

Estudio Mössbauer para el sistema $\text{La}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ (M = Pb, Sr, $0.01 \leq x \leq 0.3$)

T. HERNÁNDEZ^{1, 2}, F. PLAZAOLA², T. ROJO¹, J. M. BARANDIARÁN²¹Dpto. Química Inorgánica, ²Dpto. Electricidad y Electrónica,
Universidad del País Vasco, Apartado 644, 48080 Bilbao, Spain.

Los compuestos de fórmula $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3-y}$ (donde M es un catión divalente) al ser enfriados experimentan una gran disminución de su resistividad durante la transición paramagnética a ferromagnética. Esta transición produce una enorme magnetorresistencia negativa, conocida como magnetorresistencia colosal, cerca de la temperatura de Curie, T_c. En este trabajo las fases $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$) se han sintetizado por el método cerámico. Todos los compuestos se han caracterizado por difracción de rayos X, imanación y medidas de espectroscopía Mössbauer. La sustitución de los iones Mn^{3+} por iones Fe^{3+} causa una gran disminución en la temperatura de Curie del sistema $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Las muestras $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$) fueron sintetizadas a bajas temperaturas utilizando el procedimiento sol-gel. Los espectros Mössbauer de todos los compuestos presentan un desdoblamiento cuadrupolar originado por iones Fe^{3+} localizados en posiciones octaédricas distorsionadas. Conforme aumenta el contenido del Fe en la muestra aumenta el desdoblamiento cuadrupolar.

Palabras Clave: Magnetorresistencia, ferromagnetismo, espectroscopía Mössbauer, manganitas.

Mössbauer study for $\text{La}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ SYSTEM. (M = Pb, Sr, $0.01 \leq x \leq 0.3$).

On cooling the compounds of the form $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3-y}$ (where M is divalent cation) show a large decrease in resistivity associated with a paramagnetic to ferromagnetic transition. This transition is known to produce a large negative magnetoresistance, the so-called colossal magnetoresistance (CMR), near the Curie temperature, T_c. In this work the phases $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$) have been prepared using the ceramic method, and have been characterised by X-ray diffraction, magnetic measurements and Mössbauer spectroscopy. The substitution of the Mn ions by Fe ions gives a large decrease of the Curie temperature of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ system. The samples $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$) were synthesised by the sol-gel low temperature method. The Mössbauer spectra for all compounds exhibit a splitted peak resulting from ions Fe^{3+} located in the distorted octahedral site. As the content of Fe^{3+} increased the quadrupole splitting of Fe increased.

Keywords: Magnetoresistance, ferromagnetic, Mössbauer spectroscopy, manganites.

1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades electromagnéticas de los óxidos de los metales de transición han sido objeto de numerosos estudios (1). En 1986 se descubrió la superconductividad a alta temperatura en materiales basados en óxido de cobre, más recientemente, la atención ha sido enfocada hacia ciertos óxidos de manganeso (las manganitas con estructura perovskita) que poseen una magnetorresistencia especialmente grande (2, 3).

Las manganitas de magnetorresistencia colosal (CMR) son compuestos basados en estructura tipo perovskita ABO_3 en donde la posición A, en los centros del cubo, es ocupada por iones metálicos como La^{3+} , Nd^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , etc. y la posición B en los centros de los octaédros es ocupada por iones pequeños del tipo Mn^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} o Mn^{4+} . La familia más ampliamente estudiada tiene la fórmula química $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (donde Ln es una tierra rara como La o Nd y A es un metal alcalino divalente).

Cuando se enfrían estos materiales presentan una gran disminución de la resistividad asociada con una transición paramagnética a ferromagnética (4). El estado de valencia mixta $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ es el responsable del ferromagnetismo y de la conductividad metálica en estos compuestos a través de un

mecanismo de doble intercambio (5).

Una manera de obtener información acerca de la naturaleza de las interacciones de doble intercambio es sustituir una pequeña parte del ion Mn^{3+} por otro ion de metal de transición, por ejemplo el Fe^{3+} , el cual favorece un acoplamiento antiferromagnético en el plano Mn-O. La espectroscopía Mössbauer es una técnica poderosa para estudiar los estados de oxidación del hierro en la estructura perovskita, ya que detecta los más pequeños cambios electrónicos dentro del entorno del átomo de hierro, aún cuando el hierro puede encontrarse en una proporción estequiométrica muy inferior comparada con los otros átomos que constituyen la fase como es el caso en estos compuestos.

En este trabajo se han sintetizado por el método cerámico perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$). Todos los compuestos han sido caracterizados por difracción de RX, imanación, y espectroscopía Mössbauer.

El estudio por espectroscopía Mössbauer en la región paramagnética se ha aplicado también a los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $x = 0.1\text{-}0.3$, sintetizados en un trabajo anterior(6).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las fases $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) para cuando $x > 0.05$ todas fueron dopadas con un 2 % de ^{57}Fe del total presente en la muestra. Los reactivos de partida La_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_2O_3 fueron pesados estequiométricamente y molidos en un mortero con acetona durante 30 minutos. Después, la mezcla se molió en un molino planetario durante 45 minutos a 45 revoluciones por minuto. Cuando la mezcla estuvo completamente seca se le aplicó un tratamiento térmico a 900°C durante 17 horas, el sólido calcinado fue nuevamente molido en un mortero, y a continuación se le aplicó un tratamiento térmico a 1300°C durante 18 horas. El tiempo de enfriamiento hasta llegar a la temperatura ambiente fue de aproximadamente 5 horas. Aunque para estos compuestos no se ha determinado la cantidad de oxígeno presente, cuidadosos estudios de muestras cerámicas de manganitas de lantano dopadas, han encontrado que la desviación de la estequiometría en el contenido de oxígeno es inferior (7).

Los diagramas de difracción de rayos x utilizados para la identificación de las fases se obtuvieron mediante los difractómetros PHILIPS PW1710 equipado con anticátodo de cobre y PHILIPS X'PERT que selecciona la radiación K_α del cobre mediante un monocromador de grafito. El análisis de las fases se lleva a cabo mediante la utilización de las fichas JCPDS (8). Mediante el programa FULLPROF (9) basado en el método de Rietveld (10, 11), se llevo a cabo el refinamiento de los parámetros de celda y del perfil de los picos del diagrama de difracción, empleando la opción "Profile Matching".

Las medidas magnéticas se realizaron en una balanza de Faraday, a campos aplicados de 200-300 Oe, el magnetómetro utilizado es un sistema comercial suministrado por la casa Manics, modelo DSM-8. La manera de cómo se determinaron las T_c en este trabajo fue considerar el mínimo en las curvas de dM/dT con respecto a T. Para el compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ las medidas fueron realizadas en un magnetómetro SQUID MPMS-7. En este último las curvas zero field cooling (ZFC) y field cooling (FC) se realizaron bajo un campo aplicado de 100 Oe.

La espectroscopia Mössbauer se realizó en geometría de transmisión en la región paramagnética utilizando un espectrómetro convencional de aceleración constante con una fuente de ^{57}Co -Rh. La velocidad fué calibrada usando una lámina de Fe de tipo estándar. Los espectros han sido ajustados utilizando el programa NORMOS desarrollado por Brand y otros (12).

Las fases de composición $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) se prepararon en un trabajo anterior (6) mediante el método *sol-gel* (13), como no es posible estudiar por esta técnica la composición $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ en este trabajo se preparó otra muestra de composición $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}^{57}\text{O}_3$ mediante el mismo método.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Difracción de RX.

Los diagramas de difracción y parámetros cristalográficos para los óxidos sintetizados son muy parecidos, la estructura cristalina para todos los compuestos ha sido determinada como romboédrica, grupo espacial R-3c.

El volumen de la celda unidad aumenta con el contenido en Fe. Para el caso de la fase con Pb la fase presenta un volumen

TABLA I. PARÁMETROS CRISTALOGRAFICOS OBTENIDOS DEL REFINAMIENTO ESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.

| FASE | a (Å) | c (Å) | V (Å ³) |
|--|-----------|------------|---------------------|
| $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ | 5.5135(2) | 13.3919(6) | 352.55 |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ | 5.5114(1) | 13.3685(3) | 351.67 |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ | 5.5130(1) | 13.3672(0) | 351.84 |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ | 5.5138(1) | 13.3664(2) | 351.93 |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ | 5.5161(0) | 13.3695(2) | 352.29 |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ | 5.5177(1) | 13.3731(2) | 352.59 |

mayor que para la correspondiente con Sr, esto está en buen acuerdo con el mayor tamaño del ion Pb^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 158$ pm, $r_{\text{Pb}^{2+}} = 163$ pm). La estructura perovskita resulta bastante constante con el valor de x, esto concuerda con la equivalencia en tamaño del ion Fe^{3+} y los iones Mn^{3+} de alto espín ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 78.5$ pm, $r_{\text{Mn}^{3+}} = 78.5$ pm). La única consecuencia del aumento en el contenido en Fe es la expansión de la estructura cristalina indicada por el aumento en los volúmenes de la celda unidad. Resultados semejantes han sido obtenidos en otros sistemas parecidos (14).

Los resultados del análisis de difracción de rayos x de las muestras sintetizadas aparecen en la Tabla I. Debe señalarse que la bondad de los ajustes de los diagramas de difracción de rayos x podría mejorarse. Una mejor manera de estudiar este tipo de sistemas estructuralmente sería mediante el uso de técnicas que nos ayuden a distinguir elementos de números atómicos próximos, como la difracción de neutrones.

3.2. Medidas de Imanación.

Las muestras con $x = 0.1, 0.05, 0.1$ presentan un comportamiento puramente ferromagnético (ver Figura 1). Las curvas de M frente a T para las composiciones con $x = 0.2, 0.3$ presentan un comportamiento diferente a las presentadas en la Figura 1, debido a un acusado carácter antiferromagnético en las mismas debido a la variación de los ángulos de enlace entre los iones responsables del doble canje. De los resultados anteriores es evidente que la presencia del Fe favorece un acoplamiento antiferromagnético en el enlace Mn-O-Mn. Conforme aumenta la concentración de Fe en el compuesto disminuye la temperatura de Curie. La sustitución con átomos de Fe claramente suprime el ferromagnetismo (6, 15-17).

Para $x = 0.20$ el comportamiento magnético parece ser antiferromagnético con una T_N de ≈ 90 K. Representando el inverso de susceptibilidad en función de la temperatura y aplicando la ley de Curie-Weiss en la región paramagnética, se encuentra que $\theta_p = 108$ K, lo cual indica la existencia de fuertes interacciones ferromagnéticas en la muestra.

La curva ZFC para la muestra $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ (Figura 2) presenta un máximo a una temperatura dada y decrece a temperaturas más altas debido a la transición ferromagnética-paramagnética. Para temperaturas por abajo del máximo, la disminución en el valor de la imanación puede probablemente ser debido a efectos no colineales. A esta temperatura ocurre la bifurcación entre las curvas ZFC y FC. El comportamiento magnético observado corresponde a un sistema magnético inhomogeneo donde los clusters o granos ferromagnéticos están inmersos en una matriz distinta. De la gráfica de $1/\chi$ frente a T y el correspondiente ajuste de Curie-Weiss ($c = \chi/T - \theta_p$) en la región paramagnética, se encuentra un valor positivo de la temperatura de Curie paramagnética $\theta_p = 32$ K,

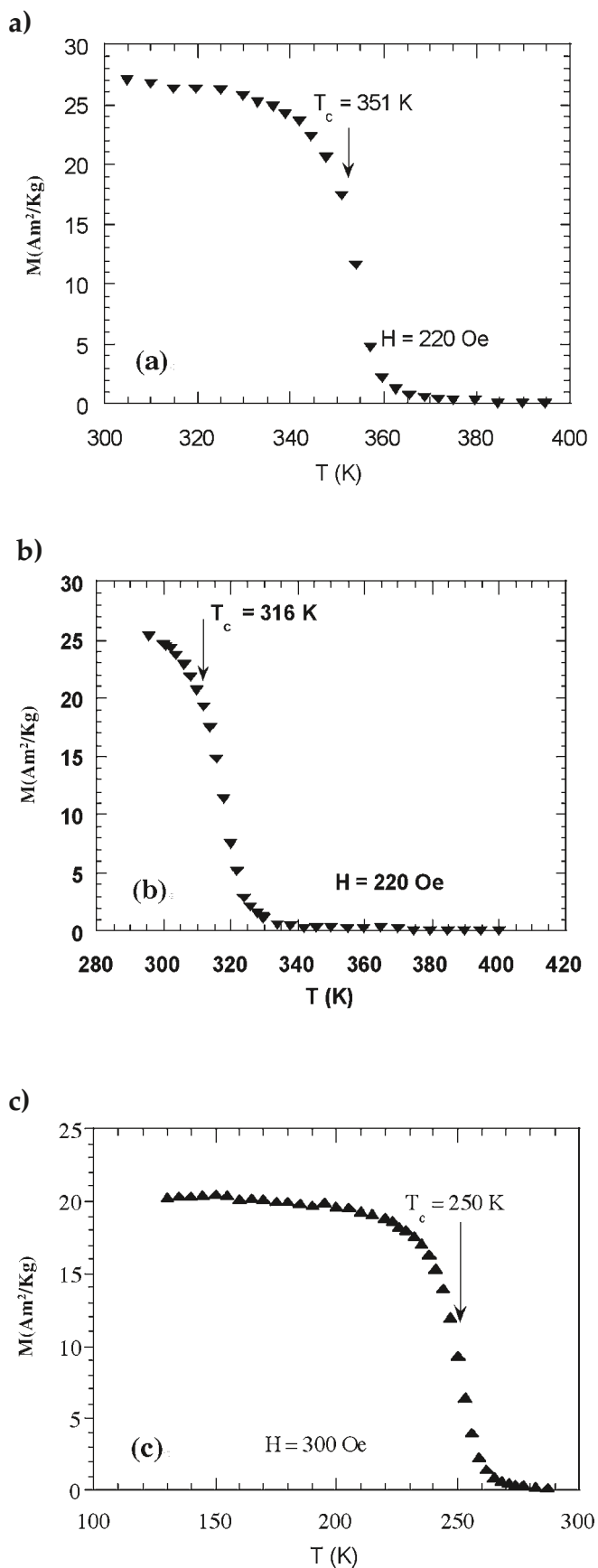


Figura 1. Curvas de imanación con la temperatura para el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ (b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ y (c) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

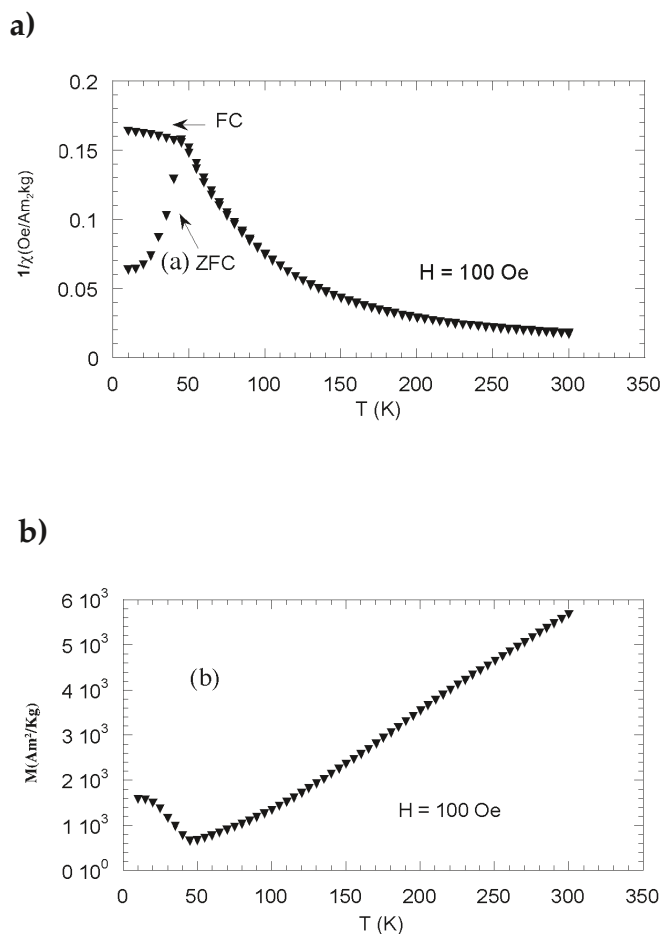


Figura 2. Zero Field Cooling-Field Cooling para la fase $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ (a) así como también $1/\chi$ contra la temperatura para esta misma fase (b).

TABLA II. CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS PARA LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

| FASE | Tc (K) |
|--|-------------------------------|
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ | 351 (H = 220 Oe) |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ | 316 (H = 220 Oe) |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_3$ | 250 (H = 300 Oe) |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.18}\text{O}_3$ | $\theta_p = 108$ (H = 245 Oe) |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.28}\text{O}_3$ | $\theta_p = 32$ (H = 100 Oe) |

que indica la presencia de interacciones ferromagnéticas (Figura 2). Los resultados de las medidas de imanación se presentan en la Tabla II.

La introducción de Fe en las muestras causa un importante descenso en la temperatura de ordenamiento ferromagnético siguiendo el mismo comportamiento observado para la transición semiconductor-metal. Finalmente hay que hacer notar que los valores de las temperaturas críticas son más bajos para las fases $\text{TR}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (TR = Nd o La) que para las fases $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Este hecho coincide con el radio iónico más pequeño del Nd^{3+} que La^{3+} ($r_{\text{Nd}^{3+}} = 112 \text{ pm}$, $r_{\text{La}^{3+}} = 117$), que corresponde a una mayor distorsión de sus estructuras tipo perovskita, por otra parte, la introducción de iones Sr^{2+} causa un efecto similar que Pb^{2+} en las temperaturas crí-

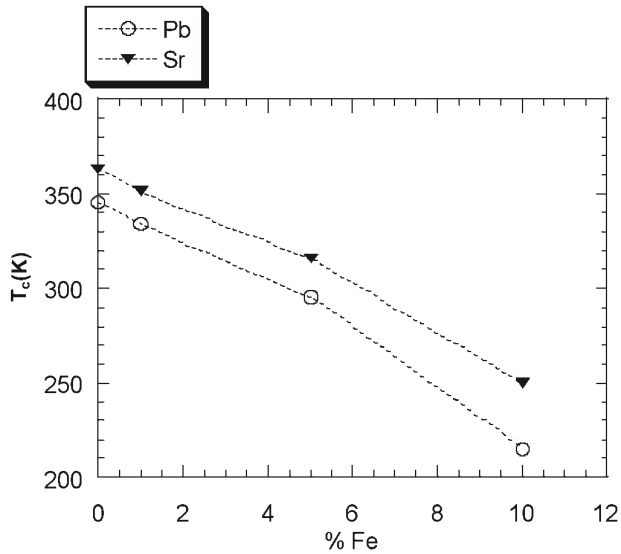


Figura 3. Variación de las T_c en función del porcentaje de Fe en las perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (M = Pb, Sr). Las líneas son una ayuda para el ojo.

TABLA III. PARÁMETROS MÖSSBAUER PARA LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS. LOS NÚMEROS ENTRE PARÉNTESIS INDICAN LAS INCERTIDUMBRES EN LOS ÚLTIMOS DÍGITOS.

| FASE | δ^* (mm/s) | Δ (mm/s) | Γ (mm/s) |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------|
| $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ | 0.320(3) ^a | 0.318(0) ^a | 0.400(3) |
| $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ | 0.380(0) | 0.320(3) | 0.300(4) |
| $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ | 0.350(7) | 0.410(6) | 0.340(1) |
| $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ | 0.360(3) | 0.470(8) | 0.390(2) |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ | 0.370(6) ^b | 0.180(4) ^b | 0.380(9) |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ | 0.300(6) ^c | 0.220(6) ^c | 0.360(9) |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.08}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ | 0.360(2) | 0.260(1) | 0.320(1) |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.18}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ | 0.360(0) | 0.320(8) | 0.330(6) |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.28}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ | 0.360(4) | 0.380(9) | 0.360(4) |

* d con respecto al Fe natural.

a, c : medida a 365 K

b : medida a 410 K

tics debido a sus similares radios iónicos ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 158$ pm, $r_{\text{Pb}^{2+}} = 163$ pm), el valor más grande del radio iónico de Sr^{2+} produce una estructura menos distorsionada y se obtienen valores más grandes de temperaturas críticas en este tipo de compuestos.

Un deterioro en las propiedades magnéticas con la adición de pequeñas cantidades de Fe es obvio. De la misma manera, cambios similares en los estados ferromagnéticos y metálicos han sido previamente observados en una serie de compuestos con composición $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 4$) (18). En estos compuestos la introducción progresiva de Cu en los sitios de Mn produce, aun para $x = 0.2$, un estado semiconductor. El comportamiento similar observado en el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ sugiere que un metal de transición diferente que ocupe el sitio del Mn dará una contribución negativa al mecanismo de doble intercambio. En la Figura 3 se presenta una comparación de las T_c obtenidas en este trabajo con las obtenidas anteriormente en el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ por los autores (14).

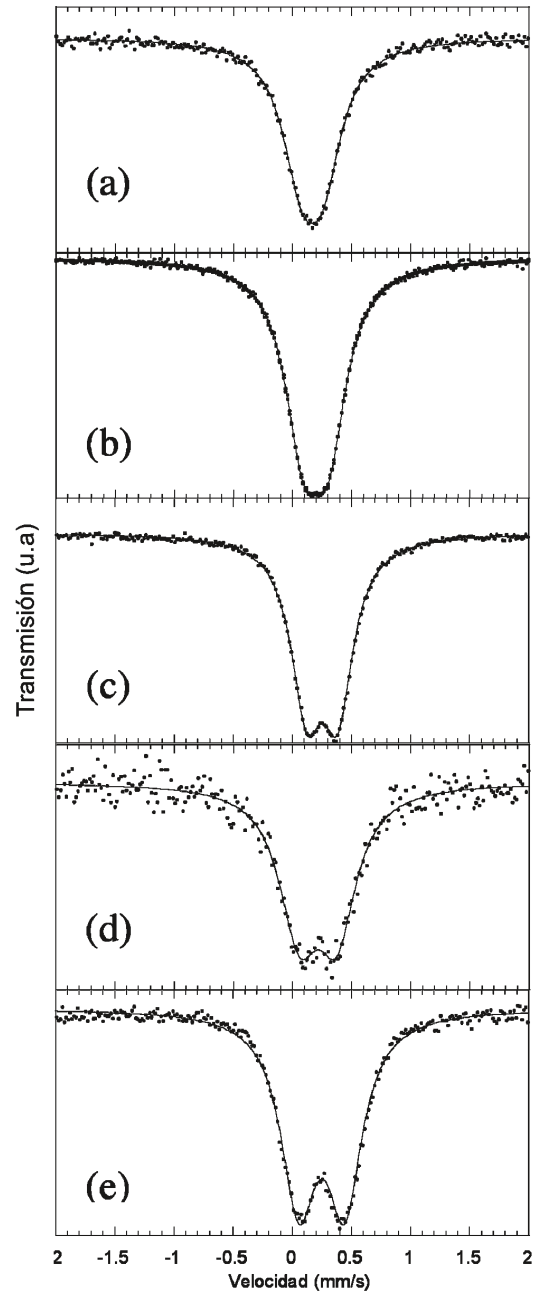


Figura 4. Espectros Mössbauer experimental y ajuste para el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (dopados con 2 % de ^{57}Fe) (a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ (b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (c) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (d) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (e) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ medidos en la región paramagnética.

3.3 Espectroscopia Mössbauer

3.3.1 ESTUDIO DEL SISTEMA $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$).

En la Figura 4 se presentan los espectros Mössbauer experimentales y sus ajustes para las fases mencionadas. Los resultados de los ajustes se resumen en la Tabla III. El análisis de los valores del desplazamiento isomérico indican que el Fe está en un estado de valencia 3+. El desdoblamiento cuadrupolar observado aumenta conforme aumenta la sustitución de

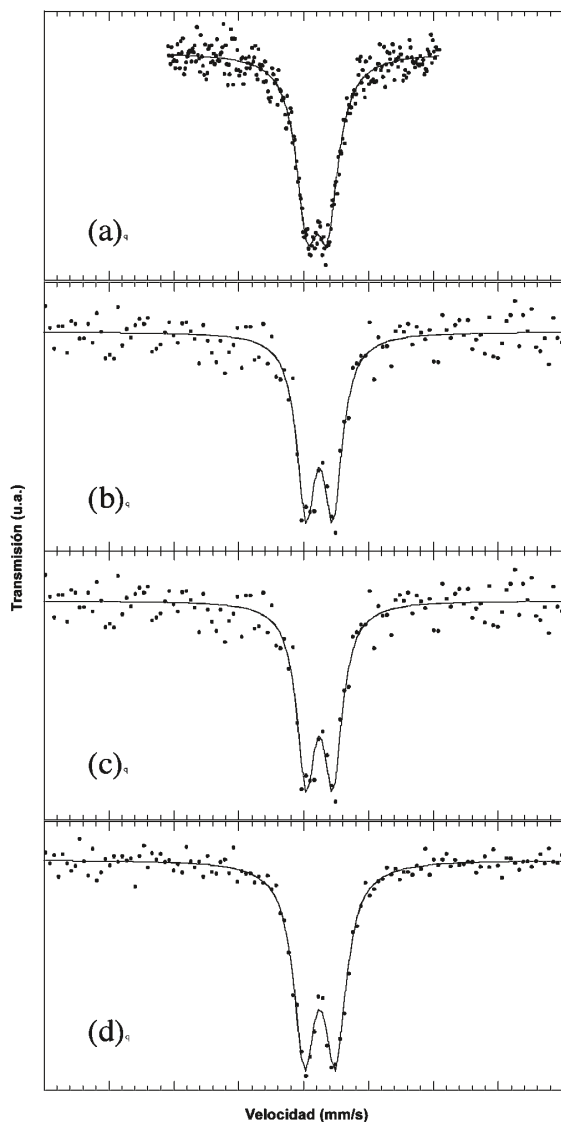


Figura 5. Espectros Mössbauer experimental y ajuste para el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ medidos en la región paramagnética. (a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ (b) $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (c) $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (d) $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$.

Mn por Fe. El Fe^{3+} dentro de la estructura se encuentra en un sitio octaédrico distorsionado y este aumenta en la manera de la sustitución del Mn por Fe. La distorsión del octaedro conforme se sustituye Fe por Mn podría dar lugar a una inclinación de los momentos magnéticos (disminución del paralelismo entre momentos magnéticos) explicando de este modo la disminución de las temperaturas de Curie de los compuestos estudiados.

3.3.2 ESTUDIO DEL SISTEMA $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$).

En la Figura 5 se presentan los espectros Mössbauer obtenidos. Para el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Parte de los resultados ya han sido reportados por los autores en un trabajo previo (14).

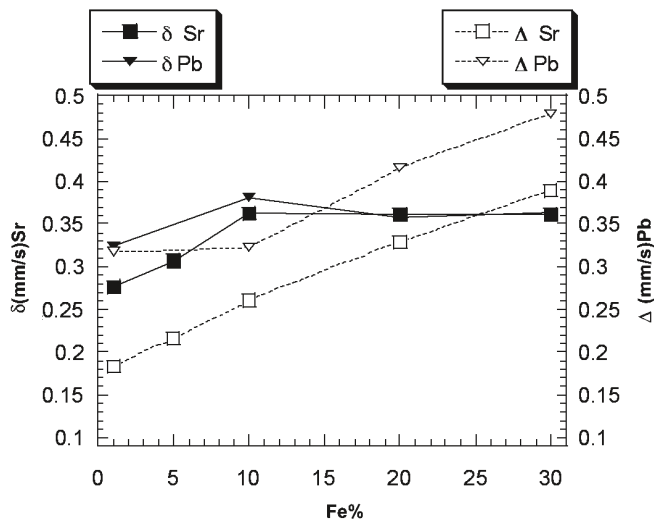


Figura 6. Evolución de los parámetros hiperfinos frente al porcentaje de Fe en las fases del tipo $\text{La}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Las líneas son una ayuda para el ojo.

Al igual que para las fases de Sr todos ellos fueron medidos en la región paramagnética. Todos ellos presentan las mismas características que para los correspondientes con Sr: el desdoblamiento cuadrupolar para el Fe^{3+} , situado en un entorno octaédrico, aumenta conforme aumenta el contenido del mismo en las diferentes perovskitas. Los valores de los parámetros hiperfinos se resumen en la Tabla III.

En la Figura 6 se representa la evolución de los parámetros Mössbauer hasta ahora obtenidos. Se observa de manera general que mientras el desdoblamiento cuadrupolar aumenta conforme aumenta el contenido de Fe en las muestras, el desplazamiento isomérico permanece constante. Para el caso de las muestras con Pb la irregularidad en su comportamiento podría ser a causa de la estadística del espectro.

4. CONCLUSIONES.

La estructura cristalina de esta familia de compuestos ha sido determinada como trigonal, grupo espacial R-3c. Donde el volumen de la celda unidad aumenta con el aumento del contenido en Fe. La distorsión en la estructura perovskita para las fases estudiadas en este trabajo es menor que en $\text{Nd}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ y similar a la de $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. La presencia del Fe favorece un acoplamiento antiferromagnético en el enlace Mn-O-Mn, pues conforme aumenta la concentración de Fe en el compuesto disminuye la temperatura de Curie. El análisis de los parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer para el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ lleva a la conclusión de que el desdoblamiento cuadrupolar para el Fe^{3+} situado en un entorno octaédrico aumenta conforme aumenta el contenido del mismo en las diferentes perovskitas. La distorsión del octaedro conforme se sustituye Mn por Fe puede explicar la disminución en las temperaturas de Curie de los compuestos estudiados. La espectroscopia Mössbauer para el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ al igual que para el sistema con Sr, la presencia de Fe^{3+} situado en un entorno octaédrico, cuya distorsión aumenta conforme aumenta el contenido del mismo en las diferentes perovskitas.

BIBLIOGRAFÍA

- Wollan, E. D. & Koehler, W. C. "Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ ". *Phys. Rev.* **100**, 545-563 (1955).
- von Helmholt, R. M.; Wecker, J.; Holzapfel, B.; Schulz, L. & Samwer, K. "Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ Ferromagnetic Films". *Phys. Rev Lett* **71**, 2331-2333 (1993).
- Jin, S; Tiefel, T. H.; McCormack, M.; Fastnacht, R. A. and Chen, L. H. "Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films". *Science* **264**, 413-415 (1994).
- Jonker, G. H. & van Santen, J. H. "Ferromagnetic Compounds of Manganese With Perovskite Structure". *Physica* **16**, 337-349 (1950).
- de Gennes, P. G. "Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals" *Phys. Rev.* **118**, (1) 141-154 (1960).
- Gutiérrez, J.; Barandiaran, J. M.; Insausti, M.; Lezama, L.; Peña, A.; Blanco, J. J. and Rojo, T. "Magnetic and transport properties of Pb perovskites and Fe containing giant magnetoresistance perovskites". *J. Appl Phys.* **83**, (11) 7171-7173 (1998).
- Ju, H. L.; Gopalakrishnan, J.; Peng, J. L.; Qi Li, G.; Xiong, G. C.; Venkatesan, T. and Greene R. L. "Dependence of giant magnetoresistance on oxygen stoichiometry and magnetization in polycrystalline $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_z$ ". *Phys. Rev. B* **51**, 6143 (1995).
- JCPDS Powder Diffraction File; Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Sets 1-43, published by International Center for Diffraction Data, Swarthmore, P. A. (1990).
- Rodríguez-Carvajal, J. FULLPROF Program Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns (ILL, Grenoble. 1990).
- Rietveld, H. M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures". *J. Appl Crystallogr.* **2**, 65-71 (1969).
- Rietveld, H. M.; "Line profiles of neutron powder-difraction peaks for structure refinement". *Acta Cryst.* **22**, 151 (1967a).
- Saiz Garitaonandia J. J. Tesis de Doctorado, (Universidad del País Vasco. Leioa) 1998.
- Brinker, C. J.; Scherer, G. R. "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" Academic Press: New York, (1990).
- Gutiérrez, J.; Peña, A.; Barandiaran, J. M.; Hernández, T.; Pizarro, J. L.; Insausti, M.; Lezama, L.; Blanco, J. J. and Rojo, T. "Structural and Magnetic Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ". (Se publicara en el *Phys. Rev. B* en Abril del 2000.).
- Ajan, A.; Venkateramani, N.; Shringi, S. N.; Prasad, S.; Pinto, R. and Nigam, A. K. "Effect of Fe Doping in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ". *J. Appl Phys.* **83**, (11) 7169-7170 (1998).
- Righi, L.; Gorria, P.; Insausti, M.; Gutiérrez, J. and Barandiaran, J. M. "Influence of Fe in giant magnetoresistance ratio and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskite type compounds". *J. Appl Phys.* **81**, (8) 5767-5769 (1997).
- Pissas, M.; Kallias, G.; Devlin, E.; Simopoulos, A. and Niarchos, D. "Mössbauer Study of $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ". *J. Appl Phys.* **81**, (8) 5770-5772 (1997).
- von Helmholt, R.; Haupt, L.; Barner, K. and Sondermann, U. "Metal Semiconductor-Transition and Spin-Glass Properties of $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Ba}_{(1+x)/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ". *Solid State Commun.* **82** (9) 693-696 (1992).

