(\text{Å}^3)$	243.704	244.047	229.332	227.389	227.186	225.315

Figura 2. a) Variación de las constantes de red; b) Variación del volumen para las muestras $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0,5$.


existencia de fases secundarias y que la homogeneidad en la composición está por encima del 94%. En la Figura 2 se esquematiza la variación de las constantes de red y del volumen de la celda unitaria, con el incremento del contenido de Cobalto en las muestras. En dicha figura se puede apreciar que la mayor variación de las constantes de red (*a*, *b* y *c*) corresponde a un dopado bajo y que, a dopados por encima de 0,2, las constantes de red *a* y *b* prácticamente no cambian.

Tabla 2. Tensiones biaxiales y temperaturas de Curie para las muestras $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0,5$.

Muestra	Tensión biaxial E_{bi}	Tc (K)
$\text{LaMn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	0,376	163,87
$\text{LaMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	0,4269	-
$\text{LaMn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$	0,4548	211,77
$\text{LaMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	0,4675	212,73
$\text{LaMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	0,5046	220,75

Las sustituciones en los sitios B del Manganeso por iones de Co o Ni más pequeños (radio del $\text{Co}^{3+} = 0,54$, radio del $\text{Ni}^{3+} = 0,56$, radio del $\text{Mn}^{3+} = 0,58$) dieron como resultado un incremento de la temperatura de Curie (T_c) (Tabla 2) en función del contenido de Co. Trabajos previos se han realizado en muestras policristalinas con relación $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ fija en 7/3; $\text{A}_{0,7}\text{A}'_{0,3}\text{MnO}_3$ usando diferentes iones trivalentes de tierras raras (A) y alcalinotérreos divalentes (A'). Los resultados muestran un aumento de T_c que se produce mediante la aplicación de una presión externa o incrementando $\langle r_A \rangle$ mediante el dopado químico. El anterior hecho ha sido asociado a un incremento del elemento de matriz *b* que describe el salto de electrones entre los diferentes sitios del Mn, lo que conlleva un aumento en T_c . La aplicación de presiones externas al igual que dopados que aumentan $\langle r_A \rangle$ produce cambios en los parámetros geométricos estructurales (longitud y ángulo de la ligadura Mn-O-Mn) que producen un incremento de *b*. En la Tabla 2 también se observa el aumento de las tensiones biaxiales al aumentar el contenido de Cobalto; es decir, que un aumento

en la distorsión de la red genera un aumento en la temperatura de Curie y un aumento en las tensiones biaxiales.

Debido a que T_c aumenta al aumentar las tensiones, podemos asumir que las tensiones biaxiales incrementan el desdoblamiento Jahn-Teller de los niveles e_g , incrementando por consiguiente la localización de los electrones, como ha sido predicho por Millis y sus colaboradores [9].

Conclusiones

Las sustituciones en los sitios B del Manganeso por iones de Co más pequeños (radio del $Co^{3+} = 0,54$, radio de $Ni^{3+} = 0,56$, radio del $Mn^{3+} = 0,58$) dieron como resultado un incremento de T_c en función del contenido de Co. Este incremento de la temperatura de Curie sugiere un aumento de la temperatura de transición, de la fase ferromagnética a la fase paramagnética, lo cual nos indicaría que este tipo de manganita-perovskita sería un muy buen candidato para hacer estructuras en aplicaciones de espintrónica.

Los resultados muestran un incremento de T_c similar al que se produce mediante la aplicación de una presión externa o incrementando $\langle r_A \rangle$ mediante el dopado químico. El anterior hecho ha sido asociado a un incremento de matriz b que describe el salto de electrones entre los diferentes sitios del Mn, lo que conlleva un aumento en T_c . Estos resultados indican que el cambio de las tensiones biaxiales afecta fuertemente el comportamiento eléctrico y magnético de las muestras. Este cambio de comportamiento puede ser explicado mediante el mecanismo de doble intercambio, en el cual hay una transferencia de carga del ion Mn^{3+} al ion Mn^{4+} a través del oxígeno, tal como explicó Zener en el año 1951 [5]. Ade-

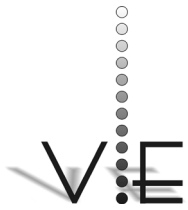
más, al cambiar el comportamiento eléctrico y magnético, es decir, pasar de un comportamiento dieléctrico a uno metálico y de un comportamiento ferromagnético a uno diamagnético hace que estos materiales tengan utilidad para el estudio de los electrones del Manganeso, que, como se sabe, son los responsables de las propiedades magnéticas del Mn.

Reconocimientos

El presente artículo corresponde a resultados de la investigación terminada: Efectos de la red en las propiedades de transporte de manganitas con magnetorresistencia colosal (MRC); financiada por el Centro de investigaciones y desarrollo científico de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas –CIDC–, como apoyo para la financiación de proyectos de investigación desarrollados por docentes en formación en programas de doctorado.

Referencias

- [1] G. Bednorz y A. Muller, “Perovskite-Type Oxides -The New Approach To High- T_c Superconductivity”. *Z. Phys*, B 64, 1986, 189 p.
- [2] Chahara et al., “Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure”. *Appl. Phys. Lett.*, 63, 1990.
- [3] R. von Helmolt et al, “Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ Ferromagnetic films”. *Phys. Rev. Lett.*, 71, 1993, 2331 p.
- [4] G. Jonner, J. Van Santen, “Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure”. *Physical*, 16, 1950, 337 p.



JAVIER A. OLARTE T.

VISIÓN
ELECTRÓNICA

- [5] C. Zener. “Interaction Between the d Shells in the Transition Metals”. *Phys. Rev.*, 81, 1951, 440 p.
- [6] P. Anderson, H. Hasegawa. “Resistivity and magnetoresistance of degenerate ferromagnetic semiconductors with double exchange”. *Phys. Rev.*, 100, 1955, 675 p.
- [7] P. de Gennes. “Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals”. *Phys. Rev.*, 118, 1960, 141 p.
- [8] E. O. Wollan, W. C. Koehler. “Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1-x)La, xCa]MnO₃”. *Phys. Rev.*, 100, 1955, 545 p.
- [9] A. Millis, P. Littlewood, B. Shraiman. “Fermi-liquid-to-polaron crossover. II. Double exchange and the physics of colossal magnetoresistance”. *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1995, 5144 p.