


Efecto del molibdeno sobre las propiedades eléctricas de la LaMnO₃ Effect of Molybdenum on electric properties of LaMnO₃

J.C. Aguirre-Espinosa ^{a,*}, A.M. Bolarín-Miró ^a, F. Sánchez-De Jesús ^a, F. Pedro-García ^b, C.A. Cortés-Escobedo ^c

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Centro de Investigaciones en Óptica, 37150, León, Guanajuato, México.

^c Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politécnico Nacional, 02250, Ciudad de México, México

Resumen

En este trabajo se realizó el estudio del efecto del dopaje con molibdeno (Mo) en la manganita de lantano, LaMnO₃, con la finalidad de proponer posibles aplicaciones acorde a sus propiedades eléctricas, en un rango de composiciones desde 0.0 hasta 0.20 mol de Mo⁶⁺ con $\Delta x=0.05$. Las manganitas se obtuvieron a partir de óxidos metálicos de alta pureza mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a 1100 °C. Los resultados obtenidos mediante DRX muestran la transformación de la fase romboédrica a cúbica de la LaMnO₃ al dopar con 0.05 mol de Mo. Adicionalmente, se identificó la formación de La₂Mo₂O₉ como fase secundaria. Por otro lado, se evaluó el efecto del dopaje sobre la conductividad eléctrica, la cual, disminuye con el aumento en la concentración del dopante. Así mismo, al incrementar la temperatura en un rango de 25 °C hasta 500 °C, independientemente del nivel de dopaje, la conductividad eléctrica aumenta, haciendo a estos materiales candidatos para termistores y cátodos celdas de óxido sólido.

Palabras Clave: LMO, Molibdeno, Conductividad eléctrica.

Abstract

In this work, the effect of molybdenum (Mo) doping in lanthanum manganite, LaMnO₃, was studied with the purpose of proposing possible applications according to its electrical properties, in a range of compositions from 0.0 to 0.20 mol of Mo⁺⁶ with $\Delta x=0.05$. The manganites were obtained from high purity metal oxides by high energy milling assisted with heat treatment at 1100 °C. The results obtained by XRD show the transformation of the rhombohedral to cubic phase of LaMnO₃ upon doping with 0.05 mol of Mo. Additionally, the formation of La₂Mo₂O₉ as a secondary phase was identified. On the other hand, the effect of doping on the electrical conductivity was evaluated, which decreases with increasing dopant concentration. Likewise, by increasing the temperature in a range from 25 °C to 500 °C, independent of the doping level, the electrical conductivity increases, making these materials candidates for thermistors and solid oxide cell cathodes.

Keywords: LMO, Molybdenum, electrical conductivity.

1. Introducción

Las manganitas son óxidos de manganeso con fórmula general AMnO₃ donde A puede ser un catión de tierra rara, un alcalino o un alcalinotérreo. Estos óxidos generalmente poseen una estructura tipo perovskita a la cual se le atribuyen sus interesantes y variadas propiedades por lo que pueden tener aplicaciones tales como transductores magnetorresistivos, sensores magnéticos, cátodos para celdas de combustible, dispositivos espintrónicos, fotocatalizadores y detectores infrarrojos entre otros (Afify et al., 2021).

La manganita de lantano (LaMnO₃, LMO) puede presentar diferentes estructuras cristalina, tales como: cúbica, ortorrómbica o romboédrica, a temperatura ambiente presenta antiferromagnetismo con una temperatura de Néel de aproximadamente 140K. Sus propiedades pueden variar desde presentar una elevada magnetorresistencia, superconductividad o ser magnetocalórico, dependiendo de su temperatura de trabajo y dopaje inducido (Qu et al., 2021).

Adicionalmente, esta manganita acepta sustituciones catiónicas en posiciones de La³⁺ y de Mn³⁺ o inclusive ambos simultáneamente que, con un adecuado control, es posible

*Autor para la correspondencia: ag133712@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: ag133712@uaeh.edu.mx (Julio Cesar Aguirre-Espinosa), abolarin@uaeh.edu.mx (Ana María Bolarín-Miró), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez-De Jesús), frnndopdro@hotmail.com (Fernando Pedro-García), claudia.alicia.cortes@gmail.com (Claudia Alicia Cortés Escobedo).

Historial del manuscrito: recibido el 05/10/2022, última versión-revisada recibida el 05/11/2022, aceptado el 07/11/2022, publicado el 12/12/2022. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v10iEspecial7.9933>



modular sus propiedades eléctricas y magnéticas (Bhat et al., 2021). La sustitución de algunos de los cationes de la manganita ocasiona distorsión en la red cristalina debido a una diferencia de radios iónicos entre el catión de la original y el dopante, promoviendo modificaciones en sus propiedades, principalmente las magnéticas (Georgalas et al., 2020). Al sustituir con un catión divalente en posiciones de La^{3+} , se genera una descompensación de cargas que ocasiona un estado de espín polarizado debido a que los iones Mn^{3+} se reducen a especies Mn^{4+} , este estado es la base del fenómeno que controla las propiedades de magneto-transporte, debido a esto, las manganitas se comportan como un semi metal (Koriba et al., 2021). Una consecuencia de la formación de Mn^{4+} , es que fomentan las interacciones de doble intercambio (la transferencia de carga eléctrica entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} a través de los aniones de oxígeno, resultando en la aparición de ferromagnetismo y conductividad metálica), lo que a su vez provoca una disminución en la resistividad de la manganita (Tovstolytkin et al., 2010).

El dopaje en sitios de manganeso propicia un desajuste iónico el cual, esta esencialmente localizado en la vecindad de los sitios Mn^{3+} de la red (Tank et al., 2014). Cuando se dopa LMO en sitios de Mn^{3+} por un elemento de transición interna conduce a una transición paramagnético aislante – ferromagnético metal (PMI-FMM), lo cual es interesante debido a que se modifica la temperatura de Curie (T_c) e incrementa el efecto de la magnetorresistencia (MR) de manera significativa (Zhang et al., 2000).

La MR es un fenómeno que cambia el comportamiento eléctrico de un material al inducirle un campo magnético aplicado, y especialmente, se atribuye a la constante competencia entre las tres interacciones magnéticas presentes en las manganitas: Intercambio simple, super intercambio y doble intercambio. Las primeras dos se caracterizan por ser antiferromagnéticas, y la última por ser ferromagnética. Cuando esta última predomina por la presencia de Mn^{4+} , la T_c cambia y la transición Metal-Aislante suele ocurrir a temperaturas similares teniendo una fuerte sensibilidad de la resistencia eléctrica a un campo magnético cerca de la T_c .

La manganita de lantano dopada es uno de los materiales que muestra MR colosal, lo que significa que, al aplicarle un campo magnético controlado, su resistencia eléctrica tendrá una variación considerable, haciendo que sea de gran interés para aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, la temperatura a la cual se produce este acoplamiento en estas manganitas, usualmente relacionada con la T_c , está muy alejada de la temperatura ambiente.

Preferentemente el efecto de MR debe producirse a temperaturas cercanas o por encima de 300 K, por lo que se debe trabajar en la modificación de esta temperatura de trabajo. La T_c en manganitas dopadas está determinada principalmente por la carga formal del manganeso, la cual se modifica incrementando el contenido de Mn^{4+} , cuando cambia de 15 a 40% del total de manganesos la T_c incrementa de 180 a 360 K. La valencia del Manganeso puede ser controlada por el contenido de oxígeno no estequiométrico o por sustitución

heterovalente de cationes en la subred. (Haghiri-Gosnet et al., 2003).

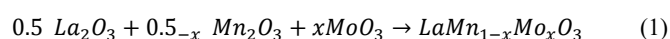
Dopantes que favorecen la formación de Mn^{4+} son aquellos que poseen una valencia superior a +4, con ello, se favorecen las interacciones de doble intercambio lo que conduce a que LMO posea un comportamiento metálico (Rao et al., 2021), Cationes como el Molibdeno el cual posee una valencia elevada (+6) ha demostrado inducir la formación tanto de Mn^{4+} como de Mn^{2+} , lo cual modifica el comportamiento eléctrico de LMO (Lu et al., 2006).

Otro factor a considerar que afecta las propiedades de LMO es el método de síntesis, existiendo una gran variedad entre las que destacan: Sol-gel, micro-emulsión, coprecipitación, hidrotermal, etc. (Sfirloaga et al., 2019), sin embargo, entre ellos destaca la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, debido a que es un método económico, versátil y sencillo.

Hay numerosos estudios enfocados en la descripción y modulación de la MR en manganitas de lantano dopadas, sin embargo, hay muy pocos estudios referentes al dopaje con Molibdeno, y ninguno referente a la síntesis mediante molienda mecánica de alta energía. Es por lo anterior que el objetivo de este trabajo es evaluar el efecto del Mo^{6+} sobre la estructura cristalina y propiedades eléctricas de la LMO, empleando como método de síntesis molienda de alta energía asistida por tratamiento térmico.

2. Desarrollo experimental

En la síntesis se emplearon como precursores óxidos de alta pureza los cuales fueron: La_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.99%), Mn_2O_3 (Sigma-Aldrich 99%) y MoO_3 (Sigma-Aldrich 99.5%), las composiciones sintetizadas fueron para concentraciones de molibdeno de $0 \leq x \leq 0.2$, $\Delta x = 0.05$. Para ello se mezclaron los precursores en proporciones estequiométricas con la finalidad de obtener el compuesto propuesto.



Una vez pesados los polvos de acuerdo a la ecuación 1, se depositaron en viales de acero endurecido y como medio de molienda una relación bolas-polvo 10:1, mezclados durante 5h en un molino de alta energía SPEX modelo 8000D. Seguido, los polvos mecánicamente activados fueron compactados uniaxialmente en una prensa Enerpac. Finalmente se sinterizaron a 1100 °C durante 4 h. La caracterización cristalográfica se realizó con un difractor de rayos X Inel Equinox 2000 con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$), y la caracterización eléctrica se realizó con un equipo G^WINSTEK GOM-802 acoplado a un horno tubular Barnstead Thermolyne 21100 en un rango de temperaturas de 25 °C a 500 °C.

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos X

La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos de polvos de $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ (LMMO) para $x=0$,

0.05, 0.10, 0.15 y 0.20 mol. El análisis de los difractogramas confirma la completa formación de las manganitas de lantano dopadas con Mo⁶⁺. La LMO sin dopar (x=0) presenta una estructura cristalina romboédrica con grupo espacial *R-3c* (167), mientras las muestras dopadas en posiciones de Mn³⁺ por Mo⁶⁺ se transforma a una estructura cristalina a cúbica con grupo espacial *Pm-3m* (211), esto se observa en el cambio de los planos de difracción que pasan de presentar un doblete a ser sencillos, lo cual se aprecia claramente en el pico de mayor intensidad ubicado a un 2θ de 32.7°. Adicionalmente se observa en los difractogramas de las muestras dopadas la formación de una fase secundaria identificada como La₂Mo₂O₉ la cual tiene estructura cristalina monoclinica grupo espacial *P1211* (4), esta fase secundaria se identifica para el resto de composiciones estudiadas (x=0.10, 0.15 y 0.20) la única diferencia entre ellas es el incremento de la intensidad en los picos (en valores entre 20° y 32°) correspondientes a la fase secundaria, consecuencia del aumento de la concentración de Mo⁶⁺, lo cual permite concluir que el Mo⁶⁺ (59 pm) al tener un radio catiónico mayor que el Mn³⁺ (53 pm) ocasiona una distorsión en el arreglo cristalino ocasionando una transformación de fase.

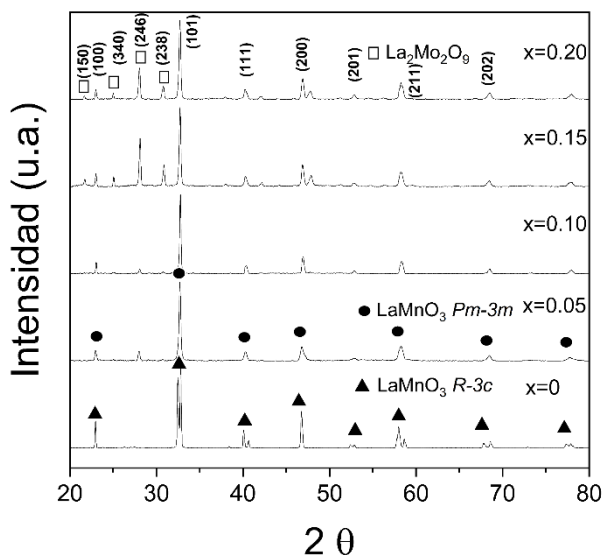


Figura 1: Difractograma de rayos X de LaMn_{1-x}Mo_xO₃ para 0 ≤ x ≤ 0.20

3.2. Pruebas eléctricas

En la figura 2 se presenta el efecto de la temperatura sobre la conductividad eléctrica la cual fue evaluada en el intervalo de 25 °C a 500 °C. Los resultados permiten observar que para todas las composiciones se produce un incremento en la conductividad eléctrica al aumentar la temperatura, lo cual se atribuye a que la energía térmica subministrada favorece la excitación de los electrones, los cuales pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, favoreciendo la formación de pares electrón-hueco y con ello un incremento en la conductividad eléctrica, este comportamiento es típico de semiconductores. La composición que reportó una mayor variación en sus valores fue x=0.20, pasando de una conductividad de 0.021 Scm⁻¹ a 25 °C hasta una de 1.97 Scm⁻¹ a 500 °C lo anterior representa un incremento del 9280 %. Así mismo para la LMO sin dopar se presentó el menor incremento

pasando de 0.13 S cm⁻¹ a 25 °C a 1.99 S cm⁻¹, esto representa un aumento del 1430%.

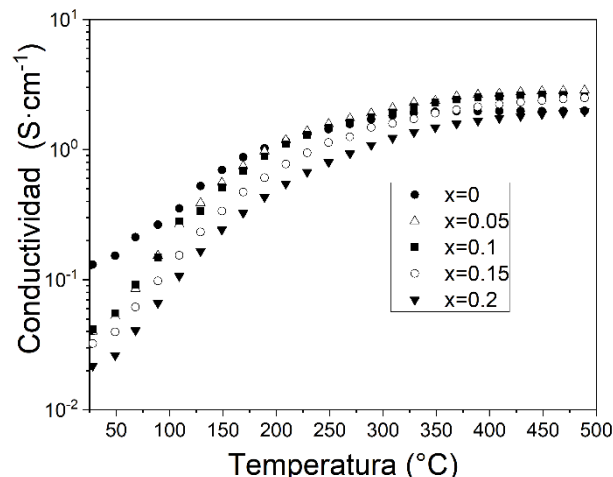


Figura 2: Efecto de la variación de temperatura en un rango de 25°C a 500°C sobre la conductividad de LaMn_{1-x}Mo_xO₃ para 0 ≤ x ≤ 0.20

Finalmente, en la figura 3 se observa la variación de la conductividad eléctrica respecto a la concentración a 4 temperaturas distintas (25 °C, 150 °C, 250 °C y 500 °C), inicialmente se observa que con el incremento de la concentración la conductividad decrece, esta tendencia se observa para las temperaturas evaluadas, la LMO sin dopar es la que reporta una mayor conductividad sin importar la temperatura ni la concentración de molibdeno, esto se atribuye a los cambios estructurales que sufre la manganita, aunque la estructura cúbica posee una mayor simetría la fase secundaria ocasiona que la conductividad disminuya. Por otro lado, cuanto más alta es la concentración de molibdeno la conductividad es menor, al igual que en LMO esta tendencia es la misma sin importar la temperatura. El cambio de conductividad a 25 °C es de 0.128 Scm⁻¹ para la concentración x=0 a 0.021 Scm⁻¹ para el caso de x=0.20, esto representa una disminución del 83.59%, la cual es menor cuando se incrementa la temperatura a 500 °C donde la disminución solo es del 34.5%.

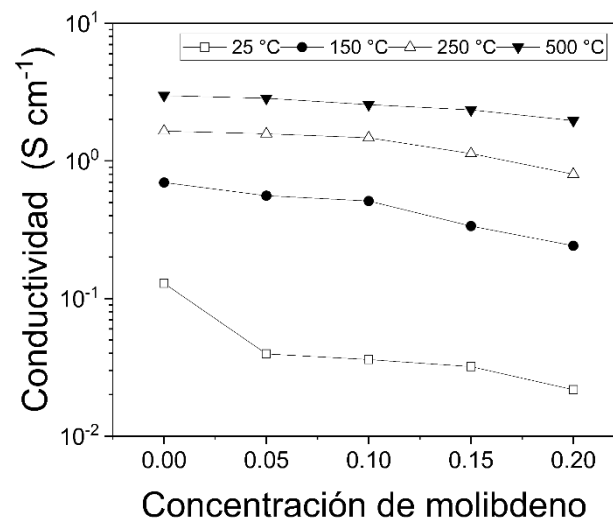


Figura 3: Variación de la conductividad respecto al contenido de molibdeno para concentraciones en el rango de 0 a 0.20, a distintas temperaturas (25 °C, 150 °C, 250 °C y 500 °C)

4. Conclusiones

Se sintetizaron manganitas de lantano dopadas en un rango de 0.0 a 0.20% mol de Mo^{6+} , empleando molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico. Los resultados muestran que el dopante ocasiona una distorsión estructural debido a su mayor radio iónico lo que produce una transformación de fase cristalina de romboédrica a cúbica, así mismo, se observa la presencia de una fase secundaria $\text{La}_2\text{Mn}_2\text{O}_9$. En cuanto a la evaluación de la conductividad eléctrica se puede concluir que incrementa con el aumento de temperatura y disminuye respecto al dopaje. Este comportamiento respecto a la temperatura es típico de semiconductores por lo que es viable proponer aplicaciones tales como termistores.

Agradecimientos

J. C. Aguirre-Espinosa agradece a Conacyt por la beca otorgada para la realización de sus estudios de Posgrado en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Referencias

- Afify, M. S., El Faham, M. M., Eldemerdash, U., El Roubay, W. M. A., & El-Dek, S. I. (2021). Room temperature ferromagnetism in Ag doped LaMnO_3 nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 158570
DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158570
- Bhat, F.H., Khan, G.A., Kataria, G., Kumar R., Sahdev, D., Malik, M. A., (2021). Study of canonical spin glass behaviour in Co doped LaMnO_3 , *AIP advances* 11, 025122.
DOI: 10.1063/9.0000142
- Georgalas, C., Samartzis, A., Biniskos, N., Syskakis, E. (2020). Effects of Cr-doping on the Jahn-Teller, the orthorhombic to rhombohedral, and the magnetic transitions in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ compounds. *Physica B: Condensed Matter*, 586, 412101.
DOI: 10.1016/j.physb.2020.412101
- Haghiri-Gosnet, A.-M., Renard, J.-P., (2003). CMR manganites: physics, thin films and devices., 36(8), 0–0.
DOI: 10.1088/0022-3727/36/8/201
- Koriba, I., Lagoun, B., Guibadj, A., Belhadj, S., Ameer, A., Cheriet, A., (2021), Structural, electronic, magnetic and mechanical properties of three LaMnO_3 phases: Theoretical investigations, *Computational Condensed Matter*.
DOI: 10.1016/j.cocom. 2021.e00592.
- Lu, W.J., Sun, P., Zhao, B.C., Zhu, X.B., Song, W.H., (2006), Induced ferromagnetism in Mo-substituted LaMnO_3 , *Physical review B* 73, 174425.
DOI: 10.1103/PhysRevB.73.174425
- Qu, X.-Y., Gou, X.-F., & Wang, T.-G. (2021). A highly accurate interatomic potential for LaMnO_3 perovskites with temperature-dependence of structure and thermal properties. *Computational Materials Science*, 193, 110406.
DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110406
- Rao, S.P., Babu, K.S., (2021), Structural change and insulator to metal transition of LaMnO_3 by molybdenum substitution, *Materials Chemistry and Physics* 272, 125021.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125021
- Sfirloaga, P., Malaescu, I., Nicolae, C., Vlazan, P., (2019). The effect of partial substitution of Pd in LaMnO_3 polycrystalline materials synthesized by sol-gel technique on the electrical performance. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 92, 537.545.
DOI: 10.1007/s10971-019-05102-3
- Tank, T. M., Bhargava, D., Sridharan, V., Samatham, S. S., Ganesan, V., Sanyal, S. P. (2014). Influence of Mn Site Substitution on Electrical Resistivity and Magnetoresistance Properties of Rare Earth Manganite. *Advanced Materials Research*, 1047, 123–129.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1047.123
- Tovstolytkin, A. I., Tsmots', V. M., Pan'kiv, L. I., Litovchenko, P. G., & Pan'kiv, I. S. (2010). Magnetic and magnetoresistive properties of sodium-substituted lanthanum manganites. *Low Temperature Physics*, 36, 220–225.
DOI: 10.1063/1.3331493
- Zhang, L.W., Feng, G., Liang, H., Cao, B.S., Meihong, Z., Zhao, Y.G., (2000). The magnetotransport properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ manganites, 219(2), 236–240.
DOI: 10.1016/s0304-8853(00)00465-0