

Índice General

1	Introducción	1
2	Conceptos Generales	3
2.1	Óxidos de manganeso con estructura tipo perovskita (manganitas)	3
2.2	Características de los sistemas tipo $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	4
2.2.1	Estructura Perovskita	4
2.2.2	No-estequiometría de oxígeno	7
2.2.3	Interacciones magnéticas.	8
2.2.4	Estructura electrónica y efecto Jahn-Teller	11
2.2.5	Estructura magnética del compuesto LaMnO_3	14
2.2.6	Conductividad y desorden en compuestos basados en LaMnO_3	14
2.3	Comportamientos tipo vidrio de espín (“spin glass - cluster glass”)	16
2.3.1	Vidrio de espín (“spin glass”)	16
2.3.2	Mictomagnetismo o “cluster glass”	18
2.4	Comportamiento superparamagnético	18
2.4.1	Diferencia entre un “spin glass” y un superparamagneto	21
2.5	Antecedentes de los sistemas estudiados	21
2.5.1	Sistema La-Mn-Sn-O	21
2.5.2	Sistema La-Cr-Mn-O.	22
3	Métodos de síntesis y técnicas de caracterización	29
3.1	Complejamiento por polimerización o “Liquid- Mix”	29
3.1.1	Características del método	29
3.1.2	Proceso para la preparación de la muestra	30
3.1.3	Control del contenido de oxígeno	31
3.2	Caracterización del material	32
3.2.1	Análisis termogravimétricos - control del contenido de oxígeno	32
3.2.2	Difracción de rayos X (DRX)	34
3.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis mediante EDS y WDS	36
3.2.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y EDS	38

3.2.5	Espectroscopía Mössbauer	4
3.2.6	Titulaciones REDOX	4
3.3	Caracterización de las propiedades físicas	4
3.3.1	Magnetización d.c.	4
3.3.2	Susceptibilidad magnética a.c.	4
3.3.3	Transporte eléctrico (resistividad)	4
3.3.4	Magnetómetro de Faraday	4
3.3.5	Difracción de neutrones	4

I Sistema La-Sn-Mn-O 51

4 Caracterización del sistema La-Sn-Mn-O 51

4.1	Difracción de rayos X	51
4.1.1	$\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3+\delta}$	51
4.1.2	$\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$	51
4.1.3	Resumen y comparación	51
4.2	SEM-EDS	51
4.3	TEM - EDS	58
4.3.1	$\text{La}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$	58
4.3.2	$\text{LaMn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$	58
4.3.3	Resumen y comparación	59
4.4	Espectroscopía Mössbauer (EM)	59
4.5	Determinación del contenido de oxígeno	60
4.6	Discusión: sitio de ocupación y valencia del Sn	62
4.7	Análisis estructural	62
4.7.1	$\text{La}_{\frac{1-x}{1+x}}\text{Sn}_{\frac{x}{1+x}}\text{Mn}_{\frac{1}{1+x}}\text{O}_{3+\delta}$	62
4.7.2	$\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$	63
4.7.3	Resumen y comparación	63
4.8	Resumen de resultados y conclusiones acerca del material	64
4.9	Muestras sintetizadas a alta temperatura y con alta concentración de Sn	65
4.10	Magnetización d.c.	67
4.10.1	$\text{La}_{\frac{1-x}{1+x}}\text{Sn}_{\frac{x}{1+x}}\text{Mn}_{\frac{1}{1+x}}\text{O}_{3+\delta}$	67
4.10.2	$\text{LaSn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$	70
4.11	Propiedades de Transporte	73
4.12	Discusión: propiedades magnéticas y de transporte del sistema La-Mn-Sn-O	74
4.13	Conclusiones del sistema La-Mn-Sn-O	76

II Sistema La-Cr-Mn-O

5 Sistema $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$

- 5.1 Estabilidad de la fase en temperatura 8
- 5.2 Termogravimetría 8
- 5.3 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3.00}$ con $0 \leq x \leq 0.5$ 8
 - 5.3.1 Difracción de rayos X - evolución estructural 8
 - 5.3.2 SEM-EDS 9
 - 5.3.3 Magnetización d.c. 9
 - 5.3.4 Magnetización a.c. 9
 - 5.3.5 Propiedades del transporte eléctrico y magnetorresistencia 10
 - 5.3.6 Difracción de neutrones 10
 - 5.3.7 Resumen y Comparación 10

6 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ con $0 \leq x \leq 0.15$

- 6.1 Obtención de las muestras con oxígeno controlado 11
- 6.2 DRX - evolución estructural 11
 - 6.2.1 $\text{LaMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{3+\delta}$ 11
 - 6.2.2 $\text{LaMn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ 11
 - 6.2.3 $\text{LaMn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{O}_{3+\delta}$ 11
 - 6.2.4 Resumen y comparación 11
- 6.3 Magnetización d.c. 12
- 6.4 Propiedades de transporte eléctrico y magnetorresistencia 12
- 6.5 Comparación entre "huecos" introducidos por Cr^{3+} y Mn^{4+} 12
 - 6.5.1 Magnetización d.c. 12
 - 6.5.2 Difracción de neutrones 13
- 6.6 Relación estructura - magnetismo 13
- 6.7 Resumen 13
- 6.8 Conclusiones del sistema La-Cr-Mn-O 13

III Conclusiones generales

7 Conclusiones generales

- 7.1 Tareas futuras 14

IV Apéndices

A Métodos de titulación

- A.1 Iodometría 14
 - A.1.1 Problemas del método 15

A.2	Titulación con permanganato de potasio	1
A.2.1	Características del método	1
A.2.2	Características del permanganato de K	1
A.2.3	Procedimiento para aplicación del método	1

B Método de Rietveld 1

B.1	Fundamentos del método	1
B.2	Calidad del ajuste	1
B.3	Determinación de una estructura magnética	1
B.4	Modelos estructurales utilizados	1
B.4.1	Ortorrónica $Pnma$	1
B.4.2	Romboédrica $R\bar{3}c$	1

C Sistemas $La_{1-x}MnO_3$ y $LaMn_{1-x}O_3$ 1

C.1	Síntesis de las muestras	1
C.2	Caracterización del material	1
C.2.1	Difracción de rayos X	1
C.2.2	SEM - EDS	1
C.2.3	Determinación del contenido de O_2 - titulaciones	1
C.3	Caracterización de la respuesta magnética	1
C.4	Caracterización de las propiedades de transporte eléctrico	1
C.5	Discusión y conclusiones	1

D Publicaciones 1