

MAGNETORRESISTENCIA COLOSAL EN MANGANITAS DEL TIPO $La_{1-x}D_xMnO_3$ CON $D= Ba, Ca$

por

R. Jiménez¹, A. Mariño^{2,3} & H. Sánchez²

Resumen

R Jiménez, A. Mariño & H. Sánchez: Magnetorresistencia colosal en manganitas del tipo $La_{1-x}D_xMnO_3$ con $D= Ba, Ca$, Rev. Acad. Colomb. Cienc. **26**(99): 207-212, 2002. ISSN 0370-3908.

Se prepararon manganitas perovskitas del tipo $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ y $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ por reacción de estado sólido. Estas muestras se caracterizaron eléctrica, magnética y estructuralmente y se estudió el efecto que diferentes rutinas de preparación tienen sobre estas propiedades. Los espectros de difracción de rayos X muestran una estructura cristalina cúbica con parámetros de red entre 3.83 y 3.90 Å. Las medidas de resistividad en función de la temperatura presentaron para todas las muestras, un comportamiento metálico por debajo de una temperatura de transición (T_p), la cual varió entre 175 y 250 K, dependiendo de la muestra, mientras que por encima de T_p presentan un comportamiento aislante. Al aplicarse un campo magnético se observó una disminución apreciable de la resistividad y un aumento de la temperatura T_p . El comportamiento aislante en $T > T_p$ se ajusta razonablemente bien a un modelo tipo hopping no adiabático de pequeños polarones.

Palabras clave: manganitas, magnetorresistencia colosal.

Abstract

We prepared doped perovskites manganites of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ and $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ by the solid state reaction method. The samples were characterized electrically, magnetically, and structurally and the effect of different preparation routines was studied. The X-ray diffraction patterns showed a cubic unit cell with parameter a varying between 3.83 and 3.90 Å. The resistivity measurements as a function of temperature showed a markedly decrease when a magnetic field was switched on. All the samples displayed a transition from metallic to semiconductor behavior at temperatures T_p between 175 and 250 K; this temperature however becomes higher by increasing the magnetic field. The typical semiconductor behavior at $T > T_c$ can be reasonably well fitted to a nonadiabatic small polaron hopping model.

Key words: manganites, colossal magnetoresistance.

¹ Departamento de Física, Universidad de Córdoba, Montería

² Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá

³ almarino@ciencias.unal.edu.co

1. Introducción

Las manganitas son perovskitas con estructura química $Re_{1-x}D_xMnO_3$, donde Re es un elemento de tierra rara como La o Nd y D es un ión divalente como Ca , Ba o Sr . Los iones están dispuestos en una celda cristalina cúbica con el elemento Re o D en el centro del cubo, el Mn en los vértices y el O en los puntos medios de las aristas (figura 1).

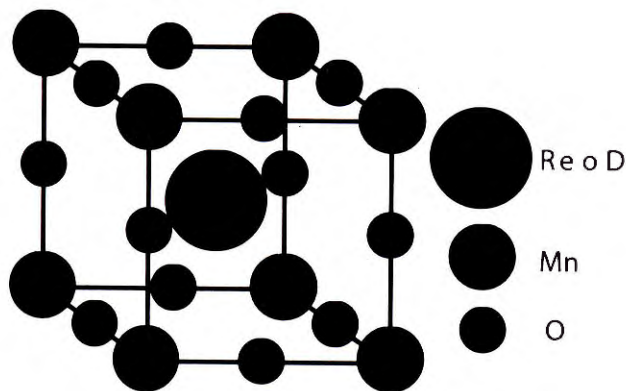


Figura 1: Estructura cristalina de las manganitas. En el centro del cubo se ubica el ion Re o el ion D; en los vértices los iones Mn y en los puntos medios de las aristas se encuentran los iones O.

Las manganitas se han estudiado por muchos años [1,2] y su interés se ha revivido a raíz del descubrimiento de que en algunos miembros de esta familia, $0.2 < x < 0.5$, se presenta una gran disminución de la resistividad cuando se les aplica un campo magnético [3,4]. Este fenómeno es conocido con el nombre de magnetorresistencia colosal, en donde la magnetorresistencia se define mediante la relación

$$MR = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(0)}, \quad (1)$$

siendo $\rho(H)$ la resistividad con campo magnético aplicado y $\rho(0)$ la resistividad sin campo magnético.

Para el rango de dopado, $0.2 < x < 0.5$ estos materiales presentan una transición de fase, de una fase paramagnética a una fase ferromagnética, acompañada del paso de un comportamiento aislante a un comportamiento metálico [5]. Como el compuesto puro $LaMnO_3$ es un aislante antiferromagnético con interacción de superintercambio entre iones Mn^{3+} por la interacción de las capas d del manganeso con el oxígeno, se ha sugerido que la presencia de iones Mn^{3+} y Mn^{4+} en el compuesto

$La_{1-x}D_xMnO_3$ es lo que origina el ferromagnetismo y el comportamiento metálico mediante el mecanismo del doble intercambio [6-8] el cual involucra la transferencia de electrones entre iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . Por otro parte, en la fase paramagnética un fuerte acoplamiento electrón-fonón localiza los electrones de conducción, llevando a la formación de polarones y la conducción se presentaría por hopping de polarones [9].

Por otra parte, las potenciales aplicaciones tecnológicas, principalmente en memorias magnéticas y sensores, al igual que el interés por el entendimiento de fenómenos físicos relacionados con la magnetorresistencia colosal, hacen de estos materiales el objeto hoy en día de intensas investigaciones.

En este trabajo se presentan los resultados de la preparación y caracterización estructural y eléctrica de las manganitas $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ y $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$, y el efecto que diferentes rutinas de preparación tienen sobre estas propiedades.

2. Parte experimental

Se prepararon muestras de $La_{1-x}D_xMnO_3$ con $D = Ba, Ca$ y $x = 0.33$ por el método de reacción de estado sólido a partir de óxidos de alta pureza, La_2O_3 , CaO , BaO y MnO_2 . Los óxidos se mezclaron en cantidades estequiométricas, se molieron finamente, se les hizo un tratamiento térmico a temperaturas de $800^\circ C$, $900^\circ C$ y $950^\circ C$ durante 16 horas en aire y se compactaron. Este tratamiento se repitió 3 veces. Los espectros de difracción de rayos X se tomaron con un difractómetro Philips PW 1820 usando como radiación incidente la línea $K_{\alpha 1}$ del Cu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) operando con un voltaje del tubo de 40 kV y una corriente de 25 mA , para ángulos entre $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ en pasos de 0.02 grados/s. Los parámetros de red se obtuvieron a partir de los espectros medidos y con la ayuda del programa PCW versión 2.3. La resistencia eléctrica en función de la temperatura se midió con campo y sin campo magnético aplicado entre 0 y 0.5 T utilizando el método de las cuatro puntas. Las muestras con forma de paralelepípedo se montaron en una base de Cu muy cerca de un termómetro de platino ($Pt100$) que se encuentra conectado a un control de temperatura (Lake Shore 330) el cual muestra en todo momento el valor de la temperatura en Kelvin y brinda la posibilidad de mantenerla constante el tiempo suficiente para hacer las medidas. En la muestra se colocaron 4 contactos con pintura de plata: por los dos externos del circuito se hizo circular una corriente eléctrica constante 0.2 mA usando una fuente Keithley

294 y en los puntos internos se midió la diferencia de potencial con un voltímetro Keithley. La resistividad se calculó con la relación

$$\rho = R(\Omega) \frac{a(\text{cm})d(\text{cm})}{L(\text{cm})} \quad (2)$$

donde a es el ancho, d el espesor y L la separación entre los contactos centrales. Los campos magnéticos generados con un electroimán se aplicaron perpendicularmente a la dirección de la corriente. Con los valores de la resistividad y utilizando la ecuación (1) se determinó la magnetorresistencia.

3.2 Resultados y discusión

Cada una de las muestras presenta una estructura cristalina correspondiente a una celda cúbica. Los parámetros de red $a(\text{Å})$ correspondientes a cada una de las muestras se presentan en la tabla 1.

Se observa la disminución del parámetro de red al aumentar la temperatura de preparación lo cual puede ser atribuido a un aumento en el contenido de oxígeno [5]. En efecto, mayor cantidad de oxígeno implicaría menor cantidad de iones Mn^{3+} los cuales tienen radio mayor que los iones Mn^{4+} produciéndose entonces una disminución en el parámetro de red.

En las figuras 2 y 3 se presentan las medidas de resistividad en función de la temperatura y la magnetorresistencia (MR) para $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ (fig. 2) y $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ (fig. 3) con diferentes tratamientos térmicos.

Se observa que al aumentar la temperatura, empezando en $77K$ la resistividad se incrementa hasta un valor máximo en una temperatura T_p a partir del cual comienza a disminuir. Generalmente, en estos sistemas la temperatura del máximo de la resistividad es muy cercana a la temperatura de transición de una fase ferromagnética a una fase paramagnética (temperatura de Curie), acompañada del paso de un comportamiento metálico a un comportamiento aislante [1,8,10].

El comportamiento metálico de ρ vs T por debajo de T_p y el ferromagnetismo es atribuido a la interacción de doble intercambio el cual involucra el intercambio de electrones entre pares de iones vecinos de Mn^{3+} y Mn^{4+} a través del ion O^{2-} [6]. El comportamiento por encima de T_p lo atribuyen algunos autores a la existencia de un fuerte acoplamiento electrón-red que localiza los portadores dando lugar a la formación de polarones y la conducción se presentaría por hopping de polarones [7].

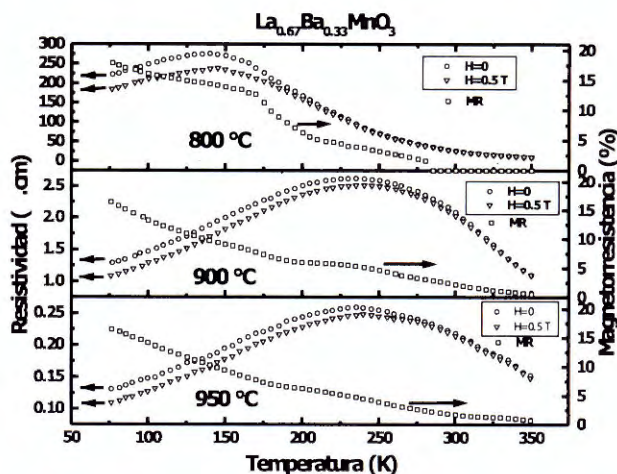


Figura 2: Resistividad en función de la temperatura para $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ con y sin campo magnético aplicado de $0.5T$ y la correspondiente magnetorresistencia (MR) para diferentes tratamientos térmicos: 800°C (panel superior), 900°C (panel central) y 950°C (panel inferior). Cada tratamiento térmico fue realizado durante 16 horas en aire.

Tanto para las muestras dopadas con Ca como para las muestras dopadas con Ba , la resistividad disminuye y la temperatura de transición metal-aislante experimenta un aumento significativo al cambiar el tratamiento térmico de 800°C a 900°C y no cambia apreciablemente para incrementos posteriores hasta 950°C (ver figuras 2 y 3). Las diferencias en la resistividad podrían estar relacionadas tanto con diferencias en el contenido de oxígeno [5] como con diferencias en el tamaño de grano [11]. Las muestras preparadas a 900°C y 950°C estarían más oxigenadas puesto que si hay más oxígeno existen más parejas de Mn^{3+} y Mn^{4+} , aumentando así la probabilidad del doble intercambio y en consecuencia disminuyendo la resistividad. Por otra parte, un incremento en el tamaño de grano disminuiría las fronteras de grano reduciendo la dispersión de electrones. Estos hechos se correlacionan muy bien con las variaciones observadas de los parámetros de red y con el aumento del tamaño de grano con la temperatura de preparación.

Por otro lado, cuando se aplica un campo magnético la resistividad disminuye y el máximo se corre hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la intensidad del campo magnético. La aplicación de un campo magnético incrementa la probabilidad del doble intercambio puesto que induce la alineación con el campo de

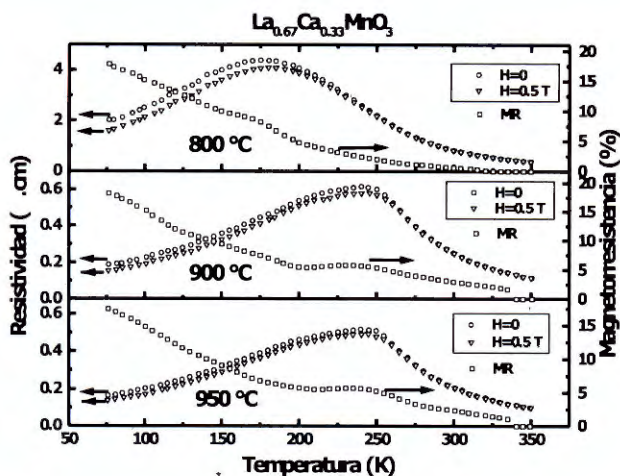


Figura 3: Resistividad en función de la temperatura para $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, con y sin campo magnético aplicado de $0.5T$. Magnetorresistencia para diferentes tratamientos térmicos: $800^\circ C$ (panel superior), $900^\circ C$ (panel central) y $950^\circ C$ (panel inferior). Cada tratamiento térmico fue realizado durante 16 horas en aire.

Tabla 1: Parámetros de red $a(\text{Å})$ de las manganitas $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ y $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ para cada una de las temperaturas de preparación T .

$T^\circ C$	$La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$	$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$
800	3.9022(5)	3.8598(6)
900	3.9003(2)	3.8456(16)
950	3.8904(8)	3.8368(18)

los espines de los átomos involucrados (Mn^{3+} y Mn^{4+}) y, en consecuencia, se mejora la conductividad y se favorece la aparición del ferromagnetismo [8].

Todas las muestras presentaron efecto magnetorresistivo apreciable en un amplio rango de temperaturas por debajo de la temperatura de transición. Ver figuras 2 y 3.

En la figura 4 se muestra un ajuste típico de los resultados experimentales en la región aislante de una muestra de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ y $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ preparadas a $900^\circ C$, a un comportamiento tipo hopping no adiabático de pequeños polarones (*NASPH*) descrito

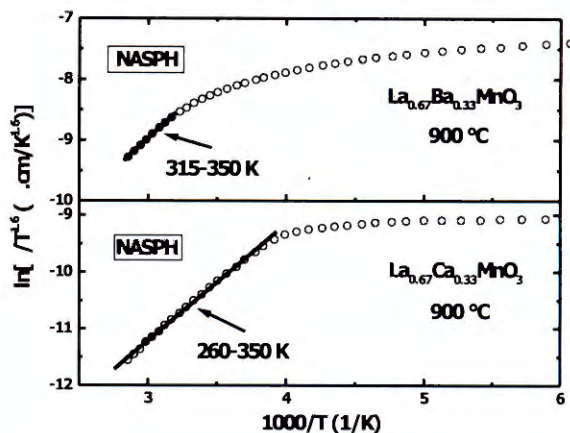


Figura 4: Ajuste de los resultados experimentales en la región aislante de $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ (panel superior) y $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ (panel inferior) preparadas a $900^\circ C$ en aire, a una función asociada a un modelo tipo hopping no adiabático de pequeños polarones (*NASPH*).

por la función

$$\rho = \rho_0 T^\alpha \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (3)$$

donde E_A es la energía de activación y α es un parámetro del orden de 1.6 [9].

Del ajuste se obtiene una energía de activación del orden de $177 meV$ para $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ y del orden de $180 meV$ para $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$.

Vale la pena resaltar que el rango de temperaturas para el cual es bueno el ajuste de los datos experimentales al modelo *NASPH* es dependiente del tipo de muestra (ver fig. 4), pero permanece invariante para muestras preparadas a diferentes temperaturas.

4. Conclusiones

- Se prepararon manganitas del tipo $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ y $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ por reacción de estado sólido con estructura cristalina correspondiente a una celda cúbica con parámetro de red entre 3.83 Å y 3.86 Å para $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ y del orden de 3.9 Å para $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$.
- El parámetro de red disminuye al aumentar la temperatura de preparación y esta variación puede estar relacionada con el contenido de oxígeno de

las muestras. Todas las muestras presentan magnetorresistencia en un amplio rango de temperatura con un máximo del orden del 15% a $T < T_p$.

- La temperatura de transición metal aislante (T_p) aumenta significativamente y la resistividad disminuye con la temperatura de preparación entre 800°C y 900°C , lo cual se puede atribuir tanto a diferencias en el contenido de oxígeno como al aumento del tamaño de grano.
- El comportamiento aislante por encima de T_p se explica razonablemente bien utilizando un modelo de hopping no adiabático de pequeños polarones (*NASPH*).

Agradecimientos.

Los autores agradecen al Dr. Julio Rodríguez por sus valiosas sugerencias y su colaboración en la realización de las medidas; a la Universidad de Córdoba, por el apoyo económico brindado a R. Jiménez, y a la Universidad Nacional de Colombia por ofrecer los medios necesarios para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] R. Von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant Negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.* 71 (14), 2331-2333 (1993).
- [2] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science* 264, 413-415 (1994).
- [3] A. J. Millis. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites. *Nature* 392, 147-150 (1998).
- [4] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S. W. Cheong. Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.* 75 (18), 3336-3339 (1995).
- [5] H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng, Qi Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan, and R. L. Greene. Dependence of giant magnetoresistance on oxygen stoichiometry and magnetization in polycrystalline $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B* 51 (9), 6143-6146 (1995).
- [6] C. Zener. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.* 82 (3), 403-405 (1951).
- [7] A. J. Millis, R. Mueller, and Boris Y. Shraiman. Fermi-liquid-to-polaron crossover. II. Double exchange and the physics of colossal magnetoresistance. *Phys. Rev. B* 54 (8), 5405-5417 (1996).
- [8] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. Blasco, J. García, C. Marquina, P. A. Algarabel, Z. Arnold, K. Kamenev, C. Ritter and R. von Helmholt. Spontaneous behavior and magnetic field and pressure effects on $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskite. *Phys. Rev B* 54 (2), 1187-1193 (1996).
- [9] W. Westerburg, G. Jakob, F. Martin, and H. Adrian. High-temperature transport properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 196-197, 536-538 (1999).
- [10] H. Y. Hwang, S-W, Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg. Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.* 75 (5), 914-917 (1995).
- [11] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, and C. N. R. Rao. Effect of Particle size on the Giant Magnetoresistance of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. *Appl. Phys. Lett.* 68 (16), 2291-2293 (1996).