

Influencia del método de síntesis en la respuesta de resonancia paramagnética electrónica en manganitas

M. P. Gutiérrez

*Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM
Apdo. Postal 70-197, Av. Universidad 3000, Copilco el Bajo, 04510, México, DF.*

H. Montiel, R. Valenzuela

*Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM,
Apdo. Postal 70-360, Coyoacán, 04510, México, DF.*

G. Alvarez, R. Zamorano,

*Departamento de Ciencia de los Materiales, Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN
U. P. A. L. M. Edificio 9, Av. Instituto Politécnico Nacional S/N, Col. San Pedro Zacatenco, 07738, México DF.
(Recibido: 10 de octubre de 2004; Aceptado: 15 de febrero de 2005)*

Presentamos la respuesta de la absorción de microondas de dos muestras policristalinas de composición $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, preparadas por dos rutas de síntesis diferentes: el método cerámico tradicional y la síntesis por medio de un precursor obtenido mediante la técnica sol-gel, seguido de un proceso de sinterización. Las mediciones se realizaron en la banda X (9.2 GHz) con un barrido de campo magnético dc de 0-8000 Gauss, en un intervalo de temperaturas de 300-80 K. Los espectros de Resonancia Paramagnética/Ferromagnética (EPR/FMR) de ambas muestras presentan importantes diferencias, indicando que los procesos de absorción magnética y las temperaturas de transición de fase se ven influenciados por el orden/desorden local modificado por la ruta de síntesis. Nuestros resultados se sustentan en medidas de resistividad dc y de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Palabras clave: Resonancia paramagnética electrónica; Resonancia ferromagnética electrónica; Manganitas

The microwave absorption response for polycrystalline samples $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ prepared by two different methods are compared. Two different samples were prepared: one by the traditional ceramic method and the other by means of a sol-gel precursor followed by a sintering process. Measurements were carried out at X Band (9.2 GHz) with a dc magnetic field up to 8000 Gauss, in the 300-80 K temperature range. Electron Paramagnetic/Ferromagnetic resonance (EPR/FMR) spectra of both samples show important differences indicating that the magnetic absorption processes and the phase transition temperatures are sensitive to the local order/disorder induced by the route of preparation. These results are supported by dc resistivity and magnetic susceptibility measurements as a function of the temperature.

Keywords: Electron paramagnetic resonance; Ferromagnetic resonance; Manganites

1. Introducción

El descubrimiento de magnetorresistencia colosal (MRC) en óxidos cerámicos de valencia mixta del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ha despertado recientemente gran interés [1-4]. Estos materiales proporcionan un sistema ideal para estudiar las propiedades magnéticas y de transporte electrónico, donde las interacciones electrón-red juegan un papel determinante en las variadas y complejas estructuras magnéticas y electrónicas de estos compuestos; además de la gran potencialidad que presentan para su aplicación tecnológica. En particular, la manganita $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ ha sido propuesta como fuerte candidato para la fabricación de cátodos en celdas de combustible de estado sólido [5]. La MRC existente en estos compuestos fue explicada en un principio sobre la base de un mecanismo de doble intercambio de electrones acoplados ferromagnéticamente entre iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . Sin embargo, investigaciones recientes [6-10] han puesto de manifiesto la importancia que tienen otros efectos tales como la distorsión Jahn-Teller (JT), que afecta la fuerza de las interacciones

electrón-fonón, mismas que al parecer controlan las diversas transiciones de fase estructurales, magnéticas y electrónicas de estos óxidos. La manganita $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ presenta dos fases estructurales; a temperatura ambiente la fase estable es romboédrica (R) y a baja temperatura se transforma a una fase ortorrómbica (O) con distorsiones JT, que sufre diversos ordenamientos eléctricos y magnéticos. En cuanto a sus propiedades electromagnéticas, cabe resaltar que a temperatura ambiente, este material es paramagnético aislante y por debajo de T_c ocurre un ordenamiento ferromagnético de tipo metálico. A temperaturas menores de T_c ocurre una transformación metal-aislante a una temperatura T_{CO} en el estado ferromagnético; esta transición ha sido explicada mediante el fenómeno de ordenamiento de carga [8, 10-13]. Las temperaturas a las cuales ocurren las diferentes transformaciones antes mencionadas son fuertemente influenciadas por factores relacionados con la preparación de estas manganitas, tales como la composición, la presión hidrostática, la temperatura y la aplicación de un campo magnético externo [14-19]; las cuales han sido discutidas

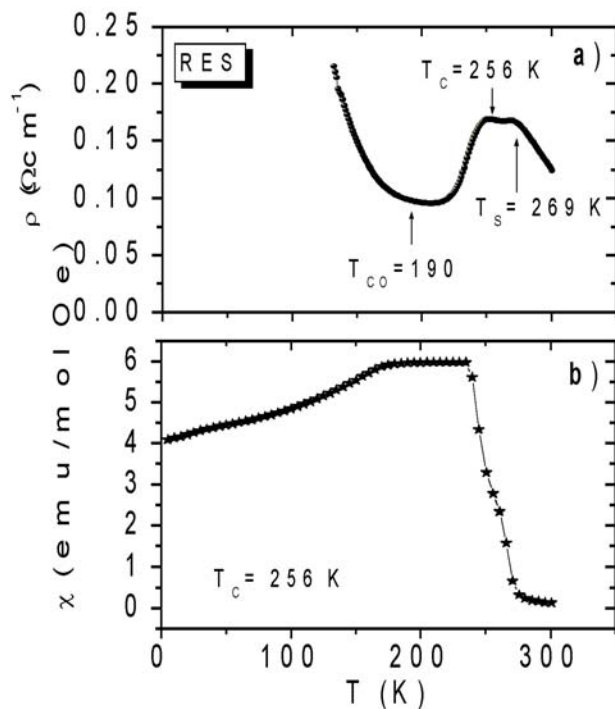


Figura 1. a) Resistividad eléctrica en función de la temperatura de la muestra RES. b) Comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de la muestra RES.

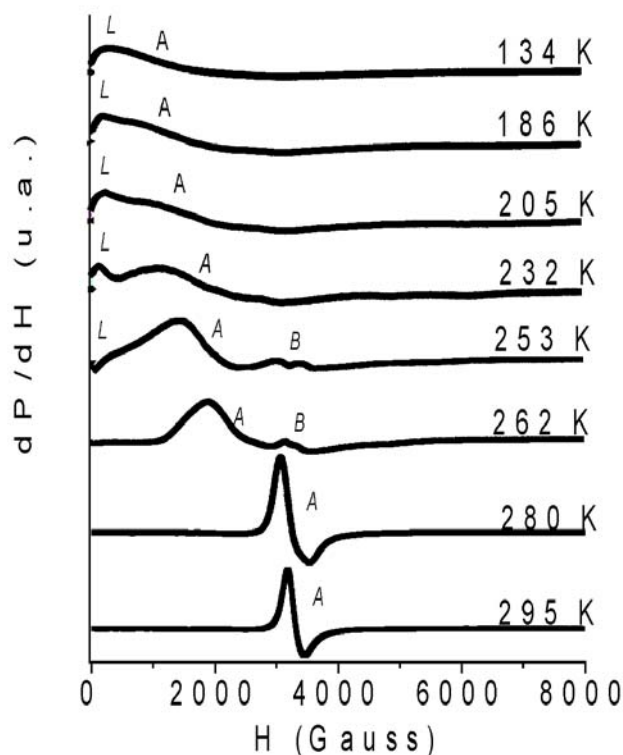


Figura 2. Espectros de absorción de microondas de la muestra RES.

en términos de inhomogeneidades magnéticas y electrónicas como consecuencia de diversas segregaciones de fase [19-21] magnéticas y electrónicas. Aunque se han realizado investigaciones en esa dirección, hasta ahora no existe una explicación clara del origen y los mecanismos que originan este comportamiento.

La técnica EPR/FMR proporciona información importante acerca de estos fenómenos; sin embargo, hasta donde sabemos, existen muy pocas investigaciones sobre el efecto que tiene la ruta de síntesis en el comportamiento eléctrico y magnético de estas manganitas [21, 22].

En este trabajo presentamos un estudio de la manganita $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ empleando la técnica EPR/FMR sobre diversas muestras preparadas por dos métodos diferentes con el que pretendemos contribuir dichas investigaciones.

2. Procedimiento experimental

Se prepararon dos muestras policristalinas de la misma composición, $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, empleando diferentes métodos. La primera de ellas fue sintetizada mediante una reacción directa en estado sólido (RES) a partir de una mezcla de La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 y MnO_2 en forma de polvos, con una pureza mayor al 98 %. El La_2O_3 fue secado previamente a 1000°C por 8 horas para eliminar los carbonatos. Con la mezcla se prepararon pastillas de $\sim 1\text{cm}$ de diámetro y $\sim 0.1\text{cm}$ de espesor aplicando una presión de 5 ton/cm^2 . Estas pastillas se sometieron a diversos tratamientos térmicos entre 1100 y 1300°C con moliendas y prensados entre cada tratamiento. El tratamiento final se realizó a $1300^\circ\text{C}/70\text{h}$.

La segunda muestra (SG) se preparó a partir de un precursor obtenido por el método sol-gel mediante soluciones acuosas de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una pureza del 99 %, utilizando una solución acuosa de urea como agente gelificante. La concentración de los diferentes cationes y de la urea se calculó de modo que se conservara la relación $\Psi = [\text{urea}] / \{[\text{La}^{3+}][\text{Sr}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]\} = 10$ [23]. Una vez formado el gel, el sistema se mantuvo en agitación constante y calentamiento lento desde temperatura ambiente hasta 140°C para descomponer la urea. El pH del sistema varió durante el proceso entre 3.47 y 4.7. Posteriormente se evaporó el disolvente a 80°C y el producto obtenido se calcinó a 400°C hasta la completa descomposición de los nitratos. Con el precursor resultante se prepararon pastillas a una presión de 5 ton/cm^2 , las cuales se sinterizaron a $1150^\circ\text{C}/70\text{h}$.

El análisis por difracción de rayos X de polvos a temperatura ambiente para ambos materiales mostró la formación de la fase pura deseada. La respuesta de la absorción de las microondas fue medida con un espectrómetro JEOL JES-RES 3X operando a una frecuencia de 9.2 GHz (banda X) y con potencia de 1 mW . La muestra fue enfriada mediante un flujo frío de nitrógeno gaseoso a través de un tubo de cuarzo de doble pared, dentro del cual se colocó la muestra, centrada en la cavidad resonante. El intervalo de temperaturas estudiado fue de

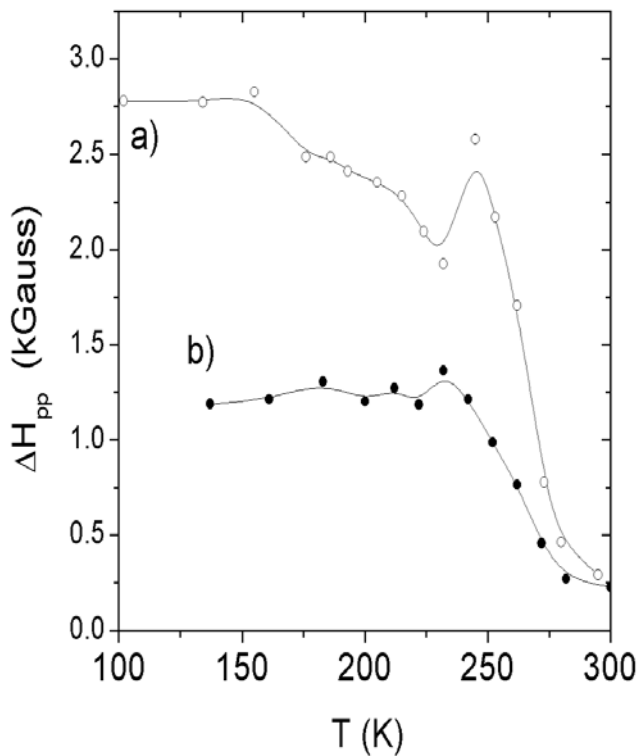


Figura 3. Comportamiento de los anchos de línea pico a pico (ΔH_{pp}) en función de la temperatura correspondientes a las muestras RES (a) y SG (b), de las señales A y A' respectivamente.

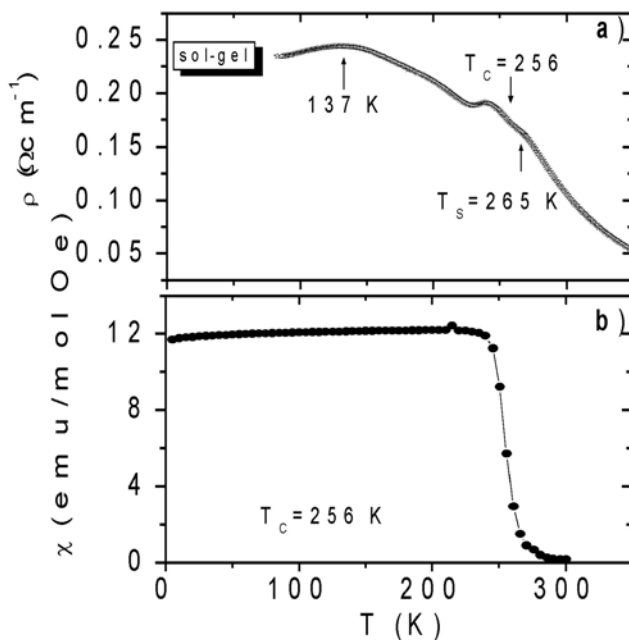


Figura 4. a) Resistividad eléctrica en función de la temperatura de la muestra SG. b) Comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de la muestra SG.

300 a 80 K. La resistividad dc se midió en el mismo intervalo de temperaturas, empleando el método de cuatro puntas. El comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura se registró en un magnetómetro SQUID.

3. Resultados y discusión

3.1. Muestra RES

En la figura 1a) se observa el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura para la muestra RES. Enfriando desde temperatura ambiente, la curva presenta dos máximos: el primero se asocia a la transformación estructural ($T_s = 269$ K) de R a O, con distorsiones JT; el segundo máximo se localiza alrededor de la $T_c = 256$ K de acuerdo a la respuesta de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura (Fig. 1b). Después de la transición para-ferromagnética se detecta un comportamiento metálico de la manganita y cerca de 190 K (T_{CO}) sufre un drástico incremento en la resistividad correspondiente a la transición metal-aislante inducida por el ordenamiento de carga.

En la figura 2 se muestran los espectros EPR en un intervalo de temperaturas de 300 a 100 K. A temperatura ambiente se presenta un singulete ancho con forma de línea tipo Dysoniano [24] (señal A) que corresponde al comportamiento paramagnético, indicando sin lugar a dudas la contribución de portadores de carga a la forma de línea de la resonancia ($\frac{A}{B} = 2.2338$), aún a estas “altas

temperaturas”. Conforme disminuye la temperatura, el campo de resonancia se corre a campos magnéticos menores debido a la presencia de un campo interno originado por un ordenamiento magnético de corto alcance; simultáneamente se incrementa el ancho de línea de pico a pico, ΔH_{pp} (Fig. 3a), conservando su forma de línea Dysoniana.

Por debajo de T_c se observa la aparición de una nueva absorción magnética de microondas en la región de campo magnético de 3200 G (señal B), de intensidad menor que la de la señal A, sugiriendo la presencia de una segunda fase magnética. Alrededor de T_c se detecta otra nueva señal a campos bajos (señal L) que se conserva hasta 80 K; algunos autores han encontrado esta señal L en materiales que presentan ordenamiento magnético de largo alcance [22, 25, 26]. Cabe indicar que esta señal cambia de fase durante la transición semiconductor-metal, lo cual sugiere fuertemente que es sensible a cambios en las propiedades de transporte electrónico.

A 193 K desaparece la señal B, aspecto que coincide con la temperatura de transición de orden de carga ($T_{CO} = 190$ K); para temperaturas menores se observa un traslape entre las señales L y A. El comportamiento de ΔH_{pp} establece que los tiempos de relajación de los mecanismos de absorción son cada vez más rápidos (Fig. 3a). Los complejos espectros EPR /FMR obtenidos son resultado de la coexistencia de por lo menos dos fases magnéticas

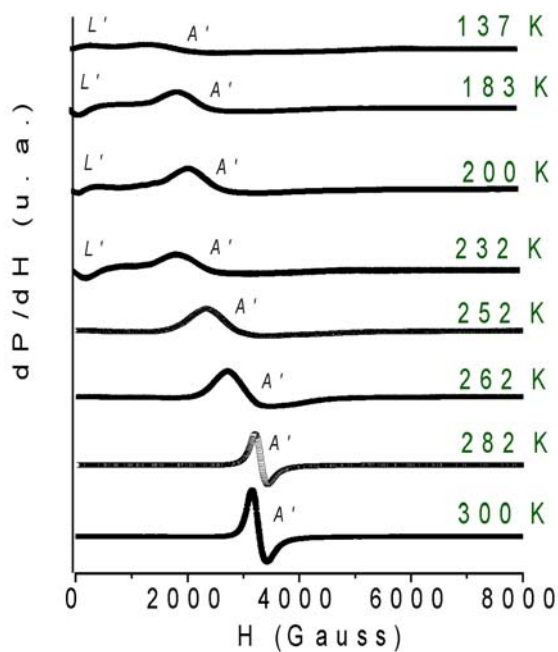


Figura 5. Espectros de absorción de microondas de la muestra SG.

presentes en el material, como consecuencia de la inhomogeneidad composicional que a su vez se observa en (*señal L'*) con la misma fase a la observada en la muestra la amplitud de la caída de la curva de susceptibilidad magnética (Fig. 1b).

3.2. Muestra SG

En la figura 4a) se observa la respuesta de la resistividad en función de la temperatura de la muestra SG, que presenta un comportamiento totalmente diferente con respecto a la muestra RES para temperaturas menores a T_C , mientras que a temperaturas mayores, ambas muestras se comportan de manera similar. Esta diferencia no es originada por variaciones en la composición química, puesto que la temperatura de Curie ($T_C=256$ K) es la misma para las dos manganitas. En esta curva se presentan tres máximos, un máximo asociado a la transición de fase estructural que se desplaza ligeramente a una temperatura menor ($T_S=265$ K) a la que presenta la muestra RES, el segundo máximo se observa muy cerca de la T_C e inmediatamente después, el material incrementa su resistividad, sin pasar por la fase metálica, hasta alcanzar un máximo a 137 K.

En la figura 5 se presentan los espectros EPR/FMR de la muestra SG. A 300 K se observa un singulete ancho de forma de línea Dysonian ($\frac{A}{B}=1.6172$) correspondiente a la fase paramagnética (*señal A'*), semejante al observado en la muestra RES. Con el decremento de la temperatura se presenta un ensanchamiento progresivo de ΔH_{pp} , alcanzando un valor máximo cerca de T_C (Fig. 3b); para temperaturas inferiores se mantiene casi constante. Adicionalmente, el campo de resonancia se desplaza a

valores más pequeños, sin embargo, el corrimiento en campo es menor que el detectado en la muestra RES. Por debajo de T_C se observa también la señal a campo cero RES, invirtiéndose a 137 K. Cabe hacer notar que esta inversión coincide con el máximo detectado en la curva de resistividad, enfatizando que nuevamente el cambio de fase ocurre debido a variaciones en el transporte de carga. En estos espectros es notable la ausencia de la *señal B*.

4. Conclusiones

Hemos mostrado que el método de preparación modifica el comportamiento magnético y de transporte electrónico de la manganita policristalina $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, por debajo de la temperatura de transición para-ferromagnética. En particular, la muestra preparada por reacción en estado sólido presenta un comportamiento metálico entre T_C y T_{CO} mientras que la muestra sintetizada por sol-gel es aislante en todo el intervalo de temperaturas menores a T_C .

Con la técnica EPR/FMR fue posible establecer la coexistencia de por lo menos dos fases magnéticas en la muestra obtenida por reacción en estado sólido. La técnica es capaz de detectar a 300 K la contribución de los portadores de carga a la resonancia en ambas muestras. Los cambios observados en los espectros EPR/FMR para cada una de las muestras coinciden con las diferentes transformaciones eléctricas y magnéticas detectadas en mediciones de resistividad y susceptibilidad magnética en función de la temperatura, lo cual nos dice que las técnicas de absorción de microondas son sensitivas a cambios magnéticos y electrónicos del material.

Referencias

- [1] R. M. Kusters, D. A. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy y W. Hayes. *Physica B* **155**, 362 (1989).
- [2] K. Chabara, T. Ohno, M. Kasai y Y. Kozono. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- [3] M. McCormack, S. Jin, T. H. Tiefel, R. M. Fleming y J. M. Philips. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3045 (1994).
- [4] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido y N. Furukawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1994).
- [5] F. Gutiérrez-Mora y J. L. Routbort. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 2370 (2002).
- [6] A. J. Millis, P. B. Littlewood y B. I. Shraiman. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- [7] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota y H. Yoshizawa. *Phys. Rev. B* **53**, R14709, (1996).
- [8] Y. Yamada, O. Hino, S. Hondo, R. Kanao, T. Inami y S. Katano. *Phys. Rev. B* **77**, 904 (1996).
- [9] Y. Moritomo, A. Asamitsu y Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **56**, 12190 (1997).
- [10] T. Mizokawa, D.I. Khommski y G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **61**, R3776 (2000).
- [11] M. Itoh, K. Nishi, J. Ding Yu, y Y. Inaguma. *Phys. Rev. B.* **55**, 14 408 (1997).
- [12] S. Uhlenbruck, R. Teipen, R. Klingeler, B. Büchner, O. Friedt, M. Hücker, H. Kierspel, T. Niemöller, L. Pinsard, A. Revcolevschi, y R. Gross. *Phys. Rev. B.* **82**, 185 (1999).

- [13] R. Klingeler, J. Geck, R. Gross, L. Pinsard-Gaudart, A. Revcolevschi, S. Uhlénbrück, y B. Büchner. *Phys. Rev. B*, **65**, 174404 (2002).
- [14] A. Urishibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido y Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [15] A. Asamitsu, Y. Moritomo, R. Kunai, Y. Tomioka y Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **54**, 1716 (1996).
- [16] J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, y S. D. Bader. *Phys. Rev. B* **54**, 6172 (1996).
- [17] J. S. Zhou, J. B. Goodenough, A. Asamitsu, y Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3234 (1997).
- [18] N. Zhang, F. Wang, W. Zhong y W. Ding. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 2625 (1999).
- [19] A. I. Shames, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, J. Pelleg y B.K. Chaudhuri. *Solid State Comm.* **107**, 91 (1998).
- [20] A. Moreo, M. Mayr, A. Feiguin, S. Yunoki, y E. Dagotto. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5568 (2000).
- [21] S. Angappane, G. Rangarajan, K. y Sethupathi. *Physica B* **339**, 87 (2003).
- [22] J. P. Joshi, A. K. Sood, S.V. Bhat, S. Parashar, A.R. Raju y C.N.R. Rao. *J. of Magn. Magn. Mater.* **279**, 91 (2004).
- [23] J. Mahia, C. Vázquez-Vázquez, M. I. Basandre-Pampín, J. Mira, J. Rivas, M. A. López-Quintela, S. B. Oseroff. *J. Amer. Ceram. Soc.* **79**, 407 (1996).
- [24] F. J. Dyson. *Phys. Rev.* **98**, 349 (1955).
- [25] G. Alvarez y R. Zamorano. *J. Alloys Comp.* **369**, 231 (2004).
- [26] H. Montiel, G. Alvarez, M. P. Gutiérrez, R. Zamorano y R. Valenzuela. *J. Alloys Comp.* **369**, 141 (2004).