

En el presente trabajo se contemplaron distintos aspectos de la física de las man- ganitas que exhiben magnetorresistencia colosal (CMR) en la búsqueda del entendimiento de los mismos.

Las propiedades físicas de estos sistemas se basan, principalmente, en la interacción de doble intercambio (*DE*) Mn^{3+} -O- Mn^{4+} y en la influencia de las sustituciones catiónicas que alteran, por ejemplo, la distorsión Jahn-Teller. Por ende, al inducir cambios en la subred magnética se producen modificaciones en el diagrama de fases magnético.

Para estudiar las alteraciones producidas por la sustitución parcial del Mn se estudia- ron, en profundidad, dos sistemas distintos: La-Sn-Mn-O y La-Cr-Mn-O.

A través de la caracterización con distintas técnicas experimentales complementarias entre sí, se analizaron muestras cuyas composiciones iniciales eran $\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ y $\text{LaMn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3+\delta}$. Los objetivos primordiales fueron establecer el sitio en el cual el Sn era efectivamente incorporado en la estructura, la valencia del mismo y como se modificaban las propiedades magnéticas ante la presencia de un ión de capa cerrada. Para determinar el sitio de ocupación y el estado de oxidación del Sn, se llevaron a cabo mediciones de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) con EDS, microscopía electrónica de transmisión (MET) con EDS, espectroscopía Mössbauer (EM) y titulaciones redox. Los resultados obtenidos mostraron que el Sn, siempre sustituye al ión Mn como Sn^{4+} . A partir de esto, se determinó que las composiciones reales de las muestras analizadas eran $\text{La}_{\frac{1-x}{1+x}}\text{Sn}_{\frac{x}{1+x}}\text{Mn}_{\frac{1}{1+x}}\text{O}_{3+\delta}$ y $\text{LaMn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3+\delta}$. La obtención de muestras monofásicas sólo fue posible para una temperatura de síntesis $T_S \leq 750^\circ\text{C}$. Para temperaturas mayores, se tenía un material multifásico donde las fases segregadas dependían de la composición inicial del compuesto estudiado.

Para comprender las variaciones en el comportamiento magnético y en las propiedades de transporte eléctrico inducidas por la sustitución parcial de un ión magnético por uno de capa cerrada, se efectuaron mediciones de magnetización en función de la tempera- tura (T) y del campo magnético aplicado (H) y de resistencia eléctrica con y sin H . Se determinó que las propiedades observadas dependían de la relación $\text{La}/(\text{Mn}+\text{Sn})$. Así, cuando la relación $\text{La}/(\text{Mn}+\text{Sn})$ era igual a la unidad, las muestras revelaron la pres- encia de distribuciones de “clusters” superparamagnéticos, cuyos tamaños dependían de la concentración de Sn. La formación de tales “clusters” podría deberse a la interrup- ción de los enlaces Mn-O-Mn con el ión Sn^{4+} que daría lugar al aislamiento de regiones ferromagnéticas. Como consecuencia de esto, las muestras resultaron, para toda concen- tración de Sn, aislantes y no magnetorresistentes poniendo en evidencia la imposibilidad del electrón de abandonar estas zonas ricas en iones Mn. Por otra parte, cuando la relación $\text{La}/(\text{Mn}+\text{Sn})$ era menor a uno, los “clusters” formados pudieron alinearse más fácilmente entre ellos en presencia de un campo magnético presentando lazos de histéresis carac- terísticos de un material ferromagnético. Además, las medidas de resistividad eléctrica

mostraron una fuerte dependencia con el campo aplicado indicando tanto el crecimiento de las regiones ferromagnéticas como la conexión entre ellas permitiendo la propagación de los electrones itinerantes, esto es, presentaron el fenómeno de magnetorresistencia. De esta manera pudo ponerse en evidencia el efecto de las vacancias catiónicas (no generadas por exceso de oxígeno) sobre las propiedades magnéticas de las muestras estudiadas en este sistema.

En el sistema La-Mn-Cr-O, se analizó la influencia de un ion con estructura electrónica idéntica a la del Mn^{4+} como lo es el Cr^{3+} . El mismo presenta un radio iónico similar al del Mn^{3+} pero no es del tipo Jahn-Teller y los orbitales e_g y t_{2g} presentan mayor separación que en el caso del Mn^{3+} . Dadas las discrepancias existentes en la bibliografía, se buscó determinar el tipo de interacción establecida entre el ión Cr^{3+} y el Mn^{3+} .

Se llevaron a cabo estudios termogravimétricos a fin de determinar la no-estequiometría de oxígeno en las muestras $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ en función de x . Dada la importante no-estequiometría observada, se decidió dividir el estudio del sistema en dos partes de manera de disminuir las variables en juego y facilitar la interpretación de los resultados. Por un lado, se prepararon muestras estequiométricas de composición $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3,00}$ con $x = 0,05, 0,10, 0,15, 0,25, 0,33$ y $0,5$, con el fin de estudiar tanto los efectos inducidos en la estructura cristalina por la disminución de la distorsión Jahn-Teller como así también la interacción $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$ sin la interferencia del ión Mn^{4+} .

Por otra lado, se sintetizaron las muestras $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ con $x = 0,05, 0,10$ y $0,15$ mediante tratamientos térmicos bajo condiciones determinadas a partir de las curvas termogravimétricas. Esta parte del estudio fue enfocada hacia la determinación de la influencia del Mn^{4+} en las propiedades magnéticas de las muestras sustituidas con Cr y las diferencias estructurales surgidas por el reemplazo de dos iones no Jahn-Teller distintos (Cr^{3+} y Mn^{4+}).

Mediante el empleo de técnicas experimentales como DRX, MEB con EDS, magnetización d.c., susceptibilidad magnética a.c., difracción de neutrones, y transporte eléctrico con y sin campo magnético aplicado, pudo determinarse que la interacción establecida entre el ión Mn^{3+} y el Cr^{3+} es ferromagnética y del tipo de Doble intercambio. Sin embargo, se observó que los huecos introducidos por la presencia del Cr^{3+} no son tan favorables para el pasaje de los electrones itinerantes como los generados por los iones Mn^{4+} . De esto se pudo desprender que el doble intercambio establecido entre Mn^{3+} y Mn^{4+} sería más fuerte que el entablado entre Mn^{3+} y Cr^{3+} dada la diferencia de energía existente entre los niveles e_g . La existencia de magnetorresistencia en las muestras estequiométricas evidenció que el acoplamiento establecido era del tipo de Doble intercambio y no de Superintercambio. Pese a esto, todas las muestras medidas fueron fuertemente aislantes. Los resultados experimentales obtenidos sobre el tipo de interacción fueron respaldados por aquellos logrados mediante un modelo teórico realizado por el Grupo de Teoría del Sólido del CAB.

El comportamiento magnético exhibido por estas muestras pusieron de manifiesto la

complejidad del sistema debido a las distintas interacciones en juego dando lugar a efectos tales como frustraciones magnéticas y desorden de espines, como se podrá observar en el desarrollo de los estudios llevados a cabo.

Un resultado interesante fue la dependencia presentada por la distorsión Jahn-Teller con el radio iónico del catión en el sitio *B* de la estructura perovskita. La supresión del efecto Jahn-Teller cooperativo se produjo, aproximadamente, para una misma concentración de Mn^{4+} en todas las muestras analizadas, independientemente del contenido de Cr en ellas.