

PROPIEDADES MAGNETICAS Y DE TRANSPORTE EN LA NUEVA PEROVSKITA



Juan Manuel Gil, Carlos Alberto López, Sebastián Alberto Larrégola, José Carmelo Pedregosa

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: juanmg33@gmail.com

RESUMEN

Introducción

El descubrimiento de magnetorresistencia colosal (CMR) en manganitas y magnetorresistencia intrínseca efecto túnel (TMR) en la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a temperatura ambiente, despertó el interés de químicos y físicos vinculados a estudios del estado sólido en preparar nuevos compuestos que puedan exhibir estas propiedades, debido a que estos efectos son de interés tecnológico para la detección de campos magnéticos y en dispositivos de memoria magnética.

Dentro de los estudios realizados sobre propiedades magnéticas y eléctricas de perovskitas dobles, resultan interesantes aquellos realizados a las de estequiometría $\text{A}_3\text{B}'_2\text{B}''\text{O}_9$ con desorden intrínseco. Estos compuestos pueden formularse como $\text{A}_2\text{B}'_{1.33}\text{B}''_{0.66}\text{O}_6$ y en forma cristalográfica como $\text{A}_2[\text{B}']_a[\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3}]_b\text{O}_6$ para el máximo orden permitido y como $\text{A}_2[\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3}]_a[\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3}]_b\text{O}_6$ para un máximo desorden. Previamente hemos preparado y estudiado las propiedades magnéticas de algunas perovskitas dobles con desorden intrínseco con $\text{B}' = \text{Fe}$ tales como $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{MoO}_9$, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{UO}_9$ y $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ donde se observó un comportamiento ferrimagnético por debajo de la temperatura de Curie $T_C = 280$ K, $T_C = 310$, $T_C = 330$ K y $T_C = 717$ K respectivamente. Debido a estos resultados obtenidos con estas fases con $\text{B}' = \text{Fe}$ resultó interesante investigar sobre el comportamiento de Mn en estas estequiometrías. Eligiendo cationes B'' apropiados se pueden generar cationes B' mixtos tales como $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Por todo lo expuesto, en este trabajo presentamos la preparación y caracterización de la perovskita doble con defecto intrínseco $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{TaO}_9$ que ha sido estudiada por DRX y medidas magnéticas y de transporte.

Resultados y Discusión

Síntesis

La perovskita doble $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{TaO}_9$, fase microcristalina, fue preparada mediante reacción al estado sólido. Se mezclaron cantidades estequiométricas de CaCO_3 , MnCO_3 y Ta_2O_5 de grado analítico, se molieron y se colocaron en un crisol de platino para luego ser calcinada hasta 1350°C , mediante programas sucesivos de calentamiento intercalados con moliendas de la muestra en mortero de ágata. El producto final obtenido, de color negro, se caracterizó por DRX.

Estructura

Los patrones experimentales de DRXP fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku D-MAX-IIIc con radiación $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1.5418$ Å); el rango 2θ fue de 10° a 120° con incrementos de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 4 s/paso. Estos patrones de DRXP fueron refinados con el método Rietveld usando el programa FULLPROF (J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, 1993, **192**, 55). En la Figura N° 1 se muestra el refinamiento Rietveld del diagrama de polvo de la fase $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{TaO}_9$. El ajuste fue

realizado con un modelo monoclinico grupo espacial $P2_1/n$. En este modelo los iones Ca se encuentran en el sitio 4e (x,y,z), Mn y Ta se distribuyen entre los sitios 2c ($\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$) y 2d ($\frac{1}{2},0,0$), y los átomos de oxígeno se localizan en tres sitios 4e (x,y,z). Los parámetros de celda son: $a = 5.4094(4)$; $b = 5.4739(4)$, $c = 7.6030(6)$ y $\beta = 89.970(4)$. Los parámetros de ajuste del refinamiento son: R_p : 5.76; R_{wp} : 7.25; R_{exp} : 11.16; χ^2 : 0.422; Bragg R-factor: 7.79; los cuales demuestran la buena concordancia entre los datos experimentales y el modelo propuesto. A partir del refinamiento de las ocupaciones de Mn y Ta en los sitios B' y B'' se observa que ambos iones se encuentran distribuidos en igual proporción entre los sitios B' y B''. Esto da una situación de máximo desorden entre ambos iones, que cristalográficamente puede formularse como: $Ca_2[Mn_{0.66}Ta_{0.33}]_{2b}[Mn_{0.66}Ta_{0.33}]_{2d}O_6$.

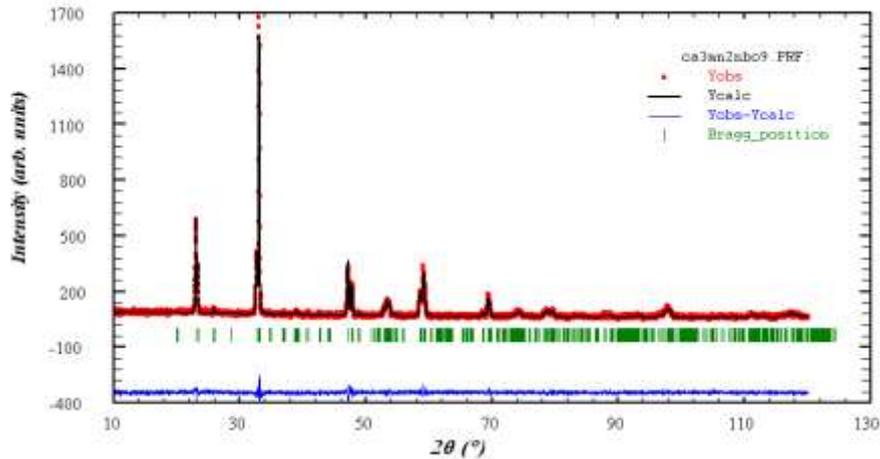


Figura N° 1: Patrón de DRXP de la fase $Ca_3Mn_2TaO_9$ refinado con el método de Rietveld.

Propiedades magnéticas

En la Figura N° 2a se presenta la curva de magnetización vs temperatura. Se observa un comportamiento ferri-ferromagnético con una temperatura de Curie (T_C) de 40 K, observada en la curva dM/dT vs T (inset en Figura 2a). Debajo de 32 K se observa una separación entre las medidas ZFC y FCC lo cual es indicativo de una frustración en el orden magnético. Esta frustración se relaciona directamente con el desorden catiónico B'/B'' que presenta la estructura cristalina de esta muestra con un grado de orden cercano a cero. Esta situación genera una competencia entre acoplamiento de primeros vecinos Mn-O-Mn y segundos vecinos Mn-O-Ta-O-Mn. En la Figura 2b se muestra el ajuste de Curie-Weiss en la curva χ^{-1} vs T por encima de 150 K. De este ajuste se observa un momento magnético efectivo de $3,77 \mu_B$ por ion Mn de acuerdo con el esperado para Mn^{4+} ($3,87 \mu_B$). La θ de Neels observada es de -57 K lo que evidencia un predominio de interacciones antiferromagnética.

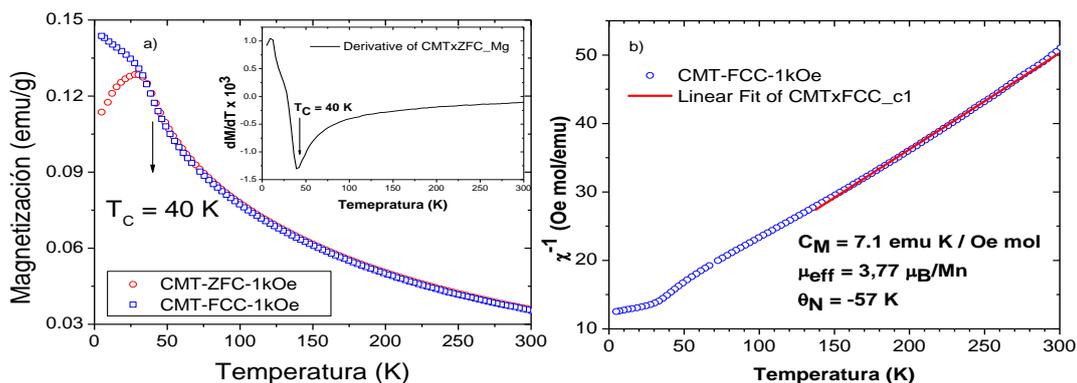


Figura N° 2: Medidas magnéticas para $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{TaO}_9$

Transporte

La resistividad eléctrica (ρ) como función de la temperatura para $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{TaO}_9$ se muestra en la Figura N° 3. Los datos experimentales fueron obtenidos desde 300 K a 90 K. Este material muestra un comportamiento típico de un semiconductor donde el mecanismo de conducción es activado térmicamente. La ρ en función de la temperatura responde a la ecuación:

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{(E_g/kT)}$$

Donde k es la constante de Boltzmann y E_g es la energía entre la banda de valencia y la banda de conducción (gap). De la gráfica $\ln \rho$ vs T^{-1} se calculó la $E_g = 0,15$ eV tal como se muestra en el inset de Figura N° 3.

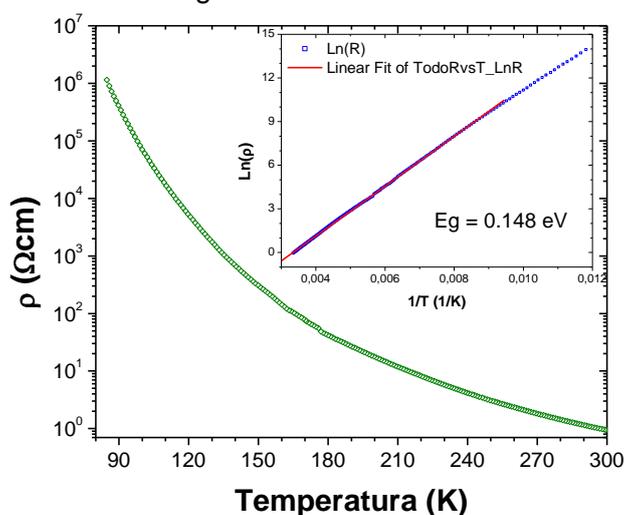


Figura N° 3: Resistividad en función de la Temperatura. Inset: gráfica $\ln \rho$ vs T^{-1}

Conclusiones

Una nueva perovskita $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{TaO}_9$ con desorden intrínseco fue obtenida con un alto grado de pureza. A partir del refinamiento utilizando el método de Rietveld a partir de los datos de DRXP se determinó su estructura resultando monoclinica, grupo espacial $P2_1/n$ cuya fórmula cristalográfica es $\text{Ca}_2[\text{Mn}_{0.66}\text{Ta}_{0.33}]_{2b}[\text{Mn}_{0.66}\text{Ta}_{0.33}]_{2d}\text{O}_6$. Este material presenta un interesante comportamiento ferrimagnético con una frustración magnética debajo de los 32 K debido a la competencia entre interacciones ferro y antiferromagnéticas generadas por el desorden catiónico. Las medidas de transporte eléctrico mostraron una respuesta típica de un semiconductor.