



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**INFLUENCIA
DE LA SUSTITUCIÓN
CON Sn EN EL
COMPUESTO $\text{LaMnO}_3 + \delta$:
PROPIEDADES
ESTRUCTURALES
Y MAGNÉTICAS**

Liliana Beatriz Morales

UNIVERSIDAD NACIONAL GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sábato"

**Influencia de la sustitución con Sn en el compuesto
LaMnO_{3+δ}: propiedades estructurales y magnéticas^(*)**

por Lic. Liliana B. Morales

Directores

**Dr. Daniel Vega
Dr. Alberto Caneiro**

^(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2000

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C.A.C.

Influencia de la sustitución con Sn en el compuesto LaMnO_{3+δ}: propiedades estructurales y magnéticas

Dr. Daniel Vega
DIRECTOR (Bs. A.)

Dr. Alberto Caneiro
DIRECTOR (Bariloche)

Lic. Liliana B. Morales

A mi querido Abuelo

Índice

Resumen.....	I
Abstract.....	III
Capítulo 1: Introducción.....	1
Capítulo 2: Conceptos Generales.....	3
Parte I: Características Generales.....	3
2I.1 Características de las manganitas.....	4
2I.1-a Estructura Cristalina y distorsiones	4
2I.1-b No estequiometría y defectos.....	7
2I.2 Sustituciones en el sitio B de la perovskita.....	8
2I.3 Antecedentes en el sistema La-Sn-Mn-O.....	9
Parte 2: Definiciones y Propiedades Magnéticas.....	10
2II.1 Proceso de Doble Intercambio.....	10
2II.2 Dominios Magnéticos.....	11
2II.3 Energía de anisotropía.....	12
2II.4 Sistema de Nanopartículas.....	12
2II.5 Superparamagnetismo.....	13
2II.6 Mediciones de magnetización.....	15
2II.6-a Mediciones de magnetización en función de campo y temperatura en el régimen superparamagnético.....	16
2II.6-b Ciclos de Histéresis.....	17
2II.6-c Mediciones de magnetización con y sin campo aplicado (FC-ZFC).....	18
2II.6-c.I Magnetización Zero Field Cooling (ZFC).....	18
2II.6-c.II Magnetización Field Cooling (FC).....	19
2II.7 Dependencia de la propiedades con la Temperatura.....	20

Capítulo 3: Técnicas de Caracterización

3.1 Difracción de Rayos X	22
3.1.a Difracción de Rayos X a temperatura ambiente (DRX).....	22
2.1.a-I Preparación de las muestras y condiciones de medición.....	22
3.1.b Difracción de Rayos X a alta temperatura (HTXRD).....	23
3.1.b-I Preparación de las muestras y condiciones de medición.....	23
3.2 Microscopía electrónica de Barrido, EDS y WDS	23
3.2.a Microanálisis Dispersivo en energía (EDS) y Microanálisis Dispersivo en Longitud de onda (WDS)	24
3.2.a-I Preparación de las muestras.....	24
3.3 TEM y EDS	24
3.3.a-I Preparación de las muestras.....	25
3.4 XPS y AUGER	25
3.5 Mössbauer	25
3.6 Magnetización d.c.	25
3.6.a-I Preparación de las muestras y condiciones de medición.....	26

Capítulo 4: Método de Síntesis

4.1 Método de Reacción de Estado Sólido	27
4.2 Método de Nitratos	27
4.3 Método de complejamiento por polimerización (Liquid-Mix)	27
4.3.a Calcinación de las muestras a 855°C	29
4.3.b Contenido de oxígeno en las muestras.....	29
4.3.b-I Medición del contenido de oxígeno.....	29
4.3.b-II Tratamiento de oxigenación.	31

Capítulo 5: Caracterización del material pertenecientes al sistema La-Sn-Mn-O

5.1 Método de Reacción de Estado Sólido	
5.1.I Difracción de Rayos X.	33
5.1.II SEM, EDS y WDS.....	34

5.2 Método de Nitratos.	
4.2.I Difracción de Rayos X.....	36
4.1.II SEM, EDS y WDS.	37
5.3 Resumen de resultados de los métodos de Reacción de Estado Sólido y de Nitratos.....	37
5.4 Método de complejamiento por polimerización (Liquid-Mix)	
Parte I: Muestras Sintetizadas a 700°C.....	38
5.4I.a. Difracción de Rayos X.....	38
5.4I.a-I $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$	39
5.4I.a-II $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$	43
5.4I.a-III Resumen y Comparación.....	47
5.4I.b. XPS y AUGER.....	50
5.4I.b-I $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$	51
5.4I.b-II $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$	51
5.4I.b-III Resumen y Comparación.....	52
5.4I.c. SEM, EDS y WDS.....	53
5.4I.c-II Resumen y Comparación.....	54
5.4I.d. TEM.....	54
5.4.d-I $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$	55
5.4.d-II $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$	56
5.4.d-III Resumen y Comparación.	57
5.4I.e. Mössbauer.....	57
Parte II: Muestras Sintetizadas a 1200°C.....	58
5.4II Método de Nitratos	
5.4II.a-I Difracción de Rayos X.....	59
5.4II.a-II SEM, EDS y WDS.	60
5.4II Método de Complejamiento por Polimerización (Liquid-Mix)	
5.4II.b-I Difracción de Rayos X.....	61
5.4II.b-II SEM, EDS y WDS.	62

5.5 Resumen de resultados y Conclusiones	64
---	----

Capítulo 6: Caracterización de las Propiedades Magnéticas del sistema La-Sn-Mn-O

6.1 Magnetización d.c.

6.1.a. $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$	70
--	----

6.1.b. $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$	75
--	----

6.1.c. Resumen y Comparación.....	85
-----------------------------------	----

6.2 Resumen de resultados y Conclusiones	89
---	----

Capítulo 7: Discusión Final y Conclusiones

7.1 Relación entre resultados estructurales y magnéticos	92
---	----

7.2 Conclusiones Generales	92
---	----

7.3 Tareas Futuras	94
---------------------------------	----

Apéndices

Apéndice 1: Método de Rietveld

A1.1 Teoría.....	96
------------------	----

A1.2 Aplicaciones.....	98
------------------------	----

Apéndice 2: Determinación de distancias Mn-O y del ángulo Mn-O-Mn

(ω).....	101
-------------------	-----

Apéndice 3: Expresión de la magnetización y aproximaciones..... 102 |

A3.1 Diferencia de las curvas FC - ZFC.....	102
---	-----

A3.2 Aproximación a la saturación	104
---	-----

Bibliografía.....	105
-------------------	-----

Agradecimientos.....	108
----------------------	-----

Publicaciones y Presentaciones a Congresos.....	111
---	-----

Resumen

Las sustituciones en los sitios catiónicos de los compuestos pertenecientes a la familia de las manganitas con iones divalentes, trivalentes y tetravalentes, ha sido un tema ampliamente estudiado en los últimos años. El efecto de tales sustituciones sobre las propiedades estructurales y magnéticas generaron grandes expectativas por lo que el empleo de técnicas experimentales tales como difracción de Rayos X, TEM, SEM, magnetización d.c., resistividad, etc, fueron empleadas para llegar al entendimiento de tales nuevos materiales.

En el presente trabajo, se estudia el dopaje del compuesto $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ con Sn. Los escasos y contradictorios resultados reportados en la literatura, no determinaban unívocamente, el sitio favorable para el Sn dentro de la estructura perovskita. Esto llevó al estudio de dos familias de muestras de composiciones nominales $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ y $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ con x variando entre 0 y 0.5.

Tanto la obtención del compuesto monofásico como su correcta caracterización presentaron serias dificultades. Sin embargo, el estudio del material reveló que el Sn ocupaba siempre el sitio B de la perovskita con valencia 4+, reemplazando al ión Mn. Así, la composición nominal correcta para cada una de las familias analizadas resultó ser $\text{La}_{1-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$, siendo, para la primera de las series $y = 2x$ con $x < 0.15$ e igual a cero para la segunda. El valor de y dará lugar a la formación de vacancias extras en el sitio A de la perovskita.

La formación de la fase sólo fue posible a baja temperatura ($T_S \approx 700^\circ\text{C}$) lo que dio lugar tamaños de grano de, aproximadamente, 30 nm.

Desde el punto de vista de las propiedades físicas del sistema, la incorporación de Sn dentro del material dio lugar a la formación de clusters magnéticos cuya contribución a la magnetización dependía del valor de y. Así, la fase deficiente en La ($y = 2x$) presentó valores de magnetización y de temperatura de transición más altas que la muestra sin Sn; el origen de ello estaría en las vacancias extras del sitio A, quedando relegados, a un segundo plano, los efectos de la incorporación de Sn en la fase. Por otra parte, la serie restante vio deprimida su magnetización debido a un fuerte desorden magnético producto de las interrupciones introducidas, entre las uniones de los ion Mn vecinos, por el Sn, deteriorando el proceso de doble intercambio. Los

clusters resultaron de menor tamaño que los formados en la otra familia, originando una zona entre partículas magnéticas mayor y altamente desordenada; ésta última fue difícil de orientar en la dirección del campo, razón por la cual, el material no llegó a saturar magnéticamente en el rango de los campos magnéticos aplicados.

Abstract

Cationic site substitution on manganites with both divalent and trivalent as well as tetravalent ions has been widely studied. The substitution effect on both structural and magnetic properties has created a renewed interest on this subject. So, techniques such as X-ray, SEM, TEM, dc magnetization and resistivity were employed to understand these new material properties.

In the present work, the Sn doping of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ was studied. In spite of the works done on this field, the most favorable Sn substitution site in this structure was not clearly defined. Besides, there were discrepancies among the scarcely reported data. This situation led to the study of two series of samples with nominal composition $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ and $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ with x varying between 0 and 0.5.

Despite that both attainment and correct characterization of the single phase compound were difficult to achieve, it could be concluded that Sn, with valence +4, replaced the Mn ion, occupying always the B-site on the perovskite structure. In this way, the correct nominal obtained compositions for each family compound turned to be $\text{La}_{1-y}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ being $y=2x$ with $x < 0.15$ for the first series and $y=0$ for the second one. The y value led to the formation of extra vacancies on the perovskite A site.

Single phase formation was only possible at low temperatures ($T_s \approx 700^\circ\text{C}$). Therefore the grain size obtained was close to 30 nm.

Regarding the system physical properties, Sn inclusion within the material led to the formation of magnetic clusters whose contribution to magnetization depended on the y value. So, La deficient phase ($y = 2x$) presented higher magnetization and transition temperature values than that without Sn. It would be due to extra vacancies present on A the site. This diminished the effects of Sn inclusion within the phase.

Besides, the other compound magnetization properties decreased due to a strong magnetic disorder, product of the Sn presence between neighbor Mn ion bonds. It affected de double exchange process.

Clusters obtained were smaller than those from the other family. This created a larger and highly disordered zone among magnetic particles. The last one was not easy to be oriented on the

“magnetization” field direction. So, the material could not reach magnetic saturation in the applied magnetic field range.

Capítulo 1

Introducción

En los últimos años, el estudio de la magnetoresistencia gigante en óxidos de manganeso con estructura perovskita ha sido sujeto de interés en intensas investigaciones. Uno de los objetivos principales de dichas investigaciones en la actualidad es encontrar un sistema con un alto porcentaje de magnetoresistencia a bajos campos y a temperatura ambiente.

Estos sistemas ofrecen un alto grado de flexibilidad química, lo cual permite examinar la relación entre la estructura de los óxidos con las propiedades magnéticas y electrónicas de una manera sistemática.

La influencia de la sustitución de tierras raras en las propiedades de estos compuestos ha sido extensivamente estudiada. Sin embargo, los efectos del reemplazo parcial del Mn por otro elemento están mucho menos investigados. Un mejor conocimiento de los procesos de localización de cargas por encima de T_C puede ser activado por desestabilización de la subred de Mn.

El objetivo del presente trabajo es llevar a cabo un estudio sistemático del sistema La-Sn-Mn-O estableciendo el papel que desempeña el Sn dentro de la estructura perovskita. Además, al sustituir al Mn por un ion con momento no-magnético y de radio iónico mayor, como lo es el Sn, se esperan fuertes efectos en las propiedades físicas.

En el Capítulo 2 se introducen los conceptos necesarios para el entendimiento del presente trabajo. El mismo está dividido en dos partes: en la primera de ellas se dan las características principales de los compuestos pertenecientes a las familias de las manganitas, su desarrollo en la historia, la estructura cristalina involucrada y sus distorsiones, los problemas de no-estequiometría de oxígeno y el estudio de los efectos debido a sustituciones junto con los antecedentes en sistema La-Sn-Mn-O. En la segunda parte del mismo, se dan las bases acerca de las propiedades magnéticas y los conceptos involucrados en las mediciones de magnetización.

En el Capítulo 3, se describen de manera somera, las distintas técnicas experimentales complementarias entre sí, que permitieron caracterizar al material y el comportamiento magnético del mismo.

A lo largo del Capítulo 4, se presentan los distintos métodos empleados para la obtención de la fase conjuntamente con los diversos tratamientos térmicos llevados a cabo.

La caracterización del material desde el punto de vista del compuesto, se desarrolla en el Capítulo 5. Allí se describen las mediciones realizadas mediante las técnicas de DRX, XPS y Auger, SEM, EDS, WDS, TEM y Mössbauer, junto con el análisis de cada una de las mediciones, estableciendo relaciones entre los resultados obtenidos por una y otra técnica.

El Capítulo 6 está relacionado con la caracterización del comportamiento magnético del material. En él se discuten los resultados obtenidos como consecuencia de las mediciones de magnetización en función de temperatura a campo aplicado constante y de magnetización en función del campo aplicado a una dada temperatura; esto permitió conocer la estructura magnética del mismo.

En el Capítulo 7 se presentan algunas discusiones acerca de la relación entre los resultados desarrollados y discutidos a lo largo de los dos capítulos anteriores, como así también, las conclusiones generales del trabajo y las tareas futuras originadas a partir del trabajo aquí expuesto.

En los Apéndices 1, 2 y 3 se dan algunas herramientas extras empleadas para el análisis de los resultados.

Finalmente se presentan las publicaciones surgidas a raíz del presente trabajo como así también los resúmenes presentados a congresos.

Capítulo 2

Conceptos Generales

Investigaciones en las manganitas han revelado nuevos fenómenos como la magnetoresistencia colosal [1] y ha dado lugar a la formulación de importantes conceptos físicos como el doble intercambio [2-3] y las polarones Jahn Teller [4-5]. Trabajos recientes han estado dirigido por la necesidad de entender y explorar los efectos de magnetoresistencia negativa los cuales aparecen cerca y debajo de la temperatura de Curie.

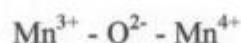
Parte I – Características Generales

En 1950, G. H. Jonker y van Santen [6] comenzaron los estudios en los compuestos del tipo $A^{3+}B^{3+}O_3$ donde $A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}$ y $B = Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Mn^{4+}$, buscando determinar en cuales de estos casos se obtenía una estructura tipo “perovskita”.

Un resultado interesante surgió del compuesto $LaMnO_3$ quien presentaba un comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas, mientras que el $LaCrO_3$ y $LaFeO_3$ eran antiferromagnéticos. La condición para que esto sucediera era que debía existir una cantidad no nula de Mn con estado de oxidación mayor a 3.

Estos estudios fueron continuados por van Santen y Jonker [7] y Jonker [8], en muestras cerámicas policristalinas. Ellos discutieron allí, acerca de la preparación, la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de la serie $(La_{1-x}A_x)MnO_3$ (con $x = Ca, Sr$ y Ba). Este tipo de sustituciones tenía como objeto producir compuestos donde coexistiera Mn^{3+} y Mn^{4+} , los cuales fueron denominados, de manera genérica, “manganitas”.

En 1951, Zener [2-3], conducido por los resultados previamente hallados, ofreció una explicación del comportamiento magnético observado en estos materiales basado en su teoría de intercambio magnético indirecto entre los átomos 3d, introduciendo un nuevo tipo de interacción magnética, a la que denominó de doble intercambio. La base radica en la siguiente configuración



donde la transferencia simultánea de un electrón del Mn^{3+} al O^{2-} y del O^{2-} al Mn^{4+} trae aparejado un aumento en la conductividad eléctrica. Puesto que estos electrones itinerantes viajan manteniendo su orientación de spin, también se conserva la orientación paralela de los momentos magnéticos de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} .

Tiempo después P. W. Anderson y H. Hasegawa [9], formalizaron la idea de Zener teniendo en cuenta, además, en los cálculos, la orientación relativa de spines entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} .

Magnetoresistencia y otras propiedades de transporte fueron descritas por primera vez en 1954 por Volger [10] quien mostró que la magnetoresistencia de $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ era negativa con un pico cercano a la temperatura de Curie. El estudio de estas propiedades se profundizó aún más en los años 1969 y 1970, en investigaciones realizadas por Searle y Wang [11-12], Morrish y colb. [13] sobre monocristales de $La_{1-x}Pb_xMnO_3$.

El interés en manganitas de valencia mixta, revivió en la década de los 90s con von Helmholt y colab. [14] y Chahara y colab. [15] con la preparación de films delgados de alta calidad y gran magnetoresistencia. En ellos el punto de Curie coincidía con la transición metal aislante y había anomalías asociadas en varias propiedades físicas.

2I. 1 Características de las manganitas

Los óxidos de valencia mixta pueden ser considerados como una solución sólida entre miembros tales como $LaMnO_3$ y $CaMnO_3$ con, cada una de ellas, un estado de valencia formal $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ y $Ca^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$; éstas dan lugar a la formación de compuestos de valencia mixta tales como $(La^{3+}_{1-x}Ca^{2+}_x)(Mn^{3+}_{1-x}Mn^{4+}_x)O_3^{2-}$.

Los cationes divalentes que pueden ocupar el sitio A, incluyen al calcio, bario, estroncio y plomo; los trivalentes posibles son, entre otros, ytrio, lantano, praseodimio, neodimio y alguna otra tierra rara (R). Una exhaustiva compilación de datos en compuestos con estructura perovskita fue llevada a cabo por Goodenough y Longho [16] en 1970.

Los efectos más relevantes de las distintas sustituciones se producen al variar el número de electrones en la banda 3d y alterar las distancias interatómicas y los ángulos de enlaces.

2I. 1-a Estructura cristalina y distorsiones

Químicamente, el sistema está caracterizado por el rango de cationes que pueden ocupar el sitio A de la estructura perovskita. Una buena manera de describir la estructura es a través de

un arreglo cúbico compacto, con fórmula general ABX_3 , el cual consiste esencialmente, en un marco de octaedros BX_6 unidos por sus vértices con un catión A grande y coordinación doce, que ocupa una cavidad del mismo tamaño que un anión X . En la Figura 1 se esquematiza dicha estructura.

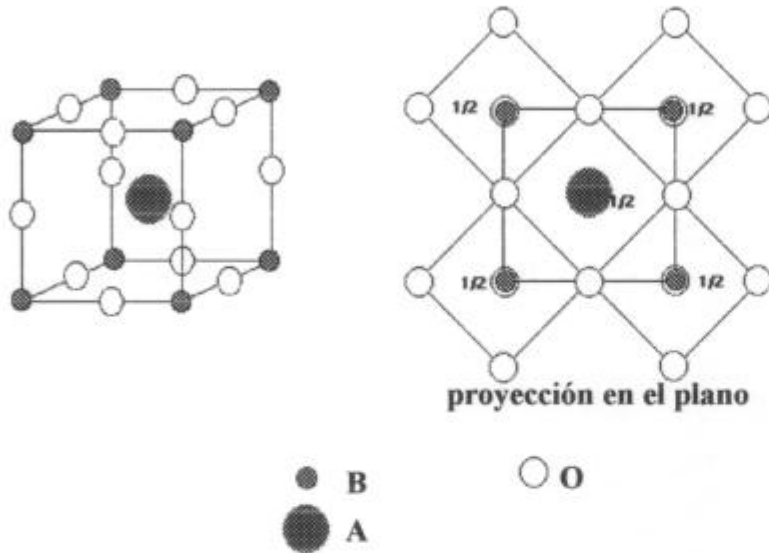


Figura 1: Representación de la estructura perovskita.

Muchas de las perovskitas importantes involucran desplazamientos de las posiciones atómicas. Pueden ser entendidas más fácilmente considerando separadamente tres clases diferentes de distorsiones [17-18].

a) el grupo X_6 alrededor de un catión B puede ser distorsionado en forma, cambiando, por ejemplo, a una bipiramide tetragonal en lugar de un octaedro.

b) el catión B puede ser desplazado del centro de sus grupos vecinos X_6 , los cuales continúan siendo octaedros regulares (o bastante cercano a eso). Esto suele suceder cuando B es demasiado pequeño para la coordinación octaédrica.

c) el octaedro BX_6 , mientras continua regular, puede inclinarse o rotar relativo a otro, reduciendo el tamaño de la cavidad ocupada por A . Esto ocurre cuando el catión A es muy pequeño para el volumen permitido en la estructura ideal. Si el octaedro puede ser asumido regular, es posible deducir el sistema de inclinaciones y la magnitud del ángulo de dicha inclinación a partir de los parámetros de red y de la simetría de la estructura. El catión A es desplazado del centro geométrico de la cavidad a una posición en la cual tiene menos de doce vecinos cercanos.

Los diferentes tipos de distorsiones pueden darse por separado o combinándose.

Goldschmidt definió el factor de tolerancia [19]

$$t' = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

donde r_i son los radios medios de los iones ocupando el sitio i ($i = A, B$ u O).

Compuestos de la familia perovskita existen, en lo general, dentro del rango $0.78 < t' < 1.05$ [20], siendo igual a la unidad en el caso de la simetría cúbica para el tamaño de iones ideales.

Cuando el factor de tolerancia es distinto de la unidad, se está en presencia de desplazamiento de los átomos respecto de su posición de equilibrio. La estructura perovskita acomoda el desajuste de los radios iónicos e induce electrónicamente deformaciones por varias clases de distorsiones que agrandan la celda y disminuye la simetría. Si t' es cercano a la unidad, tendrá posiblemente, una distorsión levemente romboédrica envolviendo rotaciones cooperativas de los octaedros BO_6 en la estructura de la Figura 1 alrededor de la dirección [111]. Cuando el desacuerdo es grande, hay una inclinación del entorno de los octaedros correspondiente a una rotación cooperativa alrededor de la dirección [110] lo cual da lugar a una estructura ortorrómbica del tipo O . El ángulo B-O-B, el cual es sensible al tamaño del catión A, es reducido de 180° a 161° . Es típico de este tipo de estructura que $a < c/2^{1/2} < b$. Otra estructura ortorrómbica es la tipo O' la cual es una variante de la anterior pero con un el arreglo de los octaedros más severamente distorsionados, en la cual se cumple que $c/2^{1/2} < a < b$. El origen de esta fuerte distorsión es el efecto Jahn Teller del Mn^{3+} que produce que los octaedros se extiendan en una dirección en el plano $a-b$ [21].

Aparte de las estructuras ortorrómbicas O y O' , hay una gran dispersión de celdas cúbicas, romboédricas, tetragonales, hexagonales, ortorrómbicas que se mencionan en la literatura como estructuras características de las manganitas [21]. Estas celdas unidad están muy cercanas unas de otras y los ángulos romboédricos y hexagonales están muy próximos a los valores ideales de $\alpha = 60^\circ$ o 90° , $\beta = 90^\circ$.

A medida que las sustituciones en el sitio A aumentan (esto es, aumenta el contenido de Mn^{4+}) una secuencia de fases cristalográficas y magnéticas tienen lugar. La sustitución del La con iones trivalentes no altera la valencia del manganeso, pero la distorsión de la estructura perovskita aumentará siempre que se reduzca el valor de t' .

La secuencias de fases $O' \rightarrow O \rightarrow R, C$ encontrada a medida que aumenta el contenido de Mn^{4+} por la sustitución del sitio A de la perovskita es similar a aquella hallada para el caso de las vacancias catiónicas en $(LaMn)_8O_3$. La misma secuencia de fase más distorsionada a

menos distorsionada puede ser vista al aumentar la temperatura, o cambiar la estequiometría de oxígenos [22-23].

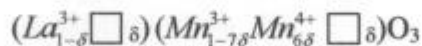
En adición a la distancia Mn-O, otro parámetro estructural importante es el ángulo Mn-O-Mn, el cual está relacionada, entre otras cosas, con el radio del catión del sitio A y el factor de tolerancia t' .

Las distorsiones debidas a variaciones del tamaño del ion que ocupa alguno de los sitios catiónicos pueden dar lugar efectos tales como el efecto Jahn – Teller, en el cual se distorsiona el octaedro que rodea al catión B de la estructura, separando los niveles 3d de energía de un ion como el Mn^{3+} y disminuyendo con ello, la energía del sistema [21].

2I. 1-b No estequiometría y defectos

Es importante remarcar que manganitas de idéntica composición nominal producidas por diferentes métodos en diferentes laboratorios pueden mostrar diferentes propiedades físicas. Estas variaciones en los óxidos pueden ser en composición, estequiometría o estructura de defectos. La presión parcial de oxígeno en los diferentes tratamientos en las muestras, tiene una influencia crítica en las propiedades físicas. Por ejemplo, una muestra de $LaMnO_{3+\delta}$ producida en aire es ferromagnética mientras que, si se realiza en nitrógeno, es antiferromagnética.

Los defectos asociados con el exceso de oxígeno tienden a formar vacancias catiónicas en los sitios A y B de la estructura [24-26] puesto que ésta no presenta otra manera de acomodar los oxígenos extras dentro de su forma compacta. La fórmula, apropiadamente escrita, de los compuestos con relación La/Mn igual a 1:1 y exceso de oxígeno tiene la forma



con $\delta \approx \delta'/3$. La fracción total de Mn como 4+ es, por lo tanto, $6\delta/(1-\delta) = 6\delta'/(3-\delta')$, por lo que $\delta = 0.04$ corresponde a un 25% de Mn^{4+} .

Otro tipo de no estequiometría que convierte Mn^{3+} en Mn^{4+} es la deficiencia en La. La fórmula $La_{1-z}MnO_3$ puede ser escrita como



de donde se llega a que, para $z = 0.33$ no hay ya Mn^{3+} . Las muestras deficientes en La tienden a ser ferromagnéticas y metálicas [27-29].

2I. 2 Sustituciones en el sitio B de la perovskita

El efecto del dopaje del sitio de Mn sobre las propiedades de las manganitas ha sido reportado primero para $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ con $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ y Sn^{4+} [30-32]. En estas manganitas, el dopaje con iones divalente y trivalentes, magnéticos y no magnéticos, resultó en un refuerzo del estado con las cargas ordenadas antiferromagnéticamente, mientras que para los cationes tetravalentes, el estado antiferromagnético es fuertemente debilitado. Esta diferencia de efectos fueron interpretados en términos las modificaciones por tamaño y por las variaciones de la proporción $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ inducidas por los diferentes elementos M [30-33]. Un estudio similar en el compuesto $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ [33] demostró que el dopaje en el sitio del Mn en las manganitas con orden de carga destruye irreversiblemente dicho orden cualquiera sea la dimensionalidad de la estructura desde el punto de vista de la red de manganosos.

Por lo tanto, la introducción de una muy baja concentración de un elemento extraño, esto es, alrededor de 1% , en el sitio del Mn produce un dramático efecto sobre todo en el orden de carga, propiedad muy sensible a tales fenómenos. El elemento dopante modifica la relación $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ debilitando el orden de carga al introducir cierto grado de desorden en la red de manganosos.

Otros estudios acerca de las sustituciones del Mn fueron realizados en los sistemas $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ con $\text{M} = \text{Ti}^{4+}$ y Ge^{4+} [34-35] y $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{In}_x^{3+}\text{O}_3$ [36]. Para la primera serie de muestras, los resultados reportados revelan que la inclusión de Ti en la estructura, genera distorsiones y variaciones en los parámetros de celda conforme se aumenta el porcentaje de dopante, mientras que las constantes de celda no se modifican apreciablemente con la inclusión del Ge ($r_{\text{Ge}^{4+}} \approx r_{\text{Mn}^{4+}} < r_{\text{Ti}^{4+}}$). Las propiedades eléctricas de los sistemas son, sin embargo, diferentes, puesto que en las muestras con Ge la temperatura de transición metal aislante crece conforme aumenta x, sucediendo lo opuesto para el caso del Ti.

El sistema $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{In}_x^{3+}\text{O}_3$, por otra parte, presentó una disminución en la temperatura de Curie con el aumento de x, observándose un comportamiento tipo vidrio de clusters debido a la ausencia de orden ferromagnético de largo alcance. Esta ausencia se debería al desorden inducido en la red por la presencia del In ($r_{\text{Mn}^{4+}} < r_{\text{In}^{3+}}$).

2I. 3 Antecedentes en el sistema La-Sn-Mn-O

El estudio de este sistema fue comenzado en 1997 por S. Dai , H. Morrish y colab. [37] quienes proponían la existencia del compuesto $(La_{0.7}Sn_{0.3})_2Mn_2O_7$ con estructura pirocloro ($A_2B_2O_7$); presentaban mediciones de DRX alegando la presencia de una única fase de simetría monoclinica con parámetros de red $a=6.4385\text{Å}$, $b=10.7168\text{Å}$, $c=4.9686\text{Å}$ y $\alpha = 91.48^\circ$. Las muestras eran realizadas por el método de reacción de estado sólido a 1250°C . Así mismo mostraban mediciones de XPS a partir de las cuales encontraban que el Sn tenía valencia $4+$. Las mediciones de susceptibilidad magnética dieron como resultado una temperatura de transición cercano a 235K .

Un año más tarde Z.W. Li, H. Morrish y colab. [38] presentaron un estudio similar en muestras de composición $(La_{1-x}Sn_x)Mn_{0.985}Fe_{0.015}O_{3+\delta}$. Las mismas fueron preparadas de manera análoga a las antes mencionadas pero esta vez los autores informaron que la muestra con $x=0.3$ no era monofásica sino una mezcla de dos fases con estructuras ABO_3 y $A_2B_2O_7$, siendo la composición de esta última $La_{0.5}Sn_{0.5}Mn_{0.985}Fe_{0.015}O_{3+\delta}$. De las mediciones de magnetización, los autores reportaron que la muestra con $x=0.3$ presentaba dos temperatura de transición: $T_{C1} = 225\text{ K}$ y T_{C2} entre 50 y 65 K . Asociaron a la primera de ellas a la fase de composición ABO_3 y a la segunda, como característica de la fase pirocloro, pues ésta transición se observaba en la muestra de composición $La_{0.5}Sn_{0.5}Mn_{0.985}Fe_{0.015}O_{3+\delta}$, la cual se suponía monofásica.

Ese mismo año, H. Morrish, Z.W. Li y colab. [39] corroboraron los resultados presentados en [38] incorporando la información de la existencia de cierta dependencia en la formación de la fase con la temperatura y la atmósfera de tratamiento. Las muestras tratadas a 1200°C en aire serían una mezcla de dos fases del tipo ABO_3 y $A_2B_2O_7$, mientras que aquella tratada a 1000°C en O_2 , sería monofásica con estructura del tipo $A_2B_2O_7$ con simetría monoclinica.

Finalmente, en 1999, Z.W. Li, H. Morrish y colab [40] aseguraron la formación de la fase $(La_{0.5}Sn_{0.5})Mn_2O_7$ y que, para dopaje con Sn menores, las fases formadas eran dos: $(La_{0.5}Sn_{0.5})Mn_2O_7$ y $LaMnO_3$. En cuanto la propiedades magnéticas, reportaron que la magnetoresistencia de estas muestras tendría su origen en la fase ABO_3 deficiente en La y/o Mn. A partir de mediciones de Mössbauer aseguraron la presencia del Sn como Sn^{4+} .

Parte II – Definiciones y Propiedades Magnéticas.

2II. 1 Proceso de Doble intercambio

La idea en la cual se basó Zener para esta nueva interacción, consistía en que el electrón extra en el Mn^{3+} podía moverse entre los iones Mn, acoplándose su spin a los carozos de ambos iones [2-3]. El acoplamiento de spin que esto produce es, tal como se demostró posteriormente, ferromagnético. Zener utilizó, como base fundamental en su modelo, que el electrón podía moverse sólo entre iones vecinos de spin paralelo.

En la Figura 2 se representa el modelo propuesto por Zener:

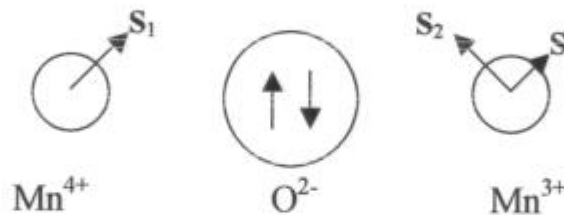


Figura 2: Esquema representativo del modelo de doble intercambio.

Él consideró que las reglas de intercambio intratómicas de Hund eran fuertes y que las cargas no cambiaban su orientación de spin cuando saltaban de un ion al próximo, por lo que podían saltar únicamente si el spin de dos iones era paralelos. Para minimizar la energía libre total del sistema, Zener encontró que las interacciones ferromagnéticas estaban favorecidas cuando los átomos magnéticos estaban bien separados y con los electrones de conducción presentes.

La teoría fue aplicada a las perovskitas de manganeso con el animo de explicar la fuerte correlación entre la conductividad, el ferromagnetismo y el valor de la magnetización de saturación a temperatura cero, el cual corresponde a la suma de todos los spines de electrones desapareados.

El compuesto $LaMnO_3$ es antiferromagnético. Zener mostró como el sistema se tornaba gradualmente, más ferromagnético con el aumento del dopaje de huecos (introduciendo Mn^{4+}). Para ello consideró el problema de intercambio entre iones Mn^{3+} y Mn^{4+} vía un ión oxígeno e introdujo el concepto de transferencia simultánea entre un electrón del Mn^{3+} al oxígeno y del oxígeno a los Mn^{4+} vecinos. A tal transferencia la llamó *doble intercambio*.

El proceso de doble intercambio es siempre ferromagnético, en contraposición al superintercambio que involucra la transferencia de un electrón virtual y que es, frecuentemente, antiferromagnético. Si el spin del manganeso no es paralelo o si la unión Mn-O-Mn está inclinada, la transferencia del electrón se dificulta y la movilidad decrece. De esto se desprende que existe una conexión entre la conductividad y el ferromagnetismo; se propuso una cantidad relacionada con la temperatura de Curie

$$\sigma = \frac{xe^2 T_C}{ah T}$$

donde x es el dopaje y a es la distancia Mn-Mn [21].

Anderson y Hasegawa generalizaron el mecanismo de doble intercambio considerando la interacción entre pares de iones magnéticos con una dirección de spin general. Ellos calcularon la integral de transferencia t como

$$t = t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

donde t_0 es la integral de transferencia normal, la cual depende de la parte espacial de la función de ondas; el término $\cos(\theta/2)$ está dada por la componente de spin de la función de onda y donde θ es el ángulo entre dos direcciones de spin.

2II.2 Dominios Magnéticos

Los monodominios presentan una alta energía magnetostática $E_M = \frac{1}{2} NM^2$, donde N es el número de dominios y M la magnetización de los mismos.

La energía magnetostática no es la única involucrada en el sistema. Es la energía total la cual hay que minimizar[41], es decir, además del término magnetostático, se deben considerar las contribuciones de intercambio, anisotropía y la formación de las “paredes de Bloch” que separan dominios magnéticos. En la formación de las paredes de Bloch, es muy importante el término de intercambio puesto que el ancho de la pared puede ser escrito, en primera aproximación, como $d = \pi (K/J)^{1/2}$ donde K es la constante de anisotropía y J la constante de intercambio [42].

Al reducirse las dimensiones del cristal también lo hace el tamaño de los dominios magnéticos cambiando su estructura y por lo tanto la de las paredes de dominios. La competencia entre la energía asociada a la formación de dominios y la magnetostática,

determina el límite dimensional al partir de la cual al sistema no le conviene dividirse en dominios. A partir de dicho límite el material se transforma en un monodominio.

2II.3 Energía de anisotropía

En los sistemas magnéticos, esta energía induce direcciones preferenciales en la orientación de la magnetización las cuales son conocidas como ejes “fáciles” de magnetización.

La energía de anisotropía puede clasificarse de acuerdo a las distintas fuentes que le dan origen, por ejemplo: anisotropía magnetocristalina, magnetostática, de superficie, inducida por tensiones, etc [43-44].

2II.4 Sistemas de Nanopartículas

El entendimiento de los mecanismos intrínsecos observados en los sistemas nanoestructurados es muy complejo, debido a que es necesario tener en cuenta la presencia de diferentes factores.

En primer lugar, en la mayoría de los sistemas de nanopartículas, existe una distribución de tamaños de partículas cuyo ancho depende, fuertemente, del método de preparación de las muestras.

Otro factor, son las diferentes fuentes existentes que contribuyen a la energía de anisotropía total de una partícula monodominio como, por ejemplo, la magnetocristalina, magnetostática, originada por tensiones y de superficie.

Además se observa que en un metal de transición el momento magnético por spin en la superficie de una partícula es distinto respecto a su valor en el bulk, dependiendo del metal, la naturaleza de la interface, defectos de superficie y la profundidad de la capa. Esto es efectivo dentro de las dos o tres primeras capas atómicas por lo que es de esperar la presencia de perturbaciones magnéticas, no despreciables, en la superficie de las nanopartículas. Dichas perturbaciones son cada vez más importantes a medida que el tamaño de la partícula disminuye.

Por otra parte, la magnetización observada en algunos de estos sistemas es menor que el valor de saturación presentado por el bulk. Esto tendría su origen en la desorientación de las direcciones de los spines. Asimismo, la temperatura crítica T_C también disminuye respecto a

lo observado en materiales ferromagnéticos debido al desorden, el confinamiento de tamaño y la contribución de la superficie.

Finalmente las interacciones entre partículas no pueden despreciarse dando una importante contribución a la energía de anisotropía total.

2II.5 Superparamagnetismo

En primera aproximación, la energía de anisotropía de una partícula monodominio es proporcional al volumen. Así, en el caso de existir simetría uniaxial la energía de barrera asociada, que separa las direcciones fáciles de magnetización puede escribirse como $E_B = KV$. De esto se desprende que al disminuir el tamaño de la partícula, la energía de barrera también lo hará, y que para granos de tamaño menor a un dado valor característico, decrece hasta ser comparable o menor que la energía térmica $k_B T$. Esto significa que la energía de barrera puede ser superada permitiendo a las partículas monodominios fluctuar térmicamente entre los dos mínimos de energía definidos por las direcciones fáciles al igual que un simple spin en un material paramagnético [45-46]. De esta manera, el spin total de la partícula puede rotar mientras que el ordenamiento interno permanece inalterados. Este comportamiento de un ensamble de partículas (con orden magnético interno) no interactuantes se conoce como *superparamagnetismo* [43-44, 47-48].

El comportamiento superparamagnético es exhibido por partículas muy pequeñas con una proporción importante de átomos en la superficie, alterándose notablemente las propiedades electrónicas y magnéticas respecto al bulk. El tamaño límite reportado en la literatura corresponde a granos de aproximadamente 2nm [49-52].

La relajación temporal de estas partículas monodominio puede ser descripta con una ley de Arrhenius [45-46]

$$M(t) = M_0 e^{-t/\tau}$$

donde M_0 es la magnetización inicial y τ el tiempo de decaimiento característico, el cual es función de la energía de barrera y de la temperatura siguiendo la ecuación

$$\tau = \tau_0 e^{E_B / k_B T}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

En estos sistemas, el comportamiento magnético observado depende del valor del tiempo de medición, τ_m , de la técnica experimental empleada con respecto al tiempo de relajación, τ , propio del sistema asociado con la barrera de energía, E_B .

Si:

- $\tau_m \gg \tau$: la relajación aparece más rápidamente que el promedio temporal de la orientación de la magnetización observado en esa ventana de tiempo, llegando el sistema al equilibrio termodinámico; en estas condiciones el ensamble de partículas se comporta como un sistema paramagnético.

- $\tau_m \ll \tau$: la relajación del sistema resulta muy lenta respecto al tiempo de medición; se observan propiedades cuasiestáticas como cristales magnéticamente ordenados. Este régimen se denomina *estado bloqueado*. La temperatura que separa estos estados se denomina *temperatura de bloqueo* (T_B) y depende del tiempo característico de medición τ_m . La temperatura de bloqueo se define como aquella para la cual $\tau_m = \tau$. Al estar asociada con la energía de barrera, T_B aumenta con el crecimiento del tamaño de la partícula. Por el contrario, para un dado tamaño, T_B disminuye con el aumento de τ_m . El máximo valor que puede tomar T_B es la temperatura de Curie, si se trata de un ferromagneto o la de Néel, en el caso de un antiferromagneto.

Para una simetría uniaxial la anisotropía magnética puede ser escrita como

$$E_\theta = E_B \text{sen}^2 \theta$$

donde θ es el ángulo entre la magnetización y la dirección fácil y

$$E_B = KV$$

es la energía de barrera.

La energía magnética presenta dos mínimos A y B tal como se presenta en la Figura 1, que corresponden a $\theta = 0$ y 180° (eje fácil)

Al colocar un campo magnético \mathbf{H} en la dirección \mathbf{z} , la energía magnética se escribirá de la forma

$$E_\theta = E_B \text{sen}^2 \theta - \mu H \cos \theta$$

siendo μ el momento magnético de la partícula. En la Figura 3 puede verse como, al aumentar H , el mínimo en $\theta = 0^\circ$ (A) comienza a hacerse más profundo mientras que el pozo B, a $\theta = 180^\circ$, tiende a desaparecer. Esto significa que, al colocar un campo magnético, la forma de los picos se modifica, dejando de ser ambos mínimos, equivalentes.

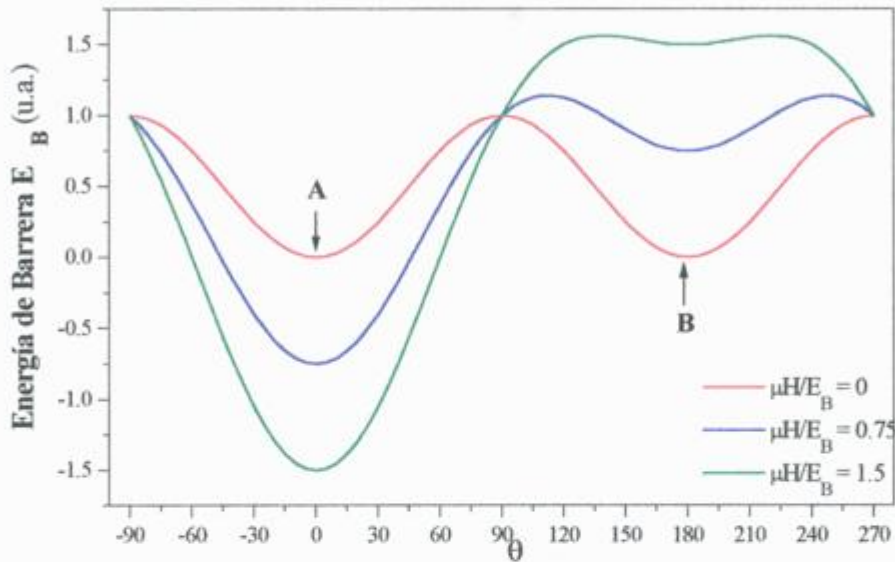


Figura 3: Representación de la barrera de energía (E_B) para distintos campos aplicados. El mínimo B desaparece mientras que A se hace más marcado conforme H crece.

En ausencia de campo magnético aplicado, la magnetización tiene dos orientaciones equivalentes que minimizan la energía, esto es, z y $-z$. A bajas temperaturas el momento magnético se alinea en alguna de estas dos direcciones y permanece allí congelado. Al aumentar la temperatura la partícula adquiere, paulatinamente, energía térmica suficiente como para que su magnetización pueda fluctuar entre las dos posiciones de mínima energía [42].

2II.6 Mediciones de magnetización

Para comprender el proceso físico que se lleva a cabo durante la medición, es necesario considerar si es posible que las propiedades puedan medirse en equilibrio termodinámico o fuera de él.

Puesto que la energía de anisotropía presenta dos mínimos, existen dos tiempos de relajación, uno asociado al paso desde el mínimo absoluto A al superior B y el otro al inversa. El equilibrio termodinámico es alcanzado cuando las poblaciones de cada uno de estos mínimos son proporcionales a estos tiempos de relajación. Si los mínimos son equivalentes, los tiempos de relajación son iguales y las poblaciones, en equilibrio térmico, deben ser idénticas.

Se puede llegar a un estado de no equilibrio termodinámico en el sistema, provocando una perturbación (por ejemplo, colocar un campo magnético) en un estado que sí esté en equilibrio térmico tal de alterar la estructura de los mínimos de energía dejando en condición de no equilibrio a sus respectivas poblaciones.

La variación de la magnetización dependerá de las condiciones iniciales, experimentales y de las impuestas durante la perturbación del sistema.

2II.6-a Mediciones de magnetización en función de campo y temperatura en el régimen superparamagnético

La temperatura de bloqueo separa los regímenes superparamagnético y bloqueados. Para $T > T_B$ un ensamble de partículas monodominios se comportará como un sistema paramagnético, es decir, la energía térmica será suficiente como para hacer fluctuar la orientación de los momentos magnéticos.

Partiendo de sistema formado por partículas no interactuantes con un momento total no nulo, existirá una distribución de orientaciones al azar de los momentos magnéticos cuando el campo magnético aplicado sea nulo. En este caso, los momentos se cancelarán dando nula la magnetización total del sistema.

En presencia de un campo magnético aplicado en cierta dirección, algunos de los momentos magnéticos tenderán a orientarse paralelos a él dando origen a una componente no nula de magnetización en esa dirección.

Sin embargo, la energía térmica se opondrá al ordenamiento total de los momentos magnéticos, existiendo una competencia entre la energía térmica generadora del desorden del sistema a medida que ella crece, y el campo magnético que tiene a ordenar los spines.

El comportamiento de la magnetización del ensamble de partículas en función de la temperatura y del campo magnético aplicado, es descrito a través de la función de Langevin

$$M = N\mu \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] \quad (1)$$

donde N es el número total de partículas.

De la ecuación (1) se desprende que, a medida que el campo magnético aumenta y la temperatura disminuye, la curva tiende hacia un valor de saturación. Desarrollando la función de Langevin en series, se observa que, la parte inicial de la curva presenta un comportamiento lineal [21,42].

2II.6-b Ciclos de Histéresis

Sea un conjunto de N partículas no interactuantes idénticas en un dado volumen y con un mismo momento magnético. Para partir de un sistema con los momentos magnéticos ordenados al azar y magnetización nula, se somete al sistema a una temperatura mayor que la temperatura de bloqueo y en ausencia de campo magnético externo. Si el sistema ahora es enfriado a una cierta temperatura $T_i < T_B$, el sistema quedará congelado y desordenado.

En la Figura 4 se representa, la energía magnética y la ocupación de los estados conforme varía el campo magnético aplicado que dan origen a la formación de un ciclo de histéresis. En la Figura 4 Ia) se esquematiza la energía magnética del estado inicial del sistema; los puntos azules distribuidos en los dos mínimos de energía, significan que ambos estados están igualmente poblados, dando lugar a una magnetización nula. Este estado se corresponde con el origen del ciclo de histéresis

A medida que el campo magnético es aumentado (desde cero), los mínimos comienzan a diferenciarse pero no existirá una contribución magnética sino hasta que la altura de la barrera del menor de los mínimos sea comparable con la energía térmica (Figura 4 Ib)). En el ciclo de histéresis (Figura 4 II), este comportamiento se traduce en el segmento OA, punto en el cual el sistema responde magnéticamente “saltando”, el valor de la magnetización, hasta el punto B; allí el sistema alcanza su valor máximo de magnetización *saturación* $N\mu$. El campo para el cual ocurre dicho salto se denomina, campo coercitivo (H_c). Una vez alcanzado dicho campo, el sistema no se ve alterado por la presencia de campos mayores, permaneciendo el valor de la magnetización, constante (punto C del ciclo).

Si en este punto se comienza a disminuir el campo, el sistema recorrerá el ciclo de manera reversible hasta el punto B y de allí continuará hasta D, en donde el campo aplicado se hace

nulo. Al valor que alcanza la magnetización en el punto D se lo conoce como *magnetización remanente*. Al aplicar un campo desmagnetizante, la magnetización comienza a descender hasta llegar a $-H_c$, valor al partir del cual la magnetización invierte su sentido (punto F del ciclo y Figura 4 Id)). Si se continúa aumentando ese campo, se llega al punto G del ciclo sin cambiar el estado magnético del mismo. El ciclo de histéresis se completa al pasar por los puntos F, H e I de la Figura 4 II.

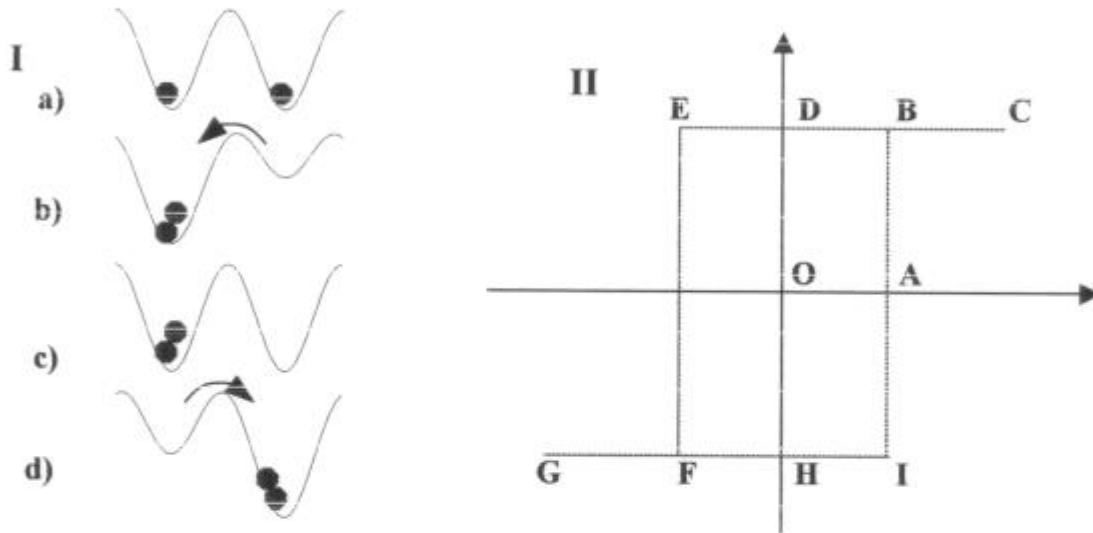


Figura 4: Esquema del mecanismo que da lugar a la formación de los ciclos de histéresis.

I) mínimos de energía y estados ocupados, **II)** ciclo de histéresis

2II.6-c Mediciones de magnetización con y sin campo aplicado (FC-ZFC)

A través de las mediciones FC-ZFC puede determinarse la temperatura de bloque T_B asociada con el tiempo característico de medición del experimento. Debajo de esta temperatura el sistema no se encuentra en equilibrio térmico.

El estudio cuidadoso de las curvas de FC-ZFC proporciona información acerca de la distribución de energías de barrera.

2II.6-c.I Magnetización Zero Field Cooling (ZFC)

En esta clase de experimentos la muestra es llevada a temperatura mayor que T_B en ausencia de campo magnético externo aplicado. De esta manera el sistema llega a un estado superparamagnético en donde la magnetización total es nula.

Una vez alcanzado este estado, la temperatura del sistema se comienza a descender hasta $T \ll T_B$. A lo largo de este proceso, los momentos de las partículas orientadas al azar por efecto de la alta temperatura a la cual se sometió el sistema, comienzan a congelarse.

Se llega finalmente, a un estado con los momentos magnéticos desordenados y congelados. Desde el punto de la vista de la representación de los pozos de la energía, en el estado inicial, ambos mínimos serían equivalentes e igualmente poblados, tal como puede verse en la Figura 5 Ia).

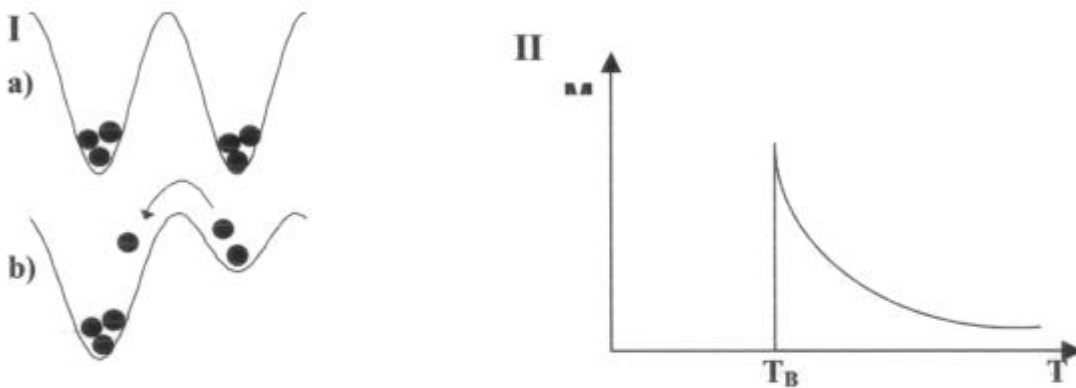


Figura 5: Representación de la magnetización medida en ZFC. I) pozos de energía, II) magnetización vs. T.

Una vez alcanzado este estado, se aplica un campo magnético externo y comienza a aumentarse la temperatura a la vez que se mide la magnetización. Los momentos magnéticos no responderán a la presencia del campo hasta que la energía térmica sea tal que permita alcanzar la barrera y superarla (Figura 5 Ib)); esto suceda para $T = T_B$, que es cuando la curva alcanza su valor máximo, tal como se representa en la Figura 5 II. Para $T > T_B$, el sistema pasa al régimen superparamagnético donde el sistema responde a la función de Langevin (despreciando efectos de interacciones, anisotropía y distribución de volúmenes). Si la temperatura continúa aumentando la respuesta del material será la de un paramagneto, siguiendo la ley de Curie.

2II.6-c.II Magnetización Field Cooling (FC)

A diferencia del procedimiento anterior, en este caso la muestra es enfriada con un campo magnético aplicado desde $T > T_B$, esto es, desde el régimen superparamagnético. Esto último

es importante puesto que el estado magnético de las partículas bloqueadas depende de la historia magnética de la muestra.

A medida que la temperatura va descendiendo, la barrera se hace comparable a la energía térmica y los mínimos comienzan a diferenciarse debido al desbalance originado por el campo aplicado. De este modo, se llega a un estado de magnetización no nula a una temperatura menor a T_B , tal como puede observarse en la Figura 6 Ia).

Tal como se procede en las curvas de ZFC, la magnetización de la muestra se registra a medida que la temperatura comienza a aumentar nuevamente, en presencia del mismo campo utilizado en el momento de enfriar el sistema. Cuando la temperatura es tal que sobrepasa la temperatura de bloqueo, las curvas de ZFC y FC se superponen puesto que el sistema llega al equilibrio termodinámico en el estado superparamagnético (Figura 6 Ib) y II).

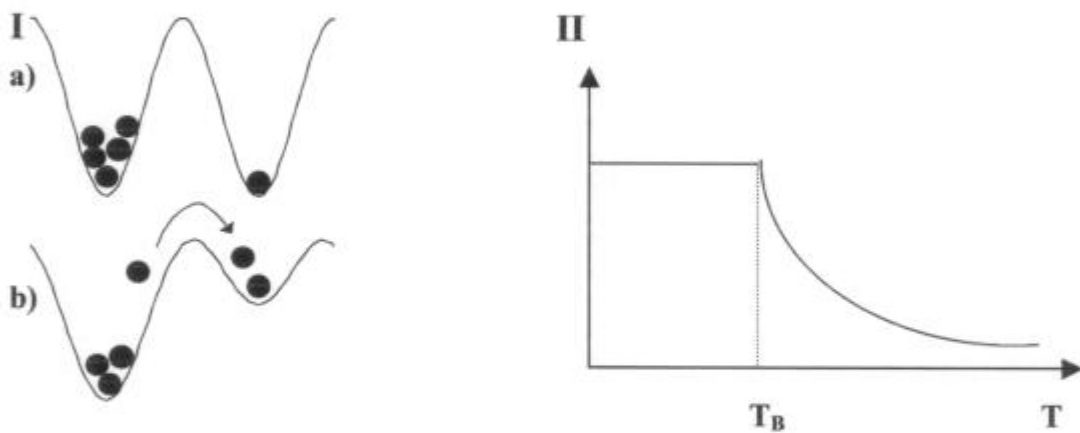


Figura 6: Representación de la magnetización medida en FC. I) pozos de energía, II) magnetización vs. T.

2II.7 Dependencia de las propiedades con la Temperatura

Sea un sistema de partículas no interactuantes entre sí, tal que su temperatura de bloqueo $T_B < T_C$ en alguna escala temporal de medición τ_m . En estas condiciones, cada partícula posee su propia energía de barrera y temperatura de bloqueo; el sistema presentará tres regímenes en función de la temperatura: para $T > T_C$ el sistema será paramagnético, en el rango $T_B < T < T_C$ será superparamagnético y, finalmente, para $T < T_B$ los momentos estarán bloqueados.

En el caso de tener partículas interactuantes, la energía de barrera de cada partícula deja de ser independiente. El régimen será aún superparamagnético siempre que la relajación del momento de cada partícula esté gobernada por su propia energía de barrera, modificada por las interacciones.

Si no es posible definir una energía de barrera para cada partícula entonces surge el estado colectivo. En ese caso se asocia al estado formado, una energía de ensamble [42].

Capítulo 3

Técnicas de Caracterización

3.1 Difracción de Rayos X

3.1.a Difracción de Rayos X a temperatura ambiente (DRX).

Esta técnica se aplicó con los fines de realizar el seguimiento de la formación de la fase, investigar la posible presencia de impurezas, estudiar la estabilidad del compuesto y determinar parámetros estructurales tales como las constantes de celda, distancias Mn-O, etc.

En el presente trabajo se utilizaron difractómetros PHILIPS (PW1700 y PW3710) con radiación CuK_α y monocromador de grafito. La identificación de las fases se llevó a cabo por comparación con reflexiones experimentales de la base de datos PDF-1 y 2 (1997), mediante el programa PC-Identify PW1876.

3.1.a-I Preparación de las muestras y condiciones de medición

En el caso del seguimiento de formación de la fase, la preparación de la muestra se llevó a cabo sobre un vidrio esmerilado; los difractogramas se adquirieron entre $20 \leq 2\theta \leq 70$ y con pasos de 0.05° con tiempo de medición de 1 seg.

Para adquirir aquellos difractogramas a partir de los cuales se harían las determinaciones estructurales, se buscaron condiciones que permitiesen obtener en ellos alta estadística a fin de disminuir los errores de esos parámetros refinados. Para ello, las mediciones se realizaron entre $20 \leq 2\theta \leq 80$, con pasos de 0.02° con tiempo de conteo de 16 seg.; algunos difractogramas se extendieron hasta 100° . El portamuestra utilizado fue de aluminio (standard de Philips), en el cual la cantidad de material empleado fue de, aproximadamente, 500 mgr.

Para las muestras calentadas a 855°C , se recurrió nuevamente al portamuestras de vidrio esmerilado (debido a la pequeña cantidad de material disponible) pero se trabajó en un intervalo angular comprendido por $20 \leq 2\theta \leq 80$, con tiempos de medición de 2 seg y con pasos de 0.02° .

Todos los difractogramas se llevaron a cabo con 40 KV y 30 mA.

3.1.b Difracción de Rayos X a alta temperatura (HTXRD).

Los difractogramas en función de la temperatura fueron realizados en una cámara de alta temperatura Anton-Paar HTK-10 acoplada al difractómetro.

Para este tipo de experimento, la muestra de polvo es esparcida sobre la superficie de una lámina de Pt de 105 x 9 x 1 mm, en la región central de la misma. La platina es calentada, por efecto Joule, y controlada por medio de un PID; la precisión con la cual se puede fijar la temperatura es de, aproximadamente, 1°C.

La temperatura de la muestra es medida mediante una termocupla tipo S, soldada a la lámina de Pt, justo por debajo de la muestra.

Los extremos de la platina se encuentran refrigerados con agua, produciéndose un gradiente de temperatura entre el centro y los extremos de la misma.

La cámara se encuentra sellada a la entrada y a la salida de los rayos X, con mylard, lo que permite, la circulación de gases con presión controlada, como así también, trabajar en condiciones de vacío.

3.1.b-I Preparación de las muestras y condiciones de medición

La mayoría de los difractogramas se tomaron en el intervalo $20 \leq 2\theta \leq 35$ durante 1 seg. por paso, cuando se estaba lejos de la temperatura de transición y durante 2 seg. en las cercanías de la temperatura buscada.

3.2 Microscopía electrónica de Barrido, EDS y WDS

En el presente trabajo, estas técnicas se utilizaron para estudiar la presencia, o no, de fases secundarias (en aquellos casos en los cuales éstas se observaban), la distribución del tamaño de grano, inhomogeneidades en composición, etc.

Se trabajó con un equipo SEM – 515 marca Philips equipado con WDS (marca Microspec) y EDS (marca EDAX).

3.2.a Microanálisis Dispersivo en energía (EDS) y Microanálisis Dispersivo en Longitud de onda (WDS)

El empleo de EDS se inclinó hacia el estudio semicuantitativo de la composición de las muestras preparadas. También fue de utilidad para los casos en los que se buscaba señalar las fases secundarias surgidas en los tratamientos térmicos a alta temperatura de las muestras.

Dado el tipo de estudio llevado a cabo en estos materiales, las mediciones se realizaron estableciendo regiones sobre las mismas, cuyas dimensiones dependía del aumento en el cual se estaba trabajando (esto es, no se trata de mediciones puntuales), teniendo así, un promedio de la composición de esa zona.

Con WDS se intentó determinar la concentración de Sn en las muestras calcinadas a alta temperatura a fin de verificar la presencia, o ausencia, del ion Sn dentro de la estructura. Se utilizó como material de referencia una muestra sin Sn, de composición nominal $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

3.2.a-I Preparación de las muestras

En algunos de los casos se realizaron pastillas, las que fueron incluidas y posteriormente pulidas (utilizando como medio líquido etilenglicol) siguiendo los procedimientos convencionalmente.

Los portamuestras empleados en todos los casos, fueron de Al. En el caso de las muestras sin sinterizar, se pegó una cinta conductora doble faz sobre el portamuestras y sobre ella se esparcieron los polvos a estudiar. Cuando las muestras así lo necesitaron, se recubrió a las mismas con un baño de oro.

3.3 TEM Y EDS

El empleo de esta técnica fue necesario debido al pequeño tamaño de partícula que presentaban estas muestras, resultando una herramienta fundamental en la caracterización del material. Con la ayuda del EDS incorporado a este equipo, se quiso comprobar la presencia o no del ion Sn dentro de la fase.

Para el presente trabajo, se empleó un TEM marca Philips, modelo CM200, de 200 kV.

3.3.a-I Preparación de las muestras

Para una adecuada preparación de los polvos se los molió en mortero y se preparó una solución con isopropanol quedando las partículas del material en suspensión. Una vez generada esta solución, se tomaron rejillas estándares de Cu, recubiertas con C, y se depositaron sobre ellas pequeñas gotas del preparado.

3.4 XPS y AUGER

Estas técnicas se basan en el análisis de las energías de los electrones emitidos por una sustancia al ser irradiada por rayos X.

Puesto que la posición de los picos de cada elemento depende de cómo esté combinado con los otros elementos en el compuesto, una adecuada medición de las posiciones y corrimientos de dichos picos brindará información sobre el entorno químico del átomo.

Para el presente trabajo se prepararon dos pastillas a modo de patrón: una de SnO y otra de SnO₂. Para tal fin, se prensó al material y se sinterizó a 200°C la primera de ellas y, a 800°C, la segunda.

3.5 Mössbauer

Por las complicaciones que presentó este trabajo respecto al estado en el cual se encontraba el Sn dentro de las muestras, fue necesario recurrir a esta técnica. De esta manera se buscó establecer si el Sn se encontraba como Sn²⁺ o como Sn⁴⁺.

3.6 Magnetización d.c

Para establecer las propiedades magnéticas de las muestras realizadas, se recurrió a esta técnica, estableciendo, a partir de los resultados obtenidos un comportamiento característico de cada una de las series de muestras estudiadas.

Para las mediciones de magnetización se utilizó un SQUID marca Quantum Design modelo MPMS2. Mediante este equipo fue posible llevar a cabo tales mediciones variando la temperatura desde 5K hasta 300K con campo magnético aplicado fijo, o variando el campo manteniendo la temperatura fija.

3.6.a-I Preparación de las muestras y condiciones de medición.

Según la información que se quería extraer acerca de la respuesta magnética del material, las condiciones de mediciones fueron variadas. Así, se aplicaron campos de 100G y 5000G para las mediciones de magnetización vs. temperatura y, en el caso de los magnetización vs. H (conocidas como lazos de histéresis), se trabajó entre $\pm 50000\text{G}$ a diferentes temperaturas.

Todas las mediciones se llevaron a cabo sobre polvos. Para ello se realizaban cápsulas con un material plástico del cual se sabía que no tenía respuesta magnética que afectasen las mediciones, dentro de las cuales se colocaba la muestra, registrando el peso de la misma. Las masas utilizadas eran de aproximadamente, 10 mgr.

Capítulo 4

Métodos de Síntesis

Con el objetivo de optimizar la obtención de los compuestos del sistema La-Mn-Sn-O, se exploraron distintas rutas de síntesis.

4.1 Método de Reacción de Estado Sólido

Para la preparación de las muestras, se utilizaron como materiales de partida La_2O_3 , MnO_2 y Sn ó SnO_2 ; todos, de muy alta pureza (99.999%).

A fin de homogeneizar la mezcla, los polvos fueron molidos conjuntamente en mortero de ágata y calcinados posteriormente en crisol de Pt.

En la búsqueda de la obtención de un material monofásico, se realizaron distintos tratamientos térmicos, variando la temperatura de los mismos entre 800°C a 1200°C y los tiempos de recocido, entre 10 y 25 hrs.

Las síntesis realizadas y las temperaturas de tratamiento respectivas, se presentan en la Tabla 1.

4.2 Método de Nitratos

En este caso, se utilizaron como reactivos de partida $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de pureza 99.99 % (FLuka).

El empleo de nitrato de Mn resultó complicado debido a su carácter hidrocópico. Para poder conocer la masa de Mn que se pesaba, este nitrato debió mantenerse en desecador y en vacío.

En la Tabla 1 se numeran las síntesis realizadas junto a las temperaturas de tratamiento a las cuales fueron sometidas cada una de ellas.

4.3 Método de complejamiento por polimerización (Liquid – Mix)

Finalmente, se realizaron muestras mediante esta vía química. El proceso de Liquid – Mix consta de los siguientes pasos:

1- Disolución, por separado, de los materiales de partida en una solución de ácido nítrico y agua destilada. En el presente trabajo se emplearon soluciones muy diluidas para todos los elementos.

2- Los materiales disueltos se mezclaron y se secaron sobre una platina calefactora (~100°C).

3- El nitrato obtenido de esta manera, se disolvió en una solución de agua destilada, ácido cítrico y etilenglicol (2%/ml).

4- Nuevamente, la mezcla se dejó secar sobre la platina hasta obtener un sólido.

5- El sólido resultante se sometió a diferentes tratamientos térmicos a fin de eliminar totalmente los carbonatos formados.

6- Se llevó a cabo el tratamiento final a la temperatura de síntesis (T_S) deseada.

Los materiales de partida utilizados en este caso, fueron: La_2O_3 (99.999%), Mn metálico y Sn metálico; éstos fueron pesados en la relación estequiométrica del compuesto a obtener. El La_2O_3 fue secado previamente en horno a 1100°C y guardado en caja de guantes a fin de evitar la absorción de humedad.

Las muestras preparadas se dividieron en dos familias: $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ y $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ con las composiciones que se describen en la Tabla 1 junto con las temperaturas de síntesis de las mismas.

La mayor dificultad en la aplicación de este método radicó en la disolución del Sn.

A partir de los resultados obtenidos para cada una de las rutas de síntesis anteriormente mencionados, se derivó que el ion Sn se incorporaba más fácilmente en la estructura si su estado de oxidación inicial era 2+; el Sn^{4+} prefirió en todos los casos, unirse a iones de O^{2-} y formar SnO_2 (ver Capítulo 5, Figs. 8 y 11). Por tal motivo, se buscó disolver el Sn tal que su estado final fuese Sn ó Sn^{2+} .

Si se incorpora Sn metálico a una solución de ácido nítrico y agua destilada, y se deja disolver sin agitación y a temperatura ambiente, se obtiene como resultado, un material blancuzco en suspensión. Este último contiene al ion Sn como Sn^{4+} ; por otra parte no se consigue una solución líquida transparente, condición necesaria para considerarse que la disolución ha sido completa.

De los datos reportados en la bibliografía [53] se observó que los compuestos con Sn^{2+} , son estables a baja temperatura. Debido a esto, el camino para obtener una disolución completa, consistió en colocar a la solución de partida en ultrasonido en un baño de agua fría. De esta

manera, se llegó a una solución transparente de color amarillento. Un aspecto importante fue que la solución de nítrico - agua, debía ser sumamente diluida.

Para eliminar los carbonatos resultantes de las disoluciones, se calcinó al sólido final a 400°C (~2hrs) y luego a 600°C, por espacio de 5hrs. El tratamiento de síntesis fue a 700°C, durante 38hrs para todas las muestras realizadas y templadas desde esa temperatura (Tabla 1).

4.3.a Calcinación de las muestras a 855°C

Como se describe en el Capítulo 5, los difractogramas de cada una de las series de muestras no presentaban diferencias significativas entre sí. Para intentar establecer alguna variación estructural entre cada familia de muestras, se decidió calcinar a las mismas a 855°C en aires durante 12hrs y comparar los compuestos obtenidos.

De esta manera, se intentó conocer de manera indirecta (esto es, a través de los productos del tratamiento térmico), las modificaciones que el Sn podía estar induciendo en la fase.

La temperatura del tratamiento térmico fue elegida e manera tal que el material estuviera fuera del campo monofásico (ver Capítulo 5, HTXRD).

4.3.b Contenido de oxígeno en las muestras

Es sabido que estos óxidos son no-estequiométricos y que el contenido de oxígeno en las muestras representa un parámetro fundamental dentro de las propiedades magnéticas, generando inclusive, en algunos casos, cambios estructurales importantes [54-55]. Esto se debe a que la variación en el contenido de oxígeno modifica la concentración de defectos y genera distorsiones estructurales, como así también la concentración de Mn^{4+} con el consecuente cambio en las propiedades físicas. Es por eso que se consideró importante poder establecer el contenido real de oxígeno en las muestras estudiadas en el presente trabajo.

4.3.b-I Medición del contenido de oxígeno.

Para la determinación del contenido de oxígeno en las muestras se utilizó un equipo termogravimétrico de alta sensibilidad [56]. Este equipo permite determinar la presión parcial de oxígeno en función de la temperatura y del contenido de oxígeno. Consiste, básicamente, en una termobalanza simétrica basada en una electrobalanza Cahn 1000 acoplada a un sistema electroquímico de mezcla de gases. El sistema electroquímico (bomba de zirconia y sensor de

oxígeno) provee atmósferas de Ar-O₂ o CO-CO₂ de presión parcial de oxígeno (p(O₂)) controlada a la termobalanza, con valores de p(O₂) en un rango de 1x10⁻¹⁴ a 1 atm.

El error en la p(O₂) para las mezclas de Ar-O₂ y CO-CO₂ es aproximadamente de un 2% (incluyendo errores sistemáticos). La termobalanza permite detectar δ del orden de 10 μ g por gramo de muestra.

Las variaciones de masa, en realidad se miden por diferencia de masa respecto a la masa medida a crisol vacío (masa de referencia). En el presente trabajo, ésta se determinó a 700°C en una atmósfera de Ar.

Posteriormente se colocó en el crisol una masa conocida de la muestra a medir y se calentó hasta 715°C en O₂, registrando el valor de dicha masa en equilibrio. Se fue bajando lentamente la temperatura de a pasos de aproximadamente 100°C y registrando en cada uno de ellos la masa. El resultado mostró que la masa iba aumentando (mayor contenido de oxígeno) aún a temperatura ambiente, sin poder alcanzar, en ese caso, el equilibrio (Figura 7). Esto estaría revelando que, al contar con partículas pequeñas como es el caso del presente trabajo, habría oxígeno adsorbiéndose en la superficie de la muestra que no permite conocer, de manera correcta, el contenido de oxígeno en los granos. Por ello, dadas las características de estas muestras, no se pudo determinar el contenido de oxígeno real dentro de las mismas.

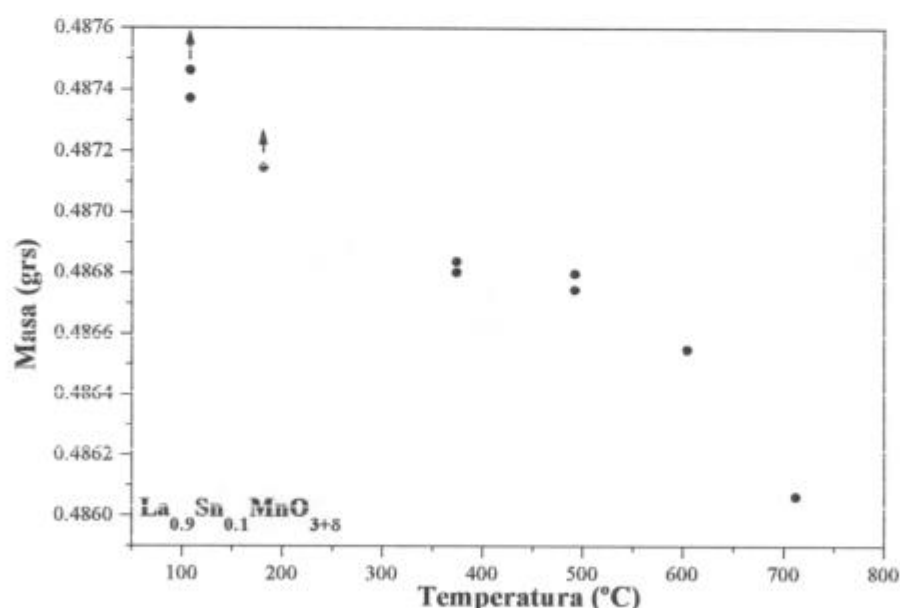


Figura 7: Ejemplo de medición de la masa con p(O₂) controlada. Se observa que la masa aumenta aún a bajas temperaturas indicando adsorción de O₂.

4.3.b-II Tratamiento de oxigenación.

A fin de estudiar las modificaciones inducidas en las propiedades magnéticas y estructurales de estos compuesto por el cambio del contenido de oxígeno, las muestras fueron tratadas 24 hrs a 750°C bajo flujo constante de O₂.

El tratamiento de oxigenación fue realizado con el único objetivo de comparar resultados en muestras sometidas a igual atmósfera en iguales condiciones térmicas, sin conocer el contenido del mismo en ellas, por lo expuesto anteriormente.

Tabla 1: Muestras realizadas mediante los distintos métodos de síntesis

Sínt.	Vía	Sn	SnO ₂	Comp. nominal	T°C – hrs	T _r (°C)		
1	Reacción de Estado Sólido	x		La _{0.9} Sn _{0.1} MnO _{3+δ}	950-15	850		
					950-15			
2				x	La _{0.6} Sn _{0.4} MnO _{3+δ}	950-15	750	
						950-15		
3				x		La _{0.6} Sn _{0.4} MnO _{3+δ}	1200 – 15	30
4		La _{0.6} Sn _{0.4} MnO _{3+δ}	950 – 25			850		
5		LaSn _{0.4} Mn _{0.6} O _{3+δ}	1200 – 15			30		
6	Método de nitratos	x		La _{0.8} Sn _{0.2} MnO _{3+δ}	950 – 15	850		
							950 – 25	
7					x	La _{0.7} Sn _{0.3} MnO _{3+δ}	950 – 15	850
							950 – 25	
8					x		La _{0.6} Sn _{0.4} MnO _{3+δ}	800 – 15
				La _{0.6} Sn _{0.4} MnO _{3+δ}			1200 – 10	30
9				LaSn _{0.4} Mn _{0.6} O _{3+δ}			1200 – 10	30
10				x		LaSn _{0.4} Mn _{0.6} O _{3+δ}	950 – 15	850
						LaSn _{0.4} Mn _{0.6} O _{3+δ}	950 – 25	
11				x		La _{0.6} Sn _{0.4} MnO _{3+δ}	800 – 15	800
				La _{0.6} Sn _{0.4} MnO _{3+δ}	1200 – 10	30		
12	Método Liquid - Mix	x		La _{0.7} Sn _{0.3} MnO _{3+δ} *	1200	700		
13					LaMnO _{3+δ}		700 – 38	
14					La _{0.98} Sn _{0.02} MnO _{3+δ}		700 – 12	
15					La _{0.975} Sn _{0.025} MnO _{3+δ}		700 – 38	
16					La _{0.95} Sn _{0.05} MnO _{3+δ}			
17					La _{0.925} Sn _{0.075} MnO _{3+δ}			
18					La _{0.9} Sn _{0.1} MnO _{3+δ}			
19					La _{0.85} Sn _{0.15} MnO _{3+δ}		700-24	30
20					La _{0.7} Sn _{0.3} MnO _{3+δ}			
21					La _{0.5} Sn _{0.5} MnO _{3+δ}		700 – 38	700
22					LaSn _{0.025} Mn _{0.975} O _{3+δ}			
23					LaSn _{0.05} Mn _{0.95} O _{3+δ}			
24					LaSn _{0.075} Mn _{0.925} O _{3+δ}			
25		LaSn _{0.1} Mn _{0.9} O _{3+δ}						

* realizada mediante disolución con nítrico (sin cítrico)

Capítulo 5

Caracterización del material perteneciente al sistema La – Sn – Mn – O

La caracterización del material se realizó empleando diversas técnicas experimentales complementarias entre sí. Se intentó corroborar la presencia de una única fase, determinar el rango, en temperatura, de estabilidad de la misma, el grado de solubilidad del Sn en la estructura, etc.

5.1 Método de Reacción de Estado Sólido

5.1.1 Difracción de Rayos X

La utilización de esta técnica permitió evaluar el carácter del material con el que se contaba. Lo primero que se observó fue que todas las muestras realizadas por esta técnica resultaron multifásicas ya sea, utilizando Sn o SnO₂ como reactivos de partida, variando la temperatura de síntesis o modificando la composición nominal de las mismas. Esto puede observarse en las Figuras 8 donde se destacan múltiples reflexiones extras a la fase: LaMnO_{3+δ}, SnO₂, Mn₃O₄, La₂O₃ y La₂Sn₂O₇.

Estudiando los difractogramas presentados en la Figura 8 de manera detenida, puede derivarse de ellos que las muestras tratadas a 1200°C vieron favorecida la formación de la fase pirocloro (La₂Sn₂O₇). Por otra parte, aquellas en las que se utilizó SnO₂ como uno de los reactivos de partida, presentan reflexiones mayores de óxido de Sn (SnO₂) respecto de las que se obtuvieron partiendo de Sn.

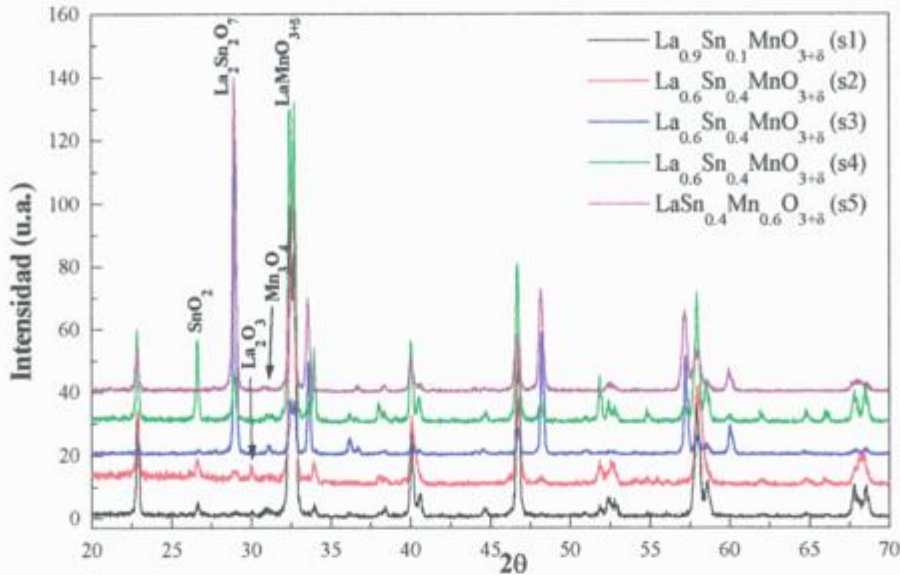


Figura 8: Difractogramas correspondientes a las muestras realizadas por el método de reacción de estado sólido. Se observan múltiples fases: $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, SnO_2 , Mn_3O_4 , La_2O_3 y $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (ver reflexiones principales). Con *s1*, *s2*...*si* se señala la síntesis según la Tabla 1, Capítulo 4.

5.1.II SEM, EDS y WDS

Una de las muestras analizadas fue aquella de composición nominal $\text{La}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{MnO}_{3+\delta}$ (*s6*), en la cual se utilizó Sn como reactivo de partida. Una pequeña parte de material se sinterizó e incluyó para realizar mediciones de composición tanto con EDS como con WDS.

De las observaciones con el SEM y de las mediciones de EDS, se encontró que, en algunas zonas del material, parte del Sn se encontraba segregado conformando pequeños cristales, probablemente de SnO_2 . En otras regiones de la muestra, el tamaño de grano era más pequeño pero se detectaba una baja cantidad de Sn dentro de la perovskita, lo que estaría señalando que no fue segregado totalmente el Sn de la muestra. En la Figura 9 se presenta una micrografía de esta muestra donde se aprecian esas dos zonas, junto a un cristal de SnO_2 .

En la Figura 10 se presenta una micrografía de otra de las muestras estudiadas, de composición nominal $\text{La}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$ (*s1*). En ella se aprecian granos pequeños alrededor de una zona compacta; las mediciones de EDS indicaron sólo la presencia de Sn en ella. En los restantes granos siempre se encontraron los tres cationes, sin poder aislar ninguna de las otras fases tan claramente como el SnO_2 .

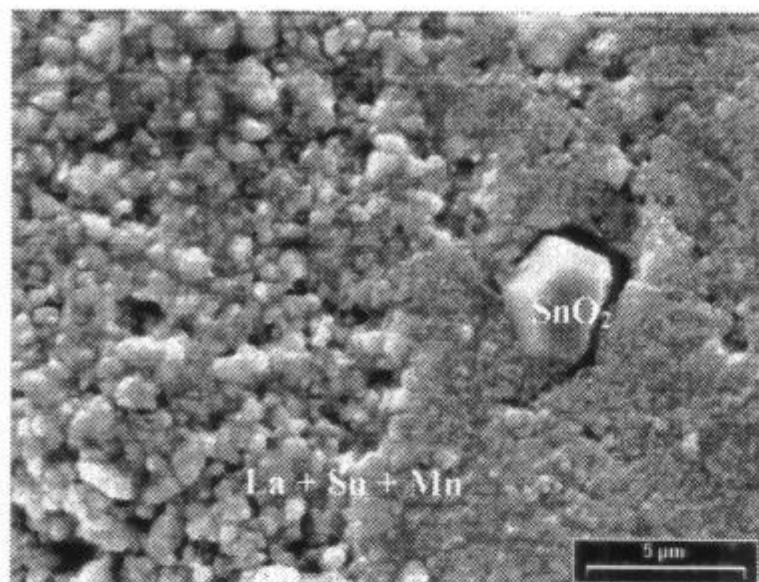


Figura 9: Micrografía de la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{MnO}_{3+\delta}$ en donde se observan dos zonas de tamaño de grano distinto; también se muestra un cristal de SnO_2 .

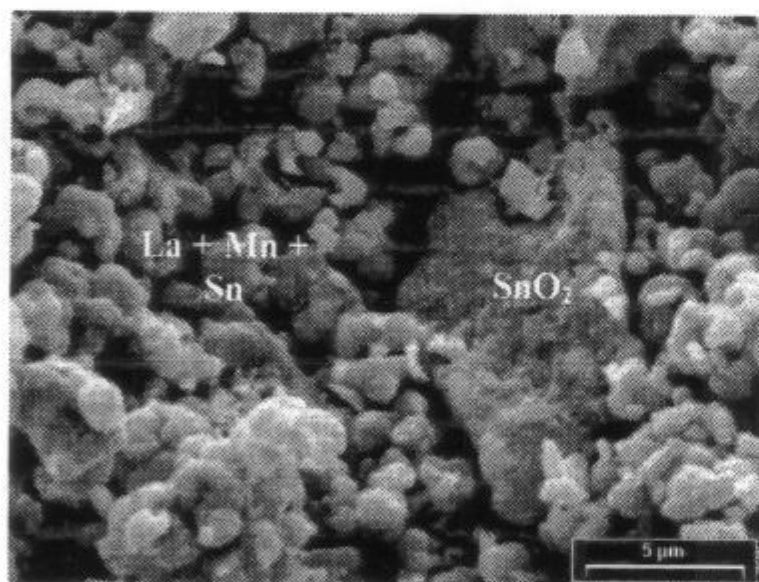


Figura 10: Micrografía de la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$. Se encontró Sn separado del resto de los cationes.

Por medio de WDS, se determinó el porcentaje de Sn dentro de la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{MnO}_{3+\delta}$ (Capítulo 3); el mismo estaría dentro de los límites de detección de la técnica ($\sim 1.5\%$ at.).

5.2 Método de Nitratos

5.2.1 Difracción de Rayos X

Las muestras caracterizadas por esta técnica resultaron ser multifásicas, cualquiera sea la composición nominal de partida o las condiciones de síntesis empleadas. En todos los casos se identificaron reflexiones propias de las fases $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, SnO_2 , La_2O_3 , Mn_3O_4 y $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, tal como puede observarse en la Figura 11.

El análisis de los difractogramas presentados en la Figura 11, revela que las muestras obtenidas mediante esta vía resultaron ser de peor calidad que aquellas sintetizadas mediante el método de reacción de estado sólido, mostrando, en algunos casos, una baja reacción entre los materiales de partida.

Comparando los resultados de la síntesis de composición nominal $\text{La}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{MnO}_{3+\delta}$ (s8 y s11) pudo verse que la s11 presentaba una reflexión mayor correspondiente al SnO_2 que la s8. La razón de esta diferencia podría radicar en el tipo de reactivo utilizado en la síntesis; mientras que en la s8 se utilizó estaño metálico, en la s11 se partió de SnO_2 .

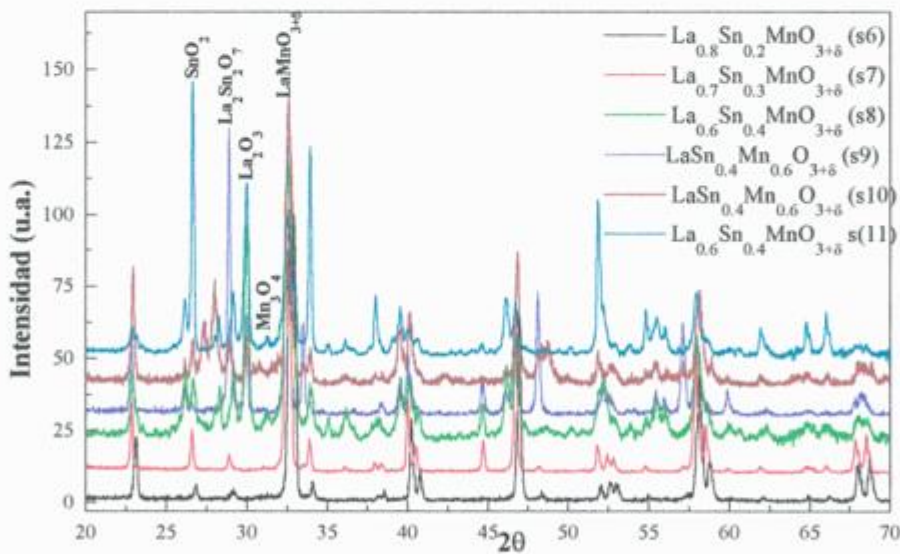


Figura 11: Difractogramas correspondientes a las muestras obtenidas mediante el método de nitratos. Se observan múltiples fases: SnO_2 , Mn_3O_4 , La_2O_3 , $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ y $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (reflexiones principales). Con s6, s7...sj se nombra la síntesis según la Tabla 1, Capítulo 4.

5.2.II SEM, EDS y WDS

Mediante SEM y EDS se estudió y midió la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$, pudiéndose obtener la micrografía que se presenta en la Figura 12. En ella se detectaron zonas que indicaban sólo la presencia de Sn; en otras zonas se podía medir La y Mn sin encontrar Sn en ninguno de los puntos medidos. Por otra parte, en ciertas regiones siempre se midieron los tres cationes. Esto señala que el material era multifásico.

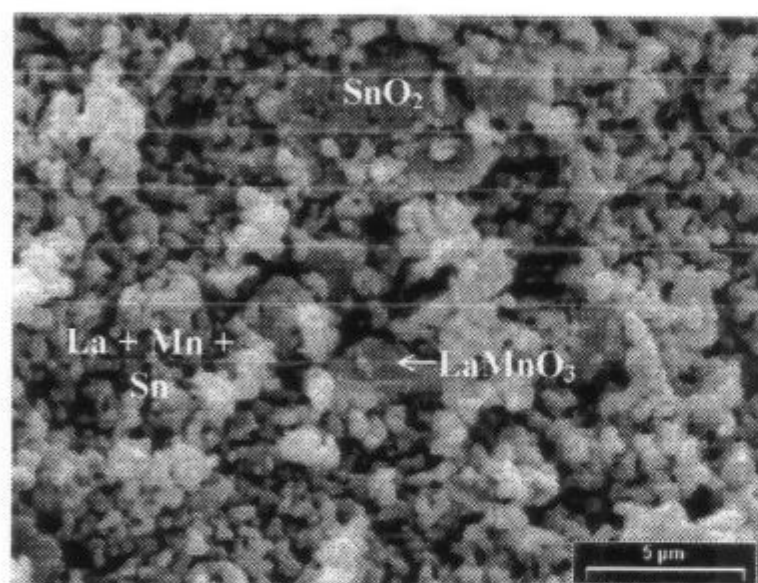


Figura 5: Micrografía de la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$. Se indican distintas regiones encontradas mediante EDS.

5.3 Resumen de resultados de los métodos de Reacción de Estado Sólido y de Nitratos.

A partir de los resultados anteriormente descritos se derivó que la formación de las muestras de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ó $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ no era posible mediante estos métodos bajo estas condiciones experimentales. Asimismo, se concluyó que la reacción es mayor cuando se utiliza Sn como uno de los materiales de partida en lugar de SnO_2 , puesto que esta fase es sumamente estable. Otro aspecto a considerar es la temperatura, ya que aquellas muestras sintetizadas a 1200°C favorecieron la formación de la fase pirocloro $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

5.4 Método de Complejamiento por Polimerización (Liquid - Mix)

Parte I: Muestras sintetizadas a 700°C

Los resultados obtenidos en la caracterización de estas muestras se presentan separados por técnica, discutiendo, en cada una de ellas, primero los resultados obtenidos para aquellas de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MO}_{3+\delta}$ y, posteriormente, aquellos de la serie $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$.

5.4I.a Difracción de Rayos X

En ambas familias de muestras, se siguió la evolución de la fase en función de la temperatura de tratamiento. En la Figura 12 se presentan, a modo de ejemplo, los difractogramas en dicho estudio, de la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_3$.

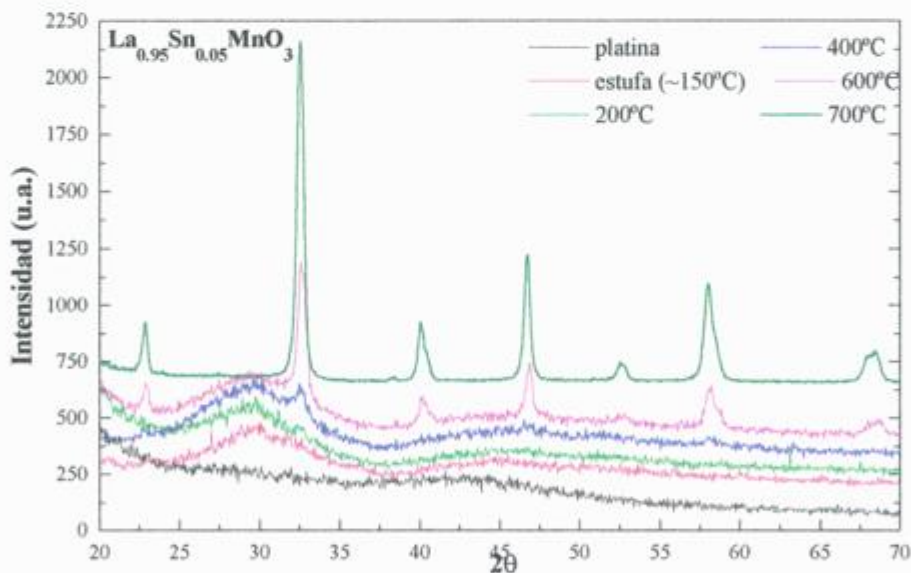


Figura 12: Evolución de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_3$ a lo largo de los distintos tratamientos térmicos hasta obtener un compuesto monofásico

5.41.a-1 $La_{1-x}Sn_xMnO_{3+\delta}$

Las muestras realizadas en esta serie fueron aquellas con $x = 0, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, \text{ y } 0.15$. En la Figura 13, se presentan los difractogramas de cada uno de los compuestos obtenidos.

En el caso de las muestras con $x=0$ a 0.1 , los difractogramas revelaron, dentro del rango de detección de la técnica, la presencia de una única fase con simetría romboédrica (grupo espacial: $R\bar{3}c$), tal como se puede observar en la Figura 13.

Por otra parte, la muestra con $x=0.15$, resultó multifásica, identificándose reflexiones secundarias pertenecientes a la fase SnO_2 . La segregación de Sn a partir de este valor de x , estaría demarcando, para esta familia de muestras y bajo estas condiciones de síntesis, el límite de solubilidad del mismo en la fase.

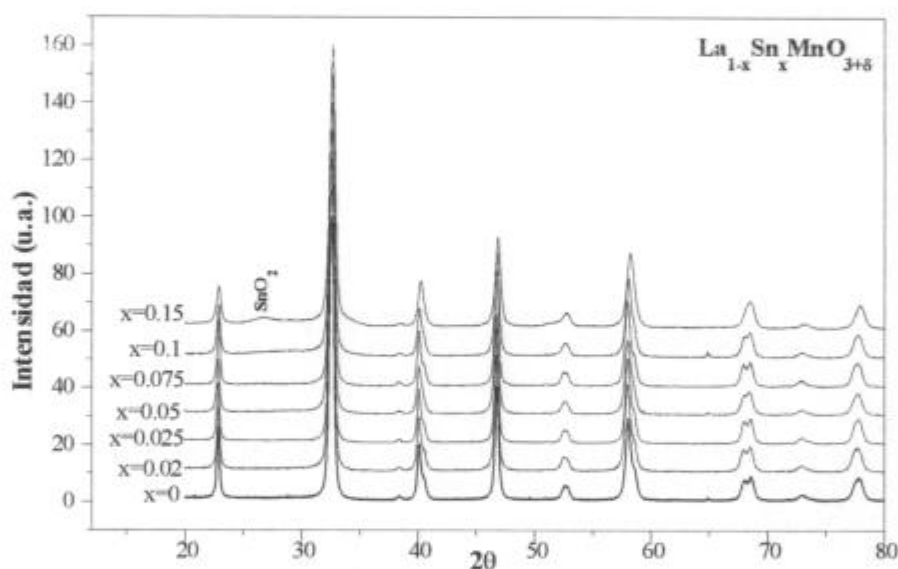


Figura 13: Difractogramas de las muestras $La_{1-x}Sn_xMnO_{3+\delta}$. Puede observarse que, para $x = 0 - 0.1$, existe una única fase presente con simetría romboédrica; en la restante surgen reflexiones extras (señalada la principal).

Empleando el método de Rietveld (FullProf) [57], se realizó el refinamiento de algunos de los difractogramas antes mencionados. Éstos permitieron, entre otras cosas, determinar los parámetros de celda de las muestras monofásicas, partiendo de un modelo con simetría romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}c$), descrita a partir de ejes hexagonales (ver Apéndice 1). En la Tabla 2, se presentan dichas constantes de celda.

Tabla 2: Parámetros de Red de las muestras monofásicas de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. La perovskita pertenece al grupo espacial $R\bar{3}c$.

Muestra	700°C			750°C (oxig)		
	a (Å)	c ^a (Å)	vol (Å ³)	a (Å)	c ^a (Å)	vol (Å ³)
LaMnO ₃	5.5095(3)	5.448(1)	350.79(3)	5.4998(2)	5.4412(6)	349.14(2)
La _{0.98} Sn _{0.02} MnO _{3+δ}	5.5195(4)	5.455(1)	352.51(4)	5.5047(4)	5.446(1)	350.07(5)
La _{0.975} Sn _{0.025} MnO _{3+δ}	5.5112(2)	5.4513(7)	351.24(3)	5.5091(2)	5.4497(7)	350.85(3)
La _{0.95} Sn _{0.05} MnO _{3+δ}	5.5123(3)	5.458(1)	351.80(4)	5.5059(3)	5.4539(9)	350.73(4)
La _{0.925} Sn _{0.075} MnO _{3+δ}	5.5204(3)	5.455(1)	352.62(4)	-	-	-
La _{0.9} Sn _{0.1} MnO _{3+δ}	5.5106(4)	5.455(1)	351.52(4)	5.5040(3)	5.452(1)	350.36(4)

^a $c = c' / \sqrt{6}$, donde c' es el valor obtenido de los refinamientos

Comparando los resultados obtenidos para las muestras calcinadas a 700°C (Tabla 3), se llegó a la conclusión que no surgían diferencias significativas entre ellos.

El hecho que la incorporación de Sn dentro de la estructura no revele alguna visible modificación sistemática en los parámetros estructurales, podría estar relacionado con el importante ancho que presentan las reflexiones. Este tamaño de las reflexiones surge como consecuencia de la baja temperatura de síntesis. Como se sabe, una temperatura de síntesis baja conlleva la formación de pequeños tamaños de grano lo cual produce reflexiones anchas. Para las muestras analizadas en este caso, el tamaño de cristalita determinado a partir de los difractogramas resultó, aproximadamente, de 300Å

Este efecto, dadas las condiciones impuestas por las muestras, podría enmascarar desplazamientos muy chicos tal que no puedan ser resueltos claramente por la técnica o definidos mediante los refinamientos

A partir de los resultados de los refinamientos llevados a cabo, se intentó estudiar las distorsiones presentes en la estructura. Para ello, con ayuda de un programa auxiliar (XPMA [58]) y utilizando uno de los archivos de salida del programa Fullprof, se midieron las distancias Mn-O y los ángulos Mn-O-Mn (Apéndice 2). Estos resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3: Distancias Mn-O y ángulos Mn-O-Mn, obtenidos a partir de los resultados extraídos de los refinamientos, para las muestras de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$.

Muestra	Mn-O-Mn		dMn-O(Å)	
	700°C	750°C(oxig)	700°C	750°C(oxig)
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	165.73° (7)	165.43° (4)	1.956 (2)	1.953 (1)
$\text{La}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{MnO}_{3+\delta}$	164.47° (5)	165.65° (7)	1.962 (2)	1.954 (2)
$\text{La}_{0.985}\text{Sn}_{0.025}\text{MnO}_{3+\delta}$	165.11° (4)	166.16° (5)	1.958 (1)	1.955 (2)
$\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$	165.27° (6)	166.01° (5)	1.959 (2)	1.956 (3)
$\text{La}_{0.925}\text{Sn}_{0.075}\text{MnO}_{3+\delta}$	163.89° (5)	-	1.963 (2)	-
$\text{La}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$	167.9° (1)	167.9° (1)	1.953 (3)	1.950 (2)

Las muestras monofásicas ($x=0 - 0.1$) fueron oxigenadas a 750°C (Capítulo 4). Los difractogramas realizados a partir de las muestras resultantes se presentan en la Figura 14 a). En la Figura 14 b) se compara una muestra con la misma composición nominal ($x= 0.025$), antes y después de oxigenar, observándose que las diferencias existentes entre ellas son sumamente pequeñas y que la simetría de la estructura se conserva.

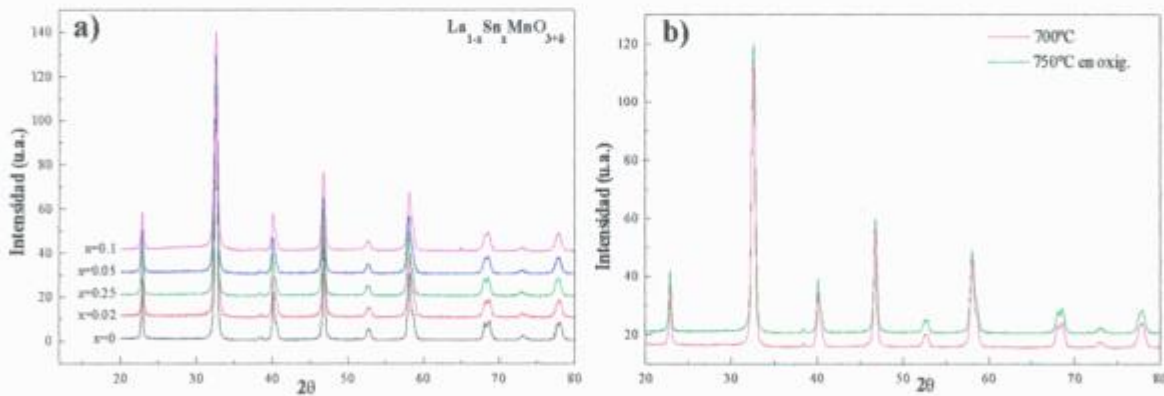


Figura 14: a) Difractogramas correspondientes a las muestras de la familia $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ luego de oxigenarlas. b) Comparación entre los difractogramas de la muestra $\text{La}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}\text{MnO}_{3+\delta}$ antes y luego de someterla al tratamiento de oxigenación.

Tal como se procedió con las muestras sin oxigenar, las estructuras de aquellas tratadas a 750°C fueron refinadas mediante el método de Rietveld (Apénd. 1). Los parámetros estructurales surgidos de ellos se presentan en la Tabla 2.

Al comparar los resultados expuestos en la Tabla 2 para una misma muestra antes y después de oxigenar, se observó una reducción en los parámetros de estas últimas respecto de las primeras. Una clara demostración de tal variación se desprende de la comparación entre los volúmenes de las mismas puesto que las tratadas a 750°C presentan un menor volumen que las calcinadas a 700°C .

Esta disminución en los parámetros estructurales estaría relacionada a un cambio en el contenido de oxígeno. De acuerdo a aquellos publicados en la literatura para la muestra $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [54-55], el contenido de oxígeno en los compuestos tratados en atmósfera de oxígeno, sería mayor que en los de partida.

En la Tabla 3 se presentan los ángulos entre dos Mn vecinos (Mn-O-Mn) y las distancias entre Mn-O (Apénd. 2) de las muestras sinterizadas a 750° en oxígeno. La comparación de estos valores con los obtenidos en las muestras originales (700° en aire) señalaría una pequeña modificación en las distorsiones estructurales; si bien los errores en la determinación de estos valores es grande, podría decirse que existe un ligero aumento en el ángulo Mn-O-Mn como producto de la oxigenación. En cuanto a las distancias Mn-O, los posibles cambios caerían dentro del error por lo cual sería muy arriesgado decir que existe alguna variación entre ellos. Sin embargo la disminución del volumen de la celda, indicaría una disminución de las distancias Mn-O.

- HTXRD

Siguiendo la evolución de los compuestos por DRX a las distintas temperaturas de síntesis (Fig 12), se encontró que, en el caso de la muestra con $x = 0.02$, a $T \sim 800^\circ\text{C}$ la misma comenzaba a segregar Sn, dando lugar a la formación de $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Dado este resultado se consideró fijar la temperatura de síntesis (T_s) por debajo de ese valor, tomando como tal 700°C para todas las muestras. Sin embargo, no se sabía si todas las muestras monofásicas, dejaban de serlo a la misma temperatura. Para intentar definir este punto, se realizaron difractogramas en función de temperatura para las muestras con $x = 0.05$ y 0.1 .

Los resultados obtenidos revelaron que, para $T \geq 850^\circ\text{C}$, ambas compuestos dejaban de ser monofásicos. La muestra de composición nominal $\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_3$, a $T \sim 860^\circ\text{C}$ comenzaba

a segregar Sn, dando lugar a la formación de SnO_2 . En el caso del compuesto $\text{La}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{MnO}_3$, a $T \sim 850^\circ\text{C}$, se formaba SnO_2 y $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

De los resultados anteriores no puede desprenderse que todo el Sn fuese perdido por la fase.

En la Figura 15 se presentan ambos estudios en función de la temperatura, señalándose las fases segregadas en cada caso.

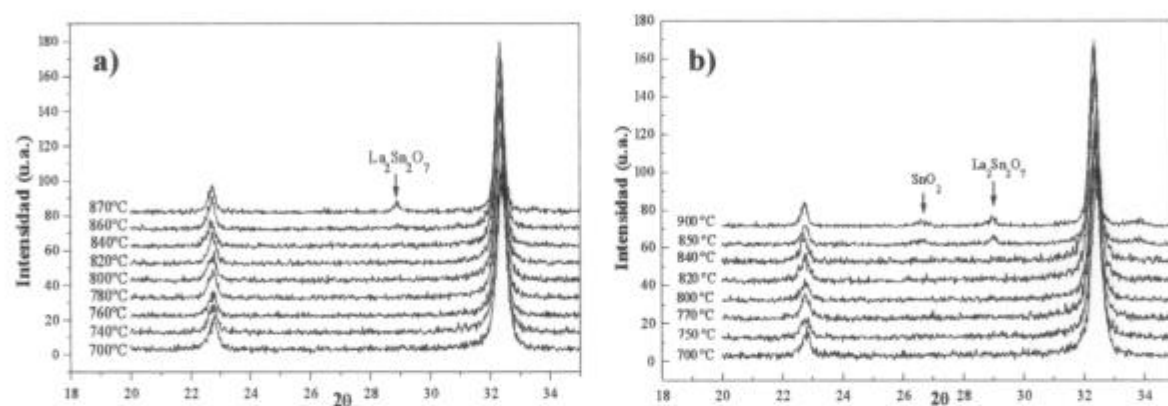


Figura 15: Evolución de la fase con la temperatura. a) $\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_3$: a $T = 860^\circ\text{C}$ se insinúa la reflexión principal de la fase $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, b) $\text{La}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{MnO}_3$: a $T = 850^\circ\text{C}$ las reflexiones más intensas de las fases SnO_2 y $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pueden ser identificadas.

5.4I.a-II $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$

Las muestras correspondientes a $x=0.025, 0.05, 0.075$ y 0.1 , fueron caracterizadas mediante DRX. Los difractogramas realizados revelaron que, dentro del límite de detección de la técnica, el compuesto estaba formado por una única fase con simetría romboédrica, perteneciente al grupo espacial $R\bar{3}c$, tal como se puede apreciar en la Figura 16.

Al igual que con la otra familia de muestras, se refinaron los difractogramas mediante el método de Rietveld, a partir de los cuales se establecieron los parámetros de red para esta serie de muestras (Apénd. 1). Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: Parámetros de Red de las muestras monofásicas de composición nominal $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$. La perovskita pertenece al grupo espacial $R\bar{3}c$.

Muestra	700 °C			750 °C (oxig)		
	a (Å)	c ^a (Å)	vol (Å ³)	a (Å)	c (Å)	vol (Å ³)
$\text{LaSn}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_{3+\delta}$	5.5123(2)	5.4454(7)	350.99(3)	5.5047(2)	5.4416(7)	349.78(3)
$\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$	5.5092(3)	5.4430(8)	350.45(4)	5.5036(1)	5.4404(9)	349.57(4)
$\text{LaSn}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{O}_{3+\delta}$	5.5163(5)	5.454(1)	352.54(6)	-	-	-
$\text{LaSn}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3+\delta}$	5.5118(4)	5.439(1)	350.54(4)	5.5036(3)	5.4345(9)	349.18(4)

^a $c = c'/\sqrt{6}$, donde c' es el valor obtenido de los refinamientos

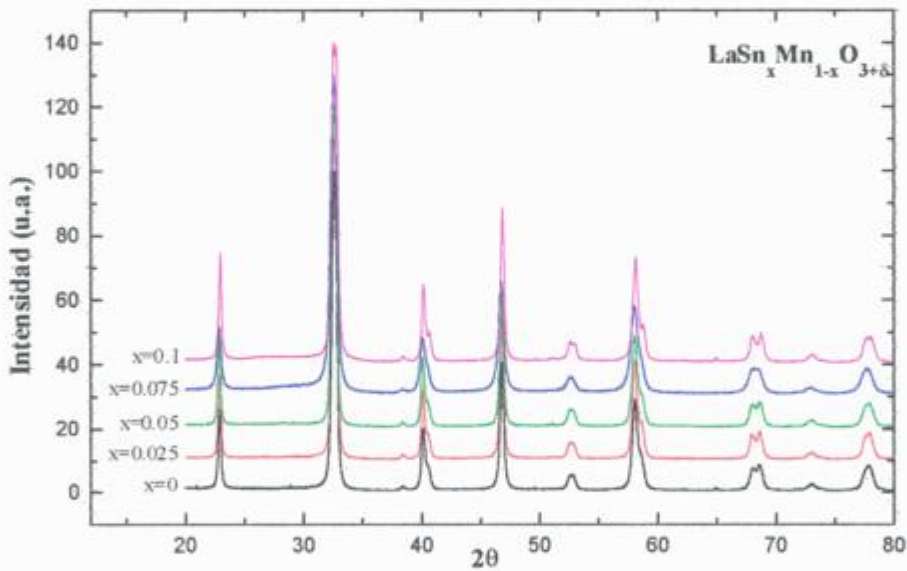


Figura 16: Difractogramas de las muestras $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$. En todas ellas se identificó una única fase.

Al comparar los parámetros de red para una misma temperatura, se encontró que eran muy similares entre sí. Nuevamente podría pensarse que los cambios pequeños en estos parámetros podrían esconderse bajo el ancho considerable de los picos.

En estas muestras también se estudiaron las posibles distorsiones existentes en la estructura. A partir de los resultados de los refinamientos se calcularon las distancias Mn-O y los ángulos Mn-O-Mn; estos valores se encuentran en la Tabla 5.

Tabla 5: Distancias Mn-O y ángulos Mn-O-Mn, obtenidos a partir de los refinamientos de las muestras de composición nominal $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$.

Muestra	Mn-O-Mn		dMn-O(A°)	
	700°C	750°C(oxig)	700°C	750°C(oxig)
$\text{LaSn}_{0.025}\text{Mn}_{0.985}\text{O}_{3+\delta}$	164.96° (4)	165.94° (5)	1.958 (1)	1.954 (1)
$\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$	164.17° (4)	165.76° (6)	1.958 (2)	1.954 (2)
$\text{LaSn}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{O}_{3+\delta}$	166.9° (1)	-	1.956 (2)	-
$\text{LaSn}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3+\delta}$	165.6° (1)	166.26° (4)	1.96 (1)	1.952 (1)

Las muestras con $x=0.025$, 0.05 y 0.1 , fueron oxigenadas a 750°C . Los difractogramas obtenidos a partir de ellas se presentan en la Figura 17 a). En la Figura 17 b), se comparan las muestras de composición nominal $\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$, antes y después de oxigenarla; las variaciones entre uno y otro caso resultaron ser pequeños.

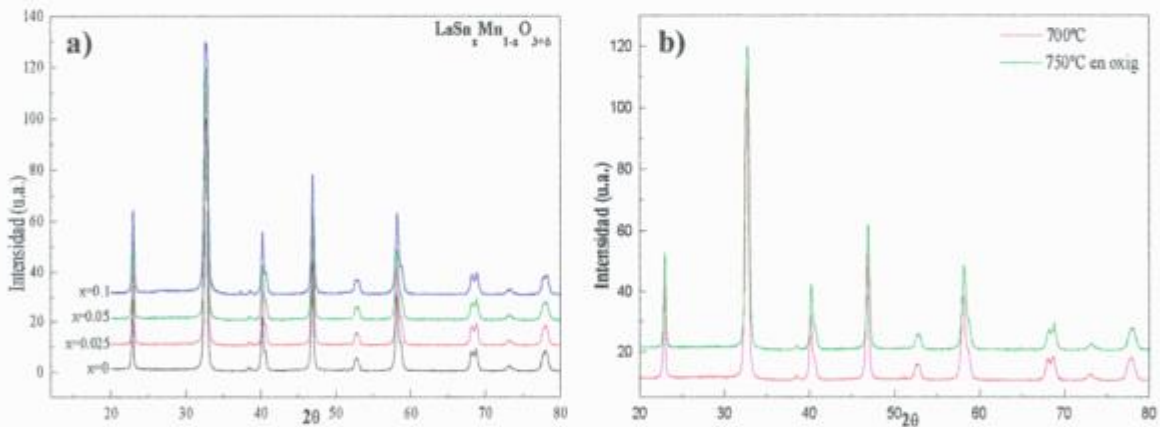


Figura 17: a) Difractogramas correspondientes a las muestras de la familia $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ luego de oxigenarlas. b) Comparación entre los difractogramas de la muestra $\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$ antes y después de someterla al tratamiento de oxigenación.

Refinando los difractogramas presentados en la Figura 17, se determinaron los parámetros de red de estas muestras. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Al comparar los resultados para las muestras antes y después de oxigenar, se encuentra que ambos parámetros se redujeron ligeramente, aunque dicho cambio es más claro en el parámetro a. De este análisis se desprende que el contenido de oxígeno de las muestras se

modificó, aumentando respecto al valor de origen [55] Las variaciones entre una y otra celda se hacen más claras al comparar los volúmenes de las muestras oxigenadas y sin oxigenar; el volumen de las primeras es menor que el de las últimas.

También se calcularon las distorsiones estructurales; los resultados se volcaron en la Tabla 5. De la comparación de las muestras, a dopaje fijo, antes y después de oxigenarlas surgen diferencias que permitirían ver la influencia del tratamiento, esto es, el ángulo Mn-O-Mn crece mientras que la distancia Mn-O parecería decrecer, lo que estaría de acuerdo con la variación en el volumen de la celda unidad (Tabla 5).

-HTDRX

Para estudiar la estabilidad de la esta familia de muestras con la temperatura, se llevó a cabo un estudio similar al realizado en la familia $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ en la muestra de composición nominal $\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$.

Los difractogramas resultantes se presentan en la Figura 18. A partir de ellos se desprendió que, para $T \sim 830^\circ\text{C}$, comenzaba a insinuarse la presencia de la fase $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ como consecuencia de la segregación de Sn.

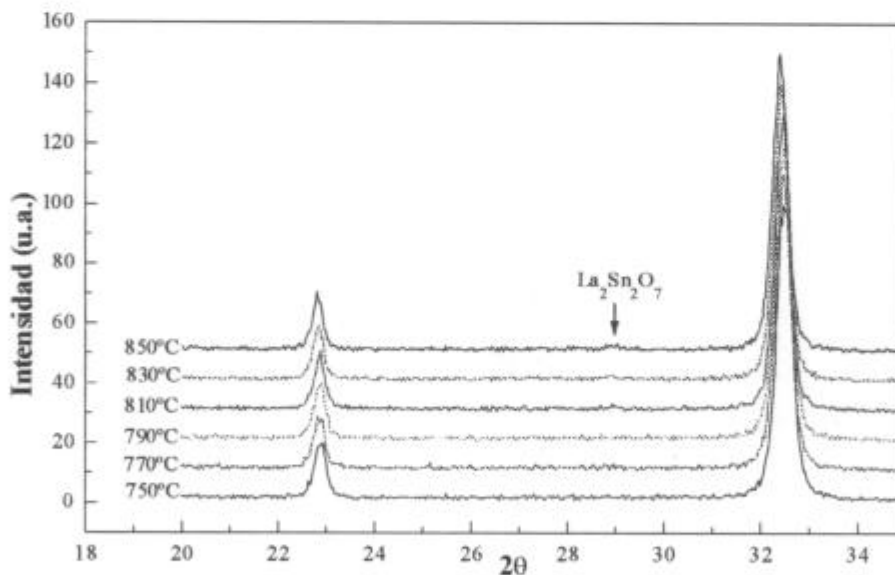


Figura18: Evolución de la muestra de composición nominal $\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ con la temperatura; a $T \sim 830^\circ\text{C}$ se insinúa la reflexión principal de la fase $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

5.41.a-III Resumen y Comparación

A continuación se discuten y comparan los resultados obtenidos mediante DRX para ambas series de muestras.

Si se comparan los parámetros de celda obtenidos para cada una de las familias, podrá corroborarse que no hay diferencias claras entre ellas. Una vez más se hace hincapié en el hecho que las reflexiones anchas limitaban el refinamiento y la definición de diferencias sutiles. Esto dificulta la investigación sobre el rol que desempeña el Sn dentro de la estructura.

Sin embargo, existe una diferencia relevante en los difractogramas de una y otra serie de muestras; ésta se encuentra en la intensidad de la primera reflexión, de índices (012).

Como se sabe de la teoría cinemática de la Difracción, las intensidades son proporcionales a $|F_{hkl}|^2$, donde F_{hkl} es el factor de estructura que contiene, en su expresión, al factor de forma atómico. Dicho factor, a bajos ángulos, guarda información sobre la densidad electrónica, puesto que es proporcional al número de electrones de cada ión participante en la estructura difractante.

La Figura 19 a) hace evidente una sistemática entre la intensidad de la reflexión de índices (012) y el porcentaje de Sn dentro de la muestra. En la Figura 19 b) se representa de manera más detallada tal variación donde se hace explícito el aumento de dicha intensidad con el contenido de Sn en la familia $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$, ocurriendo lo opuesto en la otra serie de muestras.

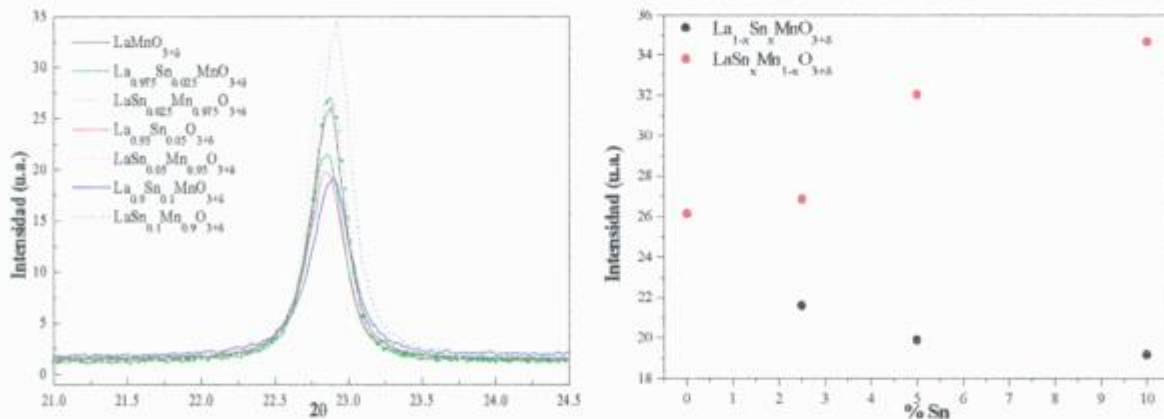


Figura 19: a) Reflexión (012) de los difractogramas de ambas familias de muestras originales. b) Representación de la intensidad de dicha reflexión en función del contenido de Sn, para ambas familias de muestras.

En virtud de los resultados presentados en las secciones anteriores no podía establecerse, claramente, un comportamiento distintivo para cada una de las familias de muestras. Se optó, por ello, calcinar las muestras a alta temperatura y segregar el Sn de la estructura. De esta manera se estudiaron los compuestos resultantes, estableciendo a partir de ellos, diferencias entre las muestras de partida. A tal fin se sometieron a las muestras a 855 °C durante 12 hrs en aire.

Los resultados a los cuales se arribaron, fueron diferentes para cada serie de muestras, tal como puede observarse en la Figura 20. Por un lado, la muestras de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x = 0.025, 0.05$ y 0.1) derivaron en un material multifásico, en el cual se identificaron las fases $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (romboédrica), SnO_2 y $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. La posibilidad que quede Sn dentro de la perovskita, sin embargo, no fue descartada. Por otra parte, en la serie $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.025, 0.05$ y 0.1), sólo se identifican reflexiones propias de las fases $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (ortorrómbica) y $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. La muestra sin dopar, presentó simetría ortorrómbica luego de ser calcinada a 855°C.

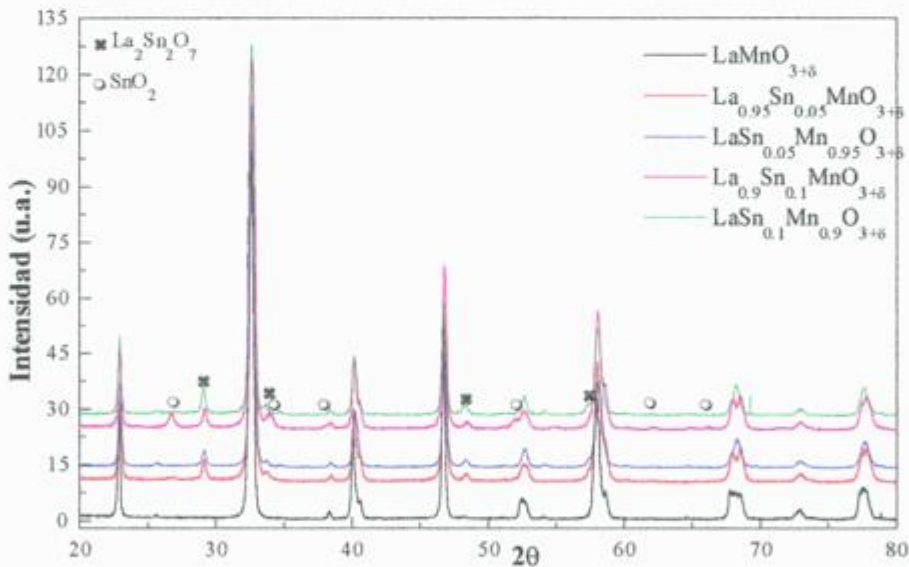


Figura 20: Comparación entre los difractogramas de las muestras calentadas a 855°C en aire, por contenido de Sn.

Otro aspecto interesante surgido de los difractogramas fue que, en las muestras calentadas, la reflexión (012) no presentaba las diferencias antes descritas; esto se representa en la

Figura 21. Todas las muestras con $x \neq 0$ presentaban la misma intensidad en esa reflexión cualquiera sea el dopaje realizado originalmente, sobre ellas.

En la Tabla 6 se presentan, para la serie de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ a 855°C , los parámetros de celda de la perovskita formada, las fases presentes y el porcentaje en peso de las mismas, calculados a partir de los refinamientos de los difractogramas correspondientes. Las muestras pertenecientes a la restante familia no pudieron ser refinadas correctamente puesto que si bien se había determinado que la fase perovskita pertenecía al sistema ortorrómbico, el grupo espacial no correspondía al reportado en la literatura (Pnma) [55] y los distintos modelos aplicados no condujeron a un refinamiento de la estructura correcto.

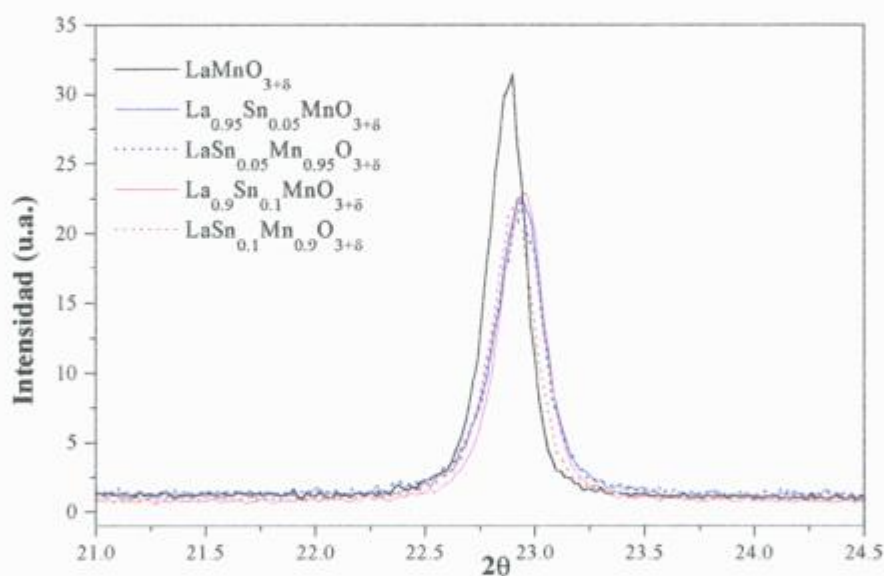


Figura 21: Representación de la reflexión (012) para las muestras tratadas a 855°C para ambas series de muestras.

Puesto que los productos finales de cada serie de muestras resultaron diferentes, se concluye que las muestras que les dieron origen también lo eran, o sea, las muestras de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ eran diferentes a aquellas de composición $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$. Esta idea se genera a partir de diversas observaciones como ser:

- a) La perovskita final de una y otra serie presenta diferencias en los parámetros de red y en la simetría.

- b) Otra diferenciación viene de las fases secundarias formadas. En aquellas muestras en las que se intentó dopar el sitio del La con Sn, éste fue segregado formando dos fases extras ($\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ y SnO_2) mientras que en la serie restante sólo se dio lugar a la fase pirocloro $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Tabla 6: Resultados obtenidos de las muestras calentadas a 855°C en aire; parámetros de red de la estructura perovskita y porcentaje de cada una de las fases presentes.

Muestras	a_p (Å)	c_p (Å)	Fases Presentes (%)		
			ABO_3	$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	SnO_2
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$			100 (O)	-	-
$\text{La}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}\text{MnO}_{3+\delta}$	5.5299(3)	5.4626(8)	98.3 (R)	1.7	-
$\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$	5.5262(2)	5.465(1)	95.8 (R)	3.5	0.7
$\text{La}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$	5.5285(3)	5.464(1)	92.7 (R)	3.3	4
$\text{LaSn}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_{3+\delta}$				X	-
$\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$			X (O)	X	-
$\text{LaSn}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3+\delta}$				X	-

(O) fase ortorrómbica, (R) fase romboédrica

5.4I.b XPS y AUGER

Uno de los puntos a establecer para asegurar que las muestras preparadas correspondían a las composiciones nominales de partida, fue establecer el estado de oxidación del Sn dentro de la estructura. Para ello se recurrió a las técnicas de XPS y Auger.

Los picos *Sn-3d* aparecen desdoblados debido a la interacción spin-órbita en un pico correspondiente al nivel $3d_{3/2}$ y otro al nivel $3d_{5/2}$. Se esperaría que estos picos para el SnO_2 estén corridos hacia mayores energías respecto de los del SnO, reflejando así el estado de mayor oxidación del Sn en el primero de los casos. Lamentablemente, en estos compuestos, no es posible observar dicho corrimiento químico.

Dado este impedimento se intentó determinar el estado de oxidación del Sn, estudiando las diferencias en los satélites que acompañan, en los óxidos, a los picos de fotoemisión

Para el caso de Auger, se centró el análisis en los espectros Sn-M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}, que son aquellos espectros de electrones Auger emitidos cuando una vacancia 3d en un átomo de Sn en una transición con participación de dos electrones 4d, es llenada. De esta manera se observaron diferencias entre los espectros de SnO y los del SnO₂. Para el caso del SnO₂, los picos principales (M₄N_{4,5}N_{4,5} y M₅N_{4,5}N_{4,5}) eran más angostos y se encontraban separados por un valle más pronunciado que en el caso de estos mismos picos para el compuesto SnO. La diferencia fundamental existió a 413.5 eV, energía para la cual el espectro de SnO₂ presenta un pico pequeño el cual no aparece para el caso del SnO.

5.41.b-I La_{1-x}Sn_xMnO₃

Para las mediciones que se describen a continuación, se escogió la muestra de composición nominal La_{0,9}Sn_{0,1}MnO₃.

Del análisis de la forma que presentaba el pico satélite en el espectro de fotoemisión de la muestra (Fig. 22 a)) respecto a aquellos propios de los patrones, se detectó una sutil semejanza entre el satélite del compuesto SnO y el material que se estudiaba.

Esta tendencia fue sostenida a partir de los resultados de Auger, puesto que al observar los picos secundarios presentes (Fig. 22 b)), no quedaría clara la presencia o no del pico extra (a 413,5 eV) propio del SnO₂.

De estos análisis, se desprendería que el Sn, presumiblemente, no estaría con valencia 4+.

5.41.b-II LaSn_xMn_{1-x}O₃

Del espectro de XPS (Fig. 22 a)), se observó una cierta tendencia a identificar al Sn como Sn⁺⁴, dada la forma que presentaba el satélite. La semejanza de estado de oxidación del Sn en la fase SnO₂ respecto al de la muestra, se hace visible en la Figura 22 b). En el espectro de Auger de esta muestra se definió claramente el pico secundario extra, propio de dicha fase, a 413.5 eV, como así también, una semejanza en la forma de los valles.

De este análisis se concluyó que el Sn se encontraría, en esta serie de muestras, con un estado de oxidación 4+.

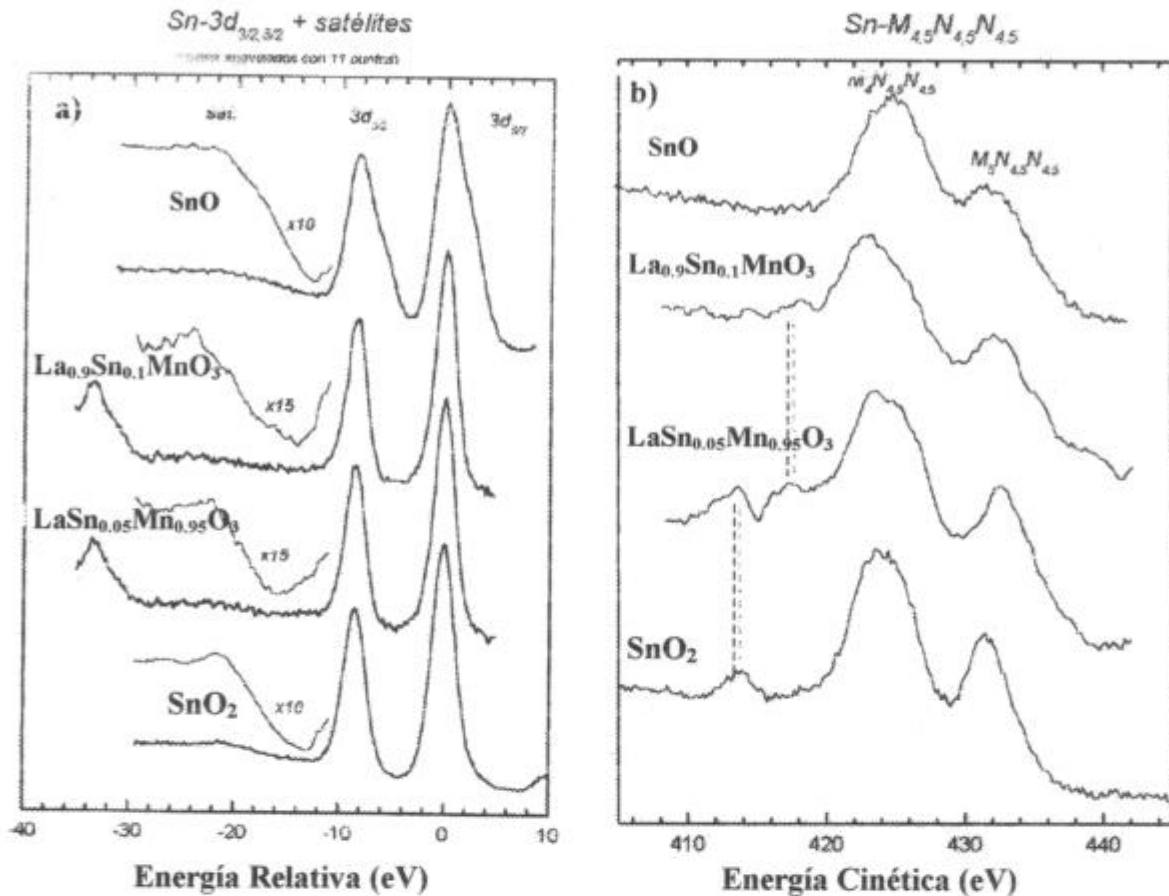


Figura 22: a) Picos de Fotoemisión Sn-3d y sus satélites. Es posible ver que los picos señalados en la figura tienen posición y energías parecidas. b) Espectros Auger Sn- $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$; en ellos es posible ver diferencias en los picos principales y en los satélites.

5.41.b-III Resumen y Comparación

De los resultados anteriores se desprendería entonces, que el Sn estaría como Sn^{4+} en las muestras de composición nominal $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ dada ciertos resultados que así lo indicarían. En la serie de muestras $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ los espectros presentados en la Figura 22 no permitirían establecer de manera contundente el estado de oxidación del Sn.

Para establecer de manera concluyente el estado de oxidación del Sn en cada serie de muestras, se decidió emplear otra técnica experimental complementaria, como es la Espectroscopía Mössbauer.

5.4I.c SEM, EDS y WDS

Con el objetivo de observar posibles cambios morfológicos debido al dopaje con Sn en la fase, las muestras fueron observadas con el SEM y para testear su grado de homogeneidad se empleó el EDS.

En referencia a las muestras monofásicas de ambas series de muestras, en todas las mediciones llevadas a cabo fue posible detectar la presencia de los tres cationes (La – Sn y Mn). Sin embargo el tamaño de grano de estas muestras resultó ser lo suficientemente pequeño como para poder resolver correctamente los bordes de grano. De esto se desprende que discernir entre un grano y otro resultaba complicado por lo que no se podría asegurar que el Sn perteneciese a la perovskita o a una fase segregada en el borde de los mismos.

Se tomaron micrografías de las muestras con igual contenido de Sn ($x = 0.05$) dopando distinto sitio y de una muestra sin dopar. Las mismas se presentan en las Figuras 23, 24 y 25. En ellas se intentó mostrar que los polvos presentaban tamaño de partículas pequeño, agrupadas en aglomerados y que la densificación de las mismas cambiaba dependiendo del dopaje realizado.

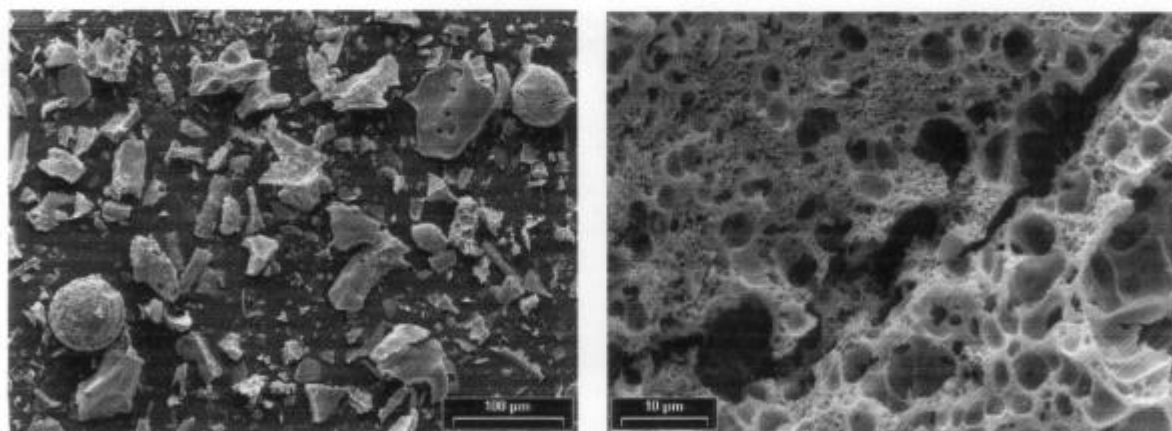


Figura 23: Micrografías de la muestra LaMnO_{3+δ} tomadas a distintos aumentos.

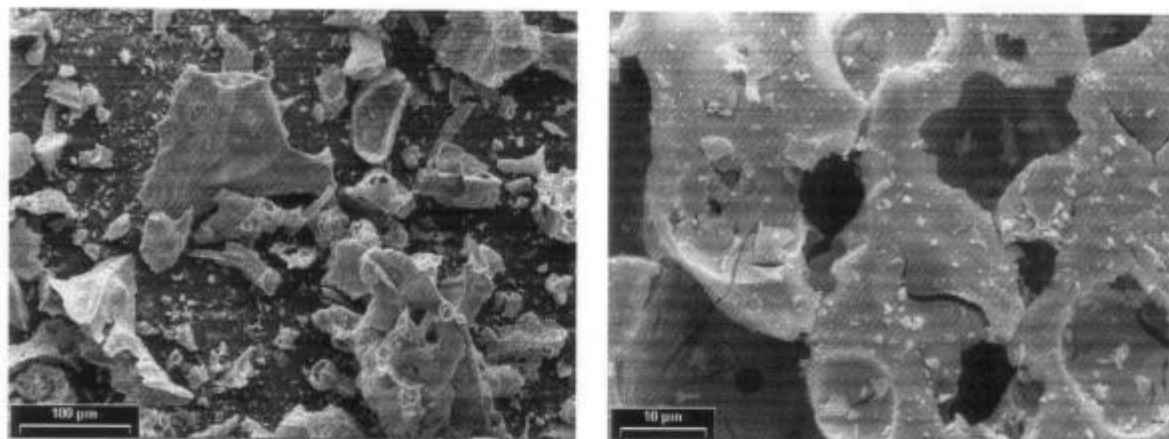


Figura 24: Micrografías de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ tomadas a distintos aumentos.

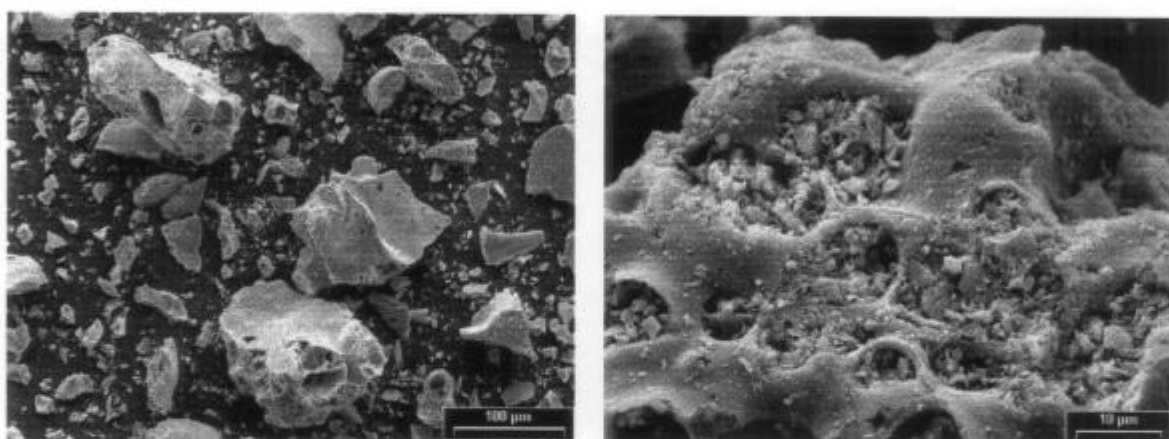


Figura 25: Micrografías de la muestra $\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$ tomadas a distintos aumentos.

5.4I.c-II. Resumen y Comparación

La aplicación de esta técnica permitió estudiar los posibles cambios morfológicos en ambas serie de muestras, debido a la presencia del Sn.

Las mediciones se vieron dificultadas puesto que no se pudo determinar, correctamente, los bordes de grano de cada fase.

5.4I.d TEM

Dado el tamaño pequeño de los cristales que conformaban las muestras se recurrió a esta técnica para corroborar la presencia, o no, del Sn dentro de la fase.

5.4I.d-I $La_{1-x}Sn_xMnO_{3+\delta}$

De esta serie de muestras, se escogió aquella de composición nominal $La_{0.95}Sn_{0.05}MnO_3$.

El material se presentaba en aglomerados constituidos por pequeños cristales de baja cristalinidad.

Se escogieron varios cristales y se realizaron varias mediciones sobre ellos a fin de establecer que cationes los conformaban como así también si el material resultaba homogéneo o si, por el contrario, el material presentaba cierta distribución de fases.

Los resultados obtenidos revelaron la presencia de los tres cationes (La, Sn, Mn) en todos los cristales analizados. En la Figura 26 se presenta, a modo de ejemplo de lo dicho anteriormente, un mapeo de rayos X característicos tomado sobre uno de los cristales analizados.

Mediante EDS se estudió semicuantitativamente la composición de las muestras analizadas, encontrándose apreciable dispersión entre los distintos cristales. A pesar de encontrar dichas diferencias composicionales, fue posible asegurar que el Sn se hallaba como componente de la fase formada.

Cabe remarcar que en todos los casos se detectó la presencia de los iones La y Sn junto con Mn, de lo que se puede concluir que la fase pirocloro $La_2Sn_2O_7$ no se halla presente.

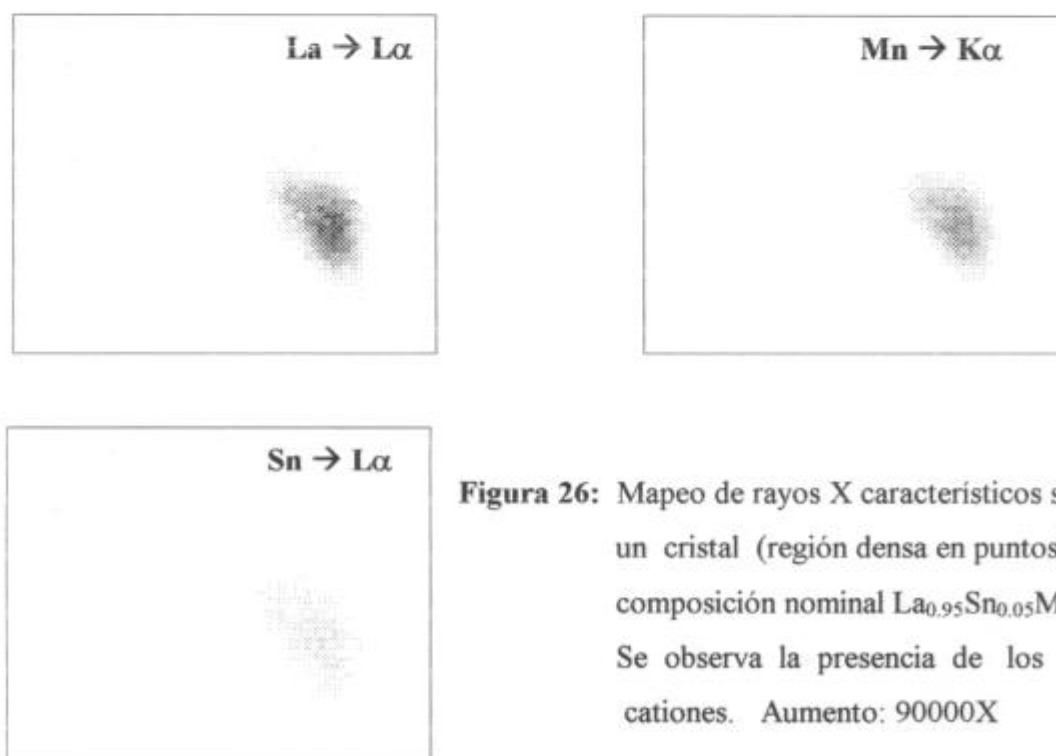


Figura 26: Mapeo de rayos X característicos sobre un cristal (región densa en puntos) de composición nominal $La_{0.95}Sn_{0.05}MnO_3$. Se observa la presencia de los tres cationes. Aumento: 90000X

5.41.d-II $LaSn_xMn_{1-x}O_{3+\delta}$

En este caso se trabajó con la muestra de composición nominal $LaSn_{0.05}Mn_{0.95}O_3$.

A diferencia de la muestra de la otra familia, ésta presentaba buenos cristales y podían aislarse de manera sencilla para realizar el respectivo análisis.

Las mediciones llevadas a cabo sobre una serie de cristales, revelaron la presencia de los tres cationes (La, Sn, Mn). Tales resultados se presentan gráficamente a través del mapeo de rayos X característicos de la Figura 27, realizado sobre uno de los cristales analizados.

Al igual que en el sistema anterior, se llevó a cabo un análisis semicuantitativo de la composición de esta muestra mediante EDS, midiendo el contenido de La-Sn-Mn en una serie de cristales. En este caso, los resultados revelaron una distribución uniforme de la concentración de los iones.

En esta muestra, tampoco se detectaron zonas sin Mn, por lo que se descartaría la presencia de la fase pirocloro $La_2Sn_2O_7$.

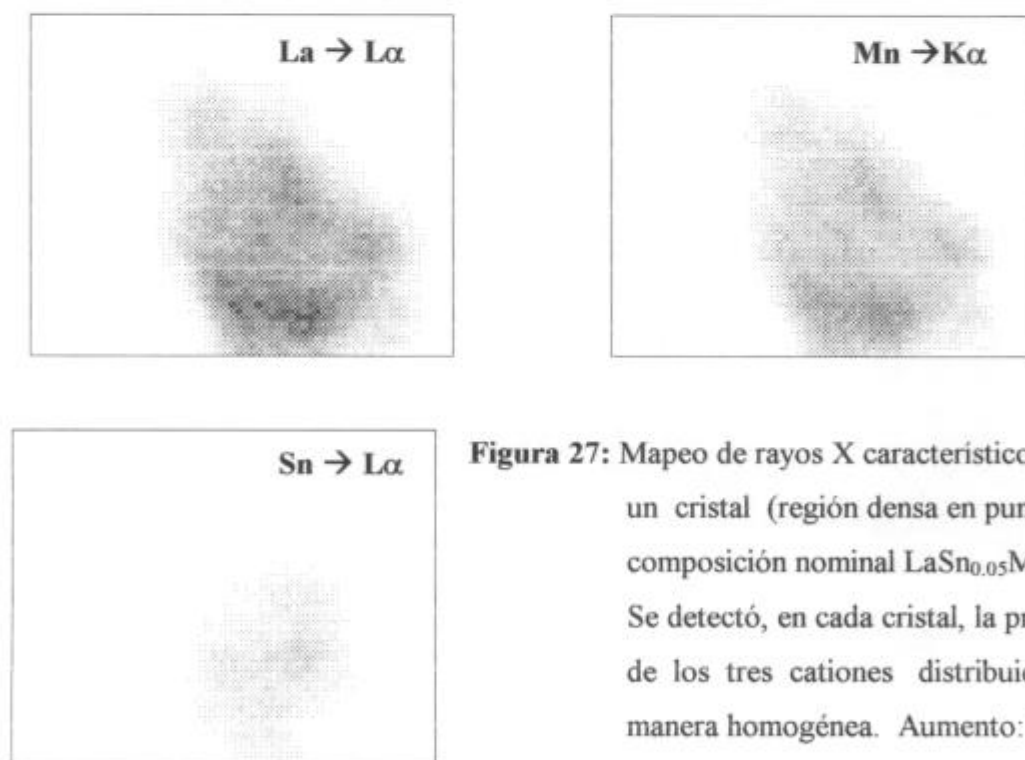


Figura 27: Mapeo de rayos X característicos sobre un cristal (región densa en puntos) de composición nominal $LaSn_{0.05}Mn_{0.95}O_3$. Se detectó, en cada cristal, la presencia de los tres cationes distribuidos de manera homogénea. Aumento: 120000X

5.4I.d-III Resumen y Comparación

A partir de los resultados hallados por TEM puede demostrarse la presencia del Sn como constituyente de la fase. Este resultado es importante dentro de los objetivos del presente trabajo puesto que demuestra que el Sn es soluble en la fase y permitirá explicar el comportamiento magnético de estas muestras, tal como se mostrará en el Capítulo 6.

A esta evidencia acerca de la presencia de Sn en la fase no pudo arribarse mediante ninguna de las otras técnicas experimentales empleadas; es por ello que, para el presente trabajo, se transforma en una de las técnicas de mayor importancia desde el punto de vista de caracterización del material.

5.4I.e Mössbauer

Si bien los resultados hallados por TEM aseguraban la presencia del Sn como parte de la fase, el estado de oxidación del mismo encontrado mediante Auger y XPS, no estaba unívocamente determinado. Para este fin, se recurrió a esta técnica puesto que resuelto este punto, el sitio de ocupación del Sn dentro de la estructura quedaría totalmente establecido.

Para llevar adelante las mediciones de Mössbauer de ^{119}Sn , se emplearon las mismas muestras que en el caso del TEM ($x=0.05$).

En la Figura 28, se presentan los espectros Mössbauer resultantes y en la Tabla 7, los parámetros de los mismos.

Las señales adquiridas en estas mediciones fueron menores al 1% respecto del fondo por lo que la interpretación de los resultados se vio dificultada. Pese a ello, los espectros pudieron ser analizados arribándose a fructuosas conclusiones, siempre dentro de los errores estadísticos.

Ambos espectros presentados en la Figura 28 se encontraron centrados cercanos a cero presentando un doblete, con un entorno de oxígenos no muy deformado. Este comportamiento es similar al que se observa en el SnO_2 y en general en los casos donde el ion Sn se encuentra como Sn^{4+} . En el caso de encontrarse presente el Sn^{2+} , debería aparecer un pico adicional a velocidades mayores. Esto no se aprecia en ninguno de los dos espectros. Si bien es cierto que la señal depende, entre otras cosas, de la concentración del ion dentro de la muestra, en los ajustes de ambos espectros no se evidencian apartamientos de ellos respecto de los datos experimentales.

De esto se concluyó que, dentro de los errores estadísticos, no era detectado como una de las especies presentes el Sn^{2+} y que, desde el punto de vista de los espectros Mössbauer, ambas muestras eran idénticas.

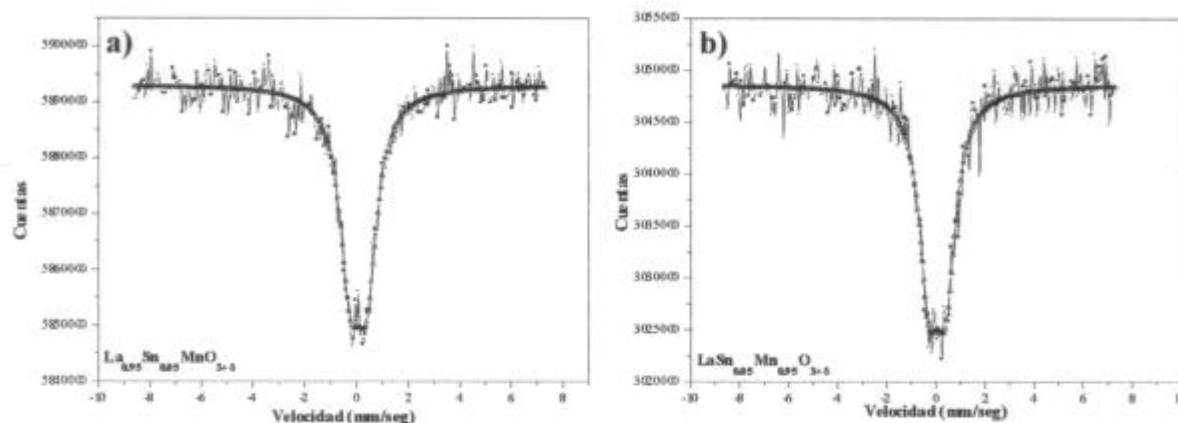


Figura 28: Espectro de Mössbauer de ^{119}Sn , tomado a temperatura ambiente para las muestras de ambas series con $\chi=5$

Tabla 7: Parámetros de Mössbauer de las muestras $\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ y $\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$ para T ambiente.

Muestras	factor isomérico (mm/seg)	separación cuadrupolar (mm/seg)	Área relativa (%)
$\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$	0.08(2)	0.63(3)	100(14)
$\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$	0.06(1)	0.68(3)	100(9)

Parte II: Muestras sintetizadas a 1200°C

Para estudiar la posibilidad de obtener la fase a alta temperatura mediante los métodos químicos se realizaron muestras de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, mediante disolución por nitratos y por Liquid-Mix.

5.4II Método de Nitratos

5.4II.a-I Difracción de Rayos X

El difractograma obtenido para la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$ (Figura 29) reveló que la misma se trataba de una muestra multifásica. En la Figura 29 se encuentran señaladas las reflexiones principales de las fases identificadas dentro del material: LaMnO_3 , $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, Mn_3O_4 y SnO_2 .

Para establecer el porcentaje en peso de cada una de las fases presentes se recurrió al refinamiento del compuesto mediante el método de Rietveld (Fullprof [57]). Los resultados de tal refinamiento se presentan en la Figura 30 y en la Tabla 8; es posible ver que, dentro de los errores estadísticos, el acuerdo entre el modelo y la parte experimental, es bueno.

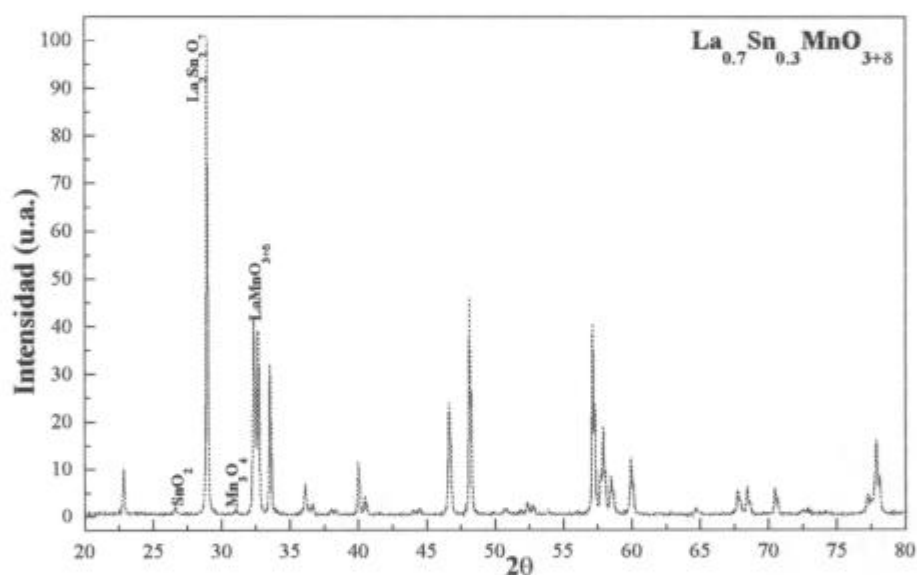


Figura 29: Difractograma de la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$. Se identifican cuatro fases: LaMnO_3 , $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, Mn_3O_4 y SnO_2 ; se señala, de cada fase, la reflexión principal en ese intervalo angular.

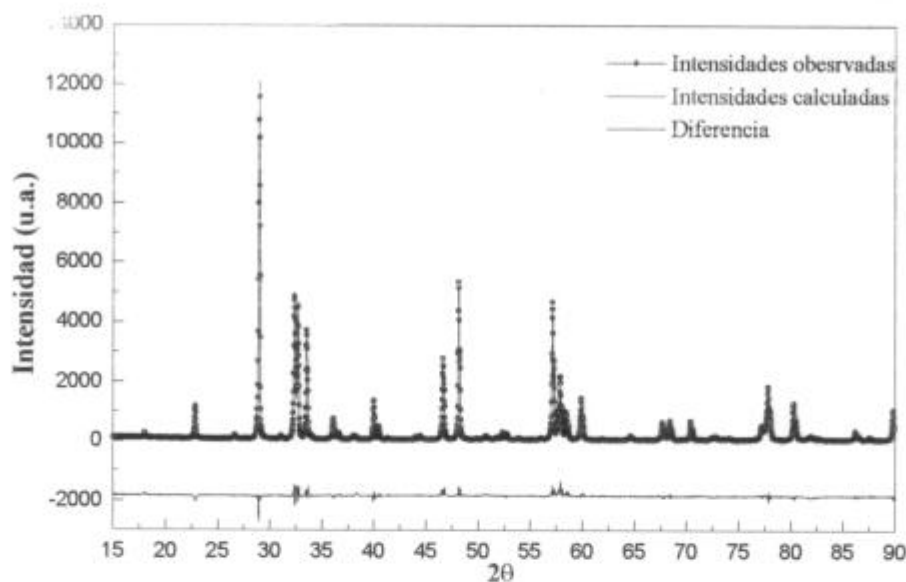


Figura 30: Refinamiento de la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$
 $R_{wp} = 12.5$ y $\chi^2 = 3.45$

Tabla 8: Resultados obtenidos del refinamiento de la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$

Fase	Parámetros de red (Å)		Grupo espacial	% en peso
	a=b	c		
$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	10.6855(2)		$F d \bar{3} m$	38.8
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	5.5298(3)	5.4558(4) [*]	$R \bar{3} c$	42.4
Mn_3O_4	5.7643(4)	9.464(1)	$I 4_1/a m d$	17.4
SnO_2	4.7351(9)	3.185(1)	$P 4_2/m n m$	1.4

^{*} $c=c'/\sqrt{6}$ donde c' es el valor para esa constante de celda obtenida del refinamiento.

5.4II.a-II SEM, EDS y WDS

Las mediciones realizadas sobre estas muestras mostraron que el material era multifásico. Mirando una determinada zona de la muestra, eran observables zonas más oscuras que el resto del material dentro de las cuales se encontraba una alta concentración de Mn. En el resto de las zonas se encontraban siempre los tres cationes pero en distintas concentraciones aunque la razón para ello estaría relacionado con el hecho que los bordes de grano no se diferenciaban. Esto hizo que no se pudiera establecer si la medición era sobre un único grano.

5.4II.b Método de Complejamiento por Polimerización (Liquid-Mix)

5.4II.b-I Difracción de Rayos X

Se realizaron muestras con $x = 0.3$ y 0.5 . En la Figura 31 se presentan los difractogramas realizados a partir de ellas. Pueden verse en ellas reflexiones extras a la de las perovskita, como resultado de la obtención de un material multifásico en ambos casos. Las fases que se identifican son $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, Mn_3O_4 y SnO_2 (Figura 31).

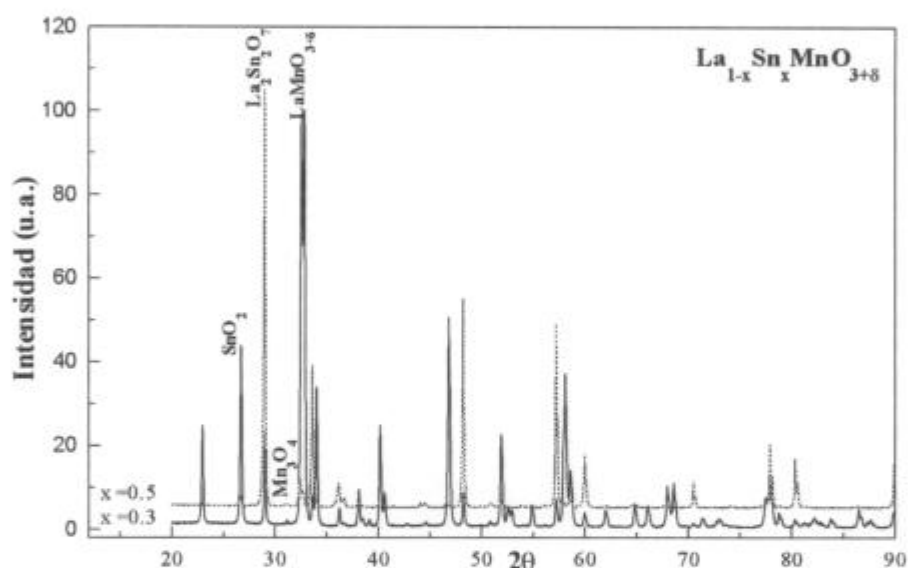


Figura 31: Difractogramas de las muestras $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ con $x=0.3$ y 0.5 . Pueden observarse reflexiones de fases secundarias (señaladas las principales).

De las muestras que resultaron ser multifásicas se escogió aquella de composición nominal $\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{MnO}_{3+\delta}$ para llevar adelante una caracterización minuciosa. La razón para esta elección radicaba en una serie de resultados controversiales reportados en la literatura [37-40], (Capítulo 2). Como se comentó al comienzo de esta sección, la muestra resultó multifásica, pudiéndose identificar las fases: $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, Mn_3O_4 y SnO_2 (Figura 31). El difractograma experimental fue ajustado mediante el método de Rietveld. El resultado de dicho refinamiento se representa en la Figura 32 y en la Tabla 9.

Tabla 9: Resultados obtenidos del refinamiento de la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{MnO}_{3+\delta}$

Fase	Parámetros de red (Å)		Grupo espacial	% en peso
	a=b	c		
$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	10.6938(2)		$F d \bar{3} m$	59.74
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	5.539(2)	5.453(2) ^a	$R \bar{3} c$	5.27
Mn_3O_4	5.7736(4)	9.469(1)	$I 4_1/a m d$	31.66
SnO_2	4.7388(5)	3.1889(6)	$P 4_2/m n m$	3.33

^a $c = c'/\sqrt{6}$, donde c' es el valor obtenido de los refinamientos

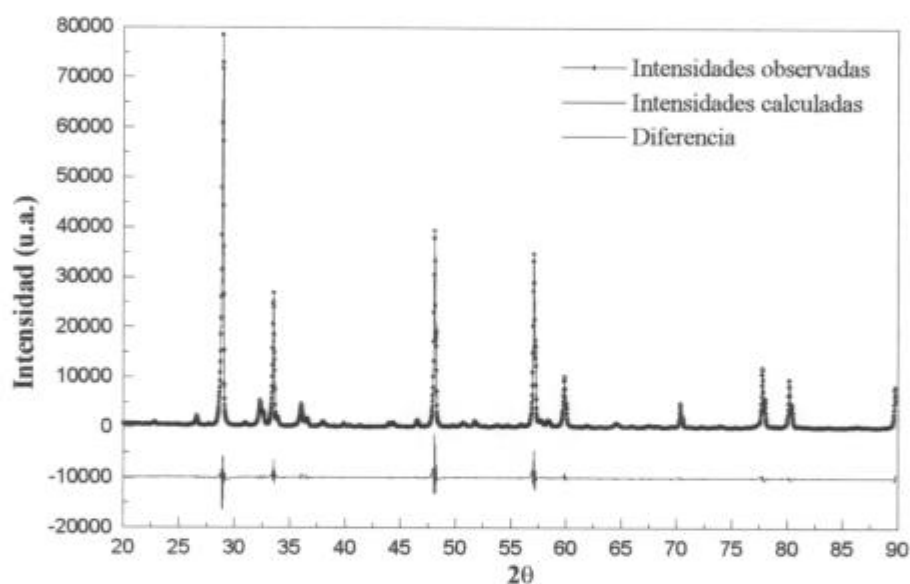


Figura 32: Refinamiento del compuesto de composición nominal $\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{MnO}_{3+\delta}$.

Rwp: 11.4, $\chi^2 = 14.3$.

5.4II.b-II SEM, EDS y WDS

En esta parte se estudió la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{MnO}_{3+\delta}$.

En la Figura 33 se presentan micrografías de esta muestras a distintos aumentos. En ellas es posible observar zonas de color oscuro ricas en Mn; en el interior de las mismas se identifica Sn puro. La matriz en cual se encuentran estas manchas oscuras presentaba poco Sn, La y Mn.

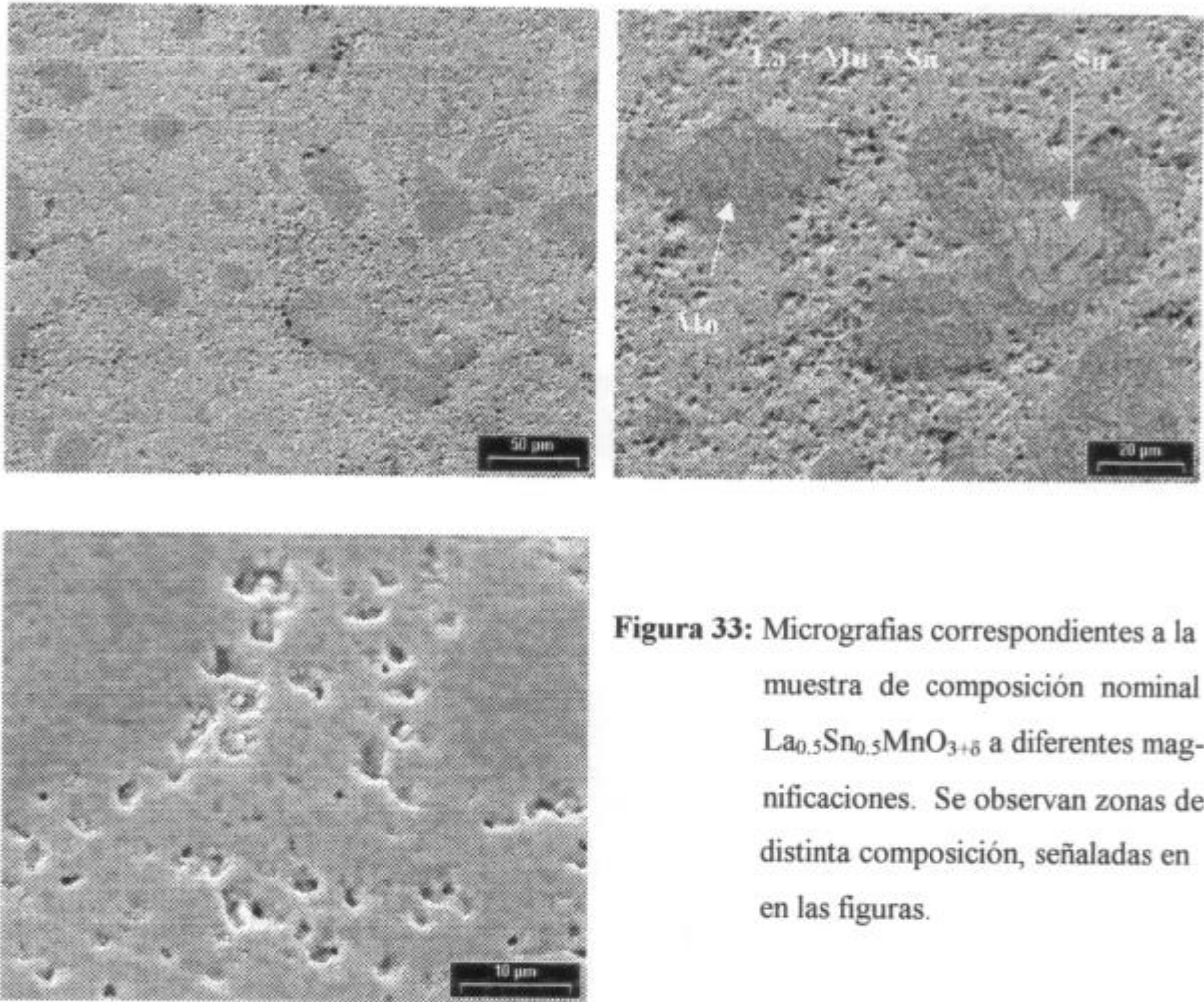


Figura 33: Micrografías correspondientes a la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{MnO}_{3+\delta}$ a diferentes magnificaciones. Se observan zonas de distinta composición, señaladas en las figuras.

En esta muestra también se realizaron mediciones con WDS tomando como referencia la muestra sin dopar. Aunque, dadas las características de la muestra las mediciones no resultaron sencillas, en algunas regiones con los tres cationes se detectó Sn ($\sim 1\%$ at.). A partir de estas mediciones se sospechó que un pequeño porcentaje de Sn permanecía dentro de la estructura, por lo que no todo el Sn era segregado por la fase al calcinarla a alta temperatura. Sin embargo dicho valor está dentro del límite de detección de la técnica por lo que no necesariamente puede estar el Sn dentro de la fase.

5.5 Resumen de resultados y Conclusiones

Respecto al método de preparación de las muestras, se pudo determinar que mediante el método de complejamiento por polimerización (Liquid – Mix) las muestras resultantes eran fase única sin poder llegar a los mismos resultados mediante las otras rutas de síntesis. Los métodos químicos generalmente dan lugar a la formación de compuestos de mejor calidad y con temperatura de síntesis menores (como en este caso el método de liquid -mix) respecto al método de reacción de estado sólido. Es posible entonces que, en éste último método la complicación para obtener una única fase estaría vinculado, justamente, al hecho de necesitar altas temperaturas para sintetizar la fase. . Tal como se describió a lo largo de la Parte I del Capítulo, estas muestras presentan la característica de tornarse multifásicas a temperaturas mayores a 850°C en aire. De la Parte II de este Capítulo, este punto queda mejor establecido, pues no es posible obtener muestras monofásicas a altas temperaturas de síntesis, quedando el Sn segregado en otras fases. Mediante el método de estado sólido, son necesarias temperaturas mayores a ella para que los óxidos reaccionen, lo que en este caso, complicarían la sintetización de la fase buscada.

En la Figura 34 se presenta, a manera de comparación, los difractogramas resultantes de dos muestras de igual composición pero realizadas mediante métodos distintos.

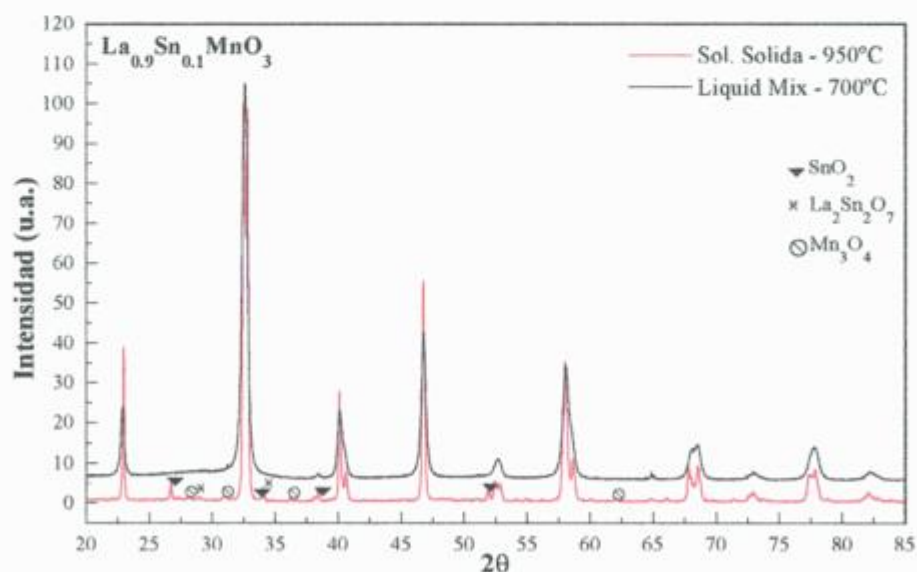


Figura 34: Comparación entre diferentes métodos de síntesis para una de las composiciones ($x=0.1$). Por el método de reacción de estado sólido no se obtiene una fase única.

Dada la cantidad y variedad de resultados obtenidos para las muestras realizadas mediante el método de liquid-mix, se presenta en la Tabla 10 un resumen de los resultados principales de ambas familia de muestras sintetizadas a 700 °C.

Tabla 10: Resumen de los resultados relevantes del Capítulo 5, pertenecientes a las muestras sintetizadas a 700°C.

Muestras	Composición	DRX						XPS – Auger	TEM	Mössbauer	Tratamiento a 855 °C
		Parámetros de red (Å°)			HTDRX T* (°C)	700 °C	750 °C				
		a	c	c							
0	LaMnO _{3+δ}	5.5095(3)	5.448(1)	5.4998(2)	5.4412(6)	-	-	-	-	ABO ₃ [@]	
0.02	La _{0.98} Sn _{0.02} MnO _{3+δ}	5.5195(4)	5.455(1)	5.5047(4)	5.446(1)	-	-	-	-	-	
0.025	La _{0.975} Sn _{0.025} MnO _{3+δ}	5.5112(2)	5.4513(7)	5.5091(2)	5.4497(7)	-	-	-	-	ABO _{3+δ} [#] + La ₂ Sn ₂ O ₇	
	LaSn _{0.025} Mn _{0.975} O _{3+δ}	5.5123(2)	5.4454(7)	5.5047(2)	5.4416(7)	-	-	-	-	ABO ₃ + La ₂ Sn ₂ O ₇	
0.05	La _{0.95} Sn _{0.05} MnO _{3+δ}	5.5123(3)	5.458(1)	5.5059(3)	5.4539(9)	-	-	Sn ⁴⁺ en ambas series	Sn dentro de los granos	ABO _{3+δ} [#] + La ₂ Sn ₂ O ₇ + SnO ₂	
	LaSn _{0.05} Mn _{0.95} O _{3+δ}	5.5092(3)	5.4430(8)	5.5036(1)	5.4404(9)	-	-	Sn ⁴⁺	-	ABO ₃ + La ₂ Sn ₂ O ₇	
0.075	La _{0.925} Sn _{0.075} MnO _{3+δ}	5.5204(3)	5.455(1)	-	-	850	-	-	-	-	
	LaSn _{0.075} Mn _{0.925} O _{3+δ}	5.5163(5)	5.454(1)	-	-	830	-	-	-	-	
0.1	La _{0.9} Sn _{0.1} MnO _{3+δ}	5.5106(4)	5.455(1)	5.5040(3)	5.452(1)	860	duda: Sn ⁴⁺ o Sn ²⁺	-	-	ABO _{3+δ} [#] + La ₂ Sn ₂ O ₇ + SnO ₂	
	LaSn _{0.1} Mn _{0.9} O _{3+δ}	5.5118(4)	5.439(1)	5.5036(3)	5.4345(9)	-	-	-	-	ABO ₃ + La ₂ Sn ₂ O ₇	
0.15	La _{0.85} Sn _{0.15} MnO _{3+δ}	muestra multifásica: SnO ₂ + perovskita. Probable limite de solubilidad en esta serie.						-	-	-	-

*Temperatura a la cual la muestras deja de ser fase única. @ ABO₃: perovskita con estructura ortorrómbica. # ABO_{3+δ}: perovskita con estructura romboédrica.

A partir de los resultados expuestos a lo largo del capítulo y de las discusiones surgidas en cada una de las técnicas, algunas conclusiones parciales pueden ser extraídas. Por otra parte ciertos tópicos quedan abiertos a la discusión.

Respecto a si el Sn fue incorporado o no dentro de la estructura, los resultados de TEM indicaron que sí está en la fase.

En tanto, los resultados de Mössbauer revelaron que el Sn estaría, en todos los casos, como Sn^{4+} . En principio, podría interpretarse esto como una contradicción con los resultados hallados por medio de XPS y Auger. Sin embargo, a partir de esta última técnica se concluyó que en la familia $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$, el Sn estaba como $4+$ aunque no pudo extraerse un resultado concluyente para la familia restante.

Estos temas, dieron lugar a un interesante e intensivo trabajo para intentar comprender, dentro de lo posible, lo que estaba sucediendo con las muestras. Para analizar los resultados se plantearon una serie de suposiciones, algunas de las cuales dieron lugar a posibles explicaciones de los resultados mientras que otras fueron descartadas. Algunas de ellas fueron:

- 1- Sn ocupaba los sitios establecidos por la estequiometría fijada y al segregarse, la perovskita resultante es la misma.
- 2- el Sn no fue incorporado a la estructura al sustituir al La pero sí en el caso que se dopó en el sitio B, quedando, en el primero de los casos, segregado en las fases SnO_2 o $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ amorfas, que cristalizan al tratar al material a mayor temperatura. Esto haría que la primera serie de muestras quedase deficiente de La. Por lo tanto al calentar el material, el Sn se segregaría de la fase $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ resultando una perovskita de iguales características que la dopada en el sitio A (el Sn se segrega acompañado de La, dejando vacancias en la estructura).
- 3- El Sn tiende a ocupar siempre el sitio B de la perovskita. Esto haría que al calentar las muestras se segregue Sn y La de manera tal de estabilizar la estructura perovskita. Las muestras dopadas en el sitio del La pasarían a tener una composición similar a $\text{La}_{1-2x}\text{Sn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$.

De éstas surgieron, según el orden dado anteriormente, las siguientes discusiones:

- 1- Si el Sn ocupara los sitios establecidos por la estequiometría surgen algunas controversias con el conjunto mayoritario de resultados. Es cierto que parte del estudio de DRX se vio comprometido por el ancho de las reflexiones, tal como se

hizo hincapié repetidas veces a lo largo de este Capítulo. Este podría enmascarar suaves diferencias que podrían indicar una distorsión estructural. Sin embargo, Mössbauer descarta esta posibilidad, puesto que revela que todo el Sn estaría como Sn^{4+} . Debido al radio iónico del mismo y su coordinación, el Sn^{4+} está condicionado a ocupar el sitio B de la perovskita.

- 2- El hecho que el Sn no fuese incorporado a la fase en la serie de muestras $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ fue desestimado por los resultados de TEM.
- 3- Esta última suposición es la que parece ser la clave para explicar los resultados obtenidos para las muestras monofásicas. Si se supone que el Sn siempre ocupa el sitio B de la perovskita, el mismo tendría un estado de oxidación $4+$; esto está confirmado por las mediciones de Mössbauer, tal como se mencionó anteriormente. Por otra parte, el diagrama de fase propuesto por Rossmalen y colab. [59], propone un cierto rango de deficiencia catiónica fuera del cual, la perovskita sería multifásica. Esto permitiría explicar el límite de solubilidad hallado dentro de la primera de las series ($x=0.15$). Sin embargo en dicho trabajo las muestras eran sintetizadas a alta temperatura y por el método de reacción de estado sólido. Dadas las características de los métodos químicos (bajas temperaturas de síntesis que permiten retener fases meta-establemente) este valor podría tomarse como un límite para las deficiencias en el sitio A, aunque, en este caso, podría ser mayor.

Recordando los resultados hallados en DRX, la única diferencia clara que surgía a partir de los difractogramas era la primera de las reflexiones de índices (012). Si se calcula el factor de estructura de dicha reflexión podrá encontrarse que, a medida que la perovskita se torna más deficiente en La, la intensidad de la reflexión cae notoriamente, no sucediendo lo mismo en el caso de dopar el sitio B de la perovskita sin modificar el sitio A. Las muestras calcinadas a $855\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, evidencian diferencias entre ambas series de muestras. Uniendo los resultados hallados a partir de estas muestras, con el diagrama propuesto por Rossmalen y colab. [59], surge un nuevo sustento para la suposición que se está discutiendo, esto es, que el Sn siempre ocupa el sitio B de la perovskita con estado de oxidación $4+$. Mientras que en la familia $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ es segregado el Sn dando lugar a la formación de las fases $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ y SnO_2 , la familia restante cede el Sn dando lugar a la fase $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Comparando ambas familias a un dado porcentaje de Sn, en la primera de las series, el Sn no dispone de suficiente La para formar sólo pirocloro $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, sino que debe

vaerse de la formación de uno de sus óxidos (SnO_2). En la otra familia, al ser nominalmente no deficiente en La, puede utilizar todo el rango de no estequiometría catiónica para asociarse con el Sn segregado.

La segunda Parte del Capítulo permitió demostrar que la obtención de la fase como monofásica, es sólo posible a bajas temperaturas.

Sin embargo, para caracterizar completamente al material y sacar conclusiones acerca de él desde varios puntos de vista, se realizaron mediciones de sus propiedades magnéticas.

Los resultados de dicho estudio, se presentan en el siguiente Capítulo.

Capítulo 6

Caracterización de las Propiedades Magnéticas del sistema La-Sn-Mn-O

En el presente Capítulo se presentan y discuten las mediciones magnéticas llevadas a cabo sobre las series de muestras realizadas por el método de Liquid - Mix. El objetivo de esta parte del trabajo fue establecer las propiedades magnéticas de estos materiales, cuyos tamaños de partícula, los introduce dentro del campo de las nanopartículas.

6.1 Magnetización d.c.

6.1.a. $La_{1-x}Sn_xMnO_{3+\delta}$

Como primer paso dentro del estudio magnético de esta serie de muestras, se realizaron mediciones de magnetización (M) en función de temperatura (T) en las muestras con $x=0$, 0.025, 0.05 y 0.1, a $H=5000$ G y entre 5 y 300 K. Para todas estas mediciones las muestras se enfriaron desde una temperatura mayor a la de orden (T_c), en ausencia de campo, hasta 5 K. Una vez estabilizada dicha temperatura, se aplicó el campo magnético deseado (ZFC). Algunas de las muestras fueron medidas, además, desde 5K pero habiendo dejado el campo aplicado al descender la temperatura desde $T > T_c$ (FC). A partir de estas curvas se estudiaron, también, la presencia de posibles diferencias entre el ZFC y FC.

Las mediciones llevadas a cabo en las muestras monofásicas ($x=0-0.1$) se presentan en la Figura 35, y las temperaturas de transición encontradas para cada una de ellas, en la Tabla 11. Dentro de las condiciones experimentales antes descriptas, no se observaron diferencias significativas entre FC y ZFC.

Tanto de los resultados expuestos en la Figura 36 como en la Tabla 11 se desprende que a mayor porcentaje de dopante, la temperatura de transición ferromagnética-paramagnética (T_c) es mayor; en la mayoría de los casos, sucede lo mismo con el valor de la magnetización a 5K. Es importante remarcar las diferencias en la magnetización entre las muestras con Sn y la sin dopar: tanto la T_c como la magnetización a 5K aumentan, considerablemente, respecto a los valores de la muestra con $x = 0$.

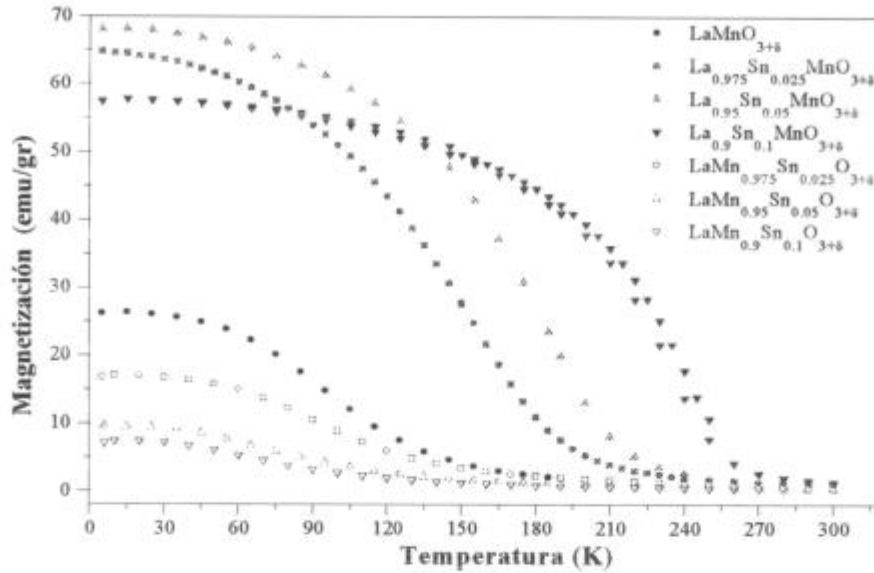


Figura 35: Curvas de magnetización vs. T (M vs. T), para las series $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ y $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$, con $x = 0, 0.025, 0.05$ y 0.1 . $H = 5000\text{G}$

Tabla 11: Temperaturas de transición para-ferromagnética (T_c) para la familia de muestras $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (sin oxigenar y oxigenadas). $H = 5000\text{ G}$

Compuesto	T_c (K)	
	$700^\circ\text{C}^{\dagger}$	750°C^*
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	95	73
$\text{La}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}\text{MnO}_{3+\delta}$	159	125
$\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$	185	175
$\text{La}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$	240	221

[†] Temperatura de síntesis

* Temperatura de oxigenación

De manera similar se midieron las muestras oxigenadas a 750°C . En la Figura 36 a) se presentan las curvas “M vs. T” obtenidas a partir de ellas. Los valores de T_c asociados a esta serie de muestras se presentan en la Tabla 11. En la Figura 36 b) se comparan las curvas de magnetización para las muestras antes y después de oxigenar.

Como resultado de este último tratamiento, tanto la magnetización como T_c , disminuyeron.

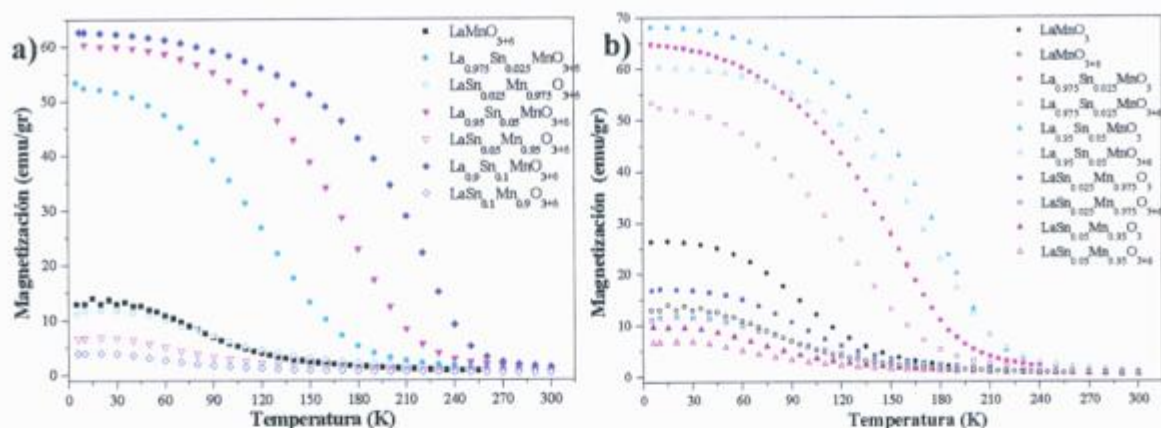


Figura 37: Magnetización d.c. vs. T a H = 5000 G. **a)** Curvas de las muestras oxigenadas a 750°C. **b)** Comparación entre las muestras antes y después de tratar. Nomenclatura: aquí se señala con contenido de oxígeno 3+δ a las muestras oxigenadas.

Tal como ha sido reportado en la literatura [55], el valor de T_c y de la magnetización de un material, dependen fuertemente del contenido de oxígeno en las muestras. Se ha reportado que, al representar δ (o, análogamente, el porcentaje de Mn^{4+}) vs. T_c para el compuesto $LaMnO_{3+\delta}$ [60], existe un dado valor de δ ($\delta_{m\acute{a}x}$), para el cual T_c alcanza su valor máximo ($\delta_{m\acute{a}x} \approx 0.11$).

Haciendo una analogía de esos resultados para esta familia de muestras, la disminución en T_c y en la magnetización podría deberse a un aumento en el contenido de Mn^{4+} (debido al tratamiento de oxigenación) dando un valor de $\delta > \delta_{m\acute{a}x}$ de este material.

Para un estudio más detallado del comportamiento magnético de las muestras dopadas, se midió la magnetización en función de la temperatura (ZCF-FC) a bajo campo ($H = 100$ G), de la muestra de composición nominal $La_{0.95}Sn_{0.05}MnO_{3+\delta}$. Este tipo de mediciones brinda información acerca del comportamiento magnético dentro de cada grano.

La curva obtenida se presenta en la Figura 37. Se observan claras diferencias entre las curvas tomadas a ZFC y a FC. Por un lado, en el ZFC la magnetización es pequeña a temperaturas bajas, luego va aumentando hasta alcanzar un máximo a, aproximadamente, $T_{m\acute{a}x}$; posteriormente va disminuyendo hasta pasar al estado paramagnético. Por otra parte, en FC, los momentos comienzan a orientarse en la dirección del campo aplicado a medida que disminuye la temperatura, aumentando la magnetización. A temperaturas suficientemente bajas, los momentos quedan congelados en la dirección paralela al campo, llegando al valor de máxima magnetización dentro de las condiciones experimentales de trabajo.

Las diferencias entre FC y ZFC a bajas temperaturas tienen su origen en una competencia entre el campo aplicado que tiende a orientar los momentos de las partículas paralelas a él, y la agitación térmica. En el ZFC, los momentos están desordenados a muy bajas temperaturas, mientras que en el FC, los momentos magnéticos fueron “congelados” al descender la temperatura, en la dirección al campo, tal como se explicó en el Capítulo 2.

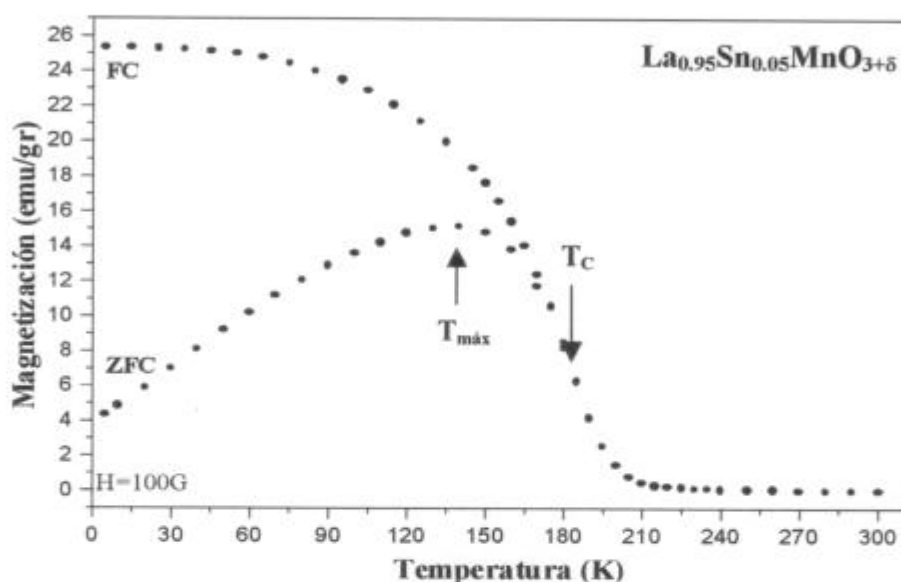


Figura 37: Magnetización d.c. vs. T para la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_3$ medida ZFC – FC, a $H = 100\text{ G}$.

Para comprender mejor el comportamiento de la muestra antes mencionada, se midió la magnetización vs. campo aplicado, H , (lazo de histéresis), entre $\pm 50000\text{ G}$ y a $T=5\text{K}$. El resultado se presenta en la Figura 38, donde puede observarse el comportamiento propio de un ferromagneto duro. Se debe alcanzar un campo de, aproximadamente, 7000 G para saturar la magnetización. Esto significa que los momentos magnéticos presentes en el compuesto de composición nominal $\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_3$, no se orientan fácilmente en presencia de un campo magnético externo.

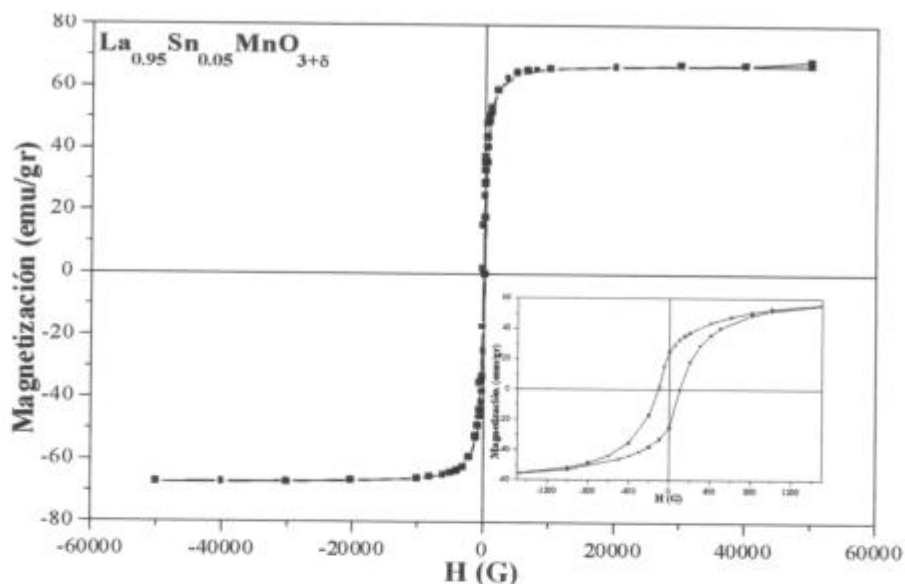


Figura 38: Curva de magnetización vs. H, a $T = 5$ K, para la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_3$. El comportamiento observado corresponde a un ferromagneto duro. En la figura interior se detalla la histéresis presente.

De los resultados hallados en el Capítulo anterior, se sabe que el Sn se encuentra reemplazando al Mn y con un estado de oxidación 4^+ . Esto genera, en esta serie de muestras, un número de vacancias extras en el sitio A de la perovskita que aumenta con el contenido de Sn. Dados los resultados reportados en la bibliografía [61-65], la presencia de estas vacancias produce el aumento de la magnetización debido al crecimiento del contenido de Mn^{4+} y a que, el ángulo Mn-O-Mn tiende a 180° , relajando de la estructura cristalina. Contrariamente a este efecto, se encuentra la acción del Sn quien es responsable de cortar la interacción entre iones de Mn vecinos, Esto da lugar a la formación de pequeñas regiones ferromagnéticas (clusters) limitadas por los iones Sn^{4+} .

En vista de los resultados presentados en las Figuras 37 y 38 y de lo arriba expuesto, el comportamiento magnético de estos materiales puede ser explicado sobre la base de la teoría del superparamagnetismo desarrollada en la Introducción del presente trabajo (Capítulo 2).

En la Figura 37 se identifican dos temperaturas características, $T_{\text{máx}}$ y T_c . La primera de ellas señala la temperatura a la cual la mayoría de los momentos se desbloquean ayudados por la agitación térmica, mientras que la segunda (T_c), es la temperatura a la cual pasa del estado ferromagnético al paramagnético.

Sin embargo, dada la forma del lazo de histéresis y de la distribución de temperaturas de bloqueo obtenida a partir de la derivada respecto de la temperatura de la diferencia entre las magnetizaciones FC y ZFC (Apéndice 3) (Figura 39), es posible suponer que la temperatura de bloqueo de los momentos magnéticos de estas partículas (T_B) sea mayor que la temperatura de orden. Esto haría que el sistema saltease la región superparamagnética pasando del estado paramagnético directamente al ordenado ferromagnéticamente.

En la Figura 39 se presenta la distribución de temperaturas de bloqueo de la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$. En ella puede observarse una abrupta caída de la distribución lo que podría señalar que el material pasó por la temperatura de Curie antes de alcanzar T_B .

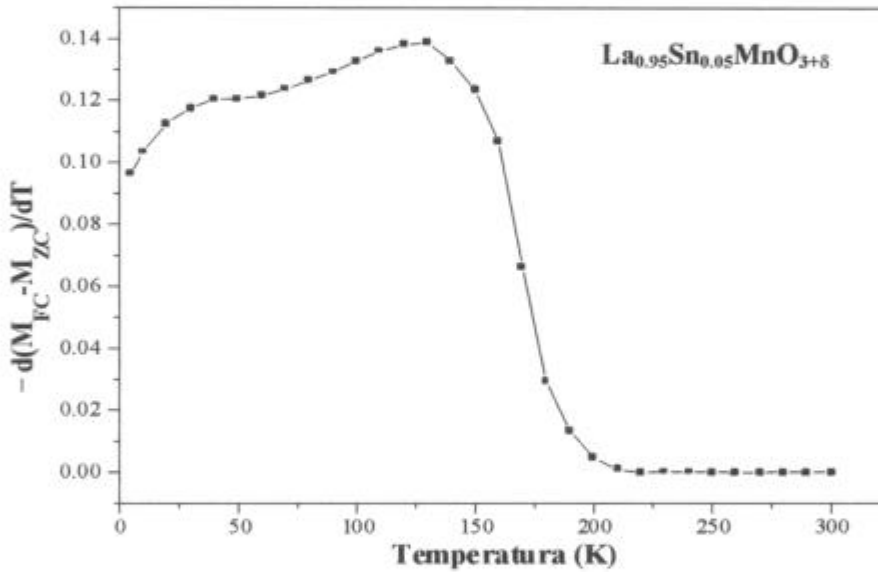


Figura 39: Distribución de temperaturas de bloqueo (T_B) para la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$. Puede observarse un salto abrupto que indicaría que $T_C < T_B$.

6.1.b. $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$

Se llevaron a cabo mediciones magnéticas sobre las muestras con $x=0.025, 0.05$ y 0.1 , a $H= 5000$ G y, en algunos de los casos, ZFC-FC, tal como se presenta en la Figura 35. Las temperaturas de transición halladas para esta serie de muestras, se adjuntan en la Tabla 12.

En la Figura 35 puede observarse que la muestra pura ($x=0$) presenta mayor magnetización que aquellas dopadas con Sn y su valor disminuía conforme aumentaba el contenido de dopante. Las modificaciones en las propiedades magnéticas con el contenido de Sn confirman la incorporación del mismo dentro de la estructura perovskita.

Como es sabido, el comportamiento magnético de estos materiales se encuentra relacionado al proceso de doble intercambio entre iones vecinos Mn^{3+} y Mn^{4+} ; por lo tanto, al dopar el sitio B de la perovskita con iones no magnéticos tetravalentes, las uniones entre iones Mn se interrumpen, disminuyendo dicha interacción. Asimismo, el contenido de Mn^{4+} , decrece con el contenido de Sn^{4+} . Ambos efectos llevan consigo la depresión de los valores de magnetización y de T_C tal como se mencionó en la anterior serie de muestras.

Tabla 12: Temperaturas de transición para-ferromagnética para la familia de muestras $LaSn_xMn_{1-x}O_{3+\delta}$ (sin oxigenar y oxigenadas). $H = 5000$ G

Compuesto	T_c (K)	
	$700^\circ C^+$	$750^\circ C^*$
$LaSn_{0.025}Mn_{0.975}O_{3+\delta}$	270	255
$LaSn_{0.05}Mn_{0.95}O_{3+\delta}$	250	240
$LaSn_{0.1}Mn_{0.9}O_{3+\delta}$	240	230

⁺ Temperatura de síntesis

^{*} Temperatura de oxigenación

Las muestras oxigenadas a $750^\circ C$ fueron medidas en las mismas condiciones que las muestras originales. Los resultados se volcaron en la Figura 36 y en la Tabla 12. El comportamiento observado corresponde a una disminución en la magnetización y en T_c en los compuestos oxigenados. Esta variación, ya analizada en la otra serie de muestras, tendría el mismo origen.

Para las muestras dopadas con 2.5%, 5% y 10% de Sn, se midió la magnetización en función de temperatura a $H = 100G$, enfriando con y sin campo magnético aplicado (FC-ZFC). El comportamiento revelado se exhibe en las curvas presentadas en la Figura 40.

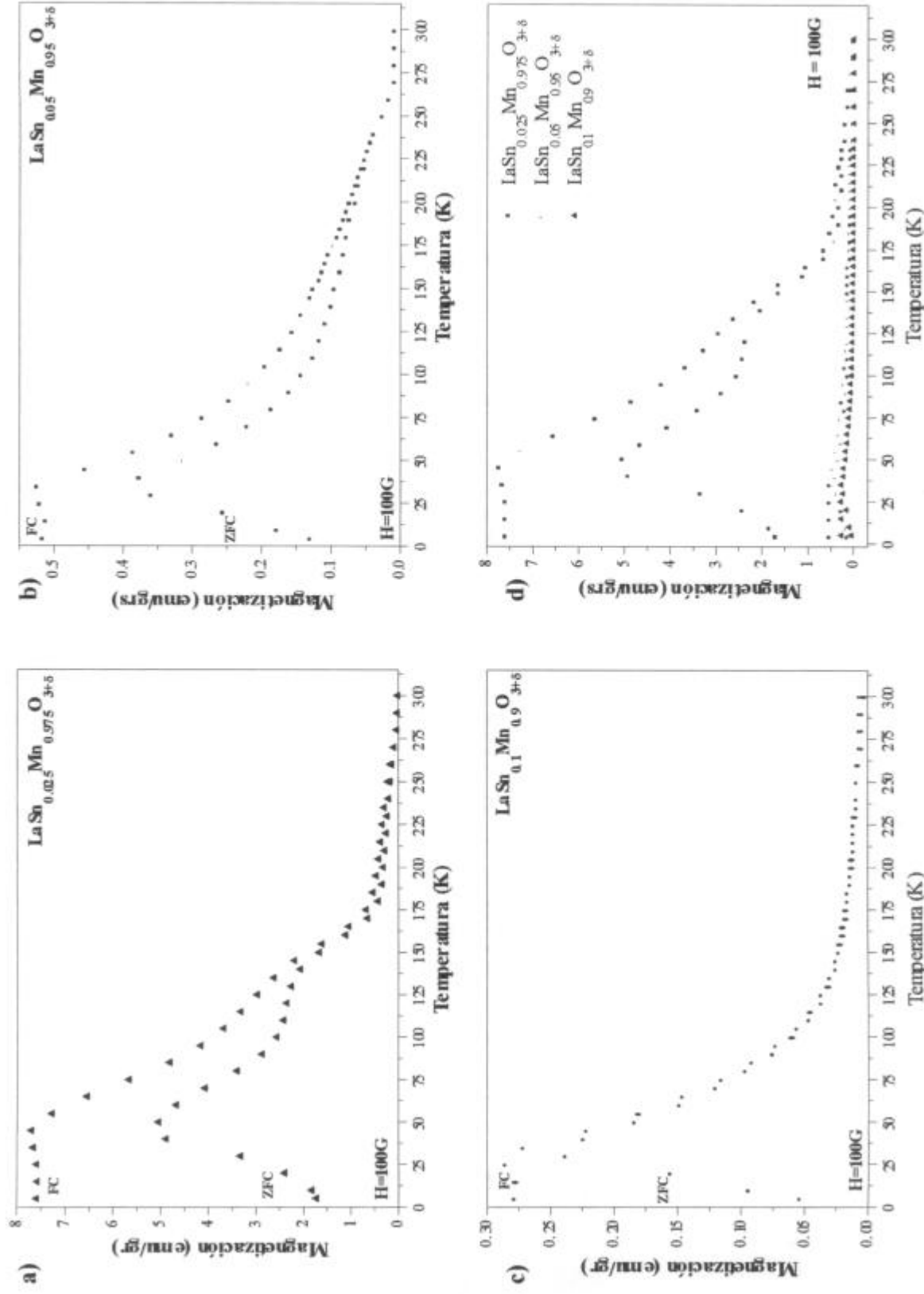


Figura 40: Magnetización vs. T, a $H=100\text{G}$ en FC -ZFC para las muestras con **a)** $x = 0.025$, **b)** $x = 0.05$, y **c)** $x = 0.1$. En **d)** se comparan las tres mediciones, donde puede verse la influencia del Sn en la magnetización de las muestras.

En este material se realizaron también mediciones de lazos de histéresis (M vs. H). El objetivo de dichas experiencias era establecer el tipo de fase magnética presente. Las mediciones fueron llevadas a cabo a $T = 5, 35, 55, 70, 100, 130, 170$ y 200 K para las muestras dopadas con el 5 % de Sn, mientras que aquellas con $x = 0.025$ y 0.1 , sólo se midieron para $T = 35, 55, 70, 120$ K. Las respectivas curvas se presentan en la Figuras 41 y 42.

Las curvas de magnetización vs H recogidas muestran que, a las temperaturas y campos medidos, ninguna de las magnetizaciones alcanza a saturar (Figuras 41 y 42).

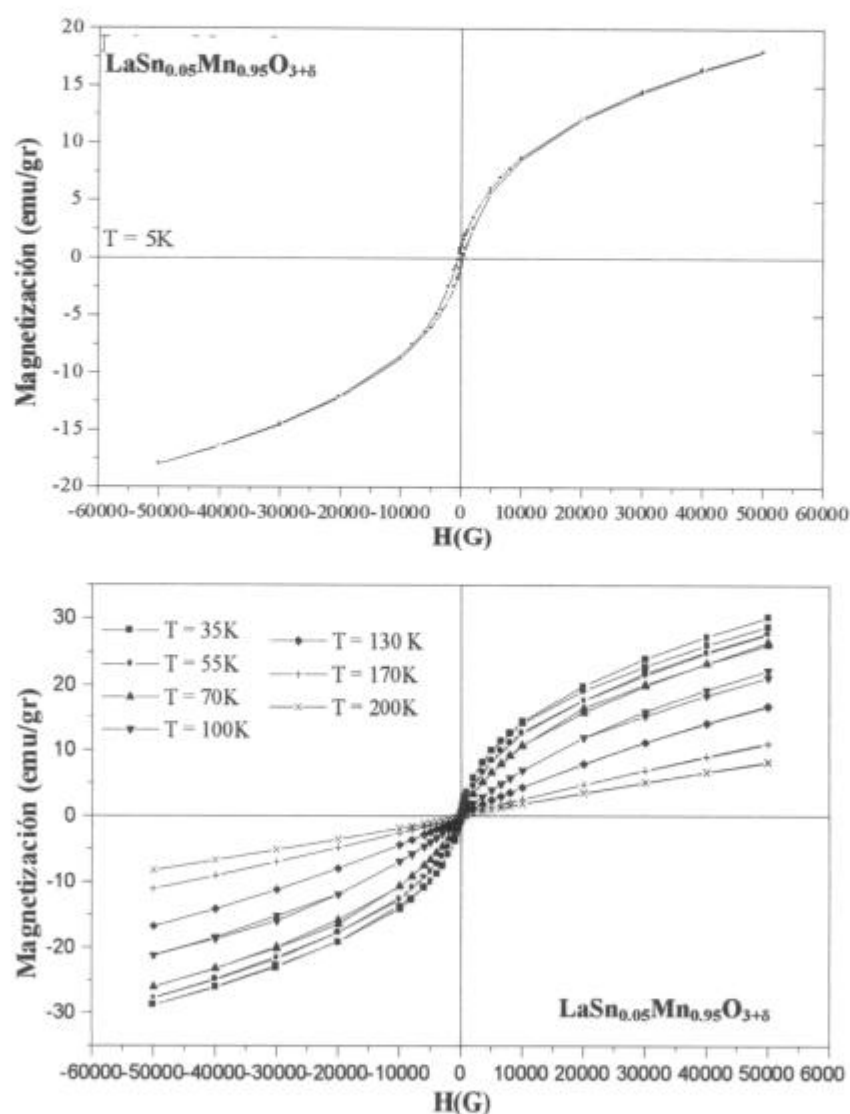


Figura 41: Curvas de magnetización vs. H, a diferentes temperaturas medidas en la muestra $\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$. El material no satura magnéticamente.

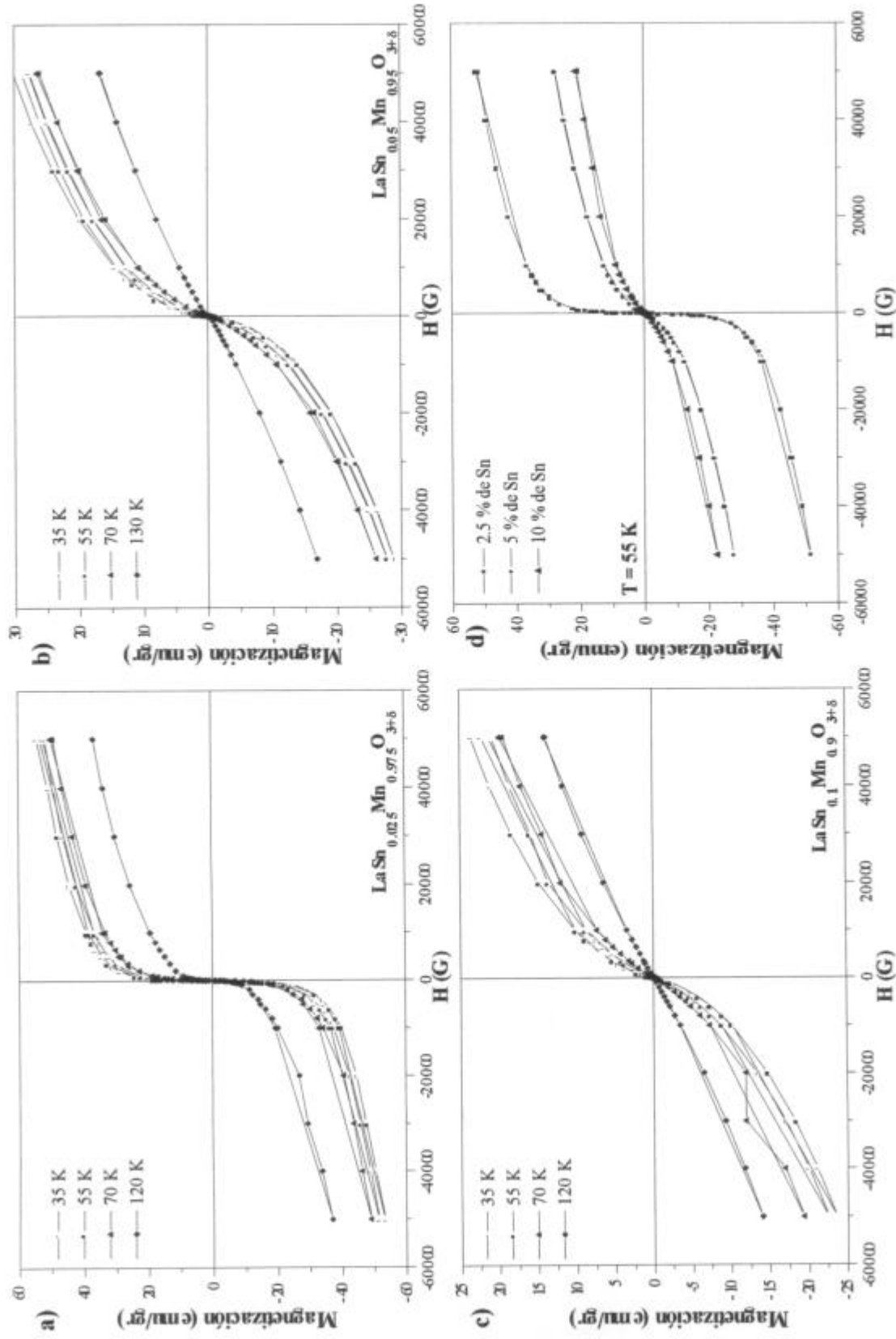


Figura 42: Lazos de histéresis para la muestras con: **a)** $x=0.025$, **b)** 0.05 y **c)** 0.1 . Se observa una fuerte depresión de la magnetización con el aumento de Sn para el mismo rango de T medidas. En **d)** se comparan los lazos de histéresis de las distintas muestras a una misma T (55K).

En la Figura 42 d) se presenta la comparación de los lazos de histéresis de las tres muestras medidas a una misma temperatura. En ella se hacen más evidentes las modificaciones introducidas, en el orden magnético por la presencia del ión tetravalente no magnético dentro de la estructura.

Los resultados obtenidos para las muestras de composición nominal $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ en las mediciones de magnetización vs. temperatura a $H=100\text{G}$, condujeron a un claro ejemplo del comportamiento de un material cuya respuesta magnética corresponde a la presencia de clusters ferromagnéticos dentro de los granos cerámicos ($\approx 300\text{\AA}$). Los mismos revelan la existencia de una distribución de tamaño de partículas magnética con distintas temperaturas de bloqueo.

Para describir las distintas zonas presentes en las curvas ZFC-FC se presenta, en la Figura 43, un análisis de la curva obtenida para la muestra de composición nominal $\text{LaSn}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_{3+\delta}$.

En las Figuras 44, 45 y 46, se presentan las distribuciones en temperaturas de bloqueo obtenidas para las muestras con $x = 0.025, 0.05$ y 0.1 . En la Tabla 13 se transcriben las temperaturas de bloqueo asociadas a cada tamaño “medio” de las partículas magnéticas. Así las partículas más pequeñas presentan una temperatura de bloqueo más baja que las de mayor tamaño. Lo que se deriva de esta parte del análisis es que la muestra con $x = 0.025$ presenta dos tamaños bien definidos de partículas con su respectiva temperatura de bloqueo. A medida que el contenido de Sn aumenta, el tamaño de las partículas magnéticas tiende a homogeneizarse. Para la muestra con $x = 0.025$, la distribución de tamaños es claramente bimodal, mientras que el segundo pico (correspondiente a las partículas de mayor tamaño) disminuye para la muestra con $x=0.05$ siendo prácticamente nulo para la muestra restante ($x = 0.1$). Esta reducción en el número de contribuyentes a la distribución de barreras puede notarse, en las curvas ZFC-FC, como una disminución de la diferencia entre las mismas. Otra observación posible de derivar a partir de las curvas FC-ZFC, es la dependencia de la T_{split} (Figura 43) con el contenido de Sn. A medida que x crece dicha temperatura va disminuyendo, esto es, el sistema se vuelve irreversible a temperaturas cada vez más bajas.

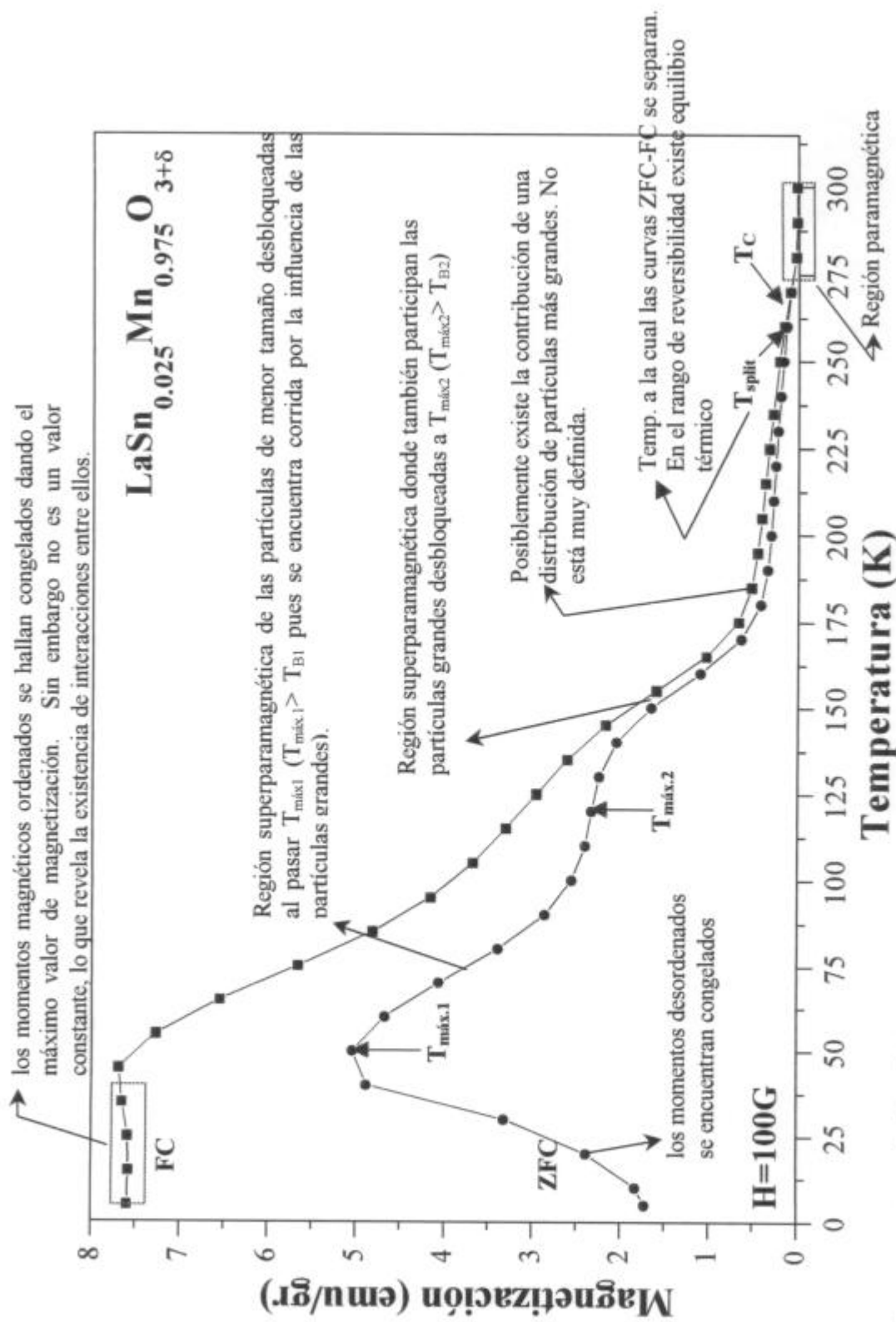


Figura 43: Descripción de las zonas presentes en las curvas ZFC - FC en las muestras de composición nominal $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$. En particular se describe aquella correspondiente a $x=0.025$ por presentar las distintas zonas bien delimitadas

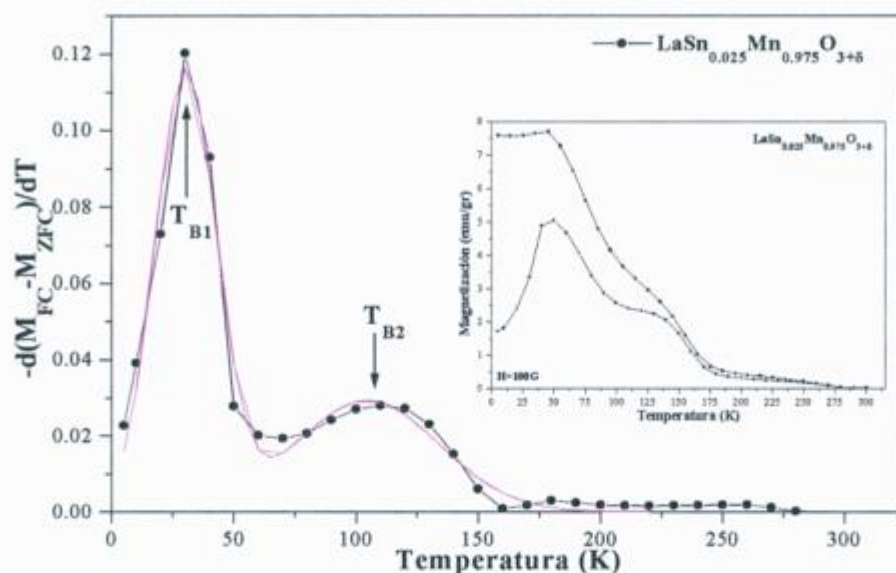


Figura 44: Distribución de temperaturas de bloqueo para la muestra de composición nominal $\text{LaSn}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_{3+\delta}$.

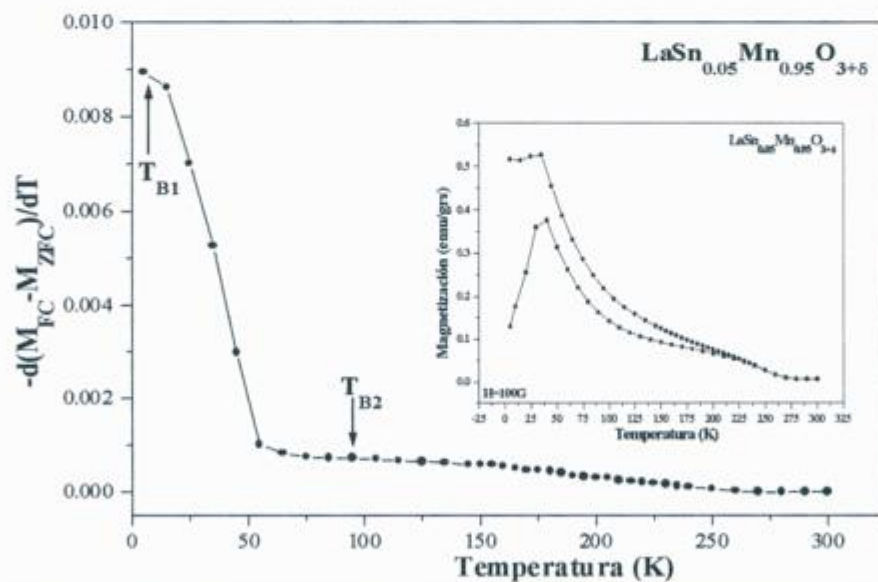


Figura 45: Distribución de temperaturas de bloqueo para la muestra de composición nominal $\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$.

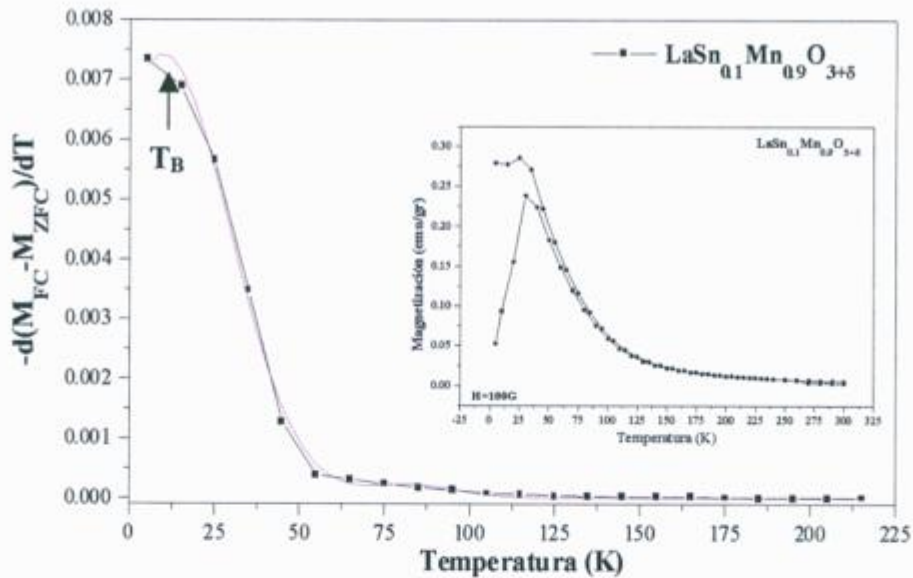


Figura 46: Distribución de temperaturas de bloqueo para la muestra de composición nominal $\text{LaSn}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3+\delta}$.

Para analizar correctamente el comportamiento magnético de un sistema hay que tener bien definido el estado del sistema. En las mediciones de M vs. H , estos estados son: el de ZFC comenzando de $H = M = 0$ y el estado de saturación en el cual el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico. En las mediciones realizadas en este sistema no se pudo llegar a la saturación magnética por lo que la información posible de extraer resultó limitada.

Sin embargo, el lazo de histéresis medido para la muestra de composición nominal $\text{LaSn}_{0.025}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$, a $T = 35\text{K}$, no estaba lejos de alcanzar el valor de saturación, por lo que, dentro de cierto grado de aproximación, se utilizó como herramienta para conocer más acerca de este sistema. Recurriendo a la aproximación a la saturación descrita en el Apéndice 3, se ajustó la zona de alto campo de la curva M vs. H antes mencionada, descontando la contribución paramagnética incorporando un término lineal en el ajuste.

El término independiente de dicha aproximación da el valor de saturación, siguiendo luego un término proporcional a V/H , donde V es el volumen de la partícula. Como se está en la zona de alto campo, este volumen corresponde a las partículas más pequeñas.

A partir de la relación $25k_B T_B = KV$ (Capítulo 2), y empleando la temperatura de bloqueo correspondiente a las partículas de menor tamaño fue posible determinar, como una primera aproximación, el valor de la constante de anisotropía (Tabla 13).

Suponiendo que el tipo de partícula magnética no difiere mucho de una muestra a otra, se consideró la misma constante de anisotropía para todas ellas, pudiendo establecerse de esta manera, el volumen de las partículas involucradas en las diferentes muestras.

A bajos campos, el lazo de histéresis presenta una zona lineal que corresponde a la contribución de las partículas de mayor tamaño. Ajustando esta zona mediante una recta y a la curva total con una función de Langevin, fue posible establecer el momento magnético de las partículas de mayor tamaño. Todos estos resultados se resumen en la Tabla 13.

En las Figuras 47 y 48 se presentan los ajustes de la zona lineal del lazo de histeresis de la muestra de composición nominal $\text{LaSn}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_{3+\delta}$, a $T = 35\text{K}$ y de la aproximación a la saturación de la misma curva.

Tala 13: Resultados obtenidos para las muestras de composición nominal $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ a partir de las mediciones de ZFC-FC y de M vs. H

Muestra	V (cm ³)	Φ (Å)	K (erg/cm ³)	T _B (K)	μ (μ_B)
$\text{LaSn}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_{3+\delta}$	$1.96 \cdot 10^{-20}$	33	$5.3 \cdot 10^6$	30	2567
	$6.81 \cdot 10^{-20}$	51		105	
$\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$	$3.94 \cdot 10^{-21}$	20		6	
	$6.09 \cdot 10^{-20}$	49		93	
$\text{LaSn}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3+\delta}$	$6.19 \cdot 10^{-21}$	22		10	

Φ es el diámetro mayoritario de la partícula a esa T_B.

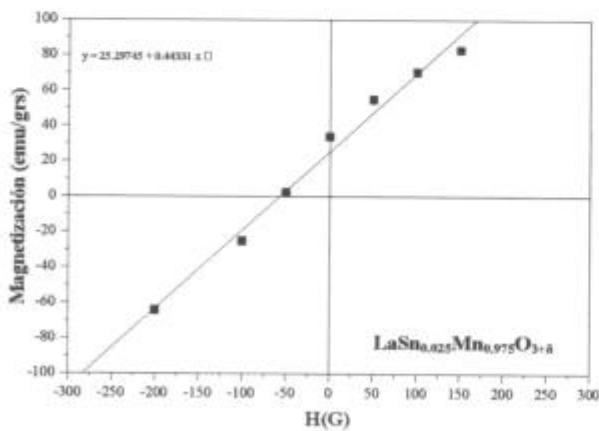


Figura 47: Ajuste lineal de la zona de bajo campo.

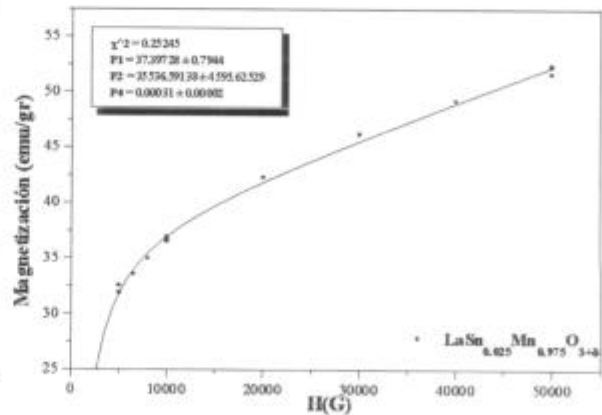


Figura 48: Ajuste de la aproximación a la saturación

Los resultados hallados para las muestras con $x = 0.05$ y 0.1 estuvieron limitados por no poder extraerse mucha información de los lazos de histéresis no saturados.

6.1.c. Resumen y Comparación

A partir de los resultados obtenidos de la magnetización d.c. sobre estas dos series de muestras, puede observarse que el comportamiento de ambas es claramente distinto. Mientras que la serie de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ resulta fuertemente ferromagnética, la familia $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ presenta una seria depresión magnética, necesitando campos muy altos para orientar sus momentos. La no saturación de la magnetización en los lazos de histéresis indica la presencia de desorden magnético, obteniéndose una contribución superparamagnética debido a partículas magnéticas de tamaño pequeño que no logran ser alienadas en la dirección del campo.

La magnetización de las muestras de estequiometría $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ se encuentra fuertemente deprimida como consecuencia de la sustitución de un ion magnético (Mn) por uno que no lo es (Sn). En la Figura 49, se comprara la magnetización de las muestras dopadas con 5% de Sn para ambas familias y medidas a $H = 100$ G. La forma de las curvas presentadas evidencian las características de cada material.

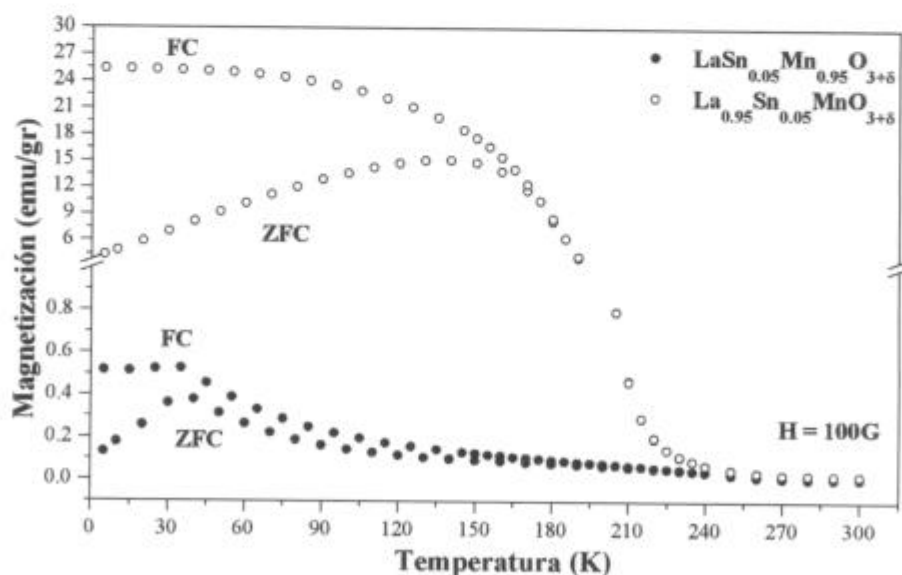


Figura 49: Comparación entre las magnetizaciones de las muestras de ambas series, dopadas con 5% de Sn; se observan claras las diferencias en el comportamiento magnético de ambas.

El análisis de la Figura 35, coloca a la fase sin dopar como línea divisora entre una y otra familia de muestras; por encima de ella, se ubican las muestras de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ y por debajo, aquellas de estequiometría $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$.

Para profundizar el análisis de las muestras y corroborar la influencia del Sn, se midió el comportamiento magnético de las muestras calcinadas a alta temperatura (855 °C).

Las primeras mediciones de magnetización en función de la temperatura se llevaron a cabo a $H = 5000\text{G}$ y en ZFC, sobre aquellas con $x = 0, 0.025, \text{ y } 0.1$ pertenecientes a ambas series de muestras. Los resultados obtenidos, se presentan en la Figura 50 y, en la Tabla 14, se detallan las temperaturas de transición (T_c) de cada una de ellas.

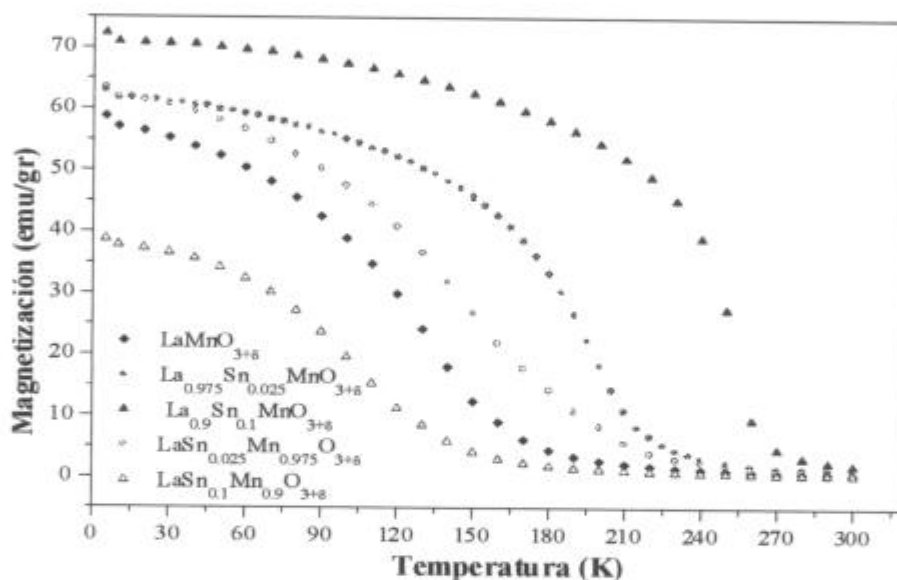


Figura 50: Curvas de magnetización d.c. vs. T a $H=5000\text{G}$, de las muestras tratadas a 855°C cuya composición nominal inicial eran $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ y $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, con $x=0, 0.025$ y 0.1 .

Comparando los valores de la magnetización y de T_c hallados para las muestras antes y después de tratar a 855°C (Figura 41), se observó que ambas series de muestras, presentaron claras mejoras en la temperatura de transición y, en la mayoría de los casos, también en la magnetización. Estas mejoras pueden tener diversos orígenes como por ejemplo: a) al salir Sn de la estructura, las distorsiones estructurales como el ángulo Mn-O-Mn, se ven modificadas, trayendo consigo el cambio correspondiente en la magnetización. b) la variación del contenido de oxígeno y la segregación del Sn del interior de la estructura

modifican el porcentaje de Mn^{4+} , responsable de la aparición del doble intercambio, c) la modificación del tamaño de dominio magnético produciría un aumento en la magnetización por crecer el número de momentos contribuyendo en la magnetización de cada cluster.

En la Figura 51 se aprecian dichos cambios.

Tabla 14: Temperaturas de transición para-ferromagnética para las series de muestras $La_{1-x}Sn_xMnO_{3+\delta}$ y $LaSn_xMn_{1-x}O_{3+\delta}$ calcinadas a 855 °C. $H = 5000 G$

Compuesto ^a	T_c (K)
$LaMnO_{3+\delta}$	134
$La_{0.975}Sn_{0.025}MnO_{3+\delta}$	197
$LaSn_{0.025}Mn_{0.975}O_{3+\delta}$	146
$La_{0.9}Sn_{0.1}MnO_{3+\delta}$	250
$LaSn_{0.1}Mn_{0.9}O_{3+\delta}$	105

^a composición nominal antes de ser calcinadas a 855°C, luego son multifásicas.

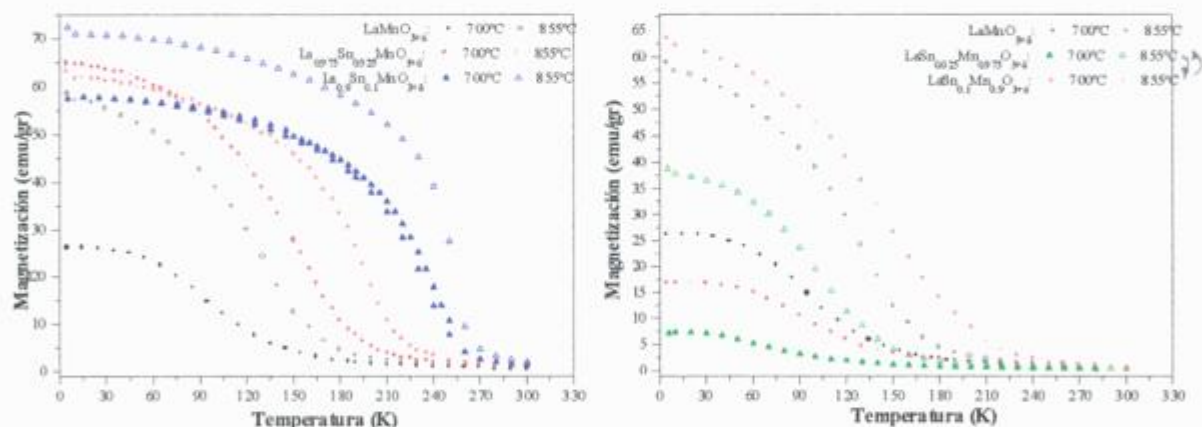


Figura 51: Curvas de magnetización vs. temperatura a $H = 5000 G$ antes y después de calcar a 855°C las muestras. a) $La_{1-x}Sn_xMnO_{3+\delta}$, b) $LaSn_xMn_{1-x}O_{3+\delta}$.

Para corroborar los cambios inducidos en las muestras por el tratamiento térmico, se midió el comportamiento magnético de aquella de composición nominal $LaSn_{0.05}Mn_{0.95}O_3$ a $H=100 G$. La curva resultante se presenta en la Figura 52; en la misma pueden definirse tres zonas. La zona I, corresponde a los momentos bloqueados y congelados en direcciones al azar (ZFC)

y a los momentos ordenados congelados en la dirección paralela al campo aplicado (FC). En la región II ($T_{\text{máx}} < T < T_C$) las partículas más pequeñas se desbloquearon encontrándose en el régimen superparamagnético, mientras que las de mayor tamaño aún permanecen bloqueadas. Para T pertenecientes a la zona III ($T_C < T$), tanto las partículas pequeñas como las grandes (las cuales hasta ese momento se hallaban bloqueadas), se encuentran en el estado paramagnético, habiéndose saltado el régimen superparamagnético de las más grandes. Esto es las partículas mayores pasan directamente al estado paramagnético desde el estado bloqueado.

El comportamiento que presenta esta muestra evidencia claramente la presencia del Sn dentro de la estructura para las muestras sin calcinar, como así también que no todo el Sn fue segregado por la fase al someterla al tratamiento térmico. Como consecuencia de esto último, el tamaño de las partículas magnéticas creció respecto a la muestra sin calcinar, aumentando notablemente la magnetización de la muestra.

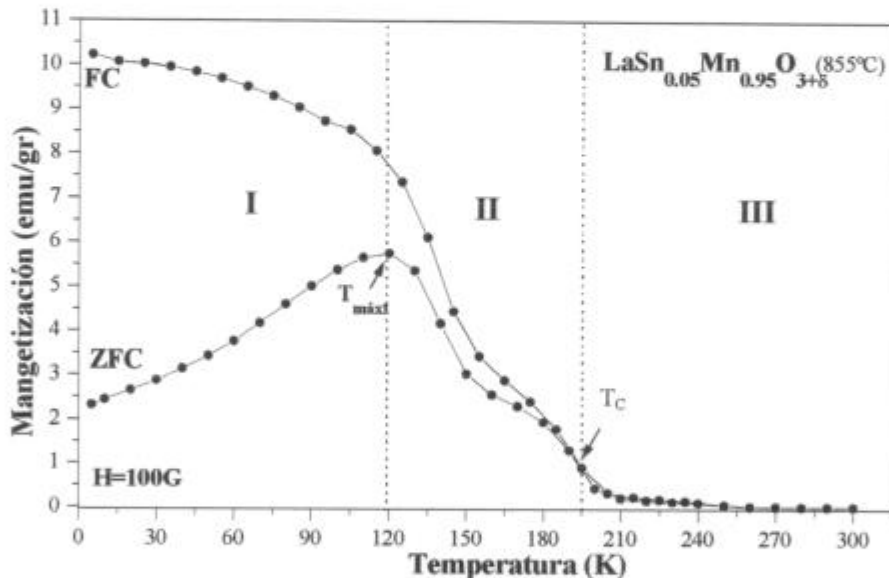


Figura 52: Curva de magnetización vs. temperatura para la muestra de composición nominal $\text{LaSn}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$, después de calcinar a 855° ($H=100$ G). Se apreciaron notables mejoras magnéticas y tres zonas claras (I, II y III) descritas en el texto.

Un ejemplo de los efectos de la temperatura sobre estas muestras viene dado por la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}\text{MnO}_{3+\delta}$ ($T_S = 1200^\circ\text{C}$). Midiendo la magnetización vs. T

a $H = 5000\text{G}$, se observaron dos temperaturas de transición características: $T_{C1} = 45\text{ K}$ y $T_{C2} = 210\text{ K}$. La curva M vs T obtenida para este compuesto se presenta en la Figura 53.

De descripción referente a este compuesto realizada en el Capítulo anterior, se sabía que el material era multifásico. Este hecho permite identificar estas temperaturas de transición como aquellas correspondientes a cada una de las fases magnéticas presentes en la muestra. Así, T_{C1} sería la temperatura de orden de la fase Mn_3O_4 y T_{C2} aquella de la fase perovskita, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

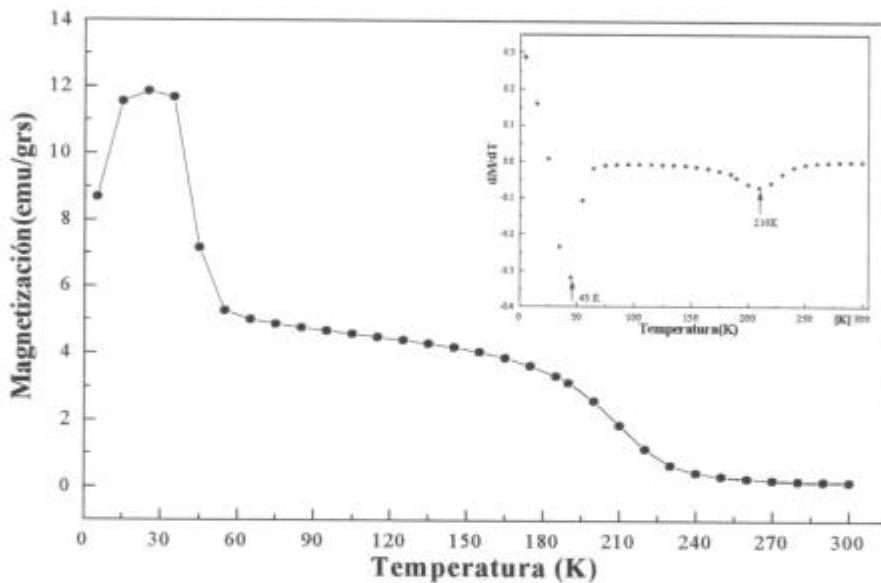


Figura 53: Magnetización vs T de la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}\text{MnO}_{3+\delta}$, medida a $H = 5000\text{G}$. Se encuentran dos temperaturas de transición : $T_{C1} = 45\text{K}$ de la fase Mn_3O_4 y $T_{C2} = 210\text{ K}$ de la fase perovskita $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

6.2 Resumen de resultados y Conclusiones

El análisis de los resultados permite llegar a una explicación acerca del comportamiento magnético del material en total acuerdo con los datos resultantes de la caracterización estructural del mismo. Partiendo del hecho que el Sn ocupa siempre el sitio del Mn con estado de oxidación $4+$ se arriba a las siguientes conclusiones sobre cada una de las familias de muestras y su comportamiento magnético:

1- $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: estas muestras pasan a ser deficientes en el sitio del La puesto que el Sn^{4+} está obligado a ocupar el sitio B de la perovskita. Los resultados reportados en la bibliografía [61-65], revelan que esta deficiencia catiónica (más allá de la deficiencia producida por la incorporación de oxígeno en la estructura) produce importantes mejoras en el comportamiento magnético del material debido al crecimiento del porcentaje de Mn^{4+} y a relajaciones de la estructura. El efecto que estas vacancias producen es suficientemente grande como para contrarrestar la supresión parcial de la interacción de doble intercambio entre iones de Mn vecinos generado por la presencia del ion no magnético (Sn); el cluster originado es de mayor tamaño respecto de la otra serie de muestras, presentando el respectivo aumento en la magnetización.

2- $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$: el comportamiento en estos materiales es el esperado a partir de los datos de la bibliografía sobre sustituciones en el sitio B de la perovskita [30-40] y por lo que predice la teoría del proceso de doble intercambio [2-3, 21]. Como ya se mencionó repetidamente a lo largo del capítulo, la sustitución de Mn por Sn produce debilitamiento de la interacción de doble intercambio ferromagnético dado el carácter no magnético del Sn. Es bien sabido que dicha interacción depende tanto de la distancia Mn-O como del ángulo Mn-O-Mn. La introducción de Sn aumenta la distancia promedio entre Mn-O y decrece el ángulo Mn-O-Mn debido a que su mayor radio iónico ($r_{\text{Sn}^{4+}}=0.69 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn}^{4+}}=0.54 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn}^{3+}}=0.58 \text{ \AA}$).

Debido a todos los factores arriba descriptos, cada Sn desordena magnéticamente la estructura generando una importante región difícil de ordenar en presencia de un campo aplicado, dando lugar a la formación de clusters magnéticos que disminuyen su tamaño conforme aumenta el porcentaje de Sn en el material.

El efecto de la presencia de Sn dentro de la estructura es ahora relevante puesto que no se encuentran presentes las vacancias catiónicas extras que contrarrestaban los daños ocasionados por la incorporación de este ion.

Por lo tanto, el comportamiento magnético de las muestras se verá fuertemente afectado por las sustituciones del sitio B de la perovskita a medida que aumente el contenido de dopante. Todas estas conclusiones están de acuerdo con los resultados experimentales del presente trabajo.

En la Figura 54, se esquematiza la visión que se puede crear sobre lo que sucede en el interior de cada grano para cada una de la familia de muestras, a modo de resumen de las conclusiones.

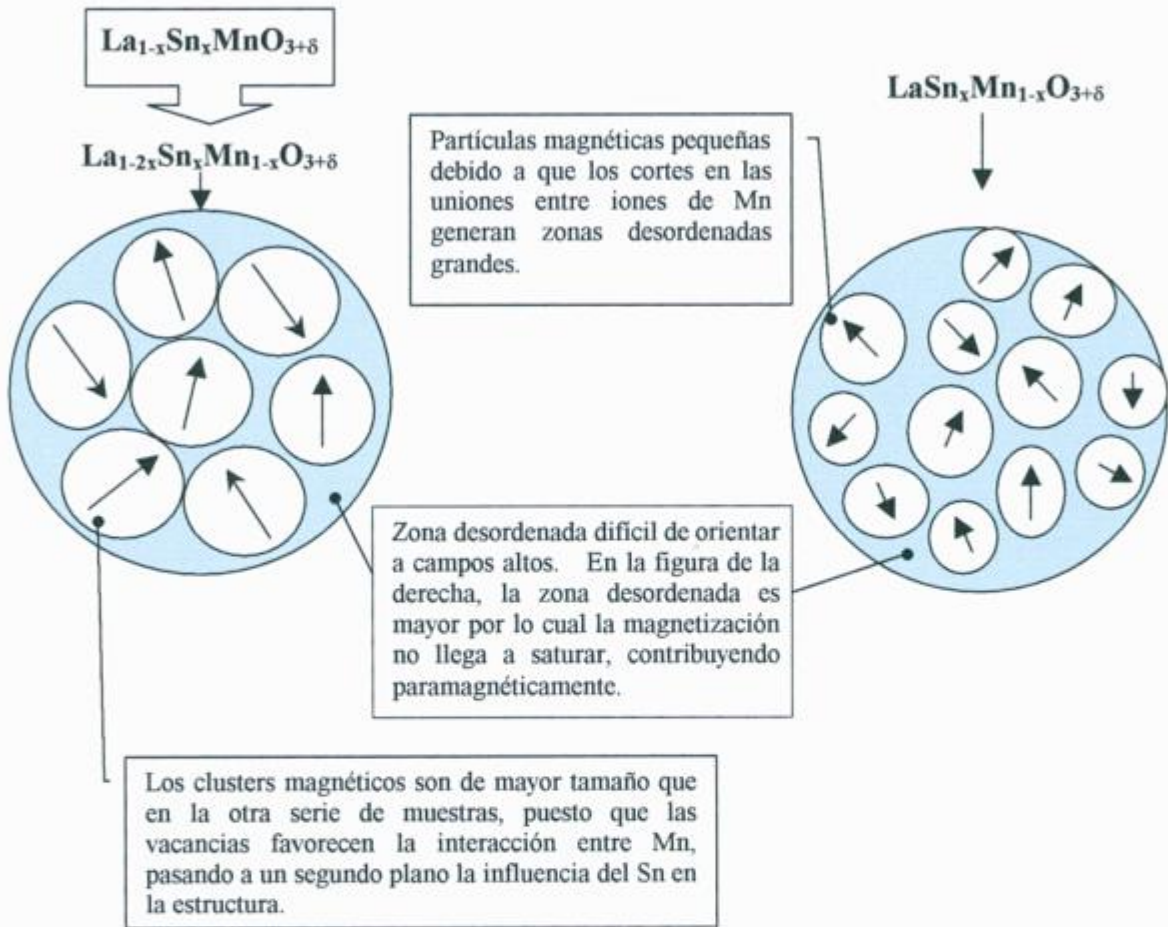


Figura 54: Representación esquemática del comportamiento en cada grano perteneciente a una serie y otra de las muestras.

Capítulo 7

Discusión Final y Conclusiones

7.1 Relaciones entre resultados estructurales y magnéticos.

De los resultados presentados en los Capítulos 5 y 6, pueden establecerse relaciones que llevan a la adecuada caracterización del material.

La caracterización del material implicó importantes resultados como ser que el Sn era admitido por la estructura en el sitio B de la perovskita, con valencia 4+ reemplazando al manganeso. Todas estas conclusiones resultaron de suma importancia para la interpretación del comportamiento magnético de ambas series de muestras.

Otro resultado que mostró la interrelación entre los resultados de uno y otro capítulo resultó del análisis de las muestras oxigenadas, esto es, si las muestras obtenidas a 700°C se someten a un tratamiento de oxigenación (750°C), las constantes de celda se modifican apreciablemente. Esto implica, que las muestras presentan cierto grado de no estequiometría a la cual la estructura es sensible. Las variaciones de los parámetros de red indicarían un mayor contenido de oxígeno en las muestras tratadas; esto generaría un aumento de Mn^{4+} . Hasta cierto valor de δ , este crecimiento del porcentaje de Mn^{4+} produce una mejora en la temperatura de transición y en el valor de la magnetización; sin embargo, pasado dicho valor, las propiedades magnéticas se deterioran debido al exceso de Mn^{4+} . Este comportamiento se encuentra reportado para las muestras pertenecientes a la familia $LaMnO_{3+\delta}$ [60]. Haciendo una analogía de lo datos publicados para dicho compuesto con el comportamiento presentado por las muestras del presente trabajo, puede observarse un una cierta similitud.

A partir del estudio estructural del material se obtuvieron las herramientas necesarias para comprender las propiedades físicas del mismo.

7.2 Conclusiones Generales

Las conclusiones más importantes respecto al sistema La-Sn-Mn-O son las siguientes;

- A bajas concentraciones, el Sn forma una solución sólida con el La y el Mn.

- El estado de oxidación del Sn en todas las muestras estudiadas resultó ser 4+.
- Debido a las características de la estructura perovskita, el sitio que puede ser ocupado por el Sn^{4+} , es el B.
- En la serie de muestras de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ el compuesto resultante sería en realidad de composición nominal $\text{La}_{1-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$, donde el valor y depende del dopaje de Sn, siendo $y_{\text{máx.}} \sim 0.1$. Por lo reportado en el diagrama de fase propuesto por Roosmalen [59] para las muestras de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ sintetizadas a alta temperatura, este valor de y superaría los límites del campo monofásico. Sin embargo, el diagrama de fases mencionado, sólo puede tomarse como una aproximación puesto que las muestras aquí estudiadas están realizadas a partir de un método químico de baja temperatura lo cual favorece la formación de fases que, bajo otras condiciones, no podrían obtenerse. El límite de solubilidad de 0.15 encontrado para esta familia de muestras, estaría relacionado a dicho límite.
- Desde el punto de vista magnético, las muestras de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ resultaron formadas por cluster ferromagnéticos fácilmente orientables con el campo aplicado. La influencia de las vacancias extras en el sitio A (producidas por la estequiometría de partida) de la perovskita genera una fuerte interacción entre los iones de Mn, quedando relegado a un segundo plano la influencia del Sn en los enlaces entre Mn vecinos.
- Respecto al carácter magnético de las muestras de composición nominal $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$, las mediciones revelaron una fuerte influencia del dopante. La supresión de orden entre Mn por la presencia del ion Sn^{4+} da lugar a la formación de clusters magnéticos pequeños rodeados por una importante zona desordenada y difícil de orientar por la aplicación de un campo magnético externo. Esta ruptura de los enlaces degenera en una contribución pequeña a la magnetización por cada una de las partículas magnéticas. Por lo tanto, la magnetización del material resulta fuertemente deprimida a medida que el aumenta porcentaje de Sn incluido en la estructura.

7.3 Tareas Futuras

En los resultados analizados y discutidos quedan algunos puntos a establecer con mediciones futuras; así también quedan puertas abiertas a otros tipos de trabajos. Algunas de ellas serían:

- Aumentar el porcentaje de Sn en las muestras $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$. En el presente trabajo, sólo se estudiaron valores hasta $x = 0.1$. Esto hace pensar cuál sería el límite, si existe, de solubilidad de Sn dentro de esta familia. Sin embargo, puede surgir como inconveniente que al aumentar el contenido de Sn, la estructura deje de ser perovskita y pase, paulatinamente a pirocloro. Lo problemático se encuentra en el hecho que la pirocloro rica en Mn, solo es posible de obtener a altas presiones de oxígeno. Es de esperar entonces, que con las herramientas aquí empleadas se obtenga un material multifásico y no una fase única para ciertas proporciones de Sn y Mn.
- Estudiar el origen de la descomposición de la fase a temperaturas cercanas a 850°C en aire. Debido a que en todos los casos medidos mediante HTXRD, el límite de estabilidad en temperatura de la fase era similar, se realizaron algunas conjeturas acerca de este hecho. La de mayor peso surge a raíz de los resultados obtenidos en las muestras calcinadas a 855°C. En ellas se observa que las muestras de composición nominal $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ dan origen a la fase $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ con simetría ortorrómbica. Por lo reportado en la literatura [54-55] esta estructura es estable para ciertos contenidos de oxígeno menores que los presentes en la estructura romboédrica. La principal suposición que permitiría explicar este comportamiento radica en el hecho que, probablemente, al desoxigenarse la muestra por efectos de la temperatura parte del Mn^{3+} pase a Mn^{2+} y que, debido al mayor radio iónico de este último respecto del primero, la distorsión de la perovskita degenere en la ruptura de la fase. El estudio planeado se basa en realizar tratamientos térmicos a altas temperaturas pero con atmósferas de oxígeno.
- Repetir las mediciones de TEM y Móssbauer en el resto de las muestras.

- Estudiar el sistema $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_{3+\delta}$ (donde D es un ion divalente). La motivación de este estudio es intentar estabilizar la fase dopada con un ion tetravalente y estudiar las modificaciones en el comportamiento magnético inducidos por el dopaje en el sitio A de la perovskita por distintos D, tales como Sr, Ca, etc.

Apéndices

Apéndice 1: Método de Rietveld

A1.1 Teoría

El método de Rietveld permite representar un patrón de difracción de rayos X experimental a partir de un modelo estructural basado en las posiciones atómicas aproximadas y de un modelo no-estructural que tiene en cuenta las contribuciones individuales de los perfiles de las líneas de difracción en términos de funciones analíticas. Ambos modelos son importantes para alcanzar una óptima representación del patrón observado. La intensidad total de las reflexiones de Bragg y sus posiciones están determinadas, en una primera aproximación, por el modelo estructural, pero el perfil de las líneas (el modelo no-estructural) depende de la geometría del equipo y de la microestructura y de otras propiedades de la muestra. Por lo tanto, analizando estos perfiles es posible obtener información sobre imperfecciones estructurales de la muestra estudiada.

La aplicación más común del método de Rietveld es el refinamiento del modelo estructural.

El modelo de Rietveld consiste, básicamente, en ajustar por cuadrados mínimos, el difractograma completo de polvos observado respecto del patrón calculado a partir del modelo propuesto para la estructura cristalina; los efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra (por ejemplo, los parámetros de red) pueden ser considerados y también modelados.

La cantidad minimizada en el refinamiento de cuadrados mínimos es el residuo S_y definido como:

$$S_y = \sum \omega_i |y_{io} - y_{ic}|^2$$

donde

$\omega_i^{-1} = \sigma_i^2 = \sigma_{ip}^2 + \sigma_{ib}^2$ es un peso dado por la desviación estándar asociada con el pico (σ_{ip}^2)

y con la de la intensidad del fondo (σ_{ib}^2).

y_{io} es la intensidad observada en el i -ésimo paso.

y_{ic} es la intensidad calculada en el i -ésimo paso. La misma está calculada a través de la suma de las contribuciones de las reflexiones de Bragg vecinas y del fondo:

$$y_{ic} = s \sum m_k L_k |F_k| P_k A \phi(2\theta_i - 2\theta_k) + y_{ib}$$

..... 5. FACTOR DE ESCALA

h, k, l representan los índices de Miller, h, k, l , de una reflexión de Bragg.

L_k : contiene los factores de Lorentz, de polarización y de multiplicidad.

ϕ : función del perfil de las reflexiones

P_k : función de orientación preferencial

A : factor de absorción

F_k : factor de estructura de la k -ésima reflexión de Bragg

y_{ib} : intensidad del fondo en el i -ésimo paso.

Cabe remarcar que el método de Rietveld es un método de refinamiento y no de resolución de estructura, por lo cual es muy importante contar con modelo razonablemente bueno para comenzar a hacer los ajustes.

La forma de los picos de difracción dependen de numerosos factores tales como la fuente de radiación, las características del haz (colimación, monocromatización, etc), el sistema de detección, etc. La forma que presenten los picos y los factores involucrados en ella, decidirán el perfil analítico que se empleará para llevar adelante el refinamiento. Algunas de dichas funciones son: Gaussiana, Lorentziana, pseudo Voigt, Pearson VII, etc.

La forma del fondo y su dependencia con el ángulo, generalmente se modela a través del refinamiento de los coeficientes de una serie de potencias en 2θ .

Por último, es importante evaluar la "bondad" de un ajuste. Para ello se han definido distintos factores, siendo los más utilizados los siguientes [65]:

Factor-R de acuerdo pesado $R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2} \right\}^{1/2}$

Factor-R de acuerdo $R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}}$

Factor-R esperado $R_e = \left\{ \frac{N - P}{\sum w_i y_{io}} \right\}^{1/2}$

Bondad del ajuste $\chi^2 = [R_{wp} / R_e]^2$

donde N es el número de pasos del barrido, P es el número de parámetros utilizados en el ajuste; los restantes factores fueron definidos anteriormente. De los factores anteriores, el de mayor valor estadístico es R_{wp} , ya que en el numerador contiene el residuo que se trata de minimizar. El factor χ^2 también es muy utilizado.

A1.2 Aplicaciones

En el presente trabajo, se utilizó este método para la determinación de parámetros estructurales, tales como, las constantes de celda.

En todos los refinamientos llevados a cabo, se utilizó como función analítica para modelar el perfil de los picos, la función Pseudo Voigt. Los factores de acuerdo pesados, R_{wp} , se mantuvieron en el rango de 10 – 15 con χ^2 entre 2 y 8.

En las Figuras 55, 56 y 57, se presentan como ejemplo de los refinamientos realizados, los obtenidos para las muestras monofásicas sintetizadas a 700°C. Para aquellas calcinadas a 750°C en oxígeno, los refinamientos resultaron similares.

El modelo estructural del cual se partió para llevar a cabos la mayoría de los refinamientos fue:

Grupo espacial: $R\bar{3}c$ H (donde H aclara que el sistema de ejes empleados es hexagonal).

Posiciones: La 6(a), Mn y Sn 6(b) y O 18 (e) con $x \sim 0.54$.

En el resto de las muestras, fue necesario emplear otros modelos de partida dado que los materiales resultaban multifásicos.

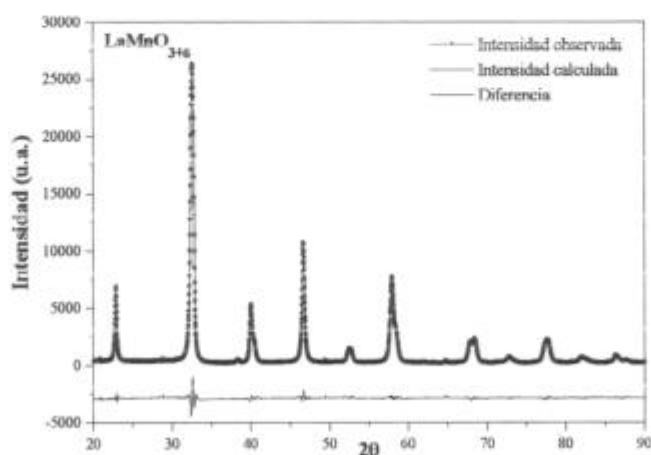


Figura 55: Refinamiento de la muestra de composición nominal $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

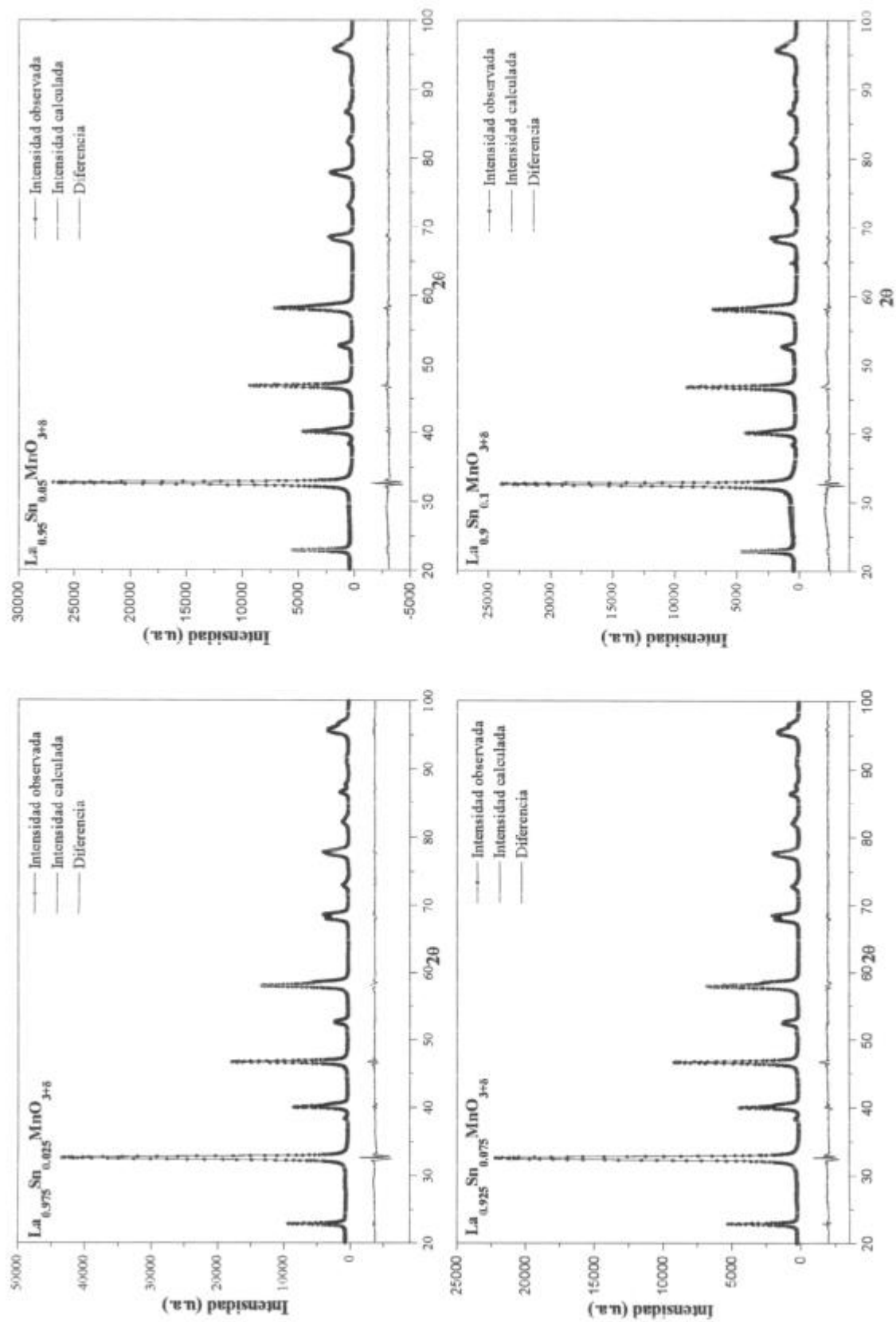


Figura 56: Refinamientos de las muestras de composición nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$.

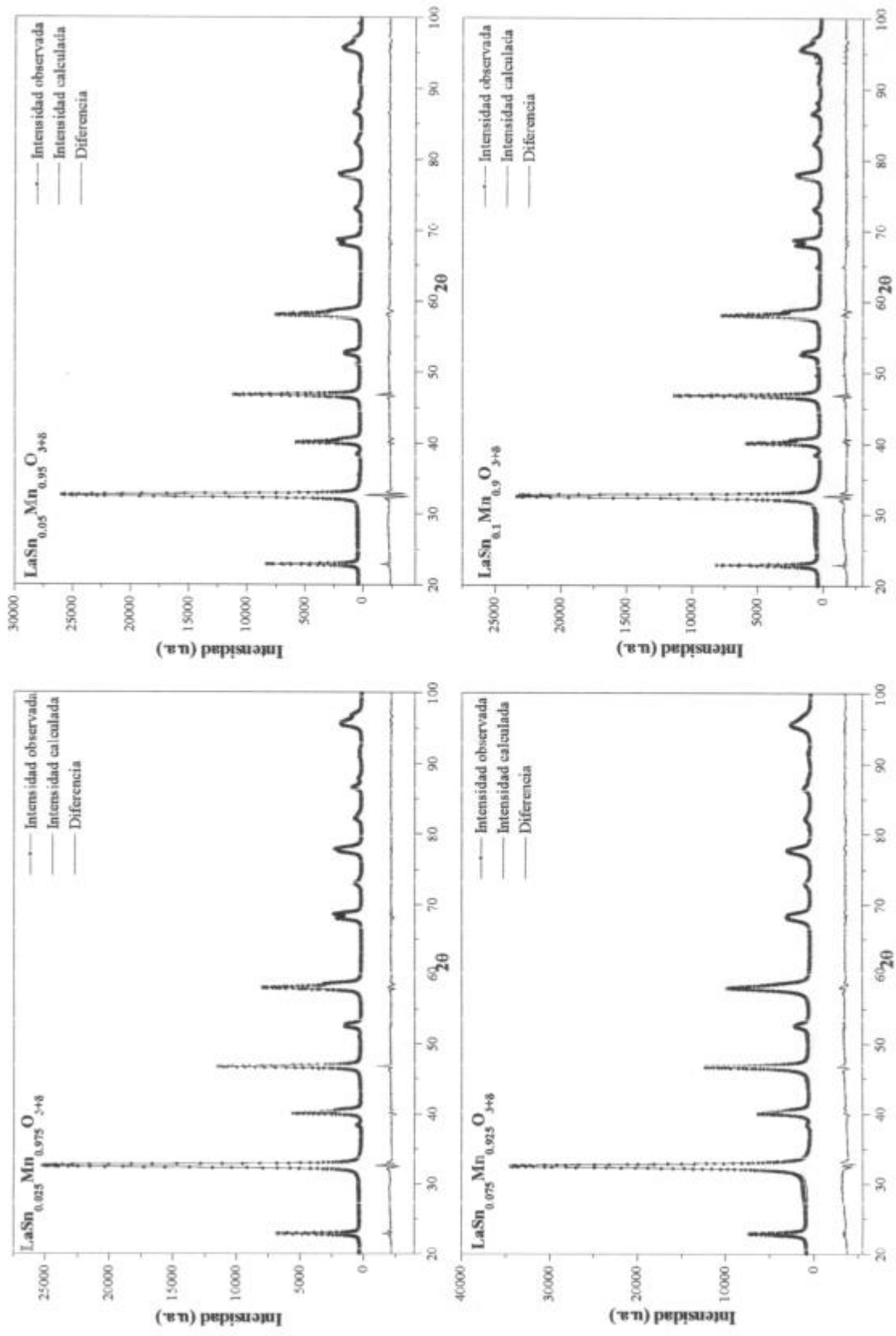


Figura 57: Refinamientos de las muestras de composición nominal $\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$.

Apéndice 2: Determinación de las distancias Mn-O y del ángulo Mn-O-Mn (ω)

Además de la determinación de los parámetros de red, los resultados extraídos de los refinamientos de estructuras mediante el método de Rietveld, permiten conocer otros aspectos de la estructura, por ejemplo, las distorsiones presentes en ellas.

Con la ayuda de un programa adicional llamado XPMA [58], se puede traducir una de las salidas del programa Fullprof [57], en los datos necesarios para representar la estructura cristalina de la muestra de polvos refinada. Para ello, se basa en las operaciones de simetría características del sistema cristalográfico involucrado. Una vez generada la estructura, el programa permite conocer distancias y ángulos entre átomos con sólo especificar de cuales se trata.

En la Figura 58, se representa parte de la estructura del compuesto $\text{LaMnO}_{3+\delta}$; en ella se señalan cual es el ángulo al que se hace referencia como ángulo Mn-O-Mn y cual la distancia de interés para este trabajo. Dada que la simetría de estas estructuras es romboédrica, los octaedros que tienen al Mn como átomo central, es regular.

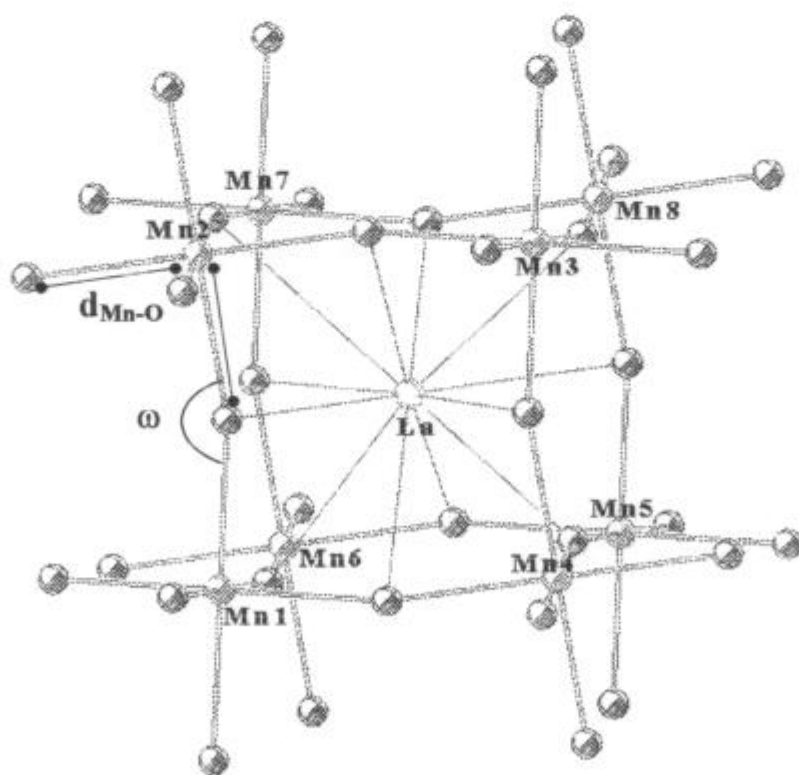


Figura 58: Representación de parte de la estructura del compuesto $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. ω es el ángulo Mn-O-Mn y $d_{\text{Mn-O}}$, la distancia Mn-O.

Apéndice 3: Expresión de la magnetización y aproximaciones

En el presente trabajo se corroboró que al representar la magnetización de una muestra, en función de H/T , la curva resultante no podía ser ajustada por una única función de Langevin. Por lo tanto, no sólo se consideró que el comportamiento de las partículas se correspondía con el de una función de Langevin pesada con una distribución de tamaños sino incluso que, posiblemente, el momento magnético de las partículas debía variar también con el volumen. La hipótesis más sencilla de plantear es que el momento magnético de cada partícula es proporcional al volumen de la misma, o sea,

$$\mu(T, V) = \eta(T)V$$

donde $\eta(T)$ es una función que determina el comportamiento en función de la temperatura.

Bajo estas hipótesis, la magnetización puede escribirse como:

$$M(T, H) = N_0 \int_0^{\infty} V f(V) L\left(\frac{\mu(T, V)H}{k_B T}\right) dV + \chi(T)H \quad (1)$$

donde $\chi(T)$ considera el aporte lineal de alto campo, N_0 es el número total de partículas, L la función de Langevin y $f(V)$ la distribución de tamaños.

A3.1 Diferencia de las curvas FC y ZFC

En una medición de campo remanente, las partículas que aportan a la magnetización total del sistema serán aquellas que se encuentran en estado bloqueado, es decir, que su energía de barrera es más importante que la energía térmica (serán las partículas de mayor tamaño). A medida que la temperatura aumenta, la fracción de partículas que se encuentran en estado bloqueado disminuye con lo que hace que la magnetización total del sistema disminuya. Como la energía de barrera de las partículas es proporcional al volumen de las mismas, las mediciones de magnetización remanente en función de temperatura, dan información acerca de la distribución de tamaños del sistema.

La magnetización remanente ($H=0$) puede expresarse, a partir de (1) como

$$M_R(T) = N \int_{-\infty}^{\infty} \mu(T, V') f(V') dV'$$

En el presente trabajo, las distribuciones resultaron ser, siempre, gaussianas.

Al derivar la expresión de la magnetización remanente respecto de la temperatura se obtiene que

$$\frac{\partial M_R}{\partial T} = N \frac{\partial \eta}{\partial T} \beta(V) + N \eta(T) \frac{\partial \beta}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} A + B$$

donde $\beta(V) = \int_{-\infty}^{\infty} V' f(V') dV'$

Escribiendo al momento magnético en función de la temperatura puede encontrarse que

$$A \approx -1.68 \cdot 10^{-4} \cdot 1780 \mu_B T^{1/2} N \beta(V)$$

$$B \approx -3.45 \cdot 10^{-21} \cdot N \cdot 1780 \mu_B V f(V)$$

Para ver cual es el término de más peso se realiza el cociente entre ambas cantidades y , tras algunos cálculos teóricos, se puede llegar a demostrar que, en el rango de temperaturas de interés, el término A es despreciable respecto a B.

De este análisis se desprende que

$$\boxed{-\frac{\partial M_R}{\partial T} \propto f(V)}$$

La diferencia entre las mediciones de magnetización ZFC-FC dan idea de la curva que se obtiene en la medición de remanencia.

En la medición de FC, la contribución a la magnetización proviene tanto de los momentos que se encuentran en el régimen bloqueado como aquellos que están en el estado superparamagnético. Por su lado, en la medición de ZFC aportan los momentos que van entrando al estado superparamagnético debido al efecto de la temperatura. Por lo tanto, al descontar la medición de ZFC a la de FC, se contará con una curva que describe, de manera cualitativa, la medición de remanencia luego de quitar, en este caso, un campo aplicado de 100G. Cabe remarcar que la curva así obtenida no reproducirá de idéntica manera a la curva de remanencia puesto que ésta se mide en ausencia de campo aplicado, mientras que las de FC y ZFC sí.

Sin embargo las mediciones se llevaron a cabo bajo un campo magnético pequeño, esto es $\mu H/kT \ll E_B$, por lo cual el fenómeno de pasar de un estado bloqueado a uno superparamagnético está regido, principalmente, por la temperatura.

Por lo tanto, la diferencia presentará las mismas características de la de remanencia. De esto se desprende que $-\frac{d(M_{FC} - M_{ZFC})}{dT}$ es, aproximadamente igual a $-\frac{\partial M_R}{\partial T}$

A3.2 Aproximación a la saturación

Es posible considerar que la barrera de energía es originada por la anisotropía de las partículas. Si se considera un conjunto de partículas con ejes de anisotropía orientados al azar, se deberá promediar sobre todas las direcciones posibles del eje de anisotropía para poder encontrar el valor de la magnetización.

Considerando el argumento de la función de Langevin ($a=KV/M_S H$) pequeño, y desarrollando a dicha función en series, se obtiene

$$\frac{\langle M \rangle}{M_S} = 1 - \frac{k_B T}{M_S H} - \frac{4}{15} a + \frac{4}{3} \left(1 - \frac{4}{35} \frac{k_B T}{KV} \right) a \frac{k_B T}{M_S H} \quad (2)$$

Esta expresión se conoce como “Aproximación a la Saturación” puesto que da información acerca del comportamiento de la magnetización a campos magnéticos aplicados altos.

Promediando (2) en volumen, se llega finalmente a

$$\langle m \rangle = m_s - \frac{k_B T}{\lambda V} \frac{1}{H} - \frac{4}{15} \frac{K^2}{m_s} \frac{1}{H^2} + \frac{4}{3} \left(\frac{K^2}{\lambda V m_s^2} k_B T - \frac{4K^3}{35 m_s^2} \right) \frac{1}{H^3} + \dots$$

La constante λ que aparece en esta expresión corresponde a una corrección surgida al promediar en volumen.

Para el presente trabajo, se consideró para los ajustes, sólo hasta el término proporcional a $1/H$ y se agregó un término de susceptibilidad a alto campo de la forma χH .

Bibliografía

Bibliografía

- [1] Jin S., Tiefel, T. H., McCormack, M., Fastnacht, R. A., Ramesh, R., and Chen, L. H., - *Science* – **264**, 413 (1994).
- [2] Zener, C., - *Phys. Rev.* – **81**, 440 (1951).
- [3] Zener, C., - *Phys. Rev.* – **82**, 403 (1951).
- [4] Pollert, E., Krupicka, S., and Kuzwiczova, E. - *J. Phys. Chem. Solids*, - **43**, 1137 (1982).
- [5] Zhao, G., Conder, K., Keller, H., and Müller, K.A., - *Nature* – **382**, 676 (1996).
- [6] Jonker, G., and van Santen., J. - *Physica* – **16**, 337 (1950).
- [7] van Santen., J., and Jonker, G. - *Physica* – **16**, 599 (1950).
- [8] Jonker, G. - *Physica* – **22**, 707 (1956).
- [9] Anderson, P.W., Hasegawa, H. - *Phys. Rev.* - **100**, 675 (1955).
- [10] Volger, J. - *Physica* - **20**, 49 (1954).
- [11] Searle, C. W. and Wang, S. T. - *Can. J. Phys.*, - **47**, 2703 (1969).
- [12] Searle, C. W. and Wang, S. T. - *Can. J. Phys.*, - **48**, 2023 (1970).
- [13] Morrish., A.H., Evans, B. J., Eaton, J.A., and Leung, L. K., - *Can. J. Phys.*, - **47**, 2691 (1969).
- [14] von Helmholt, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Shultz, L., and Samwer, K., - *Can. J. Phys.*, - **47**, 2697 (1969).
- [15] Chahara, K., Ohno, T., Kasai, M., and Kozono, Y., - *Appl. Phys. Lett.* – **63**, 1990 (1993).
- [16] Goodenough, J. B., and Longho, J., - *Landholdt – Börnstein, group III – Vol. 4a*, (Berlin: Springer).
- [17] Woodward, P. M., - *Acta Cryst.* - **B53**, 44 (1997).
- [18] Thomas, N. W., - *Acta Cryst.* - **B54**, 585 (1998).
- [19] Goldschmidt, V. M. - *Naturwissenschaften* – **14**, 477 (1926).
- [20] Randall, C. A., Bhalla, A. S., ShROUT, T. R., and Cross, L. E. - *J. Mater. Res.* – **5**, 829 (1990).
- [21] Coey, J. M. D., Viret, M., and von Molnár, S., - *Advances in Physics* - **48**, N°2, 167 (1999).
- [22] Mitchell, J. Argyriou, D., Potter, C., Hinks, D., Jorgensen, J., and Bader, S., - *Phys. Rev B.* – **54**, 6172 (1966).
- [23] Itoh, M., Nishi, K., Yu, J. D., and Inaguma, Y., - *Phys. Rev B.* – **55**, 14408 (1997).

- [24] Hervieu, M., Mahesh, R., Rangavittal, N., and Rao, C. N. R., - *Eur. J. Solid St. Inorg. Chem.* - **32**, 79 (1995)
- [25] Kuo, J. H., Andersen, H., and Sparlin, D., - *J. Solid State Chem.* - **83**, 52 (1974).
- [26] Roosmalen, J. A. M. VV., Cordfunke, E. H. P., Helmholtz, R. B., and Zandbergen, h. W., - *J. Solid State Chem.* - **110**, 100 (1994).
- [27] Grupta, A., McGuire, T. R., Duncombe, P. R., Rupp, M., et al., - *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3494 (1995).
- [28] Harwood, G., - *Proc. Phys. Soc.* - **65**, 586 (1955).
- [29] McGuire, T. R., Grupta, A., Duncombe, P. R., Rupp, M., Sun, J. Z., Laibowitz, R. B., Gallagher, W. J., and Xiao, G., - *J. Appl. Phys.*, -**79**, 4549 (1996).
- [30] Martin, C., Maignan, A., Raveau, B., - *J. Mat. Chem* - **6**, 1245 (1996).
- [31] Maignan, A., Martin, C., Raveau, B., - *Z. Phys. B* - **102**, 19 (1997).
- [32] Maignan, A., Raveau, B., - *Z. Phys. B* - **102**, 299 (1997).
- [33] Damay, F., Martin, C., Maignan, A., Raveau, B., - *J. of Mag. Mag. Mat.*- **183**, 143 (1998).
- [34] Taguchi, H., Sonoda, M., Nagao, M., and Kido, H., - *J. Solid State Chem.* - **126**, 235 (1996).
- [35] Taguchi, H., Sonoda, M., and Nagao, M., - *J. Solid State Chem.* - **140**, 431 (1998)
- [36] Sánchez, M. C., Blasco, J., García, J., Stankiewicz, J., De Teresa J. M., and Ibarra, M. R., - *J. Solid State Chem.* - **138**, 226 (1998)
- [37] Dai, S., Li, Z. W., Morrish, H., Zhou, X., Zhao, J., and Xiong, X., - *Phys. Rev.B* - **55**, N°21, 14125 (1997).
- [38] Li, Z. W., Morrish, H., Zhou, X., and Dai, S., - *J. Appl. Phys.* - **83**, 7198 (1998).
- [39] Morrish, H., Li, Z. W., Dai, S., Zhou, X., Zhao, J., and Xiong, X., - *Hyperfine Interactions* - **113**, 483 (1998).
- [40] Li, Z. W., Morrish, H., and Jiang, J. - *Phys. Rev.B* - **60**, N°14, 10284 (1999).
- [41] Kittel, C., - *Introduction to Solid State Physics*- J. Wiley & Sons, New York, 468.
- [42] De Biasi, E., - *Seminario de Licenciatura en Física* - IB, (1999).
- [43] Dormann, J., L., - *Rev. Phys. Appl.*- **16**, 275 (1981)
- [44] Morup, S., Dumessic, J., And Topsoe, H., - *Applications of Mössbauer Spectroscopy* - R. C. Cohen, ed., vol., 2, Academic Press, New York, 1 (1980).
- [45] Neél, L., - *C. R. Sci. Paris* - **228**, 664 (1949).

- [46] Neél, L., - *Ann. Geophys.* - **5**, 99 (1949).
- [47] Beam, C.P., - *J. Appl. Phys.* - **26**, 275 (1959).
- [48] Beam, C.P., and Livingstone, J. D., - *J. Appl. Phys.* - **30**, 120S (1959).
- [49] Dormann, J. L., Fiorani, D., and Tronc, E., - *Advances in Chemical Physics* - **XCVIII**, 98 (1997).
- [50] Aharoni, A., - *IEEE Trans. Magn.* - **29**, 2596 (1993).
- [51] Fredkin, R. D., and Koehler, T. R., - *J. Appl. Phys.* - **67**, 5544 (1990).
- [52] Usov, N. A., and Peschany, S. E., - *J. Magn. Magn. Mat.* - **130**, 275 (1994).
- [53] *HandBook of Chemistry and Physics*, CRC, 60 Edition (1979-1980)
- [54] Prado, F., Zysler, R., Morales, L., Caneiro A., Tovar, M., and Causa, M. T., - *J. Magn. Magn. Mater.* - **196-197**, 481 (1999).
- [55] Prado, F., Sánchez, R. D., Caneiro A., Causa, M. T., and Tovar, M., - *J. Solid State Chem.* - **146**, 418 (1999).
- [56] Caneiro, A., Bavdaz, P., Fouletier, J., and Abriata, J.P. - *Rev. Sci. Instrum.* - **53**, 1072 (1982).
- [57] Rodríguez Carvajal, J., - *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS)*-, v / October 98.
- [58] Zsolonai, J., *Uni Heidelberg- ZORTEP*
- [59] Roosmalen, J. A. M., van Vlaanderen, P., Cordfunke, E. H., Ijdo, W. L., and Ijdo, D. J., - *J. Solid State Chem.* - **114**, 516 (1995)
- [60] von Helmholt, R., Wecker, J., Ssmwer, K., and Bänrner, K., - *J. Magn. Magn. Mater.*, - **151**, 411 (1995).
- [61] Chen, G., Chang, Y., and Hsu, H., - *Materials Science & Engineering B* - **68**, 104 (1999).
- [62] Gupta, A., McGuire, T. R., Duncombe, P. R., Rupp, M., Sun, J. Z., Gallanher, W. J., and Xiao, G. - *Appl. Phys. Lett.* - **67**, 3494 (1995).
- [62] Silva, P. S., Richards, F. M., Cohen, L. F., Alonso, J. A., Thomas, K.A., et al - *J. Appl. Phys.* - **83**, 394 (1998).
- [63] Maignan, A., Michel, A., Hervieu, M., and Raveau, B., - *J. Phys. Chem. Solids* - **277** (1996).
- [64] Manoharan, S., Kumar, D., Hegde, M., Satyalakshmi, K., Prasad, V., and Subramanyam, S., - *J. Solid State Chem.* - **117**, 420 (1995).
- [65] Young, R. A., - *The Rietveld Method* - International Union of Crystallography, Oxford University Press (1995).

Agradecimientos

Al final de trabajos como este, trato de sentarme a reflexionar sobre todo aquello que me condujo a poder llegar a este momento.

Uno tendría que tener la capacidad de aceptar todo lo que aprendió, reconocer que solos no podemos hacer las cosas y que necesitamos de la ayuda y comprensión de las personas que nos contienen, nos apoyan o simplemente (a veces tampoco nada simple) nos dan su tiempo para hacernos algún favor.

Mis agradecimientos son muchos y para mucha gente; intentaré acordarme de todos y, aunque en el camino me olvide de alguien, puede estar seguro que no fue de mala intención.

Muchas gracias:

- Al Instituto Ernesto Sábató por permitirme hacer esta maestría y, en especial, a la Dra. Alicia Sarce por respetar mis tiempos, esperarme pacientemente con esta tesis y, porque a lo largo de toda la maestría estuvo cerca de sus estudiantes para brindarnos todo su apoyo. También al Instituto Balseiro, al CAB, y al laboratorio de Caracterización de Materiales y óxidos no estequiométricos, por facilitarme sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

- A mis directores: Dres. Daniel Vega y Pablo Levy en Buenos Aires y al Dr. Alberto Caneiro (el “jefe”) en Bariloche. Tanto a Daniel como a Pablo les tengo que agradecer que hayan aceptado el reto de dirigirme a la distancia, cosa que no es nada fácil.

- Al jefe, porque le “caí” en el laboratorio sin que me conociera, con un trabajo de tesis de maestría a realizar y me tuvo la suficiente paciencia con ella (y con mi carácter), abriéndome las puertas a muchas cosas interesantes y desconocidas para mí, en este mundo de los óxidos no estequiométricos.

- A Daniel, porque me apoyó siempre y estuvo cada vez que lo necesité de manera incondicional, más allá de sus tareas como director.

- A las “chicas” de Buenos Aires, Gabriela Leyva y Griselda Polla por darme siempre sus consejos y ayudarme en la preparación de las primeras muestras que hice sobre el sistema La-Sn-Mn-O. A Alicia Petragalli por darme su apoyo y ser, simplemente, como es.

- A Hilda Lanza, que tuvo la paciencia para medirme las muestras en el TEM, tratando de sacar conclusiones claras de estas muestras, las cuales no lo eran tanto.

- A Roberto Mercader quien dio un importante aporte al trabajo al realizar las mediciones de Mössbauer, dándonos su interpretación del problema planteado de manera totalmente desinteresada.

- A Roberto Zysler por darme una mano ENORME con la interpretación de los resultados de las mediciones magnéticas y e introducirme al divertido mundo de las nanopartículas. Quiero agradecer también a Emilio De Biasi por pasarse largas horas en la cafetería conmigo tratando de que lograra entender lo que mis curvas de magnetización me estaban diciendo, con la paciencia que sólo un amigo puede tener.

- A Dr. Leonardo Civalé y al “Colo”, por soportar los sucesivos pedidos de turnos en el SQUID.

- A Julio A. Gamboa por responder siempre a mis pedidos de auxilio

- A Silvia Dutrus por ayudarme con las mediciones en el SEM.

- A mi papá adoptivo Cacho Cotaro, por no ser sólo el técnico del SEM que me ayudó en las mediciones y con las micrografías sino por ser mi amigo en todo momento desde que llegué a Bariloche.

- A Ernesto Scerbo, técnico del equipo de rayos X, que se convirtió rápidamente en mi compinche de rayos X, y que siempre estuvo dispuesto a ayudar, no sólo con las mediciones o arreglándome algún desastre en la computadora, sino en todo orden de la vida.

- A Rodolfo Sánchez por su colaboración en la parte magnética del trabajo.

- Al resto de mis compañeros de oficina, Diego y Darío ya que no es tarea fácil soportarme todo el día.

- A Marcelo Esquivel, por ser mi corrector y traductor cada vez que teníamos que escribir un paper o algo en inglés, además de ser un queridísimo amigo.

• A Adriana Serquis, por escucharme, darme ánimo y estar dispuesta siempre a ayudar ya sea en el laboratorio o fuera de él.

• A mis infaltables amigos barilochense: Mariela, Verónica, Gabriela, Karina, Deora, Fabiana, Mariel, Griselda, Marcelo, Mario, Pablo, Alejandro, Alexander y Pierre, por todos los momentos compartidos y por el aguante, sobre todo, en este último tiempo de histeria. Ellos alegran cada día en este lugar en el cual uno está alejado de todos sus afectos.

• A Marisa y Daniela, mis amigas y hermanas por elección.

• A toda mi familia que entendió y apoyó mi mudanza a Bariloche, con la cual puedo contar siempre, a la que quiero entrañablemente y extraño mucho.

• A Dios por ponerme a toda esta gente en mi camino.

Una vez más, a todos, gracias.

Liliana

Publicaciones y
Presentaciones a
Congresos

On the solubility of Sn in the LaMnO_y perovskite

L. Morales[#], F. Prado, A. Caneiro^{a)}, R. D. Sánchez[#] and A. Serquis[#]

Centro Atómico Bariloche, CNEA, 8400, Argentina.

[#] *CONICET, Argentina.*

Abstract

The incorporation of Sn and its effect on the magnetic response of the LaMnO_y perovskite have been studied by XRD, SEM, EDS and dc magnetization in samples with nominal composition $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_y$ ($x = 0.00, 0.10, 0.30$ and 0.50).

The solubility of Sn in the ABO_3 structure strongly depends on the synthesis temperature (T_s). For $T_s > 850$ °C a multiphase material composed of SnO_2 , $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, Mn_3O_4 and LaMnO_y is obtained with a Sn concentration of only 1% at. in the ABO_3 structure. The formation of a second pyrochlore phase including both Sn and Mn was not observed in any of the samples, in disagreement with other works.

The paramagnetic-ferromagnetic transitions at $T \sim 260$ K for $x=0.30$ and $T \sim 210$ K for $x=0.50$ samples, correspond to the ABO_3 phase, while the magnetic transition around 45K for the $x=0.50$ sample may be due to Mn_3O_4 .

keywords: perovskite – magnetoresistance - effects of crystal defects, doping and substitution – magnetic properties – manganites.

^{a)} Electronic mail: caneiro@cab.cnea.gov.ar

1. Introduction

The discovery of “colossal magnetoresistance” (CMR) near the Curie temperature in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) perovskites has generated renewed interest in both their magnetic, structural, and electronic properties.

Most of the studied systems correspond to the substitution of La^{3+} by divalent ions. The effect of substitution of trivalent and tetravalent ions at the Mn site on the magnetic and transport properties has been also treated in many papers [1-4].

Recently, the discovery of a new manganite of composition $(\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ that exhibits colossal magnetoresistance has been reported [5]. The powder X-ray diffraction data of the material prepared at 1200°C in air have been indexed as a single phase material in the monoclinic symmetry. However, small reflections in the X-ray diffractogram have not been considered by the authors in the indexing procedure. They suggest that the structure of the new material should correspond to the pyrochlore type compound $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

More recently, a study on the colossal magnetoresistance and Mössbauer spectra has been published on $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.30$ and 0.50) [6]. For the $x = 0.30$ sample the authors indicate the existence of two phases, one related to the ABO_3 structure and the other one similar to that of the $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore with composition $(\text{La},\text{Sn}^{+4})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$.

For the $x = 0.50$ sample, the X-ray diffraction data have been interpreted as an $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ single phase material similar to that of the pyrochlore compounds $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$.

On the other hand, in a Mössbauer study [7] of the CMR compounds with nominal formula $(\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x)_2(\text{Mn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015})_2\text{O}_y$ the authors indicate a multiphase material for samples with $x =$

0.30, where the present phases depend on the Sn concentration and heat treatment. For $x = 0.50$ they suggest a single phase material.

Concerning the incorporation of trivalent and tetravalent ions in manganites with perovskite structure, other authors indicate that Sn replaces Mn in the $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}$ [8], $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ [9] and $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ [10] compounds.

In view of these disagreements, in the present paper we have investigated the incorporation of Sn and its effect on the magnetic behavior of the LaMnO_y manganites. We have prepared, characterized (by XRD, SEM, EDS and WDS) and measured the magnetic response of samples with nominal $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_y$ composition ($x = 0.00, 0.10, 0.30$ and 0.50).

II. Experimental

Samples with nominal composition $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_y$ have been prepared following the nitrate decomposition method (NDM) and the liquid-mix method (LMM) [11]. The starting materials, La_2O_3 , metallic Sn and Mn were dissolved in nitric acid and dried at 200°C . NDM samples were obtained by heating the nitrate mixture at 800°C during 24 hours. The so-obtained powders were pressed into pellets and sintered at 1250°C for 6 hours in air.

LMM samples were obtained by dissolving the nitrate solution in citric acid. A 2% by volume of ethylene glycol was added to this solution and then heat treated at 450°C , 600°C and 725°C .

XRD diffraction data were collected on a Philips PW-1700 diffractometer using $\text{Cu K}\alpha$ radiation and a graphite monochromator.

The X-ray data were refined making use of the Fullprof program [12]. The collection time by step of 0.02° was 10 s. High temperature X-ray diffraction data (HTXRD) were obtained by means of an Anton Paar HTK-10 camera coupled to the diffractometer.

Magnetization (M) measurements versus temperature (T) were performed with a SQUID magnetometer (Quantum Design).

III. Results and discussion

A. X-ray, SEM, EDS and WDS analysis

Fig. 1 (a) shows the powder XRD data of the sample prepared by the NDM method with nominal $\text{La}_{0.70}\text{Sn}_{0.30}\text{MnO}_y$ composition. These data are similar to those reported in ref. [5]. However, they can be indexed as a mixture of several phases: LaMnO_y , SnO_2 , $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and Mn_3O_4 (see Fig. 1 (b)), instead of a single phase as reported by S. Dai *et al.*[5].

The presence of these phases in the sample was confirmed by SEM observation and EDS analysis. Besides, EDS and WDS analysis performed on regions of the sample corresponding to the LaMnO_y phase showed the presence of a small concentration of Sn. Nevertheless, the EDS and WDS analysis indicated a significant spread of the Sn concentration between different grains. A rough estimation by WDS analysis of the Sn concentration in this phase gives a value around 1 % at. Therefore, the LaMnO_y perovskite phase can dissolve small concentrations of Sn in samples processed at high temperatures.

Fig. 2 displays the XRD data for a sample prepared by the NDM method with nominal $\text{La}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}\text{MnO}_y$ composition. This diffractogram is similar to that reported in refs. [6] and [7]. The most intense reflections correspond to $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ with weak reflections due to SnO_2 , Mn_3O_4 and LaMnO_y phases. EDS analysis confirmed the presence of the same phases identified by X-ray analysis.

However, SEM and EDS analyses reveal large amounts of Mn oxides in the sample as is shown in the micrograph of Fig. 3. The present results are not in agreement with those of ref. [6] and [7], where the authors indicate that all the Sn is incorporated in the single phase

materials with composition $(\text{La}, \text{Sn}^{+4})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ and $(\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x)_2(\text{Mn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015})_2\text{O}_y$, respectively (see III.B).

In order to confirm that the results on the Sn solubility in the ABO_3 structure in samples processed at high temperatures does not depend on the sample preparation method, we have studied by HTXRD the thermal evolution of a $\text{La}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{MnO}_y$ sample synthesized by the LMM at low temperatures (725°C). In general, the LMM gives more homogeneous material at lower synthesis temperature than the NDM or the solid state reaction method [11]. The XRD data of the as-prepared sample indicate the presence of a single phase material with rhombohedral symmetry.

Fig. 4 shows the high temperature X-ray data obtained within the range $750 < T < 900^\circ\text{C}$.

It can be observed that the material remains single phase up to 840°C . As the temperature increases, extra X-ray reflections appear at $T = 850^\circ\text{C}$ at $2\theta = 26.5$ and 29° which correspond to the most intense reflections of SnO_2 and $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ phases, respectively. Thus, most of the Sn present in the as made sample is pulled out from the perovskite structure at $T = 850^\circ\text{C}$. Qualitative EDS and WDS analysis within the perovskite phase indicated a Sn content around 1% at.. Therefore, the solubility of Sn in the LaMnO_y at $T > 850^\circ\text{C}$ is not higher than 1%, which is in agreement with that of the multiphase $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_y$ sample processed at 1250°C .

B. d.c. magnetization results

Fig. 5 shows the M vs. T under $H = 5\text{kOe}$ for the multiphase $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_y$ sample and LaMnO_y . Both samples were slowly cooled in pure oxygen from 1000°C . The value of T_c for the multiphase sample is slightly higher than that reported by S. Dai *et al* [5] and the maximum of the magnetization is approximately one half of that corresponding to LaMnO_y .

The magnetic response of our $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_y$ sample seems to correspond to that of the LaMnO_y phase. This is supported by the fact that both SnO_2 and $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ are not magnetic phases and the Mn oxides do not show any magnetic transition around 270K because they are in the paramagnetic phase. The lower value of the saturation magnetization (~50%) compared with that of LaMnO_y is in agreement with the fraction of the magnetic phase present in the multiphase material. In fact, quantitative analysis of phase concentration (LaMnO_3 , Mn_3O_4 , $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and SnO_2) for the $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_y$ sample performed by Rietveld refinements gives a value of 40% for the LaMnO_y phase. In Fig. 1(b), the continuous line shows the fitting result of the X-ray data obtained by the Rietveld method considering the presence of four phases: LaMnO_y , Mn_3O_4 , $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and SnO_2 .

In fig. 6, the magnetization of the multiphase $\text{La}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}\text{MnO}_y$ sample as a function of temperature under a magnetic field of 5 kOe is presented.

The increment of the magnetization around 210K is due to the presence of small amounts of LaMnO_y while the magnetic signal around 45K is assumed to correspond to the ferrimagnetic Mn_3O_4 .

Our magnetization, XRD and SEM as well as microprobe results clearly indicate that the solubility of Sn in the LaMnO_y perovskite is very low for samples processed at $T > 850^\circ\text{C}$.

Besides, we have not observed the existence of any $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore phase containing both Sn and Mn for samples with nominal composition $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_y$ ($x = 0.3$ and 0.5). In both cases, the materials are a mixture of phases and the observed pyrochlore phase corresponds to $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

The present results are not in agreement with those of ref. [5] to [7]. We believe that is due to a different interpretation of the powder X-ray diffraction data. While S. Dai et al [5] analyzed their X-ray data by a computer-assisted program, we used not only the information of the X-

ray diffractogram but also other complementary techniques such as SEM, EDS and WDS. Unfortunately, S. Dai et al [5] did not confirm the existence of a single phase material by these techniques. However, later on, Z.W. Li et al. [6] and A. H. Morris et al. ref [7] indicated that the $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$ and $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Mn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}$ compounds are multiphase materials in opposition with the results reported in [5]. Besides, they claimed that a pyrochlore phase containing Mn exists in these materials [6-7]. According with the data of the present paper, the $(\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ reported in [6-7] is not other phase but $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Therefore, the addition of Sn to LaMnO_y increases the amount of $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlore phase reaching a maximum for the material with nominal composition $\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{MnO}_y$.

The use of different synthesis routes (NDM and LMM) leads us to identical results confirming that the multiphase material corresponds to the stable phases (LaMnO_y , SnO_2 , Mn_3O_4 and $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$) of the equilibrium phase diagram of the ternary La_2O_3 , Mn_3O_4 and SnO_2 system.

Finally, the paramagnetic-ferromagnetic transition at $T > 200$ K corresponds to that of the ABO_3 perovskite while the magnetic transition around 45K for the $x = 0.50$ sample may be due to the paramagnetic-ferrimagnetic transition of the Mn_3O_4 .

The higher T_c value ($\sim 250\text{K}$) for the multiphase $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_y$ sample relative to that of LaMnO_y could indicate an influence of Sn doping (lower than 1%) on the magnetic behavior of the perovskite phase. Nevertheless, it is very difficult to assess its effect since other defects such as La and Mn vacancies may be present in the sample. It is known that the presence of La vacancies in self-doped $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_y$ increases T_c [13, 14]. Therefore, the evaluation of the Sn doping effect on the magnetic properties of LaMnO_y perovskite requires additional information about the defect structure of the perovskite phase as a function of Sn content (oxidation state, the site of Sn in the perovskite phase, oxygen content and the concentration

of La and Mn vacancies). Work is in progress in order to investigate the effect of such variables on the magnetic response of Sn doped perovskite.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge the help of Dr. V. Grünfeld in the English revision of this manuscript. This work was supported by CNEA (Argentine Atomic Energy Commission), CONICET (Argentine National Research Council), CEB (Bariloche Electricity Company) and CEE (Commission of the European Communities) through DGXII Contract CII *CT92-0087.

References

- ¹ J.B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, and , Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
- ² M. C. Sánchez, J. Blasco, J. García, J. Stankiewicz, J. M. De Teresa, and M. R. Ibarra, *J. Solid State Chem.* **138**, 226 (1998).
- ³ H. Taguchi, M. Sonoda, and M. Nagao, *J. Solid State Chem.* **140**, 431 (1998).
- ⁴ Z. Yang, L. Ye, and X. Xie, *Physica Rev. B.* **59**, 7051 (1999).
- ⁵ S. Dai, Z. W. Li, A. H. Morrish, X. Z. Zhou, J. G. Zhao and X. M. Xiong, *Phys. Rev. B*, **55**, 14125 (1997).
- ⁶ Z. W. Li, A. H. Morrish, X. Z. Zhou, S. Dai, *J. Appl. Phys.* **83**, 7198 (1998).
- ⁷ A. H. Morrish, Z. W. Li, S. Dai, X. Z. Zhou, J. G. Zhao and X. M. Xiong, *Hyperfine Interactions* **113**, 485 (1998).
- ⁸ A. Simopoulos, G. Kallias, E. Devlin, I. Panagiotopoulos, M. Pissas, *J. Magn. Magn. Mater.*, **177-181**, 860 (1998).
- ⁹ F. Damay, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau, *J. Magn. Magn. Mater.*, **183**, 143 (1998).
- ¹⁰ A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, *Z. Phys. B*, **102**, 19 (1997).
- ¹¹ A. Serquis, F. Prado, A. Caneiro, *Physica C*, **253**, 339 (1995)
- ¹² J. Rodriguez Carvajal, *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS)*, v / October 1998.

- ¹³ M. Jiménez, J.L. Martínez, E. Herrero, J. Alonso, C. Prieto, A. de Andrés, M. Vallet-Regí, J. González-Calbet, M.T. Fernández-Díaz, *Physica B*, **234-236**, 708 (1997).
- ¹⁴ A. Maignan, C. Michel, M. Hervieu and B. Raveau, *Solid State Commun.*, **101**, 277 (1997)

Figure Captions

FIG. 1. **(a)** X-ray powder diffractogram of the sample with nominal $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_y$ composition. **(b)** Rietveld refinement considering the presence of four phases: LaMnO_y , $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, SnO_2 and Mn_3O_4 .

FIG. 2. X-ray powder diffractogram of the sample with nominal $\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{MnO}_y$ composition where the main reflections of $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, Mn_3O_4 , SnO_2 and LaMnO_y are indicated.

FIG. 3. SEM micrographs for the $\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{MnO}_y$ sample. Dark regions correspond to Mn_3O_4 .

FIG. 4. High temperature X-ray data for $\text{La}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{MnO}_y$ sample within the range $700 < T < 900^\circ\text{C}$. The reflections at 26.5 and 29° correspond to the most intense ones for SnO_2 and $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ phases respectively.

FIG. 5. d.c. magnetization vs. temperature in a 1.4 T applied magnetic field for LaMnO_y and $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_y$.

FIG. 6. d.c. magnetization vs. temperature in a 0.5T applied magnetic field for $\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{MnO}_y$. Right inset plot shows the dM/dT vs. temperature, where the minimum is assigned to T_c .

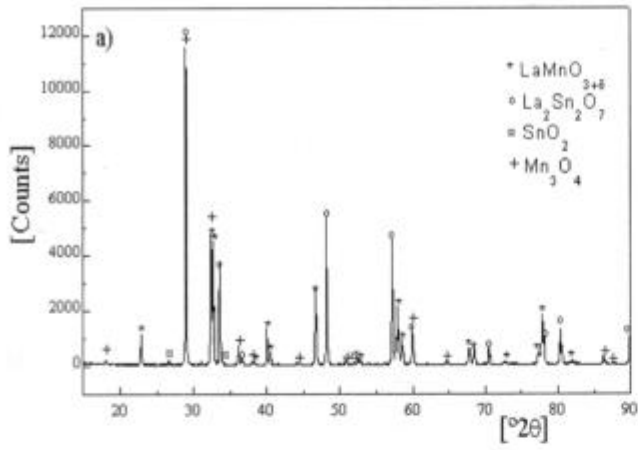


FIG. 1. (a)

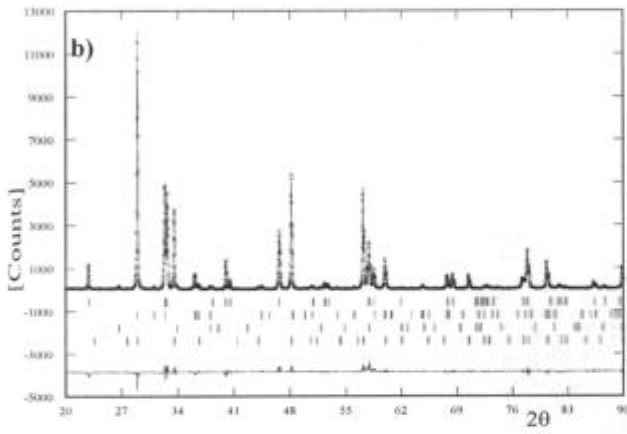


FIG. 1. (b)

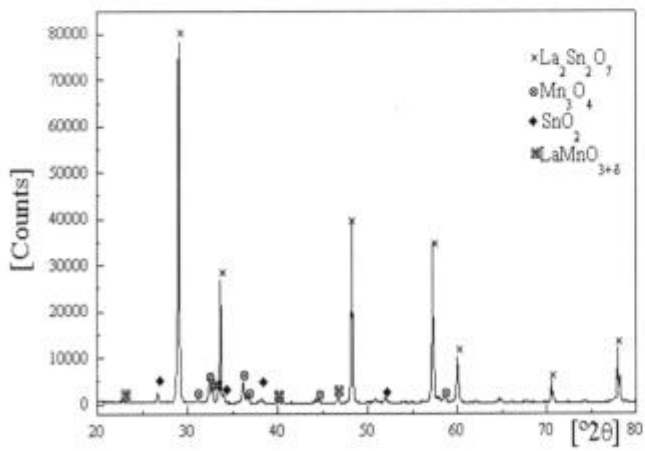


FIG. 2.

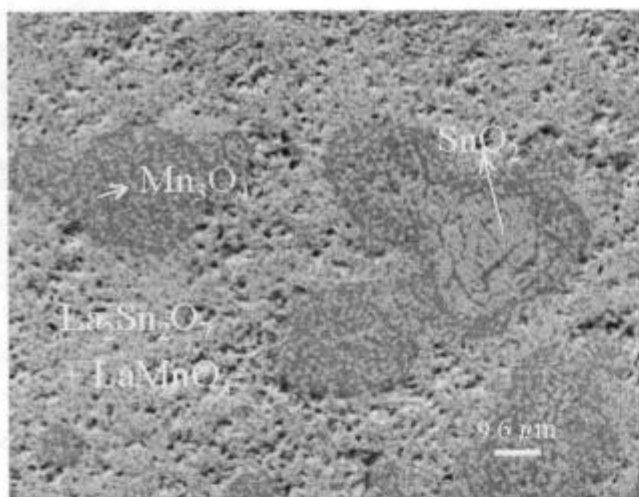


FIG. 3.

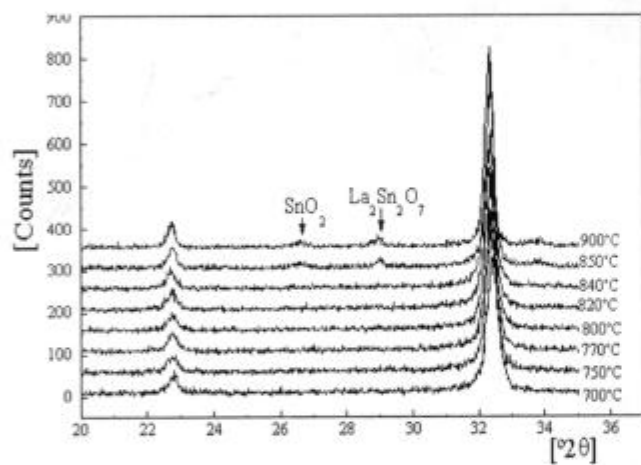


FIG. 4.

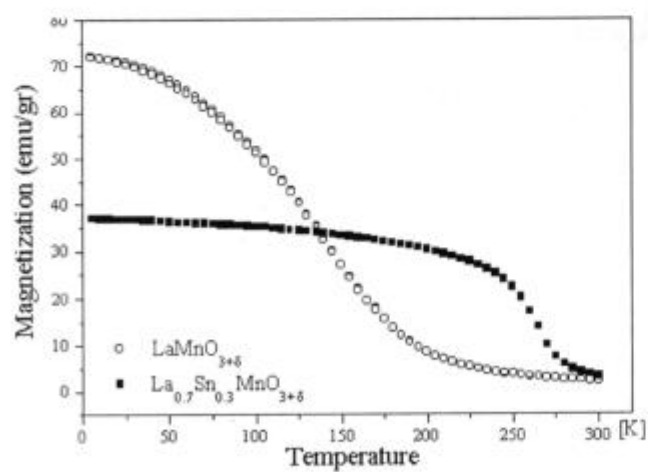


FIG. 5.

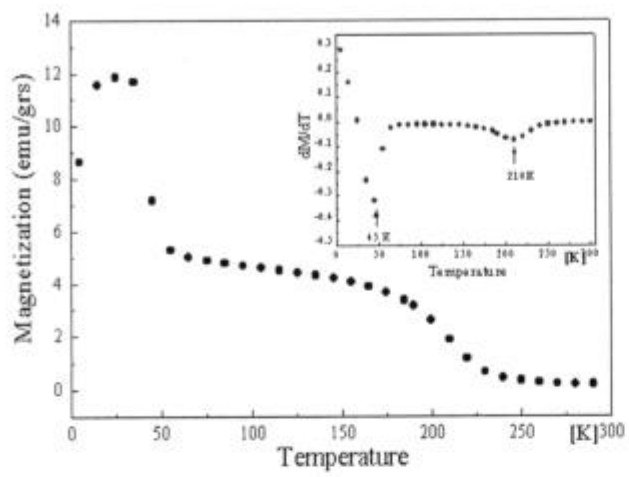


FIG. 6.

Comment on "Magnetoresistance and phase composition of La-Sn-Mn-O systems"

A. Caneiro,¹ L. Morales,^{1,2} F. Prado,¹ D. G. Lamas,^{1,2} R. D. Sanchez,^{1,2} and A. Serquis^{1,2}

¹Comisión Nacional de Energía Atómica-Centro Atómico, Bariloche and Instituto Balseiro, 8400 Bariloche, Argentina

²CONICET (Argentine National Research Council), Bariloche, Argentina

(Received 27 December 1999; revised manuscript received 22 March 2000)

In a published paper by Li *et al.* [Phys. Rev. B **60**, 10 284 (1999)] the transport properties and phase composition of the manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0.1-0.5$) are studied. The authors analyze their results assuming the existence of two phases: a perovskite $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ and a pyrochlore $(\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. We consider that they misinterpret the x-ray diffraction data and we conclude that the manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ are in fact a multiphase material composed by $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, Mn_3O_4 , and SnO_2 . The magnetic transition observed by Mössbauer experiments around 65 K attributed by Li *et al.* to that of the $(\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ pyrochlore phase would correspond to that of the paramagnetic-ferrimagnetic one of Fe-doped Mn_3O_4 .

In the paper by Li *et al.*,¹ the transport properties of both $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ with $x=0.1-0.5$ and Fe-doped samples are studied by means of magnetoresistance measurements, ⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sb Mössbauer spectroscopy, and x-ray diffraction.

These samples are prepared by solid-state reaction at 1200 °C. Concerning their phase compositions, the authors indicate that samples with $x < 0.5$ consist of two phases: an ABO_3 perovskite and an $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore of chemical formulas $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ and $(\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, respectively.

With respect to the sample with $x=0.5$, they report the existence of a single-phase material of $(\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ composition.

Their interpretation of the magnetoresistance measurements and the Mössbauer spectroscopy results of the La-Sn-Mn-O system is based on the assumption of the existence of only these two phases: $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ and $(\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. They indicate that the magnetoresistance observed in the $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$ sample¹ would correspond to that of the $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ with La and/or Mn ion deficiency. For the $x=0.5$ sample, they find an insulator material whose properties are assigned to those of the pyrochlore material of $(\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ composition.¹

From the ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of the sample with nominal $\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}$ composition, the authors observe the existence of a paramagnetic doublet from room temperature to $T=65$ K. This doublet begins to disappear and becomes a sextet between $T=65$ and 50 K. They conclude that a magnetic ordering temperature is present between $T=65$ and 50 K which is attributed to that of $(\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ pyrochlore phase.

In another paper,² we report results on the solubility of Sn in the $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskite for samples with nominal composition: $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0.00, 0.10, 0.30, \text{ and } 0.5$). The samples are prepared by two different routes; the LMM (liquid-mix method) and NDM (nitrate decomposition method). These methods are chosen because they give more homogeneous samples than those obtained by the usual solid-state reaction.³ Both synthesis routes lead to identical results, confirming that the observed phases correspond to the stable ones of the ternary La_2O_3 - Mn_3O_4 - SnO_2 phase diagram.

Our x-ray diffraction data for samples with nominal $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$ and $\text{La}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}\text{MnO}_{3+\delta}$ compositions prepared at high temperature (1200 °C), are identical to those of Refs. 1 and 4-6. The x-ray diffraction data of the $x=0.30$ sample are indexed as a mixture of four phases: $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, SnO_2 , $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and Mn_3O_4 . The presence of such phases is confirmed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis. These results are not in agreement with those of Ref. 4, where the authors claim the existence of a single-phase material. Although we agree with the results of Refs. 1, 5 and 6 on the fact that $\text{La}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$ is a multiphase material, we disagree with the phase identification. The main difference between our results and those of Refs. 1, 5 and 6 is the pyrochlore identity, $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ instead of $(\text{La}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. Our sample with nominal $\text{La}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}\text{MnO}_{3+\delta}$ composition is also characterized as a multiphase material composed of $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and Mn_3O_4 as majority phases and $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ and SnO_2 as minority ones. Figure 1 displays our x-ray diffraction data of the sample with nominal $\text{La}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}\text{MnO}_{3+\delta}$ composition. Despite the fact that the main reflections of this diffractogram are those of the pyrochlore phase $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, the weaker ones belong

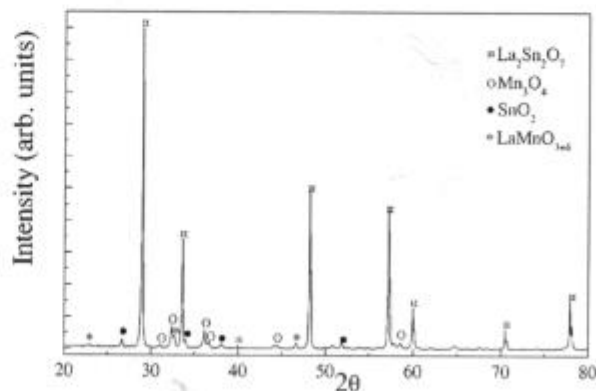


FIG. 1. X-ray diffraction data of the sample with nominal composition $\text{La}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}\text{MnO}_{3+\delta}$.

to Mn_3O_4 . Our SEM observations confirm the existence of the phases assigned to our x-ray diffractogram.²

In Ref. 1 the authors show the x-ray diffraction patterns of $La_{1-x}Sn_xMnO_{3+\delta}$ for different x values. They index their x-ray data for samples $x=0.1, 0.2,$ and 0.3 as a mixture of an ABO_3 phase and an $A_2B_2O_7$ one. They observe that reflections assigned to $A_2B_2O_7$ phase increase as x increases while those of ABO_3 decrease. Therefore, they conclude that the sample with $x=0.5$ is a single-phase material of $(La_{0.5}Sn_{0.5})_2Mn_2O_7$ composition. However, they neglect the small reflections of the diffractogram of their Fig. 1 which are mainly those of Mn_3O_4 .

We have determined the concentrations of the four phases present in the sample by means of a quantitative analysis of our x-ray diffractogram using the Rietveld method with the FULLPROF program.⁷ The use of this method allows the quantitative analysis of a multiphase material with a very high accuracy.⁸

This analysis indicates that the material with nominal $La_{0.5}Sn_{0.5}MnO_{3+\delta}$ composition consists of four phases with the following coefficients:

$$La_{0.5}Sn_{0.5}MnO_{3+\delta} = 0.221 La_2Sn_2O_7 + 0.321 Mn_3O_4 + 0.051 LaMnO_{3+\delta} + 0.051 SnO_2$$

Therefore, Mn_3O_4 is the phase with higher molar concentration of the multiphase material.

Concerning the ^{57}Fe Mössbauer study for the $La_{0.5}Sn_{0.5}MnO_{3+\delta}$ sample,¹ where they indicate a paramagnetic doublet from room temperature to 65 K, and magnetic ordering temperature between $T=65$ and 50 K, we suspect that this magnetic transition corresponds to that of Mn_3O_4 . This is due to the fact that in the $La_{0.5}Sn_{0.5}MnO_{3+\delta}$ sample we detect a magnetic transition around $T=45$ K which is assigned to the paramagnetic-ferrimagnetic one of the Mn_3O_4 .² In order to explore this possibility, we prepare two samples: a pure Mn_3O_4 sample and a Fe-doped one of $(Mn_{0.985}Fe_{0.015})_3O_4$ composition, and compare their magnetic behavior by dc magnetization measurements.

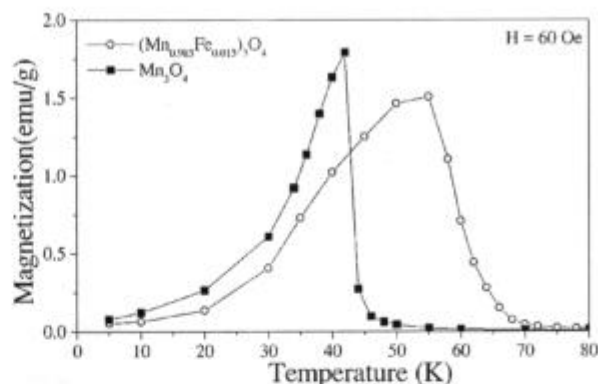


FIG. 2. dc magnetization as a function of temperature [zero-field-cooled (ZFC) measurements] under an applied magnetic field of 60 Oe for Mn_3O_4 and $(Mn_{0.985}Fe_{0.015})_3O_4$.

Figure 2 shows the dc magnetization as a function of temperature (ZFC measurements) under an applied magnetic field of 60 Oe for Mn_3O_4 and $(Mn_{0.985}Fe_{0.015})_3O_4$. The presence of Fe increases the magnetic order temperature from $T=45$ K for the undoped sample to 60–65 K for the Fe-doped material. This magnetic order temperature agrees with that reported by Li *et al.* for $La_{0.5}Sn_{0.5}Mn_{0.985}Fe_{0.015}O_{3+\delta}$.¹ But it should correspond to that of the Fe-doped Mn_3O_4 phase instead that of the single-phase material of composition $La_{0.5}Sn_{0.5}Mn_{0.985}Fe_{0.015}O_{3+\delta}$ as held in Ref. 1.

Therefore, based on our x-ray diffraction data, SEM, EDS, and dc magnetization of a $(Mn_{0.985}Fe_{0.015})_3O_4$ sample, we conclude that the sample with nominal composition $La_{0.5}Sn_{0.5}MnO_{3+\delta}$ is a multiphase material composed mainly of $La_2Sn_2O_7$ and Mn_3O_4 —which is not in agreement with a single-phase one of composition $(La_{0.5}Sn_{0.5})_2Mn_2O_7$ as reported in Refs. 1, 5 and 6.

This work was supported by CNEA (Argentine Energy Commission), CONICET (Argentine National Research Council), CEB (Bariloche Electricity Company), CEE (Commission of the European Communities) through DGXII Contract CII No. *CT92-0087, and ANPCyT, Argentina, PICT 3-52-1027.

¹Z.W. Li, A.H. Morrish, and J.Z. Jiang, Phys. Rev. B **60**, 10 284 (1999).

²L. Morales, F. Prado, A. Caneiro, R.D. Sanchez, and A. Serquis, J. Alloys Compd. **302**, 59 (2000).

³A. Serquis, F. Prado, and A. Caneiro, Physica C **253**, 339 (1995).

⁴S. Dai, Z.W. Li, A.H. Morrish, X.Z. Zhou, J.G. Zhao, and X.M. Xiong, Phys. Rev. B **55**, 14 125 (1997).

⁵Z.W. Li, A.H. Morrish, and X.Z. Zhou, J. Appl. Phys. **83**, 7198

(1998).

⁶A.H. Morrish, Z.W. Li, S. Dai, X.Z. Zhou, J.G. Zhao, and X.M. Xiong, Hyperfine Interact. **113**, 485 (1998).

⁷J. Rodriguez Carvajal, FULLPROF computer program, version 3.5, Laboratoire Léon Brillouin, 1998.

⁸The Rietveld Method, edited by R.A. Young (Oxford University Press, New York, 1995).

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_y$

L. Morales, F. Prado, A. Caneiro, R. Sanchez y A. Serquis.

Centro Atómico Bariloche, CNEA, 8400, S. C. de Bariloche, Argentina.
e-mail: moralesl@cab.cnea.edu.ar

El efecto de magnetoresistencia colosal en óxidos de estructura cristalina tipo perovskita ha sido reportado, entre otros, en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{M}=\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba},\text{Pb}$). Más recientemente se realizaron intentos de sustitución de La^{+3} por Sn [S. Dai et al. Phys. Rev. B 55 (1997) 14125, Z. Li et al J. of Apply Phys 83 (1998) 7198] obteniéndose como resultado que la fase perovskita coexiste con otras fases secundarias ricas en Sn (SnO_2 , LaSn_2O_7).

En nuestro laboratorio hemos llevado adelante un trabajo sistemático que nos permitió sintetizar muestras de $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+y}$ ($x \leq 0.1$) sin la presencia de fases secundarias. Las mismas fueron preparadas por el método de los citratos, obteniéndose muestras puras cuando la síntesis se realiza a $T < 800$ °C. Las muestras fueron caracterizadas mediante las técnicas de difracción de Rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido y magnetización d.c. La estabilidad de la fase perovskita dopada con Sn fue analizada mediante DRX en función de la temperatura.

Finalmente, presentaremos mediciones termogravimétricas de la presión parcial de equilibrio ($p(\text{O}_2)$) en función del contenido de oxígeno y de la temperatura para una muestra con $x = 0.1$. A partir de estos datos discutiremos la posible estructura de defectos de estos compuestos.

75. ESTUDIO DE LaMnO_3 DOPADO CON Sn, MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MAGNETIZACIÓN

L. Morales⁽¹⁾, D. Vega⁽²⁾, D. Lamas⁽¹⁾⁽³⁾, G. Zampieri, y A. Caneiro⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro Atómico Bariloche – CNEA – Instituto Balseiro, Av. E. Bustillo, km 9,500 (8400), S.C. Bariloche – Río Negro. caneiro@cab.cnea.gov.ar

⁽²⁾ Centro Atómico Constituyentes – CNEA- Av. Libertador 8250 (1429) – Capital Federal. vega@cnea.gov.ar

⁽³⁾ PRINSO CITEFA – CONICET – UNSAM, Zufriategui 4380 (1603) Villa Martelli, Pcia de Buenos Aires. lamasd@cab.cnea.gov.ar

El descubrimiento de “magnetoresistencia colosal” (CMR) cerca de la temperatura de Curie en las perovskitas de $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr, Ba), ha despertado un gran interés en el estudio de las propiedades físicas de estos sistemas.

Una gran cantidad de trabajos han sido publicados sobre la influencia de distintos dopajes sobre las propiedades físicas del compuesto LaMnO_3 . La mayoría de ellos se refieren a sustituciones de La^{3+} por iones divalentes y trivalentes, como así también a la sustitución del Mn por iones trivalentes y tetravalentes. El dopaje con Sn en dicho sistema ha generado controversias acerca del sitio de ocupación del mismo dentro de la estructura perovskita, su estado de oxidación y sus efectos en las propiedades magnéticas.

Para investigar la influencia del dopaje con Sn en el comportamiento magnético de esta manganita, hemos preparado, caracterizado y medido la respuesta magnética de dos familias de muestras de composición nominal $(\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{MnO}_y$ y $\text{La}(\text{Sn}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_y$ ($x=0.00, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$ y 0.15).

La preparación de muestras fue realizada por el método de liquid-mix que permite obtener materiales monofásicos a bajas temperaturas.

El refinamiento de la estructura se realizó mediante el método Rietveld y las mediciones de magnetización se efectuaron utilizando un magnetómetro SQUID.

En este trabajo se correlacionan las características estructurales de estas manganitas con su respuesta magnética.

$\text{LaMn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3+\delta}$: Depression of the magnetization

L. Morales^{1,2}, A. Caneiro^{1,*}, R.D. Sánchez^{1,2} and D. Vega³

¹*Comisión Nacional de Energía Atómica -Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro, 8400 Bariloche, Argentina*

²*CONICET, Argentina*

³*TANDAR Comisión Nacional de Energía Atómica -Centro Atómico Constituyentes C.C. 8-Suc. 29-B (1429) Capital Federal, Argentina*

Abstract

This work presents results on the magnetic response of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.00, 0.025, 0.05$ and 0.1) prepared by the liquid-mix method. Homogeneous samples of composition up to a $x=0.10$ were obtained by synthesis at temperatures lower than 750°C .

Magnetization (M) measurements as a function of T at 5000 Oe and at low applied magnetic field (100 Oe, ZFC-FC condition) show a depression of M as a function of Sn concentration. M vs. H/T curves can be described by a Langevin function.

The magnetic study reveals the presence of short magnetic order suggesting the existence of clusters with a superparamagnetic behavior.

Keywords : Magnetic clusters, Superparamagnetism, Magnetization-curves

* Corresponding Author: Centro Atómico Bariloche, (8400) Bariloche, Argentina; fax: +54-2944-445299; e-mail: caneiro@cab.cnea.gov.ar

