

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

“REFINAMIENTO EN MANGANITAS $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ”

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN FÍSICA

ELABORADO POR
OSCAR ARMANDO GARCÍA PÉREZ

ASESOR
DR. ABEL GUTARRA ESPINOZA

LIMA - PERÚ

2012

*En memoria de mis padres,
Luz y Armando.*

*Para Rosa, Matías, Cristian
y Cristina.*

Agradecimientos

Al Prof. Abel Gutarra Espinoza por la orientación de esta tesis, la oportunidad de evolución profesional, y el apoyo brindado.

A los compañeros y amigos del Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, São Paulo, Brasil, por el apoyo académico y amistad brindada.

A Carlos Paiva Santos por brindarme los programas y las sugerencias sobre el método de Rietveld.

A mis compañeros y profesores de la Facultad de Ciencias de la UNI por la oportunidad de aprender y discutir los temas que nos apasionan.

A mi familia y amigos por el apoyo constante.

Resumen

Las manganitas presentan magnetoresistencia colosal lo que las hace interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico. En este tipo de compuestos las propiedades estructurales están fuertemente correlacionadas con las propiedades magnéticas y de transporte.

Usando difracción de rayos X y el método de refinamiento de Rietveld, estudiamos las propiedades estructurales de manganitas $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en función de la estequiometría ($0.0 \leq \delta \leq 0.14$) y la temperatura ($15 \leq T \leq 300$ K). A través del dopaje estequiométrico (δ) variamos la relación $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ de los iones manganeso generando distorsiones en la red. El aumento de δ reduce el contenido de Mn^{3+} y, por ende, reduce la distorsión de la red. Variando la temperatura estudiamos los cambios estructurales que acompañan a las transiciones magnéticas.

Para obtener valores más precisos de los parámetros estructurales, refinamos los difractogramas usando el método de refinamiento de Rietveld. Para la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ reportamos un efecto anisotrópico de la estequiometría (δ) y la temperatura sobre la estructura; es decir, los parámetros de red varían de manera diferente con la estequiometría. Cuando aumentamos δ , el parámetro a disminuye rápidamente, b aumenta y, c disminuye lentamente. En bajas temperaturas los parámetros de red presentan anomalías cerca de las temperaturas de transición magnética lo que muestra la correlación entre las propiedades magnéticas y estructurales.

Para $0.0 \leq \delta \leq 0.09$ la estructura presenta la fase ortorrómbica $Pnma$ en todo el rango de temperaturas. Para $\delta \geq 0.11$ hay una coexistencia de las fases ortorrómbica $Pnma$ y romboédrica $R\bar{3}c$, disminuyendo la proporción de la última en bajas temperaturas.

Contenido

Índice de figuras	VI
Índice de tablas	VIII
1 Introducción	1
2 Estructura Cristalina de las Perovskitas	4
2.1 Perovskita Cúbica $Pm\bar{3}m$	5
2.2 Distorsiones Estructurales	7
2.2.1 Factor de Tolerancia	7
2.2.2 Distorsiones de Jahn-Teller	9
2.3 Clasificación de Glazer	11
2.4 Estructura Romboédrica $R\bar{3}c$	12
2.5 Estructura Ortorrómbica $Pnma$	14
2.6 Aspectos Magnéticos y de Transporte	16
3 Método Experimental	19
3.1 Difracción de Polvo	19
3.2 Condiciones Experimentales	21
3.3 Preparación de la Muestra	23
3.4 Caracterización del Difractómetro	24
4 Método de Rietveld	26
5 Efecto de la Temperatura en la Serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	32
5.1 $\text{LaMnO}_{3.00}$	35
5.2 $\text{LaMnO}_{3.03}$	43
5.3 $\text{LaMnO}_{3.05}$	49
5.4 $\text{LaMnO}_{3.07}$	55

5.5	LaMnO _{3.09}	61
5.6	LaMnO _{3.11}	67
5.7	LaMnO _{3.14}	72
5.8	Variación Térmica del Volumen en la Serie LaMnO _{3+δ}	78
6	Efecto de la Estequiometría en la Serie LaMnO_{3+δ}	79
6.1	Parámetros Estructurales	79
6.2	Distorsión Ortorrónica	84
6.3	Distorsiones de Jahn-Teller	85
6.4	Desplazamiento del Lantano	87
7	Conclusiones	88
	Apéndice A: Refinamientos	90
	Bibliografía	94

Índice de figuras

2.1	Estructura cristalina de la perovskita cúbica ABX_3	6
2.2	Efecto Jahn-Teller en el ion Mn^{3+}	10
2.3	Estructura cristalina de la perovskita romboédrica ABX_3 . . .	13
2.4	Estructura cristalina de la perovskita ortorrómbica ABX_3 . . .	15
3.1	Arreglo experimental para la difracción de polvo en bajas temperaturas.	21
3.2	Caracterización del difractor	25
5.1	Espectros de difracción de polvo para la serie $LaMnO_{3+\delta}$. . .	34
5.2	Gráfico de Rietveld del $LaMnO_{3.00}$	35
5.3	Parámetros estructurales del $LaMnO_{3.00}$	39
5.4	Variación térmica del parámetro b^* para el $LaMnO_{3.00}$	40
5.5	Expansión térmica relativa del $LaMnO_{3.00}$	40
5.6	Distorsión ortorrómbica del $LaMnO_{3.00}$	41
5.7	Enlaces l , m y s del $LaMnO_{3.00}$	41
5.8	Modos de distorsión Q_2 y Q_3 de JT para el $LaMnO_{3.00}$	42
5.9	Ángulo de distorsión Φ de JT para el $LaMnO_{3.00}$	42
5.10	Gráfico de Rietveld del $LaMnO_{3.03}$	43
5.11	Parámetros estructurales del $LaMnO_{3.03}$	46
5.12	Expansión térmica relativa del $LaMnO_{3.03}$	47
5.13	Distorsión ortorrómbica del $LaMnO_{3.03}$	47
5.14	Enlaces l , m y s del $LaMnO_{3.03}$	48
5.15	Modos de distorsión Q_2 , Q_3 y Φ de JT para el $LaMnO_{3.03}$. . .	48
5.16	Gráfico de Rietveld del $LaMnO_{3.05}$	49
5.17	Parámetros estructurales del $LaMnO_{3.05}$	52
5.18	Expansión térmica relativa del $LaMnO_{3.05}$	53
5.19	Distorsión ortorrómbica del $LaMnO_{3.05}$	53
5.20	Enlaces l , m y s del $LaMnO_{3.05}$	54

5.21	Modos de distorsión Q_2 y Q_3 de JT para el $\text{LaMnO}_{3.05}$	54
5.22	Gráfico de Rietveld del $\text{LaMnO}_{3.07}$	55
5.23	Parámetros estructurales del $\text{LaMnO}_{3.07}$	58
5.24	Expansión térmica relativa del $\text{LaMnO}_{3.07}$	59
5.25	Distorsión ortorrómbica del $\text{LaMnO}_{3.07}$	59
5.26	Enlaces l , m y s del $\text{LaMnO}_{3.07}$	60
5.27	Modos de distorsión Q_2 , Q_3 y Φ de JT para el $\text{LaMnO}_{3.07}$. . .	60
5.28	Gráfico de Rietveld del $\text{LaMnO}_{3.09}$	61
5.29	Parámetros estructurales del $\text{LaMnO}_{3.09}$	64
5.30	Expansión térmica relativa del $\text{LaMnO}_{3.09}$	65
5.31	Distorsión ortorrómbica del $\text{LaMnO}_{3.09}$	65
5.32	Enlaces l , m y s del $\text{LaMnO}_{3.09}$	66
5.33	Modos de distorsión Q_2 , Q_3 y Φ de JT para el $\text{LaMnO}_{3.09}$. . .	66
5.34	Gráfico de Rietveld del $\text{LaMnO}_{3.11}$	67
5.35	Parámetros estructurales del $\text{LaMnO}_{3.11}$	70
5.36	Expansión térmica relativa del $\text{LaMnO}_{3.11}$	71
5.37	Distorsión ortorrómbica del $\text{LaMnO}_{3.11}$	71
5.38	Gráfico de Rietveld del $\text{LaMnO}_{3.14}$	72
5.39	Parámetros estructurales del $\text{LaMnO}_{3.14}$. Fase ortorrómbica <i>Pnma</i>	75
5.40	Parámetros estructurales del $\text{LaMnO}_{3.14}$. Fase romboédrica $R\bar{3}c$	76
5.41	Expansión térmica relativa del $\text{LaMnO}_{3.14}$	77
5.42	Distorsión ortorrómbica del $\text{LaMnO}_{3.14}$	77
5.43	Variación térmica del volumen en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	78
6.1	Parámetros estructurales de la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	80
6.2	Variación del parámetro de red a en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	81
6.3	Variación del parámetro de red b^* en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	82
6.4	Variación del parámetro de red c en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	82
6.5	Variación del volumen de la celda unitaria en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	83
6.6	Variación relativa de los parámetros de red en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	83
6.7	Distorsión ortorrómbica en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	84
6.8	Longitud de los enlaces l , m , s en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	85
6.9	Modos de vibración Q_2 y Q_3 de Jahn-Teller en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.	86
6.10	Ángulo de distorsión Φ en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	86
6.11	Coordenada x del La y volumen de la celda en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	87
7.1	Archivo de entrada para el refinamiento con el programa <i>DBWS</i> .	91

Índice de tablas

2.1	Parámetros estructurales de la perovskita cúbica ABX_3	6
2.2	Radios iónicos (Å) y configuración electrónica de los iones del compuesto $LaMnO_{3+\delta}$	8
2.3	Parámetros estructurales de la perovskita romboédrica ABX_3	13
2.4	Parámetros estructurales de la perovskita ortorrómbica ABX_3	14
3.1	Configuración del difractor.	22
5.1	Variación térmica de la estructura cristalina del $LaMnO_{3.00}$. Fase ortorrómbica $Pnma$	36
5.2	Parámetros estructurales y residuales del $LaMnO_{3.00}$	37
5.3	Variación térmica de la estructura cristalina del $LaMnO_{3.03}$. Fase ortorrómbica $Pnma$	44
5.4	Parámetros estructurales y residuales del $LaMnO_{3.03}$	45
5.5	Variación térmica de la estructura cristalina del $LaMnO_{3.05}$. Fase ortorrómbica $Pnma$	50
5.6	Parámetros estructurales y residuales del $LaMnO_{3.05}$	51
5.7	Variación térmica de la estructura cristalina del $LaMnO_{3.07}$. Fase ortorrómbica $Pnma$	56
5.8	Parámetros estructurales y residuales del $LaMnO_{3.07}$	57
5.9	Variación térmica de la estructura cristalina del $LaMnO_{3.09}$. Fase ortorrómbica $Pnma$	62
5.10	Parámetros estructurales y residuales del $LaMnO_{3.09}$	63
5.11	Variación térmica de la estructura cristalina del $LaMnO_{3.11}$	68
5.12	Parámetros estructurales y residuales del $LaMnO_{3.11}$	69
5.13	Parámetros estructurales y residuales del $LaMnO_{3.14}$	73
5.14	Variación térmica de la estructura cristalina del $LaMnO_{3.14}$	74

Capítulo 1

Introducción

Recientemente diversas estructuras del tipo perovskita distorsionada ABX_3 han atraído la atención de los investigadores como consecuencia de la gran variedad de fenómenos físicos presentados por materiales con esta estructura. Muchos de estos fenómenos están estrechamente relacionados a distorsiones en la red de la estructura cúbica ideal. Un problema interesante que podemos citar es el estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas de óxidos con estructura de perovskita distorsionada. Es sabido desde los años cincuenta, que la sustitución parcial del ion trivalente La por iones divalentes como Ca, Sr o Ba en LaMnO_3 , torna este material aislante en un conductor metálico y al mismo tiempo el orden antiferromagnético de los espines cambia para un estado ferromagnético [1, 2, 3]. Actualmente hay un gran interés en estos óxidos tipo perovskita debido a que ellos presentan magnetoresistencia colosal (MRC) cerca del punto de ordenamiento ferromagnético de los espines, la temperatura de Curie T_C . La MRC, que es una drástica caída de la resistividad con la aplicación de un campo magnético, ha sido tradicionalmente explicada con el modelo de doble cambio propuesto por Zener [4], sin embargo, Millis *et al.* [5] mostraron que este modelo no explica cuantitativamente la drástica caída de la resistividad y, se hace evidente la necesidad de nuevos mecanismos para explicar el fenómeno de la MRC en estos compuestos. El problema es de actualidad y hay revisiones recientes sobre el tema [6, 7, 8, 9].

En el estudio estructural de materiales policristalinos, la difracción de rayos X es una técnica extensamente utilizada. Los métodos de análisis de los espectros producidos por materiales policristalinos son eficientes en la identificación cualitativa y cuantitativa de fases cristalinas. Cuando la calidad de los difractogramas es suficientemente buena, rutinas de cálculo relativamente simples permiten obtener datos estructurales básicos del ma-

terial en estudio. Estos métodos resultan inoperantes, entre tanto, cuando los difractogramas presentan un gran número de reflexiones y picos superpuestos. Debemos entonces recurrir a métodos computacionales más complejos, que permiten estudiar la estructura cristalina a través de los difractogramas de polvo, realizando cálculos que lleven a la separación de los picos superpuestos y utilizando los datos del espectro completo. Uno de los métodos más eficientes para el refinamiento de parámetros cristalinos a partir de difractogramas de polvo fue inicialmente desarrollado por H. M. Rietveld para la técnica de difracción de neutrones [10], debido al hecho que los picos de difracción de neutrones pueden ser fácilmente descritos por gaussianas. Los picos de las líneas de difracción de rayos X son más complejos, presentando frecuentemente asimetrías en bajos ángulos. Sin embargo, usando funciones más complejas que describen razonablemente bien los picos medidos, el análisis del perfil de la línea da resultados muy satisfactorios [11, 12, 13], y el refinamiento estructural se hace posible siempre que exista un modelo cristalográfico inicial para el compuesto estudiado. La importancia del método de Rietveld reside en la posibilidad de poder tratar los datos de difracción de polvo para obtener información estructural detallada de materiales policristalinos de los cuales difícilmente se dispone de monocristales para ser estudiados por los métodos cristalográficos convencionales. Un ejemplo notable de la aplicación del refinamiento de Rietveld fue el estudio estructural de los materiales superconductores de alta temperatura crítica, para los cuales raramente podían ser obtenidos monocristales; otro ejemplo importante es el caso del $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para $x > 0.6$, ante la incapacidad de obtener monocristales para estos compuestos [14]. Cada vez es mayor el número de publicaciones científicas usando el método de Rietveld [15]. El uso de fuentes de radiación convencional limita en muchos casos la resolución de los difractogramas de polvo a ser analizados. Frecuentemente se utilizan fuentes de radiación sincrotrón o neutrones para conseguir una mayor resolución en los difractogramas, y una buena estadística en los datos adquiridos. En experiencias de laboratorio convencional, el control adecuado de las condiciones experimentales, y un tratamiento adecuado de los datos pueden dar resultados satisfactorios.

El contenido de esta tesis está organizado de la siguiente manera: en el capítulo 2 hacemos una descripción de las perovskitas. Analizamos la perovskita cúbica ideal y sus distorsiones estructurales que llevan a las estructuras (simetrías) romboédrica y ortorrómbica; definimos el factor de tolerancia y describimos el efecto Jahn-Teller. También damos algunas definiciones de

las propiedades magnéticas y de transporte importantes para entender su correlación con las propiedades estructurales en las manganitas, motivo del trabajo de esta tesis.

En el capítulo 3 damos algunos conceptos básicos de la difracción de polvo y describimos las condiciones experimentales.

En el capítulo 4 desarrollamos el fundamento matemático del método de refinamiento de Rietveld.

La serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($0.0 \leq \delta \leq 0.14$) es estudiada en el capítulo 5. Esta serie es importante porque el LaMnO_3 es el compuesto base de las manganitas, y para lograr un conocimiento profundo del comportamiento de los sistemas dopados es indispensable tener un buen entendimiento del compuesto no dopado. Estudiamos también los efectos de la estequiometría (δ) en las propiedades estructurales. En $\delta = 0.07$ los parámetros de red presentan drásticos cambios que asociamos con el ordenamiento de carga en ~ 160 K. Para $\delta \geq 0.11$ hay una coexistencia de las fases romboédrica y ortorrómbica, aumentando la proporción de la última cuando disminuye la temperatura.

Algunos trabajos teóricos [16, 17, 18] han tratado de explicar la magnetoresistencia colosal (MRC) usando diferentes enfoques, mientras que, experimentos recientes muestran que para manganitas de la serie $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln : tierra rara trivalente, A : tierra alcalina divalente) hay una fuerte correlación entre las propiedades estructurales, magnéticas y de transporte; Hwang *et al.* [19] han encontrado importantes efectos de la red sobre T_C en los compuestos $\text{Ln}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$; Ibarra *et al.* [20] han hallado fuertes distorsiones de la red en $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ dopado con Y; para el compuesto $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ De Teresa *et al.* [21] han sugerido que el incremento en la expansión térmica del volumen indica que los cúmulos ferromagnéticos están asociados a deformaciones cooperativas de la red. Además, para $x \sim 0.5$ las transiciones de fase magnéticas son siempre acompañadas por deformaciones de la red [22, 23, 24]. Algunos mecanismos han sido propuestos para explicar la MRC observada en las manganitas, sin embargo, a pesar de los intensos esfuerzos, la correlación entre la estructura cristalina y las propiedades eléctricas y magnéticas aún no está completamente entendida y, como veremos en los casos tratados en este trabajo, cada caso puede presentar comportamientos inusitados.

Capítulo 2

Estructura Cristalina de las Perovskitas

Las perovskitas, que derivan su nombre del titanato de calcio CaTiO_3 conocido como perovskita, son estructuras con fórmula química ABX_3 ; en general ellas son materiales cerámicos combinando elementos metálicos con no-metálicos, usualmente oxígeno, y tienen un arreglo atómico particular.

Las perovskitas presentan algunas propiedades físicas interesantes tales como ferroelectricidad (BaTiO_3), ferromagnetismo débil (LaFeO_3 y HoFeO_3), ferromagnetismo (SrRuO_3), superconductividad (SrTiO_{3-x}), una gran conductividad térmica debida al transporte de excitones (LaCoO_3), transiciones metal-aislante de interés para aplicaciones como termoresistor (LaCoO_3), fluorescencia compatible con “laser action” ($\text{LaAlO}_3:\text{Nd}$), propiedades de transporte de interés para potencia termoeléctrica de alta temperatura y recientemente se ha descubierto que ellas presentan magnetoresistencia colosal, esto hace de estos materiales potenciales candidatos para aplicaciones tecnológicas como cabezas de lectura y escritura magnética. Sin embargo, la importancia de la familia de las perovskita está no solo en sus aplicaciones tecnológicas, sino en que ellas proporcionan una serie de compuestos isoestructurales teniendo electrones externos d que son localizados y espontáneamente magnéticos en un compuesto, colectivos y espontáneamente magnéticos en otro, y colectivos y paramagnéticos aún en otros [25]. Además, la simplicidad de la estructura perovskita minimiza la competición de interacciones magnéticas entre cationes magnéticos vecinos. Por tanto, de un estudio del orden magnético, revelado por difracción de neutrones, junto con información estructural detallada, revelada por difracción de rayos X, ha sido posible probar (a) las reglas para las interacciones catión-anión-catión de super-cambio entre electrones localizados, y (b) la teoría de doble-cambio.

La estabilidad de las estructuras tipo perovskita ABX_3 es primeramen-

te derivada de la energía electrostática (Madelung) alcanzada si los cationes ocupan las posiciones de octaedros unidos por los vértices; así la primera condición para una perovskita ABX_3 estable es la existencia de bloques estructurales estables en sitios octaedrales. Esto, a su vez, requiere que el catión B tenga una preferencia por la coordinación octaédrica y que se tenga una carga efectiva sobre este catión. Como cualquier anión A debe ocupar el relativamente grande intersticio aniónico creado por los octaedros de vértices compartidos, una segunda condición es que el catión A tenga el tamaño adecuado. Cuando este es demasiado grande, la longitud del enlace $B - X$ no puede ser optimizada y un empilamiento hexagonal con octaedros de caras compartidas aparece como arreglo competitivo. Cuando el catión A es muy pequeño, los enlaces $A - X$ estabilizan en estructuras con coordinación aniónica menor alrededor del catión A . Aunque se tenga un gran número de perovskitas simples, ABX_3 , el número de compuestos es multiplicado cuando uno o más de los iones originales son sustituidos por otros iones. En la mayoría de los casos esta sustitución acontece en los sitios de los cationes y genera un grupo numeroso de compuestos conocidos como perovskitas dobles o compuestas, $AA'BB'X_6$. Cuando tales sustituciones acontecen, los iones pueden ocupar el sitio del ion original de la estructura simple en una manera ordenada o aleatoria. Si ellos adoptan un arreglo ordenado, la simetría (y en muchos casos, el tamaño de la celda unitaria) cambia [26].

2.1 Perovskita Cúbica $Pm3m$

La estructura de la perovskita ideal pertenece al grupo espacial cúbico $Pm3m$ (No 221) y tiene una estequiometría ABX_3 ; los átomos A y B son cationes metálicos y los átomos X son aniones no-metálicos. El átomo A puede ser monovalente, divalente o trivalente y el B pentavalente, tetravalente o trivalente respectivamente [27]. La celda unitaria de la estructura perovskita cúbica es mostrada en la Fig. 2.1 (a); en esta figura los radios iónicos de los sitios A (amarillo), B (azul claro) y X (rojo) son proporcionales a los radios iónicos del La^{3+} , Mn^{3+} y O^{2-} respectivamente [28], ya que estos son los átomos en la mayoría de los compuestos que estudiamos; esto significa que los octaedros son formados por los átomos alrededor del Mn. A veces conviene visualizar la estructura perovskita desde un punto de vista ligeramente diferente, o sea, tomando el origen en el átomo B (Fig. 2.1 (b)), se muestra así las unidades de octaedros compartiendo los vértices, que forman el esqueleto estable de

Tabla 2.1: Tipo de átomo, notación de Wyckoff, simetría puntual y coordenadas de las posiciones equivalentes para la perovskita cúbica ABX_3 en el grupo espacial $Pm3m$ (No. 221).

A	1a	$m3m$	0, 0, 0.
B	1b	$m3m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.
X	3c	$4/mmm$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$.

la estructura, y la continuidad de ésta es mejor visualizada.

Los octaedros tienen sus ejes orientados a lo largo de las aristas de la celda y están unidos por los vértices formando un arreglo tridimensional; este arreglo contiene grandes huecos que son ocupados por los átomos A . En la mayoría de compuestos con esta estructura cúbica, el parámetro de red es ~ 3.9 Å. El catión A -el mayor de los dos cationes- ocupa la posición de cuerpo centrado y es rodeado por 12 aniones X en una coordinación dodecaédrica; cada átomo B está en el centro de 6 átomos X , situados en los vértices de

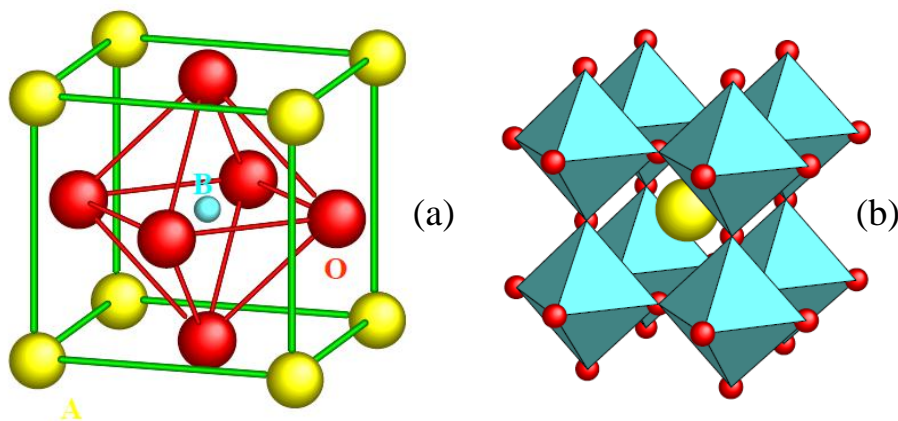


Figura 2.1: Estructura cristalina de la perovskita cúbica ABX_3 . (a) catión A en el origen; (b) catión B (centro del octaedro) en el origen.

un octaedro regular y, los aniones X son coordinados por dos cationes B y cuatro cationes A [26]. Los parámetros estructurales de la perovskita cúbica están dados en la tabla 2.1 [29]; nótese que debido a la alta simetría de esta estructura las posiciones atómicas son rígidas y no tienen ningún grado de libertad.

2.2 Distorsiones Estructurales

Aún teniendo simetría cúbica en altas temperaturas, la mayoría de las perovskitas ABX_3 presentan distorsiones con pérdida de simetría para bajas temperaturas, como resultado de desplazamientos atómicos. Distorsiones de la estructura cúbica ideal pueden ser generadas por tres mecanismos: *tilting* de los octaedros, distorsión de los octaedros y, desplazamiento de los cationes dentro de los octaedros. El primer mecanismo (*tilting*) es observado cuando varía el radio iónico del sitio A y usualmente tiene el mayor efecto sobre los parámetros de red [30, 31]. La distorsión de los octaedros es generada por el efecto Jahn-Teller, a través de los modos de vibración Q_2 y Q_3 . En los compuestos que estudiamos en esta tesis estos dos mecanismos son los más comunes. A continuación haremos una breve descripción de ellos.

2.2.1 Factor de Tolerancia

La primera condición para tener una estructura tipo perovskita es la existencia de un arreglo BX_3 estable. Si el radio del catión B es $r_B < 0.51 \text{ \AA}$ el catión B no alcanza la separación $B - X$ óptima en un sitio octaédrico y se estabiliza en una estructura con un número de coordinación aniónica menor. Dado un arreglo BX_3 , una estabilidad adicional es lograda colocándose un catión grande dentro de él. Debido a que hay una longitud de enlace $A - X$ óptima, la presencia de un átomo A generalmente distorsiona el arreglo BX_3 así como optimiza el enlace $A - X$, sin embargo, si esta distorsión es demasiado grande, la estructura puede adoptar otros grupos espaciales. A fin de estimar los límites tolerables en el tamaño del catión A Goldschmidt [32] definió el factor de tolerancia como

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_X)}{(r_B + r_X)} \quad (2.1)$$

donde, r_A, r_B, r_X son los radios empíricos de los respectivos iones. Debido a

Tabla 2.2: Radios iónicos (Å) y configuración electrónica de los iones del compuesto $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

La^{3+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}	O^{2-}
1.216	0.645*	0.53	1.40
	0.58 [†]		
$4d^{10}$	$3d^4$	$3d^3$	$2p^6$

* espin *up*; [†] espin *down*.

su geometría, la estructura cúbica ideal tiene $t = 1$; así el factor de tolerancia mide cuanto una estructura se desvía de la estructura cúbica ideal. La estructura tipo perovskita solo ocurre dentro del intervalo $0.75 < t < 1.00$, sin embargo, esto no es una condición suficiente, porque los cationes A y B deben, ellos mismos, ser estables en una coordinación dodecaédrica y octaédrica. Esta configuración reduce los enlaces para el radio catiónico; en óxidos estos enlaces son $r_A > 0.90 \text{ \AA}$ y $r_B > 0.51 \text{ \AA}$. Además, Megaw [33] notó que, si $0.75 < t < 0.9$, una rotación cooperativa de los octaedros unidos por los vértices para optimizar las longitudes de enlace $A - X$ aumenta la celda unitaria. Por otro lado, si $0.9 < t < 1$, tal rotación no puede ser hallada aunque pequeñas distorsiones para la simetría romboédrica ocurran. Estas son estructuras de perovskitas que exhiben distorsiones adicionales como resultado del ordenamiento electrónico. La fase cúbica es hallada en altas temperaturas donde el enlace $A - X$ es más iónico (especialmente si $t \approx 1$). Cuando el catión A es muy pequeño ($r_A < 0.9 \text{ \AA}$) para acomodar doce vecinos próximos, una estructura en la que A y B están en coordinación seis comienza a aparecer como estructura estable. Cuando el catión A es demasiado grande ($t > 1.0$, las capas AX_3 tienden a cambiar su empilamiento de cúbico para hexagonal. La tabla 2.2 presenta los valores de los radios iónicos [28] para los elementos La , Mn y O que forman los compuestos estudiados en esta tesis. Nótese que para el ion Mn^{3+} existen dos valores del radio iónico según el espin sea *up* o *down*.

El valor de t a presión y temperatura ambiente puede ser calculado a partir de la suma de los radios iónicos empíricos dados en las tablas [28]; sin embargo, las longitudes de enlace de equilibrio $A - X$ y $B - X$ tienen comprensibilidad y expansión térmica diferentes. Así, $t = t(T, P)$ solo puede tener el valor ideal $t = 1.0$ en una temperatura y presión dada. La gran expansión térmica del enlace $A - X$, hace $dt/dT > 0$ en todos los casos

conocidos. El caso $t < 1$ coloca el enlace $B - X$ bajo compresión y el $A - X$ bajo tensión [34]. La estructura puede aliviar esta tensión por una rotación cooperativa de los octaedros BX_6 que baja la simetría de la celda unitaria de cúbica para romboédrica u ortorrómbica, por ejemplo. Estas rotaciones cambian el ángulo de enlace $B - X - B$ de 180° para $180^\circ - \phi$, y ϕ aumenta cuando $t < 1$ disminuye. Además, cuando B es un metal de transición, como el Mn, la presión interna asociada con $t < 1$ puede también ser aliviada por oxidación del arreglo BX_3 , que remueve electrones *antibonding* para reducir la longitud del enlace de equilibrio $B - X$. Por lo tanto, el valor $t < 1$ facilita la oxidación del arreglo BX_3 . Por otro lado, $t > 1$ coloca el enlace $B - X$ bajo tensión y el $A - X$ bajo compresión; la tensión en el enlace $B - X$ también facilita la reducción del arreglo BX_3 .

En el caso de la estructura ortorrómbica, la distorsión generada por el cambio en el radio iónico medio del sitio A hace que el poliedro de coordinación de este sitio se deforme de manera tal que el número de coordinación efectiva sea 9 en vez de 12 [35].

2.2.2 Distorsiones de Jahn-Teller

Si el estado fundamental del campo cúbico del catión B es un estado orbital E_g doblemente degenerado, entonces los orbitales t_{2g} están llenos o semi-llenos, así que $M_L = 0$, y no hay acoplamiento espín-órbita ($V_{LS} = 0$) [25]. Jahn y Teller [36, 37] mostraron que si no hay perturbaciones disponibles para remover la degeneración del estado orbital fundamental, entonces, habrá una distorsión espontánea para una simetría local menor debajo de alguna temperatura de transición $T_{trans} < T_{fusio}$, donde T_{fusio} es la temperatura de fusión. Como la energía ganada por una distorsión es reducida por el trabajo realizado contra las fuerzas restauradoras elásticas del cristal, la temperatura de transición T_{trans} es pequeña para iones aislados; sin embargo, si todos los cationes B son similares, entonces distorsiones cooperativas son posibles, y la energía neta ganada por ion es mucho mayor debido a la energía de acoplamiento elástico V_λ . Tal fenómeno cooperativo es caracterizado por una histeresis térmica y una temperatura de transición definitiva (usualmente de primer orden).

Kanamori [38] estudió las distorsiones locales de los octaedros originadas por el efecto Jahn-Teller en la estructura ortorrómbica y halló diferentes distancias $B - X$ dentro de los planos (001), teniendo una separación *larga* (l), una *corta* (s) y dos separaciones *intermedias* (m) a lo largo del eje [001]

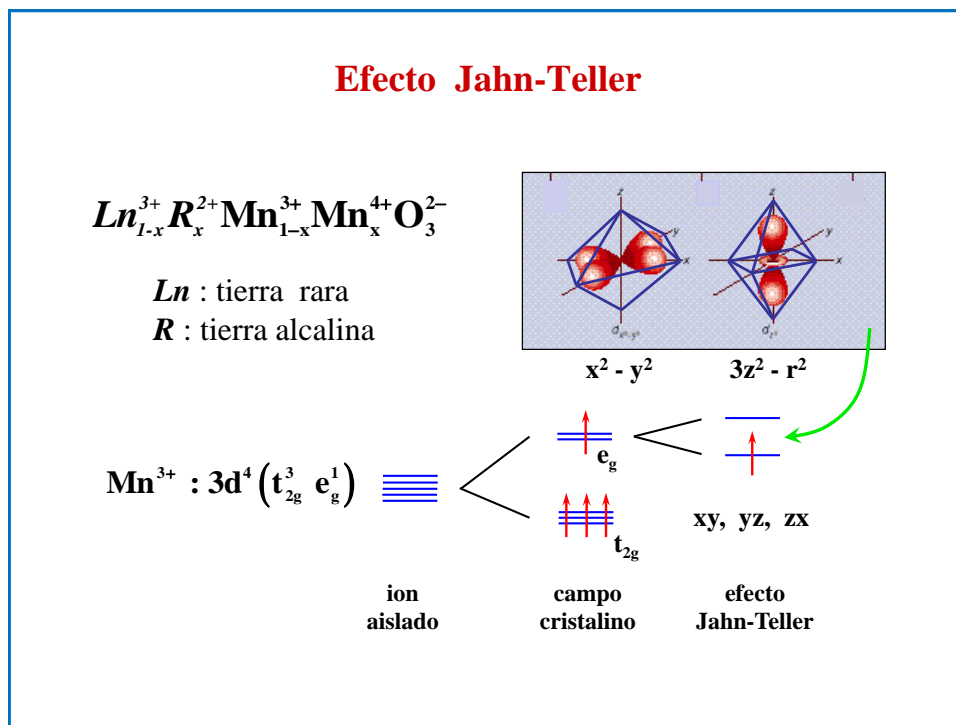


Figura 2.2: Efecto Jahn-Teller en el ion Mn^{3+} .

donde $s < m < (l + s)/2$. Al aplicar esta distorsión a una celda ortorrómbica O , la relación de los parámetros de red cambia de $b/\sqrt{2} > c$ para $b/\sqrt{2} < c$, y la estructura ahora es llamada de ortorrómbica O' .

En la Fig. 2.2 se muestra esquemáticamente el efecto Jahn-Teller en el ion Mn^{3+} . Cuando el ion está aislado los orbitales d son degenerados, el campo cristalino levanta la degeneración parcialmente y ahora se tiene los niveles t_{2g} y e_g triple y doblemente degenerados, respectivamente; además, el efecto Jahn-Teller levanta la degeneración de los niveles e_g y esto se va a reflejar como una distorsión del octaedro. Para una revisión del efecto Jahn-Teller ver la Ref. [39].

A partir de los parámetros de red a , b y c se puede determinar la longitud de los enlaces $Mn - O$, obteniéndose los enlaces *medio* m , *corto* s y *largo* l que se encuentran en la dirección de los ejes $[0, 1, 0]$, $[0, 0, 1]$ y $[1, 0, 0]$, respectivamente.

$$m = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2}{32}}, \quad (2.2)$$

$$s = \sqrt{\frac{b^2}{8} - m^2}, \quad (2.3)$$

$$l = \sqrt{\frac{a^2 s^2}{16s^2 - a^2}}. \quad (2.4)$$

La razón Q_3/Q_2 de los modos de vibración de JT en una distorsión estática dada es [40]

$$\tan \Phi = \frac{(2/\sqrt{6})(2m - l - s)}{\pm(2/\sqrt{2})(l - s)} \quad (2.5)$$

donde Φ es el ángulo entre los vectores de estado y el eje Q_2 , que mide las fracciones relativas de los modos Q_3 y Q_2 . En el límite de alta anisotropía, ($l = m$) solo está presente el modo Q_3 , correspondiendo a $\Phi = 30^\circ$; mientras que para el caso de baja anisotropía ($\Phi = 0^\circ$), solo hay el modo Q_2 . En materiales de JT distorsionados, ambos modos, Q_2 y Q_3 , contribuyen a la distorsión de la red.

2.3 Clasificación de Glazer

Como la inclinación o *tilting* de los octaedros tiene el mayor efecto sobre la estructura (1er orden), la distorsión de los octaedros y el desplazamiento de los cationes dentro de ellos son efectos de segundo orden, Glazer [30] elaboró una clasificación de las estructuras tipo perovskita considerando solo el *tilting* de los octaedros alrededor de los ejes de la estructura cúbica; aunque las rotaciones alrededor de estos ejes no pertenezcan a un grupo Abelian, o sea, el arreglo al final de las rotaciones depende del orden en que ellas son realizadas, esto es un efecto de segundo orden debido a que generalmente los *tiltings* son pequeños ($< 15^\circ$) y no afectan el esquema de clasificación. Según esta clasificación, conociendo la magnitud y el sentido de rotación de los octaedros es posible predecir el grupo espacial al cual pertenece la estructura perovskita distorsionada. La rotación de un octaedro origina rotaciones en los octaedros vecinos debido a la conectividad entre ellos. En la nomenclatura

del sistema de *tiltings*, la igualdad en la magnitud de los *tiltings* es denotada por la repetición de las letras apropiadas al eje particular del *tilting*. Así, **aac** significa *tiltings* iguales alrededor del [100] y [010], **aaa** significa *tiltings* iguales alrededor de los tres ejes, y **abc** significa tres *tiltings* diferentes. Octaedros sucesivos a lo largo de un eje pueden tener el mismo u opuesto sentido de rotación, esto es denotado por el superescrito +, -, el 0 para mostrar si octaedros sucesivos a lo largo de un eje tienen el mismo, opuesto o ningún *tilting* respectivamente alrededor de un eje. Cualquier *tilting* resulta en una reducción de la distancia entre los centros de los octaedros (aristas de la celda pseudocúbica) perpendiculares al eje del *tilting*, quedando inalterada la correspondiente distancia a lo largo del eje del *tilting*. Para tratar con los ángulos entre los ejes es útil notar que si un superescrito es 0 o +, esto implica la existencia de un plano espejo perpendicular al eje relevante. Para sistemas de un *tilting* $\mathbf{a}^0\mathbf{a}^0\mathbf{c}^+$ y $\mathbf{a}^0\mathbf{a}^0\mathbf{c}^-$, hay por tanto respectivamente tres y dos planos espejos mutuamente perpendiculares y ambos sistemas de *tiltings* dan origen a ejes ortogonales; también es obvio que una rotación alrededor de [001] debe llevar a un eje de simetría 4 y por tanto ambos casos tienen simetría tetragonal. Para sistemas de dos *tiltings* es claro que cuando los superescritos son 0++ o 0+- (en cualquier orden) la celda unitaria debe tener ejes ortogonales, ya que + y 0 implican necesariamente al menos dos planos espejos mutuamente perpendiculares. Glazer [31] halló 23 posibles estructuras generadas a partir de *tilting* de los octaedros, sin embargo, recientemente Howard *et al.* [41] hicieron un análisis usando teoría de grupos y hallaron que existen 15 estructuras posibles; en los dos estudios existen los grupos espaciales $R\bar{3}c$ y $Pnma$ que son comunes en las manganitas analizadas en esta tesis.

2.4 Estructura Romboédrica $R\bar{3}c$

Cuando no hay distorsión de los octaedros, las perovskitas ABX_3 pueden tener una pequeña deformación de la simetría cúbica para romboédrica. Si esta deformación no aumenta la celda unitaria, es posible indexarla asumiendo una celda con dos fórmulas unitarias ($Z = 2$), siendo el correspondiente ángulo romboédrico $\alpha \approx 60^\circ$ quedando los aniones generalmente desplazados. Desplazamientos de los aniones de sus posiciones ideales acontecen de la siguiente manera, los planos (111) AX permanecen equidistantes de los planos (111) del catión B vecino, dejando equivalentes todos los cationes B . Dentro

Tabla 2.3: Tipo de átomo, notación de Wyckoff, simetría puntual y coordenadas de las posiciones equivalentes para a perovskita romboédrica ABX_3 en el grupo espacial $R\bar{3}c$ (No. 167); setting hexagonal.

A	$6a$	32	$0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4}$.
B	$6b$	$\bar{3}$	$0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$.
X	$18e$	2	$x, 0, \frac{1}{4}; 0, x, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4};$ $\bar{x}, 0, \frac{3}{4}; 0, \bar{x}, \frac{3}{4}; x, x, \frac{3}{4}$.

de estos planos, tres longitudes $A - X$ son reducidas y tres son aumentadas por rotaciones cooperativas de los octaedros del catión B .

En los compuestos que estudiamos la distorsión romboédrica generalmente lleva la estructura al grupo espacial $R\bar{3}c$ (No. 167); su notación según la

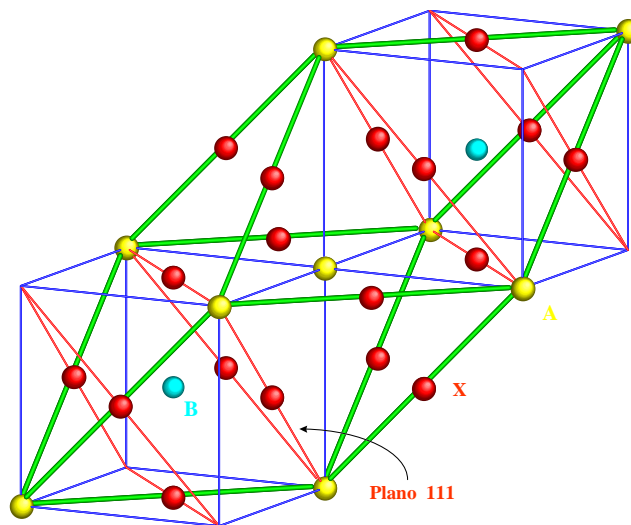


Figura 2.3: Estructura cristalina de la perovskita romboédrica ABX_3 . La celda pseudocúbica (azul) también es mostrada.

clasificación de Glazer es $\mathbf{a}^-\mathbf{a}^-\mathbf{a}^-$ que puede ser obtenida por rotaciones del octaedro MnO_6 alrededor de la dirección $[111]$ de la perovskita cúbica.

Los parámetros estructurales y la celda unitaria de la manganita romboédrica en el grupo espacial $R\bar{3}c$ son mostrados en la tabla 2.3 [29] y en la figura 2.3 respectivamente. Nótese que en este tipo de estructura los cationes A y B están en posiciones fijas, sin embargo, los aniones X se pueden desplazar en un plano perpendicular al eje $B - B$, o sea, en los planos (111) de la celda cúbica.

2.5 Estructura Ortorrómbica $Pnma$

En el caso de la distorsión ortorrómbica en las manganitas, el grupo espacial $Pnma$ (No. 62) es el más común y bien caracterizado [42]; su notación según la clasificación de Glazer es $\mathbf{a}^-\mathbf{b}^+\mathbf{a}^-$ que puede ser obtenida por dos rotaciones secuenciales del octaedro MnO_6 , esto es, (i) alrededor de la dirección $[010]$ de la perovskita cúbica (eje y en el grupo espacial $Pnma$); (ii) alrededor de la dirección $[101]$ de la perovskita cúbica (eje x en el grupo espacial $Pnma$)

Tabla 2.4: Tipo de átomo, notación de Wyckoff, simetría puntual y coordenadas de las posiciones equivalentes para la perovskita ortorrómbica ABX_3 en el grupo espacial $Pnma$ (No. 62).

A	$4c$	m	$x, \frac{1}{4}, z; \bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z.$
B	$4b$	$\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$
X(1)	$4c$	m	
X(2)	$8d$	1	$x, y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$ $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$ $x, \frac{1}{2} - y, z; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z.$

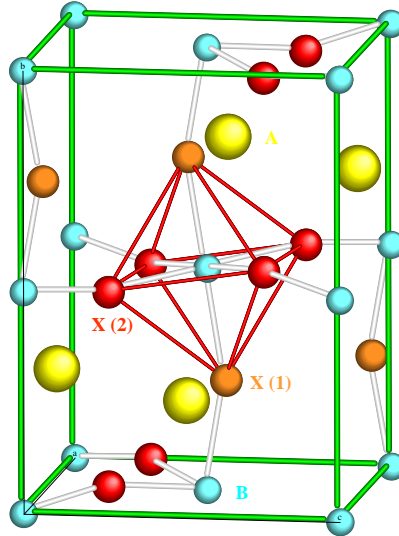


Figura 2.4: Estructura cristalina de la perovskita ortorrónica ABX_3 . Nótese los dos diferentes ángulos $B - X - B$ y el *tilting* del octaedro.

[43]. Esto va a generar una supercelda de dimensiones $a \sim \sqrt{2}a_p$, $b \sim 2a_p$ y $c \sim \sqrt{2}a_p$ (a_p parámetro de red de la celda pseudocúbica) con cuatro fórmulas unitarias por celda ($Z = 4$).

Los parámetros estructurales y la celda unitaria de la manganita ortorrónica en el grupo espacial $Pnma$ están dados en la tabla 2.4 y en la figura 2.4 respectivamente. Nótese que en este tipo de estructura los átomos B aún están en posiciones altamente simétricas; a su vez los átomos A tienen dos grados de libertad y se pueden desplazar en los planos $y = 1/4$ e $y = 3/4$. Los átomos X son ahora generados por dos diferentes posiciones de Wyckoff; los átomos $X(1)$ que se pueden desplazar en los planos $y = 1/4$ e $y = 3/4$, igual a los átomos A , y son llamados de átomos de ápices y, los átomos $X(2)$ que tienen tres grados de libertad, forman un plano y son llamados de átomos basales. Las dos diferentes posiciones de Wyckoff para los átomos X hacen con que en esta estructura se tenga dos diferentes ángulos $B - X - B$.

En el caso de las manganitas, distorsiones cooperativas de los octaedros pueden producir una celda primitiva ortorrónica; cuánto la estructura ortorrónica se desvía de la simetría cúbica puede ser descrito por la llamada *distorsión ortorrónica*, definida como [44]

$$D = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left| \frac{a_i - \bar{a}}{a_i} \right|, \quad (2.6)$$

donde $\bar{a} = (abc/\sqrt{2})^{1/3}$, $a_1 = a$, $a_2 = b/\sqrt{2}$, y $a_3 = c$.

2.6 Aspectos Magnéticos y de Transporte

Las propiedades estructurales y magnéticas de las manganitas tipo perovskita distorsionada han sido estudiadas desde los años 50 [1, 2, 3]. En los últimos años estos estudios han sido intensificados por el hecho que estos materiales presentan magnetoresistencia colosal, que es la drástica caída de la resistividad con la aplicación de un campo magnético; esto hace de estos materiales potenciales candidatos para aplicaciones tecnológicas, como sensores y cabezas de lectura y escritura magnética.

Las manganitas de la serie $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ (Ln : tierra rara trivalente, A : tierra alcalina divalente) presentan una inmensa riqueza de propiedades físicas tales como: transiciones de fase (estructurales [45], metal-aislante [46], ferromagnética-antiferromagnética), magnetoresistencia colosal, efecto Jahn-Teller, ordenamiento de carga [47], ordenamiento orbital [48, 49], stripes [50, 51], etc., con una fuerte correlación entre ellas.

La magnetoresistencia (MR) es definida como [52]

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \quad (2.7)$$

donde ρ es la resistividad y H el campo magnético aplicado. La magnetoresistencia puede ser negativa o positiva. Investigaciones recientes en muestras de la serie $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ han mostrado que para estos óxidos la MR tiende a 100 %, así que la amplitud del efecto es mejor evidenciada por la razón $\rho(0)/\rho(H)$ [53]. Valores de la MR tan altos como $\sim 10^8$ han sido reportados por Jin *et al.* [54] por este motivo este efecto es llamado de magnetoresistencia colosal (MRC).

El ordenamiento de carga (Charge ordering: CO) es el ordenamiento en el espacio real de las cargas; se debe al hecho que la interacción de Coulomb, entre los portadores de carga, vence su energía cinética haciendo que ellos

queden localizados; este fenómeno acontece cuando la proporción de portadores es un valor comensurable de la red ($x = 1/8, 1/3, 1/2$) [55]. Una de las más sorprendentes características del CO es que éste puede ser destruido por la aplicación de un campo magnético [22], presión [56, 57], un campo eléctrico [58], o aún por irradiación con rayos X [59] o luz [60].

La geometría del enlace $Mn - O - Mn$ tiene un papel importantísimo en estos fenómenos ya que el ion oxígeno media el doble-cambio. El ángulo es 180° en la estructura cúbica pero las distorsiones de la estructura cristalina curvan el arreglo de octaedros, alterando las distancias entre los átomos y el ángulo $Mn - O - Mn$ para $180^\circ - \phi$, afectando la probabilidad de salto del electrón e_g y la interacción de doble-cambio. El ancho de la banda de conducción (W) depende del ángulo ϕ según la relación $W \propto \cos \phi$ [61], lo que significa que ella es máxima en la estructura cúbica.

En la serie ($Ln_{1-x}A_xMnO_3$) la variación de x lleva a una variación de la densidad de sitios del Mn^{4+} lo que, a su vez, representa una variación en la concentración de huecos. Alternativamente, el radio iónico medio del catión A, $\langle r_A \rangle$, en la fórmula ABO_3 puede ser variado; esto modificará los parámetros de red y así el ancho de banda. Aunque el objetivo del trabajo experimental sea variar solo la ocupación o el ancho de la banda (W), a través de x y $\langle r_A \rangle$ respectivamente, de hecho los experimentos varían ambos a la vez. En el caso del dopaje con Ca, para variaciones de la concentración de Ca, el radio iónico medio del catión A, $\langle r_A \rangle$, claramente no es fijo porque el La y el Ca tienen radios iónicos diferentes, aunque próximos, (tabla 2.2). En las manganitas $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ la configuración electrónica de la capa $3d$ del átomo de Mn consiste de un triplete t_{2g} y un doblete e_g ; el lóbulo $3d_{x^2-y^2}$ o $3d_{z^2}$ de los orbitales e_g está alineado a lo largo del enlace $Mn - O$, mientras que la densidad electrónica en cualquiera de los orbitales $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ o $3d_{yz}$ está concentrada entre los enlaces. Las capas $2p$ del oxígeno también tienen dos tipos de orbitales: p_σ a lo largo del enlace y p_π perpendicular al enlace. Entonces, el orbital p_σ es ortogonal al orbital t_{2g} , mientras que p_π es ortogonal a e_g . La transferencia de electrones solo se puede dar entre orbitales no ortogonales, o sea, entre un orbital p_σ y un e_g así como entre los orbitales p_π y t_{2g} . Como la superposición a lo largo de los enlaces es mayor y los electrones t_{2g} están más localizados que los electrones e_g , debido a la menor energía del triplete con respecto al doblete, la transferencia $p_\sigma - e_g$ es más fuerte que la $p_\pi - t_{2g}$ [62]. En manganitas no dopadas ($x = 0$) todos los iones Mn tienen cuatro electrones $3d$ de los cuales tres ocupan el triplete t_{2g}

y uno ocupa un orbital e_g . El principio de exclusión de Pauli restringe a uno el número de electrones de cada espín en las regiones de superposición; por lo tanto, solo el acople antiparalelo de espines es permitido en los extremos del enlace catión-anión-catión dando origen a un orden antiferromagnética (AF) de los momentos magnéticos; este acople AF es llamado de *super-cambio*. Cuando un ion de tierra rara Ln es sustituido por un ion divalente A , algunos iones Mn^{3+} se convierten en Mn^{4+} después de transferir su electrón e_g para el ion divalente. En este caso un orbital p_σ se superpone con un orbital e_g vacío en un lado del enlace $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$; por lo tanto, los orbitales p_σ transferidos son antiparalelos al espín del catión en un lado y paralelos en el otro produciendo un acople ferromagnético (FM). La superposición $p_\pi - t_{2g}$ aún favorece el acople AF pero ahora es más débil que el acople FM de la superposición $p_\sigma - e_g$ y la interacción neta es FM. Este acople FM entre átomos Mn de diferentes valencias es llamado de *doble-cambio*. Es esta competición entre doble-cambio y super-cambio la que define el orden magnético de largo alcance en las manganitas dopadas. Esta competición puede ser controlada a través del nivel de dopaje, que cambia la razón Mn^{3+}/Mn^{4+} , o por presión que afecta la superposición entre los orbitales del catión y el anión en el arreglo $Mn-O$. El alineamiento paralelo de los momentos magnéticos también puede ser logrado por la aplicación de un campo magnético externo.

Para una revisión del fenómeno de la magnetoresistencia colosal ver las Refs. [14] y [6].

Capítulo 3

Método Experimental

3.1 Difracción de Polvo

La diferencia básica entre la dispersión coherente de planos de espaciamiento d en un monocristal y en polvo aleatorio (policristal) es que los haces difractados de los cristalitos en el polvo generan conos de semiángulo 2θ , donde

$$2\theta = \sin^{-1}(\lambda/2d) \quad (3.1)$$

siendo λ la longitud de onda de la radiación usada. En representación del espacio recíproco, las redes asociadas con los cristalitos individuales están orientadas aleatoriamente y puntos dados por el vector de posición

$$\mathbf{d}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3.2)$$

en el caso de monocristal se convierten en esferas de radio $|\mathbf{d}^*| = 1/d$ para el polvo, donde \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* son vectores definiendo la celda unitaria en la red recíproca y hkl son los índices de Miller, que son proporcionales a los cosenos directores de los planos en cuestión. Así:

$$d^* = 2\lambda^{-1} \sin \theta. \quad (3.3)$$

En un experimento de difracción de polvo, una representación unidimensional de la intensidad difractada como una función de la distancia radial d^* es normalmente obtenida. Dos tipos de experimentos son posibles: **(1) ángulo dispersivo**, en el cual radiación monocromática es usada, y **(2) energía**

dispersiva en la cual el ángulo de dispersión es fijo. Las experiencias presentadas en esta tesis fueron realizadas con el método de difracción en **ángulo dispersivo**.

Para estudiar la estructura cristalina por técnicas de difracción es necesario utilizar una longitud de onda comparable con el espaciado interatómico en los cristales ($\sim 1 \text{ \AA}$), es por eso que se emplean rayos X, neutrones y electrones.

En este trabajo se realizaron medidas de difracción de rayos X (DRX) en materiales policristalinos.

Las sustancias cristalinas dan un diagrama característico de la radiación X dispersada, completamente diferente del producido por un líquido. En materiales cristalinos, para una dada longitud de onda y una dirección incidente del haz, se observan intensos picos de radiación dispersada (Klug H. P. and L. E. Alexander). Los picos en la intensidad de la radiación dispersada ocurren, según L. Bragg, debido a que:

1. Los rayos X son reflejados especularmente por los átomos ubicados en planos dentro del cristal.
2. Los rayos reflejados en planos paralelos sucesivos interfieren constructivamente.

La diferencia de camino entre dos de esos rayos es $2d \sin \theta$, donde θ es el ángulo de incidencia. Para que los rayos interfieran constructivamente la diferencia de camino debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda λ , ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.4)$$

En materiales policristalinos (polvo), debido a que los ejes cristalinos de los cristales individuales están orientados al azar, el diagrama de difracción producido por el polvo es el mismo que se produciría por una combinación de diagramas de difracción para todas las orientaciones posibles de un cristal único. En la práctica, para que esto último sea válido el tamaño de las partículas debe ser lo suficientemente pequeño en comparación al volumen irradiado, de modo que todas las familias de planos (hkl) estén en condiciones de difractar.

El difractómetro es un instrumento formado por un generador de rayos X, un goniómetro, un mecanismo de detección y una computadora con el software necesario para el control del goniómetro, de los detectores y para procesar los datos obtenidos. El goniómetro mide los ángulos de difracción con gran precisión (0.005° en 2θ) y las partes electrónicas combinadas con él, permiten la detección de intensidades en función del ángulo. El haz incidente

y el difractado forman el mismo ángulo θ con la superficie plana de la muestra y son coplanares con la normal a la misma, por lo que el difractómetro trabaja por reflexión (Geometría de Bragg-Brentano). Se llama diagrama de difracción, a la representación gráfica de la intensidad en función del ángulo de barrido 2θ . La posición de las reflexiones, en un diagrama de difracción, está determinada por la simetría y dimensiones de la celda. El ancho de las reflexiones depende tanto de la muestra como del instrumental y la intensidad de los picos está determinada por el arreglo de átomos dentro de la celda y por factores instrumentales.

3.2 Condiciones Experimentales

Las medidas de difracción de polvo fueron hechas en el Laboratório de Cristalografía Aplicada y Raios X del Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) de la Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), en São Paulo, Brasil. En la Fig. 3.1 se muestra un esquema del arreglo experimental que básicamente consiste del difractómetro, el sistema de enfriamiento y, el sistema de adquisición de datos. Se usó un difractómetro de alta resolución $\theta-\theta$ Ultima⁺

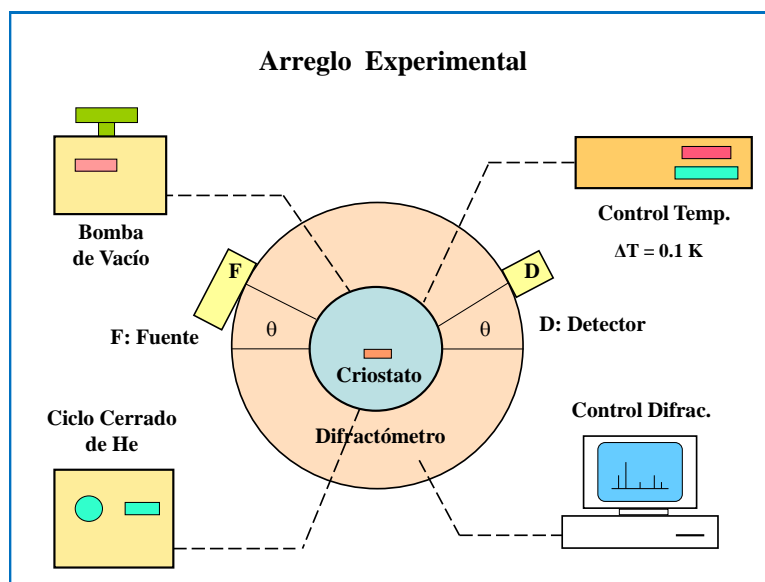


Figura 3.1: Arreglo experimental para la difracción de polvo en bajas temperaturas.

Tabla 3.1: Configuración del difractor.

Rejilla de Dispersión (FR): 0.2°	Rejilla de Divergencia (FD): 0.2°
Rejilla Receptora (FR): 0.3 mm	Detector de Cintilación SC-50
radio del Goniómetro: 185.0 mm	
distancias	
fuelle \implies muestra: 185.0 mm	muestra \implies FR: 185.0 mm
fuelle \implies FD: 100.0 mm	FR \implies FE: 54.0 mm

Horizontal Rigaku en la geometría de Bragg-Brentano, esta configuración tiene la ventaja que en ella la muestra está fija y horizontal.

La fuente (F en la figura 3.1) fue un tubo de Cu con radiación K_α ; la componente K_β fue atenuada con un filtro de Ni. El detector (D) fue de centelleo SC-50. Se usó un generador RINT2100 Rigaku con una potencia de 1.8 kW. El sistema de enfriamiento consiste de un crióstato con ciclo cerrado de He CryoMini Coldhead D105 Iwatami Industrial Gases Corp., un controlador de temperatura PTC-20A Rigaku con una precisión de ± 2 K y una estabilidad de ± 0.01 K, un compresor de helio y, dos bombas de vacío, una mecánica y otra difusora.

El difractor tiene un sistema de alineamiento automático, lo que hace que el error en 2θ sea $\approx 0.002^\circ$. El portamuestras se puede desplazar verticalmente para fines de alineamiento; el posicionamiento vertical de la muestra para el alineamiento de θ es hecho manualmente, luego el sistema hace un barrido en θ para medir la intensidad; cuando esta intensidad es la mitad de la intensidad del haz directo, se puede garantizar que la superficie de la muestra está en el plano de difracción. Los errores en el posicionamiento vertical de la muestra generan el desplazamiento de la muestra (*sample displacement*) que generalmente es la mayor fuente de error en el alineamiento, sin embargo, este error puede ser corregido en el refinamiento. El alineamiento también es fuertemente influenciado por la rugosidad de la muestra. La

configuración del difractor para todas las medidas es dada en la tabla 3.1.

Las medidas fueron realizadas bajando la temperatura desde 300 hasta 15 K en intervalos de 20 K. Antes de cada medida se dejó estabilizar la temperatura por 15 minutos para uniformizarla en toda la muestra. Por razones de tiempo, solo se hicieron medidas con tiempo de conteo por paso de 5 o 10 seg/paso en las temperaturas de 300, 140 y 15 K; en las otras temperaturas el tiempo fue de 1 seg/paso que también incluyó medidas en 300, 140 y 15 K.

3.3 Preparación de la Muestra

Un cuidadoso y sistemático procedimiento para la preparación de la muestra es siempre deseable y es un requerimiento esencial en muchas de las aplicaciones de la difracción de polvo. Errores en la observación de los criterios básicos para la preparación de las muestras pueden influenciar la posición, intensidad y forma de las reflexiones, llevando a dificultades en la etapa analítica y a probabilidad de errores significativos en los resultados. Para obtener una distribución uniforme de la intensidad alrededor de cada anillo en el método de Debye-Scherrer son necesarios $\approx 10^6$ cristalitas/cm² e idealmente la mayor parte de los cristalitas debería tener tamaños en el intervalo de 5 – 10 μm . Cristalitas menores introducen un ensanchamiento de los picos y cristalitas grandes degradan la estadística y dan origen a efectos de extinción. Cristalitas grandes pueden introducir un desplazamiento indeseable de las reflexiones; con geometría focalizante el corrimiento del pico para partículas de 50 μm es $\sim 0.01^\circ(2\theta)$ [63].

En la mayoría de los casos es importante evitar la orientación preferencial de los cristalitas cuando preparamos la muestra y hay varias maneras en que esto puede ser logrado. Si una muestra plana es usada, es costumbre cargar el portamuestras desde los lados para reducir los efectos de orientación preferencial. La superficie de la muestra debe coincidir con el eje de rotación, perpendicular al vector de difracción y ser lisa, ya que la rugosidad también introduce desplazamiento de los picos. El desplazamiento de la superficie de la muestra es muy común y frecuentemente la mayor fuente de error en la posición de los picos en la geometría focalizante; típicamente un desplazamiento de la superficie de 10 μm desplaza los picos por $\sim 0.01^\circ(\theta)$ en una dirección que depende si la muestra está encima o debajo del eje del difractor.

Las condiciones experimentales deben ser optimizadas para obtener la mejor calidad de datos en el tiempo disponible para una tarea particular, pero hay invariablemente un compromiso entre resolución e intensidad; por ejemplo, el uso de rendijas anchas incrementa la intensidad, pero degrada la resolución. En la mayoría de los experimentos en ángulo dispersivo, el paso debería ser entre $1/5$ y $1/10$ del ancho a medida altura de las reflexiones (*Full Wide Height Medium: FWHM*), pero un paso menor ($\sim FWHM/20$) es necesario si una representación de Fourier de los perfiles de las reflexiones es requerida. La elección de la rendija receptora depende en principio del ancho de las reflexiones e idealmente debería ser aproximadamente igual al tamaño del paso. Sin embargo, en la práctica es común usar un ancho fijo para la mayoría de las aplicaciones, ya que el error en el ángulo cero usualmente tiene que ser redeterminado cada vez que la rendija receptora es cambiada.

La precisión de los parámetros del perfil de la reflexión depende de la estadística de cuentas y ésta a su vez es determinada por la intensidad máxima y el nivel del ruido de fondo. Varios estudios han sido realizados para considerar errores aleatorios en la medida de la posición, intensidad y ancho de las reflexiones debidos a la estadística de las cuentas. En la práctica ha sido hallado que idealmente, en aplicaciones basadas en descomposición del difractograma, una contabilidad máxima de al menos 10000 (una precisión de 1 %) debería ser medida para cada reflexión, pero esto puede no ser práctico para las reflexiones débiles. Para la identificación de fases, la estadística de las cuentas son decididas por el nivel de detección deseado para las fases menores, relativas al nivel del ruido de fondo.

3.4 Caracterización del Difractómetro

La óptica del difractómetro influye en el perfil de las reflexiones. Así, para poder tener una adecuada estimación de los efectos de tamaño de grano y tensiones es necesario conocer antes el efecto de la instrumentación. Para la caracterización del difractómetro se utilizó una muestra de LaB_6 . Esta muestra tiene la particularidad que el tamaño de grano es tal que no influye sobre el ancho del perfil de la reflexión. Además, no está sometida a micro-tensiones. Así, todo el ancho de las reflexiones se debe únicamente a la parte instrumental.

Para la caracterización del difractómetro se tomaron medidas con diferen-

tes rendijas receptoras y tiempos de conteo. Las rendijas receptoras fueron de 0.15 y 0.30 mm y los tiempos de medida de 1 y 10 seg/paso (Fig. 3.2).

Para medir el ancho a media altura, primero se procedió a eliminar la componente $K\alpha_2$ de cada reflexión. Después se midió el ancho a media altura de las diferentes reflexiones que son mostradas en la Fig. 3.2; finalmente se ajustaron estos datos para obtener una ecuación que cuantifica el aporte del difractómetro en el ancho de las reflexiones en función del ángulo de medida.

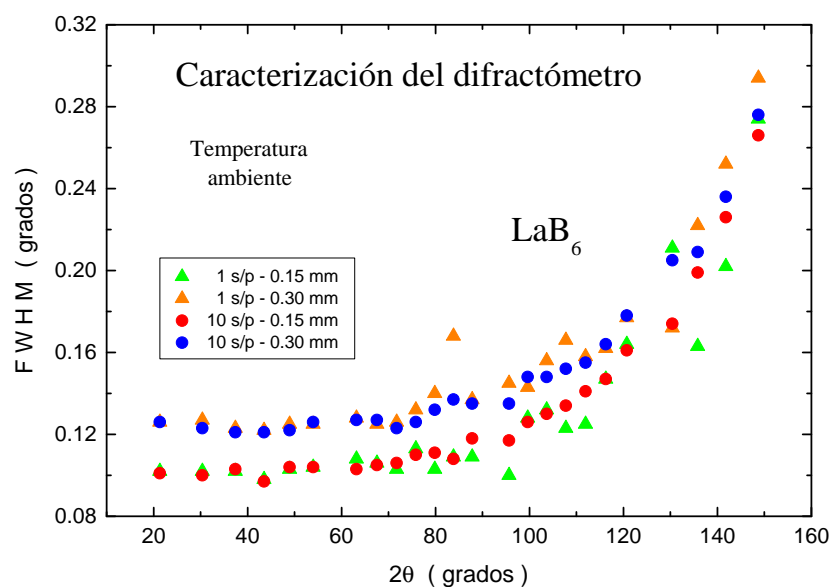


Figura 3.2: Caracterización del difractómetro. Se muestran los valores del ancho a media altura de las reflexiones para difractogramas con diferentes rendijas receptoras y tiempos de medida por paso.

Para el refinamiento de Rietveld se eligió la medida con rendija receptora de 0.30 mm y 10 seg/paso. El parámetro de red inicial de 4.1569 Å fue obtenido de la carta ICDD 34-0427. Después del refinamiento, el parámetro de red y la posición atómica x del boro obtenidas fueron 4.1561 Å y 0.18844, respectivamente.

Capítulo 4

Método de Rietveld

El método de Rietveld es un método para el refinamiento de los parámetros estructurales y no para su determinación (resolver estructuras), por lo tanto un buen modelo inicial es necesario para poder tener éxito en el refinamiento. El método de Rietveld usa mínimos cuadrados no lineales para minimizar la diferencia entre las intensidades observada y calculada en cada punto del patrón de difracción, según

$$S = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4.1)$$

donde

$$w_i = 1/y_i,$$

y_i = intensidad observada en el paso i ,

y_{ci} = intensidad calculada en el paso i .

La sumatoria es sobre todos los puntos experimentales.

Usualmente, muchas reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad, y_i , observada en cualquier punto i arbitrariamente escogido en el difractograma. Las intensidades calculadas y_{ci} son determinadas a partir de los valores calculados $|F_K|^2$ del modelo estructural sumando las contribuciones de las reflexiones de Bragg vecinas más el ruido de fondo o “background”:

$$y_{ci} = S_R \sum_p s_p \underline{Ab} \left[\sum_K [|F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) \underline{As} L_K P_K] \right]_p + y_{bi} \quad (4.2)$$

donde

s_p es el factor de escala para la fase p .

S_R es una función para modelar los efectos de la rugosidad de la superficie.

\underline{Ab} es un factor de absorción, que es fijado en 1.00. Esto es aceptable en el caso de rayos X para un espécimen plano infinitamente grueso en un difractómetro usando rendijas fijas y la geometría de Bragg-Brentano, como es nuestro caso.

F_K es el factor de estructura para la reflexión de Bragg de índice K .

Φ es una función del perfil de la reflexión que aproxima los efectos instrumentales y, posiblemente, las características de la muestra.

\underline{As} es una función de asimetría del perfil.

L_K contiene los factores de Lorentz, de polarización y de multiplicidad.

P_K es una función de la orientación preferencial.

y_{bi} es la contribución del ruido de fondo en el paso i .

El método de mínimos cuadrados produce un conjunto de ecuaciones, que involucran derivadas de todas las intensidades calculadas, y_{ci} , con respecto a cada uno de los parámetros refinables y se resuelven invirtiendo la matriz normal cuyos elementos son:

$$M_{ij} = - \sum_k 2w_k \left[(y_k - y_{ck}) \frac{\partial^2 y_{ck}}{\partial x_i \partial x_j} - \left(\frac{\partial y_{ck}}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial y_{ck}}{\partial x_j} \right) \right] \quad (4.3)$$

donde x_i y x_j son los parámetros refinables. En el refinamiento de Rietveld es común aproximar el elemento de matriz despreciando el primer término. Esto resulta en una matriz de $m \times m$ elementos, donde m es el número de parámetros refinables.

Como el residuo es una función no lineal, la solución se halla por procesos iterativos en los cuales se calculan los incrementos de los parámetros:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S}{\partial x_k}; \quad (4.4)$$

los mismos que luego son aplicados a los parámetros iniciales para mejorar el modelo y el procedimiento completo es repetido hasta alcanzar la condición de convergencia.

El algoritmo de Rietveld permite que sean refinados muchos más parámetros que aquellos que los datos pueden realmente soportar (debido a que

matemáticamente el número de observaciones es el número de pasos en el difractograma), así el usuario tiene que proceder con buen sentido. Si demasiados parámetros son refinados, el hecho debería reflejarse en desvíos padrón muy grandes. Es importante recalcar que los distintos programas de refinamiento de Rietveld calculan los desvíos de formas diferentes y que los desvíos calculados asumen que la estadística de las cuentas es la única fuente de error. Errores sistemáticos, que son de hecho significativos, no pueden ser estimados. El desvío padrón refleja la precisión del parámetro refinado y no su aproximación. Todos los parámetros deben ser refinados simultáneamente para obtener una estimación correcta de los desvíos padrón [64].

Aunque el gráfico de la diferencia del perfil es probablemente la mejor manera de seguir un refinamiento de Rietveld, el ajuste del padrón calculado para los datos observados también puede ser dado numéricamente. Esto es usualmente expresado en términos de los índices de concordancia o residuales R . El valor ponderado del perfil, R_{wp} , es definido como

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right)^{1/2}, \quad (4.5)$$

donde y_i es la intensidad observada en el paso i , y_{ci} la intensidad calculada, y w_i el peso. La expresión en el numerador es el valor que es minimizado en el refinamiento. Un ruido de fondo alto producirá un valor R_{wp} bajo, porque una parte significativa de la intensidad es descrita por la función del ruido de fondo.

Idealmente, el valor final de R_{wp} debería aproximarse al valor esperado estadístico, R_{exp} ,

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i^N w_i y_i^2} \right]^{1/2}, \quad (4.6)$$

donde N es el número de observaciones y P el número de parámetros refinados, R_{exp} refleja la calidad de los datos (*i.e.* la estadística de las cuentas). La razón entre los dos llamada bondad del ajuste (*goodness of fit*),

$$\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}, \quad (4.7)$$

es frecuentemente citado en la literatura, y debería aproximarse a 1. Los valores de R son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento.

Para el perfil de las reflexiones se usó una función Pseudo-Voigt que es una combinación lineal de una función gaussiana (G) y una lorentziana (L)

$$\eta L + (1 - \eta)G , \quad (4.8)$$

donde el parámetro de mezcla, puede ser refinado como una función lineal de 2θ

$$\eta = NA + NB * 2\theta ; \quad (4.9)$$

en nuestro trabajo solamente refinamos el factor NA .

La dependencia angular del ancho a media altura H_K es modelada con la ecuación derivada por Caglioti *et al.* [65]

$$H_K^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W , \quad (4.10)$$

donde U , V y W son parámetros refinables.

El ruido de fondo fue refinado usando la función

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m , \quad (4.11)$$

donde BKPOS es el origen del polinomio para el ruido de fondo que generalmente fue fijado en $2\theta = 65^\circ$.

En los casos donde hay coexistencia de fases, la fracción de cada fase fue calculada a partir del refinamiento de Rietveld usando la relación [66]

$$f_p = \frac{S_p \times V_p}{\sum_{i=1}^N S_i \times V_i} , \quad (4.12)$$

donde p es el valor de i para una fase particular entre las N fases presentes. S_i y V_i son el factor de escala refinado y el volumen de la celda unitaria para la fase i respectivamente.

Los parámetros refinados fueron el ruido de fondo, los parámetros de red, el factor de escala, el ancho a media altura, la asimetría del pico, el factor de mistura del perfil de Pseudo-Voigt y las posiciones atómicas. Todos

nuestros intentos por refinar el factor de temperatura isotrópico fueron vanos, ya que obtuvimos valores negativos que son físicamente incorreptos. Por eso no incluimos estos valores en los refinamientos de los difractogramas con tiempos de cuenta pequeños, esto va generar errores no significativos en el valor de los parámetros de red. La secuencia en el refinamiento generalmente fue la siguiente: en una primera etapa se refinaron los parámetros aislados y después fueron siendo agregados los demás parámetros, así, el orden del refinamiento fue

- solo ruido de fondo,
- solo parámetros de red y desplazamiento de la muestra,
- nuevamente solo ruido de fondo,
- nuevamente solo parámetros de red y desplazamiento de la muestra.

Después los parámetros a ser refinados fueron agregados secuencialmente

- factor de escala y ancho a media altura,
- factor de asimetría de las reflexiones y factor de mistura del perfil de pseudo-Voigt,
- ruido de fondo,
- posiciones atómicas.

En el caso de las posiciones atómicas, fueron refinadas primero para los átomos más pesados (La,Ca) y después los más livianos (O).

Para el refinamiento de los datos se usaron los programas DBWS9411 y DBWS9807 [13] y, para generar los datos de los gráficos del refinamiento, el programa Topl-xy [67].

Las unidades usadas para los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria son angstroms (Å) y para a temperatura los grados Kelvin (K). La expansión térmica es normalizada en $T = 15$ K y definida como

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{f(T) - f(15)}{f(15)} \quad (4.13)$$

donde $f = a, b, c$ y V .

Los errores dados en los valores obtenidos para los parámetros refinados son solo estadísticos y calculados por el programa que hace el refinamiento de Rietveld; en todos los casos los valores dados entre paréntesis son los errores estadísticos en las últimas cifras decimales. Para el caso de los valores

derivados de los parámetros refinados, como por ejemplo c/a , los errores son calculados usando la fórmula para la propagación de errores

$$\Delta f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}, \quad (4.14)$$

donde el Δx_i para cada parámetro es el error estadístico dado por el programa que hace el refinamiento.

Capítulo 5

Efecto de la Temperatura en la Serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

En este capítulo estudiaremos los efectos de la estequiometría (δ) en las propiedades estructurales de los compuestos $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($0.0 \leq \delta \leq 0.14$).

Idealmente el contenido de oxígeno ($3 + \delta$) en la perovskita debería ser 3.00 cuando la tierra rara y los iones metálicos $3d$ son trivalentes; sin embargo, el manganeso tiende a la oxidación para un estado tetravalente. Datos experimentales sugieren que cualquier desequilibrio de carga introducido es compensado por vacancias en los sitios del La y Mn en iguales proporciones, lo que implica un incremento en el contenido nominal de oxígeno. LaMnO_3 es el único compuesto en la serie de compuestos tipo LaMO_3 ($M =$ metal de transición) que presenta un notable exceso de oxígeno. El amplio intervalo de no estequiometría resulta en intrigantes propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas; por ejemplo, mientras que LaMnO_3 es un semiconductor, el aumento del contenido de Mn^{4+} favorece la conducción metálica. Para ciertas composiciones una transición metal-aislante inducida por la temperatura ocurre y, antiferromagnetismo en LaMnO_3 es convertido en ferromagnetismo para muestras con cantidades significativas de Mn^{4+} . La presencia de Mn^{4+} es reconocidamente necesaria para el carácter metálico hallado en estos compuestos cuando ellos son ferromagnéticos; esto puede ser lograda por la sustitución de La por un ion divalente como Ca, Sr, o Ba. Elemans *et. al.* [68] estudiaron la estructura del $\text{LaMnO}_{3.00}$ por difracción de neutrones y hallaron que es isoestructural con el GdFeO_3 . Ninguna vacancia de La, Mn u O fue reportada. Tofield y Scott [69] estudiaron el compuesto con composición $\text{LaMnO}_{3.12}$ y hallaron vacancias de La y Mn, teniendo más vacancias de La que de Mn. Roosmalen y Cordfunke [70], después de un cuidadoso estudio de algunos compuestos no estequiométricos usando difracción de neutrones,

concluyeron que el exceso de oxígeno δ resulta en cantidades equivalentes de vacancias de La y Mn. Por lo tanto, la fórmula $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ no es necesariamente correcta y debería expresarse como $\text{La}_{3/(3+\delta)}\text{Mn}_{3/(3+\delta)}\text{O}_3$. Sin embargo, por razones de simplicidad, usaremos la nomenclatura $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Debido a la diferencia de radios iónicos entre el lantano y el manganeso es improbable que uno ocupe el sitio del otro en cantidades significativas. Töpfer y Goode-nough [71] estudiaron las propiedades estructurales a temperatura ambiente para estos compuestos, mientras que Ritter *et al.* [72], usando difracción de neutrones en bajas temperaturas, estudiaron los compuestos con $\delta = 0, 0.025, 0.07, 0.1$ y 0.15 .

En este trabajo de tesis estudiamos la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ para valores de $\delta = 0.00, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11$ y 0.14 . Todas las medidas fueron realizadas bajando la temperatura desde 300 K hasta 15 K . Las muestras de esta serie fueron crecidas por los Drs. F. Prado, R. Sánchez y A. Caneiro en el Centro Atómico Bariloche y el Instituto Balseiro, Argentina. El método de crecimiento fue descomposición por nitratos [73].

La figura 5.1 muestra los difractogramas en función de la estequiometría (δ) para $T = 300\text{ K}$. En ella se puede notar claramente los cambios en los difractogramas cuando δ varía indicando el cambio estructural en la red con la estequiometría. La reflexión alrededor de $2\theta = 25^\circ$ es propia de la fase ortorrómbica $Pnma$ y disminuye su intensidad cuando δ aumenta. Esto es un indicio de que la fase ortorrómbica también disminuye cuando δ aumenta. En el gráfico inserido en la figura 5.1 se puede notar que para $\delta = 0.11$ y 0.14 hay una separación de las reflexiones principales alrededor de 32.5° . Esta separación característica de las reflexiones en los difractogramas es un indicador del aumento de la distorsión romboédrica con δ ; esto es reforzado por la aparición de pequeñas reflexiones alrededor de 40 y 58° que son características de la fase romboédrica $R\bar{3}c$.

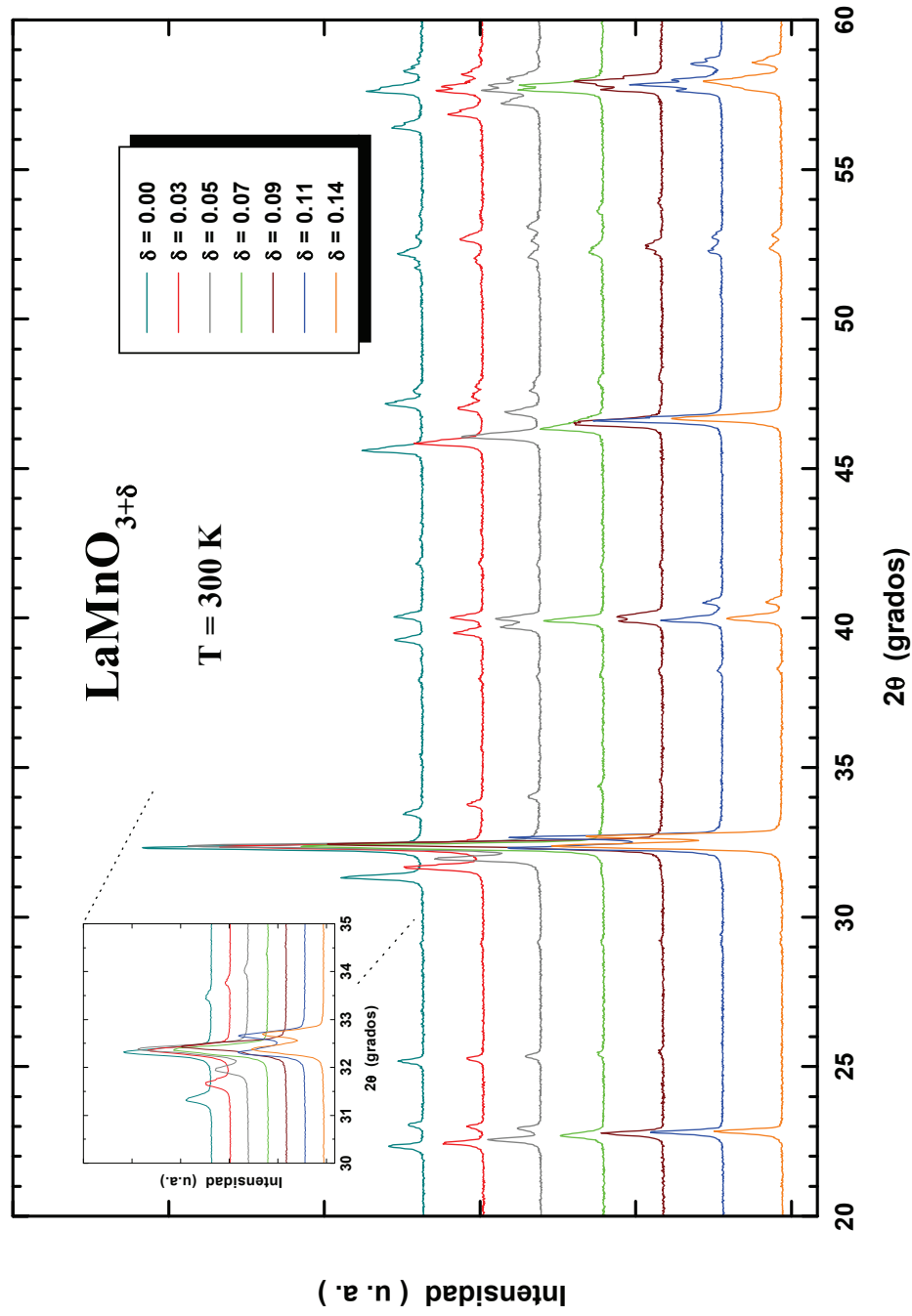


Figura 5.1: Espectros de difracción de polvo para la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en $T = 300 \text{ K}$.

5.1 $\text{LaMnO}_{3.00}$

El LaMnO_3 es el compuesto base de las manganitas $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$; es antiferromagnético y aislante, e idealmente solo debería tener el ion Mn^{3+} . Es sabido que en este compuesto los espines se ordenan ferromagnéticamente en el plano $a - c$ y antiferromagnéticamente a lo largo del eje b . En un estudio con difracción de neutrones en muestras estequiométricas ($\delta = 0.00$) preparadas por diferentes métodos, Huang *et al.* [74] mostraron que sus propiedades estructurales varían drásticamente en correlación con el contenido de oxígeno. El comportamiento de los parámetros de red reportado por estos autores concuerda cualitativamente bien con los nuestros, presentando una

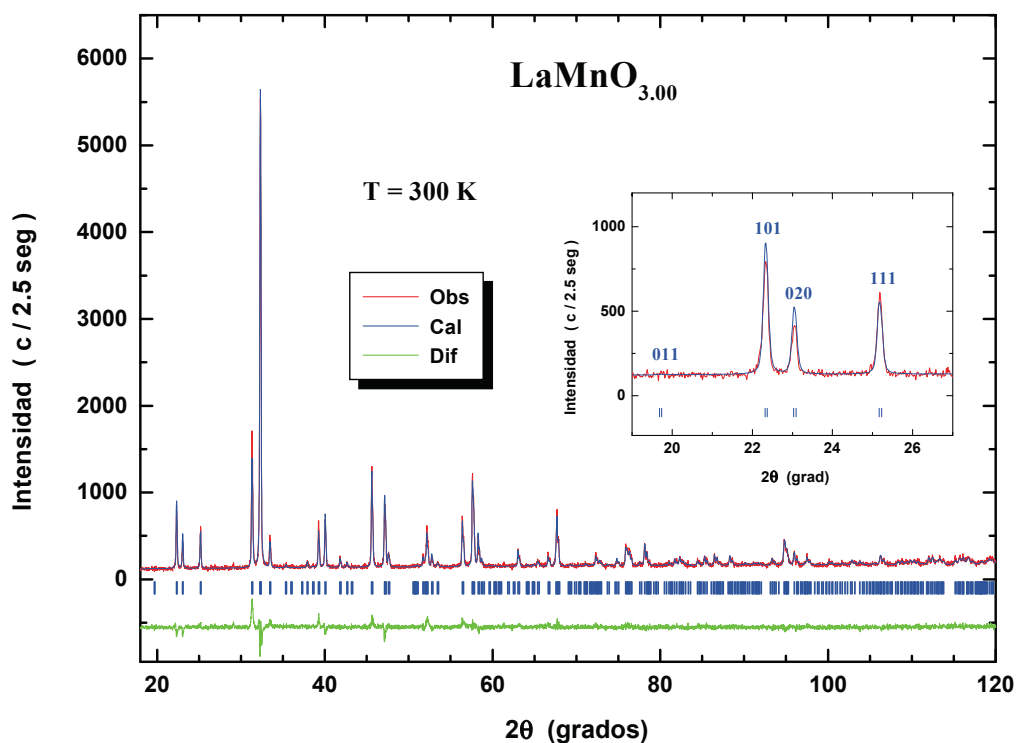


Figura 5.2: Gráfico del refinamiento de Rietveld del $\text{LaMnO}_{3.00}$. Las pequeñas barras verticales indican la posición de las reflexiones de Bragg. La inserción muestra la separación de las reflexiones (101) y (020) lo que indica la fuerte distorsión de la red y, la reflexión (111) propia de la estructura ortorrómbica $Pnma$.

Tabla 5.1: Variación térmica de la estructura cristalina del $\text{LaMnO}_{3.00}$. Fase ortorrómbica $Pnma$.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.7016(2)	7.7021(3)	5.5377(2)	243.182(18)
280	5.7028(2)	7.6994(3)	5.5372(2)	243.130(18)
260	5.7038(3)	7.6964(3)	5.5371(3)	243.073(19)
240	5.7049(2)	7.6943(3)	5.5356(2)	242.987(18)
220	5.7053(2)	7.6920(3)	5.5349(2)	242.905(17)
200	5.7059(3)	7.6895(3)	5.5346(2)	242.831(19)
180	5.7058(2)	7.6875(3)	5.5339(2)	242.734(18)
160	5.7062(2)	7.6853(3)	5.5337(2)	242.671(18)
140	5.7061(3)	7.6827(3)	5.5336(2)	242.583(18)
120	5.7058(2)	7.6787(3)	5.5343(2)	242.477(18)
100	5.7062(2)	7.6754(3)	5.5354(2)	242.418(18)
80	5.7062(2)	7.6732(3)	5.5357(2)	242.379(17)
60	5.7062(2)	7.6712(3)	5.5363(2)	242.339(18)
40	5.7066(3)	7.6692(3)	5.5361(2)	242.285(18)
15	5.7069(2)	7.6694(3)	5.5366(2)	242.326(18)

diferencia en los valores posiblemente debido al método de preparación de la muestra. Prado *et al.* [73] realizaron un estudio en altas temperaturas, sus datos en $T = 300$ K ($a = 5.696$, $b = 7.714$, $c = 5.543$) también concuerdan bastante bien con los nuestros mostrados en la tabla 5.1.

El gráfico del refinamiento de Rietveld del $\text{LaMnO}_{3.00}$ es mostrado en la Fig. 5.2; se puede observar la separación de las reflexiones principales lo que es un claro indicio de la fuerte distorsión ortorrómbica en este compuesto (ver Fig. 5.6) debida al efecto Jahn-Teller del ion Mn^{3+} .

Las reflexiones ($h00$) de la fase cúbica se separan en las reflexiones ($h0h$) y ($02h0$) en la fase ortorrómbica. Huang *et al.* [74] reportaron la presencia de una fase monoclinica en una de sus muestras; nosotros tomamos especial cuidado en revisar los difractogramas procurando indicios de esta fase, sin embargo, dentro de nuestra resolución experimental, no hemos detectado su presencia. Ella debería manifestarse por la separación de las reflexiones ($h00$) de la fase cúbica en tres reflexiones en la fase monoclinica. En la inserción de la Fig. 5.2 se puede ver que solo hay las reflexiones (101) y (020); también es mostrada la reflexión (111) que es importante porque ella es propia de la

Tabla 5.2: Parámetros estructurales y residuales del refinamiento para el $LaMnO_{3.00}$ en el grupo espacial ortorrómbico $Pnma$.

		T (K)	300	15
		a (Å)	5.7018(1)	5.7067(1)
		b (Å)	7.7025(2)	7.6691(2)
		c (Å)	5.5381(1)	5.5364(1)
		V (Å ³)	243.223(10)	242.300(10)
La	$(x, 1/4, z)$	x	0.0431(3)	0.0454(2)
		z	0.4936(6)	0.4946(6)
Mn	(0,0,0)			
O(1)	$(x, 1/4, z)$	x	0.4895(21)	0.4920(18)
		z	0.5767(28)	0.5702(25)
O(2)	(x, y, z)	x	0.3226(16)	0.3245(14)
		y	0.5767(28)	0.0262(14)
		z	0.2194(25)	0.2104(21)
		R_{Bragg} (%)	9.94	10.66
		R_p (%)	6.96	6.96
		R_{wp} (%)	8.91	8.79
		χ^2	1.27	1.25

fase ortorrómbica $Pnma$.

En la tabla 5.1 presentamos los parámetros estructurales en función de la temperatura para la fase ortorrómbica $Pnma$ de este compuesto. En la tabla 5.2 presentamos además las coordenadas atómicas y los residuales para $T = 15$ y 300 K refinados de difractogramas con mayor tiempo de conteo por paso (5 seg/paso); las tablas que muestran las posiciones atómicas presentan los resultados de refinamientos en difractogramas con el mayor tiempo por paso.

La Fig. 5.3 muestra que los parámetros de red tienen un comportamiento

complejo. El parámetro de red a tiene una expansión térmica negativa muy pronunciada entre 300 y 200 K, después aumenta muy poco hasta 15 K. El parámetro b^* tiene una expansión térmica positiva en todo el intervalo de temperaturas. Sin embargo, se nota dos regiones de comportamientos diferentes, entre 300 y 140 K el comportamiento es lineal, y en el intervalo 140 - 15 K es cuadrático. Haciendo un ajuste con los valores determinados a partir del refinamiento (Fig. 5.4), obtenemos el siguiente resultado:

$$b^*(T) = 5.4207 + 8.3969T, \quad 140 \text{ K} < T < 300 \text{ K} \quad (5.1)$$

$$b^*(T) = 5.42305 - 1.62066T + 8.3969T^2, \quad 15 \text{ K} < T < 140 \text{ K}. \quad (5.2)$$

La temperatura donde hay una discontinuidad en el comportamiento de este parámetro ($T \sim 140$ K) coincide con la temperatura de Néel, $T_N \sim 138$ K. El parámetro de red c tiene una expansión térmica positiva entre 300 y 140 K que se torna negativa entre 140 y 15 K. Para $T \sim 140$ K (la temperatura donde la expansión térmica cambia de positiva para negativa) este parámetro presenta un mínimo que también coincide con la temperatura de Néel.

La expansión térmica del volumen (Fig. 5.5) tiene un comportamiento lineal aunque con pendientes diferentes en los intervalos de temperatura 260 - 120 K y 120 - 40 K. El parámetro b domina claramente la expansión térmica del volumen en todo el intervalo de temperaturas. El aporte de los parámetros a y c en la expansión térmica del volumen es pequeño.

La distorsión ortorrómbica (Fig. 5.6) disminuye de forma cuadrática con el aumento de la temperatura, teniendo una variación de $\Delta D \sim -0.2$ en el rango de temperaturas medidas; esto es compatible con el hecho de que la distorsión es debida al efecto Jahn-Teller que se intensifica en bajas temperaturas.

La longitud de los enlaces s , m y l también varía con la temperatura (Fig. 5.7). El enlace s disminuye con la temperatura y su variación en el rango de temperaturas medidas es de ~ 0.012 Å. El enlace m también disminuye con la temperatura, pero su variación es ~ 0.003 Å. El enlace l aumenta cuando la temperatura disminuye y es el de mayor variación (~ -0.03 Å). Por lo tanto, las longitudes de enlace tienen un comportamiento anisotrópico con la temperatura.

Los modos de vibración Q_2 y Q_3 disminuyen y aumentan, respectivamente, con el incremento de la temperatura (Fig. 5.8); siendo sus incrementos entre 15 y 300K, de $\Delta Q_2 \sim -0.06$ y $\Delta Q_3 \sim 0.016$. El ángulo Φ se incrementa rápidamente con la temperatura hasta 160 K, después se estabiliza hasta 260 K, para finalmente reducirse hasta 300 K (Fig. 5.9).

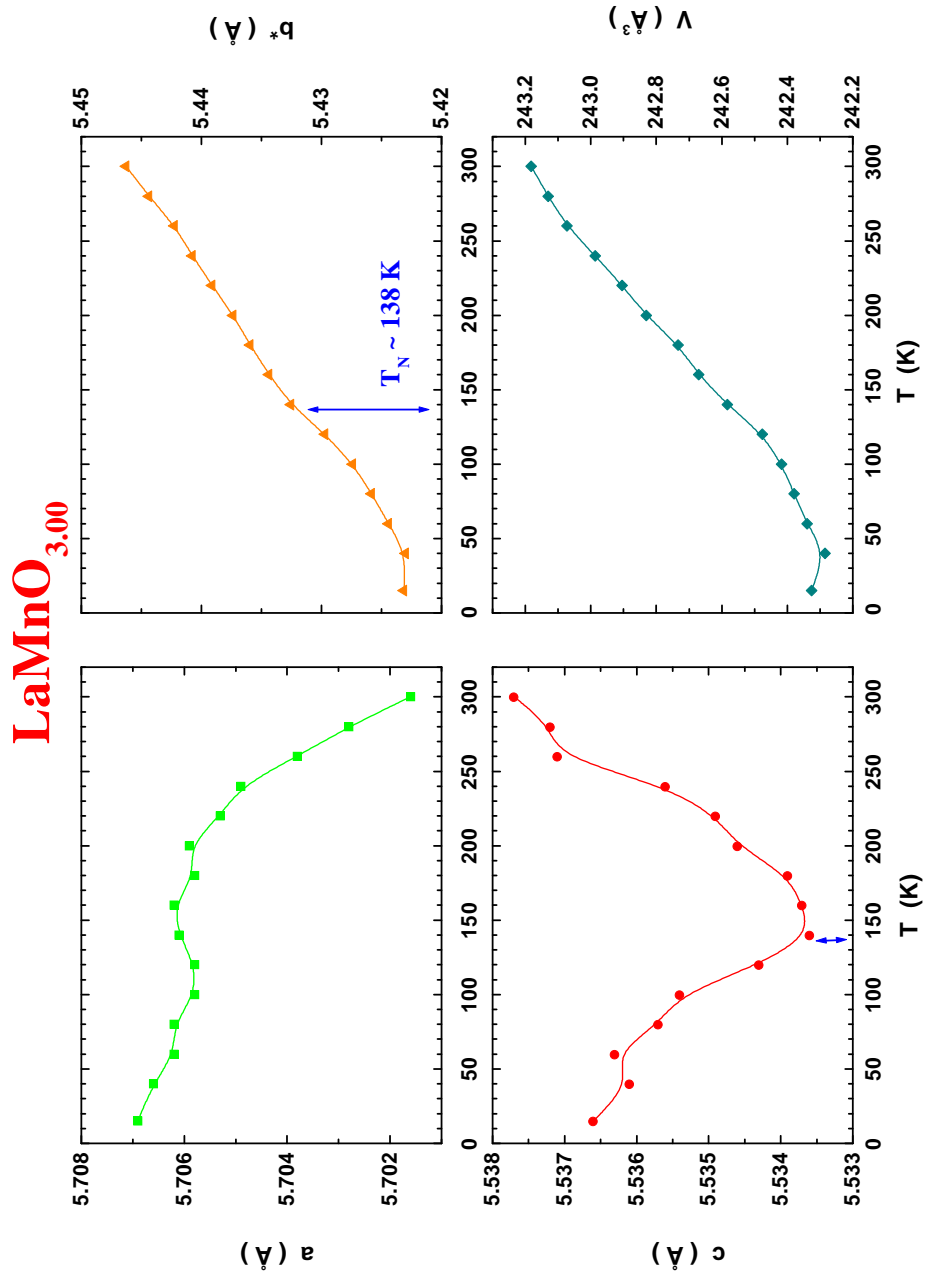


Figura 5.3: Parámetros de red y volumen de la celda unitaria del $\text{LaMnO}_{3.00}$.

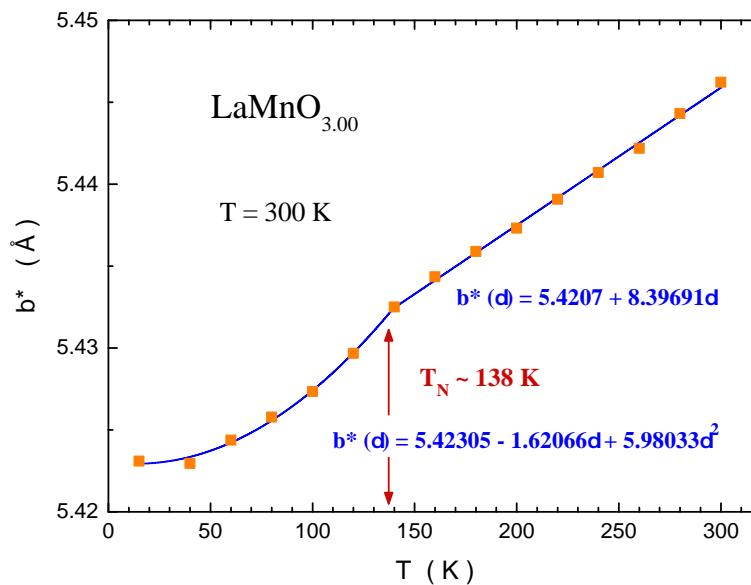


Figura 5.4: Variación térmica del parámetro b^* para el $\text{LaMnO}_{3.00}$. Se muestra las ecuaciones del ajuste cuadrático entre $0 \leq T \leq 140 \text{ K}$ y lineal entre $140 \leq T \leq 300 \text{ K}$ y la temperatura de Néel.

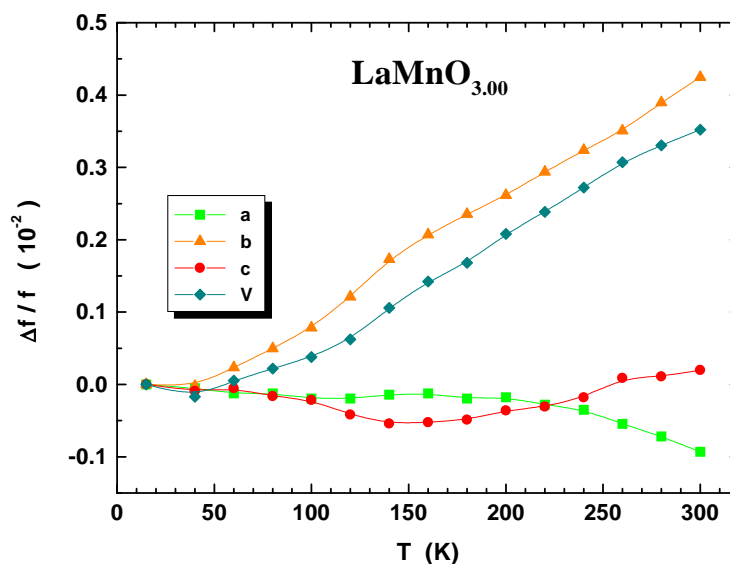


Figura 5.5: Expansión térmica relativa del $\text{LaMnO}_{3.00}$.

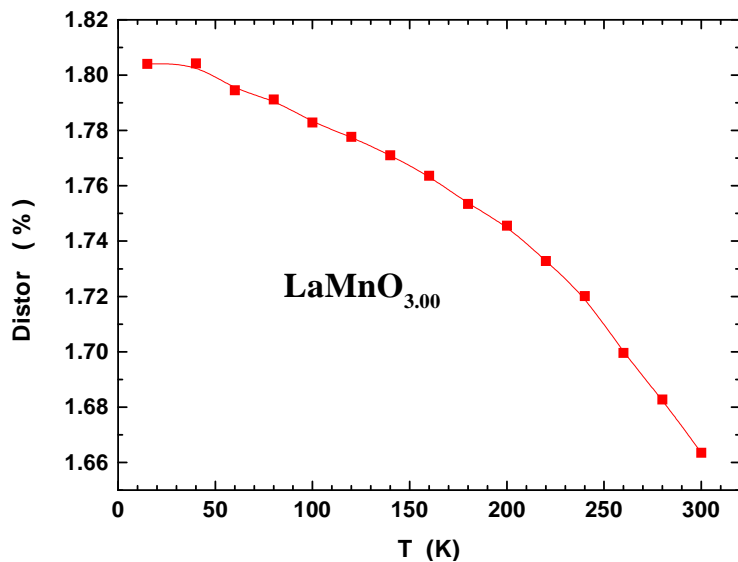


Figura 5.6: Distorsión ortorrómbica del $\text{LaMnO}_{3.00}$.

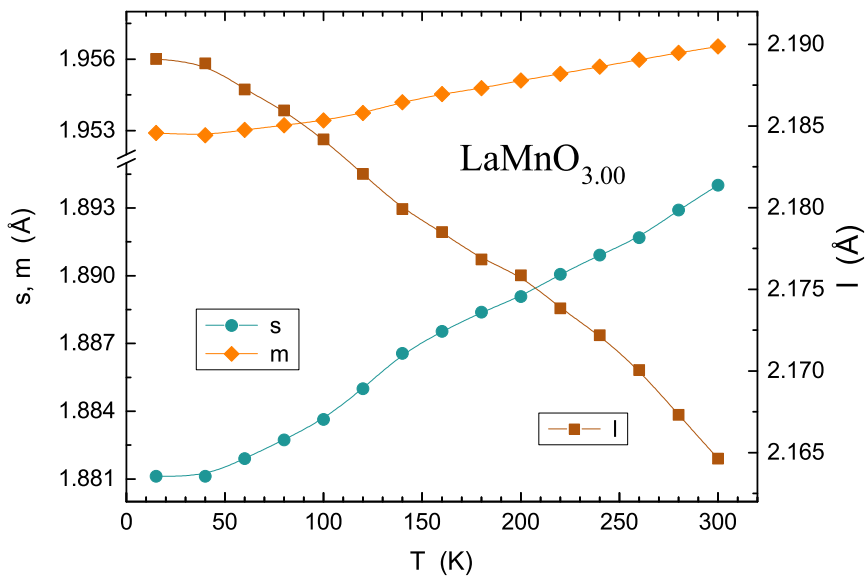


Figura 5.7: Enlaces l , m y s del $\text{LaMnO}_{3.00}$.

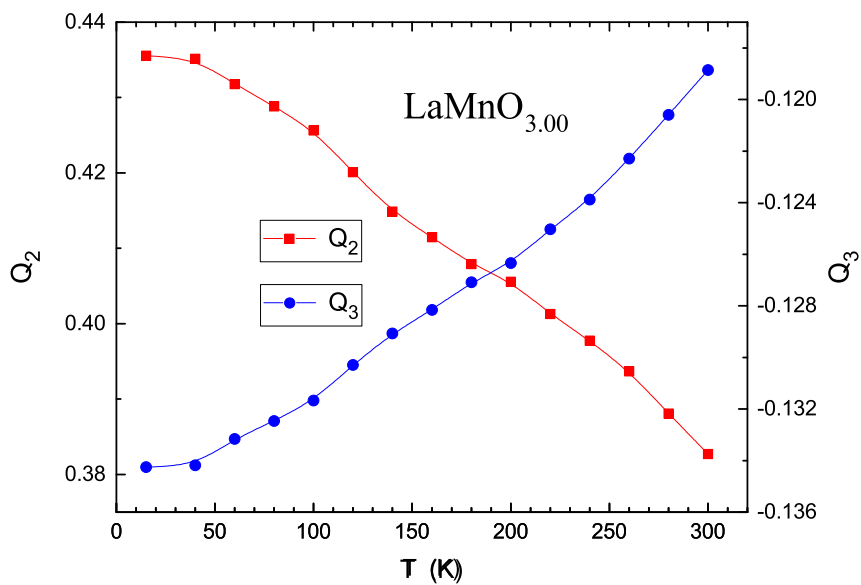


Figura 5.8: Modos de distorsión Q_2 y Q_3 de JT para el $\text{LaMnO}_{3.00}$.

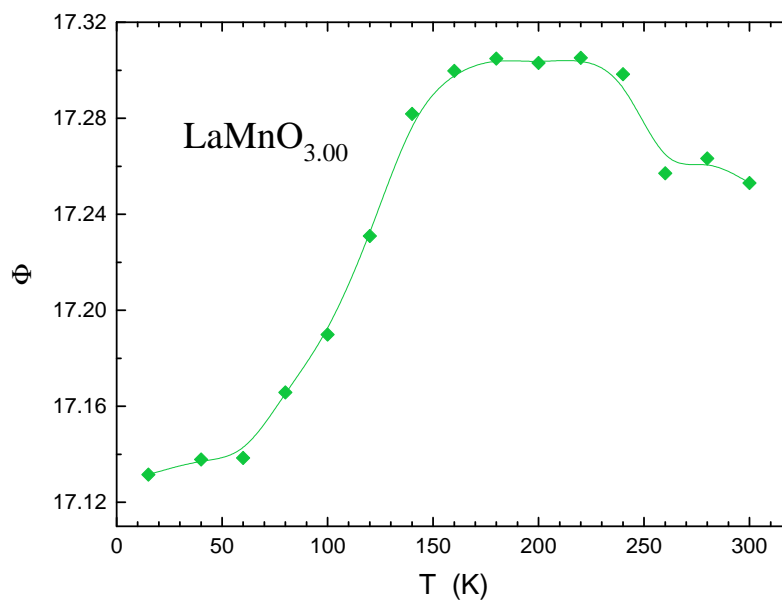


Figura 5.9: Ángulo de distorsión Φ de JT para el $\text{LaMnO}_{3.00}$.

5.2 $\text{LaMnO}_{3.03}$

Este compuesto aún presenta una fuerte distorsión ortorrómbica que puede ser deducida por la separación de las reflexiones principales en la Fig. 5.10. En la inserción se muestra la reflexión (210) que es importante porque permite verificar si los parámetros a y c tienen sus valores correctos; como ellos son próximos pueden ser cambiados en el refinamiento sin tener un efecto notorio en los residuales. Sin embargo, cuando esto acontecer, la posición de esta reflexión dada por el refinamiento no va coincidir con su posición en el difractograma.

Los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria son mostrados

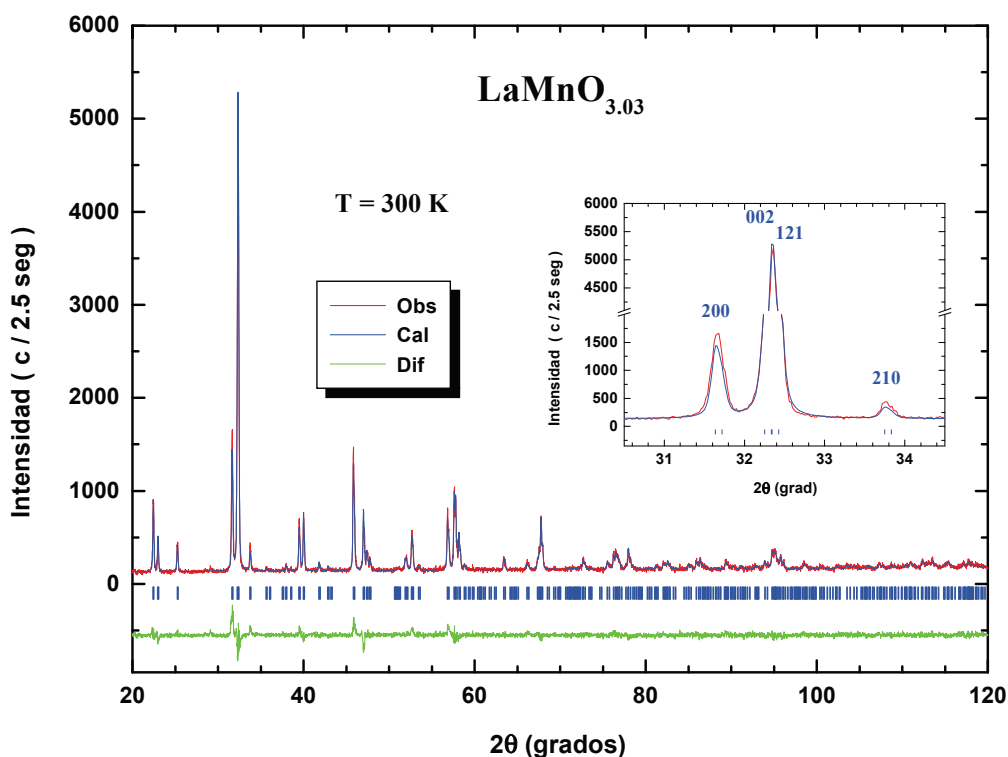


Figura 5.10: Gráfico del refinamiento de Rietveld para el $\text{LaMnO}_{3.03}$. Las pequeñas barras verticales indican la posición de las reflexiones de Bragg. La inserción muestra la separación de las reflexiones principales (200), (002) y (121) y, la importante reflexión (210) (ver texto).

Tabla 5.3: Variación térmica de la estructura cristalina del $LaMnO_{3.03}$. Fase ortorrómbica $Pnma$.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.6445(3)	7.7209(4)	5.5394(3)	241.412(22)
280	5.6462(3)	7.7176(4)	5.5392(3)	241.371(23)
260	5.6477(3)	7.7151(4)	5.5382(3)	241.315(20)
240	5.6490(3)	7.7120(4)	5.5382(3)	241.275(20)
220	5.6497(3)	7.7099(4)	5.5371(3)	241.188(21)
200	5.6503(3)	7.7066(4)	5.5366(3)	241.188(21)
180	5.6510(3)	7.7044(4)	5.5360(3)	241.025(22)
160	5.6511(3)	7.7017(4)	5.5358(3)	240.932(22)
140	5.6516(3)	7.6999(4)	5.5354(3)	240.878(22)
120	5.6522(3)	7.6960(4)	5.5359(3)	240.807(22)
100	5.6533(3)	7.6920(4)	5.5368(3)	240.768(22)
80	5.6533(3)	7.6891(4)	5.5368(3)	240.678(23)
60	5.6535(3)	7.6865(4)	5.5376(3)	240.639(23)
40	5.6548(3)	7.6857(4)	5.5376(3)	240.669(24)
15	5.6548(3)	7.6850(4)	5.5375(3)	240.642(23)

en la Fig. 5.11. El parámetro a tiene una expansión térmica negativa en todo el intervalo de temperaturas y su variación puede ser aproximada por dos regiones de comportamiento lineal con inclinaciones diferentes. Entre 300 y 240 K él varía más que en el intervalo 15 – 240 K. La expansión térmica del parámetro b es positiva en todo el intervalo de temperaturas medidas; este parámetro presenta una anomalía en $T \sim 140$ K donde su comportamiento, bajando la temperatura, cambia de lineal para cuadrático como en el caso $\delta = 0.00$. El parámetro c tiene un comportamiento más complejo; entre 300 y 140 K su expansión térmica es positiva para cambiar a negativa entre 140 y 60 K. Después se mantiene constante hasta 15 K. El volumen de la celda unitaria presenta una discontinuidad en $T \sim 240$ K.

La expansión térmica del volumen aún es dominada por el parámetro b (Fig. 5.12), pero ahora el parámetro a tiene una mayor influencia que para el caso $\delta = 0.00$.

La distorsión ortorrómbica (Fig. 5.13) tiene, cualitativamente, el mismo comportamiento que para el caso anterior; sin embargo, su magnitud ahora es menor y su variación en todo el rango de temperaturas medidas es $\Delta D \sim$

Tabla 5.4: Parámetros estructurales y residuales del refinamiento para el $LaMnO_{3.03}$ en el grupo espacial ortorrómbico $Pnma$ (No. 62).

		T (K)	300	15
		a (Å)	5.6444(2)	5.6544(2)
		b (Å)	7.7213(2)	7.6838(2)
		c (Å)	5.5396(2)	5.5375(2)
		V (Å ³)	241.427(12)	240.589(13)
La	$(x, 1/4, z)$	x	0.0371(3)	0.0393(3)
		z	0.4926(6)	0.4944(7)
Mn	(0,0,0)			
O(1)	$(x, 1/4, z)$	x	0.4930(22)	0.4920(21)
		z	0.5519(34)	0.5499(33)
O(2)	(x, y, z)	x	0.3200(17)	0.3225(16)
		y	0.0321(15)	0.0283(15)
		z	0.2107(26)	0.2075(22)
		R_{Bragg} (%)	9.86	11.30
		R_p (%)	7.04	7.20
		R_{wp} (%)	8.95	9.12
		χ^2	1.28	1.31

−0.2.

La variación de la longitud del enlace s es de ~ 0.015 Å. El enlace m tiene una variación de ~ 0.005 Å y, el l sigue siendo el de mayor variación (~ -0.03 Å) (Fig. 5.14). Por lo tanto, las longitudes de enlace tienen un comportamiento anisotrópico con la temperatura.

Los modos de vibración Q_2 y Q_3 se comportan de una manera similar al caso anterior ; siendo sus incrementos $\Delta Q_2 \sim -0.07$ y $\Delta Q_3 \sim 0.016$ (Fig. 5.15). El ángulo Φ también tiene un comportamiento similar al del caso anterior, aunque con pequeñas variaciones.

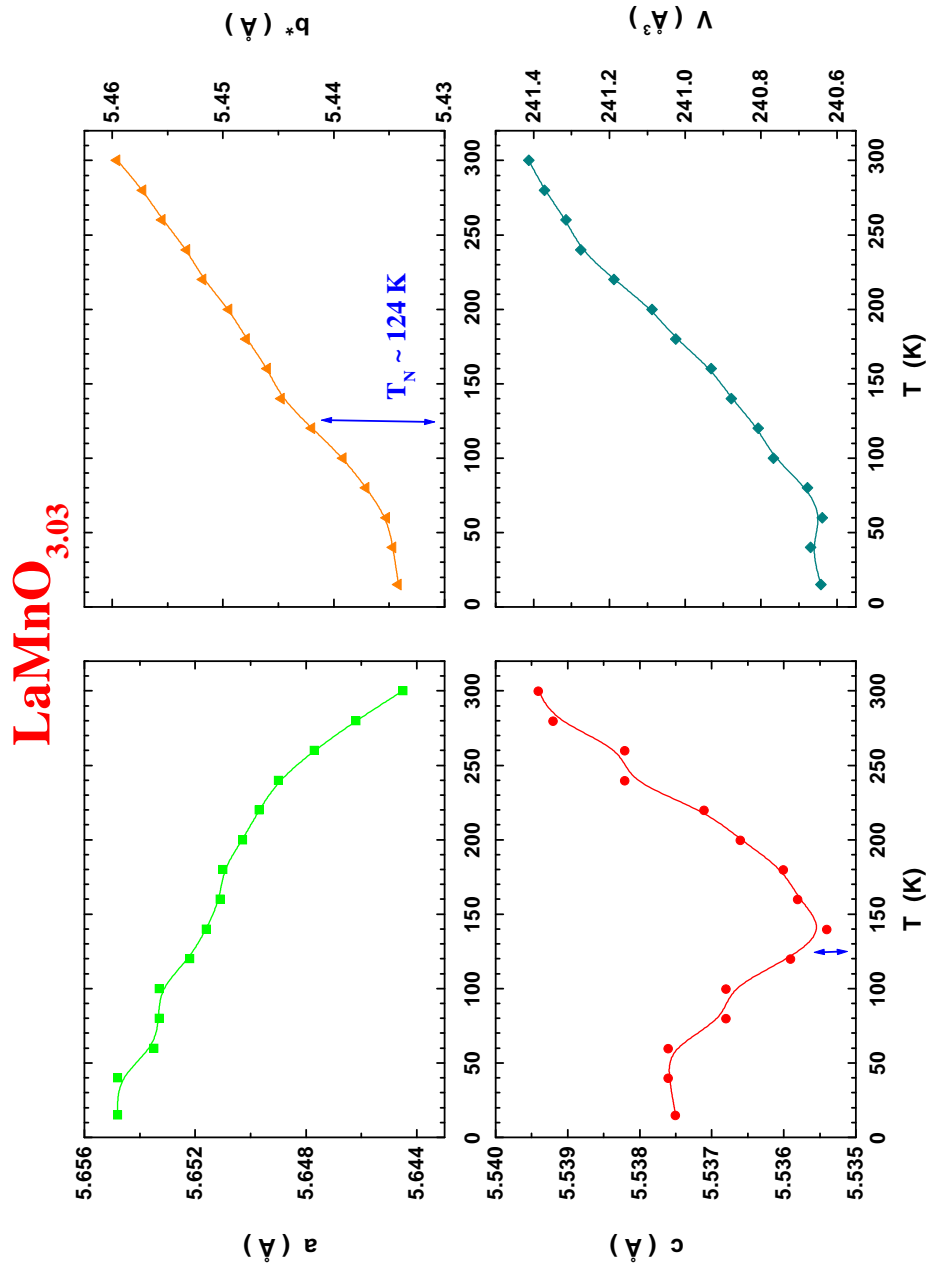


Figura 5.11: Parámetros de red y volumen de la celda unitaria del $\text{LaMnO}_{3.03}$. También es indicada la temperatura de Néel, $T_N \sim 124$ K.

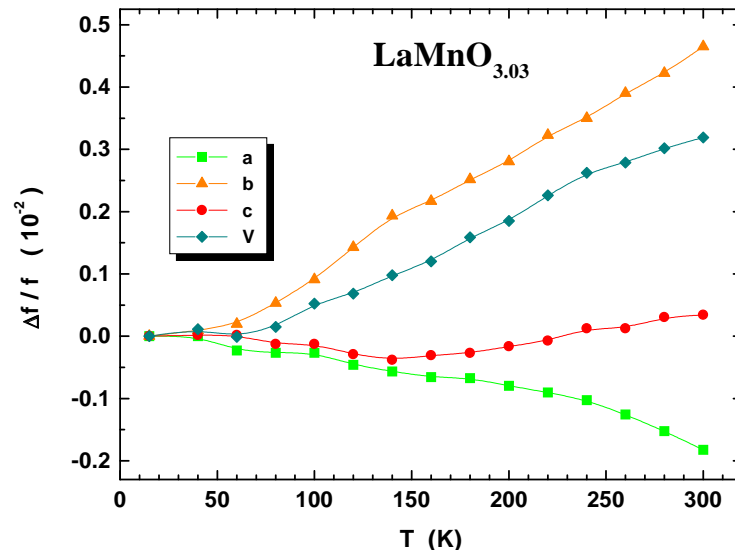


Figura 5.12: Expansión térmica relativa del $\text{LaMnO}_{3.03}$.

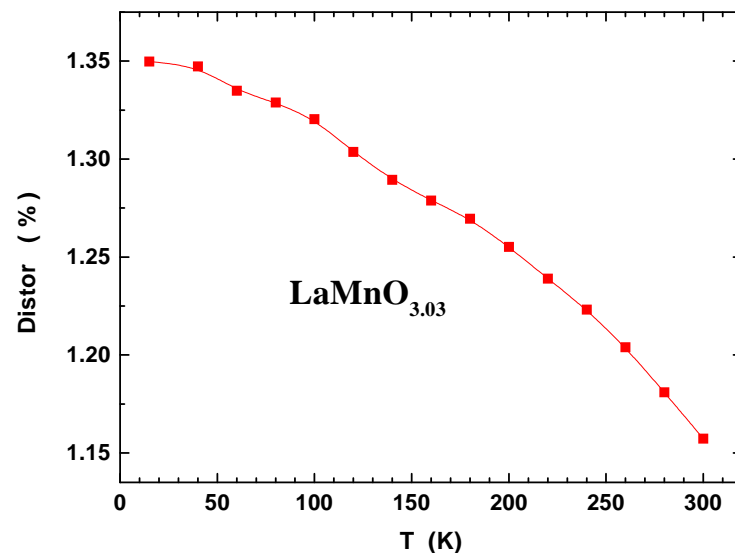


Figura 5.13: Distorsión ortorrómbica del $\text{LaMnO}_{3.03}$.

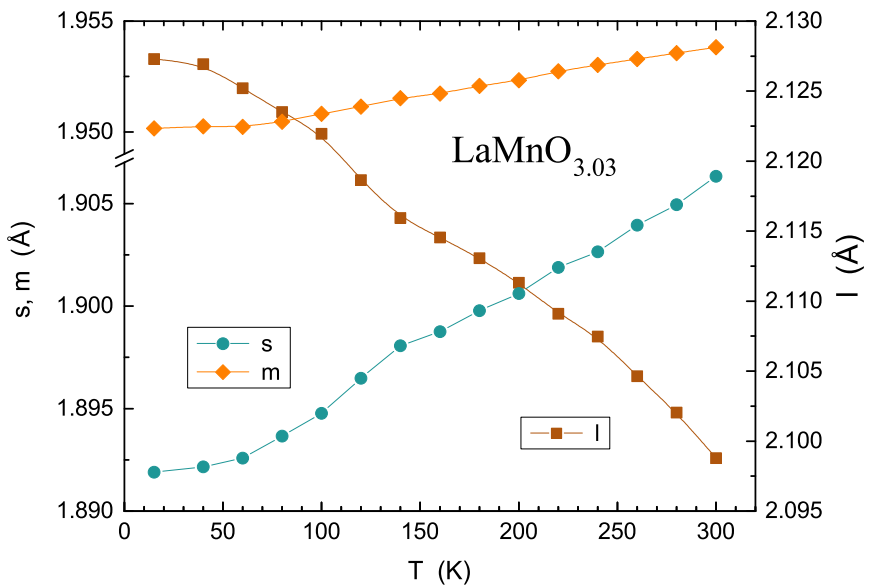


Figura 5.14: Enlaces l , m y s del $\text{LaMnO}_{3.03}$.

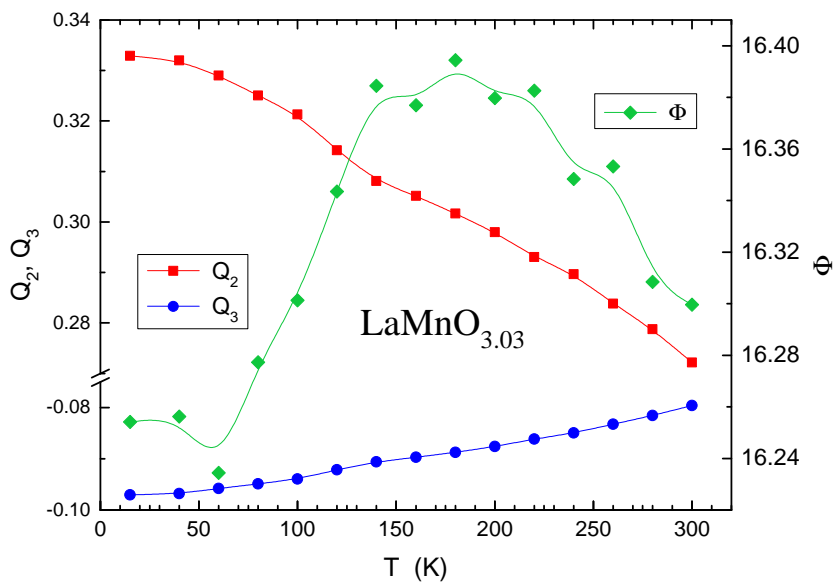


Figura 5.15: Modos de distorsión Q_2 , Q_3 y Φ de JT para el $\text{LaMnO}_{3.03}$.

5.3 $\text{LaMnO}_{3.05}$

El gráfico del refinamiento de Rietveld para este compuesto es mostrado en la Fig. 5.16. El parámetro de red a tiene una expansión térmica negativa muy grande entre 300 y 140 K que después cambia para positiva entre 140 y 15 K, sin embargo, su variación en este intervalo de temperaturas es muy pequeña. Para el parámetro b la expansión térmica es positiva en todo el intervalo de temperaturas medidas y tiene un comportamiento cuadrático; en este caso este parámetro no presenta discontinuidades en el comportamiento. El parámetro c presenta una expansión térmica positiva en el intervalo 300–120 K y negativa entre 120 y 60 K para después estabilizarse hasta 15 K, además, este parámetro tiene una drástica caída entre 240 y 200 K; el mínimo de este parámetro ($T \sim 120$ K) es muy próximo a la temperatura de Curie

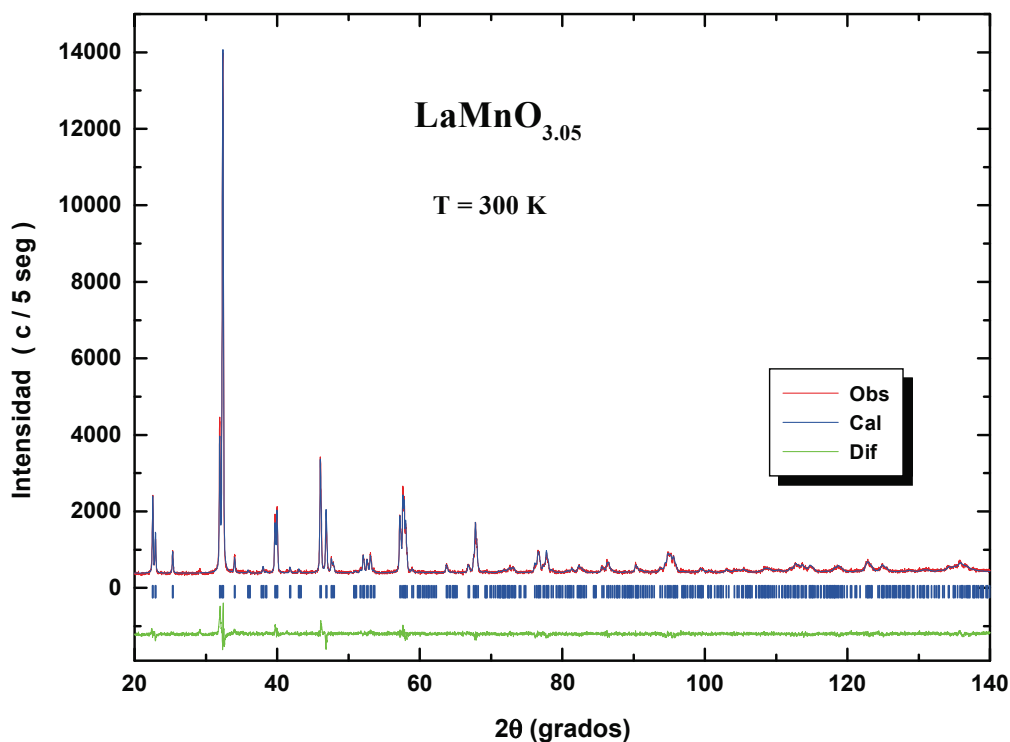


Figura 5.16: Gráfico del refinamiento de Rietveld para el $\text{LaMnO}_{3.05}$. Las pequeñas barras verticales indican la posición de las reflexiones de Bragg.

Tabla 5.5: Variación térmica de la estructura cristalina del $\text{LaMnO}_{3.05}$. Fase ortorrómbica $Pnma$.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.5953(1)	7.7454(1)	5.5385(1)	240.026(5)
280	5.5982(1)	7.7397(1)	5.5379(1)	239.949(6)
260	5.6007(1)	7.7352(1)	5.5377(1)	239.908(6)
240	5.6025(1)	7.7306(1)	5.5380(1)	239.855(5)
220	5.6042(1)	7.7274(1)	5.5365(1)	239.763(6)
200	5.6055(1)	7.7245(1)	5.5355(1)	239.685(6)
180	5.6059(1)	7.7221(1)	5.5356(1)	239.633(6)
160	5.6063(1)	7.7195(1)	5.5354(1)	239.560(6)
140	5.6067(1)	7.7177(1)	5.5349(1)	239.499(5)
120	5.6067(1)	7.7166(1)	5.5348(1)	239.461(5)
100	5.6064(1)	7.7152(1)	5.5349(1)	239.410(5)
80	5.6059(1)	7.7144(1)	5.5354(1)	239.385(5)
60	5.6057(1)	7.7129(1)	5.5358(1)	239.346(6)
40	5.6053(1)	7.7128(1)	5.5358(1)	239.328(6)
15	5.6055(1)	7.7121(1)	5.5357(1)	239.310(6)

($T_C \sim 115$ K). El volumen presenta una discontinuidad en el comportamiento en $T \sim 240$ K; encima de esta temperatura él varía linealmente y abajo de ella de forma cuadrática. La discontinuidad en el volumen es debida a la caída en el parámetro c .

En el intervalo de temperaturas de 300–240 K la contracción del volumen es determinada por los drásticos cambios en los parámetros de red a ($\Delta a/a \sim -0.13\%$) y b ($\Delta b/b \sim 0.19\%$) (ver Fig. 5.18), con todo, la mayor variación del parámetro b hace que la expansión térmica del volumen sea positiva. Entre 200 y 200 K la influencia del parámetro c es importante y, en el intervalo 200–15 K la expansión térmica del volumen es determinada por el parámetro b .

La distorsión ortorrómbica (Fig. 5.19) sigue disminuyendo con el incremento de la temperatura y su variación es $\Delta D \sim -0.22$.

Las longitudes de los enlaces tienen un comportamiento térmico semejante al del caso anterior (Fig. 5.20). La variación de la longitud del enlace s es de ~ 0.014 Å. El enlace m tiene una variación de ~ 0.003 Å y, el l sigue siendo el de mayor variación (~ -0.025 Å). Por lo tanto, las longitudes de enlace

Tabla 5.6: Parámetros estructurales y residuales del refinamiento para el $LaMnO_{3.05}$ en el grupo espacial ortorrómbico $Pnma$ (No. 62).

		T (K)	300	15
		a (Å)	5.5951(1)	5.6056(1)
		b (Å)	7.7450(2)	7.7113(2)
		c (Å)	5.5388(1)	5.5357(1)
		V (Å ³)	240.015(9)	239.290(9)
La	$(x, 1/4, z)$	x	0.0311(2)	0.0346(2)
		z	0.4914(4)	0.5061(4)
Mn	(0,0,0)			
O(1)	$(x, 1/4, z)$	x	0.4959(17)	0.4949(15)
		z	0.5538(27)	0.4362(22)
O(2)	(x, y, z)	x	0.3137(13)	0.3076(13)
		y	0.0289(11)	0.0330(10)
		z	0.2269(22)	0.2254(20)
		R_{Bragg} (%)	6.67	5.38
		R_p (%)	4.56	4.49
		R_{wp} (%)	5.95	5.80
		χ^2	1.37	1.34

siguen teniendo un comportamiento anisotrópico con la temperatura.

Los modos de vibración Q_2 y Q_3 se comportan de una manera similar al caso anterior (Fig. 5.21); siendo sus incrementos $\Delta Q_2 \sim -0.055$ y $\Delta Q_3 \sim 0.015$. El ángulo Φ también tiene un comportamiento similar al del caso anterior, aunque con pequeñas variaciones que se pueden observar en la Fig. 5.21.

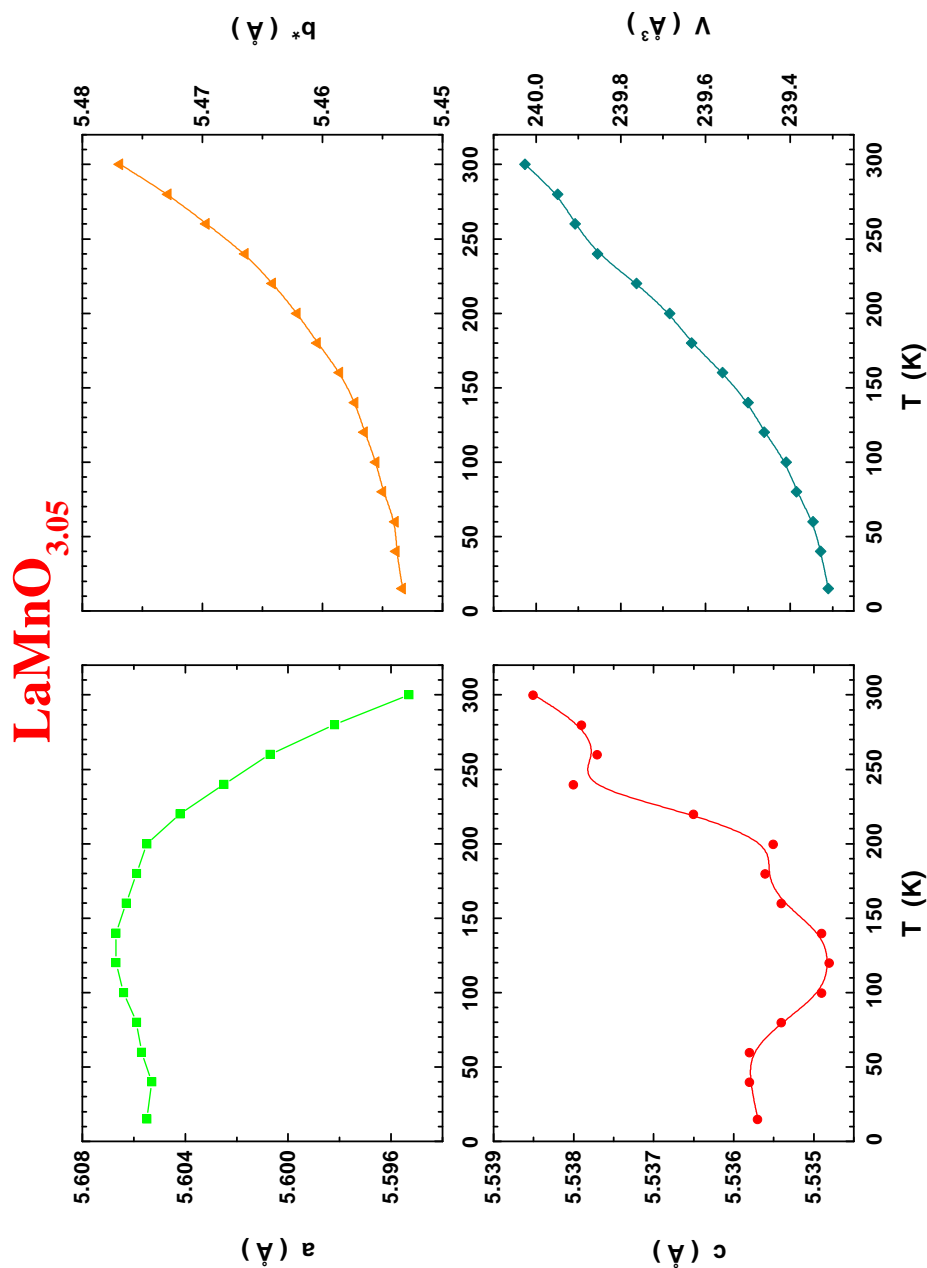


Figura 5.17: Parámetros de red y volumen de la celda unitaria del $\text{LaMnO}_{3.05}$.

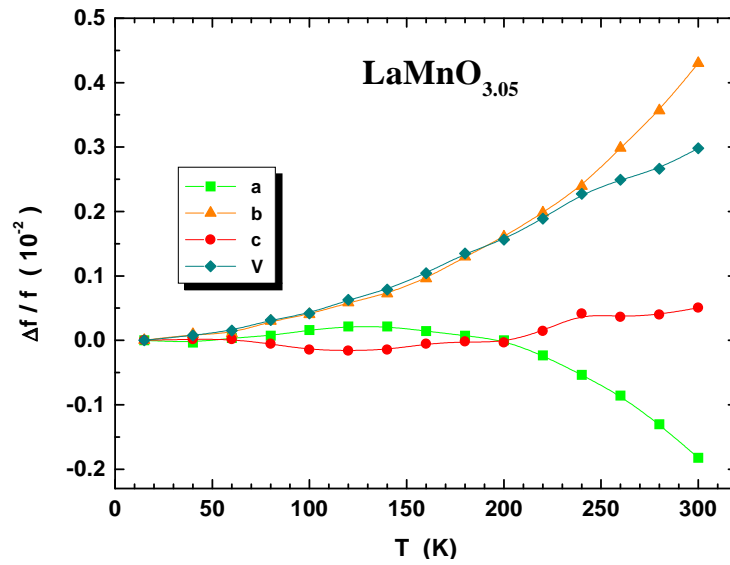


Figura 5.18: Expansión térmica relativa del $\text{LaMnO}_{3.05}$.

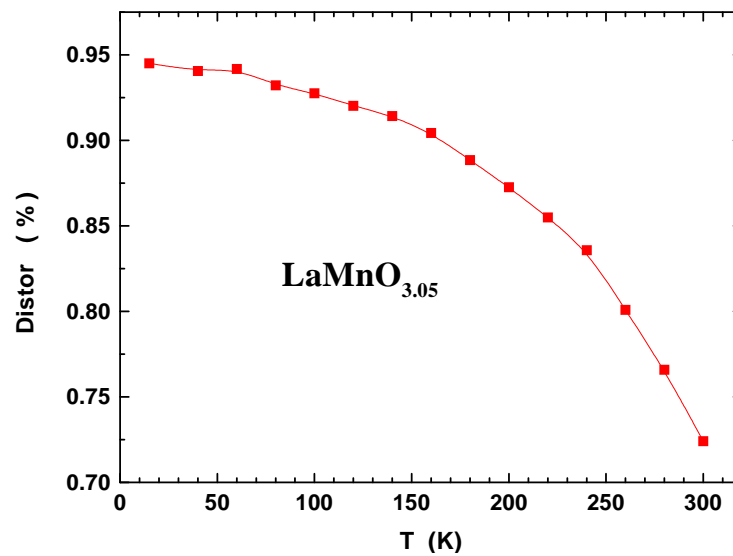


Figura 5.19: Distorsión ortorrómbica del $\text{LaMnO}_{3.05}$.

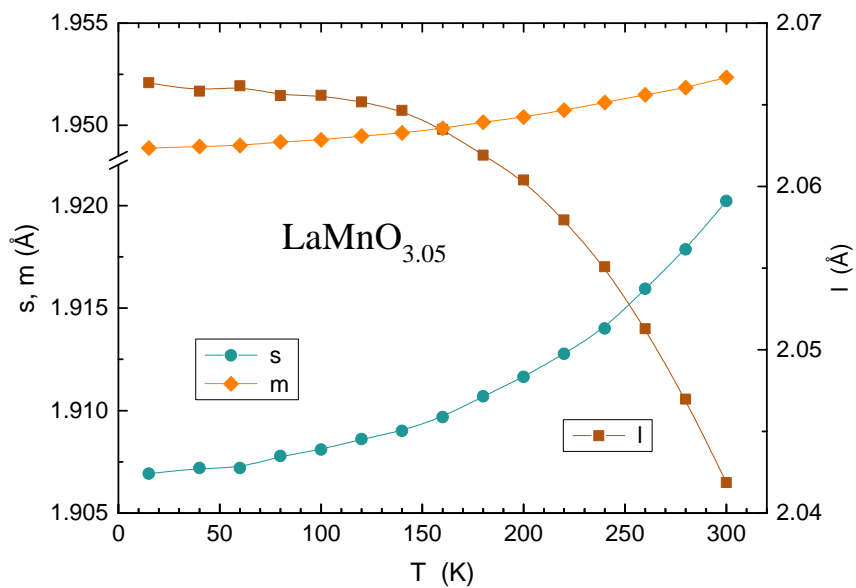


Figura 5.20: Enlaces l , m y s del $\text{LaMnO}_{3.05}$.

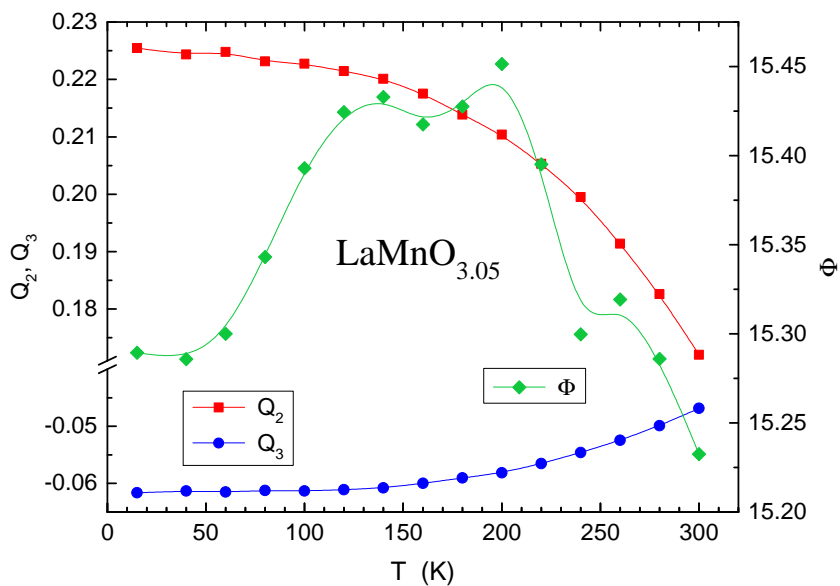


Figura 5.21: Modos de distorsión Q_2 y Q_3 de JT para el $\text{LaMnO}_{3.05}$.

5.4 $\text{LaMnO}_{3.07}$

En la Fig. 5.22 se muestra el gráfico del refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{LaMnO}_{3.07}$ en $T = 15$ K. En el $\text{LaMnO}_{3.07}$ los parámetros de red presentan un comportamiento complejo (ver Fig. 5.23). El parámetro de red a tiene una expansión térmica negativa entre 300 y 220 K, luego se mantiene casi constante entre 220 y 140 K, para después tener una expansión térmica positiva entre 140 y 15 K. El parámetro b tiene una expansión térmica positiva entre 300 y 160 K y negativa entre 160 y 15 K. Para $T \sim 160$ K, temperatura en que la expansión térmica cambia de positiva para negativa, este parámetro presenta un mínimo que coincide con la temperatura de Curie ($T_C = 162$ K). El parámetro c se incrementa con la temperatura.

El volumen, como es normal, disminuye cuando bajamos la temperatura;

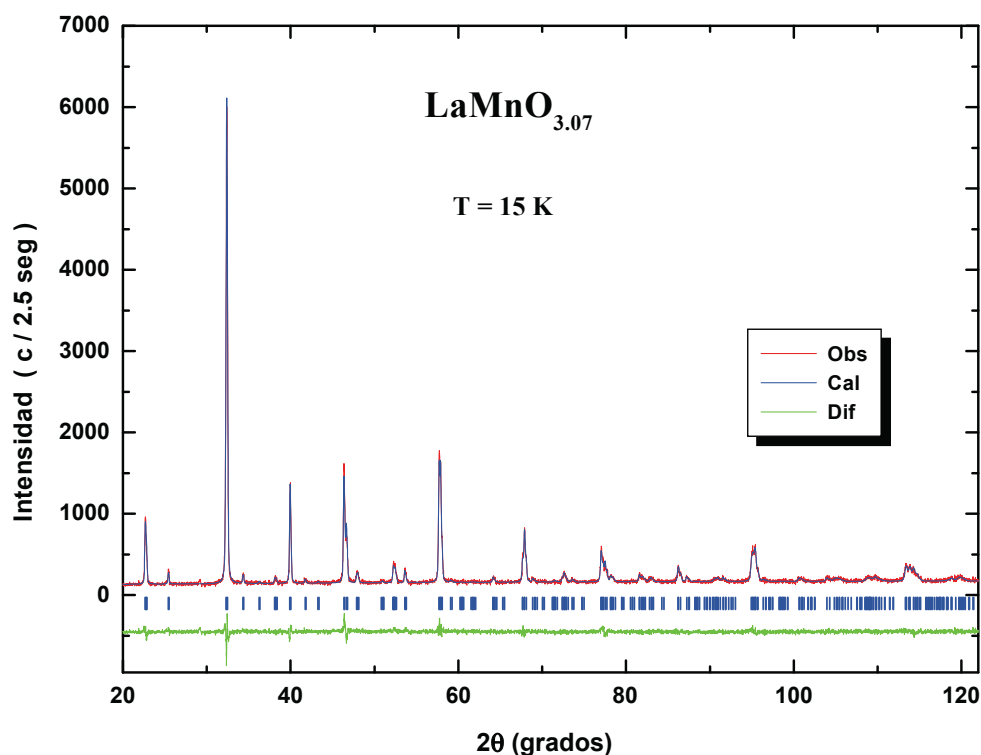


Figura 5.22: Gráfico del refinamiento de Rietveld para el $\text{LaMnO}_{3.07}$. Las pequeñas barras verticales indican la posición de las reflexiones de Bragg.

Tabla 5.7: Variación térmica de la estructura cristalina del $\text{LaMnO}_{3.07}$. Fase ortorrómbica $Pnma$.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.5331(5)	7.7877(4)	5.5385(5)	238.654(34)
280	5.5380(9)	7.7818(4)	5.5365(8)	238.595(55)
260	5.5419(6)	7.7744(4)	5.5354(6)	238.497(38)
240	5.5457(5)	7.7677(5)	5.5344(4)	238.407(31)
220	5.5497(4)	7.7620(5)	5.5335(4)	238.366(29)
200	5.5502(4)	7.7588(5)	5.5334(4)	238.285(30)
180	5.5500(5)	7.7544(5)	5.5337(5)	238.153(33)
160	5.5510(5)	7.7526(5)	5.5326(4)	238.094(32)
140	5.5499(5)	7.7549(5)	5.5323(4)	238.105(31)
120	5.5446(5)	7.7588(5)	5.5314(4)	237.960(32)
100	5.5401(5)	7.7646(5)	5.5300(5)	237.882(33)
80	5.5373(5)	7.7686(4)	5.5293(5)	237.853(31)
60	5.5351(6)	7.7712(4)	5.5296(5)	237.851(36)
40	5.5331(7)	7.7721(4)	5.5299(6)	237.804(42)
15	5.5334(6)	7.7735(4)	5.5289(6)	237.821(39)

sin embargo, se observa una estabilidad alrededor de la temperatura de Curie $T_c = 160$ K; esta estabilidad es lograda por el hecho de que los parámetros a y b alcanzan su máximo y mínimo, respectivamente, en esta temperatura, compensando sus efectos de forma tal que el volumen de la celda unitaria no presenta variaciones drásticas. En la Fig. 5.23 se puede observar que estos parámetros sufren drásticos cambios con la temperatura, lo que puede ser asociado con un ordenamiento de carga incipiente. El parámetro c aumenta con la temperatura.

La expansión térmica se muestra en la Fig. 5.24. Se observa que los parámetros a y b son lo que más influyen en la variación térmica del volumen. El parámetro c influye más en este caso ya que su variación es ahora $\Delta c \sim 0.18\%$.

La distorsión ortorrómbica (Fig. 5.25) presenta ahora un comportamiento diferente al de los casos precedentes. A medida que bajamos la temperatura la distorsión va aumentando hasta alcanzar un máximo en $T \sim 160$ K para después disminuir.

Las longitudes de los enlaces tienen un comportamiento térmico semejante

Tabla 5.8: Parámetros estructurales y residuales del refinamiento para el $\text{LaMnO}_{3.07}$ en el grupo espacial ortorrómbico $Pnma$.

		T (K)	300	15
		a (Å)	5.5332(3)	5.5316(4)
		b (Å)	7.7880(2)	7.7741(2)
		c (Å)	5.5376(3)	5.5288(3)
		V (Å ³)	238.628(21)	237.758(22)
La	$(x, 1/4, z)$	x	0.0230(3)	0.0262(2)
		z	0.5049(8)	0.5021(11)
Mn	(0,0,0)			
O(1)	$(x, 1/4, z)$	x	0.4931(29)	0.4971(24)
		z	0.4334(41)	0.4259(34)
O(2)	(x, y, z)	x	0.2105(42)	0.2144(31)
		y	-0.0371(15)	-0.0376(12)
		z	0.2823(44)	0.2744(35)
		R_{Bragg} (%)	5.63	6.58
		R_p (%)	6.33	6.25
		R_{wp} (%)	8.07	7.94
		χ^2	1.14	1.15

al del caso anterior (Fig. 5.26). La variación de la longitud del enlace s es de ~ 0.014 Å. El enlace m tiene una variación de ~ 0.003 Å y, el l sigue siendo el de mayor variación (~ -0.025 Å). Por lo tanto, las longitudes de enlace siguen teniendo un comportamiento anisotrópico con la temperatura.

Los modos de vibración Q_2 y Q_3 se comportan de una manera similar al caso anterior (Fig. 5.27); siendo sus incrementos $\Delta Q_2 \sim -0.055$ y $\Delta Q_3 \sim 0.015$. El ángulo Φ también tiene un comportamiento similar al del caso anterior, aunque con pequeñas variaciones que se pueden observar en la Fig. 5.27.

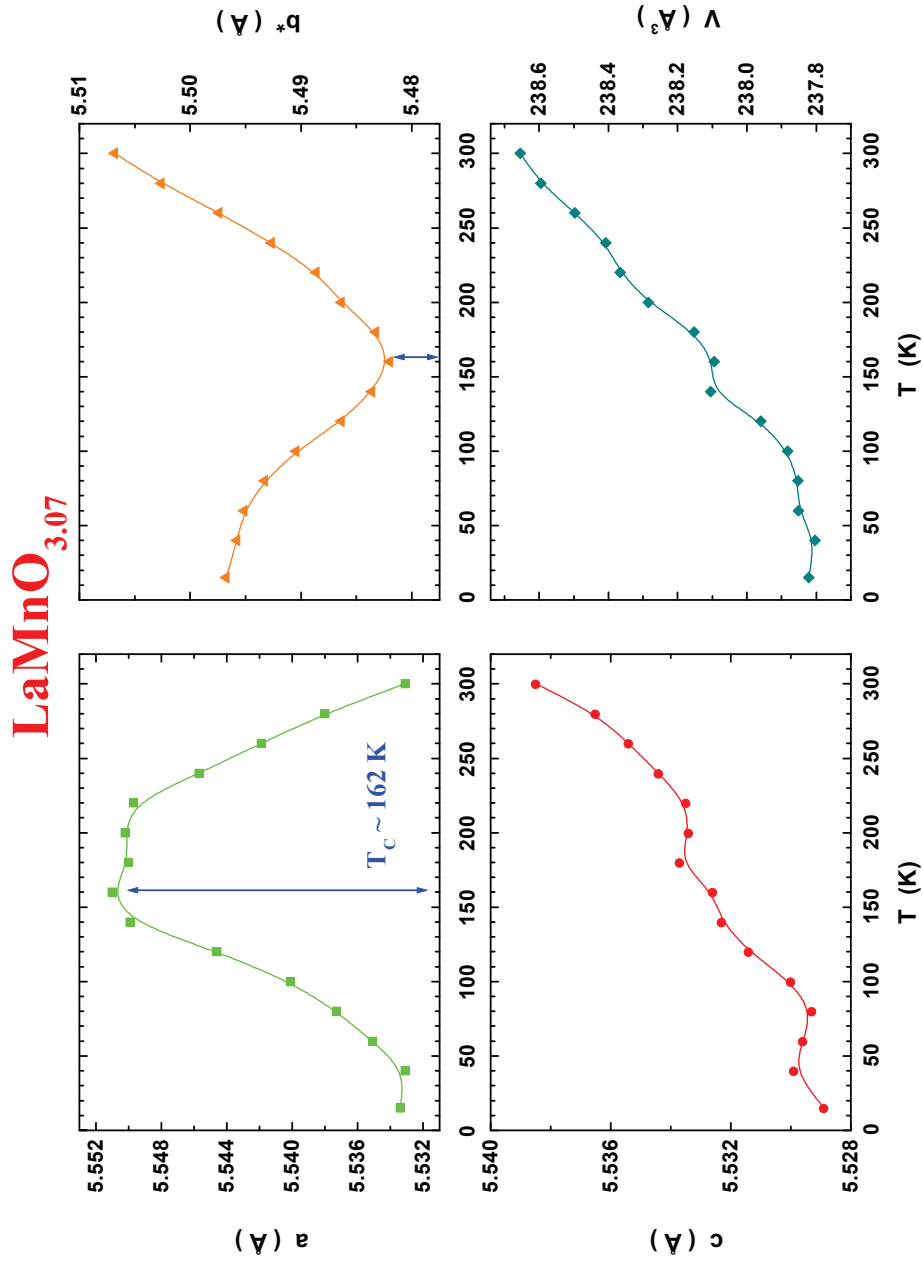


Figura 5.23: Parámetros de red y volumen de la celda unitaria del $\text{LaMnO}_{3.07}$. También es indicada la temperatura de Curie, $T_C \sim 162$ K.

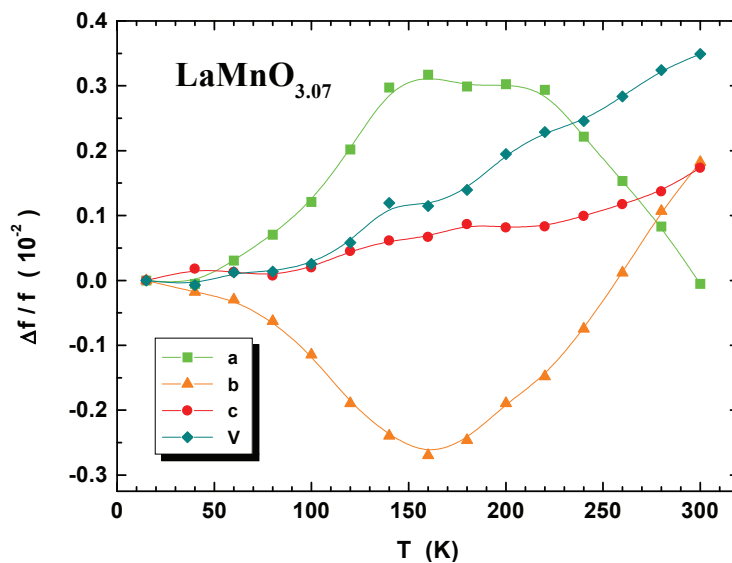


Figura 5.24: Expansión térmica relativa del $\text{LaMnO}_{3.07}$.

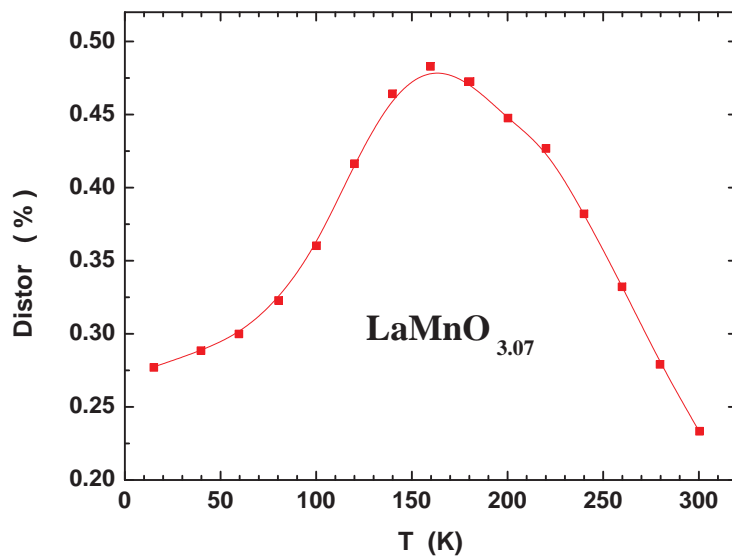


Figura 5.25: Distorsión ortorrómbica del $\text{LaMnO}_{3.07}$.

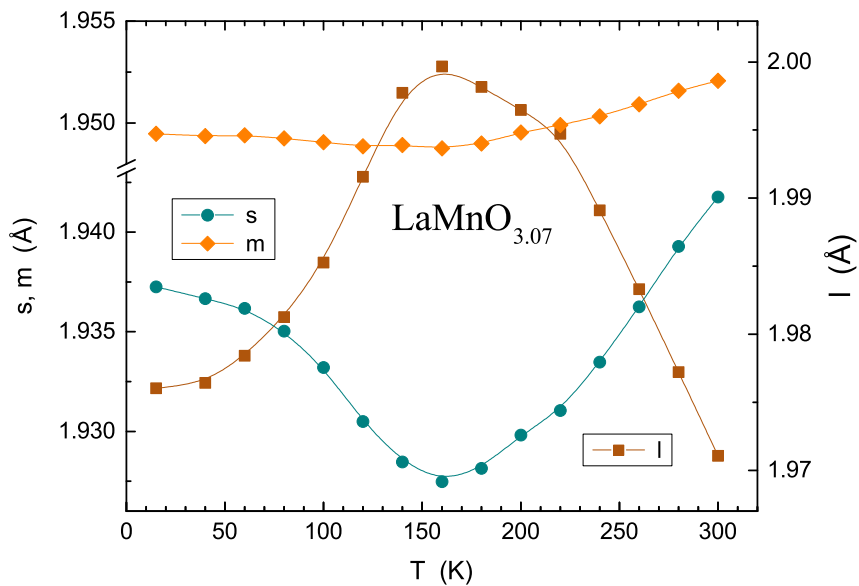


Figura 5.26: Enlaces l , m y s del $\text{LaMnO}_{3.07}$.

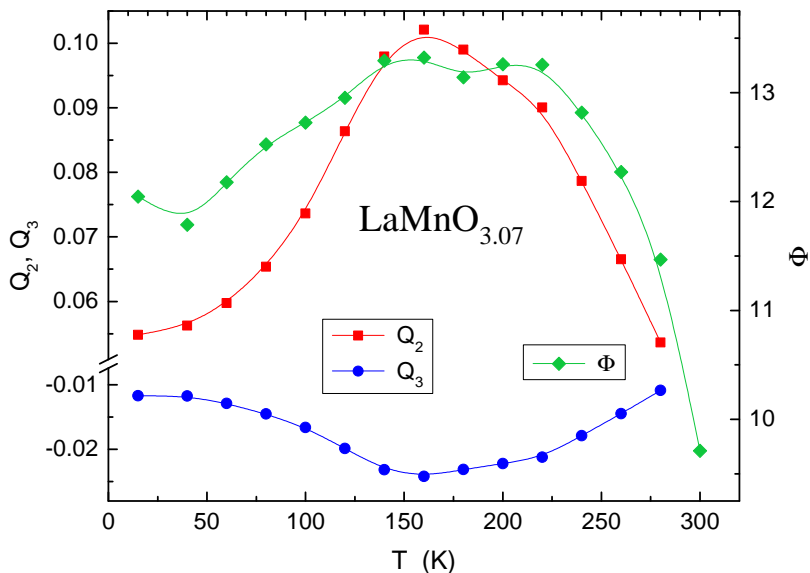


Figura 5.27: Modos de distorsión Q_2 , Q_3 y Φ de JT para el $\text{LaMnO}_{3.07}$.

5.5 $\text{LaMnO}_{3.09}$

El gráfico del refinamiento de Rietveld para este compuesto es mostrado en la Fig. 5.28. Se puede notar que no hay separación de las reflexiones principales lo que es un indicio de la poca distorsión en la red, con todo, la simetría ortorrómbica es determinada por la existencia de las reflexiones pequeñas.

En la tabla 5.9 presentamos los parámetros estructurales en función de la temperatura para la fase ortorrómbica $Pnma$. En la tabla 5.10 presentamos además las coordenadas atómicas y los residuales de los refinamientos en $T = 15$ y 300 K.

Según se observa en la Fig. 5.29 los parámetros de red b y c tienen una expansión térmica positiva en todo el intervalo de temperaturas medidas. Sin embargo, sus magnitudes son diferentes. En el caso del parámetro c tiene una

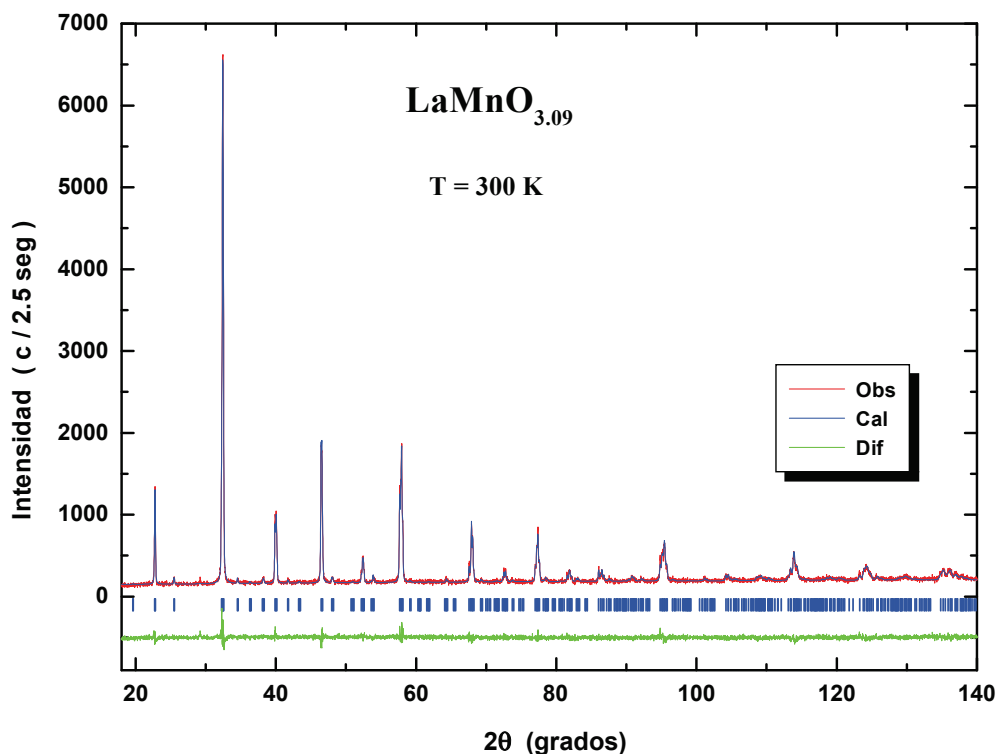


Figura 5.28: Gráfico del refinamiento de Rietveld del $\text{LaMnO}_{3.09}$. Las pequeñas barras verticales indican la posición de las reflexiones de Bragg.

Tabla 5.9: Variación térmica de la estructura cristalina del $\text{LaMnO}_{3.09}$. Fase ortorrómbica $Pnma$.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.5034(2)	7.7912(3)	5.5394(2)	237.519(16)
280	5.5039(2)	7.7897(3)	5.5380(2)	237.435(17)
260	5.5036(2)	7.7880(3)	5.5368(2)	237.318(18)
240	5.5039(3)	7.7870(3)	5.5360(2)	237.265(18)
220	5.5048(2)	7.7843(3)	5.5346(2)	237.161(17)
200	5.5047(3)	7.7832(3)	5.5335(2)	237.076(18)
180	5.5049(3)	7.7818(3)	5.5328(2)	237.018(18)
160	5.5049(3)	7.7813(2)	5.5321(2)	236.965(18)
140	5.5040(3)	7.7804(4)	5.5311(2)	236.860(19)
120	5.5032(2)	7.7802(3)	5.5306(2)	236.796(17)
100	5.5027(3)	7.7805(3)	5.5303(2)	236.771(18)
80	5.5021(2)	7.7805(3)	5.5299(2)	236.730(17)
60	5.5021(2)	7.7800(3)	5.5297(2)	236.705(17)
40	5.5016(3)	7.7802(3)	5.5293(2)	236.673(18)
15	5.5013(3)	7.7795(3)	5.5290(2)	236.624(18)

variación casi constante en todo el intervalo, para el parámetro b tiene una caída muy rápida entre 300 y 140 K para después estabilizarse entre 140 y 15 K. El parámetro a tiene una expansión térmica negativa entre 300 y 220 K, luego se estabiliza entre 220 y 160 K para después tener una expansión térmica positiva hasta 15 K.

Para el $\text{LaMnO}_{3.09}$ la expansión térmica del volumen entre 300 y 150 K (Fig. 5.30) es determinada por los parámetros b y c ; en el intervalo 15 – 150 K, son los parámetros a y c los que determinan la expansión térmica del volumen.

Sorprendentemente la distorsión ortorrómbica (Fig. 5.31) cambia su comportamiento para este compuesto; ahora ella disminuye con la temperatura, sin embargo, su magnitud continua disminuyendo. El incremento es ahora $\Delta D \sim 0.04$.

El comportamiento térmico de las longitudes de enlace para este compuesto es mostrado en la Fig. 5.32. La variación de las longitudes para este compuesto son $\Delta s \sim 0.003$ Å, $\Delta m \sim 0.002$ Å y $\Delta l \sim 0.004$ Å. Se observa que las variaciones son del mismo orden y menores que para los casos anteriores.

Tabla 5.10: Parámetros estructurales y residuales del refinamiento para el $LaMnO_{3.09}$ en el grupo espacial ortorrómbico $Pnma$ (No. 62).

		T (K)	300	15
		a (Å)	5.5036(1)	5.5014(2)
		b (Å)	7.7910(2)	7.7791(2)
		c (Å)	5.5393(1)	5.5291(1)
		V (Å ³)	237.518(8)	236.622(11)
La	$(x, 1/4, z)$	x	0.0192(2)	0.0208(3)
		z	0.4971(7)	0.4962(6)
Mn	$(0,0,0)$			
O(1)	$(x, 1/4, z)$	x	0.4949(25)	0.4779(36)
		z	0.5526(28)	0.5652(37)
O(2)	(x, y, z)	x	0.2754(31)	0.2993(31)
		y	0.0356(16)	0.0187(28)
		z	0.2077(22)	0.2063(29)
		R_{Bragg} (%)	7.51	17.92
		R_p (%)	5.89	7.31
		R_{wp} (%)	7.49	9.58
		χ^2	1.14	1.43

Los modos de vibración Q_2 y Q_3 también disminuyen apreciablemente sus valores (Fig. 5.33) y sus incrementos son ahora $\Delta Q_2 \sim 0.011$ y $\Delta Q_3 \sim 0.004$. El ángulo Φ también tiene un comportamiento similar al del caso anterior, aunque con pequeñas variaciones que se pueden observar en la Fig. 5.33. Sin embargo, sus valores son negativos y están dispersos en un amplio rango, desde -90° hasta -20° . Esto se origina porque como Q_2 y Q_3 tienen valores muy pequeños (cerca de cero), la razón Q_2/Q_3 tiene

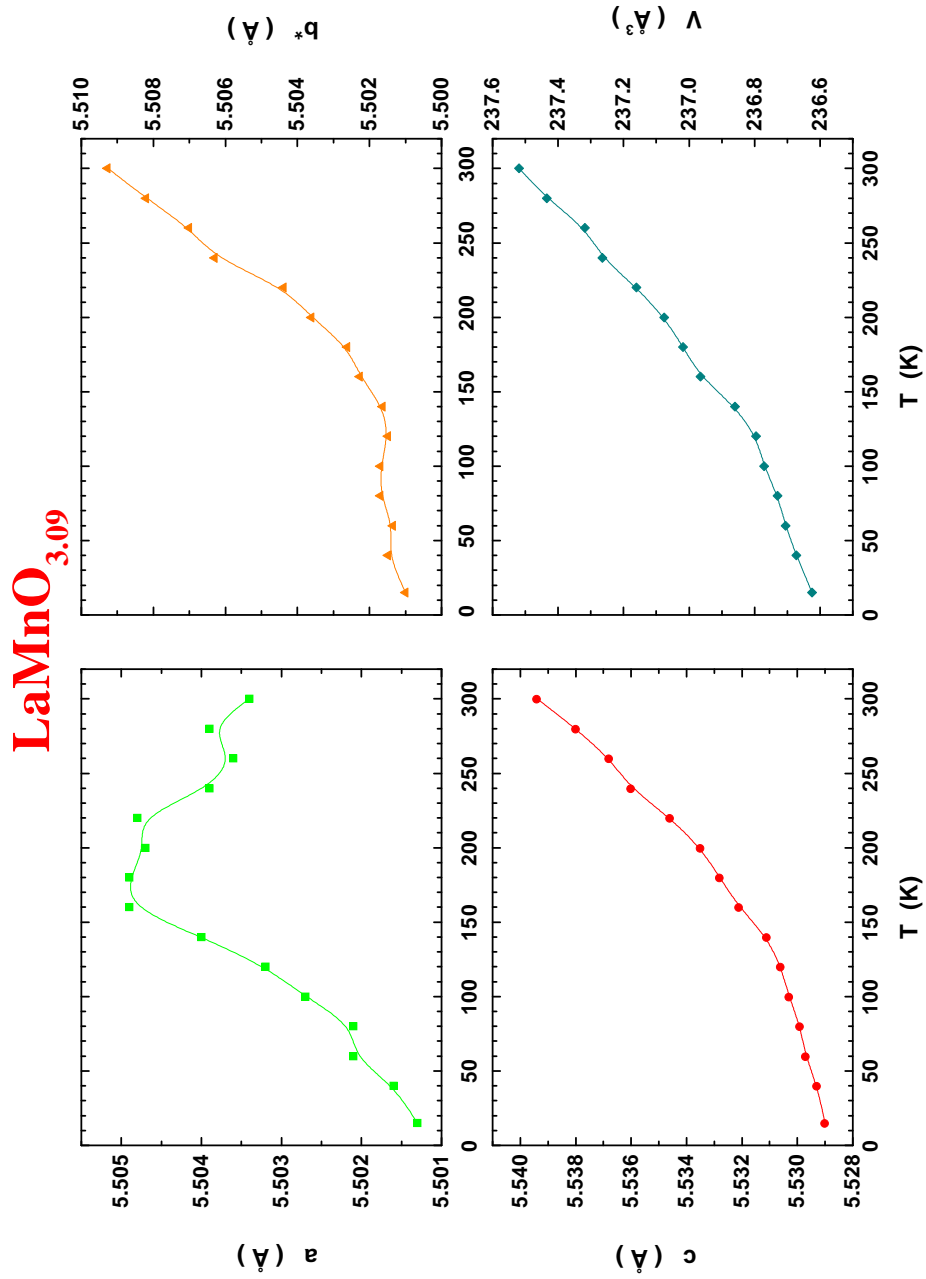


Figura 5.29: Parámetros de red y volumen de la celda unitaria del $\text{LaMnO}_{3.09}$.

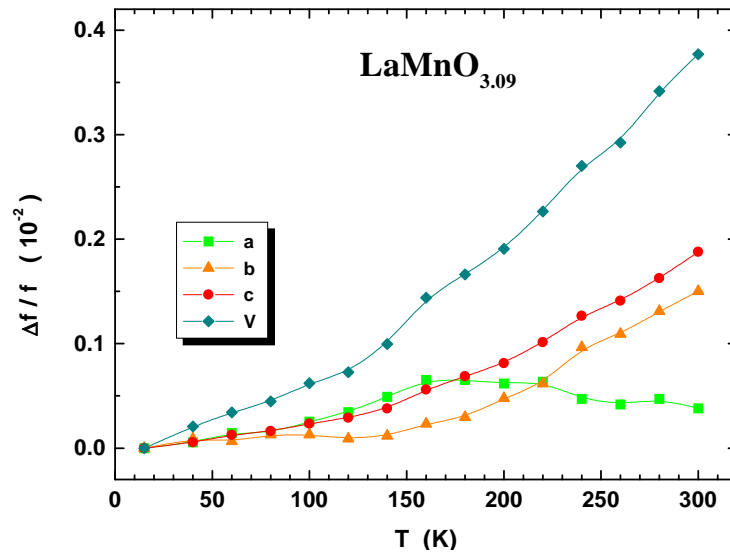


Figura 5.30: Expansión térmica relativa del $\text{LaMnO}_{3.09}$.

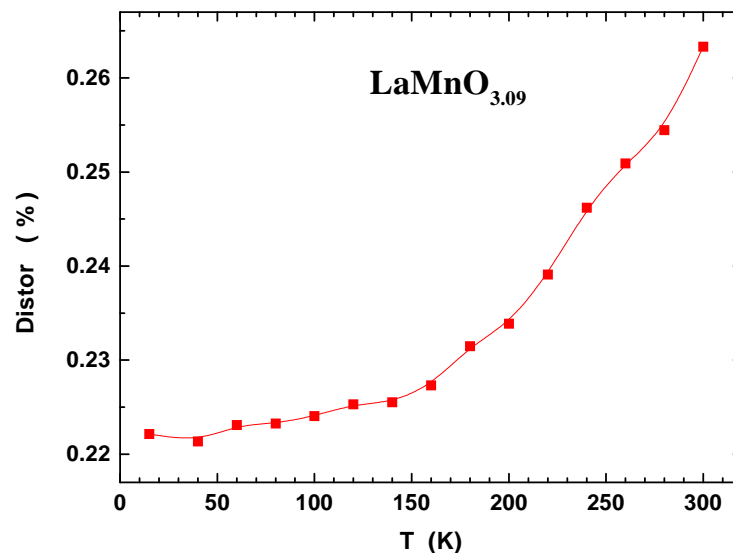


Figura 5.31: Distorsión ortorrómbica del $\text{LaMnO}_{3.09}$.

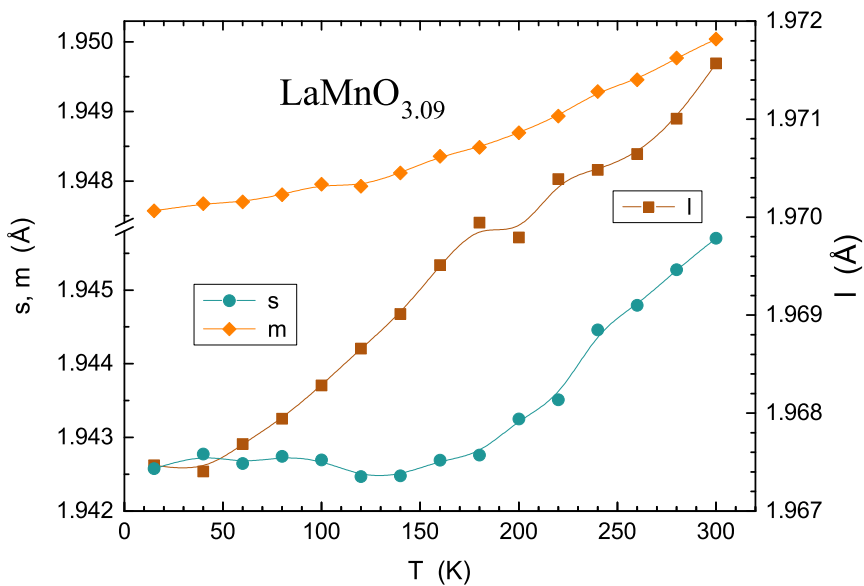


Figura 5.32: Enlaces l , m y s del $\text{LaMnO}_{3.09}$.

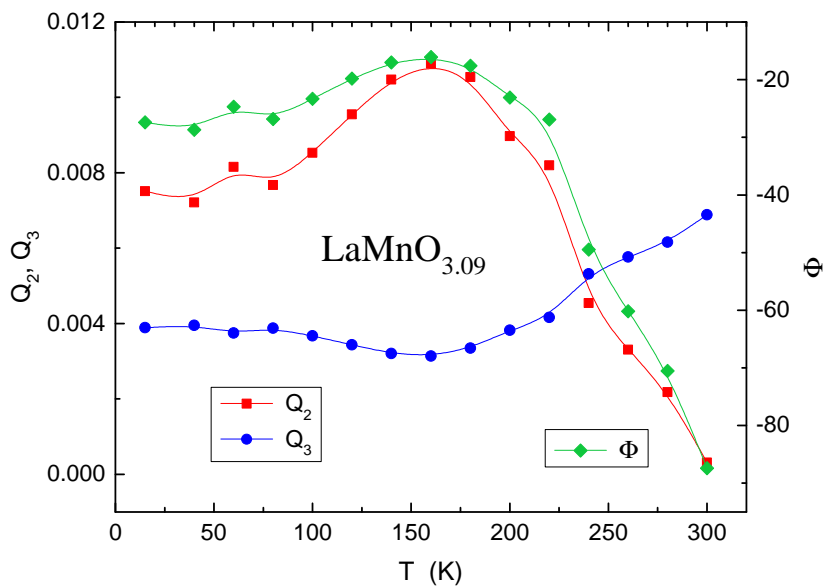


Figura 5.33: Modos de distorsión Q_2 , Q_3 y Φ de JT para el $\text{LaMnO}_{3.09}$.

5.6 $\text{LaMnO}_{3.11}$

En la Fig. 5.34 se muestra el gráfico del refinamiento de Rietveld para este compuesto en $T = 300$ K. La separación de las reflexiones principales es característica de la fase romboédrica por lo que inicialmente se intentó refinar la estructura considerando solo esta fase. Una detallada revisión del difractograma mostró una asimetría en los picos de las reflexiones (110) y (104) por lo que incluimos la fase ortorrómbica. De esta forma, el refinamiento mejoró mucho. La proporción de la fase romboédrica disminuye muy rápidamente con la temperatura y en $T = 200$ K su fracción molar fue de 4.73 %. Por eso,

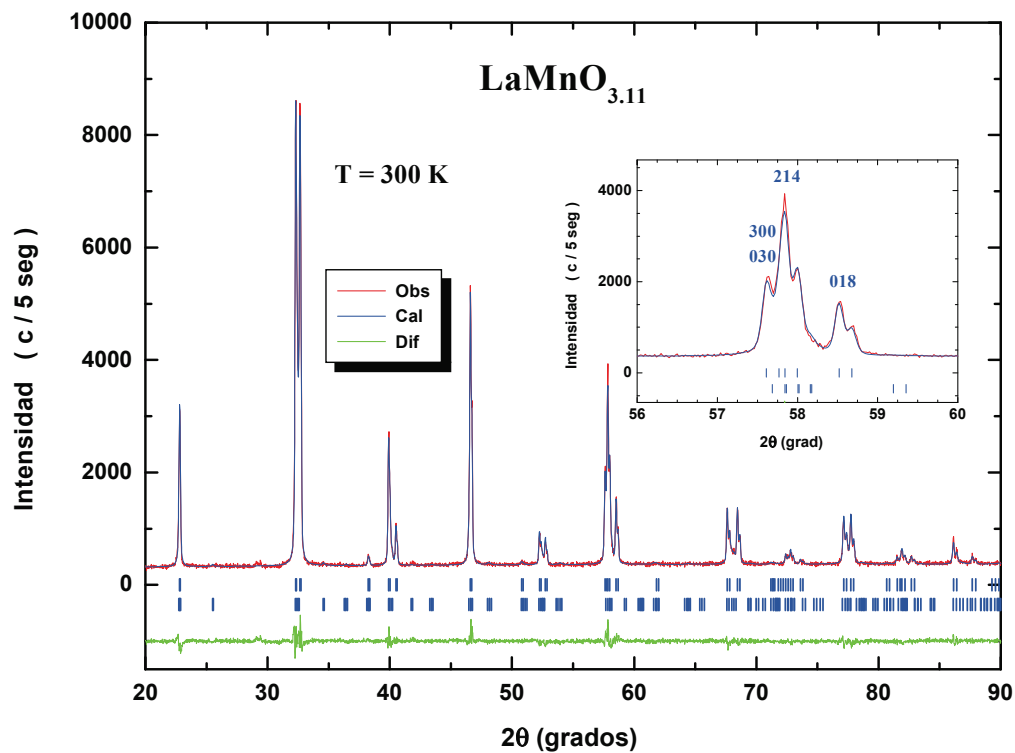


Figura 5.34: Gráfico del refinamiento de Rietveld para el $\text{LaMnO}_{3.11}$. Las pequeñas barras verticales indican la posición de las reflexiones de Bragg de las fases romboédrica (fila superior) y ortorrómbica (fila inferior). La inserción muestra parte del espectro con la indexación de las reflexiones de la fase romboédrica; nótese que la reflexión (018) solo puede ser generada por esta fase.

Tabla 5.11: Variación térmica de la estructura cristalina del $LaMnO_{3,11}$. Fases ortorrómbica $Pnma$ y romboédrica $R\bar{3}c$.

$Pnma$				
T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.4978(23)	7.7754(32)	5.5396(27)	236.019(180)
280	5.4938(10)	7.7778(14)	5.5376(11)	236.842(75)
260	5.4896(3)	7.7737(5)	5.5339(3)	236.601(25)
240	5.4889(3)	7.7732(4)	5.5341(3)	236.576(21)
220	5.4894(3)	7.7723(4)	5.5328(3)	236.657(20)
200	5.4892(3)	7.7712(4)	5.5320(2)	236.300(18)
180	5.4888(2)	7.7608(3)	5.5313(2)	236.024(18)
160	5.4880(2)	7.7700(3)	5.5309(2)	235.837(17)
140	5.4881(2)	7.7787(3)	5.5299(2)	235.716(17)
120	5.4879(2)	7.7686(3)	5.5293(2)	235.628(18)
100	5.4871(2)	7.7691(3)	5.5283(2)	235.397(17)
80	5.4865(2)	7.7683(3)	5.5282(2)	235.402(17)
60	5.4864(2)	7.7674(3)	5.5277(2)	235.307(17)
40	5.4860(2)	7.7672(3)	5.5276(2)	235.218(16)
15	5.4857(2)	7.7678(3)	5.5276(2)	235.183(17)
$R\bar{3}c$				
T (K)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Fracción Molar
300	5.5342(5)	13.3412(32)	353.861(45)	67.88(19)
280	5.5366(4)	13.3389(14)	354.008(43)	57.41(10)
260	5.5376(12)	13.3403(5)	354.065(119)	24.51(12)
240	5.5194(17)	13.4292(4)	354.541(182)	36.22(23)
220	5.5295(29)	13.4597(4)	354.466(309)	9.82(19)
200	5.5318(24)	13.4788(4)	357.079(255)	4.73(11)

a partir de $T = 180$ K solo consideramos la fase ortorrómbica.

En la tabla 5.11 presentamos los parámetros estructurales en función de la temperatura para las fases ortorrómbica $Pnma$ y romboédrica $R\bar{3}c$ de este compuesto. En la tabla 5.12 presentamos además las coordenadas atómicas y los residuales de los refinamientos en $T = 15$ y 300 K.

En la Fig. 5.35 mostramos los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria para la fase ortorrómbica. La coexistencia de fases y el poco tiempo de conteo hacen que los valores obtenidos para los parámetros estructurales

Tabla 5.12: Parámetros estructurales y residuales del refinamiento para el $LaMnO_{3.11}$. Fase ortorrómbico $Pnma$.

		T (K)	300	15
		a (Å)	5.4966(2)	5.4857(1)
		b (Å)	7.7790(2)	7.7674(1)
		c (Å)	5.5382(2)	5.5274(1)
		V (Å ³)	236.804(45)	235.516(6)
La	$(x, 1/4, z)$	x	0.0203(10)	0.0192(2)
		z	0.5161(12)	0.4943(4)
Mn	(0,0,0)			
O(1)	$(x, 1/4, z)$	x	0.5081(98)	0.4937(20)
		z	0.5808(156)	0.5561(22)
O(2)	(x, y, z)	x	0.3141(61)	0.2653(27)
		y	0.0039(74)	0.0319(13)
		z	0.2275(99)	0.2860(18)
		R_{Bragg} (%)	5.71	4.58
		R_p (%)	4.42	4.38
		R_{wp} (%)	5.70	5.61
		χ^2	1.27	1.23

entre 300 y 260 K sean imprecisos, sin embargo, los parámetros se comportan según lo esperado; es decir, ellos disminuyen con la temperatura.

La expansión térmica del volumen (Fig. 5.36) tiene un comportamiento isotrópico; esto es lo esperado porque en este compuesto la cantidad de Mn^{4+} , que no presenta el efecto Jahn-Teller, es alta y por lo tanto la distorsión es pequeña.

La distorsión ortorrómbica (Fig. 5.37) también se comporta según lo esperado, o sea, ella disminuye con la temperatura y tiene un valor muy bajo.

$\text{LaMnO}_{3.11}$ Pnma

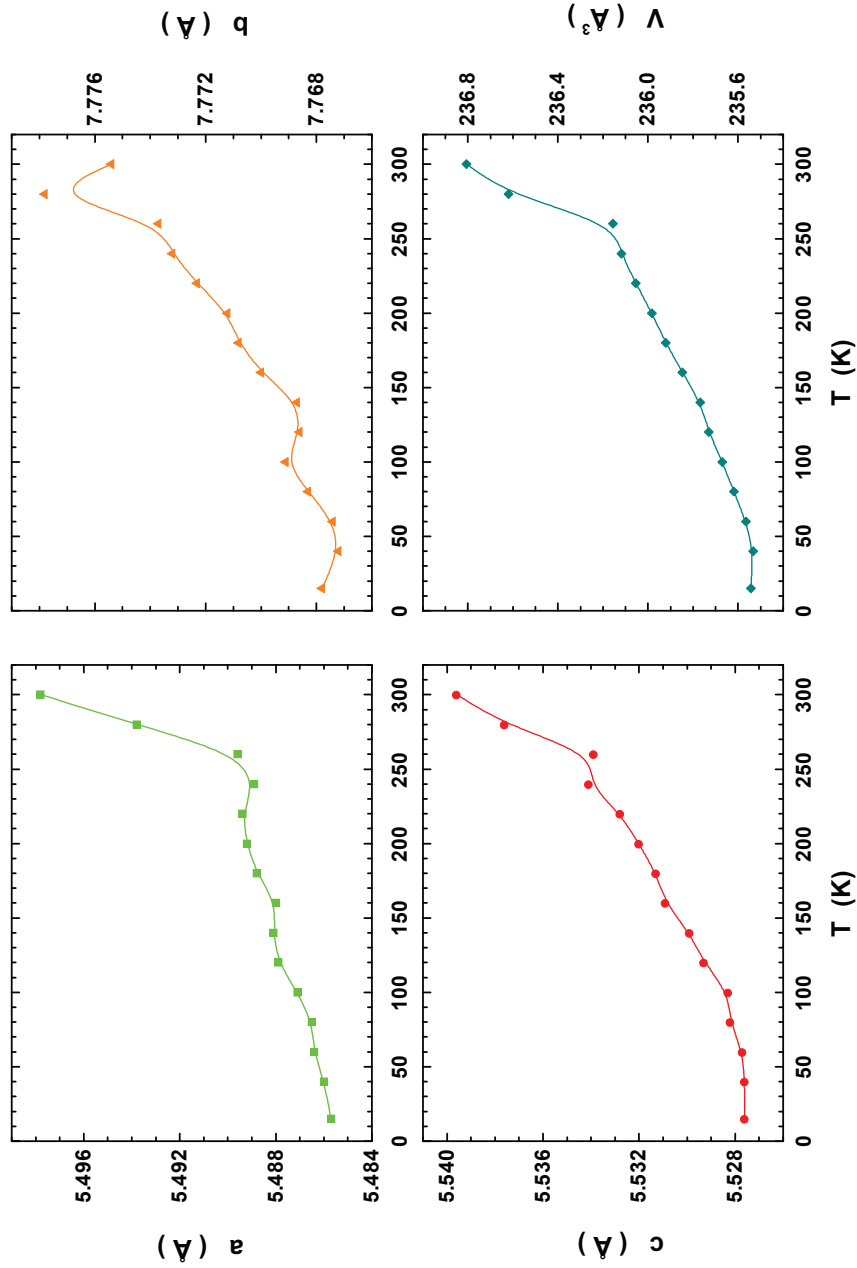


Figura 5.35: Parámetros de red y volumen de la celda unitaria del $\text{LaMnO}_{3.11}$.

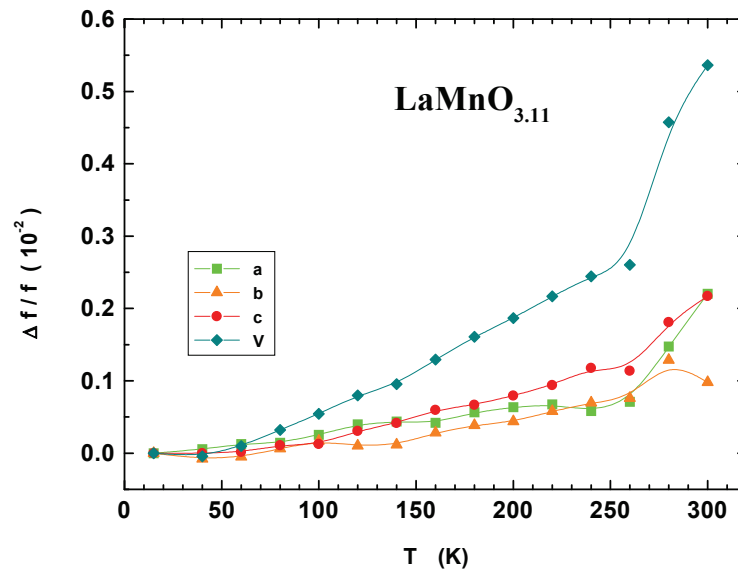


Figura 5.36: Expansión térmica relativa del $\text{LaMnO}_{3.11}$.

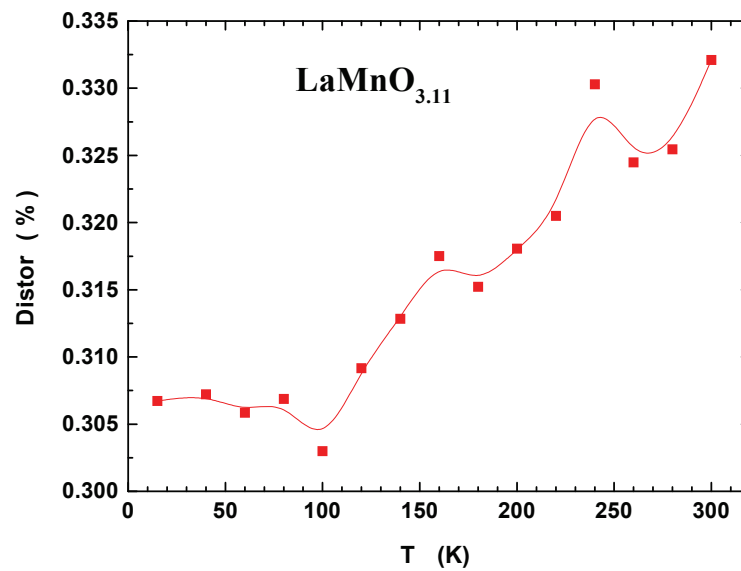


Figura 5.37: Distorsión ortorrómbica del $\text{LaMnO}_{3.11}$.

5.7 $\text{LaMnO}_{3.14}$

El gráfico del refinamiento de Rietveld para este compuesto es mostrado en la Fig. 5.38. En la inserción podemos observar la asimetría de las reflexiones en el intervalo $[32^\circ - 33^\circ]$ que deberían ser simétricas si únicamente existiera la fase romboédrica $R\bar{3}c$; esto es un claro indicio de que aún hay una proporción de fase ortorrómbica $Pnma$. En este caso la coexistencia de fases se mantiene en todo el intervalo de temperaturas medidas. El bajo tiempo de contaje y la coexistencia de fases hace que la precisión de los parámetros estructurales refinados sea menor, según se puede observar en las Figs. 5.39 y 5.40 donde

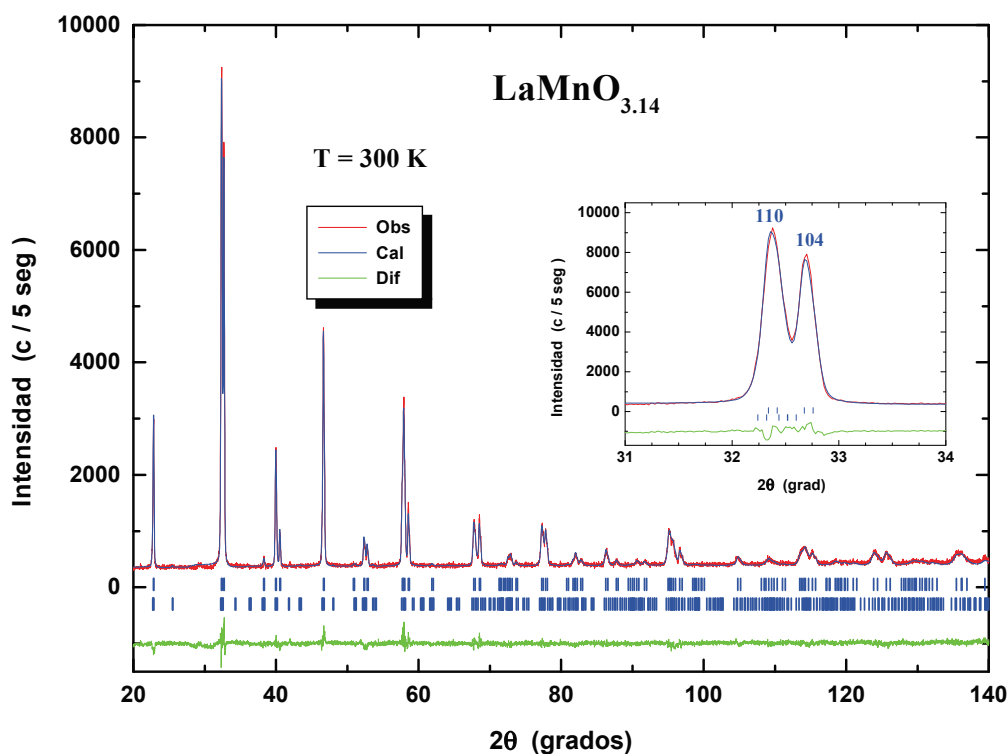


Figura 5.38: Gráfico del refinamiento de Rietveld para el $\text{LaMnO}_{3.14}$. Las pequeñas barras verticales indican la posición de las reflexiones de Bragg de las fases romboédrica $R\bar{3}c$ (fila superior) y ortorrómbica $Pnma$ (fila inferior). La inserción muestra la asimetría de las reflexiones en el intervalo $[32^\circ - 33^\circ]$, indicando la presencia de la fase ortorrómbica.

Tabla 5.13: Parámetros estructurales y residuales del refinamiento para el $\text{LaMnO}_{3.14}$. Fase ortorrómbico $Pnma$.

		T (K)	300	15
		a (Å)	5.4973(6)	5.4817(2)
		b (Å)	7.7828(8)	7.7654(4)
		c (Å)	5.5410(5)	5.5254(3)
		V (Å ³)	237.069(43)	235.203(19)
La	$(x, 1/4, z)$	x	0.0207(9)	-0.0177(3)
		z	0.5148(11)	0.4960(9)
Mn	(0,0,0)			
O(1)	$(x, 1/4, z)$	x	0.5572(91)	0.5029(39)
		z	0.5941(102)	0.5700(47)
O(2)	(x, y, z)	x	0.2654(95)	0.2446(56)
		y	0.0212(74)	0.0275(29)
		z	0.2952(80)	0.2809(38)
		R_{Bragg} (%)	7.27	5.46
		R_p (%)	4.35	4.27
		R_{wp} (%)	5.52	5.50
		χ^2	1.24	1.23

la oscilación de los parámetros, principalmente para la fase ortorrómbica, es evidente. La temperatura de la transición estructural fue considerada como aquella donde el refinamiento da 50 % en fracción molar para cada fase; esta temperatura es $T \sim 145$ K. Debido a la baja estadística de conteo es difícil establecer con precisión esta temperatura.

En las tablas 5.13 y 5.14 presentamos los parámetros estructurales y residuales para las fases ortorrómbica $Pnma$ y romboédrica $R\bar{3}c$.

La expansión térmica del volumen y la distorsión ortorrómbica se comportan según lo esperado pero presentan oscilaciones (Figs. 5.41 y 5.42).

Tabla 5.14: Variación térmica de la estructura cristalina del $\text{LaMnO}_{3.14}$. Fases ortorrómbica $Pnma$ y romboédrica $R\bar{3}c$.

$Pnma$				
T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
300	5.5435(13)	7.7793(21)	5.4967(16)	237.019(110)
280	5.5407(13)	7.7809(19)	5.4967(14)	236.842(102)
260	5.5361(14)	7.7748(19)	5.4970(14)	236.601(102)
240	5.5358(10)	7.7787(15)	5.4940(11)	236.576(78)
220	5.5360(11)	7.7777(17)	5.4963(11)	236.657(85)
200	5.5323(10)	7.7714(14)	5.4962(10)	236.300(76)
180	5.5333(9)	7.7698(14)	5.4899(9)	236.024(69)
160	5.5311(10)	7.7718(15)	5.4862(11)	235.837(78)
140	5.5283(9)	7.7713(13)	5.4866(8)	235.716(67)
120	5.5281(8)	7.7695(12)	5.4860(8)	235.628(61)
100	5.5279(7)	7.7669(11)	5.4827(7)	235.397(54)
80	5.5269(7)	7.7676(11)	5.4834(7)	235.402(53)
60	5.5260(8)	7.7660(11)	5.4832(7)	235.307(54)
40	5.5250(7)	7.7650(11)	5.4827(7)	235.218(53)
15	5.5249(8)	7.7645(11)	5.4824(7)	235.183(57)
$R\bar{3}c$				
T (K)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Fracción Molar
300	5.5255(7)	13.3317(9)	352.491(65)	74.35(17)
280	5.5259(6)	13.3297(8)	352.432(60)	63.78(14)
260	5.5236(7)	13.3255(9)	352.147(64)	57.56(14)
240	5.5225(7)	13.3216(9)	351.887(65)	65.86(14)
220	5.5221(6)	13.3177(9)	351.731(60)	54.39(12)
200	5.5221(7)	13.3133(9)	351.585(68)	56.83(13)
180	5.5197(6)	13.3087(9)	351.217(62)	53.68(12)
160	5.5195(7)	13.3039(10)	351.039(71)	44.43(12)
140	5.5200(7)	13.3012(10)	350.986(67)	47.01(11)
120	5.5187(7)	13.2984(10)	350.780(72)	43.26(11)
100	5.5180(7)	13.2926(10)	350.535(70)	35.80(9)
80	5.5181(7)	13.2919(10)	350.501(72)	37.74(10)
60	5.5169(8)	13.2896(11)	350.322(75)	37.55(10)
40	5.5174(7)	13.2877(10)	350.291(69)	37.54(9)
15	5.5178(8)	13.2887(12)	350.372(82)	39.78(11)

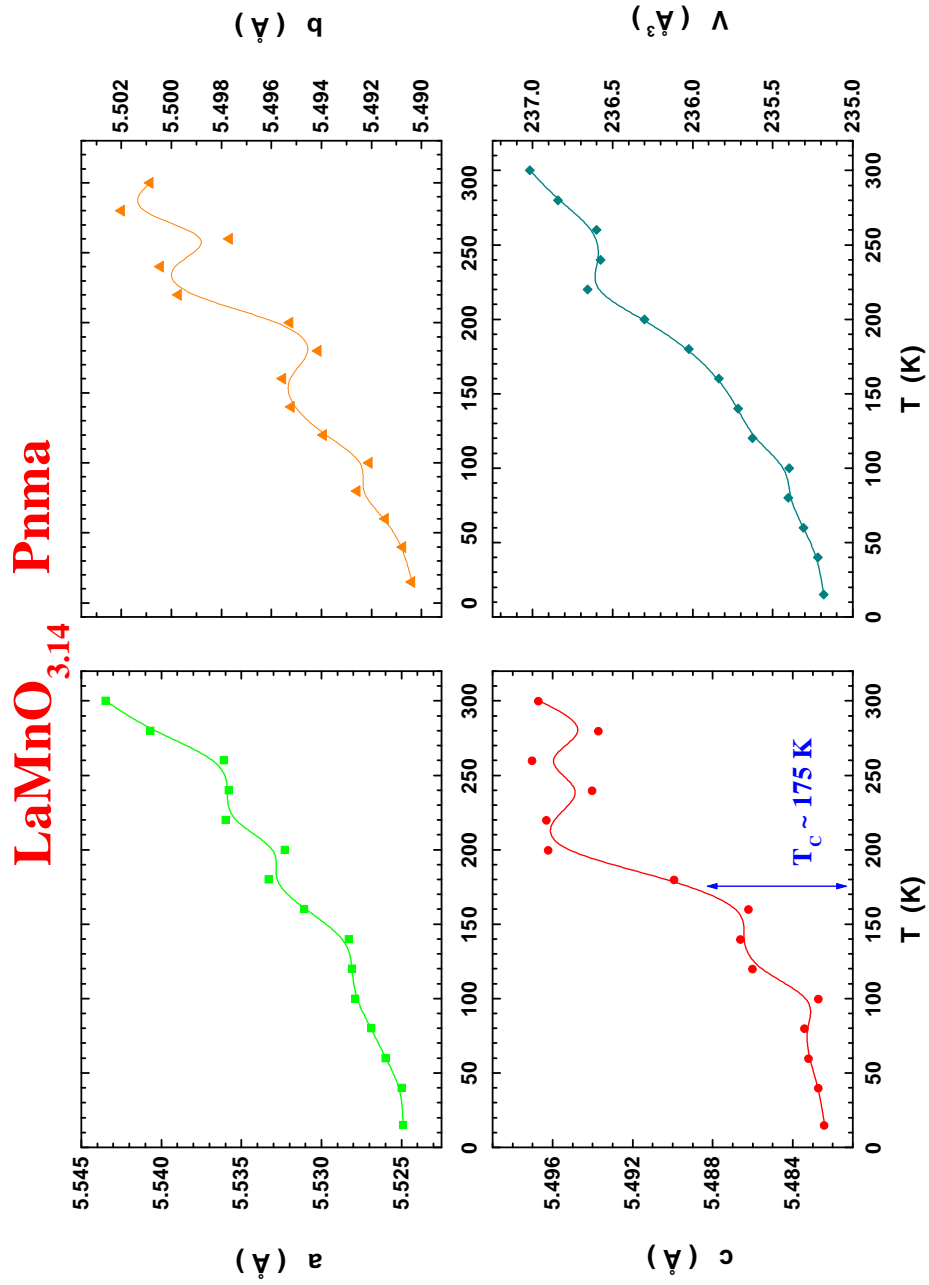


Figura 5.39: Parámetros de red y volumen de la celda unitaria del $\text{LaMnO}_{3.14}$. Fase ortorrómbica $Pnma$.

$\text{LaMnO}_{3.14}$ $R\bar{3}c$

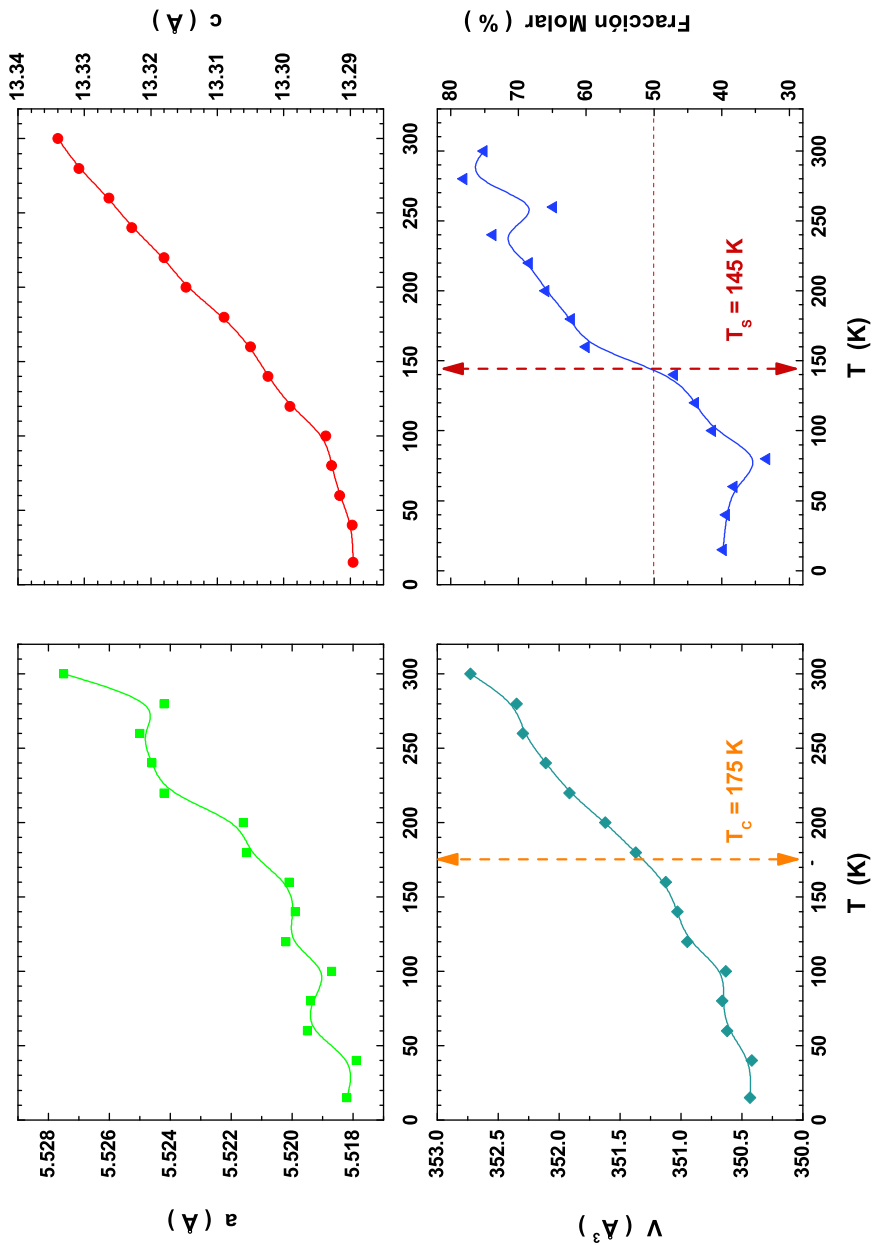


Figura 5.40: Parámetros de red y volumen de la celda unitaria del $\text{LaMnO}_{3.14}$. Fase romboédrica $R\bar{3}c$.

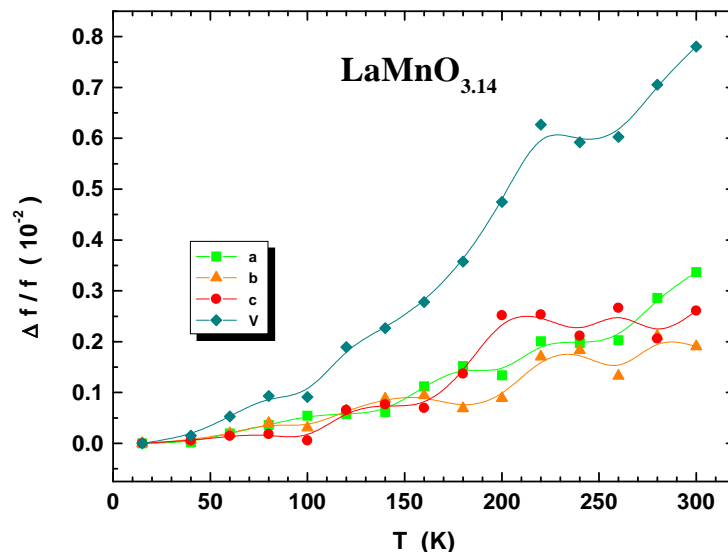


Figura 5.41: Expansión térmica relativa del $\text{LaMnO}_{3.14}$. Fase ortorrómbica $Pnma$.

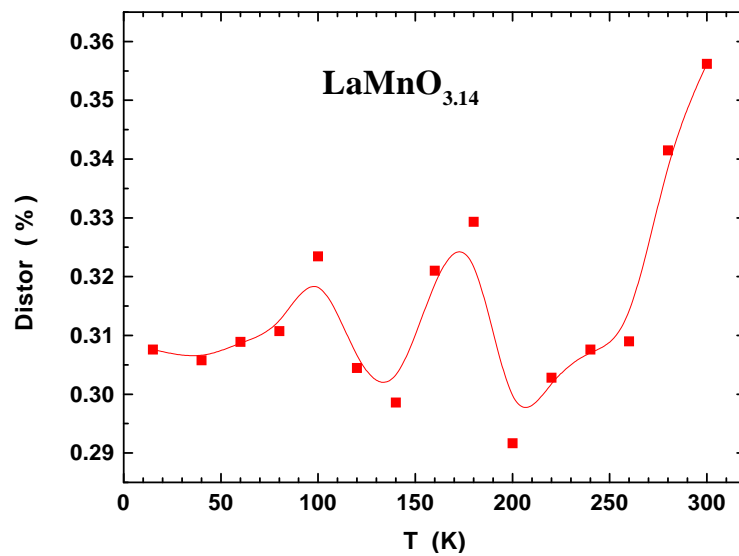


Figura 5.42: Distorsión ortorrómbica del $\text{LaMnO}_{3.14}$.

5.8 Variación Térmica del Volumen en la Serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

En la Fig. 5.43 se muestra la variación térmica del volumen. Se observa que a diferencia de los parámetros de red, el volumen no sufre anomalías en el rango de temperaturas medidas. Además, su comportamiento es el esperado, es decir, disminuye con la temperatura.

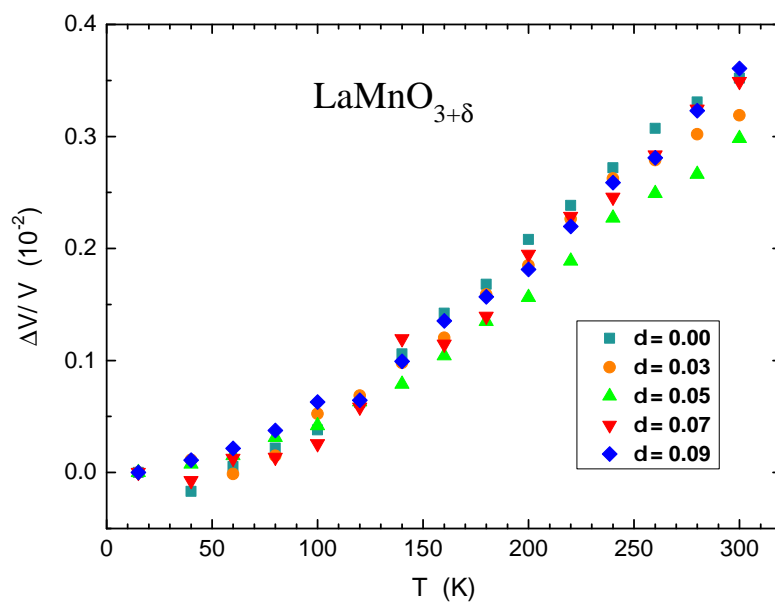


Figura 5.43: Variación térmica del volumen en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ para $T = 15$ K (grupo espacial $Pnma$).

Capítulo 6

Efecto de la Estequiometría en la Serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

6.1 Parámetros Estructurales

La variación de los parámetros de red y del volumen de la celda unitaria en función de la estequiometría para la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en 15 y 300 K es presentada en la Fig. 6.1. Se puede observar que el parámetro a varía muy drásticamente con δ y que este parámetro domina la variación del volumen de la celda unitaria. El parámetro b aumenta con δ . Sin embargo, la magnitud de su variación es menor que en el caso del parámetro a . El parámetro c varía muy poco con δ . El volumen de la celda unitaria disminuye con δ hasta $\delta = 0.11$, después se mantiene casi constante. Claramente la estequiometría causa un efecto anisotrópico sobre los parámetros de red.

Los parámetros de red tienen diferentes comportamientos con la estequiometría y la temperatura. El parámetro c , que para $T = 300$ K varía muy poco con la estequiometría (δ), tiene un comportamiento térmico que depende de ella. Para $\delta = 0.00$ c varía muy poco y su aporte en la expansión térmica del volumen es mínimo ($\Delta c/c \sim 0.02\%$). Sin embargo, para $\delta = 0.09$ c es el parámetro que domina la expansión térmica del volumen ($\Delta c/c \sim 0.18\%$).

A partir de los valores refinados para los parámetros estructurales hemos ajustado su comportamiento para establecer una relación en función a la estequiometría (δ).

El parámetro a disminuye con el incremento de δ (Fig. 6.2). En el intervalo $0.00 \leq \delta \leq 0.09$ disminuye linealmente según la relación

$$a(\delta) = 5.70575 - 0.02295\delta, \quad (6.1)$$

y se mantiene constante en $0.09 \leq \delta \leq 0.14$.

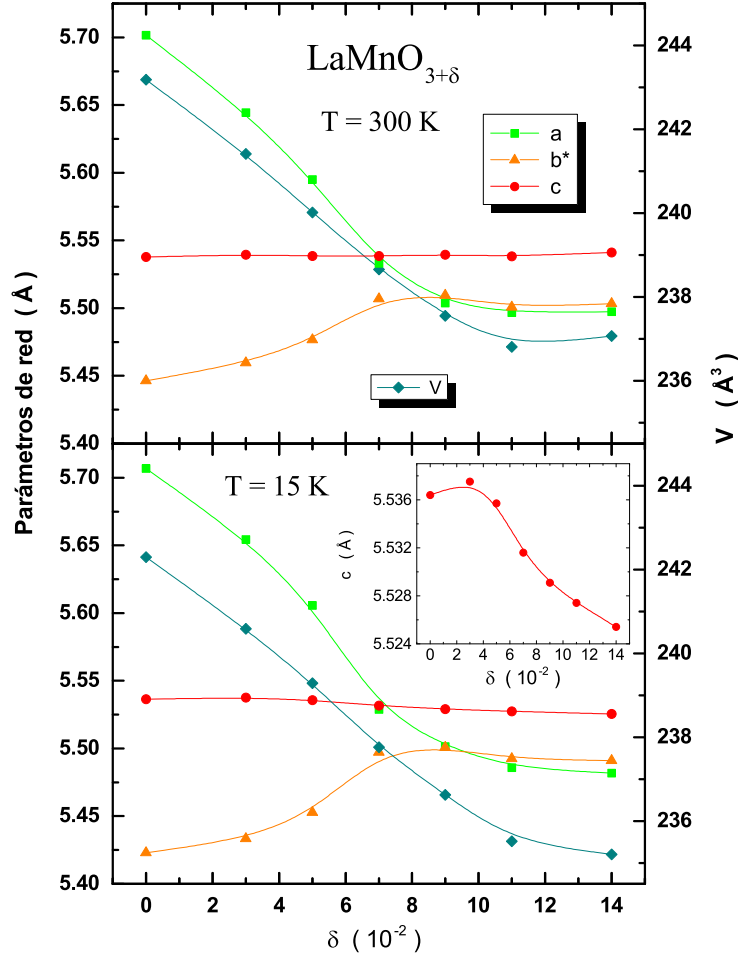


Figura 6.1: Parámetros estructurales (grupo espacial $Pnma$, $b^* = b/\sqrt{2}$) en función de la estequiometría en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en 300 y 15 K. La inserción muestra la pequeña variación del parámetro c en $T = 15 \text{ K}$.

El parámetro b^* aumenta con el incremento de δ (Fig. 6.3). En el intervalo $0.00 \leq \delta \leq 0.07$ aumenta cuadráticamente según la relación

$$b^*(\delta) = 5.44655 + 5.83405\delta + 0.00114\delta^2, \quad (6.2)$$

y se mantiene constante en $0.07 \leq \delta \leq 0.14$.

El parámetro c disminuye con el incremento de δ (Fig. 6.4). En el intervalo

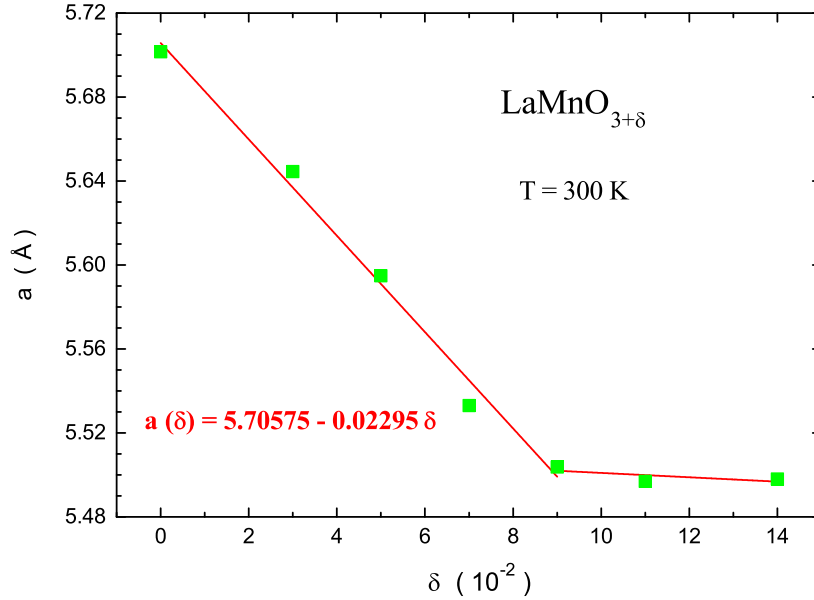


Figura 6.2: Variación del parámetro de red a en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en $T = 300$ K. Se muestra la ecuación del ajuste lineal para $0 \leq \delta \leq 0.09$.

$0 \leq \delta \leq 0.05$ disminuye cuadráticamente según la relación

$$c(\delta) = 5.54786 - 0.00295\delta + 9.69123\delta^2, \quad (6.3)$$

y se mantiene constante en $0.05 \leq \delta \leq 0.14$.

El volumen de la celda unitaria disminuye con el incremento de δ (Fig. 6.5). En el intervalo $0 \leq \delta \leq 0.09$ disminuye linealmente según la relación

$$V(\delta) = 243.21859 - 0.63662\delta, \quad (6.4)$$

y se mantiene constante en $0.09 \leq \delta \leq 0.14$. La disminución del volumen con el incremento de δ es debida a la mayor presencia del ion Mn^{4+} , que no tiene distorsión de Jahn-Teller y no genera distorsión en la estructura cristalina.

La variación relativa de los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria en función de la estequiometría es mostrada en la Fig. 6.6. Se observa que el parámetro a es el que más influye en la disminución del volumen con δ , sin embargo el parámetro b^* atenua el efecto ya que aumenta con δ . Según se observa en el inset de la Fig. 6.1, El parámetro c disminuye con δ , pero su aporte a la variación relativa del volumen es mínimo.

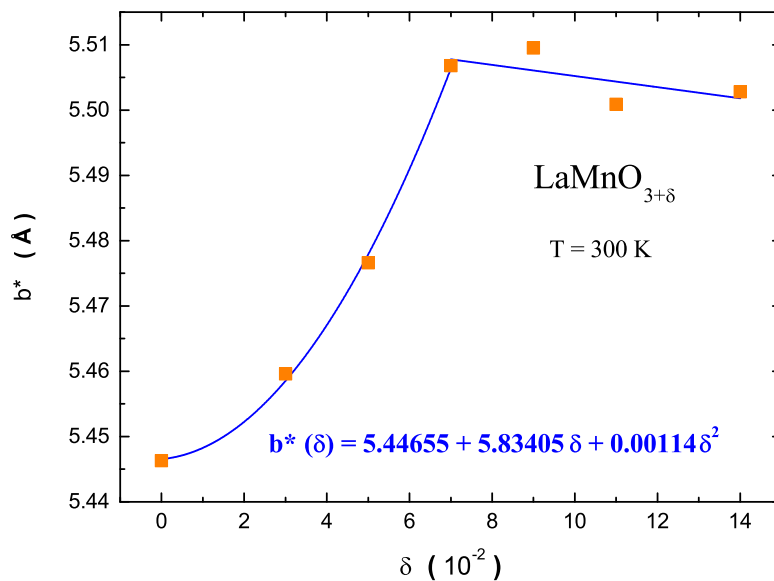


Figura 6.3: Variación del parámetro de red b^* en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en $T = 300$ K. Se muestra la ecuación del ajuste cuadrático para $0 \leq \delta \leq 0.07$.

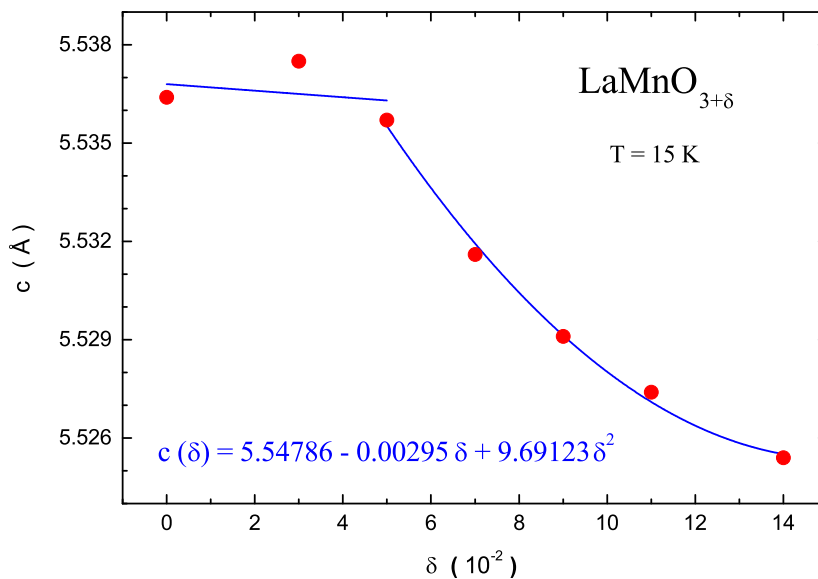


Figura 6.4: Variación del parámetro de red c en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en $T = 15$ K. Se muestra la ecuación del ajuste cuadrático para $0.05 \leq \delta \leq 0.14$.

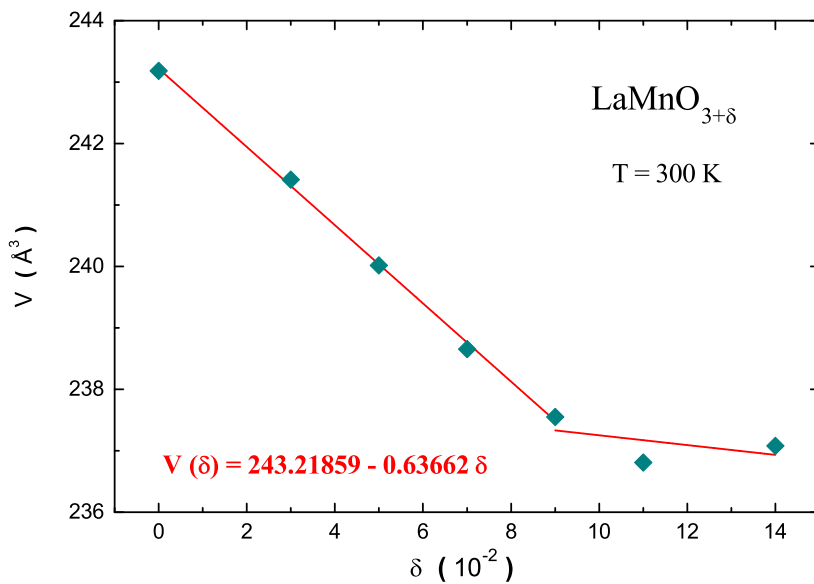


Figura 6.5: Variación del volumen de la celda unitaria en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en $T = 300$ K. Se muestra la ecuación del ajuste lineal para $0 \leq \delta \leq 0.09$.

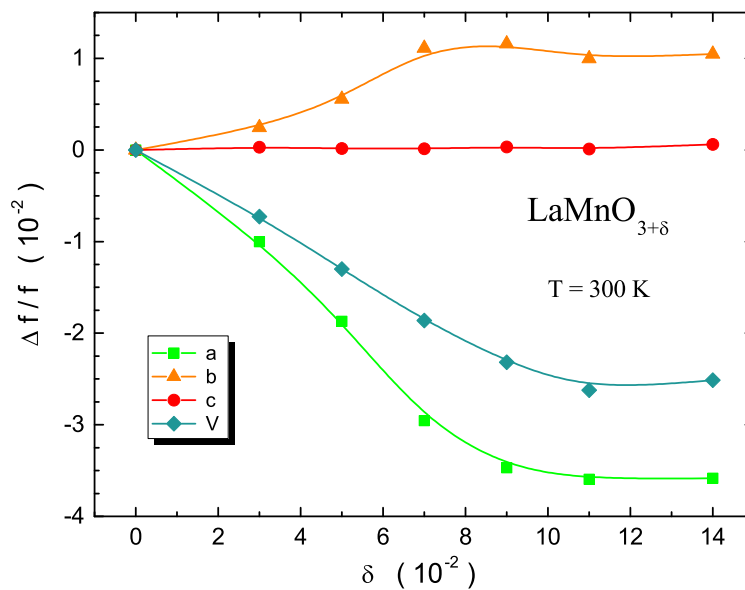


Figura 6.6: Variación relativa de los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en $T = 300$ K.

6.2 Distorsión Ortorrónica

La distorsión ortorrónica (Ec. 2.6) en función de la estequiometría es mostrada en la Fig. 6.7. Podemos observar que ella presenta dos regiones con comportamientos claramente diferentes; para $0 \leq \delta \leq 0.07$ disminuye linealmente con el incremento de δ según la relación

$$D(\delta) = 1.70745 - 0.20337\delta, \quad (6.5)$$

y para $0.07 \leq \delta \leq 0.14$ se mantiene casi constante.

Esto significa que en el rango lineal para D los parámetros de red varían anisotrópicamente con delta, y donde D es constante, la variación es isotrópica, es decir, los parámetros varían en la misma proporción.

El volumen de la celda unitaria y la distorsión ortorrónica disminuyen con el aumento de δ , esto se justifica porque hay una mayor cantidad del ion Mn^{4+} , no presenta efecto Jahn-Teller y tiene un radio iónico menor que el ion Mn^{3+} .

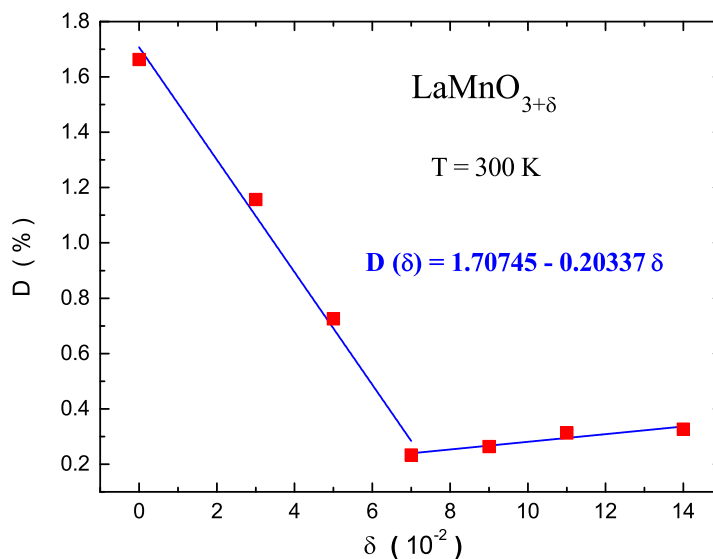


Figura 6.7: Distorsión ortorrónica en función de la estequiometría para la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en $T = 300$ K. Se muestra la ecuación del ajuste lineal para $0 \leq \delta \leq 0.07$.

6.3 Distorsiones de Jahn-Teller

Como se ha comentado, el efecto de Jahn-Teller distorsiona el octaedro AB_6 originando tres diferentes enlaces $Mn - O$. La longitud de los enlaces l , m y s en $T = 15$ K es mostrada en la Fig. 6.8.

Se observa que los enlaces m y l reducen su longitud con δ y el enlace s la aumenta. Sin embargo, la magnitud de sus variaciones son diferentes; el enlace m varía muy poco, el s más y el l tiene la mayor variación. También se observa que para $0.09 \leq \delta \leq 0.14$ la longitud de los enlaces es similar, significando que el efecto Jahn-Teller se ha reducido y no hay distorsión de los octaedros MO_6 .

La reducción del efecto Jahn-Teller se verifica porque los modos normales de vibración Q_2 y Q_3 también disminuyen con el incremento de δ . Las Figs. 6.9 y 6.10 muestran que para $0.9 \leq \delta$ los modos Q_2 , Q_3 y el ángulo Φ son pequeños. En la Fig. 6.10 no se han graficado los valores calculados para Φ en $0.09 \leq \delta \leq 0.14$ porque eran excesivos; esto se explica porque como los modos de vibración son cercanos a cero, su razón está sujeta a grandes oscilaciones.

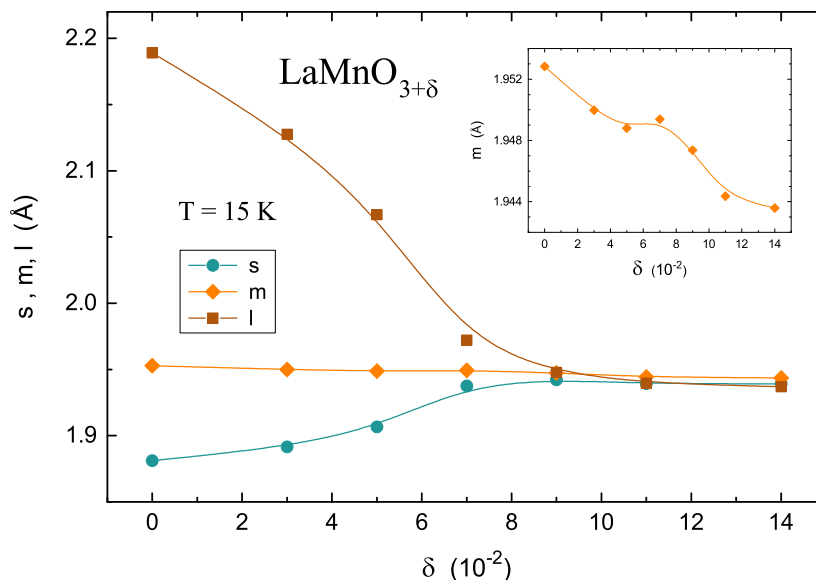


Figura 6.8: Longitud de los enlaces l , m , s en la serie $LaMnO_{3+\delta}$ en $T = 15$ K. La inserción muestra la pequeña disminución del enlace m .

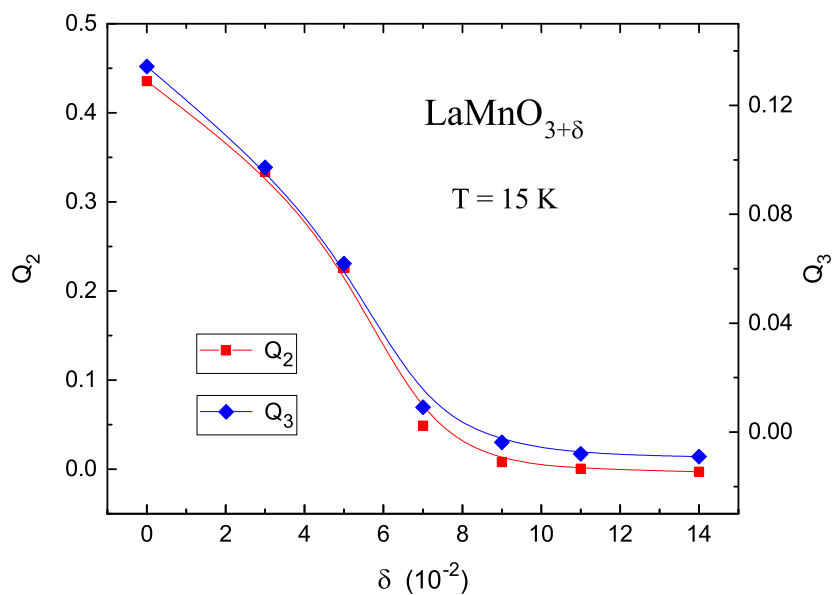


Figura 6.9: Modos de vibración Q_2 y Q_3 de Jahn-Teller en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

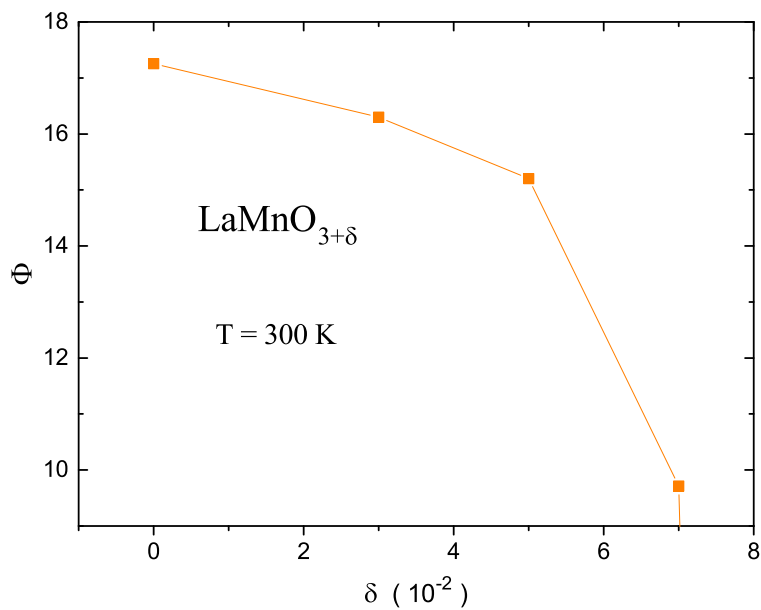


Figura 6.10: Ángulo de distorsión del octaedro (Φ) en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

6.4 Desplazamiento del Lantano

La posición del átomo de La en el grupo espacial $Pnma$ es $(x, 1/4, z)$, y está desplazada con respecto a la posición ideal $(0, 1/4, z)$ en la perovskita cúbica $Pm3m$.

En la Fig. 6.11 se muestra la coordenada x de la posición del átomo de La y el volumen de la celda unitaria en función de la estequiometría (δ) para $T = 15$ K. Se observa que ambos tienen el mismo comportamiento, por lo tanto, podemos concluir que la disminución del volumen de la celda unitaria es debida principalmente al desplazamiento del átomo de La hacia una posición más simétrica ($x \rightarrow 0$) cuando δ se incrementa.

También se refinó la coordenada z de la posición del átomo de La pero los resultados mostraron oscilaciones. Con todo, la variación de x tiene ser mucho mayor que la de z debido a que la variación del parámetro a es mucho mayor que la del c . Por lo tanto, las conclusiones del análisis son válidas si solo consideramos el desplazamiento de la coordenada x del átomo de La.

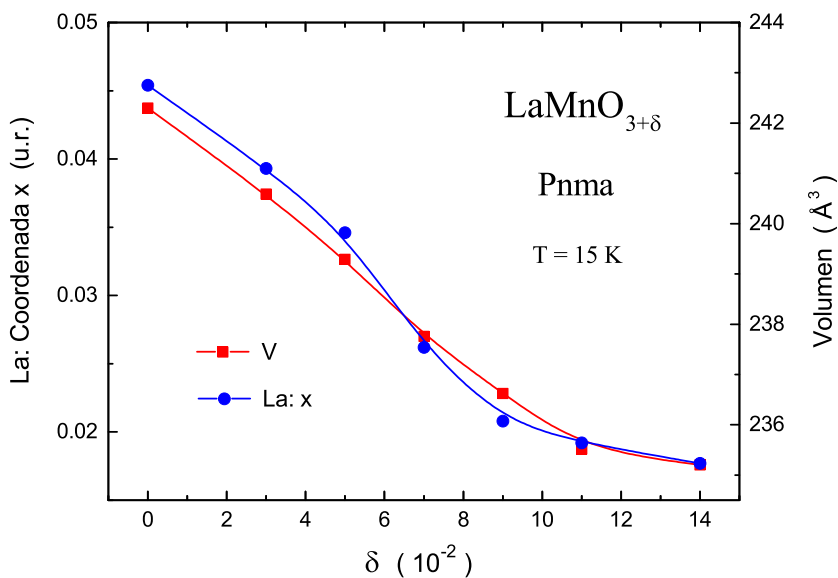


Figura 6.11: Coordenada x de la posición del átomo de La y volumen de la celda unitaria en la serie $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en $T = 15$ K (grupo espacial $Pnma$).

Capítulo 7

Conclusiones

De este trabajo de tesis, podemos concluir lo siguiente:

- Los parámetros de red de las diferentes composiciones estudiadas tienen diferentes comportamientos con la estequiometría y la temperatura.
- Los parámetros de red tienen un comportamiento complejo y presentan anomalías con la temperatura.
- El volumen de la celda unitaria en función de la temperatura no presenta anomalías.
- Para $\delta = 0.07$ los parámetros de red presentan drásticas variaciones, posiblemente asociadas al efecto de ordenamiento de carga.
- Para $\delta \geq 0.11$ hay una coexistencia de las fases ortorrómbica $Pnma$ y romboédrica $R\bar{3}c$, disminuyendo la fracción molar de la última en bajas temperaturas.
- El parámetro de red a es muy sensible al cambio en la estequiometría y disminuye con el incremento de δ .
- El parámetro de red b es sensible al cambio en la estequiometría y se incrementa con δ .
- El parámetro de red c es poco sensible al cambio en la estequiometría y disminuye con el incremento de δ .
- El volumen de la celda unitaria y la distorsión ortorrómbica disminuyen con el incremento de δ reflejando el aumento de los iones Mn^{4+} .

- La distorsión ortorrómbica tiene dos regiones de comportamiento diferentes: Para $0.00 \leq \delta \leq 0.07$, ella disminuye linealmente con δ (variación anisotrópica de los parámetros de red). Para $0.09 \leq \delta \leq 0.14$, se mantiene constante (variación isotrópica de los parámetros de red).
- La reducción del volumen con el incremento de δ se debe al desplazamiento del átomo de La en la dirección x hacia posiciones más simétricas ($x \rightarrow 0$).

Apendice A: Refinamientos Estructurales

En este apéndice describimos algunas características y sugerencias en el manejo del programa *DBWS*, versión 9807a, que se usó para los refinamientos estructurales. También se empleó el programa *dmpplot* que permite visualizar los refinamientos.

A1. Archivos

Para correr el programa de refinamiento se necesitan dos archivos, el de datos con la información de las medidas realizadas, y el de entrada con la información estructural e instrumental; el programa genera el archivo de salida.

A.1.1 Archivos de Datos

Los datos observados (experimentales) en el difractor pueden ser presentados en varios formatos, dependiendo del tipo de instrumento de medida. Los formatos aceptados difieren según si el haz de radiación incidente es fijo o variable en energía y si un único o múltiples detectores son usados; todos los formatos requieren de un incremento constante en 2θ . En el archivo de entrada se especifica en cuál de los formatos están expresados los datos. Nosotros usamos el formato estandar *DBWS*. Es conveniente tener un archivo de datos con extensión *rit* para poder graficarlos con el programa *dmpplot* y hacer un análisis inicial de los mismos.

A.1.2 Archivo de Entrada

El archivo de entrada contiene información sobre las condiciones de medida y el modelo estructural a ser refinado. Cada parámetro refinable tiene un

DBWS-9807a User's Guide
20.8.00

```

QDATA 2 PHASE TEST CASE QUARTZ+ alumina 8FWHM 13.5.99 2/24
  0 5 2 0 0 0 0 1 0 1 0 0          LINE 2.1
00211 10000 10000 000              LINE 3
  1.54050 1.54430 .50000 90.0000 8.0000 .8009 1.0000 35.0000 .0000
  2 .10 .95 .95 .95 .95          CYCLS EPS RELAX P_CALC
  24                                PARAMS REFINED
  .0000 -.0183 .0000 .0000 .0000 1.0000 .0000 ZER DISP TRANS p q r t
  .0000 21.0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 CODEWORDS
  38.62 116.96 134.91 .00 .00 .00 BACKGROUND
  31.0000 41.0000 181.0000 .0000 .0000 .0000 CODEWORDS
Alpha quartz                        PHASE NUMBER 1
  2 3 1.0000 .00 .001.00 .00      #ATMS #FU AFQPA PREFDIR ISWT
P 32 2 1                             SPACE GROUP
SI1 3 SI+4 .47002 .47002 .00000 .54982 1.00000 LBL M NTYP x y z B So
      91.00 91.00 .00 190.50 .00 CODEWORDS
  .00490 .00270 .00490 .00140 -.00010 -.00002 BETAS
  .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
O1 6 O-1 .14855 .41914 .11983 1.14715 1.03409 LBL M NTYP x y z B So
      101.00 111.00 121.00 200.50 210.40 CODEWORDS
  .01430 .00000 .01900 .00850 -.00320 -.00420 BETAS
  .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
.658E-02 .0000                      SCALE Bo(OVERALL)
  11.00 .00
  .01959 -.00327 .00594 .00000 .00000 .00000 .00000 U V W CT Z X Y
  160.25 .00 80.25 .00 .00 .00 .00
  4.9139 4.9139 5.4052 90.0000 90.0000 120.0000 CELL PARAMETERS
  61.00 61.00 71.00 .00 .00 61.00
  1.00000 .00000 .16680              PREF1 PREF2 R/RCF_ASYM
  .00 .00 130.50
  .5100 .0000 .0000                  NA NB NC (MIX_PARAMS)
  140.50 .00 .00
  .0000 .0000 .0000                  NA NB NC (HIGH SIDE)
  .00 .00 .00
  .0000                                PEARSON ASYM.FACTOR
  .00

```

Figura 7.1: Archivo de entrada para el refinamiento con el programa *DBWS*.

código (CODEWORD) que va colocado debajo de él y sirve para su identificación y la cuantificación de su incremento. El código tiene dos partes, (1) la identificación y designación de una posición en la matriz para el parámetro y (2) la especificación de qué fracción del incremento calculado es aplicado al parámetro después de cada ciclo del refinamiento. Los códigos tienen la forma *sdddc.cc* donde los dígitos *ddd* especifican la identificación del parámetro y

su posición en la matriz. Los dígitos *c.cc* especifican la fracción del incremento calculado que será aplicada al parámetro y *s* es el signo del incremento aplicado.

A.1.3 Archivo de Salida

El archivo de salida nos brinda información sobre los parámetros refinados, con sus respectivos errores estadísticos, y detalles del refinamiento en cada ciclo. La información que contendrá el archivo de salida puede ser controlada a través del archivo de entrada. Generalmente, este archivo contiene más información que la necesaria; sin embargo, en refinamientos iniciales es conveniente disponer de la mayor información posible y después, cuando ya se tiene cierta práctica sobre el refinamiento y conocimiento del comportamiento de los parámetros, restringir parte de la información para reducir el tamaño del archivo de salida.

El incremento en cada ciclo a los parámetros a ser refinados puede variarse por bloques, donde cada bloque define un conjunto de parámetros, es decir, el refinamiento puede aplicar incrementos diferentes a cada grupo.

Los factores de relajación grupales para incrementos por grupos de parámetros son:

RELAX 1 - coordenadas y factores de desplazamiento atómico isotrópico (*temperatura*) y ocupancia de los sitios.

RELAX 2 - parámetros de desplazamiento atómico anisotrópico.

RELAX 3 - ancho del perfil, asimetría, desplazamiento atómico total (*temperatura*), orientación preferencial, parámetros de red y factor de escala total.

RELAX 4 - 2θ -cero, desplazamiento de la muestra, transparencia, rugosidad de la superficie, factor de escala de la amorficidad y banda del monocromador.

A.2 Sugerencias

Parámetros correlacionados

Para lograr el refinamiento el programa crea una correlación entre los parámetros refinados, por lo que siempre habrá un grado de correlación entre ellos. El programa cuantifica el grado de correlación entre los parámetros refinados

y lo expresa en la matriz de correlación que está contenida en el archivo de salida.

Un error común es refinar parámetros que están muy correlacionados. Así, no deben ser refinados los parámetros que tienen una alta correlación. En nuestro caso, descartamos los parámetros cuya correlación era mayor que 80 %.

Algunos parámetros tienen una alta correlación debido a que tienen la misma dependencia en θ y, por lo tanto, sus efectos sobre el ajuste son proporcionales. En estos casos es conveniente elegir refinar el parámetro que tenga mayor error experimental. Un caso típico son los parámetros 2θ -cero y *desplazamiento de la muestra*, que dependen como $\cos\theta$ por lo que no es conveniente refinar ambos. Se refinó el *desplazamiento de la muestra* porque, si bien el difractómetro tiene un mecanismo de alineamiento bastante preciso, el error experimental debido a este parámetro es mayor.

A3. Calidad del Refinamiento

La calidad del refinamiento va depender de la calidad de los datos. Sin embargo, algunos parámetros son más complicados de refinar que otros y la obtención de valores confiables requiere de datos con mejor calidad. Una estrategia para refinar los parámetros *complicados* es reducir su incremento de manera que el programa puede evitar la divergencia.

En los casos donde el ruido de fondo es relativamente intenso, los residuales de Bragg, que se muestran en el archivo de salida, dan una mejor estimación de la calidad del refinamiento.

Finalmente, es importante recordar que el refinamiento estructural es un proceso matemático de ajuste de curvas, así con tantos parámetros puede conseguirse residuales (indicadores de la calidad del ajuste) muy bajos pero que no reflejan la física del problema. Un ejemplo típico es el *factor de temperatura* que caracteriza el radio de vibración de los átomos debido a efectos térmicos, sin embargo, el refinamiento muchas veces da un valor negativo para este parámetro lo que no tiene sentido físico. Así, es el criterio del refinador el que decidirá qué parámetros deben ser refinados y si el resultado para el ajuste de un determinado parámetro es razonable físicamente.

Bibliografía

- [1] G. H. Jonker and J. H. van Santen. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physica*, 16:337, 1950.
- [2] E. O. Wollan and W. C. Koehler. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskites-Type Compounds $[(1-x)\text{La},x\text{Ca}]\text{MnO}_3$. *Phys. Rev.*, 100:545, 1955.
- [3] G. H. Jonker. Magnetic Compounds with Perovskite Structure IV. *Physica*, 22:707, 1956.
- [4] C. Zener. Interaction between the d-shells in the transition metals II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, 82:403, 1951.
- [5] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman. Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 74:5144, 1995.
- [6] Y. Tokura and Y. Tomioka. Colossal magnetoresistive manganites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200:1–23, 1999.
- [7] Elbio Dagotto, Takashi Hotta, and Adriana Moreo. Colossal magnetoresistance materials: the key role of phase separation. *Phys. Rep.*, 344: 1–153, 2001.
- [8] Myron B. Salamon and Marcelo Jaime. The physics of manganites: Structure and transport. *Rev. Mod. Phys.*, 73:583–628, 2001.
- [9] Y. Tokura. Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Rep. Prog. Phys.*, 69(3):797, 2006.
- [10] H. M. Rietveld. Line Profiles of Neutron Powder Diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Cryst.*, 22:151, 1967.

-
- [11] H. M. Rietveld. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.*, 2:65, 1969.
- [12] R. A. Young, P. E. Mackie, and R. B. von Dreele. Application of the Pattern-Fitting Structure Refinement Method to X-ray Powder Diffractometer Patterns. *J. Appl. Cryst.*, 10:262, 1977.
- [13] R. A. Young and D. B. Wiles. Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. *J. Appl. Cryst.*, 15:430, 1982.
- [14] A. P. Ramirez. Colossal magnetoresistance. *J. Phys. Condens. Matter*, 9:8171, 1997.
- [15] R. A. Young. Editor. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, New York, 1993.
- [16] Kenn Kubo and Nagao Ohata. A Quantum Theory of Double Exchange. *J. Phys. Soc. Japan*, 33:21, 1972.
- [17] Nobuo Furukawa. Magnetic Transition Temperature of (La,Sr)MnO₃. *J. Phys. Soc. Japan*, 64:2754, 1995.
- [18] Fa-jian Shi, Meng Ding, and Tsung-hang Lin. EXTRAORDINARY LARGE MAGNETORESISTANCE IN DOPED LaMnO₃ OXIDE THIN FILMS. *Solid State Commun.*, 96:931, 1995.
- [19] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg. Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 75:914, 1995.
- [20] M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, and J. García. Large Magnetovolume Effects in Yttrium Doped La-Ca-Mn-O Perovskite. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3541, 1995.
- [21] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral, and Z. Arnold. Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites. *Nature*, 386:256, 1997.
- [22] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura. A First-Order Phase-Transition Induced by a Magnetic-Field. *Science*, 270:961, 1995.
-

- [23] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S-W. Cheong, P. E. Schiffer, and A. P. Ramirez. Simultaneous Structural, Magnetic, and Electronic Transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with $x = 0.25$ and 0.50 . *Phys. Rev. Lett.*, 75:4488, 1995.
- [24] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomoika, H. Kuwahara, and Y. Tokura. Magnetic Ordering and Relation to the Metal-Insulator Transition in $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with $x \sim 1/2$. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4253, 1997.
- [25] J. B. Goodenough and J. M. Longo. Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds. *Landolt-Börnstein Tabellen*, Vol. III/4a, Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- [26] Patrick M. Woodward. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Cryst. B*, 53:32, 1997.
- [27] Franco Jona and G. Shirane. *Ferroelectric Crystals*. Dover Publications Inc., New York, 1993.
- [28] R. D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A*, 32:751, 1976.
- [29] Th. Hahn. Editor. *International Tables for Crystallography*, Vol A, 1963.
- [30] A. M. Glazer. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. *Acta Cryst. B*, 28:3384, 1972.
- [31] A. M. Glazer. Simple Ways of Determining Perovskite Structures. *Acta Cryst. A*, 31:756, 1975.
- [32] V. M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII. *Physica*, 1927/28.
- [33] H. D. Megaw. G. solids. crystal structure of barium titanium oxide and other double oxides of the perovskite type. *Trans. Faraday Soc. A*, 42:224–231, 1946.
- [34] J. B. Goodenough. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganite $[\text{La},\text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$. *Phys. Rev.*, 100:564, 1955.

-
- [35] M. Marezio, J. P. Remeiko, and P. D. Dernier. The Crystal Chemistry of the Rare Earth Orthoferrites. *Acta Cryst B*, 26:2008, 1970.
- [36] H. A. Jahn and E. Teller. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I-Orbital Degeneracy. *Proc. R. Soc. A*, 161:220, 1937.
- [37] H. A. Jahn. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States II-Spin Degeneracy. *Proc. R. Soc. A*, 164:117, 1938.
- [38] J. Kanamori. Crystal Distortion in Magnetic Compounds. *J. Appl. Phys. (Suppl.)*, **31**: 14S, (1960).
- [39] K. I. Kugelánd D. I. Khomskiĭ. The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metals compounds. *Sov. Phys. Usp.*, 25:231, 1982.
- [40] R. K. Zheng, G. Li, A. N. Tang, Y. Yang, X. G. Li, Z. D. Wang, and H. C. Ku. The role of the cooperative Jahn-Teller effect in the charged-ordered $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.5 \leq x \leq 0.87$) manganites. *Appl. Phys. Lett.*, 83:5250, 2003.
- [41] Christopher J. Howard and Harold T. Stokes. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites. *Acta Cryst B*, 54:782, 1998.
- [42] Fan Zhong and Z. D. Wang. Landau theory of the phase transitions in half-doped manganites: Interplay of magnetic, charge, and structural order. *Phys. Rev. B*, 61:3192, 2000.
- [43] M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H.-G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng, and C. W. Chu. Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike YMnO_3 and LaMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 57:2872, 1998.
- [44] Z. Jiráček, S. Krupička, and Z. Šimša. Neutron Diffraction Study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Perovskites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 53:153, 1985.
- [45] A. K. Bogush, V. I. Pavlov, and L. V. Balyko. Structural Phase-Transitions in the $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ System. *Cryst. Res. & Technol.*, 18:589, 1983.
-

-
- [46] J. B. Goodenough and J.-S. Zhou. Localized to Itinerant Electronic Transitions in Transition-Metal Oxides with the Perovskite Structure. *Chem. Mater.*, 10:2980, 1998.
- [47] C. N. Rao, Anthony Arulraj, P. N. Santosh, and A. K. Cheetham. Charge-Ordering in Manganates. *Chem. Mater.*, 10:2714, 1998.
- [48] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura. Direct Observation of Charge and Orbital Ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 80:1932, 1998.
- [49] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota and Y. Endoh. Resonant X-Ray Scattering from Orbital Ordering in LaMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 81:582, 1998.
- [50] A. J. Millis. Stripes of a different stripe. *Nature*, 392:438, 1998.
- [51] S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong. Pairing of charge-ordered stripes in $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$. *Nature*, 392:473, 1998.
- [52] C. N. Rao, A. K. Cheetham, and R. Masheh. Giant Magnetoresistance and Related Properties of Rare-Earth Manganates and Other Oxide Systems. *Chem. Mater.*, 8:2421, 1996.
- [53] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu. Colossal Magnetoresistance Manganite Perovskite: Relations between Crystal Chemistry and Properties. *Chem. Mater.*, 10:2641, 1998.
- [54] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. *Science*, 264:413, 1994.
- [55] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, and Y. Tokura. Collapse of a Charge-Ordered State under a Magnetic Field in $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 74:5108, 1995.
- [56] T. Akimoto, Y. Maruyama, Y. Moritomo, A. Nakamura, K. Hirota, K. Ohoyama, and M. Ohashi. Antiferromagnetic metallic state in doped manganites. *Phys. Rev. B*, 57:R5594, 1998.
-

- [57] Y. Moritomo and M. Itoh. Chemical pressure control of the spin-valve magnetoresistance in $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, 59:8789, 1999.
- [58] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura. Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites. *Nature*, 388:50, 1997.
- [59] V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, and Y. Tokura. An X-ray-induced insulator-metal transition in a magnetoresistive manganite. *Nature*, 386:813, 1997.
- [60] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Photoinduced Insulator-to-Metal Transition in a Perovskite Manganite. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4257, 1997.
- [61] W. Archibald, J.-S. Zhou, and J.B. Goodenough. First-order at T_C in the orthomanganites. *Phys. Rev. B*, 53:14445, 1996.
- [62] K. V. Kamenev, M. R. Lees, G. Balakrishnan, C. D. Dewhurst, and D. M. Paul. Pressure-induced charge in magnetic and transport properties of layered $(\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.4})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. *Physic B*, 265:191, 1999.
- [63] J. Ian Langdorf and Daniel Louër. Powder diffraction. *Rep. Prog. Phys.*, 59:131, 1996.
- [64] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.*, 32:36, 1999.
- [65] G. Caglioti, A. Paoletti, and F. P. Ricci. CHOICE OF COLLIMATORS FOR A CRYSTAL SPECTROMETER FOR NEUTRON DIFFRACTION. *Nuclear Instruments*, 3:223, 1958.
- [66] R. A. Young, Allen C. Larson and C. O. Paiva-Santos. USER'S GUIDE to PROGRAM DBWS-9807 for RIETVELD ANALYSIS OF X-RAY AND NEUTRON POWDER DIFFRACTION PATTERNS. School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1998.
- [67] Carlos O. Paiva Santos. Topl-xy. Programa brindado por el autor, 1998.
- [68] Jacqueline B. A. A. Elemans, B. Van Laar, K. R. Van der Veen, and B. O. Loopstra. The Crystallographic and Magnetic Structures of

- $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ (Me = Mn or Ti). *J. Solid State Chem.*, 3:238, 1971.
- [69] B. C. Tofield and W. R. Scott. Oxidative Nonstoichiometry in Perovskites, an Experimental Survey; the Defect Structure of an Oxidized Lanthanum Manganite by Powder Neutron Diffraction. *J. Solid State Chem.*, 10:183, 1974.
- [70] J. A. M. Van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke. The Defect Chemistry of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. *J. Solid State Chem.*, 110, 1994.
- [71] J. Töpfer and J. B. Goodenough. $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ Revisited. *J. Solid State Chem.*, 130:117, 1997.
- [72] C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. García, S. Oseroff, and S-W. Cheong. Influence of oxygen content on the structural, magnetotransport, and magnetic properties of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. *Phys. Rev. B*, 56:8902, 1997.
- [73] F. Prado, R. Zysler, L. Morales, A. Caneiro, M. Tovar, M. T. Causa. Two-phase field at high temperature in $\text{LaMnO}_{3.00}$. *J. Magn. Magn. Mater.*, 196:481, 1999.
- [74] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, and R. L. Greene. Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite. *Phys. Rev. B*, 55:14987, 1997.