

IV.2-ESTRUCTURA CRISTALINA Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ OBTENIDA MEDIANTE MECANOSÍNTESIS.

Y. Ramírez-Rodríguez^{a,*}, A. M. Bolarín-Miró^a, F. Sánchez-De Jesús^a, C. A. Cortés-Escobedo^b, L.E. Hernández-Cruz^a, A. Barba-Pingarrón^c

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo-AACTyM, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, México, Tel. +527717172000 ext. 2280.

anabolarin@msn.com

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, Distrito Federal, 02250, México

^cFacultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Ciudad de México

* Autor de correspondencia: yeseniamirezpj@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados sobre la estructura cristalina y caracterización magnética de $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x = 0.05$), obtenidas mediante mecano-síntesis. Mezclas estequiométricas de polvos de óxidos metálicos, Mn_2O_3 , Nd_2O_3 y Na_2O , se sometieron a molienda de alta energía modificando el tiempo de molienda hasta 300 min. Se empleó difracción de rayos X y refinamiento Rietveld para monitorear la transformación de fase en función del tiempo y la composición mientras que la técnica de magnetometría de muestra vibrante, MMV, se empleó para la caracterización magnética. Los resultados muestran que es posible obtener las diferentes manganitas con estructura perovskita romboedra $R3c$ directamente del proceso de mecano-síntesis sin tratamiento térmico posterior, empleando una relación en peso bolas:polvo de 10:1, después de 240 min de molienda, la síntesis se completa para todos los niveles de dopaje (x), manteniendo la estructura perovskita. Sin embargo, al incrementar la proporción de Na^+ se produce una distorsión de la estructura cristalina, lo cual provoca una modificación en las propiedades magnéticas. La magnetización específica se incrementa al dopar la manganita, presentando un máximo para $x=0.10$, lo cual se asocia a la sustitución heterovalente del Na^+ por Nd^{3+} que provoca vacancias y distorsiones estructurales por el cambio de radio iónico y carga.

Palabras clave: Mecano-síntesis, Manganitas, Difracción de Rayos X, Propiedades magnéticas, Caracterización.

ABSTRACT

In this work are reported results of crystal structure analyses and magnetic properties of $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$, ($0 < x < 0.3$, $\Delta x = 0.05$) obtained by mechano-synthesis. Stoichiometric mixture of metallic oxides Mn_2O_3 , Nd_2O_3 and Na_2O were milled using a highball mill up to 300 min. X-ray powder diffraction and Rietveld refinement were used to monitor the phase transformation as a function of the milling time and composition, while the technique vibrating sample magnetometry, VSM, was used to magnetically

characterized the powders. The results show that it is possible to obtain the manganites with rhombohedral perovskite structure $R3c$ directly by mechano-synthesis, using a weight ratio of balls to powder of 10:1. After 270 min. of milling time, the synthesis is completed; the time is independent of the sodium-doping level. However, increase of the Na^+ content leads to a distortion of the crystal structure which modified the magnetic properties. The specific magnetization increases when the manganite is doped, showing a maximum for $x=0.10$, which is associated with the heterovalent substitution of Na^+ by Nd^{3+} that causes vacancies and structural distortions due to differences in radii and charge.

Keywords: Mechano-synthesis, Manganites, X-ray diffraction, Magnetic properties, Characterization.

1. INTRODUCCIÓN

Las manganitas son óxidos de manganeso pseudo-cúbicos, su estructura cristalina es del tipo perovskita con fórmula general $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$, donde A es un elemento de tierra rara como La, Nd, Tb y B es un ión divalente o monovalente como Ca, Ba, K, Ag o Sr. Los estudios sobre manganitas se iniciaron en los años 50's por Jonker, Vansaten y Zener, ésta fue la primera vez que se correlacionaron los cambios en la conductividad eléctrica y el cambio en el orden magnético del material [1]. Las manganitas se han estudiado por muchos años y su interés se ha revivido a raíz del descubrimiento de que en algunos miembros de esta familia presentan una gran disminución de la resistividad cuando se les aplica un campo magnético; a este fenómeno se le conoce como magneto-resistencia colosal [2].

Las manganitas con estructura perovskita pueden cristalizar en diferentes grupos espaciales, el cual depende principalmente de los iones que se incorporen en la estructura, especialmente cuando éstas son dopadas ya sea en sitios A y B, de tal modo que pueden encontrarse manganitas ($\text{A}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$) del tipo cúbica, ortorrómbicas, romboédricas y hexagonales. El tipo de geometría que adquirirá la manganita está definido por el factor de Goldsmith o factor de tolerancia, el cual se calcula a través de la siguiente expresión (1):

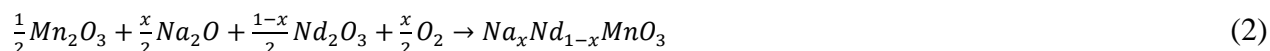
$$\tau = \frac{r_R + r_O}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)} \quad (1)$$

Donde r_R : radio iónico de la tierra rara, R^{3+} , r_{Mn} : radio iónico del Mn^{3+} , r_O : radio iónico del O^{2-} . De tal modo que si $\tau = 1$ cristaliza una perovskita cúbica, si $\tau < 0.96$ se formará una celda ortorrómbica y si $0.96 < \tau < 1$ se formará una red distorsionada romboédrica [3]. Este aspecto en particular es uno de los principales objetivos de este trabajo de investigación, ya que esta compleja estructura cristalina favorece y determina el comportamiento morfológico, microestructural, ferroeléctrico y magnético de la familia de materiales del tipo multiferroicos [4]. La composición $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ cristaliza en una celda ortorrómbica, por lo que sus propiedades magnéticas y eléctricas están en función del ángulo de enlace Mn-O-Mn y de la misma manera también está en función del radio iónico de la tierra rara, siendo que para un rango de dopaje, $0.2 < x < 0.5$ estos materiales presentan una transición de fase, de una fase paramagnética a una ferromagnética, originado por el comportamiento metálico mediante el mecanismo del doble intercambio entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} [5].

Los métodos que se emplean para la síntesis de este tipo de materiales son diversos, tales como: descomposición térmica, coprecipitación, vía hidrotermal, sol-gel y mecano-síntesis, siendo ésta última la técnica de síntesis utilizada en este trabajo para la obtención de $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$, por ser un método versátil, económico y el cual permite la obtención de polvos nanométricos por reacción en estado sólido. Las condiciones experimentales estudiadas fueron tiempos de molienda de 1 a 12 horas y posterior tratamiento a temperaturas hasta 950°C [6]. Es por lo anterior, que el objetivo de este trabajo es sintetizar polvo de NdMnO_3 mediante mecano-síntesis, evaluando el efecto del tiempo de molienda sobre la estructura cristalina y propiedades magnéticas. Paralelamente a la síntesis, en el presente trabajo se analizó el efecto del nivel de dopaje sobre las propiedades magnéticas de la manganita $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$, con rangos de x que van desde 0.05- 0.3 a un tiempo de molienda de 270 minutos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon muestras de $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ por el método de mecano-síntesis a partir de polvos de óxidos de neodimio (Nd_2O_3), manganeso (Mn_2O_3) y calcio (Ca_2O). Los óxidos se mezclaron en las cantidades estequiométricas de acuerdo a la reacción (2), variando el porcentaje de sodio desde $x=0.05$ a $x=0.3$ con incrementos de 0.05. Se empleó una relación en peso de bolas: polvo de 12:1 y atmósfera oxidante (aire) a temperatura ambiente.



La mezcla inicial de Nd_2O_3 y Mn_2O_3 se llevó a cabo en un molino SPEX 8000D de alta energía con dos viales de acero de 60cm^3 de volumen y balines de acero de 10 mm de diámetro durante tiempos de 30, 60, 90, 120, 180, 240, 270 y 300 minutos. Posteriormente se llevó a cabo la síntesis de los polvos con Ca_2O como precursor modificando los valores de x desde 0 hasta 0.3, manteniendo el tiempo de molienda de 270 minutos.

Una vez obtenidas las manganitas con distintos niveles de dopaje se sometieron a caracterización de la estructura cristalina y propiedades magnéticas mediante difracción de rayos X (DRX- Siemens D5000) y magnetometría de muestras vibrante (MMV-MicroSense EV7), respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de la mezcla de Nd_2O_3 y Mn_2O_3 sometida a diferentes tiempos de molienda, desde 30 minutos hasta 5 horas, adicionalmente se incluye el difractograma de la mezcla de polvos sin molienda (designada como mezcla). Tal como se puede apreciar y de acuerdo a los patrones de difracción, la mezcla de polvos precursores son picos finos, típicos de materiales cristalinos, y consiste en óxidos de neodimio y manganeso.

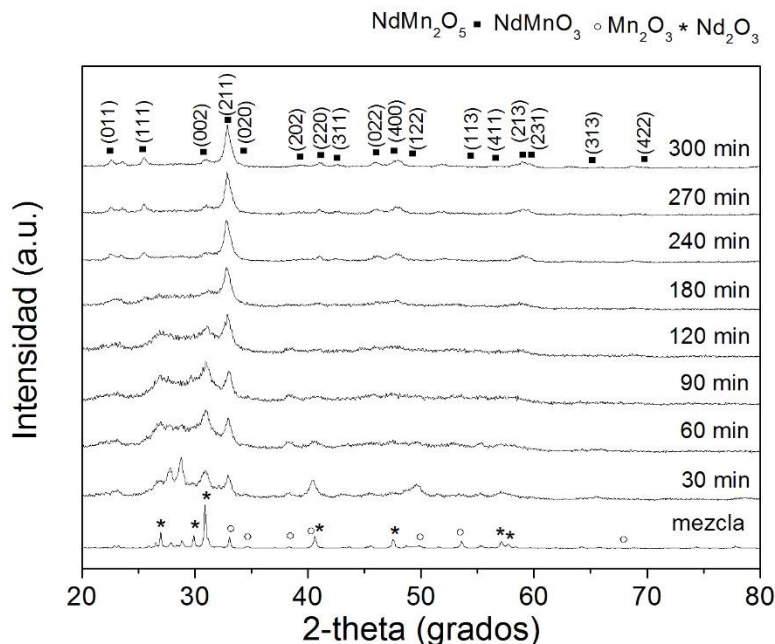


Figura 1. Difractograma de mezclas de óxidos precursores ($\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$) molidas durante diferentes tiempos, de 30 a 300 min. Se incluye la mezcla sin molienda.

Del análisis de los difractogramas mostrados en la Figura 1, se observa que los polvos de partida consisten en una mezcla de los óxidos precursores: Mn_2O_3 (ICSD 9007520, *Pcab*) y Nd_2O_3 (ICSD 2002849, *P63/mmc*). Paralelamente, se aprecia que al incrementar el tiempo de molienda, se produce un ensanchamiento de los picos y una disminución de su intensidad, lo cual informa sobre una transformación de fase (desapareciendo algunas de las que inicialmente se tenían) junto con una disminución del tamaño de cristal, como consecuencia del proceso de molienda de alta energía.

El proceso de formación se completa a partir de 240 min. de molienda de alta energía, debido a que ya no es posible distinguir la presencia de picos de difracción correspondiente a los polvos de partida, y adicionalmente, ya no hay cambios en el difractograma, independiente de que se lleve a mayor tiempo de molienda.

Las propiedades magnéticas obtenidas de las mismas muestras se pueden extraer de los ciclos de histéresis magnéticos presentados en la Figura 2, donde se puede observar el comportamiento magnético de mezclas de Nd_2O_3 junto con Mn_2O_3 molidas durante diferentes tiempos para sintetizar la manganita de neodimio (NdMnO_3).

Como se observa en la figura 2, el ciclo de histéresis de las mezclas de precursores, Nd_2O_3 y Mn_2O_3 , presenta la curva de histéresis típica de un material paramagnético, algo esperable dado que los óxidos de partida presentan este mismo orden paramagnético.

Al someter las mezclas a molienda e iniciarse el proceso de formación de la solución sólida, el comportamiento cambia a ferrimagnético débil, indicando la transformación de fase detectada previamente mediante DRX. Las curvas correspondientes a tiempos de moliendas diferentes presentan valores de magnetización de saturación (M_s) en el rango de 1 a 1.5 emu/g. Adicionalmente, es posible observar en la Figura 2, disminuciones y aumentos en la saturación de magnetización conforme se

incrementa el tiempo de molienda, un factor que explica la disminución en la magnetización de saturación, es debida a los defectos de la red cristalina en la estructura de la manganita NdMnO_3 , la cual podrá presentar leves desplazamientos de alineamiento catiónico, que podrán afectar la estructura del ordenamiento de spin.

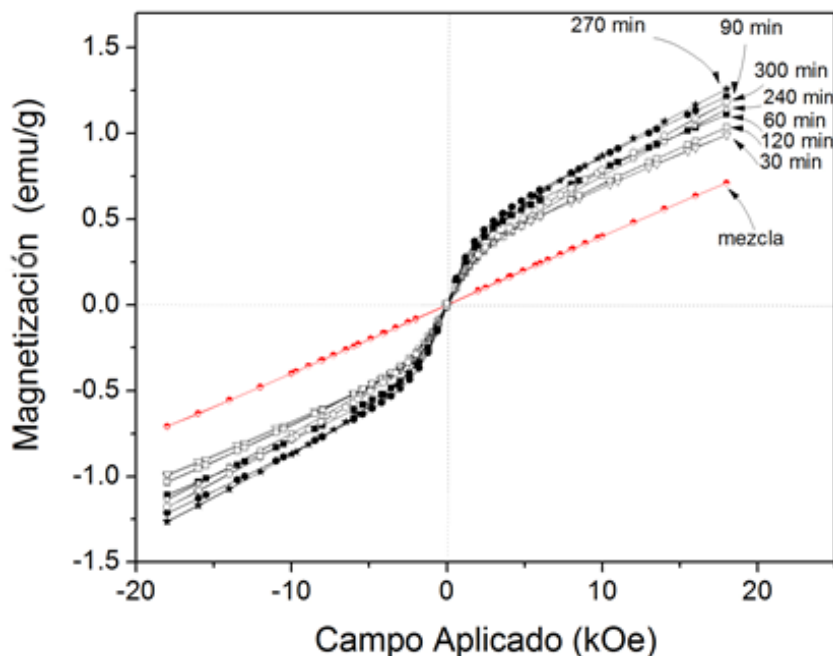


Figura 2. Ciclo de histéresis magnético de las mezclas de precursores Nd_2O_3 y Mn_2O_3 molidos durante diferentes tiempos para obtener NdMnO_3 .

En la Figura 3 se presentan los difractogramas correspondientes a las mezclas de óxidos de partida, en los cuales se ha incorporado Na^+ para dopar la manganita. Las mezclas estequiométricas se molieron durante 270 min. en atmósfera de aire. En los difractogramas se puede observar que todos mantienen la estructura ortorrómbica, independiente del nivel de dopaje. Paralelamente, se aprecia que al aumentar el nivel de dopaje, se produce un desplazamiento de sus picos de difracción hacia mayores ángulos, lo cual se detecta claramente en su pico principal a 33° de 2-theta. Lo anterior confirma la introducción de los iones de Na^+ en la estructura de la manganita debido a la diferencia de radios iónicos de los iones Nd^{3+} y Na^+ , al aumentar la sustitución entre ellos se originan cambios más fuertes en las distancias interatómicas de la estructura, ya que el dopaje induce distorsiones que modifican las propiedades magnéticas. Adicionalmente, fue verificada la sustitución mediante el patrón de difracción correspondiente a la manganita dopada, confirmando la introducción de átomos de Na^+ en la estructura de la manganita (PDF #7221313, *Pbnm*).

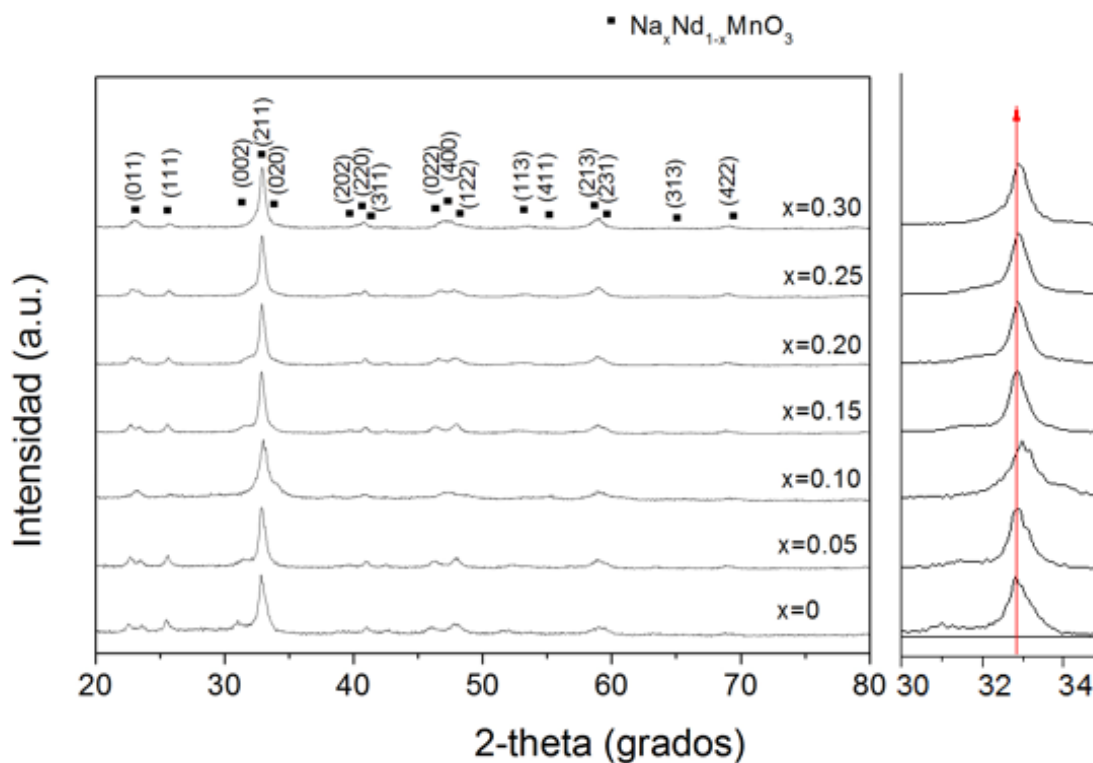


Figura 3. Difractogramas de mezcla de óxidos ($\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$) molidas durante tiempos de 270 minutos. Se incluye la mezcla sin dopaje con molienda de 270 minutos.

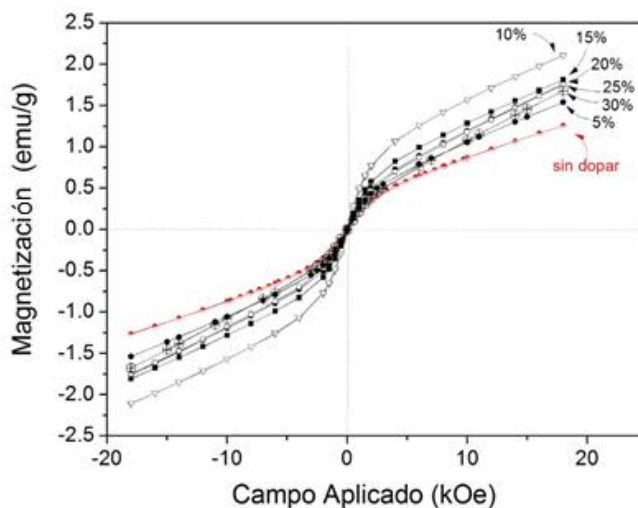


Figura 4. Ciclo de histéresis magnético de las mezclas de precursores Nd_2O_3 , Mn_2O_3 y Na_2O , molidos durante 270 min., modificando el % de Na_2O , para obtener $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x = 0.05$).

Es importante conocer el límite de solubilidad adecuado de los cationes Na^+ dentro de la estructura estudiada, pues esto determina la cantidad de Na^+ permitida dentro de la estructura, la existencia de un rango de esta cantidad es de gran importancia pues de lo contrario se debilita el transporte de carga y el

ordenamiento de los orbitales, disminuyendo las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales. Finalmente, en la Figura 4 se muestran los ciclos de histéresis magnético de las mezclas con tiempo de molienda de 270 minutos para obtener $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x=0.05$). Se observa que las curvas correspondientes a niveles de dopaje diferentes presentan valores de magnetización de saturación (M_s) en el rango de 1 a 2.5 emu/g, obteniendo un valor más elevado de magnetización con un porcentaje de dopaje del 10% molar, indicando que al aumentar el nivel de dopaje las propiedades magnéticas tienden a disminuir, pero la presencia de iones de Na^+ , en cualquier nivel, incrementa la magnetización específica.

4. CONCLUSIONES

Se prepararon exitosamente manganitas del tipo $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x=0.05$) mediante molienda de alta energía a partir de mezclas de óxidos, sin necesidad de tratamiento térmico posterior. Todas las manganitas presentaron estructura cristalina ortorrómbica, independiente del nivel de dopaje con Na^+ . Las manganitas sintetizadas mostraron un comportamiento ferromagnético débil, donde la presencia de sodio en la estructura cristalina mejoró ligeramente la magnetización específica. En las manganitas investigadas en este trabajo se obtuvo la formación de la fase $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ que presenta como comportamiento magnético dominante al fenómeno ferromagnético en lugar del fenómeno antiferromagnético normalmente reportado en la literatura y observado cuando se dopa con un ion divalente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N.A. Hernández, T.A. Hernández, I.A. Dzul. Revista Mexicana de Física: Ferromagnetismo en manganitas sustituidas con plata de estructura perovskita., 2011, vol. 57, pp. 214-211.
- [2] R. Jiménez, A. Mariño, H. Sánchez: Rev. Acad. Colomb. Cienc: Magneto-resistencia colosal en manganitas de tipo $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ con $\text{D}=\text{Ba}, \text{Ca}$, 2002, vol. 26, pp. 211-207.
- [3] Y. Romaguera: (2012). Propiedades estructurales, dinámicas y magnéticas de láminas delgadas de manganitas producidas por el método de sol-gel (Tesis doctoral). Facultad de Ciencias Universidad de Porto, Portugal.
- [4] C. J. Curiale: (2008). Nanohilos y nanotubos magnéticos (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Cuyo, Laboratorio de resonancias magnéticas, Argentina.
- [5] B. P. Flores: (2014). Síntesis y caracterización de BiFeO_3 dopado con Pr, Tb y Er mediante depósito químico (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional, México.
- [6] A.A. Cristóbal and P. Mota: (2010). Síntesis mecanoquímica y caracterización de BiMnO_3 nanocristalino. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales: Mar del Plata, Argentina.