

# INFLUENCIA DEL CATION B" SOBRE LAS PROPIEDADES MAGNETICAS DE PEROVSKITAS DOBLES $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{Mo}_{1-x}\text{U}_x)\text{O}_6$ con $x = 0,00; 0,25; 0,5; 0,75$ y $1,00$

Rubén Miguel Pinacca<sup>1</sup>, Carlos Alberto López<sup>1,2</sup>, Rodolfo Daniel Sánchez<sup>2</sup>, José Carmelo Pedregosa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INTEQUI-Área de Química General e Inorgánica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera, 5700-San Luis, Argentina, e-mail: rmp@unsl.edu.ar

<sup>2</sup> Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, (8400) S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

## RESUMEN

### Introducción

El descubrimiento del fenómeno de la magnetorresistencia colosal en la perovskita doble  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (K. I. Kobayashi et al., *Nature*, 1998, **395**, 677) ha despertado el interés en físicos y químicos del estado sólido para estudiar estos tipos de compuestos. Anteriormente hemos preparado la fase  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  (M. C. Viola et al., *Chem. Mater.*, 2002, **14**(2), 812-818), en la cual la magnetorresistencia fue inducida por una reducción química vía topotáctica removiendo átomos de oxígeno,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ . En ambas fases el estado de oxidación del Mo es (V) obtenido por neutralidad de cargas con Fe(III) y por vacancias de oxígeno respectivamente. Nos resultó interesante reemplazar en la posición B" al catión Mo(VI) de la fase estequiométrica con el objeto de analizar las propiedades magnéticas y de magnetotransporte y con este fin sintetizamos con éxito la perovskita  $\text{Sr}_2\text{CoUO}_6$ . (R. M. Pinacca et al., *Dalton Trans.*, **2005**, 447-451).

Las fases  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{CoUO}_6$  mencionadas fueron estudiadas por difracción de rayos X y por difracción de neutrones y resultaron ser ordenadas, perteneciendo al grupo espacial  $I4/m$  y  $P2_1/n$  respectivamente. Con respecto a las propiedades magnéticas ambas presentan un ordenamiento antiferromagnético (AFM) aunque en  $\text{Sr}_2\text{CoUO}_6$  éste se encuentra canteado. Las temperaturas de orden ( $T_N$ ) son: 37 y 10 K para la fase de Mo y U respectivamente.

Con el objetivo de conocer dónde se produce el cambio de fase monoclinica-tetragonal a medida que aumenta el catión U(VI) y disminuye Mo(VI), y la influencia que esta sustitución catiónica tiene sobre las propiedades magnéticas y de magnetotransporte, hemos preparado soluciones sólidas 0,25/0,75; 0,50/0,50 y 0,75/0,25 de U/Mo respectivamente. Las estructuras cristalinas fueron estudiadas por DRX aplicando el método de Rietveld y se realizaron medidas de magnetización en función de la temperatura para las fases con  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$  y 1.

## Resultados y Discusión

### Síntesis

Se mezclaron cantidades estequiométricas de la perovskita doble  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ , con nitrato de uranilo hexahidratado para obtener la sustitución Mo(VI) por U(VI) en las relaciones  $x = 0,25; 0,50; 0,75$  y 1 según la fórmula  $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{Mo}_{1-x}\text{U}_x)\text{O}_6$ . Todas estas fases fueron sintetizadas por el método tradicional de cerámico utilizando temperaturas progresivas hasta llegar a 1200 °C y realizando moliendas intermedias.

## Estructura

Los patrones experimentales por difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro marca Rigaku D-MAX III C con radiación K $\alpha$ Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) en un intervalo de ángulo  $2\theta$  de 10 a 120°. Los datos obtenidos fueron refinados por el método de Rietveld (H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 65) utilizando el programa FullProf (J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, 1993, **192**, 55) obteniendo un buen ajuste entre los patrones observados y calculados. Mediante el análisis de las estructuras por DRX, pudimos ver que las fases con  $x = 0,25$  y  $0,50$  mantienen la estructura tetragonal y ordenada, perteneciendo al grupo espacial  $I4/m$  igual que la fase con  $x = 0$ ; mientras que para  $x = 0,75$ ; también ordenada, presenta una sutil distorsión monoclinica perteneciendo al grupo espacial  $P2_1/n$  igual que la estequiométrica con  $x = 1$ . En la Tabla 1, mostramos los parámetros y volúmenes de las celdas unitarias, y en la Tabla 2 los factores de discrepancia. En un análisis más detallado se deberían preparar las fases entre  $x = 0,5$  y  $0,75$  para lograr observar el punto justo de inflexión de una estructura a la otra.

**Tabla 1:** Parámetros de las celdas unitarias para las perovskitas  $Sr_2CoMo_{(1-x)}U_xO_6$  con  $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  y 1.

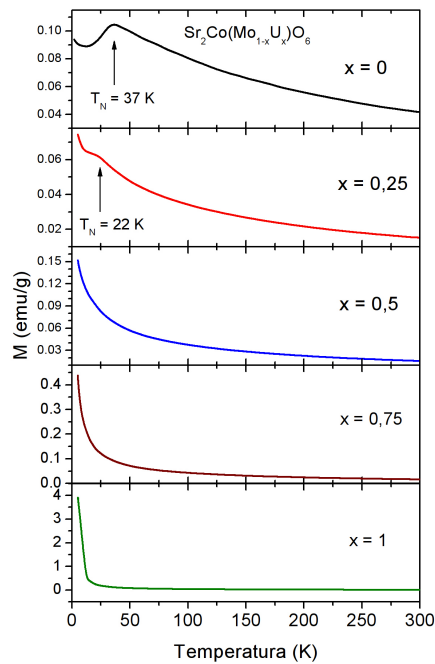
$Sr_2CoMo_{1-x}U_xO_6$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
x = 0	5,5650(3)	5,5650(3)	7,9481(8)	90,00	246,15(0)
x = 0,25	5,6234(8)	5,6234(8)	7,963(2)	90,00	251,82(8)
x = 0,50	5,6913(8)	5,6913(8)	8,056(2)	90,00	260,94(8)
x = 0,75	5,7393(4)	5,7459(4)	8,1356(5)	90,02(2)	268,19(3)
x = 1	5,7916(2)	5,8034(2)	8,1790(3)	90,15(6)	274,65(2)

**Tabla 2:** Factores de discrepancia para las fases  $Sr_2CoMo_{(1-x)}U_xO_6$  con  $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  y 1.

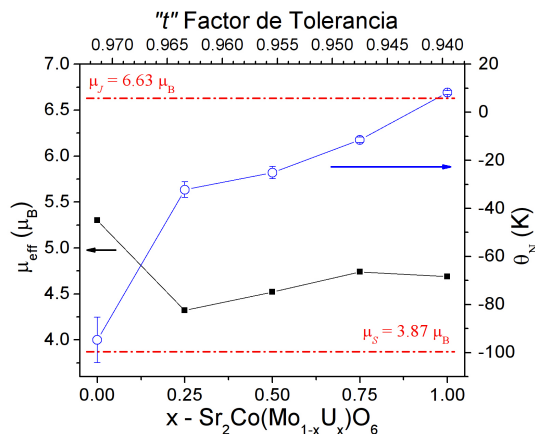
$Sr_2CoMo_{1-x}U_xO_6$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\chi^2$	$R_{Bragg}$
x = 0	2,89	3,68	3,16	1,64	3,77
x = 0,25	3,09	3,98	3,12	1,70	1,71
x = 0,50	3,17	4,04	6,04	1,68	1,88
x = 0,75	3,36	4,31	3,55	1,61	2,33
x = 1	3,84	4,94	4,18	1,51	4,50

## Propiedades magnéticas

En la Figura N° 1 se muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura, para toda la serie estudiada. En esta gráfica se puede observar el cambio progresivo desde un ordenamiento AFM para  $x = 0$  hasta un ordenamiento AFM canteado para  $x = 1$ . Esto además se refleja en la variación en las temperaturas de Neels y en el progresivo aumento en los valores de magnetización, por debajo del orden, dado por el aumento en el canteo de la estructura AFM. Este alejamiento de un perfecto acoplamiento AFM también se refleja en los valores de  $\theta_N$  (Figura N° 2) cuyo signo y magnitud nos indican los tipos de acoplamientos que predominan. Por otro lado en la Figura N° 2 también se muestra la variación de los momentos magnéticos para cada una de las fases.



**Figura Nº 1:** Medidas de magnetización en función de la temperatura para cada una de las fases de la serie.



**Figura Nº 2:** Variación de los momentos efectivos y de las  $\theta_N$  en función de la relación Mo/U.

## Conclusiones

En este trabajo logramos sintetizar nuevamente las fases con  $X = 0$  y  $X = 1$  y por primera vez las fases intermedias entre ambas perovskitas observando por DRX que cuando la sustitución de Mo(VI) por U(VI) está entre los valores  $0,5 < X < 0,75$  se produce el cambio de tetragonal a monoclinica por una sutil distorsión. Esta distorsión monoclinica, al igual que el aumento del volumen de las celdas es consecuencia de la sustitución por un cation de mayor radio. Las medidas magnéticas permitieron seguir el progresivo canteo del ordenamiento AFM a medida que disminuye la relación Mo/U, en el sitio B".