

CONDUCTIVIDAD AC Y PROCESOS DE RELAJACION EN $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$

RESUMEN

Presentamos resultados de medidas de conductividad utilizando la técnica de espectroscopia de impedancias (IE) en el rango de frecuencia de 5 Hz a 100 kHz y por debajo de la temperatura ambiente para el compuesto policristalino $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Éste compuesto presenta usualmente una transición de metal-aislante cuando éste es enfriado por debajo de la temperatura de Curie, fenómeno asociado al ordenamiento de carga (CO), siendo éste un ordenamiento espacial real de los cationes Mn^{+3}/Mn^{+4} en sub-redes alternadas. Medidas de la parte real de la conductividad en función con la frecuencia, $\sigma'(\omega)$, para diferentes temperatura, mostraron una dependencia de tipo potencial para la región de alta frecuencia, usualmente denominado ley universal de Jonscher's, $A\omega^n$, siendo A y n parámetros ligeramente dependientes de la temperatura. Éste comportamiento evidencia que la conducción en estos sistemas son térmicamente activados. Es decir, la frecuencia de intento de salto de los portadores que intervienen en la conducción es función de la temperatura, $\omega_p(T)$. Por otro lado, en el formalismo de modulo dieléctrico M^* , reveló que la conductividad ac presenta un de tipo no -Debye para el rango de temperatura 230 – 290K.

PALABRAS CLAVES: Conductividad Ac; Relajación; propiedades de transporte.

ABSTRACT

The conductivity measurements are reported using impedance spectroscopy techniques in samples $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, with frequencies ranged between 5 Hz and 100kHz at room temperature. This compound has a metal-insulating transition below the Curie temperature, due to the distribution of Mn^{+3}/Mn^{+4} cations. The ac conductivity measurement showed a no- Debye behavior in the range from 230 to 290 K.

KEYWORDS: Ac Conductivity; Relaxation, Transport properties

1. INTRODUCCIÓN

Son muy numerosas las investigaciones sobre los óxidos de manganeso del tipo perovskita de la forma $ABMnO_3$ (A = elemento de tierra rara, B = ion divalente), por presentar una diversidad de propiedades [1-3]. Cuando el catión A es remplazado por un catión divalente, un porcentaje de iones de manganeso aparecen como Mn^{+4} . Para el caso particular de un reemplazo del 50% se esperarí que la relación de concentración de iones de (Mn^{+3}/Mn^{+4}) sea uno. Ahora, la repulsión aparentemente de tipo coulombiana es lo suficientemente fuerte como para que los orbitales d del ion del manganeso se desdoblén en dos sub-niveles. En uno de estos se localiza un solo electrón denominado e_g , siendo este un electrón itinerante y se mueve a través del ion O^{2-} , el cual es el responsable de los proceso de conducción. Mientras que los espines electrónicos localizados en el sub-nivel t_{2g} están alineados en forma ferromagnética, siguiendo el acoplamiento dado por la regla de Hund.

Basados en esta propuesta, es entendible que a los mecanismos de doble intercambio (DI) y el efecto Jahn Teller (Jahn-Teller effect) (JT) se les atribuyera las propiedades de transporte eléctrico y magnética [4,5]. Resultados experimentales han mostrado cambios abruptos e histeréticos en la magnetización y en la resistividad, para variaciones en la temperatura, siendo indicadores de que la transición entre la fase antiferromagnética (FM), y paramagnética (PM), es de primer orden para una familia de compuestos, mientras que es de segundo orden para otras familias [6-10].

Con el propósito de avanzar en el entendimiento de los mecanismos responsables de la movilidad de los portadores de carga y la naturaleza de las correlaciones de corto y largo alcance en estos materiales. Se midió la impedancia en el rango de frecuencias de 5 Hz a 100 kHz, por debajo de la temperatura ambiente en el compuesto $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (NCMO).

JESÚS FABIÁN JURADO

Ph.D Profesor Asociado
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
jffjurado@unal.edu.co

CARLOS VARGAS HERNANDEZ

Ph.D Profesor Asociado
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
cvargash@unal.edu.co

ALEXANDER RUDEN MUÑOZ

Ingeniero Físico
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales

2. DETALLES EXPERIMENTALES

El óxido mixto policristalino de NCMO fue preparado por el método de reacción sólida, partiendo de los precursores disponibles comercialmente (pureza al menos de 99.99%). Fueron pesados en proporciones apropiadas para obtener composiciones nominales de $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, posteriormente son mezclados mecánicamente en un mortero hasta alcanzar una composición homogénea, a continuación son calcinados en un horno tubular a 900 °C en una atmósfera de aire durante 24 horas, e inmediatamente son enfriadas a 10 °C/min. hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Inicialmente al compuesto en polvo, se le hizo difracción de rayos X (DRX) a temperatura ambiente, usando un equipo D8 Advance (Broker AXS) con una radiación de $K\alpha-Cu$ ($\lambda= 1.5406 \text{ \AA}$), en ángulo de barrido entre $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, con pasos de 0.020° y tiempos de exposición de 2.0 s/paso. Los parámetros cristalográficos fueron obtenidos a partir de la base Le-Bail (comercial). Para las medidas de impedancia, el material es compactado de forma cilíndrica con radio de 9.5 mm y espesores que oscilo entre 0.8 y 1.6 mm. a una presión de 60 Kpsi durante 5 min.

Las medidas de conductividad y modulo de relajación dieléctrica del compuesto fue hecha con la técnica de espectroscopia de impedancias (IS), usando la configuración de celda $Pt/NCMO/Pt$ al vacío, en el rango de temperatura 230- 290 K, usando un criostato de ciclo cerrado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra el difractograma del compuesto NCMO, los picos son indexados considerando una estructura ortorrómbica con parámetros de red $a=5.401 \text{ \AA}$, $b=5.385 \text{ \AA}$, $c=7.609 \text{ \AA}$, siendo estos valor muy cercanos a los reportado en la literatura.

Los picos que aparecen en la figura no indexados, están asociados con la fase del precursor NdO_2 . El difractograma nos rebela una cristalinidad aceptable de las muestras, y para la medición se tuvo en cuenta la compactación mediante un proceso de movimiento aleatorio, el objetivo es no privilegiar planos de difracción de tal forma que todos los microcristales estén orientados aleatoriamente.

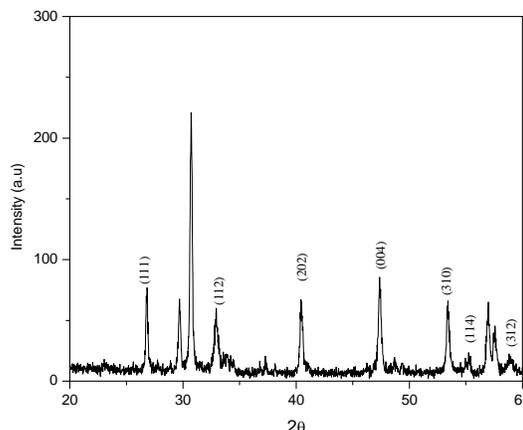


Figura 1. Difractograma de rayos X, para el compuesto $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ a temperatura ambiente. Los picos no indexados corresponden a la fase del precursor NdO_2 .

En la figura 2 se muestra medidas de la conductividad parte real en función de la frecuencia, para diferentes valores de temperatura por encima y debajo a la temperatura de transición. En la figura se observa una región de conductividad de largo alcance dc , o del bulk, asociado a los iones portadores de carga que no interactúan y se mueven libremente. También se observa una dependencia potencial en frecuencias por encima de un cierto valor ω_p , mostrando una universalidad de acuerdo a la ley de Jonscher's [11], comportamiento que se hace más evidente para temperaturas más bajas.

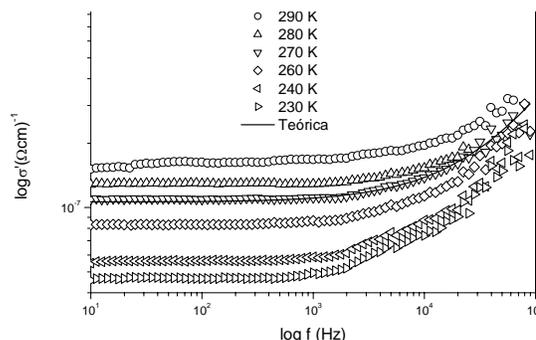


Figura 2. Variación de la conductividad parte real en función de la frecuencia, para diferentes temperaturas. La línea sólida corresponde al ajuste teórico.

Por otro lado, la línea sólida representa un ajuste a los datos experimentales, utilizando la siguiente expresión:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 \left(1 + \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^n \right)$$

Siendo el parámetro de correlación $n \approx 0.78$.

El comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad dc observado en este rango de temperaturas, se muestra en la figura 3. Esta tendencia es un indicativo de que el proceso es activado, y la energía de activación asociada es de 0.19 eV, para la fase PM, y de 0.11 eV para AFM.

En la figura 4 muestra la variación de la parte imaginaria del modulo dieléctrico M'' con la frecuencia, presentando un máximo simétrico. Este máximo estaría asociado con el cambio de régimen de la interacción. Es decir, la dispersión estaría relacionada con la relajación de la conductividad, más que con la relajación bipolar [12]. Además, los resultados sugieren distribuciones de tiempos de relajación dependiendo ligeramente de la temperatura y alejados del caso ideal de Debye. Para una temperatura de $T=270$ K, el valor de $\beta=0.8$. Siendo β un parámetro de correlación el cual se ha medido a la mitad del ancho del pico.

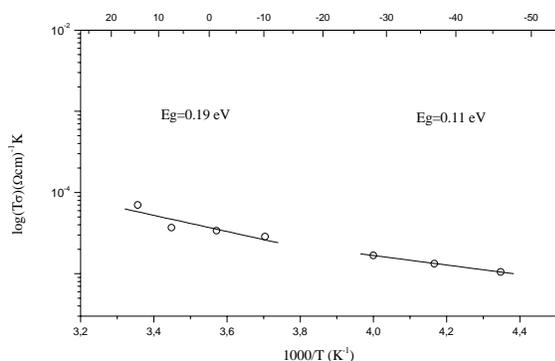


Figura 3. Comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad dc , con energía de activación de 0.19eV para la región PM y 0.11eV para la región AFM. La línea corresponde al ajuste lineal.

4. CONCLUSIONES

Utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia en el compuesto $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ se observo en la conductividad dc un comportamiento tipo Arrhenius, y de la pendiente en $\ln(\sigma T)$ vs. $1/T$ se obtiene una energía de activación es de 0.19 eV para la región PM, mientras que en la región FM es de 0.11 eV. Medidas de la conductividad parte real en función de la frecuencia en la región de altas temperaturas (fase PM) muestra un régimen de largo alcance, es decir los portadores de cargar no interactúan y se mueven libremente para el rango de frecuencias 10 a 1000 Hz. Mientras que a medida que la temperatura se ha cerca de la temperatura de transición la conductividad muestra un cambio de régimen, sugiriendo que las cargas móviles responden a diferentes tiempos generando la región de dispersión. Esto también es evidenciado en la representación del modulo dieléctrico.

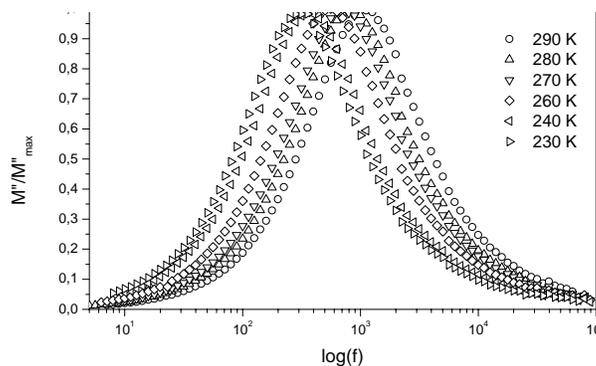


Figura 4. Variación de la parte imaginaria del modulo dieléctrico M'' con la frecuencia.

La parte imaginaria del modulo dieléctrico M'' , en función de la frecuencia muestra un máximo el cual estaría relacionado con la relajación de la conductividad más que la relajación de bipolar. Por otro lado, el valor del parámetro β sugiere una distribución de tiempos de relajación dependientes de la temperatura.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1] P. Schiffer, A. P Ramirez, W. Bao and S. W. Cheong, Phys. Rev. Lett. 75 3336 (1995)

[2] Y. Tokura, N. Nagaosa, Science 228, 462 (2000).

[3] K. Liu, et al., Phys. Rev. B 54 (1996-I) 3007

[4] C. Zener, Phys. Rev. 82, 403(1951)

[5] P.G. de Gennes, Phys. Rev. 118,141(1960)

[6] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H., Chen, Science 264 413 (1994)

[7] M.R. Ibarra, P. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, and J. Garcia, Phys. Rev. Lett. 75 3541(1995)

[8] M.C Martin G. Shirane, Y Endoth, K Hirota, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. B 53 14285 (1996).

[9] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, and M.A. López-Quintela, Phys. Rev B 60 2998 (1999).

[10] Elena Fermntman, Denis Sheptyakov, Anatoly Beznosov, Vladimir Desnenko and Dmitry Khalyavin, Physica B: condensed Matter, 350 1-3 (2004) E9.

[11] A. K. Jonscher, Dielectric Relation in Solids (Chelsea Dulecti Press, London, 1983)

- [12] P. B. Macedo, C. T. Moynihan and R. Bose, *Phys. and Chem. of Glasses* 13 (6) (1972) 171

AGRADECIMIENTOS

Éste trabajo fue financiado por el Departamento de Investigaciones Manizales-DIMA. Universidad Nacional de Colombia.