

ANÁLISIS ESTRUCTURAL EN MANGANITAS DEL TIPO $R_{1-x}Sm_xMnO_3$ (R: Y, Yb, Ho)

M. E. Bolívar, D.A. Landinez Téllez, J. Roa-Rojas

Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá y CIF

(Recibido 23 de Oct. 2006; Aceptado 2 de Abr. 2007; Publicado 23 de Abr. 2007)

RESUMEN

Las manganitas de itrio y tierras raras $RMnO_3$ cristalizan en dos fases principales; hexagonales y ortorrómbicas. Para los iones Y, Yb y Ho de radio atómico pequeño, la cristalización típica es de tipo hexagonal y en el caso del Sm, que posee un radio atómico mayor, la cristalización es ortorrómbica. La preparación de las muestras de $R_{1-x}Sm_xMnO_3$ se realizó a través del método cerámico. La determinación de la estructura cristalina, los parámetros de red y ángulos de enlace mediante el Método Rietveld son reportados para estos óxidos de manganeso. Las perovskitas puras $RMnO_3$ cristalizaron en el grupo espacial $P6_3cm$, los parámetros de red a y c alcanzan los 6 Å y 11 Å respectivamente, mientras que la estructura de $SmMnO_3$ cristalizó en el grupo espacial $Pnma$. El refinamiento Rietveld reveló los efectos de la presencia del Sm en las estructuras hexagonales puras, cuyos resultados dejaron ver los cambios cristalográficos con tendencia ortorrómbica hacia mayores concentraciones de samario.

Palabras claves: Multiferroicos, Magnetismo, Rietveld.

ABSTRACT

Yttrium and rare earth manganites crystallize in two principal phases: hexagonal and orthorhombic. For ions with small atomic radii Y, Yb and Ho the typical crystallization is hexagonal and for Sm, which has a smaller atomic radii, the crystallization is in orthorhombic phase. The preparation of the compounds $R_{1-x}Sm_xMnO_3$ was performed by the standard solid state reaction technique. Determination of crystal structure, lattice parameters and bond angle reported for these manganates were developed in the Rietveld method's context. The pure perovskites $RMnO_3$ crystallized in the space group $P6_3cm$, the lattice parameters a and c achieve 6 Å and 11 Å, respectively, while $SmMnO_3$ structure crystallizes at the special group $Pnma$. Rietveld refinement revealed the effects of Sm into the pure hexagonal structures, evidencing crystallographic changes with orthorhombic trends for strong concentrations of Sm.

Key Words: Multiferroic, magnetism, Rietveld Method.

1. Introduccion

Los materiales pueden clasificarse en diversas categorías dependiendo de sus orígenes, usos o morfologías [1,2]. Sin embargo, el número de propiedades, aplicaciones y combinaciones de ellas hacen aún más limitadas estas clasificaciones. Un grupo interesante y versátil dentro de esta inmensidad de materiales es el grupo de las Perovskitas; en particular una novedosa gama de materiales derivados de las perovskitas conocidos como manganitas, cuya distribución atómica, morfología cerámica y alta variedad de aplicaciones magnéticas elevan su nivel de atracción. Nuestro principal interés de estudio, parte de la familia de estos materiales en una mezcla de comportamientos físicos complementarios y excluyentes como lo son el ordenamiento magnético y las propiedades eléctricas [3]. Las manganitas de tierras raras e itrio cristali-

zan principalmente en dos fases estructurales [4]: la fase hexagonal para iones de tierras raras del tipo Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y que se caracterizan por su radio atómico pequeño, la fase ortorrómbica cuyos iones poseen un radio atómico grande entre los cuales se cuentan iones de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, G, Tb. Mientras ambos arreglos presentan ordenamientos netamente magnéticos, sólo en la fase hexagonal se presentan ordenamientos ferroeléctricos. Gracias a esta característica las manganitas hexagonales de itrio y tierras raras pertenecen a una clase de nuevos materiales conocidos como Ferroicos asociados desde su descubrimiento con el fenómeno conocido como efecto magnetoelectrico [5]. Análisis de difracción de rayos X señalan que el grupo espacial para las manganitas de estructura hexagonal es P63cm: cristalograficamente cada ion de manganeso esta rodeado por tres oxígenos que reposan en el plano interno y dos oxígenos en los ápices, de manera que el campo está sujeto a un campo cristalino trigonal.

2. Experimental

Las muestras policristalinas de $Y_{1-x}Sm_xMnO_3$, $Yb_{1-x}Sm_xMnO_3$, y $Ho_{1-x}Sm_xMnO_3$ con $x=0.75$ y 0.25 , fueron preparadas por el método convencional de reacción de estado sólido. Para las respectivas reacciones se usaron óxidos precursores: Y_2O_3 (99.99%), Yb_2O_3 (99.9%), Ho_2O_3 (99.9%), Sm_2O_3 (99.9%) y MnO_2 (98%), que fueron pesados en sus correspondientes relaciones molares, mezclados y empastillados. Los óxidos fueron sometidos a diferentes procesos térmicos de acuerdo a sus composiciones atómicas, alcanzando temperaturas promedio de calcinación de $1250\text{ }^\circ\text{C}$, por cerca de 13 horas en atmósfera ambiente, con secuencias de maceración intermedia y repetición doble del proceso térmico, para todos los materiales. La estructura cristalina de las muestras fue examinada a través de la técnica de difracción de rayos X, usando un difractómetro Marca Philips de radiación CuK_α . Los datos de difracción se analizaron usando el software GSAS basado en el Método de Rietveld [6], con el cual se determinaron los parámetros de red y el grupo espacial de cada una de las muestras puras, así como sus ángulos de enlace.

3. Resultados y discusión

Los resultados de difracción de rayos X, particularmente hechos sobre las muestras de $Y_{1-x}Sm_xMnO_3$ e $Yb_{1-x}Sm_xMnO_3$ muestran que cuando se substituye gradualmente el ion Y o Yb por el ion de Sm produce un cambio gradual en las estructuras originales de las muestras puras. Los patrones de difracción para las muestras de $YMnO_3$, $YbMnO_3$ y $HoMnO_3$ exhiben la estructura hexagonal característica. Los refinamientos de estas fases hexagonales muestran cristalograficamente la obtención del grupo P63cm (185), junto con los parámetros de red que entran en concordancia con los parámetros característicos para manganitas hexagonales [7], ver tabla 1.

En las figuras 1 y 2 se observan los cambios de las fases cristalinas, el paso de la fase hexagonal a la fase ortorrómbica es notorio. En la concentración $x=0.25$ de samario para los manganatos es posible observar el dominio de la estructura hexagonal, mientras para la concentración de $x=0.75$ es evidente la tendencia hacia la fase ortorrómbica. Es evidente la pérdida de picos altamente característicos del grupo 185 para la concentración de $x=0.75$. En el caso del holmio para la el cual el cambio de fase se produce con la primera sustitución de samario aparece una mezcla entre estructuras y una perdida considerable de los picos característicos del grupo.

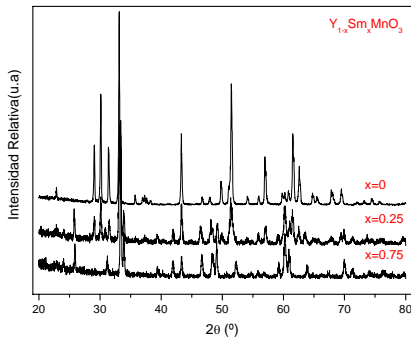


Fig.1 Patrones de difracción de rayos X para las muestras de $Y_{1-x}Sm_xMnO_3$ con $x=0, 0.25, 0.75$.

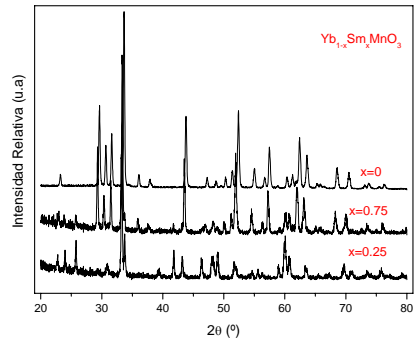


Fig.2 Patrones de difracción de rayos X para las muestras de $Yb_{1-x}Sm_xMnO_3$ con $x=0, 0.25, 0.75$.

Los refinamientos en general para las estructuras puras se caracterizan por la exposición de bajos índices de Bragg y χ^2 , los cuales muestran la pureza en las fases obtenidas, aunque para el Holmio la pérdida de la fase hexagonal se hace más fuerte sin importar la poca sustitución de samario en su estructura, podemos afirmar que la estabilidad, frente a los otros dos manganatos es más débil por lo tanto la intromisión de samario en algunos lugares del holmio genera de inmediato disolución de la estructura inicial; consideramos así que son mas fuertes los enlaces del samario respecto a los del holmio.

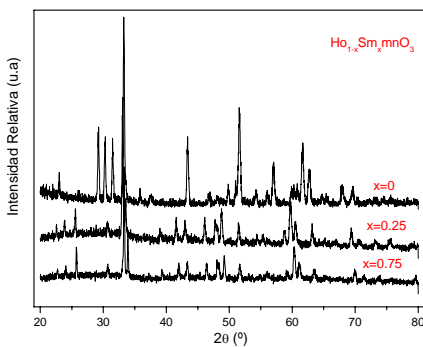


Fig.3 Patrones de difracción de rayos X para las muestras de $Ho_{1-x}Sm_xMnO_3$ con $x=0, 0.25, 0.75$.

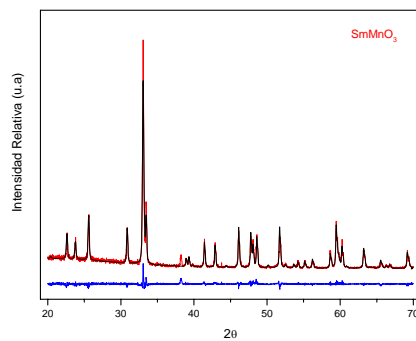


Fig.4 Patrones de difracción de rayos X para la muestra de $SmMnO_3$.

Tabla No.1 Grupos espaciales, parámetros de red e índices para los diferentes compuestos.

<i>Manganita</i>	<i>Grupo Espacial</i>	<i>Parámetros</i>	<i>Índices</i>
YMnO ₃	<i>P63cm</i>	$a=b=6.14860(14)$ $c=11.39285(34)$	$R_{\text{bragg}} = 0.0742$ $\chi^2 = 2.140$
YbMnO ₃	<i>P63cm</i>	$a=b=6.06503(10)$ $c=11.36808(26)$	$R_{\text{bragg}} = 0.0987$ $\chi^2 = 1.811$
HoMnO ₃	<i>P63cm</i>	$a=b=6.15529(46)$ $c=11.43293(60)$	$R_{\text{bragg}} = 0.1662$ $\chi^2 = 1.415$
SmMnO ₃	<i>Pnma</i>	$a=5.80234(31)$ $b=7.49690(41)$ $c=5.36332(31)$	$R_{\text{bragg}} = 0.0943$ $\chi^2 = 1.788$

4. Conclusiones

Los compuestos $R_{1-x}Sm_xMnO_3$ exhibe un límite de solubilidad por debajo y en el valor $x=0.25$, encima de este valor consideramos mezclas entre las dos fases: hexagonal característica de los manganatos de itrio y tierras raras, y ortorrómbica característica de la manganita de samario, sin embargo con el aumento del samario hace que las estructuras sean estables en el grupo *Pnma* para cuando la concentración es $x=0.75$. Para el caso de manganato de holmio la situación es más inestable debido a que se considera que el radio atómico de holmio genera el límite entre las dos manifestaciones estructurales, de manera que su estructura se hace altamente susceptible a transformaciones ortorrómbicas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo tuvo apoyos parciales de Colciencias, a través del proyecto 1101-06-17622, contrato No. 280-2005, y del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, contrato No. 043-2005.

REFERENCIAS

- [1] N. Fijimura, et. Al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1011 (1996). O. Auciello, J. F. Scott, *Phys. Today*. 51, 22 (1998). I.J. Bush-Vishniac, *Phys. Today*. **51**, 28 (1998)
- [2] Z. G. Ban, S. P. Alpay, *Phys. Rev. B.* **67**, 184104 (2003).
- [3] D. I. Khomskii. *J. Mag. Mag Mat.* **306**, 1 (2006).
- [4] H. L Yakel, W. Koehler, et. al, *Acta Cryst.* **16**, 957 (1963).
- [5] M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl Phys.* **38**, R123 (2005).
- [6] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* **20**, 508(1966a). H. M. Rietveld, *Acta. Cryst.* **21**, A228 (1966b).
- [7] B. B. Van Aken, A. Meetsma, and T. T. M. Palstra, *Acta Cryst.* **C57**, 230 (2001).