

## Síntesis y caracterización de la perovskita $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$

A. M. Huízar Félix<sup>1</sup>, T. Hernández<sup>1\*</sup>, J. M. Barandiarán<sup>2</sup> y J. Gutiérrez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Materiales I, CELAES, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Ciudad Universitaria, Av. Pedro de Alba S/N, C.P. 66450, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

<sup>2</sup> Facultad de Ciencia y Tecnología y Unidad Asociada al CSIC, Universidad del País Vasco UPV/EHU, P. O. Box 644, E-48080 Bilbao, España.

\*Correo electrónico: tomas.hernandezgr@uanl.edu.mx

Recibido 25 de Noviembre de 2011, Aceptado 10 de Diciembre de 2011

### Resumen

El objetivo planteado en este trabajo fue el de obtener, por el método de sol-gel citrato, el óxido mixto de fórmula general  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  de forma policristalina. La perovskita obtenida fue caracterizada utilizando medidas de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA), microscopía electrónica de barrido (SEM), medidas magnéticas, de transporte y de espectroscopía Mössbauer. Los patrones de difracción de DRX indican que el compuesto corresponde a una estructura perovskita en base a una celda unitaria ortorrómica. Un pico exotérmico aparece en la curva de DTA por arriba de los 650 °C sugiriendo el proceso de cristalización. Mediante SEM se observan partículas de diferente tamaño y morfología. La temperatura de Curie determinada es de 494 K. El espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente presentan una estructura hiperfina compleja la cual resulta de los diferentes entornos magnéticos del Fe, el desplazamiento isomérico indica que los iones hierro se encuentran en un estado de oxidación 3+, esto corrobora la carencia de propiedades de transporte en esta perovskita preparada por esta ruta de síntesis.

**Palabras clave:** sol-gel, óxidos mixtos, propiedades magnéticas, espectroscopía Mössbauer.

### 1. Introducción

Los óxidos de metales de transición con estructura perovskita tienen una gran historia en la investigación y han sido conocidos como materiales con una interesante variedad de propiedades tales como eléctricas, magnéticas, dieléctricas y ópticas, que aún no son del todo comprendidas. Características como valencia mixta y cambios estructurales conducen a que estos materiales presenten fenómenos de ordenamiento de carga, diversas estructuras magnéticas, transiciones de fase metal-aislante y otros fenómenos de fundamental y potencial importancia tecnológica [1,2].

La disminución significativa de la resistividad  $\rho$  bajo un campo aplicado  $H$ , la cual ha sido llamada como magnetoresistencia colosal, puede encontrar aplicación práctica en sensores magnéticos, cabezas lectoras para medios magnéticos de ultra-alta densidad.

Por otro lado, los óxidos mixtos con estructura perovskita debido a sus propiedades magnéticas, estrecha transición metal-aislante y sus diferentes métodos de preparación, son potenciales candidatos para ser utilizados como dispositivos termocrómicos para aplicaciones civiles o militares por ejemplo [3].

En la red cristalina de los óxidos tipo perovskita  $\text{ABO}_3$ , la posición A está en los centros del cubo y es ocupada por átomos metálicos como  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , etc. y las posiciones B que está en los centros de los octaedros representan cationes pequeños del tipo  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Mn}^{4+}$ . Es importante mencionar aquí que por introducción de iones divalentes sobre sitios trivalentes son introducidas vacancias de oxígeno y/o valencia mixta de iones de metales de transición. El grado de valencia mixta de los iones de metales de transición determina las propiedades físicas como el carácter de ordenamiento magnético y la conductividad en esta clase de perovskitas [4].

La familia de los óxidos con estructura perovskitas que ha sido mucho más estudiada deriva de la composición general  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  donde  $\text{Ln}$  es una tierra rara y A un catión

divalente. El estado de valencia mixta  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  en estos compuestos es el responsable de la aparición simultánea de ferromagnetismo y de conductividad metálica [5].

Efectos magnéticos y de transporte similares a las perovskitas de Mn se han observado en perovskitas tipo ortoferritas,  $\text{TRFeO}_3$  al dopar el sitio del ion de tierra rara o el sitio del ion hierro [6-9].

Habitualmente las perovskitas policristalinas han sido preparadas mediante el método cerámico, esto es, de la reacción directa de sus óxidos de partida a altas temperaturas cercanas a 1200 °C empero, también han sido empleados otros métodos, entre ellos sol-gel, pirólisis, autocombustión, precursores, descomposición térmica etc. [10-15].

En 1994 J. Li publicó la caracterización de la perovskita  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), sin embargo fue obtenida por reacción del estado sólido. Desde entonces no se ha estudiado este compuesto, por lo que es de gran importancia iniciar un exhaustivo estudio de sus propiedades sintetizándolo por vía sol-gel citrato [16].

Desde que Li informó de la síntesis del sistema perovskita, no hay publicaciones o reportes de síntesis de materiales policristalinos de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  y por lo tanto tampoco estudios sobre sus propiedades.

En el 2006 se publicó la caracterización de los compuestos de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  y de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ , obtenidos por el método de síntesis de combustión, en el que se realizaron mediciones con espectroscopía de absorción de rayos-X de la dependencia de los cambios de estado de oxidación con la temperatura, obteniéndose como resultado la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{4+}$ , dominando el  $\text{Fe}^{3+}$  en ambos materiales e incrementando conforme aumentaba la temperatura [17]. En el 2008 se publicó un artículo en el cual se estudió el compuesto de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), en donde de acuerdo a la caracterización por difracción de rayos-X y espectroscopía (XANES) se observó un cambio continuo de la valencia del Fe cuando el La es substituido con Sr [18].



En este contexto, en la presente investigación se llevó a cabo la síntesis de la perovskita de fórmula  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  mediante el método de síntesis sol-gel citrato y su posterior caracterización. Se tiene plena certeza de investigaciones anteriores que al modificar la composición química sobre el sitio A de la estructura perovskita o del nivel de distorsión de los octaedros  $\text{BO}_6$  se controla la interacción del electrón itinerante y por consecuencia cambios en las estructuras electrónicas y magnéticas así como de la estructura de la red [19, 20].

## 2. Parte Experimental

### 2.1 Preparación de $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$

Primeramente, se disolvieron en 30 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) diluido las sales inorgánicas de  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99.99% pureza) y  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  (Sigma Aldrich, 99.995% pureza), en las correspondientes relaciones estequiométricas, posteriormente el  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Jalmek, 99% pureza) se adicionó sobre el nitrato de samario y acetato de hierro. Enseguida se agregó el ácido cítrico (Jalmek, 99% pureza), en una relación de concentración ácido cítrico/hierro 3:1, una vez disueltos todos los reactivos se añadió etilenglicol en relación 1:1. Después, la solución final fue sometida a un tiempo de envejecimiento a temperatura constante durante cinco días (dos días a 95 °C y tres días a 120 °C, en un baño de arena). De esta forma se obtuvo una resina, la cual fue calcinada a 400 °C (24 h) para obtener una mezcla de óxidos, posteriormente dicho polvo fue hecho pastilla y tratado térmicamente a temperaturas de 750 °C (24 h) y 1000 °C (48 h) hasta la obtención de la fase  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ .

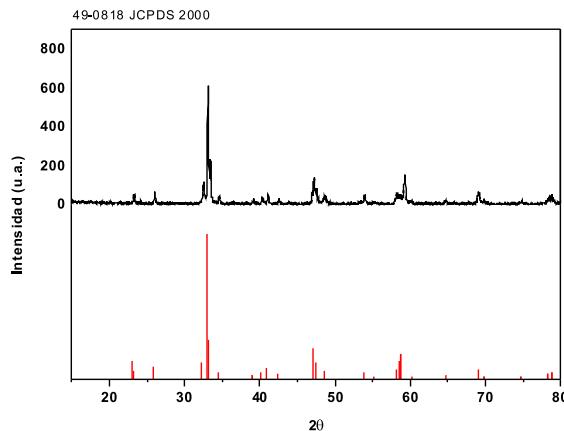
### 2.2 Instrumentación

Se realizaron mediciones de DRX de polvos, por un tiempo de 8 h, con un tiempo de contacto de 11 s, una velocidad de barrido de 0.025°/2θ, con una rendija de divergencia fija de 1° y una rendija de divergencia fija anti scattering de 1°, un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Las medidas se realizaron en un equipo Bruker D8 Advance Várius de alta resolución, el cual opera con geometría Theta-2Theta. Dispone de un monocromador primario Várius ( $\text{CuK}\alpha 1$ ) y un detector de estado sólido SolX con una ventana de discriminación de energías optimizada para dicha radiación. Para las mediciones de DTA/TGA se uso un equipo de medición simultánea TA-Instrument modelo SDT 2960, se usaron 6 mg de cada muestra y estas se colocaron en celdas de platino con alúmina, la velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min, en una atmósfera de aire extra seco de 100 mL/min y un intervalo de temperatura de 25 °C a 1200 °C. Para las mediciones de SEM se utilizó un equipo JEOL JSM-6400 con filamento de W y una resolución de 3.5 nm. Se realizaron mediciones de imanación frente a la temperatura para un campo aplicado de 1 kOe y para un intervalo de temperaturas de 25 – 500 °C, obteniéndose las curvas de calentamiento y enfriamiento, ambas con campo aplicado utilizando un Magnetómetro de Fuerza Vibrante (VSM). La espectroscopía Mössbauer se realizó a temperatura ambiente en geometría de transmisión, utilizando un espectrómetro convencional de aceleración constante con una fuente de  $^{57}\text{Co}-\text{Rh}$ . La velocidad fue calibrada usando una lámina de Fe de tipo estándar. Los espectros fueron ajustados mediante el programa NORMOS Fitting Program [21]. Para llevar a cabo las mediciones de transporte, se hicieron pastillas rectangulares de 0.9 mm x

0.4 mm y 1 mm de espesor, dichas pastillas fueron sinterizadas a 400 °C por 48 h. Posteriormente, se colocaron alambres de cobre en cada esquina de la pastilla, sujetándolos con tintura de plata marca PELCO. Enseguida, la pastilla se coloca en el portamuestras sujetándola con un barniz (IMI Insulating Varnish 9E-7031, TECO) y los alambres de cobre se sujetan en los contactos del portamuestras. Finalmente, las mediciones se llevaron a cabo en el VSM a temperaturas cercanas a la temperatura de Curie.

## 3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra el difractograma obtenido experimentalmente a temperatura ambiente, el cual revela que el compuesto corresponde a una estructura tipo perovskita con la fase cristalina correspondiente a  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ . Los patrones fueron indexados experimentalmente sobre la base de una celda unitaria ortorrómica con un grupo espacial  $\text{Pbnm}$  [22]. En el difractograma no aparecen picos adicionales, lo cual indica la presencia de una sola fase. Las constantes de red obtenidas son:  $a = 5.4051(33)$  Å,  $b = 5.5509(38)$  Å y  $c = 7.6922(47)$  Å respectivamente, teniendo un volumen  $V = 230.79(44)$  Å<sup>3</sup>.



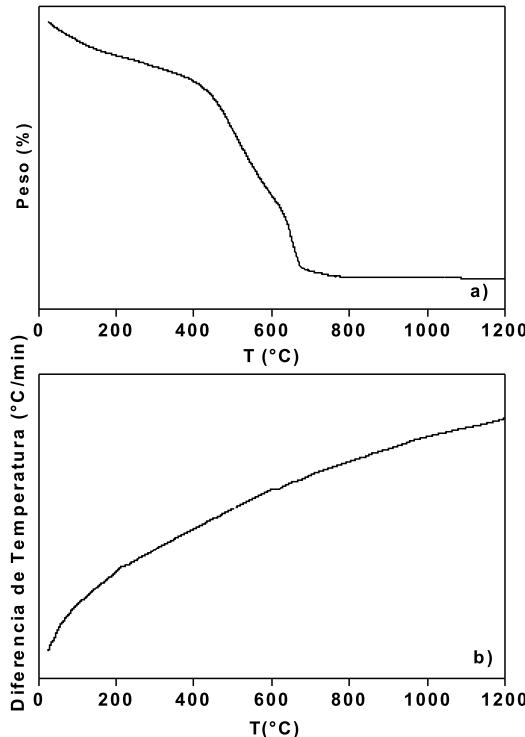
**Figura 1.** Comparación del difractograma de rayos-X obtenido para el compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  con el patrón de difracción de referencia.

En la figura 2 se observa el comportamiento de  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  con la temperatura. Del análisis termogravimétrico (figura 2a) se observa una pérdida de peso para la perovskita, la mayor pérdida de peso ocurre hasta la temperatura de cristalización, este comportamiento coincide con los resultados de DTA y comprueban la formación de la fase cristalina a partir de la temperatura de 650 °C. La pérdida de peso total para el compuesto obtenido a la temperatura de 1000 °C, que es la máxima temperatura a la que fue tratada la muestra, fue de 16.93 %.

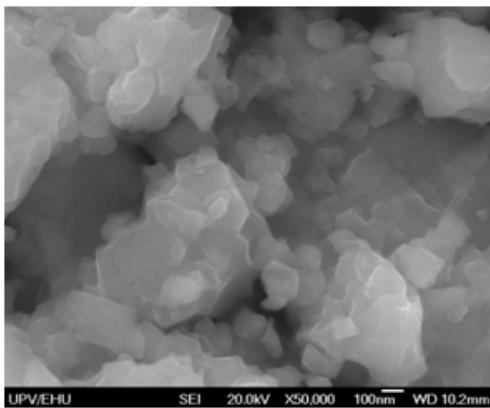
Las curvas de DTA (figura 2b) indican que a 225 °C ocurre un evento térmico relacionado con la descomposición de compuestos orgánicos residuales, el evento exotérmico que aparece en la curva indica la cristalización del compuesto, dicho evento ocurre a la temperatura de 650 °C. Es necesario resaltar que el análisis DTA/TGA se realizó partiendo de la mezcla de óxidos obtenida después de la calcinación a 400 °C.

En la figura 3 se muestran la micrografía electrónica de barrido para  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  a un aumento de 50,000X, es posible apreciar el tamaño de partícula y morfología la cual

es irregular además de que las partículas están sinterizadas, por lo que los tamaños varían desde 100 nm hasta el orden de micrómetros debido al proceso de trituración al que fueron sometidas después del último tratamiento térmico, puede observarse la fractura de las partículas sinterizadas. Es evidente el contacto cohesivo entre las partículas, por lo que las micrografías indican la etapa final de sinterización de materiales policristalinos, en la que el crecimiento de granos implica el encogimiento de otros.



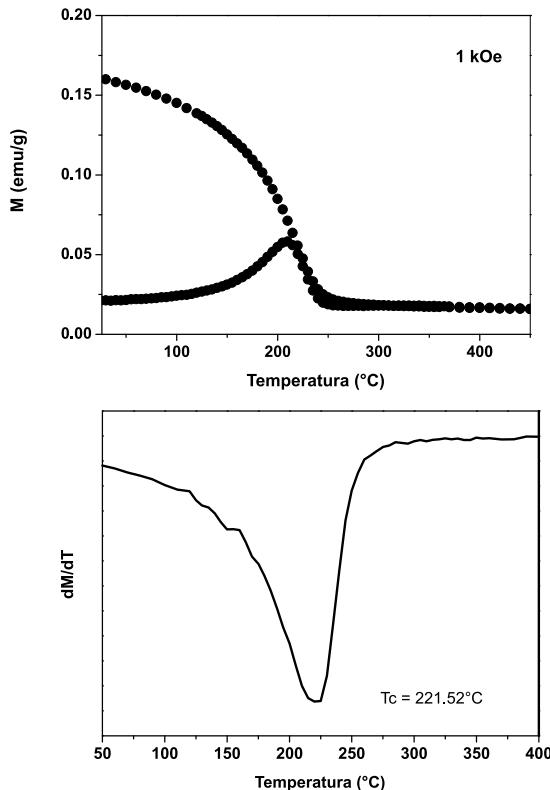
**Figura 2.** Gráficas de a) análisis termogravimétrico y b) térmico diferencial para el compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ . Rampa 5 °C/min de 25 °C a 1200 °C. Aire extra seco 100 mL/min.



**Figura 3.** Micrografía electrónica de barrido del compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  a un aumento de 50,000X.

La caracterización magnética se basa principalmente en medidas de imanación ( $M$ ) y susceptibilidad ( $\chi$ ), las cuales indican la respuesta de un material al someterlo a un campo magnético, en función de la temperatura. En la figura 4a se muestra la curva de imanación para  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ . Esta curva fue obtenida enfriando y calentando la muestra en

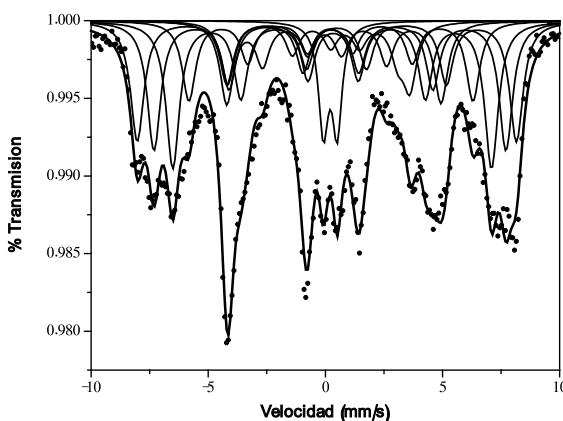
presencia de un campo magnético de 1 kOe. El comportamiento de la curva indica una contribución ferrimagnética por parte del compuesto, es decir, su imanación espontánea desaparece a una temperatura crítica llamada temperatura de Curie,  $T_c$ , por encima de la cual presentan un comportamiento paramagnético. Se obtuvo la derivada de la curva de imanación (figura 4b), la temperatura de Curie es encontrada a partir del mínimo de esta curva la cual es 494.52 K o 221 °C.



**Figura 4.** a) Curva de imanación para  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  y b) su derivada.

La temperatura crítica del compuesto se presenta a temperatura muy por encima de la temperatura ambiente, lo cual es una característica interesante del compuesto en estudio, ya que por lo general sistemas similares con estructura tipo perovskita presentan temperaturas de Curie por debajo de la temperatura ambiente.

Las mediciones de espectroscopía Mössbauer realizadas al compuesto se realizaron a temperatura ambiente, obteniéndose el espectro y el ajuste correspondiente mostrados en la figura 5. Los resultados experimentales están representados mediante puntos negros, el ajuste total está indicado mediante una línea negra continua, este ajuste corresponde a la suma de siete subespectros. Los subespectros consisten en seis sextetes y un doblete. El doblete se relaciona con un entorno paramagnético del Fe y los sextetes con entornos magnéticos no equivalentes. Por otro lado, el estado de oxidación del Fe se determina mediante el desplazamiento isomérico [23], es posible señalar que no existe cambio de valencia, ya que el ajuste arroja valores de desplazamiento isomérico alrededor de 0.2 mm/s, lo cual indica que todos los átomos de hierro están en un estado  $\text{Fe}^{3+}$ . Además, la estequiométría del compuesto presentará deficiencia de oxígeno.



**Figura 5.** Espectro Mössbauer y ajuste del compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ .

La resistencia eléctrica obtenida a campo cero para  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  es de alrededor de  $2\text{ k}\Omega$ . Los resultados indicaron que este compuesto carece de propiedades magnetorresistentes, ya que en las gráficas obtenidas únicamente se observa ruido y un comportamiento irregular. Ahora bien, los resultados de espectroscopía Mössbauer indican que solo hay un estado equivalente de  $\text{Fe}^{3+}$ , es decir, no hay cambio de valencia del hierro. Por consiguiente, el compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  no cumple con la teoría del doble intercambio, la cual relaciona el cambio de valencia con el fenómeno de magnetorresistencia.

#### 4. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas en la presente investigación para el compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  son las siguientes:

- Es posible obtener mediante el método sol-gel citrato el óxido mixto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ , según las condiciones de síntesis usadas en esta investigación.
- El DTA indica que alrededor de  $650^\circ\text{C}$  ocurre un evento exotérmico, el cual es atribuido a la cristalización de la fase.
- Los difractogramas obtenidos experimentalmente, revelan que se tiene una sola fase de  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ , correspondiente a una estructura tipo perovskita en base a una celda unitaria ortorrómica.
- El análisis de SEM muestra que las partículas del compuesto están sinterizadas, por lo que la distribución del tamaño de partícula es aleatorio y la morfología es irregular, por lo que los tamaños varían desde 100 nm hasta el orden de micrómetros.
- Las medidas magnéticas revelaron que la contribución magnética del óxido mixto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  es de tipo ferrimagnética.
- El ajuste del espectro Mössbauer para el compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  presenta siete subespectros, los cuales indican la existencia de un entorno paramagnético y seis entornos magnéticos del Fe.
- La sustitución de cationes trivalentes por cationes divalentes en el compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  origina la deficiencia de oxígeno en la red, por lo que dicho sistema presentará una estequiometría con deficiencia de oxígeno y un solo estado trivalente del hierro.
- El sistema el compuesto  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$  carece de propiedades magnetorresistentes debido a que no existe

cambio de valencia del  $\text{Fe}^{3+}$ , confirmando la teoría del doble intercambio, la cual relaciona el cambio de valencia con el fenómeno de magnetorresistencia.

#### 5. Agradecimientos

Esta investigación fue realizada con el apoyo financiero del "Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología" (CONACyT-México) bajo el proyecto 78085. Nos gustaría agradecer al Dr. J. M. Barandiarán, en la Universidad del País Vasco (España) por las facilidades otorgadas en el uso del equipamiento de XRD, SEM, VSM, y de espectroscopía Mössbauer. Uno de los autores, A. M. H. F., agradece al CONACyT la beca de posgrado otorgada.

#### 6. Referencias

1. M. Matsuda, S. Katano, T. Uefuji, M. Fujita, and K. Yamada, Phys. Rev. B 66, 172509 (2002).
2. K. Ibrahim, et al Phys. Rev. B 70, 224433 (2004).
3. P. Laffez, M. Zaghloui, Luc Reversat and P. Ruello Appl. Phys. Lett. 89, 081909 (2006).
4. J. Gutierrez, A. Peña, J. M. Barandiaran, et al., Phys. Rev. B 61 9028 (2000).
5. J. L. Martínez, A. de Andrés, M. García-Hernández, C. Prieto, J. M. Alonso, E. Herrero, J. González-Calbet and M. Vallet-Regí. J. Magn. Magn. Mater. 196-197 520 (1999).
6. Jiangong Li, Xinli Kou, Yong Qin, and Haiying He J. Appl. Phys. 92, 7504 (2002).
7. Jeong Seog Kim, Chae Il Cheon, Chang Hee Lee and Pyung Woo Jang J. Appl. Phys. 96, 468 (2004).
8. J. Blasco, J. Stankiewicz and J. García, J. of Solid State Chem., 179, 898 (2006).
9. J. C. Waerenborgh, D. P. Rojas, A. L. Shaula, G. C. Mather, M. V. Patrakeev, V. V. Kharton and J. R. Fraile Mat. Lett. , 59, 1644 (2005).
10. A. Peña, J. Gutierrez, J. M. Barandiaran, T. Hernández, L. M., Rodríguez-Martínez and T. Rojo J. Phys. Condens. Matter.13 L1-L6 (2001).
11. J. J. Blanco, T. Hernández, L. M. Rodríguez-Martínez, M. Insausti, J. M. Barandiaran, J. M. Greeneche and T. Rojo. J. Mat. Chem 11, 253 (2001)
12. H. Kominami, H. Inoue, S. Konishi, Y. Kera, J. Am. Ceram. Soc. 85, 2148 (2002)
13. C. D. Chandler, C. Roger, and M. J. Hampden-Smith, Chem. Rev. 93 1205 (1993).
14. G. L. Chiarello, I. Rossetti and L. Forni, J. of Catalysis, 236, 251 (2005).
15. G. Dezanneau, A. Sin, H. Roussel, H. Vincent and M. Audier Solid State Comm. 121, 133 (2002).
16. Li J., Journal of Alloys and Compounds, 203, L1-L4, (1994)
17. Deb A., Ralph J. M., Cairns J. E., Bergmann U. Physical Review. 73, 115114. (2006)
18. Blasco J., Aznar B., García J., Subías G., Herrero M. J., Stankiewicz. Physical Review. 77, 054107. (2008)
19. J. M. D. Coey, M. Viret and S. Von Molnar Adv. Phys. 48 167 (1999).
20. T. Hernández, F. Plazaola, J. M. Barandiaran, and J. M. Greeneche.: Hyperfine Interactions 161, 113 (2005).
21. Brand R. A., Lauer J., Herlach D. M. J. Phys. F: Metal Phys. 13: 675-683. (1983).
22. Li, J.; Cai, X.; Yang, X.; Wang, T. M. Phys. Status Solidi B: Basic Research, 179(1), 9-14 (1993).
23. Cranshaw T. E., Dale B. W., Longworth G. O., Johnson C. E. Mössbauer Spectroscopy and its Applications. Cambridge University. Great Britain. (1985). ISBN 0-521-30482-2