

# Influencia del tamaño de partícula sobre las propiedades magnéticas y eléctricas del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ( $0 < x \leq 0.50$ )

M.A. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M.P. BREIJO

Dpto. Química Fundamental e Industrial, Facultad de Ciencias, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña.

S. CASTRO

Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela

R.D. SÁNCHEZ, J. MIRA, J. RIVAS

Dpto. Física Aplicada, Facultad de Física, Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela

En este trabajo estudiamos la influencia del tamaño de partícula sobre las propiedades eléctricas y magnéticas del sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.50$ ). Para realizar este estudio preparamos muestras policristalinas utilizando el método cerámico ( $1 \text{ mm} < d_1 < 5 \text{ mm}$ ) y otros métodos alternativos que permiten obtener muestras con tamaño de partícula menor: métodos de coprecipitación y de descomposición de nitratos ( $0.7 \mu\text{m} < d_2 < 0.9 \mu\text{m}$ ) y método de combustión ( $0.2 \mu\text{m} < d_3 < 0.3 \mu\text{m}$ ).

El estudio comparativo de las propiedades magnéticas y eléctricas de las tres series muestra diferencias significativas entre ellas: desde el punto de vista magnético varían los intervalos composicionales en los que las muestras presentan comportamiento ferromagnético, superparamagnético y de vidrio de espín, y los materiales se vuelven magnéticamente más duros al disminuir el tamaño de partícula; desde el punto de vista eléctrico, a medida que disminuye el tamaño de partícula la percolación eléctrica se alcanza a concentraciones de  $x$  cada vez mayores, se amplía el intervalo en el que las muestras presentan comportamiento semiconductor reentrante, y varía el régimen de conducción en el intervalo semiconductor.

*Palabras clave: cobaltatos, tamaño de partícula, propiedades magnéticas, propiedades eléctricas*

## Influence of particle size on the magnetic and electrical properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ( $0 < x \leq 0.50$ ).

This work focuses on the influence of particle size on the magnetic and electrical properties of the system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.50$ ). For this study we have prepared polycrystalline samples using the ceramic method (particle size:  $1 \text{ mm} < d_1 < 5 \text{ mm}$ ) and using other alternative soft-chemistry techniques that yield materials with smaller particle size: coprecipitation and nitrate decomposition methods ( $0.7 \mu\text{m} < d_2 < 0.9 \mu\text{m}$ ) and combustion method ( $0.2 \mu\text{m} < d_3 < 0.3 \mu\text{m}$ ).

The comparative study of their magnetic and electrical properties shows differences between the series of samples: as the particle size decreases the compositional range for ferromagnetic superparamagnetic and spin-glass behaviors changes, and the materials become magnetically harder; also the electrical percolation threshold is achieved at higher  $x$ , the reentrant semiconducting behavior, is observed over larger compositional interval and there are changes in the conduction regime in the semiconducting samples.

*Key words: cobaltates, particle size, magnetic properties, electrical properties.*

## 1. INTRODUCCIÓN

La perovskita  $\text{LaCoO}_3$  presenta gran interés por la variación inusual de sus propiedades magnéticas y de transporte con la temperatura (1-3), comportamiento que se debe a la existencia de una transición de espín activada térmicamente en el catión cobalto (2,4).

La sustitución parcial de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  produce cambios muy importantes en el sistema: mientras que el compuesto  $\text{LaCoO}_3$  presenta resistencia eléctrica alta e interacciones de intercambio antiferromagnéticas (2), los materiales  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.50$ ) evolucionan hacia un comportamiento ferromagnético y metálico (5-8). Estudios recientes han puesto de manifiesto la gran complejidad de dicha evolución

(9). Así, aunque desde el punto de vista cristalográfico las muestras contienen una única fase, desde el punto de vista electrónico los materiales son inhomogéneos: al dopar con  $\text{Sr}^{2+}$  se produce una segregación a nivel electrónico de modo que aparecen regiones ricas en huecos (clusters ferromagnéticos y metálicos) embebidas en una matriz pobre en huecos, que es similar al compuesto madre  $\text{LaCoO}_3$  (9).

A medida que aumenta el grado de dopaje, crecen las interacciones entre las regiones ricas en huecos, observándose distintos comportamientos magnéticos (superparamagnetismo, vidrios de espín, clusters de espín, etc.) y eléctricos (semiconductor, transición metal-aislante, metálico) (9). Puesto que el grado de interacción entre dichas regiones no sólo depende del número total de huecos presentes en la muestra (grado de

dopaje), sino también del tamaño y distribución de los clusters en el material, cabe esperar que el comportamiento eléctrico y magnético de estos materiales se vea muy afectado por factores que puedan modificar aquellos, tales como el tamaño de partícula de las muestras.

Para analizar esta problemática hemos preparado la serie  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.50$ ) utilizando además del método cerámico otros métodos alternativos que permiten realizar la síntesis a temperaturas inferiores y que producen materiales con tamaño de partícula menor, y hemos hecho un estudio comparativo del comportamiento magnético y eléctrico que presentan.

En este trabajo presentamos los primeros resultados de estas investigaciones.

## 2. EXPERIMENTAL

Los materiales  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.50$ ) se prepararon a partir de los reactivos  $\text{La}_2\text{O}_3$  seco,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SrCO}_3$ , utilizando cuatro métodos distintos de síntesis:

a) Método cerámico (MCER): se mezclaron y homogeneizaron cantidades apropiadas de los reactivos de partida, se compactaron en forma de discos y se sometieron a varios tratamientos térmicos a  $1100^\circ\text{C}$  con moliendas intermedias (tratamiento global:  $1100^\circ\text{C}/144\text{h}$ ). Tras el último tratamiento térmico los materiales fueron enfriados lentamente ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) hasta temperatura ambiente a fin de poder recuperar el oxígeno que pierden al ser calentados a temperaturas tan elevadas (9).

b) Método de coprecipitación (MCOP) ( $0 < x \leq 0.36$ ): primeramente se disolvió  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua, y se determinó gravimétricamente el contenido en cobalto de la disolución utilizando ácido antranílico como agente precipitante. A continuación se mezclaron volúmenes adecuados de esta disolución con los volúmenes necesarios de disoluciones acuosas de nitrato de lantano y nitrato de estroncio, éstos últimos obtenidos mediante disolución de las cantidades apropiadas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  seco y  $\text{SrCO}_3$  en ácido nítrico. La coprecipitación se llevó a cabo a  $\text{pH} = 11$  utilizando  $\text{KOH}$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como agentes precipitantes. Los precipitados fueron cuidadosamente lavados, secados y finalmente descompuestos a  $750^\circ\text{C}$ . Los materiales precursores obtenidos fueron prensados en forma de discos y tratados a  $1000^\circ\text{C}/77\text{h}$ , siendo enfriados lentamente hasta temperatura ambiente ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

c) Método de descomposición de nitratos (MNIT) ( $0.36 < x \leq 0.50$ ): se disolvieron en ácido nítrico cantidades estequiométricas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  seco y  $\text{SrCO}_3$ . A continuación se mezclaron con la disolución de nitrato de cobalto preparado según el método descrito anteriormente. La disolución obtenida se sometió a una evaporación lenta para eliminar el disolvente. La mezcla de nitratos resultante fue descompuesta a  $600^\circ\text{C}$ . Los materiales precursores fueron prensados en forma de discos y tratados a  $1000^\circ\text{C}/77\text{h}$  y enfriados lentamente hasta temperatura ambiente ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

d) Método de combustión (MCOMB): tras disolver  $\text{La}_2\text{O}_3$  seco y  $\text{SrCO}_3$  en una mínima cantidad de  $\text{HNO}_3$  30% y añadir posteriormente nitrato de cobalto  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a la disolución resultante, se agregó finalmente oxaldihidrazida (ODH,  $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_4\text{H}_6$ ) con el fin de producir una reacción redox en la que los nitratos actúan como oxidantes y ODH actúa como reductor (10). Los cálculos de las proporciones de nitratos y reductor empleadas han sido hechos según la química de pro-

pelentes (11) y considerando el exceso de ácido nítrico empleado para la obtención de nitratos de lantano y estroncio sobre las cantidades estequiométricamente necesarias. En todos los casos ha sido necesario utilizar mezclas ricas en oxidante, tanto más cuanto mayor es el valor de  $x$  (la relación molar reductor:  $\text{NO}_3^-$  es 0.5:1 para  $0 \leq x \leq 0.15$ , 0.3:1 para  $0.20 \leq x \leq 0.30$ , 0.1:1 para  $0.40 \leq x \leq 0.50$ ). Las disoluciones fueron evaporadas de forma rápida hasta la formación de espuma y de un sólido viscoso, y sufrieron una autocombustión (3-20 s) con formación de brasas y desprendimiento de gran cantidad de humos amarillos. Las cenizas así obtenidas fueron calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Los productos resultantes fueron prensados en forma de discos y sometidos a dos tratamientos consecutivos a  $800^\circ\text{C} / 2$  horas.

Los materiales sintetizados mediante los cuatro métodos fueron caracterizados mediante difracción de RX en polvo, utilizando un difractor automático SIEMENS D-5000 con radiación  $\text{Cu K}\alpha$ . Para estudiar la morfología y tamaño de partícula de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL 6400.

El estudio del comportamiento magnético de las muestras se realizó en un magnetómetro vibrante VSM y en un magnetómetro Squid Quantum Design, siendo las condiciones de medida:

a) Squid:  $\chi_m$  (T):  $4.2\text{K} < T < 380\text{K}$  y  $H = 1\text{ kOe}$ ; M (H):  $T = 5\text{K}$  y  $-50\text{ kOe} < H < 50\text{ kOe}$ .

b) VSM:  $\chi_m$  (T):  $77\text{K} < T < 365\text{K}$  y  $H = 1\text{ kOe}$ ; M (H):  $T = 77\text{K}$  y  $-10\text{ kOe} < H < 10\text{ kOe}$ .

La resistencia eléctrica de las muestras se midió en el intervalo de temperatura  $77\text{K} < T < 365\text{K}$  utilizando el método de las cuatro puntas.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Caracterización de las muestras

De acuerdo con los diagramas de difracción de RX las muestras policristalinas obtenidas mediante cualquiera de los cuatro métodos son materiales cristalinos monofásicos, no detectándose fases secundarias en ningún caso. Además, se observa que a medida que aumenta el grado de dopaje disminuye progresivamente la distorsión romboédrica del compuesto de partida  $\text{LaCoO}_3$ , de modo que para  $x = 0.5$  la simetría de la red cristalina es casi cúbica. Estos resultados concuerdan con los recogidos en la bibliografía (6).

Por su parte, en las micrografías de SEM se observan diferencias en el tamaño y morfología de las partículas preparadas mediante los distintos métodos (Figura 1): (a) muestras MCER ( $1100^\circ\text{C} / 144\text{h}$ ):  $1\text{ }\mu\text{m} < d < 5\text{ }\mu\text{m}$ ; (b) muestras MCOP y MNIT ( $1000^\circ\text{C} / 77\text{h}$ ):  $0.7\text{ }\mu\text{m} < d < 0.9\text{ }\mu\text{m}$ , (c) muestras MCOMB ( $800^\circ\text{C} / 4\text{h}$ ):  $0.2\text{ }\mu\text{m} < d < 0.3\text{ }\mu\text{m}$ . Es decir, como era de esperar, a medida que disminuye la temperatura de síntesis el tamaño de partícula es menor, de modo que las partículas del material policristalino obtenido mediante el método de combustión son del orden de 10 veces más pequeñas que las de las muestras cerámicas.

### 3.2. Estudio magnético

Para describir el comportamiento magnético de las muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.50$ ) distinguiremos dos intervalos composicionales en el sistema:

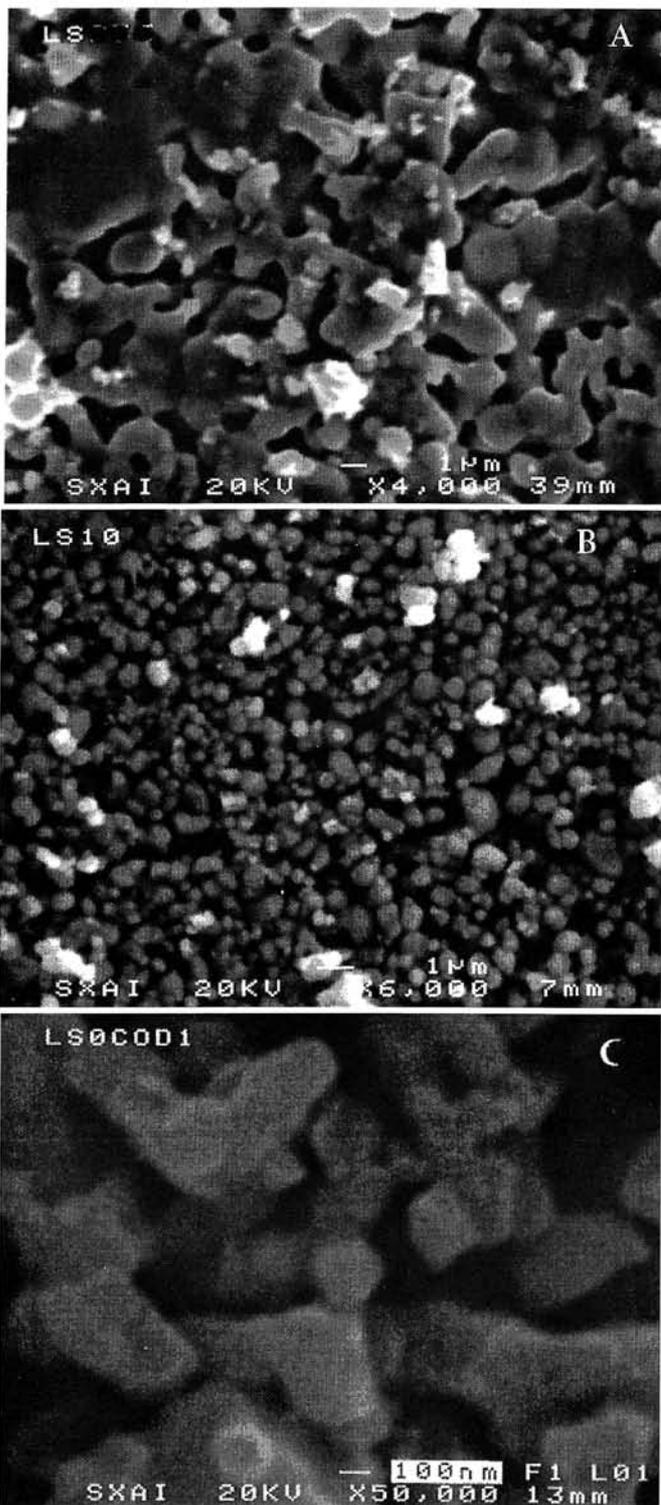


Fig. 1. Micrografías de microscopía electrónica de barrido mostrando el tamaño de partícula de las muestras  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.50$ ), obtenidas mediante los distintos métodos de síntesis: a) muestras cerámicas. b) muestras obtenidas por coprecipitación y descomposición de nitratos. c) muestras obtenidas por combustión.

### 3.2.1. $0 < x \leq 0.15$ (MUESTRAS MCER Y MCOP) y $0 < x < 0.15$ (MUESTRAS MCOMB)

La dependencia típica de la susceptibilidad magnética con la temperatura,  $\chi_m(T)$ , de estas muestras se recoge en las Figuras 2a y 2b. Como se puede observar, hay una clara dife-

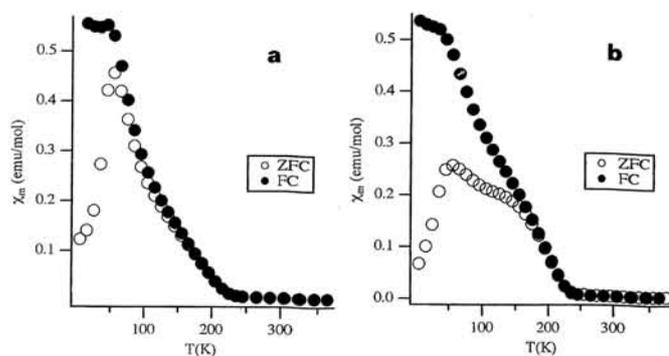


Fig. 2. Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética molar de dos muestras de composición nominal  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{CoO}_3$  en el intervalo  $4.2\text{K} \leq T \leq 380\text{K}$  ( $H = 1\text{ kOe}$ ): a) muestra cerámica. b) muestra obtenida por coprecipitación.

rencia entre los resultados correspondientes a los experimentos realizados midiendo a temperaturas ascendentes tras haber enfriado las muestras inicialmente sin campo (medidas ZFC), y los obtenidos aplicando primeramente el campo magnético a temperatura ambiente y recogiendo los datos al bajar la temperatura (FC).

De estas curvas  $\chi_m(T)$  cabe destacar las siguientes características y señalar dos temperaturas críticas:

(a) Se observa un marcado aumento de  $\chi_m$  por debajo de  $T_C = 240\text{K}$ , temperatura que marca la aparición de orden magnético dentro de las regiones ricas en huecos, que pasarían a comportarse como clusters superparamagnéticos.

(b) Se observa un máximo en la curva  $\chi_m(T)$  obtenida en condiciones de ZFC a la temperatura de transición  $T_g$  ( $T_g < T_C$ ), máximo que se desplaza hacia temperaturas superiores al ir aumentando el contenido en  $\text{Sr}^{2+}$ . Por su parte, en las medidas de FC se encuentra que  $\chi_m$  es prácticamente independiente de la temperatura para  $T < T_g$ . Esta temperatura  $T_g$  correspondería a una temperatura de bloqueo de dichos clusters, apareciendo entonces un comportamiento de vidrio de espín (9).

(c) En el caso de las muestras MCOP y MCOMB, se observa además un hombro a temperaturas  $T_g < T < T_C$  que no aparece en el caso de las muestras MCER (c.f. Figuras 2a y 2b).

Hay que señalar que en la muestra  $x = 0.15$  preparada mediante el método de combustión comienza a apreciarse un comportamiento ferromagnético bastante acusado, siendo su curva de  $\chi_m(T)$  más parecida a las que se presentarán en el apartado siguiente; es decir, esta muestra estaría en la transición entre las dos situaciones descritas en los apartados 3.2.1 y 3.2.2.

Por otra parte, de la representación de  $\chi_m^{-1}(T)$  se encuentra que entre  $T_C < T < 360\text{K}$  los datos se pueden ajustar a una ley de Curie-Weiss. Los resultados muestran que, además de que  $\mu_{\text{ef}}$  ( $\mu_{\text{ef}} = (8C)^{1/2} \cdot \mu_B$ ) desciende progresivamente con el contenido en estroncio en todas las series preparadas mediante los distintos métodos, de acuerdo con los datos de la bibliografía (5, 6), en el caso de las muestras MCER se encuentran valores de  $\mu_{\text{ef}}$  ligeramente superiores a los de las muestras correspondientes obtenidas mediante los otros métodos. Además, la constante de Weiss,  $\theta$ , que en  $\text{LaCoO}_3$  es negativa ( $\approx -185\text{K}$ ) y se hace positiva al dopar el material (6) presenta, para un  $x$  dado, valores mayores en el caso de las muestras MCOMB, seguidos por los de las muestras MCOP y finalmente por las muestras MCER.

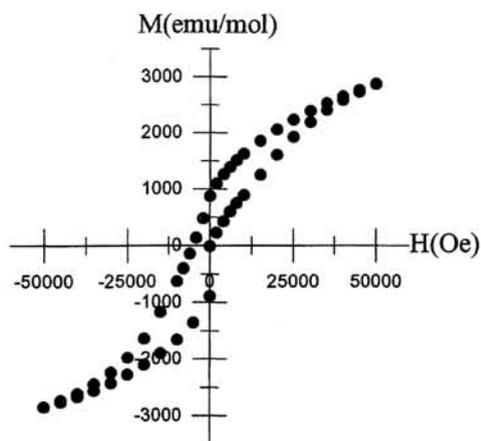


Fig. 3. Magnetización ZFC frente a campo magnético aplicado correspondiente a la muestra de composición  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{CoO}_3$  ( $T = 5\text{K}$ ), obtenida mediante el método cerámico (O).

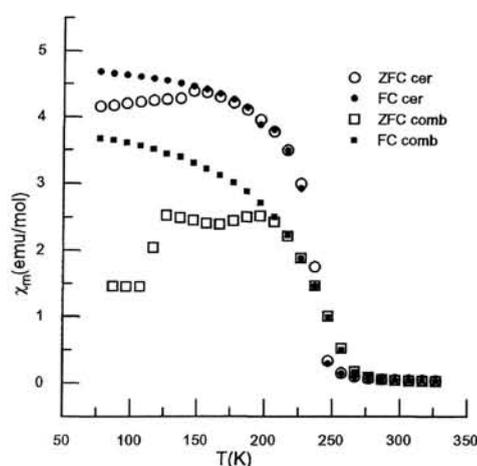


Fig. 4. Susceptibilidad magnética molar ZFC y FC de dos muestras de composición nominal  $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{3-\delta}$  obtenidas mediante el método cerámico (O, ●) y mediante el método de combustión (□, ■). Intervalo de temperatura:  $77\text{K} \leq T \leq 350\text{K}$ . Campo aplicado:  $H = 1\text{ kOe}$ .

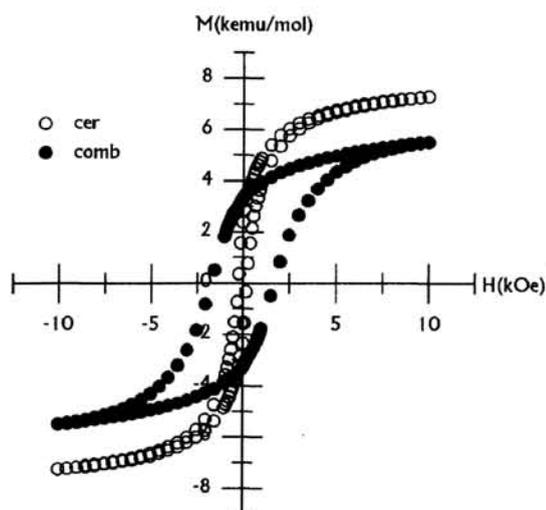


Fig. 5. Magnetización frente a campo magnético aplicado correspondiente a dos muestras de composición nominal  $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_{3-\delta}$  obtenidas mediante el método cerámico (O), y mediante el método de combustión (●), ( $T = 77\text{K}$ ).

De los ciclos de histéresis obtenidos a temperatura de 5K en condiciones de ZFC, la característica más destacada de todos ellos, independientemente del método de obtención, es que no se consigue saturación al campo máximo de 50 kOe (Figura 3).

### 3.2.2. $0.20 \leq x \leq 0.50$ (MUESTRAS MCER Y MNIT) Y $0.15 \leq x \leq 0.50$ (MCOMB)

Estas muestras con mayor contenido en estroncio muestran una gran magnetización ( $M = \chi_m \cdot H$ ) para  $T < T_c$ . Para un  $x$  dado la magnetización es máxima en el caso de la muestra cerámica y mínima para la muestra obtenida mediante combustión (Figura 4). En este intervalo composicional el orden magnético de largo alcance se establece a la temperatura  $T_c$ , en lugar de a  $T_g < T_c$ , y produce una magnetización neta como en un material ferromagnético.

En los experimentos  $\chi_m(T)$  se sigue observando un claro desdoblamiento entre las curvas correspondientes a las medidas ZFC y FC, diferencia que es máxima el caso de las muestras MCOMB, disminuye en las muestras MNIT y es mínimo en las MCER (Figura 4).

La temperatura de transición  $T_c$  es aproximadamente igual a 250K para  $x = 0.20$  y crece muy lentamente hasta  $T_c = 255\text{K}$  para  $x = 0.50$ , sin apreciarse diferencias significativas entre las muestras obtenidas mediante los distintos métodos.

Por su parte las curvas  $M(H)$  indican que a medida que aumenta  $x$  las muestras saturan mejor. Además para un  $x$  dado se encuentra que las muestras MCOMB presentan valores inferiores de  $M_{\text{máx}}$ , y valores considerablemente mayores de  $M_r$  y  $H_c$  (Figura 5). Es decir, los materiales MCOMB son magnéticamente más duros que los correspondientes MCER y MNIT.

### 3.3. Estudio eléctrico

Dependiendo del método de obtención, los intervalos composicionales en los que aparecen los distintos tipos de comportamiento eléctrico (metálico, semiconductor, transición metal-aislante) varían.

#### 3.3.1. MUESTRAS CERÁMICAS

Las muestras con  $0 < x \leq 0.15$  (Fig. 6) presentan comportamiento semiconductor, encontrándose un buen ajuste de los datos a un comportamiento de "salto al azar" de Mott (VRH):  $\ln \sigma \sim T^{-1/4}$ . Por su parte las muestras con  $0.20 \leq x \leq 0.50$ , son metálicas y en las curvas  $R(T)$  se observa un cambio de pendiente en  $T = T_c$  (Fig. 6).

#### 3.3.2. MUESTRAS OBTENIDAS MEDIANTE COPRECIPITACIÓN Y DESCOMPOSICIÓN DE NITRATOS

Las muestras con  $0 < x \leq 0.15$  presentan comportamiento semiconductor. Del buen ajuste de los datos a la expresión:  $\sigma \sim T^{-1} \exp(-E_a/kT)$  se deduce que la conducción es a través de huecos que se comportan como pequeños polarones.

Por su parte, las muestras con  $0.20 \leq x \leq 0.30$  presentan un comportamiento semiconductor reentrante: son semiconductoras a  $T < T_{MI1}$  ( $T_{MI1}$ : temperatura de la transición metal-ais-

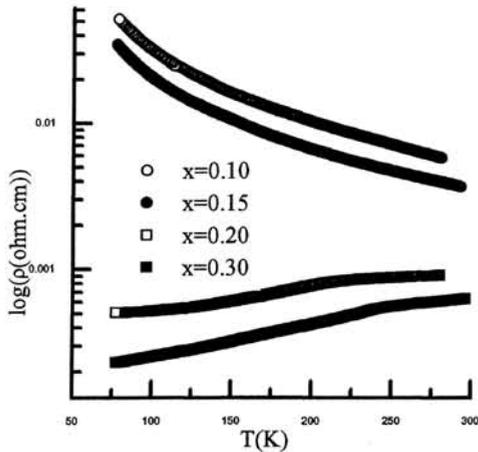


Fig. 6. Variación con la temperatura de la resistividad eléctrica de las muestras cerámicas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$   $x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ .

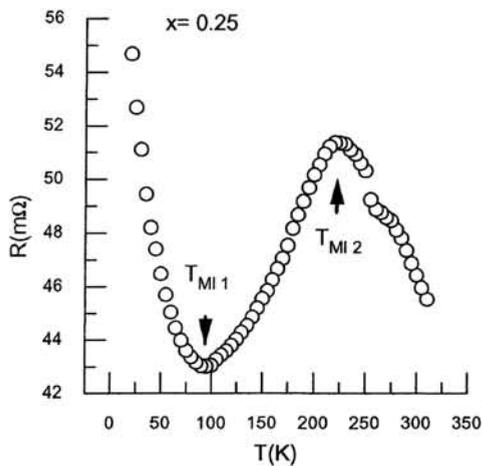


Fig. 7. Transición metal-aislante que presentan las muestras con  $0.20 \leq x < 0.30$  obtenidas por el método de coprecipitación. Intervalo de temperatura:  $77\text{K} \leq T \leq 320\text{K}$ .

lante), metálicas para  $T_{\text{MI}1} < T < T_{\text{MI}2}$  y nuevamente semiconductoras a  $T > T_{\text{MI}2}$ , (Fig. 7). Para  $x > 0.30$  las muestras ya son metálicas en todo el intervalo de temperaturas, observándose (como en el caso de las muestras cerámicas (Fig 6) un cambio de pendiente de la curva  $R(T)$  en  $T = T_C$ .

### 3.3.3. MUESTRAS OBTENIDAS MEDIANTE COMBUSTIÓN

Las muestras con  $0 < x \leq 0.20$  son semiconductoras, encontrándose un buen ajuste de los datos a la expresión:  $\text{Ln } \sigma \sim T^{-1/4}$ . Para  $0.20 < x \leq 0.45$  las muestras presentan un comportamiento semiconductor reentrante no llegándose a encontrar comportamiento metálico en todo el rango de temperaturas ni en el caso de las muestras con mayor contenido en estroncio.

## 4. DISCUSION

Hemos preparado muestras del sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  mediante distintos métodos de síntesis, obteniendo materiales con diferente tamaño de partícula.

Para una composición nominal fija, hemos realizado un estudio comparativo de las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales preparados por los distintos métodos.

En cuanto a su comportamiento magnético se observa que al disminuir el tamaño de partícula del material los procesos magnéticos se vuelven más irreversibles por lo que en las medidas de  $\chi_m(T)$  aumentan las diferencias entre los datos obtenidos en condiciones de ZFC y FC.

Para  $x \leq 0.15$ , en que las muestras presentan comportamiento de vidrios de espín, las medidas de  $\chi_m(T)$  indican que al disminuir el tamaño de partícula aumentan las interacciones entre los clusters ferromagnéticos que están embebidos en la matriz tipo  $\text{LaCoO}_3$ ; a medida que disminuye el tamaño de partícula las constantes de Weiss,  $\theta$ , se hacen más positivas; además algunos de los clusters, que se han hecho superparamagnéticos al descender la temperatura por debajo de  $T_C$  parecen comenzar a interactuar a temperaturas intermedias entre  $T_g$  y  $T_C$ , según se deduce de la aparición de un hombro en la curva  $\chi_m(T)$  en ese rango de temperaturas. Por tanto en estas muestras habría que hablar, no de una, sino de varias temperaturas de bloqueo de dichos clusters. En el caso de la muestra MCOMB con  $x = 0.15$  las interacciones han aumentado lo suficiente como para que prácticamente se haya alcanzado el límite de la percolación magnética.

Para  $x \geq 0.20$  en todas las muestras se ha producido la percolación magnética, pero aparecen diferencias significativas entre las muestras obtenidas mediante los distintos métodos: mientras que los materiales MCER, MCOP y MNIT son relativamente blandos desde el punto de vista magnético, las correspondientes muestras MCOMB son mucho más duras. Este endurecimiento progresivo de las muestras, según la secuencia  $\text{MCER} < (\text{MCOP y MNIT}) < \text{MCOMB}$ , se debe fundamentalmente a la disminución del tamaño de partícula, con la consiguiente reducción del número de dominios magnéticos y mayor dificultad para magnetizar y desmagnetizar las muestras. No obstante tampoco se pueden descartar otros factores, tales como la probablemente mayor densidad de defectos en las muestras MCOMB, por las características intrínsecas del procedimiento de síntesis, defectos que también pueden estar dificultando el movimiento de las paredes de dominio y por tanto ayudando al endurecimiento del material.

En cuanto al comportamiento eléctrico, dependiendo del método de obtención varían los intervalos composicionales en que aparecen los distintos tipos de comportamiento. Así, mientras que las muestras MCER y MCOP presentan comportamiento: semiconductor para  $x \leq 0.15$ , las muestras MCOMB son semiconductoras para  $x < 0.20$ . Para dopajes superiores las muestras MNIT y MCOMB presentan un comportamiento semiconductor reentrante en los intervalos composicionales  $0.20 < x < 0.30$  (MNIT) y  $0.20 < x \leq 0.50$  (MCOMB), comportamiento que no se observa en las muestras cerámicas. Finalmente, mientras que la percolación eléctrica se alcanza para  $x = 0.20$  en las muestras MCER, en las muestras MNIT ésta no se alcanza hasta  $x = 0.30$  y en las muestras MCOMB ésta no se llega a alcanzar en el intervalo composicional estudiado. Estas diferencias en el comportamiento eléctrico se pueden interpretar como debidas a variaciones en la conductividad intergranular (son muestras con distinto tamaño de partícula, distinto grado de sinterización, diferentes bordes de grano, etc.). Pero además tampoco hay que descartar que se produzcan variaciones en las conductividad intragranular en las muestras obtenidas mediante distintos métodos de síntesis debido a diferencias en el tamaño y distribución de los clusters

metálicos y ferromagnéticos dentro de la matriz aislante tipo  $\text{LaCoO}_3$ .

Seguimos haciendo estudios para comprender estas diferencias.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación económica al DGICYT (PB94-1528). También agradecemos a los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Coruña su ayuda técnica. ♦

#### BIBLIOGRAFÍA

1. R.R. Heikes, R.C. Miller, R. Mazelsky, "Magnetic and electrical anomalies in  $\text{LaCoO}_3$ ", *Physica* 30, 1600-1608 (1964).
2. P.M. Raccah and J.B. Goodenough, "First-order localized collective electron transition in  $\text{LaCoO}_3$ ", *Phys. Rev.* 155, 932-943 (1967).
3. N. Menyuk, K. Dwight and P.M. Raccah, "Low temperature crystallographic and magnetic study of  $\text{LaCoO}_3$ ", *J. Phys. Chem. Solids* 28, 549-556 (1967).
4. M.A. Señarís-Rodríguez and J.B. Goodenough, "LaCoO<sub>3</sub> revisited", *J. Solid State Chem.* 116, 224-231 (1995).
5. G.H. Jonker and J.H. van Santen, "Magnetic compounds with perovskite structure III. Ferromagnetic compounds of Cobalt", *Physica* 19, 120-130 (1953).
6. P.M. Raccah and J.B. Goodenough, "A localized electron to collective-electron transition in the system  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ ", *J. Appl. Phys.* 39, 1209-1210 (1968).
7. V.G. Bhide, D.S. Rajoria, C.N.R. Rao, G. Rama Rao, V.G. Jadhao, "Itinerant electron ferromagnetism in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  and Mössbauer study", *Phys. Rev. B* 12, 2832-2843 (1975).
8. C.N.R. Rao, O.M. Parkash, D. Bahadur, P. Ganguly and S. Nagabhushana, "Itinerant electron ferromagnetism in  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  doped rare-earth orthocobaltites  $(\text{Ln}_{3+1-x}\text{M}_{2+x}\text{CoO}_3)$ ", *J. Solid State Chem.* 22, 353-360 (1977).
9. M.A. Señarís-Rodríguez and J.B. Goodenough, "Magnetic and Transport Properties of the System  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -d ( $0 \leq x \leq 0.50$ )", *J. Solid State Chem.* 118, 323-336 (1995).
10. S. Sundar Manoharan, K.C. Patil, "Combustion route to fine particle perovskite oxides", *J. Solid State Chem.* 102, 267-276 (1993).
11. S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Verneker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures", *Combust. and Flame* 40, 71-79 (1981).

Recibido: 10-6-96

Aceptado: 19-10-97



**8-11 de marzo de 1998**

**CASTELLÓN**

**Secretaría del Congreso. Cámara Oficial de Comercio Industria y Navegación**

Avenida Hermanos Bou, 79.

Tel. (964) 35 65 00

Fax: (964) 35 65 10

12003 Castellón (ESPAÑA)