

Frustración magnética local en $(La_xSr_{1-x})_5Mn_5O_{13}$ a 10 K. – Un estudio de difracción magnética de neutrones sobre la serie $(La_xSr_{1-x})_mMn_mO_{3m-2}$ (x=0-0.2, m=4, 5 y 7).



Leopoldo Suescun

B. Dabrowski, S. Kolesnik.



Universidad de la República, Facultad de Química Laboratorio de Cristalografía, Estado Sólido y Materiales (Cryssmat-Lab). Physics Department, Northern Illinois University, DeKalb, IL, USA y Neutron and X-ray Scattering Group -Materials Science Division Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA



V Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones Posadas, Misiones 12-14 de agosto de 2009



Resumen

- Rápida revisión de magnetismo en perovskitas con metales de transición y el sistema La_xSr_{1-x}MnO_y, reglas de Goodenough – Kanamori.
- Difracción de neutrones magnética.
- ➢ Estructura magnética de compuestos (La_xSr_{1-x})₄Mn₄O₁₀ (0≤x≤0.2).
- Simetría magnética, Shubnikov y tablas internacionales de Litvin.
- Frustración magnética local en (La_{1-x}Sr_x)₅Mn₅O₁₃.
- El desafío de la estructura magnética de Sr₇Mn₇O₁₉.
- Conclusiones.

Perovskitas en la tabla periódica

90

Th

12 168-91/



V Reunión AACr

Am

2431

96

Cm

[247]

97

Bk

[247]

99

Es

[252]

98

Cf

[251]

100

Fm

[257]

101

Md

[258]

102

No

[259]

94

Pu

[244]

92

U

222 0228

Np

2371

Pa

81415.008

103

Lr

[262]

Perovskitas magnéticas en la tabla periódica



El sistema La_xSr_{1-x}MnO₃

- La fuerte correlación estructura-orbital-espín en manganitas produce un complejo diagrama de fases magnéticas a baja temperatura similar al estudiado para La_xCa_{1-x}MnO₃ por Wollan and Koehler en 1955.
- Allí se observan fases ferromagnéticas, antiferromagnéticas de varios tipos (A, C, G) y paramagnéticas, en estrecha correlación con tipos estructurales O', O*, R, T y C.
- Algunas fases alcanzan a presentar ordenamiento magnético a temperatura ambiente lo que indica fuertes correlaciones electrónicas entre metales.
- El porcentaje de Mn³⁺ y Mn⁴⁺ así como su posible ordenamiento dicta el tipo de estructura observada.



El sistema La_xSr_{1-x}MnO_y



El sistema La_xSr_{1-x}MnO₃

Este complejo sistema puede entenderse mediante la aplicación de las reglas de Goodenough-Kanamori de acomplamiento magnético entre cationes mediado por oxígeno en manganitas.



Difracción de neutrones de tiempo de vuelo (TOF)



Difracción de neutrones de tiempo de vuelo (TOF)



SrMnO_v, 2.5<y<2.7

- Varias muestras de SrMnO_y fueron preparadas y sus composiciones caracterizadas por por análisis de Rietveld de una combinación de diagramas de difracción de rayos X de alta resolución y diagramas de difracción de neutrones TOF.
- La existencia de una nueva serie homóloga de compuestos de fórmula Sr_mMn_mO_{3m-2} fue probada en estos análisis.
- fue posible preparar \succ No muestras puras de los nuevos $Sr_5Mn_5O_{13}$ compuestos ni Sr₇Mn₇O₁₉. por lo tanto la caracterización magnética inevitablemente tuvo que realizarse sobre muestras conteniendo coexistencia de múltiples fases (todas magnéticas).



Suescun L. et al, (2007) J. Solid State Chem. 180, 1698-1707.

Orden de carga en $Sr_m Mn_m O_{3m-2}$ (m=4, 5 y 7)



Sr₂Mn₂O₅ Mn³⁺ Pirámides

BVS: Mn1 3.08 (P)

Sr₄(Mn³⁺)₄O₁₀

 $Sr_5Mn_5O_{13}$ $Mn^{16/5+} = Mn^{3.2+}$ $4 Mn^{3+} P+ 1 Mn^{4+} O$ BVS:Mn1 3.81(O) Mn2 3.15 (P)

Sr₇Mn₇O₁₉ Mn^{24/7+} = Mn^{~3.43+} 4 Mn³⁺ P+ 3 Mn⁴⁺ O BVS: Mn1 3.75 Mn2 4.00 (O) Mn3 3.16 Mn4 3.18 (P)

Sr₅(Mn³⁺)₄Mn⁴⁺O₁₃

Sr₇(Mn³⁺)₄(Mn⁴⁺)₃O₁₉

Orden orbital en $Sr_m Mn_m O_{3m-2}$ (m=4, 5 y 7)



Orden orbital en $Sr_m Mn_m O_{3m-2}$ (m=4, 5 y 7)













Sr ₂ Mn ₂ O ₅		
Mn1	Mn ³⁺	
O1 (×2)	1.9198(4)	
O3	1.941(3)	
O2a	2.063(3)	
O2e	1.875(3)	

$Sr_5Mn_5O_{13}$		
Mn2	Mn ³⁺	
O2 (×2)	1.9212(5)	
012	1.938(5)	
O22a	2.058(4)	
O22e	1.846(4)	

Sr ₇ Mn ₇ O ₁₉					
Mn3	Mn ³⁺	Mn4	Mn ³⁺		
O3 (×2)	1.914(3)	O4 (×2)	1.908(2)		
O23	1.96(2)	O42	1.96(2)		
O34	1.99(2)	O24	2.02(3)		
O13	1.88(3)	O34	1.86(2)		



Caracterización magnética de $(La_xSr_{1-x})_4Mn_4O_{10}$



- Ordenamiento magnético de Sr₄Mn₄O₁₀ observable hasta 380 K permite suponer una muy fuerte interacción magnética entre centros de Mn³⁺
- Determinación inicial por Caignaert V. aplicando análisis de representaciones irreducibles y las reglas de Goodenough-Kanamori: ordenamiento tipo $G_x A_v$.
- Estudios posteriores confirman ordenamiento A_{ν} mediante estudios a varias temperaturas.
- Grupo espacial (Shubnikov) P_cbam con una celda magnética a_m=a, b_m=b, c_m=2c y con $\mu_{Mn} \approx 3.5 \mu_{B}$ a 4.2K



 $P_{e}bam$ symmetry model and the Ay arrangement of moments. The inset

shows a detail of the low q data (Bank 3). The purely structural peaks are

shown in the top row of tick-marks while the magnetic ones in the bottom

row



Caignaert V. (1997) JMMM 166, 117. Suescun L. et al (2007) JSSC 180, 1698.

Caracterización magnética de $(La_x Sr_{1-x})_4 Mn_4 O_{10}$

El acoplamiento magnético entre átomos de Mn está dictado por las reglas de Goodenough-Kanamori:



J₄ acoplamiento directo AF







Caracterización magnética de $(La_x Sr_{1-x})_4 Mn_4 O_{10}$

La magnitud del momento magnético en el Mn decae con x al aumentar la cantidad de Mn²⁺ que reemplaza a Mn³⁺ en la serie.

x00.10.2 $\mu_{Mn}(\mu_B)$ ~3.52.651.86





Simetría magnética

- Las operaciones de simetría del grupo espacial permiten reproducir adecuadamente la relación entre momentos magnéticos en el plano ab.
- El espejo perpendicular a c en z=0 presente en la estructura también es consistente con los momentos magnéticos observados. Sin embargo el espejo en z=1/2 no permitiría que Mn presentara momento magnético en el plano xy.
- Dos planos consecutivos se acoplan AF por lo tanto la celda magnética tiene una periodicidad más larga (c_m=2c) que la estructural y aparecen nuevos elementos de simetría en la celda magnética.



Simetría magnética

El grupo espacial magnético compatible con esta estructura contiene además de las operaciones de simetría un conjunto extra de operaciones de antisimetría generadas por el agregado de una antisimetría de traslación y el necesario duplicado de c.







Simetría magnética



Simetría magnética: Operaciones



Simetría magnética: Retículos



22

Caracterización magnética de SrMnO_v (2.5<y<2.7)

- El compuesto Sr₅Mn₅O₁₃ es tetragonal, P4/m con 5 Mn por celda.
- No fue posible preparar una muestra pura de composición SrMnO_{2.6}.
- La muestra más aproximada SrMnO_{2.595} contiene pequeñas cantidades de Sr₄Mn₄O₁₀ (16%) y Sr₇Mn₇O₁₉ (9%).
- El compuesto es antiferromagnético con temperatura de transición ancha cercana a los ~280 K.
- La señal magnética de la fase Sr₄Mn₄O₁₀ es claramente visible en las curvas de susceptibilidad magnética vs T.



Sr₅Mn₅O₁₃ a 10 K



Ordenamiento magnético en Sr₅Mn₅O₁₃

Aplicando nuevamente las reglas de Goodenough-Kanamori para la nueva configuración geométrica de pirámides y octaedro al igual que en Sr₄Mn₄O₁₀ se puede proponer un modelo de estructura magnética.







Ordenamiento magnético en Sr₅Mn₅O₁₃

- ➤ La estructura magnética requiere una celda unidad a_m= b_m = √2 a y c_m = 2c ya que en la dirección z el acoplamiento es siempre AF al igual que en Sr₄Mn₄O₁₀.
- Al tener los momentos magnéticos una disposición paralela o antiparalela solamente (no hay momentos girados 90
 ° entre sí) la estructura magnética no conserva la simetría de orden 4 que se transforma en simetría de orden 2
- La traslación (1/2,1/2,1/2) en la celda magnética permite reproducir exactamente la estructura por lo que la celda magnética será centrada en el cuerpo.



Ordenamiento magnético en Sr₅Mn₅O₁₃

- Donde antes había un eje de orden 4 ahora hay uno de orden 2 que no invierte la dirección del momento magnético de átomos relacionados, por lo tanto será un anti-eje de simetría, invirtiendo el momento magnético de la imagen respecto a la esperada.
- Además del espejo perpendicular a c aparece un antiespejo sobre el que están colocados los Mn con los momentos en el plano xy.
- La orientacion del momento en el plano xy es indeterminada debido a la métrica aún tetragonal de la estructura magnética monoclínica.
- El grupo espacial magnético es I2'/m (Convencional C2'/m)



Ajuste de modelo magnético de Sr₅Mn₅O₁₃ a 10 K



$(La_{0.2}Sr_{0.8})_5Mn_5O_{13} a 10 K$



Dopado selectivo en $(La_xSr_{1-x})_5Mn_5O_{13}$, x=0.0-0.3



Pirámides de Mn³⁺ con ordenamiento orbital pero Mn en octaedro evoluciona desde 4+ (x=0) hasta 2.5+ (x=0.3).
En (La_{0.2}Sr_{0.8})₅Mn₅O₁₃ se observan octaedros elongados en el plano xy pero con el eje largo desordenado.
El signo del acoplamiento magnético cambia de sitio a sito.



Desorden de octaedros Mn³⁺ en (La_{0.2}Sr_{0.8})₅Mn₅O₁₃



La presencia de desorden estructural en este compuesto reduce las regiones de coherencia del ordenamiento magnético produciendo un ordenamiento del mismo tipo que el descrito pero con diferencias sutile cuyo modelado aún no se ha completado.

Ordenamiento magnético en $(La_{0.2}Sr_{0.8})_5Mn_5O_{13}$

Ahora, el octahedro presenta dos direcciones diferentes con acoplamientos ferro y antiferomagnéticos con los vecinos, pero el desorden produce una anulación neta del momento magnético sobre el Mn octaédrico y la estructura es la misma que en el caso del compuesto no dopado.



El desafío de Sr₇Mn₇O₁₉...



Conclusión

- Nuevas fases con vacancias de oxígeno ordenadas proponen nuevos problemas que siguen confirmando viejas teorías.
- Por primera vez (hasta donde sabemos) se encuentra una estructura con frustración magnética en un retículo cuadrado.
- LAS VIEJAS PEROVSKITAS SIGUEN DANDO SORPRESAS!!!!!!

Otras contribuciones a este trabajo: Ray Osborn, O. Chmaissem, en Materials Science Division – Argonne National Laboratory Yang Ren en Advanced Photon Source, estación 11ID-C, Argonne National Laboratory

Use of the Advanced Photon Source and Intense Pulsed Neutron Source was supported by the U. S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-06CH11357. Work at NIU was supported by the NSF Grant No. DMR-0302617, the U.S. Department of Education and the U.S. Department of Transportation.

Escuela Internacional de Cristalografía en Montevideo Uruguay

29 de noviembre al 4 de diciembre de 2010.

- Auspiciada por la Comisión de Cristalografía Matemática de la IUCr.
- Cubrirá temas básicos en cristalografía con énfasis en los aspectos matemáticos de la disciplina.
 - Simetría, Grupos Puntuales y Espaciales, Redes Tridimensionales
 - Simetría y cálculos cristalográficos en el Espacio Recíproco
 - Simetría magnética.
 - Cristalografía de sistema aperiódicos.
- Profesores Invitados:

Ernesto Estévez Rams (Universidad de La Habana, Cuba)

Massimo Nespolo (Universite Nancy, Francia)

Gustavo Echeverría (Universidad Nacional de La Plata, Argentina) (a confirmar)

Daniel Litvin (University of Princeton, USA) (a confirmar)

Página web provisional:

http://www.crystallography.fr/mathcryst/LatinAmericaSchools2010.php

Más información: Leopoldo Suescun - leopoldo@fq.edu.uy

V Reunión AACr

Gracias por la amable atención! Preguntas?, Comentarios?



Simetría magnética: Operaciones

