

# Preparação e caracterização magnética dos compostos $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ ( $x=0, 0.1$ )

M. A. Buzinaro<sup>1,2</sup>; A. Souza-Santos<sup>1</sup>; N. O. Moreno<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão SE, Brasil

<sup>2</sup>CEFET-SE, Rodovia Lourival Batista, S/N, Pov. Carro Quebrado, CEP 49400-000 CP 32, Lagarto SE, Brasil

(Recebido em 31 de julho de 2009; aceito em 28 de setembro de 2009)

Neste trabalho apresenta-se a síntese do composto geometricamente frustrado  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$  ( $x = 0, 0.10$ ). As medidas de difração de raios x indicam que as amostras policristalinas são de fase única. Suas propriedades magnéticas foram determinadas por magnetização em função da temperatura. Esse sistema se comporta como antiferromagneto frustrados com temperatura de Néel ( $T_N$ ) de 12 K e vidro de spin a ( $T_{VS}$ ) de 10 K para  $x = 0$  e  $x = 0.1$ , respectivamente. O estado de vidro de spin surge devido à competições das interações de supertroca (Cr-O-Cr) e as interações entre os cátions Cr-Cr, Mn-Mn-Cr.

Palavras-chave: Cromitas, raios X, antiferromagnetismo frustrado  $ZnCr_2O_4$

In this work, we present the synthesis of the geometrical frustrated  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$  ( $x = 0, 0.10$ ) system. X-ray powder diffraction shows that samples are single phase. Their magnetic properties were determinate by magnetization and susceptibility measurements as a function of temperature. That system presents antiferromagnetic frustrated behavior with Néel temperature ( $T_N$ ) of 12 K and spin-glass ( $T_{VS}$ ) at 10 K 5 tp  $x = 0$  and  $x = 0.1$ , respectively. The disordered substitution between zinc and manganese ions in the tetrahedral sublattice, and competition between different kinds of exchange interactions are responsible for the spin-glass state.

Keywords: Chromites, antiferromagnetic frustrated system,  $ZnCr_2O_4$

## 1. INTRODUÇÃO

Compostos de estrutura espinélio representadas pela fórmula unitária  $AB_2X_4$  têm sido estudadas ultimamente devido a suas aplicações em nanociências e tecnologia. É bem estabelecido que as propriedades físicas das ferritas com estrutura espinélio dependem da distribuição dos cátions entre os sítios tetraédricos ( $A$ ) e os sítios octaédricos ( $B$ ) e as interações relativas das interações de supertroca via ânions ( $X = O, S, Se$ ). A maioria dos trabalhos se refere as ferritas de espinélio  $MFe_2O_4$  ( $M = Zn, Co, Mn, Ni, etc.$ ).[1] Nestes espinélios os sítios  $B$  são ocupados pelo íon  $Fe^{3+}$ . Existem muitos espinélios de classes diferentes nos quais os sítios  $B$  não são ocupados pelo  $Fe^{3+}$  importantes desde o ponto de vista da física como nas aplicações tecnológicas. Um de exemplo delas são as cromitas  $MCr_2X_4$  ( $M = Mn, Fe, etc., X = O, S$ ) que exibem propriedades magnéticas não usuais como ferrimagnetismo, efeito de magnetorresistência colossal, etc. Recentemente, tem aparecido trabalhos no semi-metálico ferrimagnético (HFM)  $FeCr_2S_4$  apresenta propriedades interessantes com diferentes substituições magnéticas e não magnéticas.[2-4] Foi proposto que a série  $Mn[Cr_{2-x}V_x]S_4$  pode ser um forte candidato para HFM. Pode-se esperar que alguns óxidos de cromo com estrutura espinélio  $MCr_2O_4$  tenham propriedades magnéticas e de transporte semelhantes ao  $MCr_2S_4$ , vistos que ambos espinélios (sulfitos e óxidos) têm idêntica estrutura cúbica. No caso de  $M = Mn$  ou  $Co$  a semelhança é reforçada porque ambos são ferrimagnéticos a com  $T_C$  no intervalo 60 – 80 K e ferrimagnetismo não colinear abaixo de 20 K.

Outro interesse no estudo das cromitas magnéticas é conhecer o papel da interação de troca negativa  $J_{BB}$  (Cr - O- Cr) no controle das propriedades magnéticas. Os angulas de ligação em estruturas ferromagnéticas colineares de espinélio  $A-O-B$  e  $B-O-B$  são  $125^\circ$  e  $90^\circ$ , respectivamente. Para outras configurações a distância entre o íon oxigênio e os cátions são muito grandes para dar uma interação de supertroca intensa. As pesquisas das propriedades magnéticas das cromitas [5] revelaram um número de fatos não convencionais que não podem ser explicados pela teoria de Néel para estruturas de spins colineares, tipo ferrimagnetismo ou

antiferromagnetismo. Wickman e Goodenough [5] têm proposto que as interações diretas entre os sítios catiônicos *B* são responsáveis pela estrutura não colinear ferrimagnética em  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . De fato, muitos fenômenos podem ser explicados em termos da interação direta cátion-cátion, como na cromita de zinco  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . [6]

A cromita de zinco  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  apresenta estrutura cristalina tipo espinélio e estrutura magnética tipo pirocloro, com os spins do Cromo (Cr) ocupando os vértices de tetraedros, sendo estes unidos pelos vértices. Na figura 1 mostramos a estrutura cristalina cúbica de espinélio normal de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (grupo espacial Oh). As esferas brancas representam átomos de O, as vermelhas os átomos de Cr e as azuis os átomos de Zinco (Zn). Os átomos de Cr ocupam sítios de simetria octaédrica enquanto que os de Zn, simetria tetraédrica. O parâmetro de rede para este material é 8.327 Å [7] à temperatura ambiente.  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  possui a temperatura de Curie-Weiss muito alta, da ordem de 400 K, e uma transição AF de primeira ordem em  $T_N = 12$  K, [8] o que fornece  $f = \theta/T_N \sim 40$ , indicando forte frustração. A transição AF é acompanhada de uma ligeira distorção cristalina tetragonal  $\Delta a/a \sim 10^{-3}$  [9]. Experimentos de difração de nêutrons realizados por Lee *et al.* [6,10] mostraram a existência de duas excitações magnéticas neste sistema.

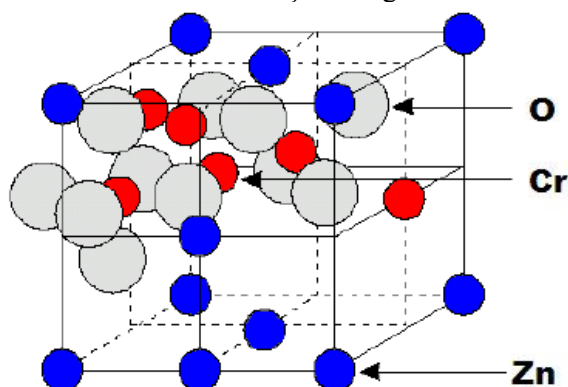


Figura 1 Estrutura cristalina do  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Os átomos de Cr ocupam sítios de simetria octaédrica enquanto que os de Zn, simetria tetraédrica.

Lee *et al.* reconheceram, na referencia [6], que a excitação na fase ordenada ainda necessita de uma explicação clara. Porém, na referencia [10] eles demonstraram que acima de  $T_N$ , os tetraedros de Cr se arranjam em aglomerados de *loops* hexagonais, com os spins do Cr unidos pelos vértices das bases. Estes *loops* estão distribuídos como clusters aleatórios na amostra. O acoplamento entre os spins destes vértices é fracamente antiferromagnético e a ressonância que se observa em  $\sim 1$  meV na fase paramagnética é justamente uma excitação deste arranjo de spins. [10]

A ampla variedade de substituições de cátions que podem ser feitas nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na rede espinélio leva a um número de propriedades físicas interessantes, especialmente se o cátion for magnético [10-13]. Diferentes classes de ordem magnética podem ser encontradas também como estados magnéticos desordenados, isto é, ferromagnetos reentrantes, vidros de spin. Vidros de spin podem ocorrer na presença da ocupação de um cátion (devido à distribuição entre as sub-redes *A* e *B* [14], também como a uma substituição desordenada em uma das duas sub-redes [15]), e de frustração magnética, ou devido à coexistência de interações ferro e antiferromagnéticas na presença de interações ferromagnéticas somente [16-17].

O sistema  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  é particularmente atrativo devido a que neste sistema há interações antiferromagnéticas competitivas Cr-Cr, Mn-Cr, e Mn-Mn. As duas estruturas espinélio normais  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  formam uma solução sólida em toda faixa de composição.  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  [18] é um ferrimagneto colinear com temperatura crítica  $T_C = 43$  K enquanto  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ordena antiferromagneticamente com temperatura de Néel,  $T_N = 12$  K [17, 20]. Neste trabalho apresenta-se a síntese do composto  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Cr}_2\text{O}_4$  e o estudo deles por susceptibilidade magnética *ac* e magnetização *dc* na região de temperatura de 2 K a 300 K.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os óxidos espinélios  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Cr}_2\text{O}_4$  e foram preparados por reação de estado sólido. Os óxidos de partida em forma de pó  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e  $\text{MnCO}_3$  todos eles apresentaram umidade e por isso foi feita a secagem deles aquecendo-os a  $500^\circ\text{C}$  para durante 3 dias num forno elétrico tipo mufla ao ar. Depois eles foram misturados estequiometricamente e aquecidos a 1123 K em ar por 1 dia com moagens intermediárias. A análise da estrutura cristalina das amostras policristalinas produzidas foi feita pela técnica de difração de raios-X, DRX usando um difratômetro comercial de marca Rigaku (DMAX 2000/PC). As medidas de magnetização *dc* foram realizadas em um magnetômetro comercial com detecção SQUID e os dados de susceptibilidade magnética *ac* tomados num equipamento de medidas múltiplas PPMS-9.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 mostramos os padrões de difração do óxido  $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Cr}_2\text{O}_4$  à temperatura ambiente indicando os índices de Miller dos picos mais representativos, o composto  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  tem similar padrão; Os parâmetros de rede foram obtidos pelo método de quadrados mínimos, assumindo que estes óxidos pertencem ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ,  $O_h^7$  e sua estrutura é espinélio normal cúbico. Na Tabela 1 podem ser observados os parâmetros de rede determinados à temperatura ambiente para os dois materiais estudados.

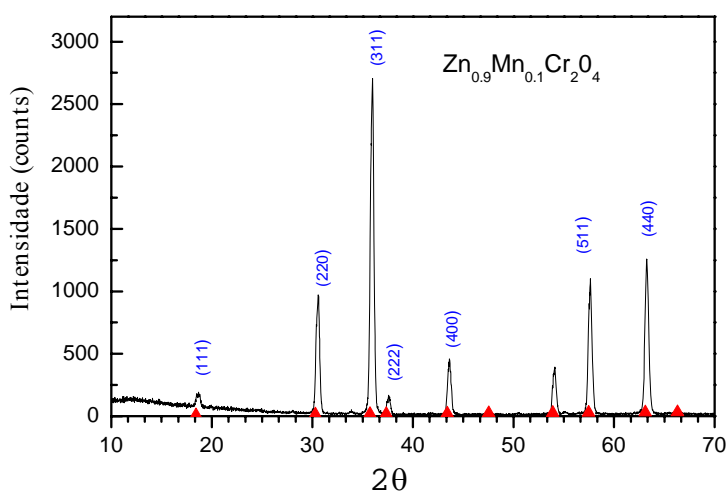


Figura 2: Padrão de DRX da amostra  $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Cr}_2\text{O}_4$  à temperatura ambiente. Os triângulos vermelhos é o padrão  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , PDF 22-1107

A Figura 3 ilustra a susceptibilidade *dc*  $\chi(T)$  do  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , entre 2 – 400 K, depois de descontado o diamagnetismo do suporte da amostra. Nota-se que as medidas de  $\chi(T)$  resfriando-se com campo magnético, FC (*Field cooled*), e resfriando-se com campo zero, ZFC (*zero field cooled*), para um campo magnético aplicado de 5 kOe. A susceptibilidade  $\chi(T)$  mostra típico ordenamento antiferromagnético tri-dimensional, AF 3D com  $\chi(T \rightarrow 0) = (2/3) \chi_{\text{max}}$ , onde o máximo da susceptibilidade  $\chi_{\text{max}}$  ocorre para  $T \sim 20$  K. O destaque mostra a primeira derivada

$d\chi(T)/dT$  versus  $T$ , o máximo serviu como critério para definir  $T_N = 12$  K. Mostra ainda que para  $T \leq T_N$ ,  $\chi$  é dependente do campo magnético, o que tem sido atribuído ao movimento das paredes de domínios no estado ordenado.

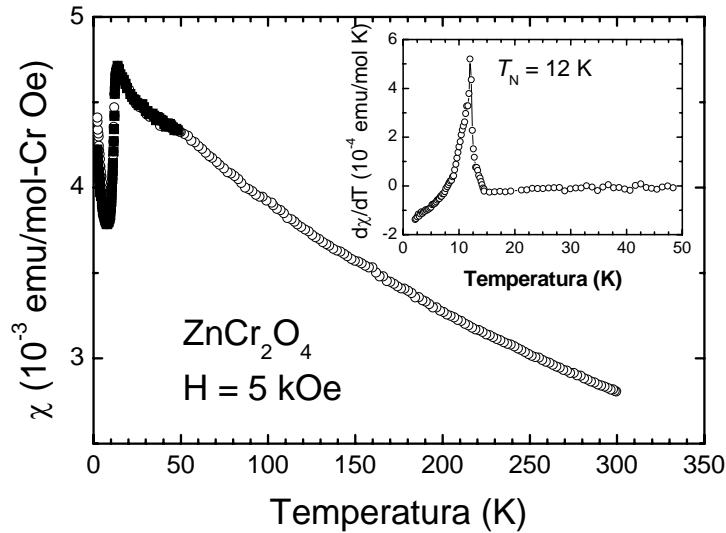


Figura 3: Susceptibilidade magnética da amostra policristalina  $ZnCr_2O_4$  nos procedimentos ZFC e FC para  $H = 5$  kOe. No destaque a derivada de  $\chi_{dc}$  vs.  $T$ .

Na Figura 4 apresenta-se as medidas de susceptibilidade magnética e o inverso da susceptibilidade (lado direito) como função da temperatura para o óxido  $Zn_{0.9}Mn_{0.1}Cr_2O_4$ . Entre 2 K e 10 K o comportamento é de vidro de spin (VS) indicado pelo pico agudo em  $T_{VS} = 10$  K, ou o ponto onde as curvas ZFC e FC colapsam. Acima desta temperatura a susceptibilidade diminui seguindo a lei de Curie-Weiss a partir de 100 K. 10% de conteúdo de Mn fazem com que o ordenamento magnético de longo alcance seja destruído e apareça a fase vidro de spin. O ajuste do inverso da susceptibilidade  $\chi^{-1}$  vs.  $T$  acima de 100 K foi feito com a Lei de Curie e os parâmetros do ajuste são listados na Tabela 1. Os valores do momento efetivo são próximos do valor do íon livre  $Cr^{3+}$ , e não aparece indicio de que o íon  $Mn^{3+}$  participe do paramagnetismo observado em altas temperaturas.

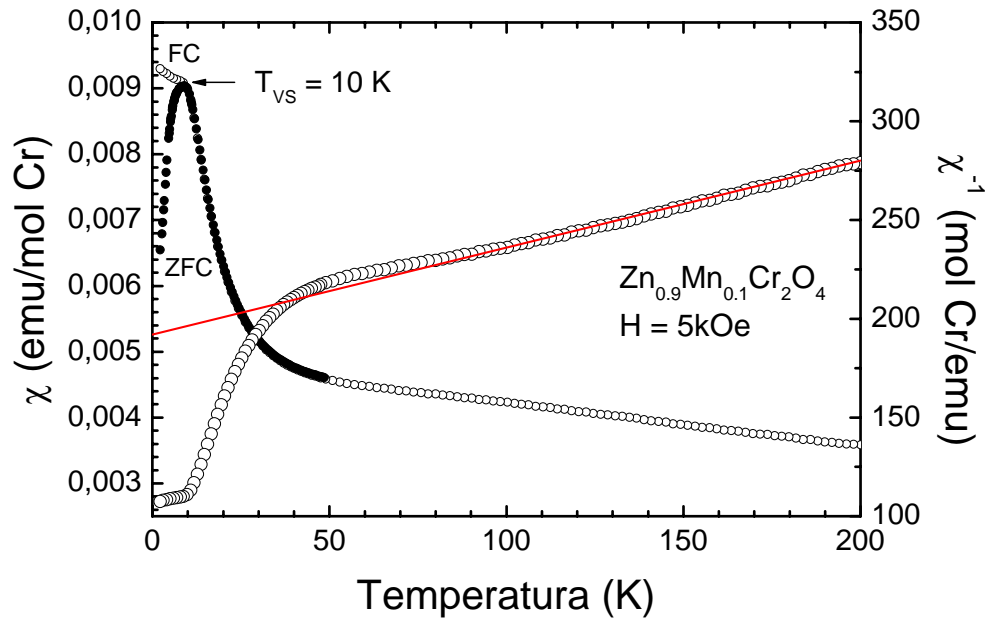


Figura 4: Susceptibilidade magnética da amostra policristalina  $Zn_{0.9}Mn_{0.1}Cr_2O_4$ .

Os parâmetros de Curie-Weiss para as amostras  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$  ( $x = 0, 0.10$ ) estão dados na Tabela 3

Tabela 1: Parâmetros de rede e do ajuste da lei de Curie-Weiss para  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$  ( $x = 0, 0.10$ ).

x	a (Å)	C(emu/mol Cr K)	$\theta$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	$T_N$ (K)	$T_{VS}$ (K)
0	8,327(5)	1,95(2)	-390(20)	3,95(2)	12	
0,10	8,336(5)	2,16(5)	-426(20)	4,16(3)		10

A presença do cátion  $Mn^{2+}$  nos sítios tetraédricos (*A*) ocupados por um íon não magnético  $Zn^{2+}$  na estrutura espinélio neste sistema favorece as interações de troca antiferromagnéticas Mn-Cr, e Mn-Mn. Estas interações Cr-Cr competem com as existentes no composto puro,  $ZnCr_2O_4$ . Como um resultado o ordenamento magnético colinear antiferromagnético acontece a uma temperatura mais baixa, e é esperado que com o aumento da concentração de Mn no composto, estas interações suprimam o ordenamento magnético de longo alcance, deve existir uma concentração crítica onde isto acontece. No extremo oposto deve acontecer o mesmo, pois o  $MnCr_2O_4$  é ferrimagnético e com a diluição pelo íon  $Zn^{2+}$  essa ordem é diminuída até desaparecer. Em uma região intermédia as competições das interações neste sistema há interações antiferromagnéticas competitivas Cr-Cr, Mn-Cr, e Mn-Mn. Cr-Cr podem dar origem a uma nova fase tipo de vidro de spin, que já foi observada nos compostos dopados com baixas concentrações de Cádmio.[20]

#### 4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram preparados os óxidos cromitas com estrutura espinélio  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$  ( $x = 0, 0.10$ ) por meio de síntese de estado sólido otimizando o método até obter uma fase única segundo os resultados de difração de raios X à temperatura ambiente. Os resultados de susceptibilidade  $\chi(T)$  no espinélio normal  $ZnCr_2O_4$ , mostram que entre 12 e 100 K, há uma transição de um regime de correlações antiferromagnética AF de curto alcance para um regime

de correlações de longo alcance. Isto está de acordo com os resultados de difração de nêutrons obtidos por Lee et al [6], onde eles mostraram que a fase paramagnética é dominada pela presença de aglomerados de spins fracamente AF numa geometria hexagonal. Para uma dopagem de 10% do íon magnético  $Mn^{3+}$  a fase antiferromagnética desaparece e surge um comportamento de vidro de spin abaixo de  $T_{VS} = 10K$ , devido à competições das interações de troca Cr-Cr, Mn-Cr, Mn-Mn e a desordem substitucional.

- 
1. DORMANN, L., NOGUES, M., *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 1223 (1990).
  2. RAMIREZ, A.P.; CAVA, R.J.; KRAJEWSKI, J., *Nature* 386: 156 (1997).
  3. PARK, M.S.; KWON, S.K.; MIN, B.I., *Phys. Rev. B* 64: 100403(R) (2001).
  4. BRABERS, V.A.M., *Phys. Rev. Lett.* 68: 3113 (1992).
  5. WICKMAN, D.G.; GOODENOUGH, J.B., *Phys. Rev.* 115: 1156 (1959).
  6. LEE, S.-H.; BROHOLM, C.; KIM, T.H.; RATCLIFF II, W.; CHEONG, A.-W., *Phys. Rev. Lett.* 84: 3718 (2000).
  7. PLUMIER, R.; LECOMTE, M.; SOUGI, E M., *J. de Physique* 38: L149, (1977).
  8. HARTMANN-BOUSTRON, F. et al., *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences Paris, Serie II Fascicule B* 268: 906 (1969).
  9. LEE, S.-H. et al. *Nature* 418: 856 (2002).
  10. AGOSTINELLI, E.; FILACI, F.; FIORANI, D.; TESTA, A.M., *J. Phys.* C-8, suppl. 2: 1061 (1988).
  11. KROK-KOWALSKI, F.; WARCZEWSKI, J.; MYDLARZ T., *J. Phys.* C-8, suppl. 2: 881 (1988).
  12. GOGOLOWICZ, M.; JUSZCZYK, S.; WARCZEWSKI, J.; MYDLARZ, E.T., *Phys. Rev.* B 35: 7073 (1987).
  13. FIORANI, D.; VITICOLI, S., *J. Magn. Magn. Mater.* 49: 83 (1985).
  14. SOUBEYROUX, J.L.; FIORANI, D.; AGOSTINELLI, E.; C. BHARGAVA, S.; DORMANN, J.L.; *J. Phys.* C-8 49: 1117 (1988).
  15. NOUGES, M.; FIORANI, D.; TEJADA, J.; DORMANN, J.L.; SAYOURI, S.; TESTA, A.M.; AGOSTINELLI, E., *J. Magn. Magn. Mater.* 104-107: 1641 (1992).
  16. VILLAIN, J., *Z. Phys.* B 33: 31 (1979).
  17. FIORANI, D., et al, *J. Phys.* C-8: 3053. (1980).
  18. E DANG, K., MERY, M.C.; VEILLET, P., *J. Magn. Magn. Mater.* 43: 161 (1984).
  19. MARTINHO, H., et al, *J. of Appl. Phys.* 89: 7050 (2001).
  20. MARTINHO, H., et al, *Phys. Rev.* B 64: 024408 (2001).