MEDIDAS DE RESISTENCIA, XRD Y MICRO-RAMAN PARA EL COMPUESTO $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

C. Vargas-Hernández [*], C. Serna-Plata, J. E. Sanchez, and J. F. Jurado

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 485-488

MEDIDAS DE RESISTENCIA, XRD Y MICRO-RAMAN PARA EL COMPUESTO $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

*C. Vargas-Hernández *, C. Serna-Plata, J. E. Sanchez, and J. F. Jurado*

Departamento de Física y Química, Grupo de Propiedades Ópticas de Materiales POM, Universidad Nacional de Colombia. Manizales-Caldas

** E-mail: cvargash@unal.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Se reportan medidas de rayos X, resistencia eléctrica y micro-Raman del compuesto $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, sinterizado por la ruta del citrato. Los análisis XRD a temperatura ambiente, muestran los picos representativos de una estructura ortorrómbica con parámetros de red; *a*=5.4247 Å, *b*=5.4050 Å, *c*=7.7442 Å, y fases secundarias asociadas con hidróxidos de praseodimio, que se deben a la baja temperatura utilizada en el proceso de sinterización. Las propiedades magnéticas y de transporte en materiales tipo manganitas se explican mediante modelos donde los iones *Mn* dentro de la estructura tienen parcialmente llena la banda *3d* y con alto espín. A medida que se introduce el catión divalente, un porcentaje de los iones de manganeso $Mn^{3+}(3d^3)$ es ionizado a $Mn^{4+}(3d^4)$, fenómeno que induce a una variación en la resistencia del material. Medidas de resistencia en función de la temperatura por debajo de la temperatura ambiente revelaron un comportamiento aislante en todo el rango de medida, acompañado de una transición antiferromagnético-ferrromagnética con T_N cerca 200 K, y ferromagnética-paramagnética cerca de 255 K, siguiendo un comportamiento tipo Coulombiano, $R(T)\sim Exp(\Delta/T)^{0.5}$. Los resultados mostraron un comportamiento térmicamente activado con dos regímenes de conducción, controlados por la temperatura así como por la frecuencia de salto del electrón entre Mn^{3+} y Mn^{4+}, encontrándose que para la región de baja temperatura la energía de activación es mayor que para la región de alta temperatura. Para el compuesto $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ con alto dopaje de *Sr* se ha reportado que presenta distorsiones en la red, fenómeno no usual en el resto de las manganitas. Espectros μ-Raman a temperatura ambiente revelaron dos modos de oscilación, uno asociado a los enlaces *Mn-O-Mn* y un segundo modo asociado con la inclinacion de los octaedros MnO_6 a lo largo de un eje de simetría. También sugieren que la densidad de potencia del láser es suficiente para activar el cambio en la población $Mn^{3+}O_6$ y/o $Mn^{4+}O_6$ incidentes en el transporte eléctrico.

Palabras Claves: *Manganitas, μ-Raman, XRD, Resistividad.*

Abstract

In this work X-ray, electrical resistance and micro-Raman measures for the compound $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ sintering by citrate route are reported. XRD analysis at room temperature show the representative peaks of an orthorhombic structure with *a*=5.4247 Å, *b*=5.4050 Å, *c*=7.7442 Å lattice parameters and secondary phases associated to praseodymium hydroxides, these phases are due to low temperatures used in the sintering process. Magnetic and transport properties in materials of manganite type are explain by the models where *Mn* ions within the structure have 3d band partially filled and with spin up, while divalent cation is introduced, a percentage of manganese ions $Mn^{3+}(3d^3)$ is ionized to $Mn^{4+}(3d^4)$,inducing to a variation in the resistance of the compound. Resistance measures as a function of temperature below room temperature revealed an insulator behavior through temperature range, accompanied by a phase transition from antiferromagnetic-ferromagnetic with T_N near 200 K and ferromagnetic-paramagnetic near 255K exhibiting a type Coulombiano behaviour $R(T)\sim Exp(\Delta/T)^{0.5}$. These results also showed a behavior thermally activated with two regimes of conduction, which are controlled by temperature and hopping frequency of the electron from Mn^{3+} to Mn^{4+}, founding a major activation energy for low temperature region. For the compound $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ with high doping of *Sr* have been reported small distortions on lattice, unusual phenomenon in other manganites. Spectra μ-Raman at room temperature revealed two oscillation modes, one associated with the stretching of *Mn-O-Mn* bonds and other associated with the MnO_6 octahedral tilt along an axis of symmetry, also suggest that laser power density is enough to activate change in $Mn^{3+}O_6$ and/or $Mn^{4+}O_6$ population, indicating a change in the electrical transport properties.

Keywords*: Manganites, μ-Raman,XRD Resistivity,*

1. INTRODUCCIÓN

Han sido muchos los esfuerzos realizados tanto a nivel experimental como teórico orientados a explicar de forma concluyente la naturaleza de los fenómenos de transporte en materiales de tipo manganita con valencia mixta de fórmula química $ABMnO_3$ (*A*=tierra rara, *B*= tierra alcalina divalente). En estos compuestos los átomos de manganeso tienen parcialmente llena la banda *3d* con alto espin. Cuando el catión *A* es remplazado por un catión divalente se pueden presentar dos situaciones que repercuten en las propiedades del compuesto. La primera, un porcentaje de los iones de manganeso Mn^{3+} son ionizados a Mn^{4+}, esperándose para un dopaje del 50% que Mn^{3+}/Mn^{4+} sea uno. Este valor es alterado frecuentemente, ya sea por el proceso de preparación y por la inclusión de defectos en el material. La presencia de esta valencia mixta da lugar al salto de electrones mediado por el oxigeno, fenómeno conocido como doble intercambio (DE) [1]. La probabilidad de salto es mayor para un ordenamiento de tipo ferromagnético. La segunda, si el radio iónico de los sitios *A* es más pequeño que el espacio disponible para llenar entre los octaedros de MnO_6, estos tienden a rotar e inclinarse para minimizar la energía, este acción repercute en la reducción del ángulo de enlace (<180°) entre *Mn-O-Mn* conducente a variar el parámetro de red. En estas circunstancias se considera que las propiedades vibracional, eléctrica y magnética de manganitas mixtas están correlacionadas con el "desorden" estructural inducido por lo que es de un interés significativo el estudio de este desorden para la correlación de las mismas.

Trabajos previos realizados del compuesto en $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [2,3] (PSMO) en volumen, han revelado que el sistema presenta un transición de fase FM metálica por debajo de 250 K y un comportamiento medio-metálico a aislante con temperatura cercana a la temperatura de curie siendo mas evidente para concentraciones cercanas a 0.3 mostrando además una transición antiferromagnética (AFM) no-metálica cerca de 150 K.

Para este trabajo se ha obtenido el compuesto $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ por el método de la ruta del citrato y se realizaron medidas de rayos *X* y μ-Raman a temperatura ambiente, así como medidas de resistencia por debajo de la temperatura ambiente.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

El compuesto $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ fue obtenido mediante la ruta del citrato [4]. Las cantidades estequiométricas adecuadas y disponibles comercialmente de La_2O_3 (99.95 %), MnO_2 (99.90 %) y $Sr(NO_3)_2$ (99.99%), son pesadas y maceradas por separado, posteriormente se disuelven en ácido nítrico concentrado manteniendo una constante agitación hasta que la mezcla se vuelva homogénea. En ese momento se agrega la cantidad necesaria de acido cítrico para la formación de los citratos, luego es adicionado gota a gota el amoniaco que actúa como agente gelificante, llevando la solución a un pH cercano al neutro y tornándose en un color gris ceniza. El gel resultante se seca aproximadamente a 150°C y por último se realiza el proceso de calcinación por rampas de temperatura durante 18 horas hasta 700°C manteniéndose ahí 8 horas y posteriormente enfriándose a 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente. El producto final es compactado de forma cilíndrica (5mm de radio, ~1mm. de espesor).

Las medidas de difracción de rayos *X* se realizaron a temperatura ambiente, usando un equipo Rigaku Miniflex 2, equipado con radiación $K\alpha$-*Cu* en un ángulo de barrido entre $20° < 2\theta < 80°$, con pasos de 2 deg/min. El análisis μ-Raman fue realizado con un equipo LabRamHR High Resolution Raman Microscope, equipado con un haz de láser azul de 473nm /20mW a temperatura ambiente. Para las medias de resistencia, la muestra fue contactada con pintura de plata en cuatro puntos simétricos utilizando hilos de cobre de 50μm y usando el método tradicional de las cuatro puntas [5], en un rango de temperatura de 100 a 300K.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos X a temperatura ambiente se muestra en la Fig.1. Se determino un ordenamiento estructural ortorrómbico con parámetros de rede *a*=5.4247 Å, *b*=5.4050 Å y *c*=7.7442 Å, valores que están en concordancia con los reporte en [6]. Los picos marcados con asterisco son asociados a la presencia de hidróxidos de praseodimio. La presencia de estas fases secundarias se asocia con el óxido de praseodimio no reaccionante, dada la baja temperatura del proceso de sinterización.

La Fig.2 muestra el espectro μ-Raman de PSMO para diferentes densidades de potencia del láser. El pico localizado alrededor de 390 cm^{-1}, está asociada a la inclinación de los octaedros MnO_6 y es

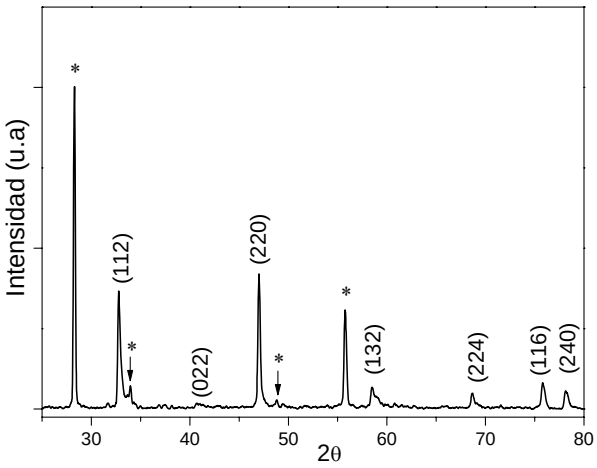


Figura 1. XRD $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ Los picos marcados con asterisco se atribuye a la presencia oxido-praseodimio no-reaccionante en la calcinación.

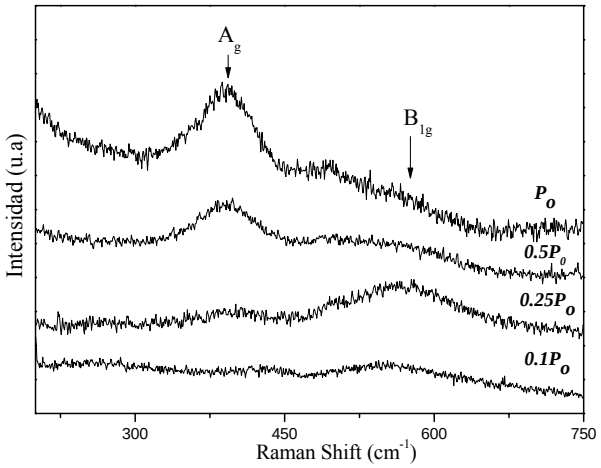


Figura 2. Espectro μ-Raman para potencias de láser 0.1*P*0, 0.25*P*0, 0.5*P*0, *P*0 a temperatura ambiente para el compuesto $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$.

denominada distorsión Jahn-Teller estática (grupo A_g). El pico localizado alrededor de 573 cm^{-1}, está asociado al estiramiento de los enlaces *Mn-O* y es denominada modo Breathing (grupo B_{1g}) [7].

La evolución de los picos en los espectros, inducen a suponer que densidades de potencia del láser es suficiente para modificar el ambiente electrónico y estructural del material a temperatura ambiente, haciendo que la relación de iones de manganeso Mn^{4+}/Mn^{3+} varíe.

4. CONCLUSIONES

$Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ sinterizado por el método de la ruta del citrato mostró una estructura ortorrómbica. La ventaja de la técnica radicó en la utilización de bajas temperaturas y menores tiempos de calcinación en comparación a otros métodos de sinterización. Análisis μ-Raman permitió identificar modos activos *Ag* (Jahn-Teller estático) localizados alrededor de 392 cm^{-1} y modos activos B_{1g} (Breathing) alrededor de 573 cm^{-1}. Estos modos estan asociados con los movimientos del complejo de coordinación *Mn-O* relacionados con la longitud de enlace y ángulo de inclinación. Los espectros también evidencian que la densidad de potencia del láser es suficiente para activar el cambio en la población Mn^{3+}/Mn^{4+}, resultando en la modificación del ambiente estructural y electrónico de los octaedros.

Medidas *RT* permitieron identificar transiciones de fase antiferromagnética - ferromagnética y ferromagnética-paramagnética x aislante.

Se comprobó que la conductividad sigue un régimen térmicamente activado, en el marco de un comportamiento tipo Coulombiano debido a barreras de potencial en la frontera de grano, como se muestra en la Fig. 3.

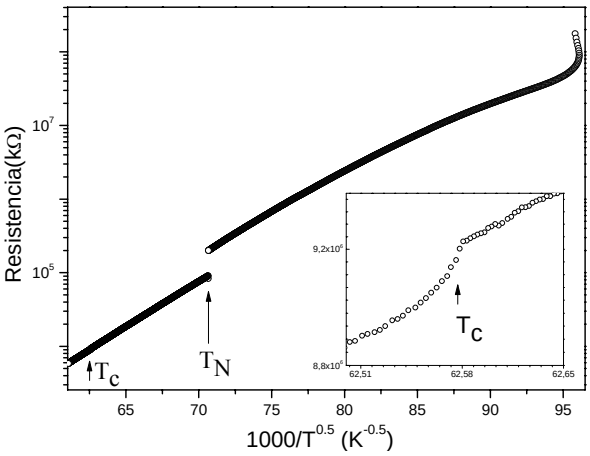


Figura 3. Variación de la resistencia con la temperatura tipo Coulombiano. Con temperaturas de transición $T_N \approx 200K$ y Tc ≈ 255 K El inset muestra la transición FM-PM

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Ph.D Jacobo Santamaría por la realización de medidas de Resistencia en el Grupo de Física de Materiales Complejos de la Universidad Complutense de Madrid y al Laboratorio de Química de la Universidad Nacional de Colombia-Manizales por la realización de las medidas de XRD.

6. REFERENCIAS

[1] Zener C., *Phys. Rev.* 1951*,* 82 p. 403-405.

[2] W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, M Ellouze, J.C. Joubert, *Phys. Stat. Sol. (a)* 2000, 177.

[3] C. Martin, A.Maignan, M. Hervieu, B. Raveou, *Phys. Rev. B* 2000**,** 60 p.12191.

[4] D.H.A. Blank, H. Kruidhof, J. Flokstra, *J. Phys. D: Appl. Phys*. 1988, 21 p. 226.

[5] L. J. Van der Pauw, *Philips Research Reports* 1958, 13.

[6] W. Boujelben, M. Ellouze, A. Cheikh-Rouhou, J.Pierre, J.C. Joubert, *Journal of Solid State Chemistry* 2002**,** 165 p. 375.

[7] Wang Wei-Ran, Xu Da-Peng, Su Wen-Hui, *Cin. Phys Lett* 2005, 22 p. 705.

[8] P Pal, M K Dalai1, B R Sekhar, S N Jha, S V N Bhaskara Rao, N C Das, C.Martin and F Studer. *J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 2993–2999*

[9] F. W. Van Keuls, X. L. Hu, A. J. Dahn, H. W. Jiang, *Surface Science* 1996, 361/362 p. 945.