

Tesis Doctoral

**Síntesis y caracterización de óxidos  
magnetorresistivos del tipo  
 $A_xSr_{2-x}FeMoO_6$ , y su aplicación a un  
potenciómetro sin contactos**

José Navarro Hernández

Director: Josep Fontcuberta Griñó  
Tutor : J.S. Muñoz García

Institut de Ciència de Materials de Barcelona

Universitat Autònoma de Barcelona  
Departament de Física

Barcelona, 11.07.2003



$Sr_2FeMoO_6$

Este trabajo está dedicado a mi familia, a los becarios el ICMAB, y, sobre todo, a Ainhoa, por pintarme la vida con un *paisaje inacabado*

## **Prefacio a la versión electrónica**

Esta versión electrónica tiene como objetivo facilitar la difusión de esta tesis doctoral.

Parte de la información contenida en este documento es confidencial, por lo que no está permitida su difusión, copia o reproducción sin el permiso expreso del autor o del director de la tesis.

Si necesita una versión electrónica no protegida póngase en contacto con Josep Fontcuberta ([fontcuberta@icmab.es](mailto:fontcuberta@icmab.es)).

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
1.1. El fenómeno de la magnetorresistencia . . . . .	7
1.2. Materiales magnetorresistivos . . . . .	10
1.3. Dobles perovskitas . . . . .	12
<b>2. Equipos experimentales</b>	<b>25</b>
2.1. Hornos . . . . .	25
2.2. Difracción de rayos X . . . . .	29
2.3. Magnetómetro SQUID . . . . .	32
2.4. Propiedades de transporte . . . . .	33
2.5. Analizador Termogravimétrico . . . . .	34
2.6. Microscopía electrónica de barrido . . . . .	36
2.7. Espectroscopía Mössbauer . . . . .	36
2.8. Fotoemisión . . . . .	39
2.8.1. Principios básicos de la fotoemisión . . . . .	39

---

2.8.2. Línea SU8 del LURE . . . . .	43
2.9. Preparación de las muestras . . . . .	45
<b>3. Síntesis de <math>\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6</math></b>	<b>47</b>
3.1. Esquema del proceso de síntesis . . . . .	48
3.2. La atmósfera . . . . .	50
3.3. La temperatura de síntesis . . . . .	52
3.4. La duración del proceso . . . . .	56
3.5. Rampas . . . . .	58
3.6. Proceso optimizado . . . . .	60
3.7. Oxidación y envejecimiento del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . . . . .	60
3.8. Conclusiones . . . . .	64
<b>4. Caracterización</b>	<b>65</b>
4.1. Caracterización cristalográfica . . . . .	66
4.1.1. Estructura cristalina . . . . .	66
4.1.2. Desorden catiónico en las posiciones B B' . . . . .	73
4.2. Caracterización magnética . . . . .	79
4.2.1. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ordenado . . . . .	79
4.2.2. Momento magnético en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con defectos de orden . . . . .	84
4.2.3. Temperatura de Curie en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con defectos de orden . . . . .	89

---

<i>Índice general</i>	III
4.2.4. Propiedades de transporte en función del desorden . . . . .	95
4.3. Conclusiones . . . . .	99
<b>5. Sistemas compuestos</b>	<b>101</b>
<b>6. Naturaleza de las interacciones magnéticas</b>	<b>107</b>
6.1. Interacciones magnéticas . . . . .	108
6.2. Estado de valencia del Fe y Mo . . . . .	114
6.2.1. Espectroscopía Mössbauer . . . . .	115
6.2.2. Fotoemisión . . . . .	121
6.3. Ferromagnetos de campo aleatorio . . . . .	121
6.4. Conclusiones . . . . .	125
<b>7. Sustituciones catiónicas: <math>\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6</math></b>	<b>127</b>
7.1. Síntesis . . . . .	128
7.2. Caracterización cristalográfica . . . . .	132
7.3. Caracterización magnética . . . . .	136
7.3.1. Magnetización . . . . .	137
7.3.2. Zona paramagnética . . . . .	139
7.3.3. Temperatura de Curie . . . . .	141
7.4. Propiedades de transporte . . . . .	146
7.5. Fotoemisión . . . . .	150

---

---

7.6. Conclusiones . . . . .	156
<b>8. Sustituciones catiónicas: <math>\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6</math></b>	<b>159</b>
8.1. Síntesis . . . . .	160
8.2. Caracterización cristalográfica . . . . .	161
8.3. Caracterización magnética . . . . .	166
8.4. Propiedades de transporte . . . . .	170
8.5. $\text{La}_x(\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{1,6})_{1-x}\text{FeMoO}_6$ . . . . .	172
8.6. Conclusiones . . . . .	173
<b>9. Capas gruesas de <math>\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6</math></b>	<b>175</b>
9.1. Serigrafía y sinterizado . . . . .	177
9.1.1. Descripción del proceso de serigrafiado . . . . .	177
9.1.2. Descripción del proceso de sinterizado . . . . .	179
9.2. Capas simples de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . . . . .	179
9.2.1. El problema de la adherencia . . . . .	180
9.2.2. Caracterización . . . . .	184
9.2.3. Descomposición del vehículo orgánico . . . . .	189
9.2.4. Capas gruesas de $\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{FeMoO}_6$ . . . . .	190
9.2.5. Potenciómetros de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sobre $\text{Al}_2\text{O}_3$ 90 % . . . . .	191
9.3. Capas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sobre capa barrera . . . . .	194

---

<i>Índice general</i>	V
9.3.1. Caracterización microestructural . . . . .	196
9.3.2. Caracterización de la capa de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . . . . .	199
9.4. Potenciómetros . . . . .	203
9.5. Conclusiones . . . . .	204
<b>10. Resumen y valoración</b>	<b>207</b>
10.1. Resumen de conclusiones . . . . .	207
10.2. Valoración general . . . . .	210
<b>A. Modificaciones de la ley de Curie-Weiss</b>	<b>215</b>
A.1. Impurezas ferromagnéticas . . . . .	215
A.2. Desorden catiónico . . . . .	219
A.3. Zener-Vonzovski . . . . .	220
<b>B. Radios iónicos</b>	<b>223</b>
<b>C. Fotoemisión de <math>\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6</math> y <math>\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6</math></b>	<b>225</b>
C.1. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con distintas cantidades de desorden . . . . .	225
C.2. $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . . . . .	229

---





# Prefacio

Esta tesis doctoral pretende ser un resumen de los resultados más importantes obtenidos del estudio de la síntesis, caracterización y aplicación tecnológica de la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , que es ferromagnética y presenta magnetorresistencia hasta los 400 K ( $\sim 120$  °C).

Este estudio se ha sido realizado en el Departamento de Materiales Magnéticos y Superconductores del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB), en el periodo 2000-2003, bajo la dirección del Prof. Josep Fontcuberta y con la participación directa de miembros de este grupo de investigación, a saber, Diego Rubí, Dr. Lluís Balcells, Dr. Carlos Frontera y Dr. Benjamín Martínez.

También hay que destacar el trabajo fruto de colaboraciones con otros grupos de investigación, como M.Tovar y M.T.Causa del Centro Atómico de Bariloche, Argentina, por los estudios a alta temperatura, M.C.Asensio, J.Ávila y M.Izquierdo, responsables de la línea hispano-francesa del LURE, París, por los estudios de fotoemisión, M.Lacaba, A.M.González y C.Forniés, de Navarra de Componentes (PIHER-NACESA), por el largo trabajo con capas gruesas, Nacís Mestres, Ana Roig y Felip Sandiumenge, del ICMAB, por compartir generosamente sus conocimientos de Raman, Mössbauer y TEM, respectivamente, y a los participantes en el proyecto AMORE, con los cuales hemos caminado estos últimos años.

Merecen una mención especial los servicios técnicos que han colaborado en las medidas experimentales de este trabajo: los técnicos de difracción de rayos X del ICMAB y el personal del Servei de Microscòpia de la UAB.

Parte de este trabajo ha sido subvencionado, motivado y presentado en el marco del proyecto europeo Advanced Magnetic Oxides for Responsive Engineering (AMORE, GRD1-1999-10502).



# Objetivos y Estructura del documento

El objetivo de este trabajo es el estudio de la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  y compuestos relacionados, e incluye la síntesis del material, su caracterización, la optimización de sus propiedades y su aplicación tecnológica en el desarrollo de un prototipo de potenciómetro magnetorresistivo sin contactos diseñado para su comercialización industrial.

En el capítulo 1 se presenta una breve introducción a los fenómenos y materiales magnetorresistivos.

En el capítulo 2 se describen brevemente las técnicas experimentales utilizadas, señalando las características particulares necesarias para el estudio de dobles perovskitas.

En una primera parte (Capítulo 3) se describe el proceso de síntesis del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  y se estudia el efecto de cada uno de sus parámetros sobre las propiedades del material resultante. Se encuentra una importante dependencia a las condiciones de síntesis, causada principalmente por dos factores (a) extrema sensibilidad a la atmósfera (b) presencia de defectos de orden catiónico entre Fe y Mo.

El principal resultado de esta parte es el control de la concentración de impurezas y defectos de orden mediante los parámetros de síntesis.

En la segunda parte (Capítulos 4 y 6) se realiza una caracterización de las muestras obtenidas,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  puro con distintas cantidades de desorden catiónico (AS), y se proponen modelos simples para explicar los comportamientos observados.

El análisis de Rietveld de los difractogramas de rayos X muestra una estructura cristalina similar para todas las muestras. El grupo de espacio de máxima simetría com-

patible con los datos experimentales es el  $I4/mmm^*$ . El momento magnético de saturación ( $M_S$ ) y la temperatura de Curie ( $T_C$ ) disminuyen con el desorden, y presentan valores en los rangos  $3.8-1.2 \mu_B$  y  $395-355$  K, respectivamente.

Suponiendo que los defectos de orden promueven enlaces antiferromagnéticos Fe-O-Fe mediante interacciones de superintercambio, se puede obtener que  $M_S$  (AS)=4 - 8 AS, que es compatible cuantitativamente con los resultados experimentales.

El análisis de la zona paramagnética sugiere que los electrones itinerantes juegan un papel muy importante en las interacciones del  $Sr_2FeMoO_6$ , y motiva el desarrollo de una expresión analítica para  $\chi(T) / (T > T_C)$ . Se utiliza el modelo de Zener-Vonzovsky como modelo para las interacciones magnéticas, obteniéndose una expresión para  $\chi(T)$  compatible con los resultados experimentales.

El estado de valencia de los cationes magnéticos se ha estudiado mediante espectroscopía Mössbauer y fotoemisión. Ambas técnicas coinciden en que la configuración electrónica está en un estado intermedio  $Fe^{3-\delta}:Mo^{5+\delta}$ . Además, confirman que, en presencia de defectos de orden, aparecen estados  $Fe^{3+}$ .

La caracterización de las propiedades de transporte revela una importante sensibilidad con la microestructura de la muestra y el desorden.

En la tercera parte (Capítulos 7 y 8) se optimizan las propiedades del  $Sr_2FeMoO_6$  mediante sustituciones catiónicas.

La serie  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$  presenta un incremento de  $T_C$  de 80 K en el rango estudiado, aunque también se detecta un aumento crítico del desorden catiónico que reduce la magnetorresistencia. Esto supone un severo inconveniente para la utilización tecnológica de este material.

La serie  $Ca_xSr_{2-x}FeMoO_6$  presenta un incremento de  $M_S$  hasta  $3.97 \mu_B$ , que, dentro del error, es el máximo permitido para esta doble perovskita. El resto de la caracterización de esta serie también es compatible con un desorden catiónico casi nulo. Desafortunadamente esta optimización del momento magnético de saturación no supone una mejora apreciable de la magnetorresistencia.

En la última parte (Capítulo 9 se propone como aplicación tecnológica un dispositivo magneto-electrónico, en este caso un potenciómetro magnetorresistivo sin contactos. Consiste en una pista de  $Sr_2FeMoO_6$  granular serigrafiada y sinterizada sobre un sustrato

---

\*Estudios de difracción de neutrones posteriores a esta tesis, y más sensibles a los oxígenos, proponen el grupo  $I4/m^{[1]}$

cerámico, cuya resistencia varía dependiendo de la posición de un imán móvil.

Los esfuerzos se centran en mostrar las dificultades encontradas en el proceso de preparación de capas gruesas que producen unos dispositivos con una señal mucho menor que la esperada.

Se han incluido tres apéndices con información complementaria. En el Apéndice A se muestran detalles de algunos desarrollos matemáticos no incluidos en el capítulo 6. En el Apéndice B es una referencia rápida a los tamaños iónicos, extraídos de la referencia<sup>[2]</sup>, de los cationes utilizados en este trabajo. El Apéndice C se muestran resultados interesantes de fotoemisión que no han podido ser analizados completamente antes de la entrega de esta tesis doctoral.



# Capítulo 1

## Introducción

Este capítulo tiene dos objetivos. El primero es presentar una introducción a los materiales y conceptos que rodean el fenómeno de la magnetorresistencia. El segundo es una breve revisión de la bibliografía relacionada con dobles perovskitas y aquéllos conceptos y compuestos que no se han abordado directamente en esta tesis.

### 1.1. El fenómeno de la magnetorresistencia

En el año 1947 William Shockley, John Bardeen y Walter Brattain dan a conocer al mundo un dispositivo de estado sólido al que llaman resistencia de transferencia, o *transfer resistance*, que será más conocida como transistor. El transistor optimiza de manera importante las lámparas de vacío utilizadas hasta entonces en electrónica y será la piedra angular de una de las revoluciones tecnológicas más importantes en la historia de la humanidad, la revolución electrónica.

El transistor es un dispositivo electrónico que controla una transferencia de electrones mediante un campo eléctrico aplicado al dispositivo, es decir, una acumulación de carga eléctrica.

Sin embargo los electrones tienen otro grado de libertad que puede ser explotado para



controlar su transferencia: el espín. El estudio de los dispositivos electrónicos relacionados con este nuevo parámetro origina una nueva rama de la electrónica, la magnetoelectrónica. Esta disciplina contiene varios campos de investigación como la elaboración de memorias magnéticas, los sensores magnetorresistivos, los transistores magnéticos o las válvulas de espín.

La magnetorresistencia es un fenómeno físico importante relacionado con la magnetoelectrónica, y consiste en la capacidad de algunos materiales o sistemas de cambiar su resistencia eléctrica al someterse a un campo magnético. Este fenómeno puede originarse por varios motivos, que dan lugar a varios tipos de magnetorresistencia:

- Magnetorresistencia ordinaria (OMR). Es la magnetorresistencia típica de los metales, en los que los electrones de conducción se ven sometidos a la componente magnética de la ley de Lorentz, perpendicular a su velocidad. Esto produce un alargamiento de su trayectoria, incrementando la resistencia eléctrica del material. Esta magnetorresistencia es positiva y muy pequeña, típicamente inferior al 1% ( $MR(H) = (R(H) - R_0) / R(H)$ ).
  - Magnetorresistencia anisótropa (AMR). La AMR, junto con la OMR, fueron observadas por primera vez a mediados del siglo XIX por Lord Kelvin en el hierro metálico. Mayor en magnitud que la OMR, y presente sólo en ferromagnetos, puede llegar hasta un 20% y se observa al cambiar la dirección del campo aplicado de perpendicular, respecto a la dirección de la corriente, a paralelo. Tiene su origen en la variación de la sección eficaz de dispersión de los electrones de conducción, relacionada con la interacción espín-órbita de los mismos.
  - Magnetorresistencia colosal (CMR). En la década de los noventa se descubrieron ciertos óxidos ferromagnéticos binarios y ternarios que presentaban un tipo de magnetorresistencia no vista hasta entonces a la que se llamó colosal debido a la gran magnitud que puede alcanzar, hasta un 105%. Este tipo de MR está relacionada con una fuerte correlación entre los electrones de conducción y el estado de la red cristalográfica, presentándose generalmente acompañada de transiciones metal-aislante. El origen de este fenómeno no es completamente comprendido y es objeto de una intensa investigación.  
Lamentablemente el fenómeno de la CMR se manifiesta con altos campos magnéticos, del orden de varios teslas y sólo cerca de  $T_C$ , por lo que queda fuera
-

del alcance de la mayoría de aplicaciones tecnológicas. Entre los óxidos que presentan CMR podemos citar la familia de las manganitas  $(A_xL_{1-x})_2MnO_3$  ( $A=Sr, Ca...$ ;  $L=La...$ ), la de los pirocloros  $T_2Mn_2O_7$  ( $T=Tl, Ti...$ ) y la de las dobles perovskitas  $A_2BB'O_6$  ( $A=Sr, Ba, Ca...$ ,  $B, B'$  metales de transición). Estas últimas, objeto del presente trabajo, destacan por la  $T_C$  de algunas composiciones, superior a la ambiental en más de  $100^\circ C$ .

Estos óxidos son semimetales ferromagnéticos, es decir, en el estado fundamental todos los electrones de conducción tienen la misma polarización de spin. Este desdoblamiento completo de la banda de conducción los convierte en importantes candidatos para ser utilizados en estructuras de multicapa para dispositivos electrónicos.

- Magnetorresistencia gigante (GMR). Este tipo de magnetorresistencia fue observada por primera vez en sistemas multicapas metálicas, en los que capas ferromagnéticas se alternan con capas no ferromagnéticas. Estos sistemas se diseñan para que unas capas ferromagnéticas tengan una coercitividad distinta que las vecinas ( $H_{C1} < H_{C2}$ ), de manera que al cambiar el campo magnético aplicado las capas ferromagnéticas se ordenen primero antiparalelamente ( $H_{C1} < H < H_{C2}$ ) y luego paralelamente ( $H_{C1} < H_{C2} < H$ ).

En 1988 se comprobó que la resistencia del sistema depende fuertemente del tipo de orden entre las capas ferromagnéticas. La GMR puede llegar hasta un 200 % a baja temperatura y presentar valores considerables a temperatura ambiente. Es por ello que tiene una gran importancia tecnológica para el diseño de sensores magnetorresistivos o válvulas de spin.

- Magnetorresistencia túnel (TMR). El progreso tecnológico en el campo del crecimiento de capas finas durante la década de los noventa hizo posible el crecimiento de capas de un grosor del orden de angstroms. Esta escala permitió aplicar la física cuántica a los dispositivos de multicapas y explotar el efecto túnel en el campo de las válvulas de spin. En 1995, Moodera et al. construyeron una multicapa  $CoFe/Al_2O_3/Co$  con la que se conseguía una magnetorresistencia de 13 % a temperatura ambiente.

Las uniones túnel son sistemas compuestos de capas ferromagnéticas separadas por delgados aislantes en los que la conducción se divide en dos canales de polarización de espín distinto y está fuertemente ligada al estado magnético de los ferromagnetos. Si estos ferromagnetos tienen los momentos magnéticos paralelos

se puede producir transferencia de electrones de conducción a través de la barrera aislante por efecto túnel. El rendimiento de la unión decrece rápidamente cuando la diferencia de orientación de los momentos de los ferromagnetos aumenta, alcanzando un mínimo cuando son antiparalelos. El rendimiento de la unión se optimiza si los ferromagnetos son semimetales, es decir, si sólo existe un canal de conducción totalmente polarizado.

## 1.2. Materiales magnetorresistivos

Los materiales tecnológicamente atractivos son aquéllos que presentan magnetorresistencia apreciable con un campo magnético de pocos kOe. De los tipos comentados en el apartado anterior sólo los causados por fenómenos extrínsecos cumplen esta condición.

La magnetorresistencia túnel y la dispersión dependiente del espín son dos mecanismos que se dan en la frontera entre dos dominios magnéticos, ya sea ésta natural, como las fronteras de grano, o artificiales, como fronteras de dominios cristalinos inducidas por sustratos o condiciones de síntesis.

Estos tipos de magnetorresistencia se presentan en todos los materiales magnéticos, pero con mayor intensidad en materiales con alta polarización de sus electrones itinerantes, como en aleaciones Heusler, en manganitas del tipo  $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$  (A=Ba, Sr, Ca)<sup>[3, 4]</sup>, en el  $\text{CrO}_2$ <sup>[5]</sup>, en los pirocloros como el  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ <sup>[6]</sup> y en la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[7]</sup>. Estos compuestos son sistemas ferromagnéticos semimetálicos<sup>[8, 9, 10]</sup>, en los que la polarización es del 100 % en el estado fundamental, por lo que el rendimiento de la magnetorresistencia es máximo.

De estos materiales los que tienen una  $T_C$  mayor que temperatura ambiente son las manganitas (360 K), el  $\text{CrO}_2$  (400 K) y la magnetita (780 K), y, por tanto, son buenos candidatos para aplicaciones tecnológicas.

Sin embargo, estos materiales tienen dos dificultades adicionales. Las manganitas presentan una evolución no monótona de la MR cerca de  $T_C$ , debido al pico de magnetorresistencia colosal (intrínseca). Este es un problema grave porque muchos sensores requieren una respuesta lineal con la temperatura. Además, la MR de bajo campo decrece más rápidamente con la temperatura que el momento magnético. En

---

cuanto a la magnetita, es un material difícil de sintetizar, por lo que su manipulación en la fabricación de un sensor puede ser muy complicada.

El  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es un material ferromagnético semimetálico y, por lo tanto, también presenta magnetorresistencia extrínseca de bajo campo<sup>[11]</sup>.

Tiene una  $T_C$  superior a la de las manganitas, y, aunque presenta magnetorresistencia colosal, ésta se manifiesta a una temperatura superior y con menos intensidad. Por otra parte, su síntesis se prevee similar a la de las perovskitas.

Más importante aún, la magnetorresistencia del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  disminuye con la temperatura mucho más lentamente que en las manganitas o la magnetita (ver figura 1.1). Este efecto, que se atribuye a cambios en las propiedades del material en la superficie de los granos<sup>[9]</sup>, hace que las muestras de doble perovskita presenten una señal sensiblemente mayor a temperatura ambiente que otros materiales.

En la figura 1.2 se muestran medidas de transporte de capas gruesas serigrafadas y sinterizadas de diversos materiales. Se observa que las muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  presentan una señal un factor 4 mayor respecto al resto de materiales.

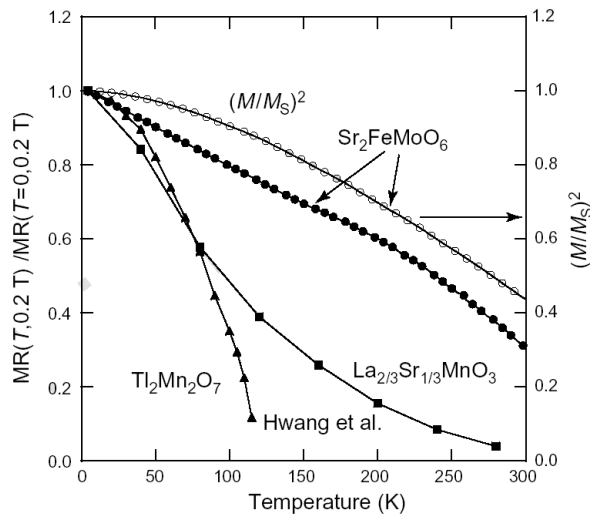


Figura 1.1: Comparación de la magnetorresistencia de bajo campo en función de la temperatura para  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ <sup>[3]</sup>,  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ <sup>[6]</sup> y  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Extraída de la referencia [11]

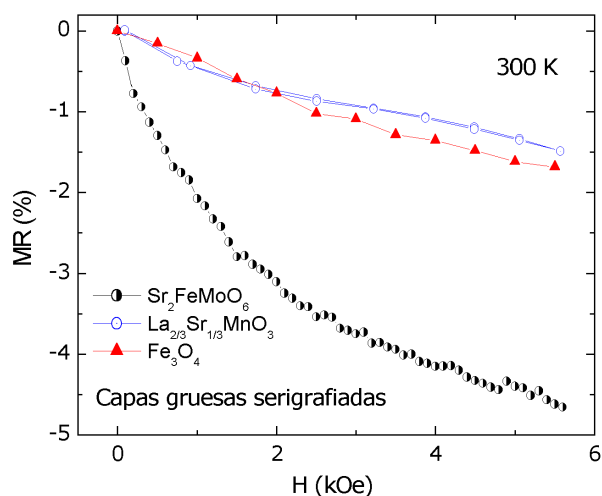


Figura 1.2: Magnetorresistencia a 300 K de capas gruesas de diversos materiales (ver capítulo 9)

### 1.3. Dobles perovskitas

Las primeras publicaciones del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  datan del año 1962, cuando Long y Ward<sup>[12]</sup> reportan sus propiedades ferromagnéticas hasta 400 K.

Las dobles perovskitas son compuestos del tipo  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ , siendo A un catión alcalinotérreo (Ca, Sr, Ba), y B, B' metales de transición (Fe, Mo, Re, Mn, Cr, W, ...), y muestran varios tipos de orden catiónico y magnético dependiendo del tipo de cationes B-B'.

En 1998, Kobayashi et al.<sup>[11]</sup> publican un cálculo de la estructura electrónica del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  mostrando un nivel de Fermi con densidad electrónica sólo en la banda de espín minoritaria. Esto hace de este material un buen candidato para ser un ferromagneto semimetálico. De hecho, en el mismo artículo se publican medidas de magnetorresistencia de bajo campo hasta temperatura ambiente (5.2% a 1 T y 300 K), lo que implica una alta polarización de espín.

Las interacciones magnéticas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  no parecen ser debidas a un doble intercambio puro como ocurre en las manganitas. La ausencia de una transición metal-aislante en  $T_C$  y el reducido momento magnético del Mo apuntan a otro tipo de interacciones

magnéticas, como las que se dan en ferromagnetos itinerantes como el Fe, el Co o las aleaciones Heusler.

Estas propiedades, de interés tecnológico y fundamental, son las que vuelven a motivar la investigación de este sistema.

## Preparación

La gran mayoría de publicaciones sobre dobles perovskitas utilizan muestras policristalinas preparadas mediante reacción de estado sólido de los óxidos y carbonatos precursores<sup>[13]</sup>. Este método es sencillo y rápido comparado con otros métodos utilizados como sol-gel<sup>[14, 15]</sup> o síntesis en cápsulas de cuarzo<sup>[16, 17]</sup>.

Las altas temperaturas y atmósferas controladas y muy reductoras son características comunes en la síntesis de todas las dobles perovskitas relacionadas con el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . La presencia de impurezas y defectos de orden catiónico son difíciles de evitar y requieren un esfuerzo adicional sobre la optimización del proceso de síntesis.

Las temperaturas suelen ser superiores a los 1100 °C, y suele ser común una atmósfera de  $\text{H}_2$  en Ar en una concentración entre 1 y 5 %.

En estas condiciones, el tamaño de grano de las muestras suele estar entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ .

El método de sol-gel se ha utilizado con éxito para reducir el tamaño de grano hasta algunas decenas de nanómetros<sup>[14]</sup>, método utilizado en manganitas y magnetitas para aumentar la magnetorresistencia extrínseca.

Monocristales de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  han sido crecidos mediante el método de zona flotante<sup>[18, 19, 20, 21]</sup> a 1270 °C, 12 h y una atmósfera de  $\text{H}_2$  en Ar al 7 %. Un posterior recocido consigue optimizar el orden catiónico hasta medir un momento magnético de saturación de 3.2  $\mu\text{B}$ .

La ausencia de fronteras de grano causa un comportamiento metálico de la  $R(T)$ , y unos valores de resistividad de  $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$  a baja temperatura, dos órdenes de magnitud menos que las muestras policristalinas.

A pesar de la ausencia de fronteras de grano, es posible medir magnetorresistencia a baja temperatura y altos campos, aunque de un orden de magnitud menos que los sistemas policristalinos. El origen de esta MR está, probablemente, en la presencia de defectos en el cristal. No se observa CMR hasta 400 K.

También se han conseguido crecer capas finas de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  sobre  $\text{SrTiO}_3$  (001)<sup>[22, 23, 24, 25, 26]</sup>,  $\text{LaAlO}_3$  (001)<sup>[25, 27]</sup> o  $\text{MgO}$  (100)<sup>[28]</sup> utilizando depósito por láser pulsado (*Pulsed Laser Deposition*, PLD), aunque existe un trabajo en el que utilizan CVD (*Chemical Vapor Deposition*)<sup>[27]</sup>.

Todos los procesos coinciden en una alta temperatura del sustrato (600-1000 °C) y una baja presión parcial de oxígeno ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  Torr).

Las mejores capas ferromagnéticas y muestran un momento magnético de saturación entre 1.5 y 3.2  $\mu_B$  \* y una  $T_C$  cercana a la del material masivo. Todas muestran un comportamiento metálico en la  $R(T)$  y unos valores de resistividad entre  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$ , similares a los obtenidos en monocristales.

Algunos procesos se completan con un proceso de recocido a 1200 °C en atmósfera reductora para homogeneizar la fase y optimizar el orden catiónico<sup>[27]</sup>.

La magnetorresistencia depende del tipo de proceso, pero suele ser un orden de magnitud menor que en las muestras policristalinas, siendo valores típicos entre 1 y 2% a baja temperatura y varios kOe de campo magnético aplicado. Procesos de recocido tras el depósito puede aumentar la MR hasta un 5% <sup>[28]</sup>.

## Estructura cristalográfica

Los materiales del tipo  $A_2BB'O_6$  tienen estructura tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ), en la que la posición B de las perovskitas simples es compartida por dos cationes distintos.

Los cationes B y B' pueden presentarse ordenados en planos, alternándose en las tres direcciones del espacio, o desordenados por completo. La capacidad de ordenarse

---

\*la medida del momento magnético de saturación de estas capas suele ser complicada debido a la presencia de impurezas ferromagnéticas y al error en la determinación del grosor de la capa de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , que no suele ser homogénea

depende de la diferencia de carga y de radio iónico entre ellos, es decir, de cómo sean de distinguibles<sup>[29]</sup>.

El  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , según el trabajo de Anderson et al.<sup>[29]</sup>, debe presentar un orden catiónico Fe-Mo alternado, como el de la sal NaCl. Sin embargo, desde las primeras publicaciones se detecta una falta de momento magnético en las muestras que se atribuye a falta de orden catiónico en estas posiciones.

El desorden catiónico es una característica de las dobles perovskitas que no está presente en otros materiales magnetorresistivos. Un esfuerzo adicional es necesario para evitar estos defectos de orden y averiguar cómo contribuyen a las propiedades del material.

La estructura cristalográfica y los defectos de orden catiónico en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  se tratan con más profundidad en el capítulo 4 de esta tesis doctoral mediante análisis de difracción de rayos X.

## Propiedades magnéticas

En la familia de dobles perovskitas  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  el tipo de magnetismo depende del tipo de cationes magnéticos B-B', pudiendo encontrarse desde materiales paramagnéticos ( $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ ), antiferromagnéticos con  $T_{\text{Neel}} \simeq 35$  K, o ferrimagnetos con  $T_C$  de hasta  $\simeq 635$  K ( $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ ). Sin embargo, no todas presentan magnetorresistencia.

En el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  las medidas de magnetización son compatibles con un orden antiferromagnético de las subredes Fe y Mo. En el capítulo 6 se abordará este tema llegando a la conclusión de que las interacciones del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ordenado se parecen a las de sistemas ferromagnéticos itinerantes.

No existe efecto Jahn Teller ni evidencias de un acople electrón-fonón tan importante como en las manganitas.

Cálculos del diagrama de bandas muestran que los dos cationes magnéticos, el Fe y el Mo, contribuyen a la banda de conducción<sup>[11, 30, 31]</sup>. Esto descarta al superintercambio como responsable de las interacciones magnéticas puesto que es una interacción mediada por el solapamiento de orbitales de electrones localizados, y, por tanto, típica de sistemas

---



aislantes.

La comprensión de la naturaleza de las interacciones magnéticas es esencial para comprender la relativamente alta  $T_C$  del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , de  $\simeq 400$  K. Efectivamente, sorprende que sea superior a la de las manganitas cuando en esta doble pervoskita el ion Mo, que no suele presentar magnetismo, participa en las interacciones y sólo con un momento que se estima entre 0 y  $1 \mu_B$ . Evidentemente, un modelo de doble intercambio no puede explicar por sí solo el magnetismo del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

Se ha planteado la posibilidad de que el acople intraatómico en el Mo es anormalmente alto, lo que produce un  $U_{eff} < 0$  en esta posición<sup>[32]</sup>.

El modelo de transferencia de carga<sup>[33]</sup> propone que si la subred del Fe presenta un orden ferromagnético, la hibridación Mo 4d/Fe 5d produce un desdoblamiento enlazante-antienlazante y una disminución de la energía en los niveles  $t_{2g} \downarrow$  del Mo. En estas condiciones se produce una transferencia de carga desde la banda Mo  $t_{2g} \uparrow$  a la  $t_{2g} \downarrow$ , que contribuye a la polarización negativa de la banda de conducción.

## Transporte

Las medidas de resistividad en función de la temperatura en muestras de capas finas de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  muestran un comportamiento metálico<sup>[24]</sup>, como muestra la figura 1.3, con unos valores de resistividad típicos de  $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$ .

Se aprecia un cambio de pendiente cerca  $T_C$  que indica cierta interacción entre las propiedades de transporte y el estado magnético del material, pero el material sigue siendo metálico en el estado paramagnético.

Este comportamiento contrasta con el de las manganitas, en donde existe una fuerte transición metal-aislante que produce una importante CMR.

En material policristalino, la forma de la resistividad tiene una fuerte dependencia con el proceso de síntesis, presentando valores entre  $10^{-4}$  y  $10 \Omega\text{cm}$ .

Se ha observado que procesos de oxidación a baja temperatura sobre muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  cambian de forma apreciable la curva  $R(T)$ . Una caracterización magnética de la muestra antes y después del proceso de oxidación no revela variaciones importantes, lo que implica que los cambios se producen en la superficie de los granos<sup>[34]</sup>.

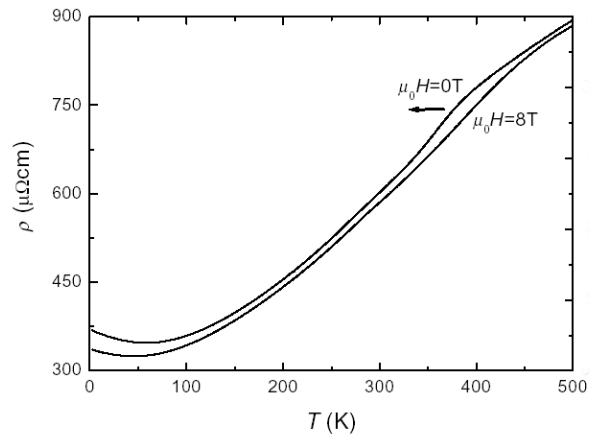


Figura 1.3: Resistividad de una capa fina de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , medida en función de la temperatura a campo magnético nulo y 8T<sup>[24]</sup>

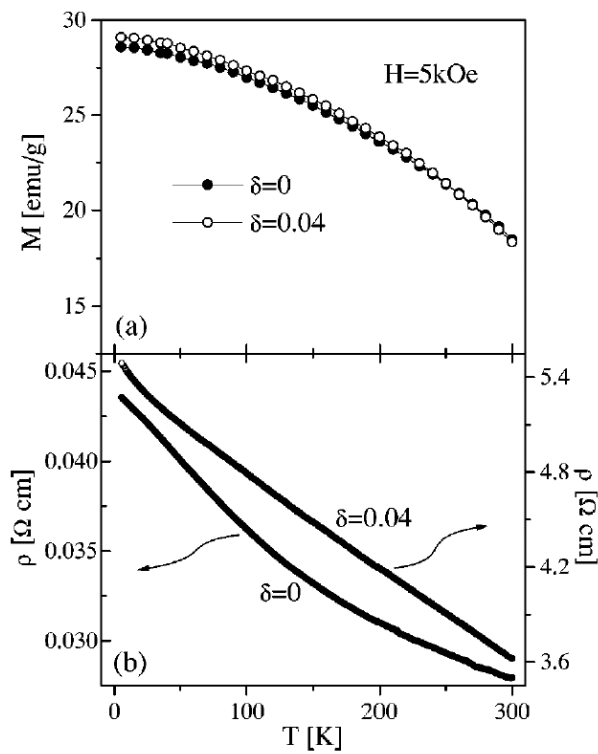


Figura 1.4: Medidas sobre dos muestras policristalinas de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , una de ellas tras un proceso de oxidación a baja temperatura ( $\delta=0.04$ ). (a)  $M(T)$  a 5 kOe (b)  $R(T)$

Para mostrar lo extremadamente sensible que puede ser la frontera de grano del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  al contenido de oxígeno de la atmósfera Niebieskikwiat et al.<sup>[34]</sup> midieron la evolución con el tiempo de la resistividad de una policristalina prensada recién sintetizada expuesta al aire a temperatura ambiente. Como se muestra en la figura 1.5, la resistencia aumenta exponencialmente debido a la difusión del oxígeno en la superficie de los granos.

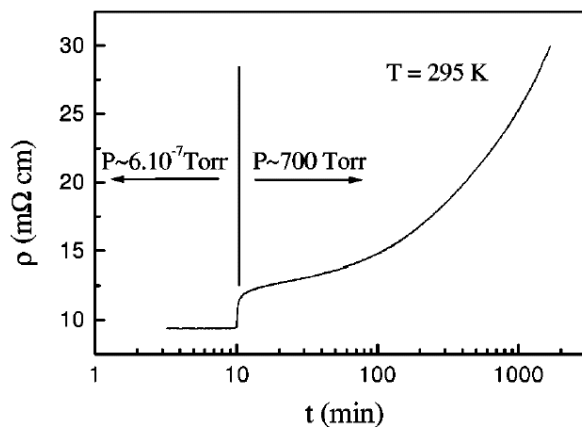


Figura 1.5: Evolución de la resistencia con el contacto de la muestra con el aire. El tiempo 0 corresponde al momento en que se rompe el vacío.<sup>[34]</sup>

La propiedad más interesante de esta familia de óxidos es la magnetorresistencia, de la que se han medido tres tipos, dos de los cuales, colosal (CMR) y de bajo campo (LFMR), pueden observarse en la figura 1.6, correspondiente a una capa fina de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  <sup>[24]</sup>.

El tercer tipo se observa en las curvas  $R(H)$ , que no se saturan sino que presentan una ligera pendiente a alto campo. El origen de esta magnetorresistencia reside en la orientación progresiva de momentos anclados en defectos o en la superficie de los dominios magnéticos.

En el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  los tipos de MR más importantes son los de origen extrínseco. La CMR se observa mejor en sistemas como el  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$  o el  $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$  ( $x \geq 0.7$ ).

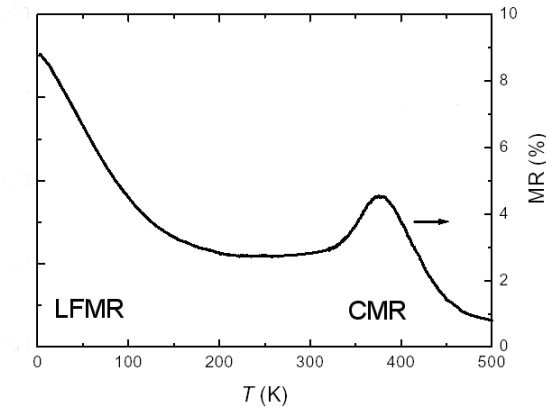


Figura 1.6: Magnetorresistencia en función de la temperatura en capa fina de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [24]. Se señalan los rangos donde domina la CMR, en  $T \sim T_C$  y alto campo, y la LFMR, a baja temperatura y bajo campo (y observable también a alto campo, como en la gráfica).

## Otras dobles perovskitas

### $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$ , $\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}$

Variar el radio del catión A ha sido una técnica útil para obtener información del acople entre las propiedades cristalográficas y las propiedades magnéticas y de transporte en las perovskitas de manganeso.

La misma estrategia se ha seguido en el sistema  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  con  $\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ .

En el  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$  [35, 36, 37, 38] se reduce el radio iónico A respecto al  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Esto produce una distorsión de la red que consiste en la rotación de los octaedros de coordinación formados por los oxígenos alrededor de los cationes B. La simetría de la red se reduce de tetragonal a monoclinica (grupo  $\text{P}2_1/\text{n}$ ), y el ángulo de los enlaces Fe-O-Mo baja a  $\simeq 150^\circ$ . Esta distorsión podría producir un estrechamiento de la banda de valencia que justificara su  $T_C$ , varias decenas de grados menor que la del compuesto de Sr.

Una reducción en las longitudes Fe-O y Mo-O en  $T_C$  [39] sugiere que parte de los electrones itinerantes se localizan al desaparecer las interacciones magnéticas, constituyendo un acople entre la red y el magnetismo del sistema. Este fenómeno

constituye el origen de la CMR, visible en  $T_C$ , no tan importante como en otros óxidos por no darse simultáneamente una transición metal-aislante.

Sin embargo, la magnetorresistencia de bajo campo es mucho menos importante que en el  $Sr_2FeMoO_6$ . Este fenómeno podría deberse a una reducción del punto de fusión en este material que eliminase las fronteras de grano. Efectivamente, la resistividad es del orden de  $10^{-4} \Omega\text{cm}$ , dos órdenes de magnitud menor que las muestras policristalinas de  $Sr_2FeMoO_6$ .

En el  $Ba_2FeMoO_6$ <sup>[37, 38, 40, 41]</sup> la estructura cristalográfica es cúbica, de acuerdo con el mayor radio iónico del Ba respecto del Sr.

También se observa un aumento del tamaño de celda, lo que puede producir una disminución del solapamiento de los orbitales B-B' con el oxígeno, lo que explicaría la menor  $T_C$  medida respecto al  $Sr_2FeMoO_6$ .

Esta doble perovskita muestra un claro pico de magnetorresistencia en torno a  $T_C$ , correspondiente a la magnetorresistencia colosal<sup>[41]</sup>.

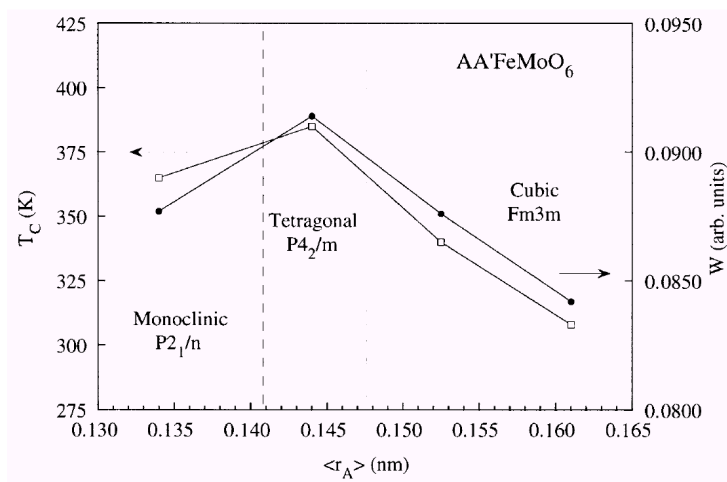


Figura 1.7: Evolución del ancho de banda  $W$  y de  $T_C$  en función de  $\langle r_A \rangle$

### $Sr_2FeMo_{1-x}W_xO_6$

En este trabajo se estudiará la sustitución La-Sr como método para dopar electrónicamente el sistema. Otra posibilidad es la sustitución Mo-W, de la cual hay varios trabajos

en la bibliografía<sup>[42, 43, 44, 33]</sup>.

Los resultados publicados muestran un aumento de  $T_C$  hasta  $x=0.2$ , aunque a partir de aquí decrece monótonamente hasta  $x=1$ , donde el sistema es antiferromagnético con  $T_N \simeq 39$  K<sup>[44]</sup>. Este debilitamiento de las interacciones se debe a que el W, a diferencia del Mo, no llega a participar en la banda de conducción y no contribuye a las interacciones<sup>[44, 33]</sup>.

Por otro lado,  $M_S$  crece hasta  $x=0.2$ , momento a partir del cual disminuye hasta dejar de ser ferromagnético para  $x=1$ . El primer aumento es compatible con una disminución del desorden catiónico debido al aumento de la diferencia de carga eléctrica entre las posiciones B y B' producida por la sustitución  $Mo^{5+\delta}-W^{6+}$ .

### **Sr<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>**

El Sr<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub><sup>[33, 30]</sup> es una doble perovskita muy parecida al Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>: presenta ferromagnetismo hasta los 400 K, se ha predicho un gap en la banda de espín mayoritario y presenta magnetorresistencia de bajo campo.

### **Ca<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>**

Esta doble perovskita es ferrimagnética hasta los 540 K<sup>[17]</sup>, pero no presenta magnetorresistencia en el rango de temperaturas estudiado, hasta los 300 K. La estructura cristalográfica es muy similar a la del Ca<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>.

Además, se ha observado la presencia de dos fases, una de las cuales es magnéticamente más dura presentando una remanencia de hasta 1.5  $\mu_B$ .

A diferencia del sistema A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, el compuesto con A=Ca tiene una  $T_C$  superior que el compuesto con A=Sr. Además, presenta una baja o nula magnetorresistencia y una evolución térmica de la resistencia con un marcado comportamiento semiconductor.

Estas diferencias sugieren un cambio en la naturaleza de las interacciones magnéticas en este sistema.

En un trabajo de Prellier et al.<sup>[45]</sup> se reporta una muestra de Ca<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> con un 9 % de magnetorresistencia a 10 K y 80 kOe, aunque la  $T_C$  observada para esta muestra es

de sólo 385 K.

En otro trabajo del mismo material, Gopalakrishnan et al.<sup>[46]</sup> confirman la ausencia de magnetorresistencia, aunque también reportan que sus muestras son aislantes y que la valencia del hierro es estrictamente 3+.

Las grandes diferencias entre estas publicaciones confirman la dificultad añadida que aparece en la síntesis, y en la reproducibilidad, de las dobles perovskitas basadas en Ca<sup>\*\*</sup>.

### **Sr<sub>2</sub>CrMoO<sub>6</sub>**

En el Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> los cationes magnéticos pueden estar en dos configuraciones electrónicas, Fe<sup>3+</sup>:Mo<sup>5+</sup> o Fe<sup>2+</sup>:Mo<sup>6+</sup>, lo que puede ser el origen de algún tipo de doble intercambio.

En el Sr<sub>2</sub>CrMoO<sub>6</sub><sup>[47]</sup> el Cr sólo puede presentarse con valencia 3+, limitando las posibilidades de degeneración de estados de valencia.

Esta doble perovskita es ferromagnética hasta T<sub>C</sub> = 450 K, y presenta magnetorresistencia de bajo campo, aunque se anula por encima de los 200 K.

La evolución de la resistividad con la temperatura presenta un marcado carácter semiconductor.

### **Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub>**

El Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub> es ferromagnético con una T<sub>C</sub> de 635 K<sup>[48]</sup>, récord en este tipo de materiales. Desgraciadamente, no se ha reportado magnetorresistencia en muestras policristalinas de este compuesto.

---

<sup>\*\*</sup>En el capítulo 8 se revisa la bibliografía del Ca<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, en la que se reporta una considerable dispersión en los valores de T<sub>C</sub> e incluso muestras con diferentes estructuras cristalográficas

**Sr<sub>2</sub>CrWO<sub>6</sub>**

Esta doble perovskita ha sido sintetizada con éxito en muestras policristalinas y en capas finas epitaxiales<sup>[49]</sup>. Presenta ferromagnetismo y una T<sub>C</sub> de 390 K, así como una considerable magnetorresistencia de bajo campo hasta T<sub>C</sub>, aunque sólo en las muestras policristalinas.

**Sr<sub>2</sub>MnMoO<sub>6</sub>**

El Sr<sub>2</sub>MnMoO<sub>6</sub> es aislante y paramagnético<sup>[50]</sup>, comportamiento que se debe a una competición de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas de tipo II<sup>[51]</sup>.

**Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub>**

Al igual que el Sr<sub>2</sub>MnMoO<sub>6</sub>, es aislante y paramagnético<sup>[50]</sup>.





## Capítulo 2

# Equipos experimentales

En esta sección se describirán los equipos experimentales utilizados en el desarrollo de esta tesis doctoral. El objetivo no es explicar el funcionamiento y las base científica de las técnicas usadas sino mostrar características y detalles que deben tenerse en cuenta para trabajar con dobles perovskitas del tipo  $A_2BB'O_6$ .

### 2.1. Hornos

Más adelante en este trabajo se verá que la doble perovskita  $Sr_2FeMoO_6$  es muy sensible a las condiciones de síntesis, tanto en temperatura como en atmósfera. Será necesario un horno con una zona caliente muy estable en la que se pueda controlar la atmósfera de síntesis. Las temperaturas de síntesis serán muy altas, hasta  $1300^\circ\text{C}$  durante 16h, y en algunos casos especiales, hasta  $1400^\circ\text{C}$ .

Para la realización de este trabajo se utilizaron dos hornos de características similares: hornos tubulares de resistencias calefactoras de carburo de silicio capaces de picos de temperatura de  $1500^\circ\text{C}$ .

La gráfica 2.1 corresponde a la calibración en posición de uno de ellos (Hobersal)

para caracterizar la zona caliente.

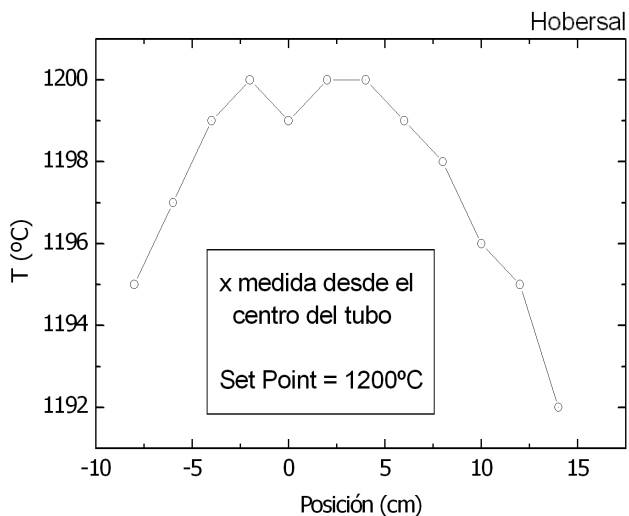


Figura 2.1: Calibración de la zona caliente del horno

Si se conviene que la zona caliente es aquella para la que la variación de temperatura es inferior a cinco grados se obtiene una de casi veinte centímetros de longitud. Este tamaño es apropiado si se compara con los crisoles utilizados, de cinco centímetros de longitud.

La cámara de atmósfera controlada es un tubo de alúmina compacta con tapas en los extremos para aislar la atmósfera interior de la exterior. El tubo de alúmina no debe ser muy poroso, de lo contrario se corren dos riesgos: uno es que sea demasiado sensible a los cambios de temperatura y se rompa con facilidad. El segundo riesgo es que sea demasiado permeable al oxígeno, no pudiendo conseguir la suficiente capacidad reductora en la atmósfera de síntesis.

Las tapas metálicas deben proporcionar un buen cierre y garantizar que las fugas de oxígeno a través de las juntas sean constantes de muestra a muestra. De lo contrario se producirá una grave falta de reproducibilidad.

Las tapas deben incluir, como mínimo, una entrada/salida para el gas y un sistema de refrigeración con agua. En las fotografías 2.2 se pueden observar detalles de las tapas de los hornos de que dispone nuestro laboratorio.

En la ilustración 2.3 hay un esquema del sistema de gases, constituido por dos líneas,



Figura 2.2: Detalles de las tapas de los hornos

una de argón y otra de argón con hidrógeno al 5%, que se mezclan en la proporción deseada para ser insertada en el tubo con un caudal controlado. El sistema de mezclado y de control de flujo se consigue con dos caudalímetros comerciales de 100 ml/s y 10 ml/s. Todo este montaje ha sido diseñado y construido para este trabajo de investigación.

Para evitar reflujos de aire del exterior al interior del sistema a través de la salida de gases se ha instalado un sistema de burbujeadores. Este sistema permite el flujo de gas en una sola dirección y está situado a la salida del horno. Consta de un burbujeador estándar lleno de aceite de vacío que impide el reflujo. Es necesario poner entre éste y el horno un recipiente vacío conectado a la línea de gas para evitar que, en caso de reflujos fuertes, el aceite pase del primer burbujeador al horno. Estos reflujos fuertes pueden darse en enfriamientos rápidos del horno, que producen una contracción del volumen del gas en la cámara caliente que no puede ser rellenado con el gas de entrada.

El crisol que se utiliza en la síntesis es de alúmina, que resiste sin problemas los 1400°C. Sin embargo, a 1200°C existe interdifusión de cationes con el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , como se puede observar en el crisol después del tratamiento (figura 2.5 (izquierda)).

Para evitar contaminar la muestra la práctica más sencilla es colocar la pastilla, no directamente sobre el crisol, sino encima de algo de polvo de la misma composición.

También se cuenta con una mufla para hacer los tratamientos térmicos de calcinación que no necesitan ni alta temperatura ni atmósfera controlada.

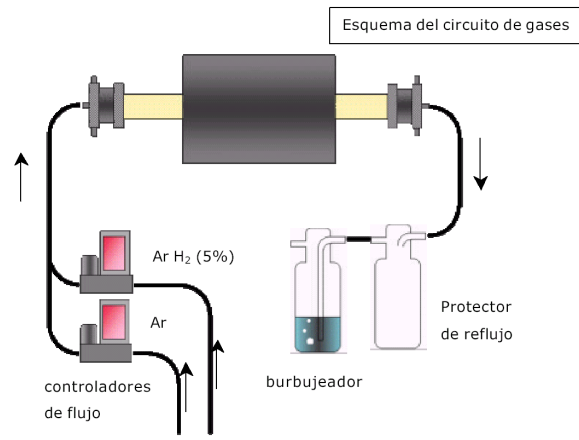


Figura 2.3: Esquema del circuito de gases



Figura 2.4: Fluxímetros y burbujeadores

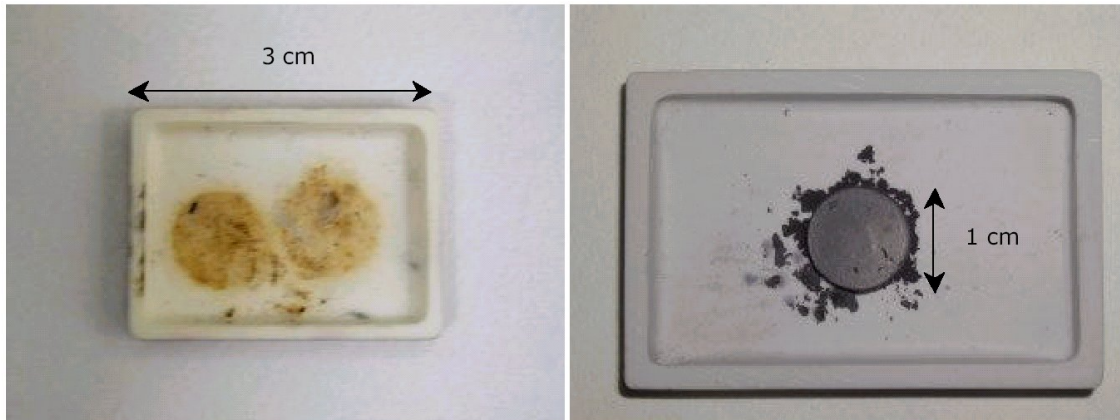


Figura 2.5: Crisol manchado después del proceso de síntesis (izquierda) y pastilla prensada antes del tratamiento reductor (derecha)

## 2.2. Difracción de rayos X

Para el análisis rutinario de la composición de las muestras policristalinas sintetizadas se ha utilizado difracción de rayos X. Los principales resultados son la caracterización de las impurezas presentes y del pico de orden del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , íntimamente relacionado con su momento magnético de saturación.

Se ha utilizado un difractómetro Rigaku Ru-200B con radiación  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  en configuración Bragg-Brentano por lo que los resultados se presentan en función de  $2\theta$  de la manera usual.

El difractograma se realiza entre  $5^\circ$  y  $80^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$ , a una velocidad de  $4^\circ/\text{min}$  y una potencia de 4 kW. La muestra debe estar bien molturada. Con estos parámetros el ruido de fondo suele ser un 0.3-0.5 % del pico principal.

Para cuantificar la cantidad de impurezas estrictamente se tendría que haber hecho ajuste Rietveld de cada muestra. Para reducir el coste en tiempo en el análisis rutinario de esta cuantificación se ha optado por medir la altura o el área del pico principal de cada impureza respecto al pico principal del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ( $32^\circ$ ).

A continuación se presenta un resumen de las fichas cristalográficas de las principales impurezas con las que se van a trabajar (Tabla 2.1).

SrMoO <sub>4</sub>	$2\theta$	I	Fe	$2\theta$	I
8-842	27.664	100	6-696	44.674	100
	29.696	16		65.023	20
S.G: I4 <sub>1</sub> /a	33.178	20	S.G: Im3m	82.335	30
	45.116	30		98.948	10
a=5.3944	51.471	18	a=2.8664		
c=12.0200	55.955	25			
Z=4			Z=2		

SrCO <sub>3</sub>	$2\theta$	I	SrFeO <sub>2,83</sub>	$2\theta$	I
5-418	25.172	100	33-678	32.778	100
	25.803	70		40.416	15
S.G.: Pmcn	36.176	34	S.G.: P4mm	46.995	20
	36.527	40		47.15	11
a=5.10700	36.633	33	a=3.86400	58.479	25
b=8.41400	44.083	50	c=3.85300	58.642	13
c=6.02900	47.694	35			
Z=4	49.923	31	Z=1		

Tabla 2.1: Picos de difracción de las impurezas más habituales

El  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  puede presentar varios contenidos de oxígeno dependiendo del proceso de síntesis. Los parámetros de celda, y por tanto la posición de los picos de difracción, varían con este contenido de oxígeno. Es muy difícil de detectar porque tiene estructura perovskita como el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  y sus picos se solapan.

En las gráficas 2.6 se muestran ejemplos de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con algunas de las impurezas presentadas en las cantidades en las que suelen aparecer.

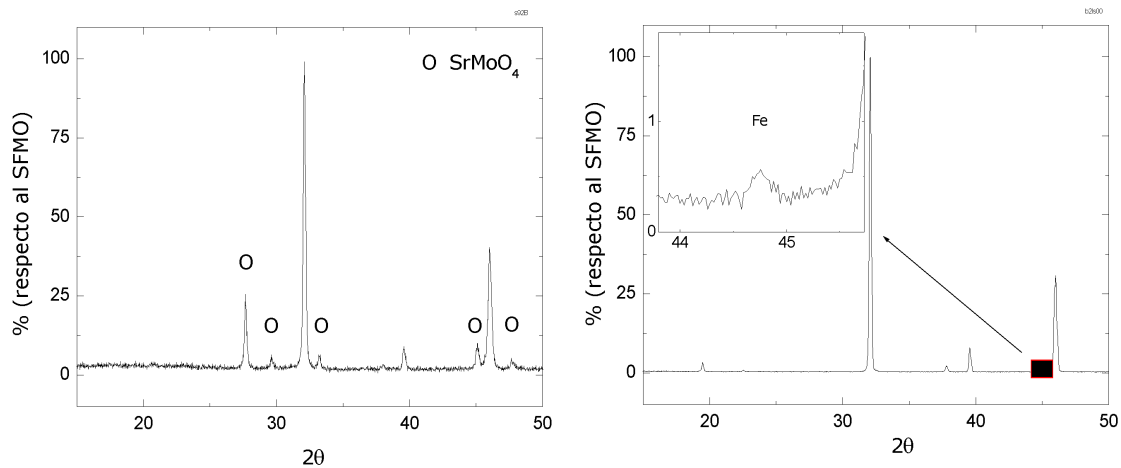


Figura 2.6: DRX de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con algunas impurezas

En este trabajo se ha seguido el siguiente convenio para cuantificar las impurezas: el tanto por ciento representado en las gráficas es el de cada pico de difracción respecto al principal del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Por tanto, el tanto por ciento de una impureza se calcula midiendo la altura o el área del pico principal de dicha impureza respecto al principal del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

Para obtener una información más precisa del difractograma de rayos X se ha utilizado la técnica del ajuste mediante el método Rietveld. La información resultante permite conocer el grupo de espacio al que pertenece la simetría de la red del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , los parámetros de celda, las posiciones atómicas (excepto las de los oxígenos) y las posibles vacantes catiónicas. Además permite la cuantificación de los defectos de orden catiónico y de las impurezas.

El ajuste mediante el método Rietveld requiere un difractograma de rayos X con buena estadística, perfiles bien determinados. Para ello se realizan barridos amplios más lentos. Las muestras seleccionadas se analizaron en otro aparato, Siemens D 5000, de



5° a 80° cada 0.02° a una potencia de 1.5 kW y una velocidad de 10 s/0.02°.

### 2.3. Magnetómetro SQUID

Para las medidas de magnetización en función de la temperatura y del campo magnético se ha utilizado un magnetómetro SQUID de Quantum Design. La bobina superconductora de este dispositivo puede producir un campo de hasta 5.5 T y la temperatura puede controlarse en un rango de 5K hasta 800K.

Para medir a alta temperatura se han utilizado unos portamuestras caseros de vidrio que se sujetan mediante un hilo de manganina, un material que da una señal magnética muy débil.



Figura 2.7: Portamuestras casero de vidrio para medir a altas temperaturas en el SQUID

Debido a la alta sensibilidad del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  al contenido de oxígeno de la atmósfera no es conveniente mantener la muestra a alta temperatura durante mucho tiempo. Aunque en la cámara del SQUID hay un flujo constante de helio, la pequeña presión parcial de oxígeno residual puede producir la aparición de impurezas. En estos casos es conveniente medir trozos de pastillas de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en vez de molturar la muestra completamente para reducir la superficie que está expuesta a la atmósfera.

## 2.4. Propiedades de transporte

Las medidas de transporte a baja temperatura, hasta 10 K, se han realizado en un PPMS de Quantum Design, cuya bobina superconductora puede proporcionar hasta 9 T de campo aplicado.

Las medidas de transporte a alta temperatura, hasta 120 °C, se han realizado en un electroimán industrial adaptado para medir nuestras muestras. Un montaje casero permite medir resistencia en función del campo magnético hasta 6 kOe.

El calentamiento del sistema de medida se consigue con un pequeño hornito realizado con un hilo de kanthal que rodea a un tubo de alúmina. La figura 2.8 ilustra el montaje en el electroimán.

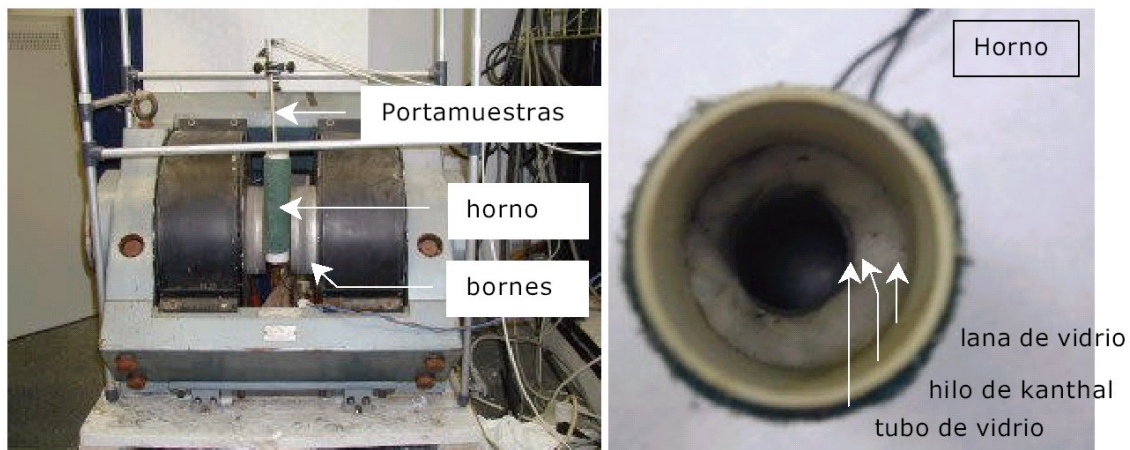


Figura 2.8: Electroimán y sistema de calefacción de la muestra

La resistencia se ha medido con el método de cuatro puntas para minimizar el efecto de los contactos. Estos contactos se hacen fijando cables de hilo de platino a la muestra con pintura de plata y luego secando ésta durante una hora. Se verán más detalles de la preparación de los contactos en las secciones correspondientes.

En las imágenes 2.9 se pueden ver detalles de la caña donde se monta la muestra a medir, en este caso una capa gruesa de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  serigrafiada. Obsérvese la resistencia de platino (Pt100) montada en el reverso del portamuestras para controlar la temperatura.

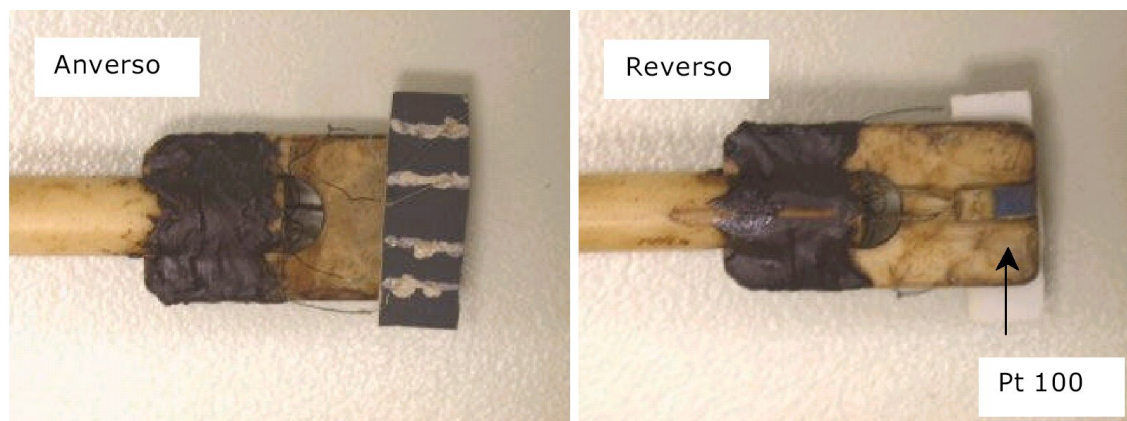


Figura 2.9: Detalle de la caña del electroimán

## 2.5. Analizador Termogravimétrico

Dado que una medida de magnetización en función de la temperatura en el SQUID es costosa en tiempo se ha recurrido a una balanza termogravimétrica (ATG) para caracterizar de manera rutinaria la temperatura de Curie de las muestras.

La cámara de la balanza tiene la atmósfera controlada pudiéndose utilizar un flujo de argón para evitar la oxidación del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  a alta temperatura.

La termobalanza es una herramienta muy útil para detectar pequeños cambios de masa en una muestra, normalmente asociados a pérdidas de oxígeno u otros gases provenientes de reacciones químicas en la muestra. Para estudiar la temperatura de Curie de un material magnético se utiliza una configuración especial, en el que el aparato considera el peso inicial de nuestro sistema el peso de la muestra sometida a un campo magnético creado por un imán. Por tanto la masa inicial que indicará la balanza será la correspondiente al peso de la muestra más la fuerza magnética debida al imán.

Conforme la temperatura aumenta y ésta se acerca a la temperatura de Curie la fuerza magnética pierde intensidad, y cuando la temperatura en la cámara de la balanza es superior a la temperatura de Curie del material el peso registrado es sólo el de la muestra.

Evidentemente, con este sistema sólo puede utilizarse con materiales cuya temperatura de Curie sea mayor que la temperatura ambiente.

En la gráfica 2.11 se representan algunas medidas obtenidas con esta técnica, donde el tanto por ciento de peso representa la fuerza de atracción magnética sobre la muestras,

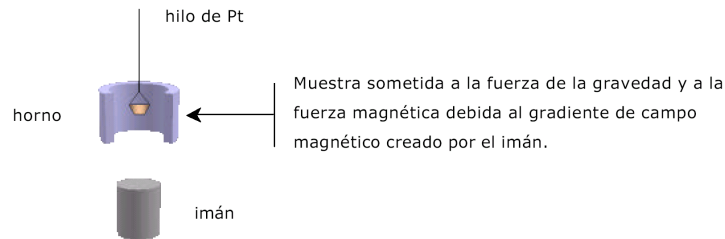


Figura 2.10: Esquema de la utilización del ATG para medir transiciones magnéticas que se anula por encima de la temperatura de Curie.

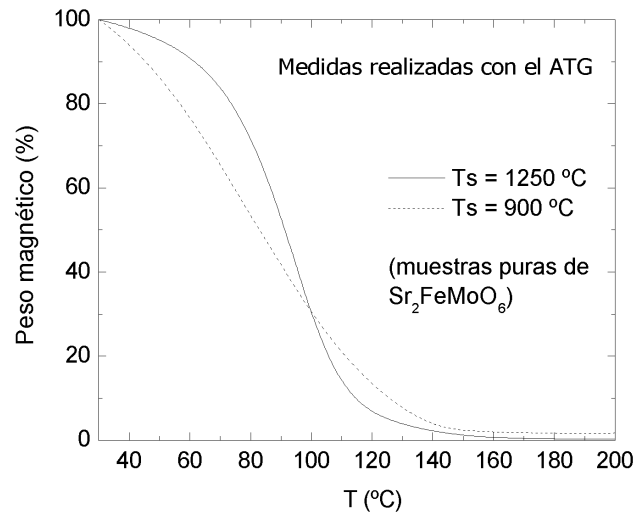


Figura 2.11: Medidas de  $T_c$  con la balanza termogravimétrica

Existe una incertidumbre importante en el valor absoluto de estas medidas debido a que el aparato no pudo calibrarse en el rango apropiado de temperaturas. Por tanto el ATG es una herramienta adecuada para la comparación de transiciones magnéticas entre muestras de manera rutinaria y rápida.

Todas las medidas de  $M(T)$  mostradas en las publicaciones, y en este trabajo si no se especifica lo contrario, han sido realizadas en el SQUID.

## 2.6. Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis microestructural se a utilizado un microscopio electrónico (JEOL JSM-6300) perteneciente al equipamiento de los Serveis de Microscòpia Electrónica de la Universitat Autònoma de Barcelona. Este equipo también cuenta con un espectrómetro de energía dispersiva (EDX).

La microscopia electrónica de barrido (SEM) proporciona información sobre la microestructura de las muestras y sobre su composición superficial (EDX). En los sistemas estudiados en esta tesis las principales magnitudes de interés son propiedades de transporte como resistividad o magnetorresistencia, que son propiedades extrínsecas del material que dependen de la forma de los granos, la conectividad entre éstos, etc.

Las muestras de doble perovskita masivas o pulverizadas pueden tratarse como cualquier otra muestra para ser medidas. Aunque son conductoras su resistencia es elevada, por lo que es recomendable un metalizado previo con carbono u oro.

Las capas gruesas son capas serigrafiadas de doble perovskita sobre un sustrato aislante como alúmina o zirconia de un milímetro o más de grosor. En este caso un metalizado de carbono no suele ser suficiente para dar a los electrones del haz del microscopio un camino hasta masa y las imágenes pierden resolución de manera importante.

El protocolo de metalizado con el que se han obtenido las mejores imágenes durante este trabajo consta de dos pasos. En el primero se crea un camino de conducción entre la capa superior de la capa y la base del portamuestras con una tinta conductora como pasta de plata o pintura de grafito. La segunda es un metalizado usual con oro.

## 2.7. Espectroscopía Mössbauer

Una característica de este tipo de óxidos es que existen cationes que no tienen una valencia entera. Por ejemplo, en el  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  los manganesos pueden presentarse en dos estados degenerados,  $\text{Mn}^{3+}$  o  $\text{Mn}^{4+}$ . En el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , la neutralidad de carga eléctrica de la estructura permite dos configuraciones electrónicas,  $\text{Fe}^{2+}:\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{Fe}^{3+}:\text{Mo}^{5+}$ . De hecho, simulaciones de las bandas electrónicas muestran una banda de

---

valencia compartida compartida por ambos cationes, lo que indica que el estado de la doble pervoskita es un estado intermedio  $\text{Fe}^{3-\delta}:\text{Mo}^{5+\delta}$ .

Para estudiar el estado de carga del Fe se ha utilizado la técnica de Mössbauer. Esta técnica consiste en el análisis de la estructura hiperfina del núcleo, que depende, entre otras cosas, de la distribución electrónica y el estado de valencia del catión estudiado. El espectro se consigue midiendo la absorción de un haz de rayos gamma que atraviesa la muestra. La radiación se produce con  $^{57}\text{Fe}$ , sintonizando ligeramente la energía mediante efecto Doppler.

Los niveles de energía del núcleo pueden ser modificados por su entorno de tres maneras: desplazamiento isomérico, desdoblamiento magnético y desdoblamiento cuadrupolar. En este trabajo interesan las dos primeras.

El desplazamiento isomérico es una traslación relativa en energía entre los niveles de la fuente de rayos  $\gamma$  y la muestra, provocada por una diferencia de densidad de electrones  $s$  en el núcleo. En elementos  $d$  esta magnitud depende del apantallamiento de las capas más externas, y, por tanto, de la valencia del catión. En el caso del Fe normalmente se expresa relativo al Fe  $\alpha$  a temperatura ambiente.

El desdoblamiento magnético consiste en el desdoblamiento de los niveles de energía del núcleo debido al acople de su momento angular con un campo magnético. A este efecto, conocido como efecto Zeeman, pueden contribuir campos internos (creado por el espín de los electrones) o externos.

En la figura 2.12 se muestra el desdoblamiento de los niveles nucleares debido al efecto Zeeman, y un esquema del espectro resultante que contiene seis picos de absorción, correspondientes a cada una de las transiciones permitidas por las reglas de selección. La intensidad relativa de estos picos, en ausencia de campo aplicado, está en la relación 3:2:1:1:2:3. El parámetro que se ajusta en este caso es el campo hiperfino total responsable del desdoblamiento.

No se ha aplicado esta técnica al Mo por no existir fuentes de radiación Mössbauer para este elemento.

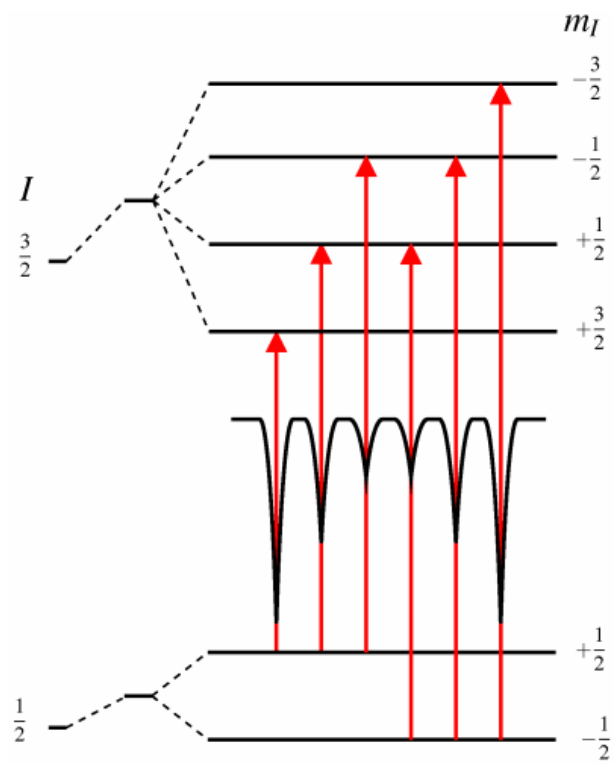


Figura 2.12: Desdoblamiento magnético de los niveles nucleares en el efecto Zeeman

## 2.8. Fotoemisión

La fotoemisión no resuelta en ángulo (PES) es una técnica experimental que permite estudiar características de la estructura electrónica de un material como posición de estados electrónicos, ocupación de éstos y determinación del estado de valencia de los cationes constituyentes.

En esta tesis doctoral se utiliza para determinar el estado de valencia del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (ordenado y con defectos), así como su variación en las series  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Más importante, permite observar la evolución de la densidad de electrones en el nivel de Fermi en las series anteriores y aporta más información sobre el papel que juegan los electrones itinerantes en las interacciones magnéticas.

### 2.8.1. Principios básicos de la fotoemisión

La técnica de fotoemisión, conocida desde principios del siglo XX y utilizada como técnica analítica desde los años 60, se basa en el efecto fotoeléctrico, que consiste en arrancar electrones de un material irradiándolo con radiación electromagnética. Este efecto fue expresado por Einstein con la ecuación:

$$\text{KE} = h\nu - \text{BE} \quad (2.1)$$

donde  $h\nu$  es la energía de la radiación utilizada, BE es la energía de enlace (*Binding Energy*) del electrón arrancado, y KE es la energía cinética (*Kinetic Energy*) del electrón libre.

La fotoemisión tiene como objetivo determinar los niveles electrónicos, es decir, las energías de enlace de los electrones ligados, del material estudiado. En virtud de la ecuación (2.1), si se fija la energía de la radiación incidente, basta con analizar el espectro de energías cinéticas del haz de electrones emitido por la muestra.

Un esquema más detallado del proceso se muestra en la figura 2.13 (a): un electrón ligado, con energía BE, absorbe la energía del fotón, escapando con una energía cinética



KE. La determinación de esta energía cinética permite estimar BE en virtud de la ecuación (2.1).

Un segundo electrón puede ser emitido al relajarse el sistema, como se muestra en el esquema 2.13 (b). Éstos son electrones Auger, y tienen una energía cinética menor que los electrones fotoemitidos.

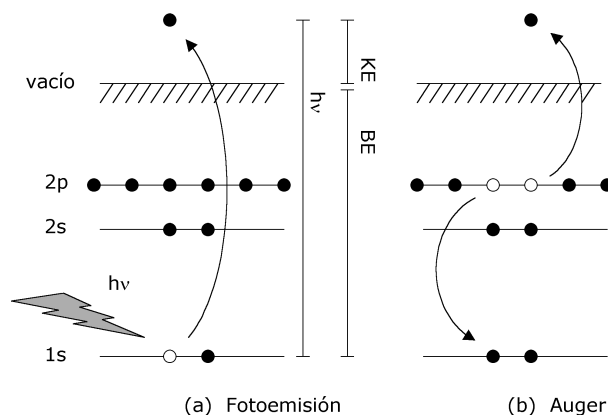


Figura 2.13: Esquema del proceso de fotoemisión. (a) emisión de un  $e^-$  por efecto fotoeléctrico (b) emisión de un  $e^-$  Auger secundario

La técnica de fotoemisión sólo es sensible a las primeras capas atómicas de la superficie de la muestra estudiada. En efecto, aunque la radiación puede penetrar varias micras en la red cristalina, los electrones fotoemitidos tienen un camino libre medio mucho más corto, del orden de algunas decenas de  $\text{Å}$ .

Sin embargo, es una técnica válida para estudiar propiedades volumétricas, debido a que los estados de energía de un sólido sólo se perturban de manera importante en las primeras capas atómicas.

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, *X-ray Absorption Spectroscopy*) es una técnica similar que es sensible a las primeras micras de la superficie de la muestra. En este caso, la energía de la radiación incidente no es constante, sino que hace un barrido entre dos energías  $h\nu_{max}$  y  $h\nu_{min}$ . Cuando la energía  $h\nu$  es igual a la energía de enlace de un electrón profundo, éste absorbe la radiación para transitar hasta la banda de valencia. Si la muestra es conductora, y está conectada a tierra, se puede medir una corriente en la energía de resonancia  $h\nu$ .

Los niveles de energía que se pueden estudiar con estas técnicas se pueden dividir en dos grupos dependiendo de su ligadura: niveles de valencia y niveles profundos.

Los niveles de valencia son los más externos, desde el nivel de Fermi hasta 50 ó 100 eV, y son sensibles a los tipos de enlaces químicos y entornos cristalográficos. El espectro de la banda de valencia es, por tanto, característico de la molécula o material.

Los niveles profundos pertenecen a capas electrónicas más internas que no participan en los enlaces químicos. Por tanto, la estructura de los niveles profundos es característica del ión estudiado, y es sensible a su estado de valencia.

En las figuras 2.14 se muestran ejemplos de medidas de niveles profundos en muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  que se analizarán en detalle en el anexo C.

La figura 2.14 (izquierda) corresponde a una medida de absorción del nivel  $2p_{3/2}$  del Fe, en la que se pueden distinguir dos contribuciones. Cada una de éstas corresponde a un estado de valencia del catión, en este caso  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , estados resueltos gracias al bajo tiempo característico de medida, del orden de  $10^{-15}$  s. Nótese que, pese a ser un nivel profundo, existe una diferencia de energía medible entre ambos niveles, siendo los más oxidados los más ligados.

En la figura 2.14 (derecha) se ha representado una medida de fotoemisión del nivel 3d del Mo, donde se aprecia un doblete. Este desdoblamiento de energías se encuentra en todos los niveles tal que  $l > 0$  (capas p, d y f), y tiene como origen el acople espín-órbita entre el espín del electrón fotoemitido y el momento magnético angular del electrón desapareado que deja atrás. La tercera componente del nuevo momento angular puede estar en dos estados,  $|L \pm S| = l \pm \frac{1}{2}$ , cada uno con degeneración  $(2j+1)$ . La relación de intensidades entre los dos picos del doblete será, entonces,  $(2j_{+\frac{1}{2}}+1)/(2j_{-\frac{1}{2}}+1)$ , es decir, 1:2 para los niveles  $p_{1/2}:p_{3/2}$ , 2:3 para los niveles  $d_{3/2}:d_{5/2}$  y 3:4 para los niveles  $f_{5/2}:f_{7/2}$ .

Además de los dos efectos descritos en el párrafo anterior, existen otros fenómenos que pueden aumentar la cantidad de picos ocasionados por un nivel de energía, como los debidos a electrones Auger, acople con el espín del ión en el caso de metales de transición, o fenómenos de *shake up* (emisión de electrones menos ligados con parte de la energía cinética de los electrones fotoemitidos). Estos picos aparecen a energías de enlace más bajas, y no se han observado en las medidas presentadas en este trabajo.

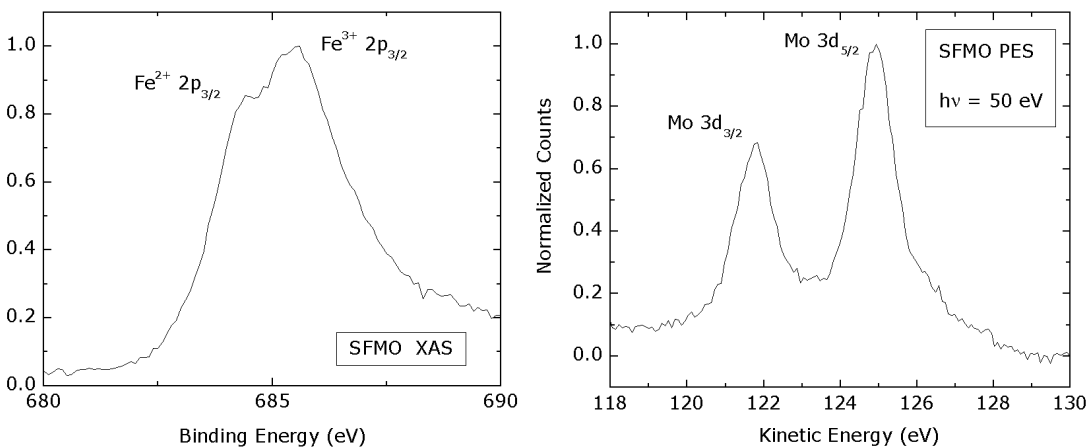


Figura 2.14: En una muestra de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ : (izquierda) absorción del nivel  $2p_{3/2}$  del Fe donde se aprecian las contribuciones del  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  (derecha) fotoemisión del nivel 3d del Mo, donde se aprecia el desdoblamiento espín-órbita  $3/2-5/2$

Respecto a las medidas de la banda de valencia, se realizan con una energía del haz mucho más baja, entre 50 y 100 eV. Las ventajas de trabajar a baja energía son una mayor resolución espectral y un aumento de la sección eficaz de la interacción fotoeléctrica. Por contra, se reduce la longitud libre media de los electrones en el material, aumentando la sensibilidad superficial.

Otra ventaja importante es la aparición de mínimos profundos y estrechos en las secciones eficaces de ciertos cationes en estos rangos de energía. Estos mínimos, llamados mínimos de Cooper<sup>[52]</sup>, son consecuencia de la anulación de elementos de matriz relacionados con la transición.

Este efecto anula la contribución de los metales de transición 4d y 5d a la fotoemisión de la banda de valencia al utilizar una radiación con una energía determinada. Se suele utilizar para eliminar las contribuciones de cationes o materiales no deseados, o para, como en el caso del presente trabajo, para estudiar la contribución a la banda de valencia de un elemento determinado. El Mo presenta un mínimo de Cooper a una energía cercana a 90 eV.

## 2.8.2. Línea SU8 del LURE

Las medidas de fotoemisión y absorción realizadas en esta tesis doctoral se han llevado a cabo en la línea hispano-francesa SU8, conectada al anillo de almacenamiento Super Aco del *Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique* (LURE), situado en Orsay (Francia).

El sistema puede esquematizarse en tres partes dependiendo de su función: el anillo de almacenamiento, la fuente de radiación, y los sistemas de medida.

### Anillo de almacenamiento

El anillo de almacenamiento Super-Aco (figura 2.15) proporciona una corriente de positrones inyectados desde un acelerador lineal. Puede producir radiación desde el infrarrojo hasta los rayos X.

Tiene los siguientes parámetros característicos:

- Perímetro de la órbita: 72 m
- Energía: 800 MeV
- Pérdida por vuelta: 21 KeV
- Corriente almacenada: 200 mA ó 400 mA, dependiendo del número de paquetes inyectados
- Emitancia:  $3.5 \cdot 10^{-8}$  mrad

### Fuente de radiación

La radiación sincrotrón se produce acelerando los positrones con campos magnéticos, cambiando su trayectoria dentro del plano del anillo. La intensidad y el espectro en frecuencias de esta radiación depende de la configuración de los imanes permanentes utilizados en la aceleración de las cargas. Existen tres tipos básicos, *bending magnets*,

---

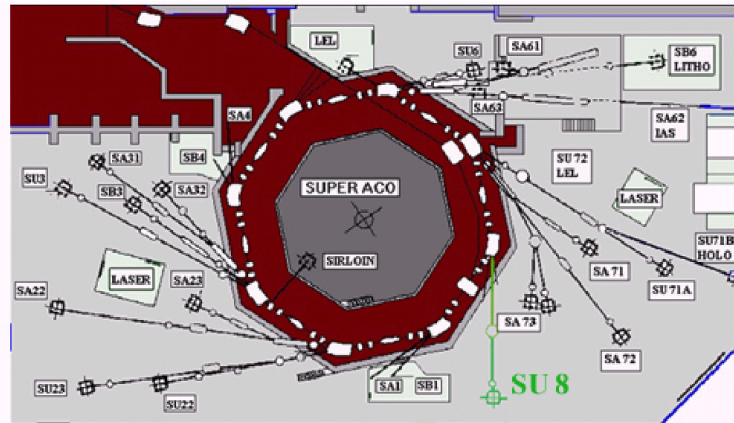


Figura 2.15: Esquema del anillo SuperAco, del que salen las líneas de medida, como la SU 8

onduladores y *wigglers*.

Los *bending magnets* se utilizan en cada una de las esquinas del anillo para desviar el haz siguiendo el perímetro del polígono (ver figura 2.15).

Los onduladores se sitúan en los tramos rectos del anillo y producen ondulaciones en la trayectoria de los positrones. La radiación resultante tiene un espectro policromático continuo.

Los *wigglers* también se sitúan en los tramos rectos del anillo y producen oscilaciones, pero en mayor número que los onduladores. La radiación resultante es producida por la interferencia constructiva del conjunto de radiaciones producidas en cada oscilación, resultando un espectro discretizado en armónicos con una intensidad mayor que en el caso anterior.

La fuente de radiación utilizada en la línea hispano-francesa SU8 Antares es una combinación de ondulator y *wiggler*, y produce un espectro continuo de alta intensidad.

La fuente de radiación de la línea se completa con un sistema monocromador/colimador compuesto de diversos elementos ópticos como rejillas holográficas, espejos y rejillas mecánicas. Una descripción más detallada del montaje puede encontrarse en la tesis de Virginia Pérez Dieste<sup>[53]</sup>.

### Sistemas de medida

El sistema de medida está contenido en una cámara de ultra-alto vacío, y consta de varios elementos como manipulador de muestras, analizador de energías para los electrones emitidos, un sistema de difracción de iones lentos (LEED), un espectrómetro de gases residuales, un cañón de iones para bombardeo, lámpara de He, y dos líneas de gases.

Tanto el analizador como el manipulador están montados sobre dobles goniómetros que permiten medidas resueltas en ángulo con una precisión de  $0.5^\circ$ .

Para mantener el ultra-alto vacío de la cámara principal el sistema cuenta con las cámaras más, una de inserción y otra de preparación. Esta última tiene un sistema de calentamiento y diversos evaporadores.

## 2.9. Preparación de las muestras

Debido a que la fotoemisión es una técnica muy sensible a la superficie de la muestra, es necesario una limpieza cuidadosa de la misma. En muestras masivas como las estudiadas en este trabajo el método más utilizado es el limado de la pastilla con una lima de diamante dentro de la cámara de ultraalto vacío.

Se detectan importantes cantidades de carbono en las muestras sin limar (C 1s a 284 eV), señal que se reduce con progresivos limados hasta desaparecer, momento en el que se considera limpia.

No limpiar adecuadamente puede alterar la forma del espectro en la banda de valencia, como se muestra en la figura 2.16 (a). Además, la exposición de la superficie de la muestra a la atmósfera de ultraalto vacío de la cámara de medida puede alterar su contenido de oxígeno y producir variaciones en el espectro. En la figura 2.16 (b) se observa la atenuación de la señal en el nivel de Fermi con el paso del tiempo.

Las medidas de fotoemisión de la banda de valencia presentadas en este trabajo se han llevado a cabo inmediatamente después de limar la muestra.

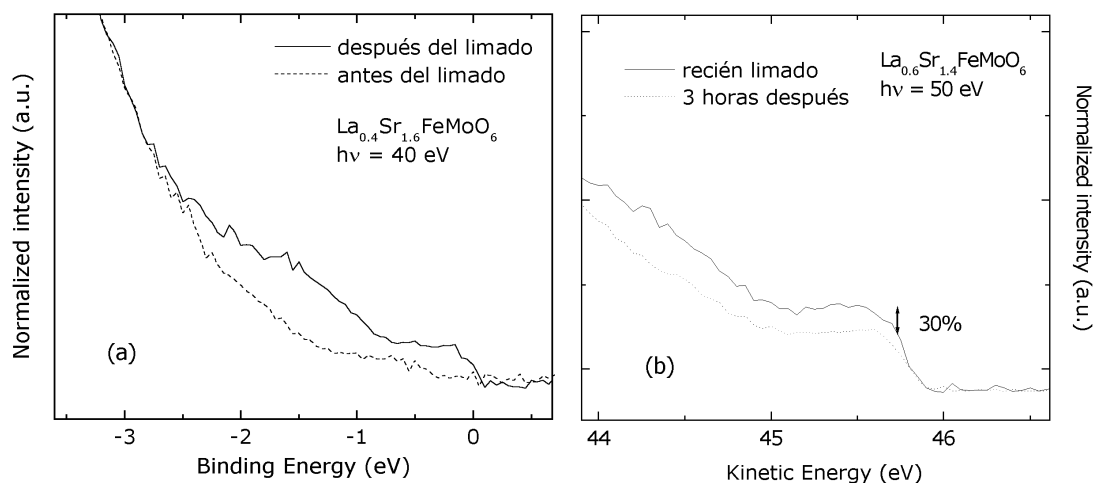


Figura 2.16: Fotoemisión de la banda de valencia de muestras de doble perovskita (a) antes y después de limar (b) evolución con el tiempo de la señal

Las muestras se han montado en un soporte metálico fijadas con una pasta de plata epoxi especial para ultraalto vacío. La pasta tiene que secarse antes de ser introducida en la cámara, por lo que es necesario calentar el soporte con la muestra a 125 °C durante dos horas.

El soporte se fija dentro de la cámara de medida de manera que está en equilibrio electroquímico con una placa de Cu conectada a tierra, de manera que el nivel de Fermi de los espectros coincide para todas las muestras.

La intensidad, o número de cuentas detectados, para un espectro depende de muchos factores que varían de una muestra a otra, o incluso entre medidas, como la intensidad del haz del sincrotrón, la porosidad de la muestra, su estado de limado, la energía de la radiación o la sección eficaz del catión observado. Por tanto, es necesario establecer unos criterios de calibración de los espectros medidos para poder comparar las muestras.

Todos los espectros mostrados en este trabajo se han normalizado con dos puntos, el de mayor y menor energía en la escala de la gráfica. La excepción son los espectros de absorción del Fe 2p, en los que se han utilizado el punto de menor energía y la posición del pico máximo, para facilitar la comparación entre muestras de dicho pico.

## Capítulo 3

# Síntesis de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

La síntesis del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  requiere una atmósfera extremadamente reductora y alta temperatura, lo que obliga a utilizar hornos con atmósfera controlada. La alta sensibilidad de sus propiedades a la presencia de oxígeno obliga a un cuidadoso montaje del horno y al control de los flujos de gases en la síntesis. Si no se sintetiza con cuidado se trabajará con un sistema que además del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  contendrá defectos de orden catiónico y/o impurezas. Es imprescindible detectar su presencia, cuantificarlos y conocer sus efectos sobre las propiedades del SFMO.

El objetivo de este capítulo es comprender el papel de los parámetros del proceso de síntesis y conseguir sintetizar  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  de buena calidad de manera reproducible.

Se empezará describiendo un proceso de síntesis de partida y en sucesivos apartados se irán optimizando los parámetros del proceso. Al final del capítulo se presentará un proceso de síntesis optimizado para obtener  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  puro con momento magnético de saturación máximo.



### 3.1. Esquema del proceso de síntesis

La doble perovskita  $Sr_2FeMoO_6$  puede sintetizarse mediante reacción de estado sólido como muchas otras perovskitas. De hecho, las perovskitas  $SrFeO_{3-\delta}$  y  $SrMoO_3$  de que se compone su estructura son estables por separado y pueden sintetizarse con este método.

En este apartado se describirá el proceso de síntesis general que se ha utilizado en la síntesis del  $Sr_2FeMoO_6$ .

Proceso de síntesis general:

1. Se mezclan las cantidades estequiométricas de los óxidos y carbonatos precursores, a saber,  $Fe_2O_3$ ,  $MoO_3$ , y  $SrCO_3$ . Este proceso se ha realizado a mano en un mortero de ágata por una duración mínima de media hora.
2. Para eliminar los carbonatos y promover la interdifusión de los cationes en los granos se somete la mezcla, aún en polvo, a un proceso de calcinación al aire.  $900^\circ C$  durante 8h son los parámetros usuales.
3. Se molutra el polvo en el mortero y se repite el proceso de combustión al aire para garantizar una mezcla homogénea de los cationes.
4. Se molutra el polvo en el mortero. Se prensa el material en pastillas de 0.5 gr y 1.5 cm de diámetro a 8 toneladas durante un minuto. La finalidad es favorecer la difusión de los cationes de grano a grano en el proceso final.
5. El proceso final ha de hacerse en atmósfera reductora controlada. Se utiliza una mezcla de Argón e Hidrógeno (típicamente entre 1 y 5%) y un caudal con flujo de entrada controlado. La muestra se sinteriza a una temperatura de síntesis elevada (típicamente  $1200^\circ C$  durante 16h), enfriándose a temperatura ambiente lentamente (típicamente  $1^\circ/min$ ).

Un esquema gráfico podría ser el de la figura 3.1.

Después del primer proceso térmico de combustión el análisis de rayos X (figura 3.2) muestra la casi completa combinación de los componentes primarios para formar dos

---

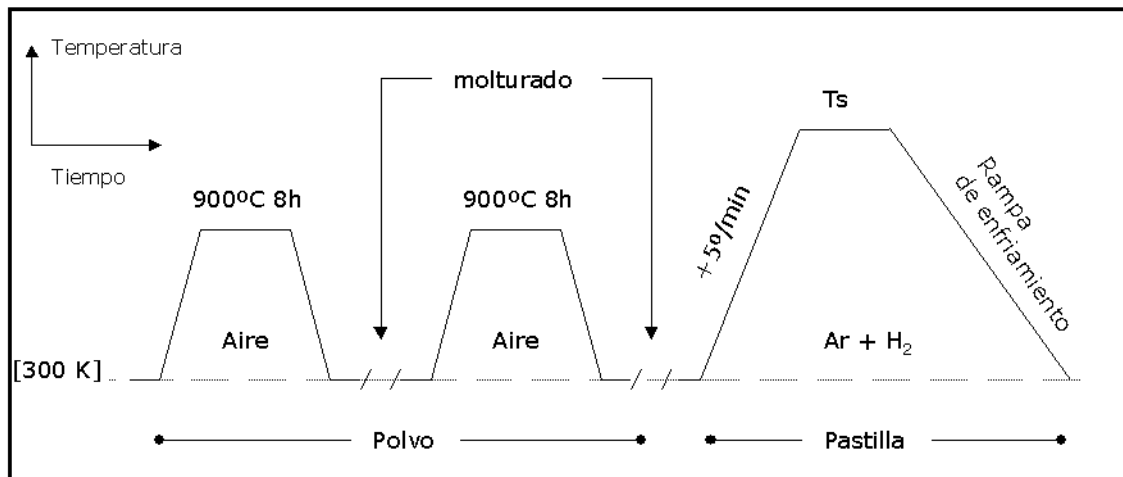


Figura 3.1: Esquema del proceso de síntesis

fases muy estables en aire: el  $\text{SrMoO}_4$  y el  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ .

Además, se observan picos minoritarios de fases espurias que indican que aún no se han homogeneizado completamente los cationes, por lo que un segundo proceso térmico es necesario.

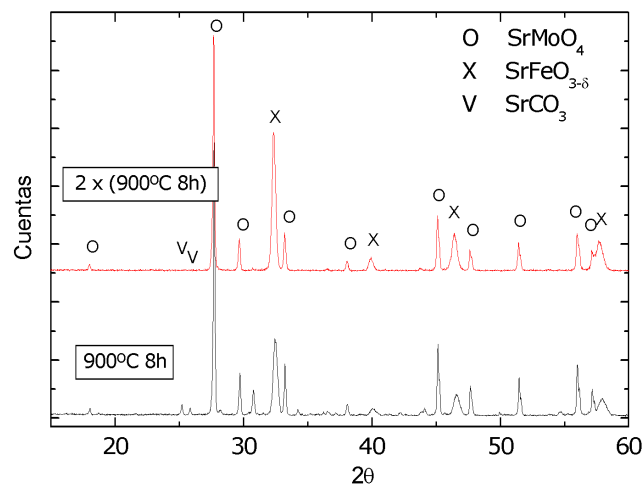


Figura 3.2: Difracción de los materiales previos

Después del proceso final en atmósfera reductora, y debido a la gran sensibilidad del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  al oxígeno, las muestras se han de enfriar por debajo de cien grados antes de ser retiradas del horno.

El método de reacción por estado sólido es el más utilizado por otros grupos de investigación. Con este método se producen muestras granulares con un tamaño de grano micrométrico. Hay que destacar la síntesis sol-gel, que puede reducir el tamaño de grano hasta unas decenas de nanómetros<sup>[14]</sup>.

## 3.2. La atmósfera

La principal dificultad al sintetizar la fase pura de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es la gran estabilidad de otros materiales que se considerarán impurezas, a saber,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  y Fe metálico. De hecho, hemos encontrado que esta doble perovskita es tan sensible a la atmósfera que, por ejemplo, el hecho de cambiar la masa de muestra a sintetizar obliga a ajustar el proceso de síntesis.

En esta sección se estudia el efecto de la atmósfera de síntesis, a temperatura de síntesis constante, sobre la pureza del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Se verá que existe una ventana de fase única en  $T_S = 1200\text{ °C}$  y 1 % de  $\text{H}_2$  en Ar.

Fijando  $T_S$  a  $1200\text{ °C}$  en el tratamiento de la figura 3.1, se ha sintetizado una serie de muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  cambiando ligeramente la capacidad reductora de la atmósfera de síntesis. En este caso se ha variado el tanto por ciento de  $\text{H}_2$  en Ar, en un rango entre 0.5 % y 5 %.

Los difractogramas de rayos X muestran una fase mayoritaria de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con trazas de impurezas en la mayoría de las muestras, apreciándose  $\text{SrMoO}_4$  en atmósferas menos reductoras, y Fe metálico en atmósferas más reductoras. En la gráfica 3.3 se ha representado su concentración en función de la proporción de  $\text{H}_2$  en Ar.

La ventana de pureza del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es muy estrecha, y se sitúa en  $\approx 1\%$  de  $\text{H}_2$  en Ar para esta temperatura de síntesis.

Medidas del momento magnético de saturación señalan un máximo en la muestra

---

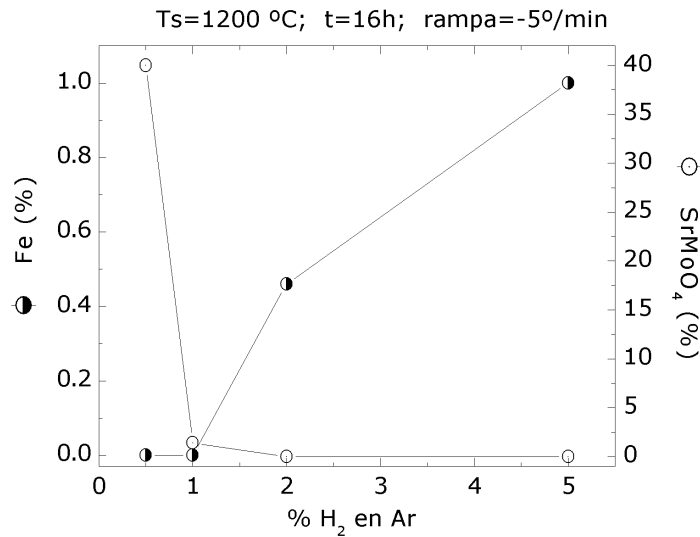


Figura 3.3: Impurezas en función de la atmósfera

pura de  $3.66 \mu_B$  (figura 3.4). La muestra sintetizada en 0.5% de H<sub>2</sub> en Ar no se ha incluido por la gran cantidad de impurezas que contiene.

El momento conseguido ( $\simeq 3.7 \mu_B$ ) es muy cercano a  $4 \mu_B$ , el máximo en una ordenación ferromagnética entre los cationes Fe y Mo<sup>[11]</sup>, como se verá en el capítulo 4.2.

Nótese que en esta medida se incluye el momento magnético de las impurezas. Sin embargo, un 1% de Fe metálico sólo contribuye con un 3% al momento total\*.

*En resumen, se han identificado al SrMoO<sub>4</sub> y al Fe metálico como las impurezas que comúnmente aparecen junto al Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>. Se puede conseguir una fase pura modificando el carácter reductor de la atmósfera para una temperatura de síntesis, una duración*

\*El momento del Fe metálico es, aproximadamente, 200 emu/g, mayor que los 52.8 emug del Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>. Si la masa de la muestra es  $m$  y la proporción de impurezas  $x$  ( $x \ll 1$ ) entonces el momento magnético de saturación de toda la muestra será:

$$M = (1 - x) m \mu_{\text{SFMO}} + x m \mu_{\text{FE}}$$

para  $x=0.01$

$$M = m [ 52,8 + 147,2 x ] = 54,3 m$$

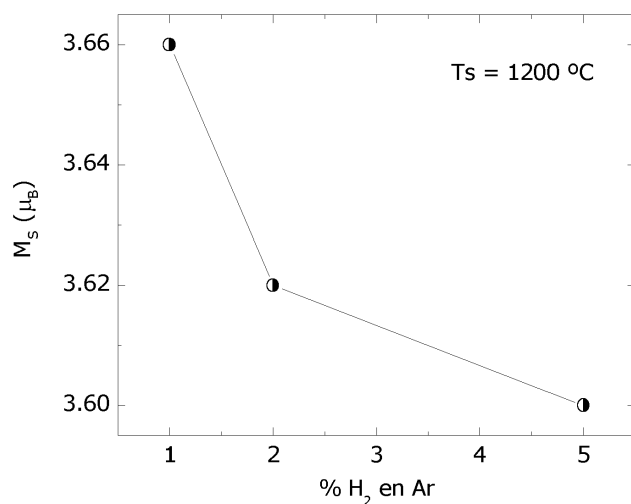


Figura 3.4:  $M_S$  en función de la atmósfera con  $T_S = 1200\text{ }^\circ\text{C}$

del proceso y unas rampas de temperatura fijadas, en este caso 1% de  $\text{H}_2$  en Ar en  $1200^\circ\text{C}$ , 16h y rampa de enfriamiento de  $-5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

El momento magnético de saturación presenta un máximo en la fase pura, aunque sigue estando por debajo de  $4\ \mu_B$ .

### 3.3. La temperatura de síntesis

Una vez solucionado el problema de las impurezas el siguiente paso es optimizar las propiedades magnéticas. La temperatura de síntesis ( $T_S$ ) es el parámetro, después de la atmósfera, que más afecta a las propiedades del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  debido a que influencia aspectos del proceso de síntesis como el tamaño de grano, la difusión de los cationes y la concentración de defectos de orden.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de una serie de muestras puras sintetizadas a diferentes  $T_S$ . Se ha observado una variación importante del tamaño de grano y, más importante, un aumento de  $M_S$  llegando a  $\simeq 3.8\ \mu_B$ .

Como se ha sugerido en el apartado anterior, para cada  $T_S$  se puede cambiar el carácter reductor de la atmósfera para conseguir muestras puras. Para ello se ha fijado el contenido de hidrógeno al 1% y se ha variado el caudal del gas que entra en el horno. Este parámetro consigue un control más fino de las impurezas, y produce resultados más reproducibles.

En la tabla 3.1 figura el caudal para el que, a cada temperatura de síntesis, se ha obtenido una fase pura de  $Sr_2FeMoO_6$ . Se ha encontrado que al aumentar  $T_S$  se produce una mayor reducción del material, por lo que hay que reducir el caudal.

$T_S$ (°C)	Caudal (ml/s)
900	50
1000	35
1100	30
1250	20

Tabla 3.1: Atmósfera para conseguir muestras puras variando  $T_S$

En la gráfica 3.5 se muestran los difractogramas de rayos X para cada una de las muestras anteriores en escala logarítmica, donde se puede ver que la cantidad de  $SrMoO_4$  está casi bajo el límite de detección.

En la gráfica 3.6 se ha representado la medida del momento magnético de saturación en esta serie muestras. Se observa un máximo como en la serie de la sección anterior (gráfica 3.4), aunque desplazado. A cambio, la optimización del proceso nos da un valor récord para el momento en estos materiales,  $\simeq 3.8 \mu_B$ .

La muestra a 1300°C no se ha representado porque los fenómenos de interdifusión con el crisol de alúmina empezaban a ser evidentes.

El origen de la optimización de  $M_S$  con  $T_S$  no está claro. Podría ser que fuese resultado de una mejor homogeneización de los cationes, resultando en una estructura magnética de mejor calidad. Esta posibilidad no parece probable porque aumentando el número de tratamientos previos y procesos de calcinación no se observa ninguna mejora.

Otra posibilidad es que la temperatura de 1250°C sea la que permita una mayor distinguibilidad entre la energía de las posiciones cristalográficas B y B'.

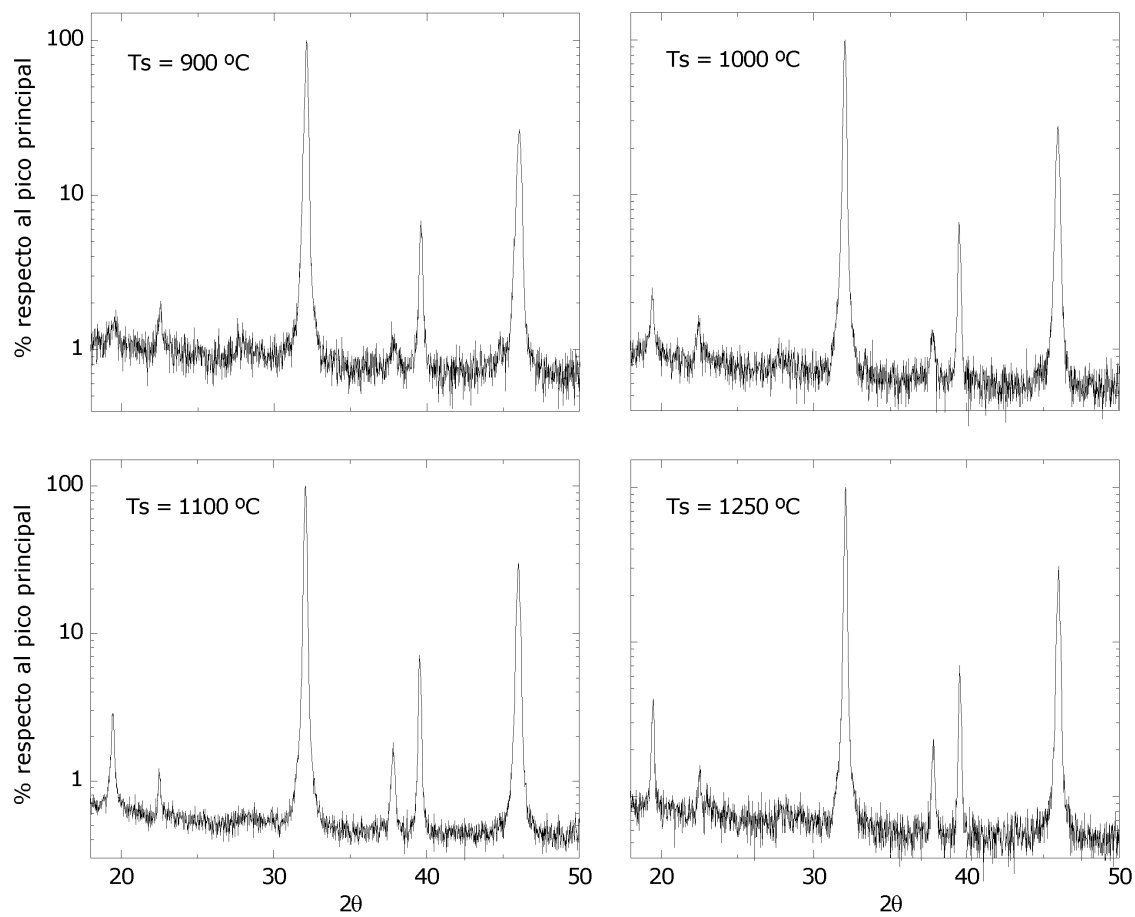


Figura 3.5: DRX de muestras puras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

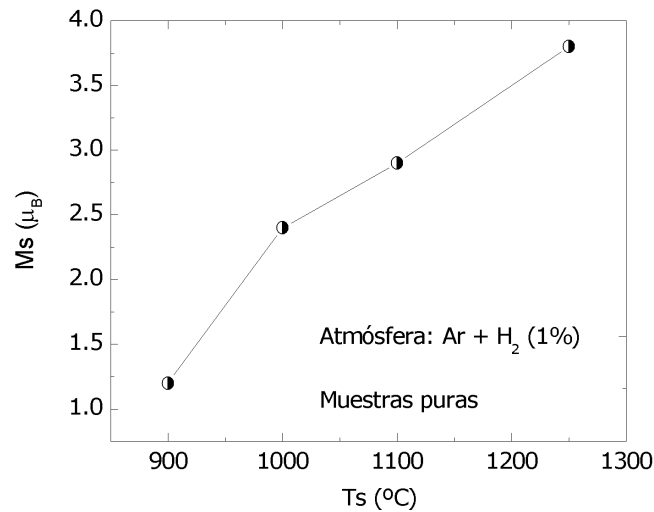


Figura 3.6:  $M_S$  en función de  $T_S$  en muestras puras

La figura 3.7 ilustra este punto. En ella se ha representado la energía de un catión B en función de su posición en la estructura cristalina. Debe existir una temperatura para la cual la movilidad de los cationes B es óptima para distinguir entre los mínimos locales correspondientes a las posiciones cristalográficas B y B' durante el proceso de síntesis. A esta temperatura debe darse el mayor orden catiónico y, por tanto, el mayor momento magnético de saturación.

La amplitud del rango de temperaturas de síntesis utilizado en esta serie de muestras tiene otros efectos en la microestructura del material. Para observarlos se han tomado imágenes de las muestras con un microscopio electrónico de barrido (figura 3.8)\*\* en las que se observa un gran cambio en el rango de temperaturas utilizado. Las muestras sintetizadas a 900°C tienen un radio medio de una micra y son muy porosas. Aumentando la temperatura se aprecia un gradual aumento del tamaño de grano, una mejora de la conectividad y una reducción de la porosidad. En la muestra sintetizada a 1100°C la muestra es completamente compacta. Para una temperatura de síntesis de 1300°C se empiezan a observar líneas y formas geométricas en los granos, indicando la formación de dominios cristalinos mayores. Esto implica un aumento considerable de la movilidad

\*\*Las imágenes han sido redimensionadas para igualar sus escalas y para que puedan ser comparables sobre el papel



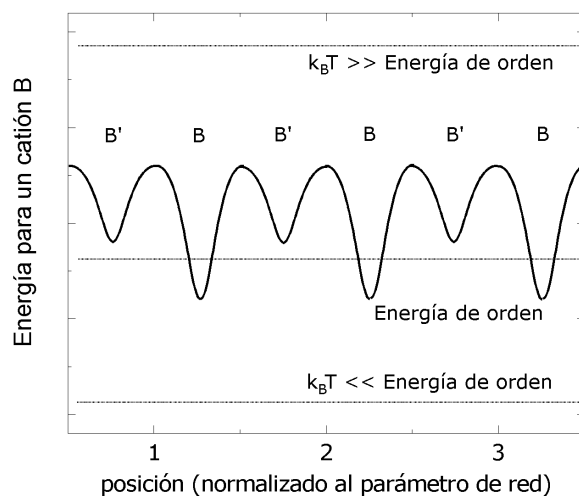


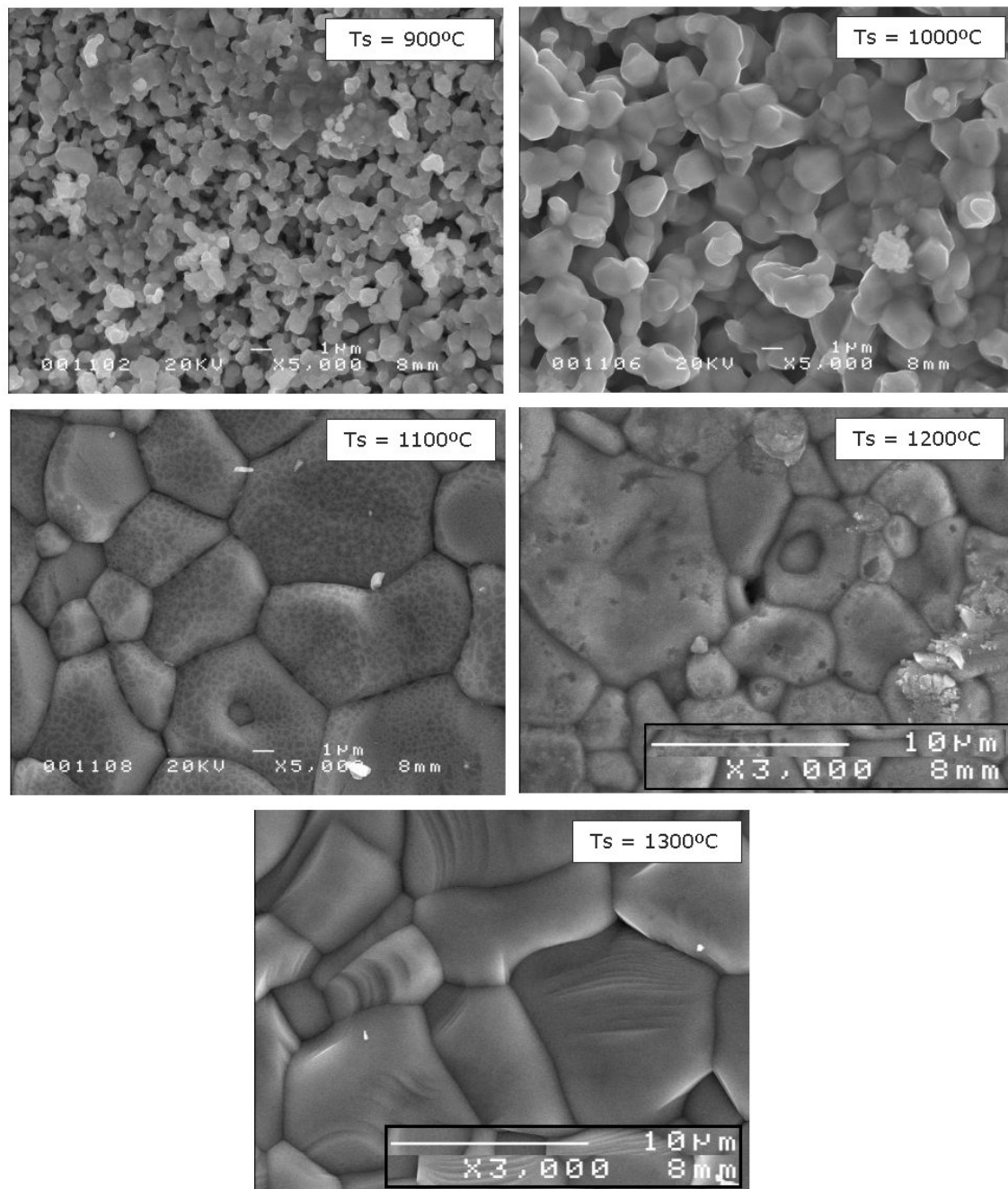
Figura 3.7: Esquema de la energía de un catión B en función de su posición en la red cristalina

catiónica, lo que explica la importante difusión catiónica con el crisol observada en esta muestra.

*En resumen, se ha conseguido obtener muestras puras en un rango de temperaturas de síntesis entre 900 y 1300°C. El momento magnético de saturación de estas muestras sigue sin ser ideal, pero presenta un máximo de  $3.8 \mu_B$  a  $T_S = 1250^\circ C$ , muy cercano al máximo  $4 \mu_B$ . Se han observado también importantes cambios microestructurales como aumento del tamaño de grano y de conectividad entre éstos, que afectarán a las propiedades de transporte del sistema.*

### 3.4. La duración del proceso

El tiempo de síntesis, definido como la duración del plateau a alta temperatura, no se ha revelado como un parámetro crítico del proceso. Se ha sintetizado una serie de muestras con diferente tiempo de síntesis y se ha medido el momento magnético de saturación como indicador de la calidad del material. Lo que se intenta comprobar es si

Figura 3.8: Imágenes SEM de pastillas de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

con tiempo de síntesis mayores los cationes B B' se ordenan alternadamente en las 3 direcciones del espacio reduciéndose el número de defectos de orden catiónico.

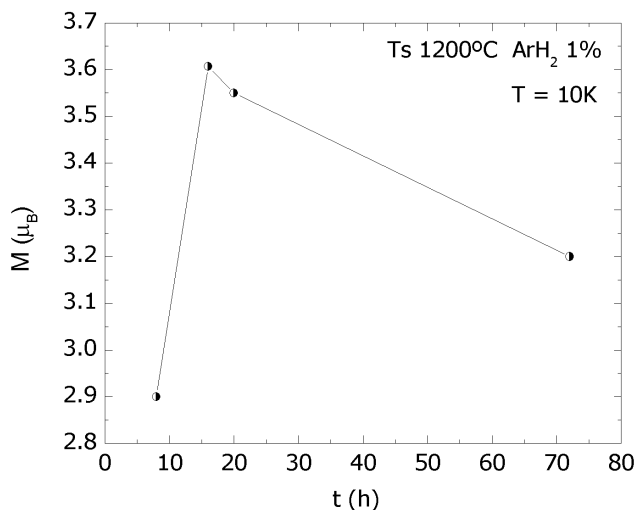


Figura 3.9:  $M_s$  en función del tiempo de proceso

Sin embargo, como puede verse en la gráfica 3.9, el momento de saturación decrece suavemente por encima de 16 horas. Podría ser indicativo de sublimación del Mo o difusión anómala de cationes, aunque el análisis de rayos X no aporta más información respecto a esta hipótesis. La rápida mejora de las propiedades hasta las 16h puede interpretarse como una medida del tiempo mínimo que necesitan los cationes B para ordenarse, puesto que la estructura de la doble perovskita ya está formada a 8 horas, aunque desordenada.

### 3.5. Rampas

En la síntesis de cualquier material complicado, con muchos cationes, en el que la disposición espacial de éstos es crítica, los largos tiempos de proceso de síntesis y las rampas de enfriamiento muy lentas son ineludibles.

La estructura perovskita no es complicada y por eso ha bastado con un paso en el proceso térmico y un tiempo de síntesis no muy elevado. Sin embargo se puede pensar que

el orden catiónico de las subredes B y B' podría mejorar con una rampa de enfriamiento más lenta, de manera que cuando la energía térmica pasa cerca de los mínimos de energía locales que corresponden a las posiciones ordenadas para el Fe y el Mo éstos tengan más tiempo de encontrar su posición en la red.

Se han comparado los valores de momento magnético de muestras sinterizadas con varias rampas de enfriamiento y hemos encontrado un resultado no esperado. Lo que se espera es una mejora del momento por encima de la temperatura para la cual la energía térmica está por encima de los mínimos locales de energía de las posiciones ordenadas. No se espera ninguna mejora importante cuando la temperatura de síntesis está por debajo de la de orden. En la gráfica 3.10 se resumen las medidas de momento magnético de saturación de esta serie de muestras.

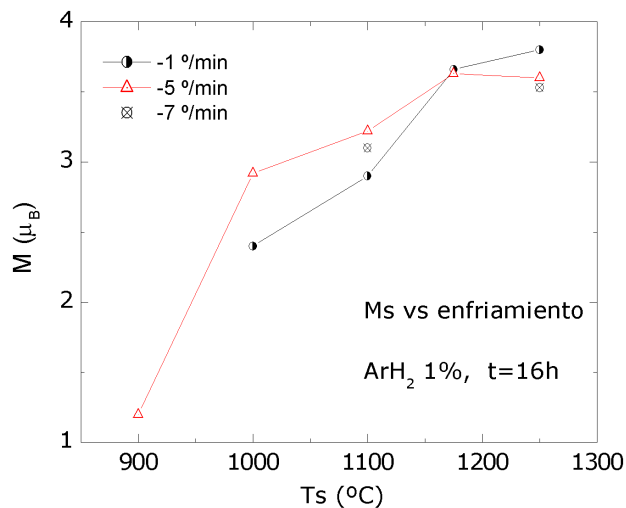


Figura 3.10:  $M_S$  en función de la rampa de enfriamiento

Por encima de 1200 grados el comportamiento es el esperado, es decir, una rampa lenta mejora el orden catiónico. Sin embargo por debajo de 1200°C el comportamiento parece el contrario. Desconocemos la razón de este comportamiento. Una posibilidad podría ser que la fase de  $Sr_2FeMoO_6$  ordenada fuera inestable a baja temperatura. Eso explicaría que cuanto más tiempo está la muestra en esta región (rampas lentas) más se desordena. La temperatura que separa estos dos regímenes, sobre 1200°C, parece indicar la posición de los mínimos locales de energía para las posiciones ordenadas del Fe y Mo.

### 3.6. Proceso optimizado

En la gráfica 3.11 se representa el proceso de síntesis del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con los parámetros optimizados de los apartados anteriores.

Nótese que estos valores son muy dependientes del equipo usado (tipo y tamaño del tubo de alúmina, tapas, juntas, tamaño de la zona caliente del horno, inercia térmica en el enfriamiento, calidad de los gases usados, posición del crisol, y un largo etcétera), y, en general, son particulares de cada horno y montaje.

La caracterización de las muestras obtenidas con este proceso muestran una fase pura de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

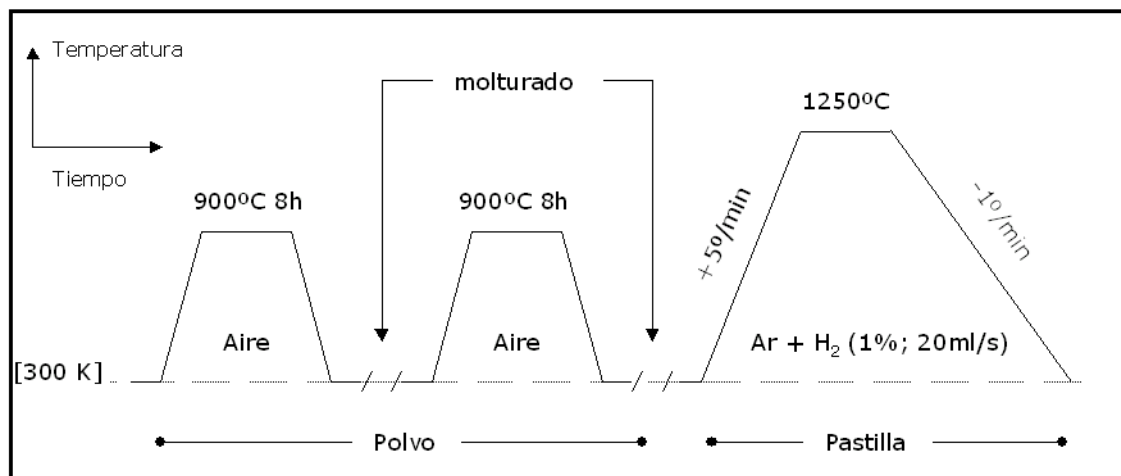


Figura 3.11: Esquema del proceso de síntesis optimizado

### 3.7. Oxidación y envejecimiento del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

En los apartados anteriores de este capítulo se ha visto que el proceso de síntesis del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  puede llegar a ser muy delicado.

En este capítulo se mostrará que las muestras así sintetizadas son inestables en condiciones normales de temperatura y atmósfera. La inestabilidad consiste en la oxidación de la superficie, con la formación de  $\text{SrMoO}_4$ .

El  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es muy sensible al agua. Incluso a temperatura ambiente el material se descompone debido principalmente a la formación de  $\text{SrMoO}_4$ . Un experimento muy sencillo consiste en humidificar con unas gotas de agua una cantidad de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en polvo y esperar una noche a que se seque. A la mañana siguiente el material está completamente descompuesto como se observa en la gráfica 3.12.

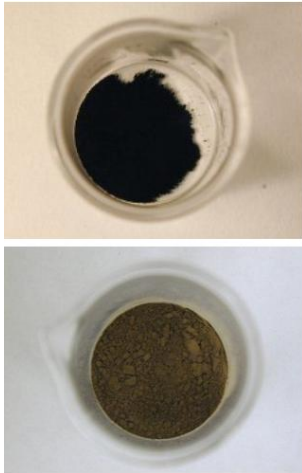


Figura 3.12: Polvo de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  antes y después del contacto con el agua

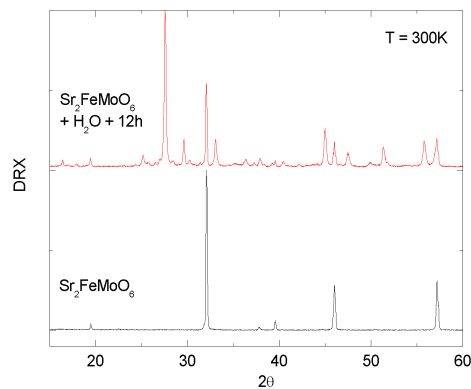


Figura 3.13: DRX de la muestra antes y después del contacto con el agua

El material resultante no es magnético y tiene un color amarronado. El análisis de difracción de rayos X (figura 3.13) muestra una mezcla de  $\text{SrMoO}_4$  y  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  muy parecida a la que se obtiene después de calcinar los óxidos precursores (comparar con el difractograma 3.2, pág 49).

Por tanto, para obtener  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  a partir de la mezcla de  $\text{SrMoO}_4$  y  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  hay que realizar dos procesos de calcinación a  $900^\circ\text{C}$ . Sin embargo, para deshacer el camino basta con una noche en medio húmedo a temperatura ambiente.

Este experimento ilustra la sensibilidad e inestabilidad de estos materiales a la atmósfera. No se ha observado descomposición en este experimento sustituyendo el agua por etanol o acetona.

Debido a esta inestabilidad las muestras sufren un proceso de envejecimiento si no se guardan en un ambiente seco. Para obtener resultados cuantitativos se ha dejado una muestra de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en polvo encima de la mesa, sin agua esta vez, y se le ha hecho un análisis de difracción periódicamente.

Se ha observado la aparición y crecimiento en función del tiempo de la reflexión principal del  $SrMoO_4$  como consecuencia de la oxidación de la muestra. La evolución de este pico, cuya área siempre está por debajo del 1% respecto al pico principal del SFMO, se satura después de unos días. Esta evolución temporal denota un proceso de difusión del oxígeno visible incluso a temperatura ambiente. Debido a la baja cantidad de impureza formada, esta difusión debe estar localizada en la frontera de los granos.

En la gráfica 3.14 (a) se ha representado esta evolución temporal junto con otra de otra muestra oxidada a una temperatura mayor, donde la descomposición es más importante.

Para la muestra oxidada a temperatura ambiente se ha calculado el tiempo de difusión del oxígeno en el borde del grano de la expresión:

$$\text{Difusión} \propto \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

obteniéndose un valor de  $\tau \simeq 11$  días.

También se han realizado ajustes de Rietveld de la fase de doble perovskita, encontrando que la celda se expande en función del tiempo (figura 3.14 (b)). Este fenómeno puede ser interpretado como la introducción de oxígenos en posiciones intersticiales de la estructura cristalina.

En efecto, si la doble perovskita tuviera vacantes de oxígeno ( $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ ), la ocupación de éstas durante la oxidación de la estructura produciría una compresión de los octaedros de coordinación y una disminución de los parámetros de celda, contrariamente a lo observado por otros grupos en capas finas<sup>[28]</sup>.

No se ha observado la formación de  $SrMoO_4$  en pastillas prensadas de  $Sr_2FeMoO_6$ , posiblemente debido a la compacidad de las muestras.

*En resumen, se ha mostrado que el  $Sr_2FeMoO_6$  es inestable en medio húmedo, siendo suficiente la humedad ambiental para producirse descomposición del material. Esta descomposición consiste en la formación de  $SrMoO_4$  por difusión de oxígeno en la*

---

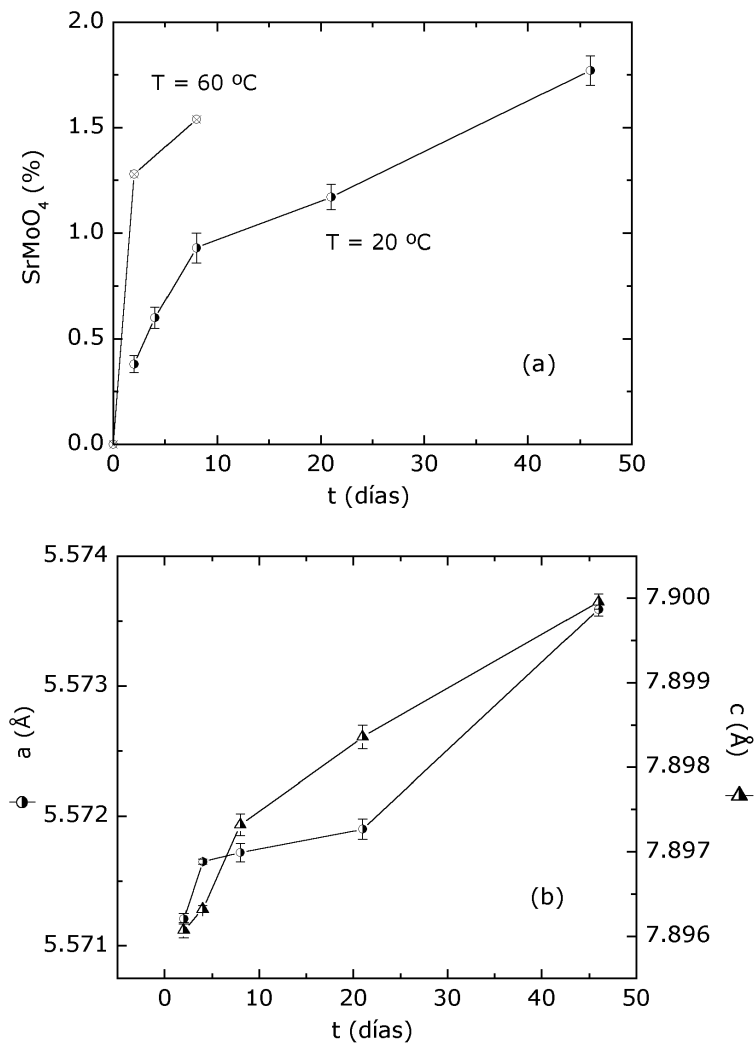


Figura 3.14: Efectos del envejecimiento de muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en aire (a) formación de  $\text{SrMoO}_4$  en función del tiempo (b) evolución de los parámetros de red del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$



*superficie de los granos, incluso a temperatura ambiente. La evolución de los parámetros de red es compatible con la introducción de oxígenos intersticiales en la estructura.*

### 3.8. Conclusiones

La doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  puede sintetizarse mediante reacción de estado sólido a partir de óxidos y carbonatos mezclados estequiométricamente.

Es necesario un estricto control de la atmósfera para evitar la formación de impurezas debido a que la ventana de pureza es muy estrecha. Las impurezas que se han identificado son Fe metálico y  $\text{SrMoO}_4$ . También debe estar presente  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , pero es difícil de detectar mediante difracción porque sus reflexiones coinciden con reflexiones de la fase pura.

Mediante el control de la atmósfera se han conseguido muestras puras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en el rango  $T_S \in (900, 1250)$  °C.

La temperatura de síntesis es el parámetro de control del momento magnético de saturación en muestras puras. Se ha alcanzado un máximo de  $M_s=3.8 \mu_B$ , muy cercano al máximo posible,  $4 \mu_B$ .

No se ha encontrado una dependencia crítica de las propiedades del material con el resto de parámetros del proceso estudiados, como las rampas o la duración.

Se ha encontrado una inestabilidad química de la estructura en medios húmedos, que lleva a la completa descomposición del material en pocas horas a temperatura ambiente.

El contacto prolongado con el aire produce una oxidación de las superficies de los granos en muestras en polvo, formándose  $\text{SrMoO}_4$ . No se ha detectado este efecto en pastillas compactas.

## Capítulo 4

# Caracterización

En el capítulo anterior se ha visto que las propiedades de las dobles perovskitas son muy sensibles a las condiciones de síntesis. En los rangos de los parámetros estudiados se han detectado cambios importantes del momento magnético, una ventana de pureza muy estrecha y variaciones en el tamaño de grano y en la conectividad entre éstos. Por tanto, es de esperar que otras magnitudes como la temperatura de Curie o la magnetorresistencia también sean sensibles a estos cambios.

Este capítulo tiene dos objetivos. El primero es presentar una caracterización lo más completa posible de un  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  puro optimizado como el obtenido en el capítulo anterior. El segundo es estudiar las variaciones que impurezas y defectos producen en las propiedades estudiadas. En particular, se comprobará la existencia de defectos cristalográficos, como desorden catiónico entre Fe y Mo.

Con esto se pretende tener una visión general del sistema  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , independiente de la muestra, en la que se incluyen impurezas y defectos.

Este capítulo se organiza utilizando los diferentes puntos de vista bajo los que se ha caracterizado el material:

- caracterización cristalográfica

- caracterización magnética
- propiedades de transporte
- estudio de la banda de valencia

## 4.1. Caracterización cristalográfica

En esta sección se expondrán los análisis de difracción de rayos X sobre muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  puras. La información que se extrae de esta técnica es estructural, es decir, acerca de cómo se distribuyen en el espacio los cationes que forman la estructura cristalina. Ángulos de enlace, distancias interatómicas, vacantes y orden catiónico son parámetros que pueden afectar directamente a las propiedades magnéticas y de transporte de estos materiales, en los que los electrones responsables de las interacciones magnéticas están fuertemente correlacionados con la estructura de la red.

En este apartado se caracterizan las muestras puras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distintos grados de desorden obtenidas del capítulo 3. La información de la estructura cristalina se obtendrá mediante el ajuste de Rietveld de los difractogramas.

La primera parte se centra en el estudio de una muestra ordenada, y los objetivos son la determinación del grupo de espacio compatible con su simetría de red, y los parámetros básicos de ésta.

En el resto de subapartados se identifican los defectos de orden catiónico en las subredes B-B', y se valoran los efectos de éstos sobre la estructura cristalina.

### 4.1.1. Estructura cristalina

Las muestras estudiadas a lo largo de este trabajo son muestras policristalinas en las que no se ha detectado una orientación preferencial. El tamaño de los dominios cristalinos variará dependiendo del proceso de síntesis, pero siempre son lo suficientemente grandes como para obtener picos estrechos y bien definidos.

Por tanto, las condiciones de trabajo son adecuadas para caracterizar la estructura de la red.

---

En la gráfica 4.1 se muestra un difractograma de la muestra pura de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , muy parecido al típico de una perovskita simple. El rango  $2\theta$  medido permite observar 14 picos a primera vista. Una búsqueda más exhaustiva revela 5 más parcialmente solapados. Este número de picos da las suficientes garantías para ajustar los parámetros de interés que se tratarán en esta sección.

El limitado número de picos de la figura 4.1 sugiere una simetría alta de la estructura cristalina. Una primera indexación indica que la estructura es tetragonal.

En la figura 4.2 se muestra un esquema de la distribución espacial de los cationes en la estructura cristalina. Ésta es una estructura perovskita del tipo  $\text{ABO}_3$  en la que se ha sustituido el catión B por dos cationes B y B'. Estos cationes están ordenados ocupando posiciones alternadas en las tres direcciones espaciales. Un sistema de este tipo puede verse como dos sistemas de perovskita simple intercalados.

Teniendo en cuenta los parámetros de celda típicos de las perovskitas ( $\simeq 3.5 \text{ \AA}$ ) se pueden tomar como parámetros iniciales de nuestra estructura  $a=b=c=7 \text{ \AA}$ .

Un ajuste de Rietveld servirá para cuantificar las diferencias que existen entre el difractograma calculado para esta estructura propuesta y el difractograma medido, para lo que son necesarios tres ingredientes: el difractograma de la figura 4.1, la estructura propuesta de la figura 4.2 y un grupo de espacio que describa las simetrías de la estructura cristalina. Para elegir un grupo de espacio se han analizado distintos grupos propuestos en la bibliografía. Estudios de difracción de neutrones apuntan a los grupos  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ <sup>[55]</sup>,  $\text{I4}/\text{m}$ <sup>[56, 57]</sup> y al  $\text{P4}_2/\text{m}$ <sup>[58, 37]</sup> como candidatos. Estudios de difracción de rayos X señalan al  $\text{I4}/\text{mmm}$ <sup>[18, 20]</sup> (la última referencia utilizó radiación sincrotrón) y  $\text{P4}/\text{mmm}$ <sup>[38]</sup>. Todos ellos presentan ajustes de buena calidad, aunque, evidentemente, no es posible asegurar que la calidad de las muestras sea la misma en todos los casos.

En la tabla 4.1 se resumen los parámetros más importantes obtenidos del ajuste de Rietveld de nuestro difractograma con cada una de estas simetrías.

Nótese que la celda utilizada en los grupos con parámetros  $\sim 5-5-7$  está girada, respecto a la celda  $7-7-7$ ,  $45^\circ$  en torno al eje c.

En la tabla también se ha incluido el grupo  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  porque ha sido propuesto por algún autor<sup>[55]</sup>. Sin embargo, esta simetría no resuelve el desdoblamiento de los picos  $(hkl) / h \neq 1$  o  $k \neq 1$ . En la figura 4.3 se ha representado la sección del difractograma correspondiente a la reflexión  $(6\ 2\ 0)$  (línea punteada), y el ajuste de Rietveld con el

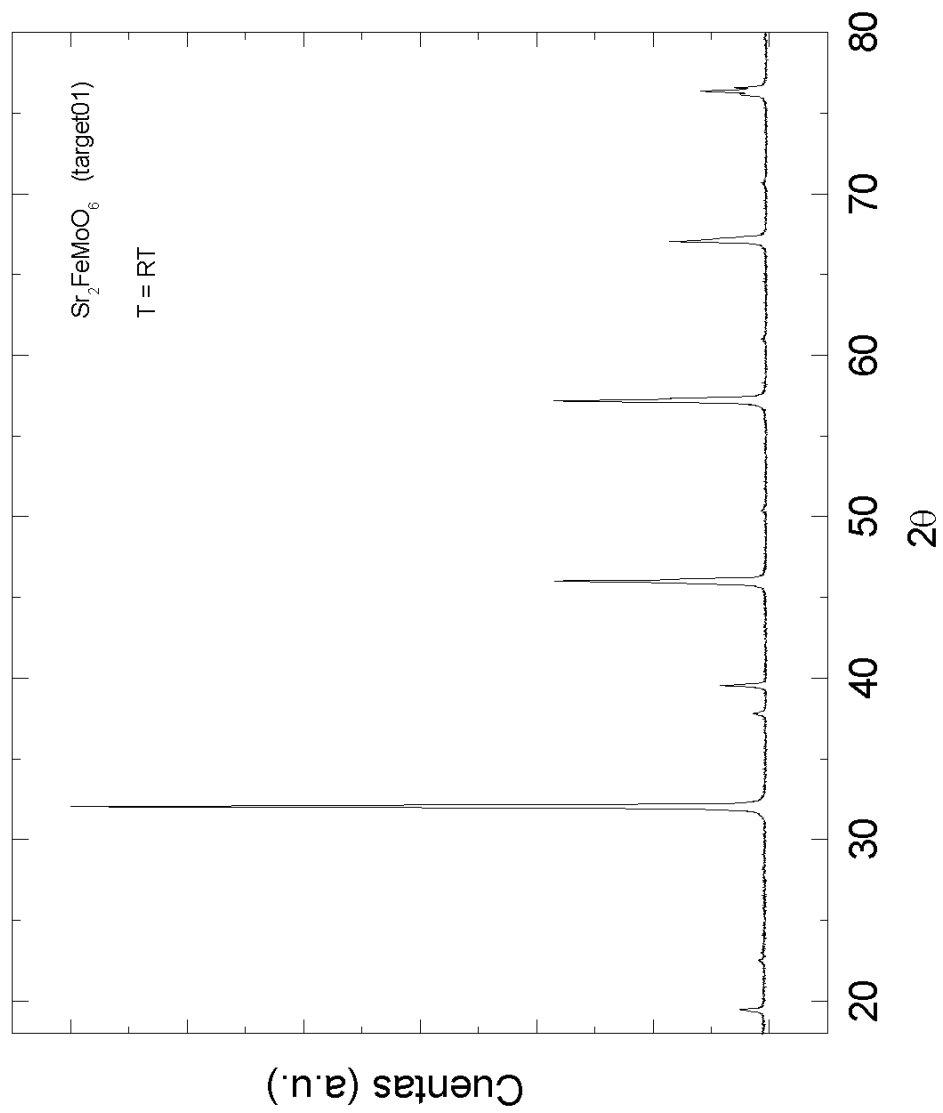
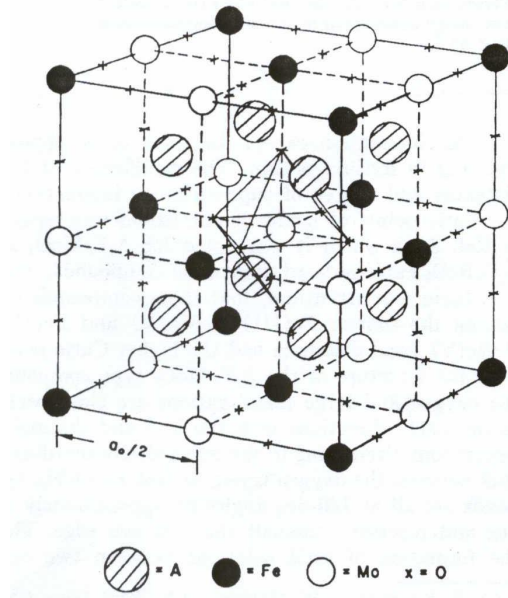


Figura 4.1: Difractograma de rayos X de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Figura 4.2: Perovskita cúbica del tipo  $A_2FeMoO_6$  [54]

	$R_{Bragg}$	$a=b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	AS(%)
$P4_2/m$	2.7	5.567	7.901	2.2
$I4/m$	2.7	5.568	7.901	1.9
$P4/mmm$	3.1	5.568	7.901	1.5
$I4/mmm$	2.7	5.568	7.901	1.9
$Fm3m$	4.2	7.88	7.88	2.4

Tabla 4.1: Ajustes del  $Sr_2FeMoO_6$  con distintos grupos de espacio

grupo de espacio  $Fm\bar{3}m$  (línea continua), que sólo prevee un doblete que no puede resolver la estructura experimental.

La última columna de la tabla representa la cantidad de defectos de orden catiónico (o, en inglés, antisites (AS)), que se tratarán con más detalle más adelante.

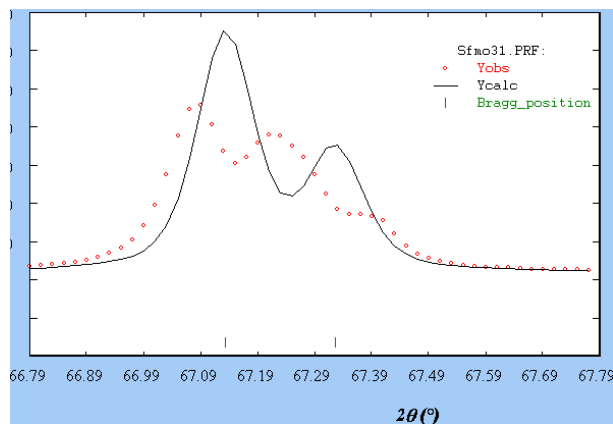


Figura 4.3: Desdoblamiento no resuelto con simetría cúbica en los picos  $(6\ 2\ 0)$

Los mejores ajustes corresponden a los grupos de espacio  $P4_2/m$ ,  $I4/m$ , el  $I4/mmm$  y el  $P4/mmm$ . Por tanto, el grupo de mayor simetría que describe correctamente el difractograma del  $Sr_2FeMoO_6$  dentro de la resolución de los rayos X de nuestro laboratorio es el  $I4/mmm$ \*

En la tabla 4.2 se muestran más parámetros del ajuste Rietveld con el grupo  $I4/mmm$ . La ocupación tiene en cuenta tanto a las posibles vacantes reales como la multiplicidad introducida por la simetría del grupo utilizado en esta posición cristalográfica.

En la tabla se han agrupado las posiciones atómicas o cristalográficas en grupos lógicos para facilitar la siguiente explicación.

El primero sólo contiene al Sr. Es la posición cristalográfica del catión A, y sólo hay una en el caso del  $Sr_2FeMoO_6$ . El último grupo contiene las posiciones de los oxígenos, que no se han ajustado porque su interacción con los rayos X es muy pequeña, y, por tanto, no se puede obtener información fiable.

El segundo grupo describe la posición cristalográfica B (posición de Wyckoff 2a), que debería contener sólo cationes Fe. Experimentalmente se encuentra una posición compartida por una mayoría de Fe y una cantidad minoritaria de Mo que deberían estar

\*En el capítulo 6.2 se muestran nuevos datos obtenidos de medidas de Mössbauer que favorecen una simetría P frente a una centrosimétrica I

Catión	Posición de Wyckoff	x	y	z	B	Ocupación
Sr	4d	0.5	0	0.2543	0.8212	0.5
Fe	2a	0	0	0	0.8212	0.24529
Mo	2a	0	0	0	0.8212	0.00472
Mo	2b	0.5	0.5	0	0.8212	0.24529
Fe	2b	0.5	0.5	0	0.8212	0.00472
O	4e	0	0	0.25	1	0.5
O	8h	0.25	0.25	0	1	1

Tabla 4.2: Detalles del ajuste de Rietveld con el grupo I4/mmm

en la posición B'. Los factores de ocupación reflejan la proporción de ambas especies.

El tercer grupo describe la posición cristalográfica B', equivalente a la B.

En esta tesis se considera que un defecto de orden es un catión B (B') situado en una posición B' (B). Se puede estimar numéricamente el grado de desorden a partir los factores de ocupación ajustados con la expresión (4.1), de la que se deduce que un desorden del 50% se corresponde con el caso de una doble perovskita completamente desordenada. Esta expresión es la que se ha utilizado en la última columna de la tabla 4.1.

$$\% \text{ de desorden} \equiv \frac{\text{cationes B en B}'}{\text{total cationes B}} 100 = \frac{\text{cationes B}' \text{ en B}}{\text{total cationes B}'} 100 \quad (4.1)$$

En la bibliografía se pueden encontrar varios estudios de la estructura cristalina del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  policristalino, mediante difracción de rayos X o difracción de neutrones. La mayoría coinciden en que para  $T < T_C$  este compuesto presenta una simetría tetragonal.

Los estudios en función de la temperatura coinciden en la existencia de una transición estructural en  $T_C$  desde el grupo cúbico  $\text{Fm}3\text{m}$ <sup>[37, 57]</sup>.

En la tabla 4.3 se resumen algunos parámetros publicados de la estructura cristalina del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

Los valores numéricos para los parámetros de celda son comparables con los obtenidos en este trabajo. Sin embargo, se observa una dispersión importante entre ellos. Por ejemplo, el parámetro de red  $a$  varía entre 5.552 Å y 5.578 Å, y  $c$  entre 7.889 Å y 7.925 Å.



Referencia	Técnica	Grupo de espacio	a (Å)	c (Å)
B. García-Landa et al. <sup>[55]</sup>	XRD	Fm3m	7.880	7.880
F. S. Galasso et al. <sup>[54]</sup>	XRD	–	5.578	7.909
T. Nakagawa <sup>[59]</sup>	XRD	–	5.565	7.895
D. D. Sarma et al. <sup>[60]</sup>	XRD	–	5.566	7.858
R. P. Borges et al. <sup>[38]</sup>	XRD	P4/mmm	5.573	7.905
Y. Tomioka et al. <sup>[18]</sup>	XRD	I4/mmm	5.571	7.889
W. H. Song et al. <sup>[14]</sup>	XRD	I4/mmm	5.570	7.895
Y. Moritomo <sup>[20]</sup>	XRD (sincrotrón)	I4/mmm	5.572	7.900
O. Chmaissem et al. <sup>[56]</sup>	NPD	I4/m	5.552	7.901
D. Sánchez et al. <sup>[57]</sup>	NPD	I4/m	5.554	7.900
C. Ritter et al. <sup>[37]</sup>	NPD	P4 <sub>2</sub> /m	5.570	7.925
C. Ritter et al. <sup>[58]</sup>	NPD	P4 <sub>2</sub> /m	5.563	7.917

Tabla 4.3: Resumen de algunos parámetros de la estructura cristalina publicados en la bibliografía

Esta dispersión no es debida a vacantes de oxígeno, porque los compuestos  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.5}$  presentan similares parámetros de red,  $a=5.565$  Å  $c=7.895$  Å y  $a=5.566$  Å  $c=7.896$  Å respectivamente<sup>[59]</sup>.

Tampoco los defectos de orden producen un cambio importante en estos parámetros<sup>[60, 57]</sup>, como se verá en la siguiente sección.

Otro aspecto a destacar de la tabla 4.3 son los grupos de espacio propuestos. Todos los estudios de difracción de rayos X, incluso los que utilizan radiación de sincrotrón, proponen, como mínima simetría, el grupo I4/mmm. Sin embargo, los estudios de difracción de neutrones son capaces de resolver el giro de los octaedros de coordinación, y proponen I4/m o P4<sub>2</sub>/m.

*En resumen, se ha identificado al grupo de espacio I4/mmm como aquél con simetría máxima compatible con el difractograma experimental de rayos X de una muestra de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  pura y momento magnético optimizado. Sin embargo, estudios de difracción de neutrones, posteriores a la presentación de esta tesis doctoral, apuntan al grupo I4/m como mejor candidato<sup>[1]</sup>, de acuerdo con resultados ya publicados.*

Además, se ha detectado la presencia de desorden catiónico en las subredes Fe y Mo.

#### 4.1.2. Desorden catiónico en las posiciones B B'

En el apartado anterior se ha detectado la existencia de defectos cristalinos puntuales relacionados con la ordenación de los cationes Fe y Mo, pese a que la muestra de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  sobre la que se ha realizado la caracterización es la muestra pura resultante del proceso optimizado del capítulo 3. El objetivo de esta sección es estudiar las variaciones que introduce el desorden catiónico en la estructura cristalina.

Se organiza en dos partes. En la primera se caracteriza la serie de muestras puras obtenidas con diferentes temperaturas de síntesis (tratamientos de la tabla 3.1, pág. 53) para encontrar que el desorden catiónico aumenta conforme disminuye  $T_S$ . Se mostrará que no se observan otras alteraciones de la estructura cristalina.

En la segunda parte se habla de otro tipo de desorden catiónico observado en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , el desorden de fronteras en antifase (*antiphase boundaries, APB*).

Para empezar, se han analizado con detalle los difractogramas de rayos X de las muestras de la serie en función de  $T_S$ . En la figura 4.4 (a) se muestra cómo la intensidad de la reflexión  $(1\ 0\ 1)$ , que se observa a  $19.5^\circ$ , disminuye con la temperatura de síntesis.

También se observa un ensanchamiento general de los picos conforme disminuye  $T_S$  (figura 4.4 (b)), causado por la reducción del tamaño de los dominios cristalinos.

Un ajuste de Rietveld de los difractogramas permite cuantificar estas observaciones. Se ha utilizado el grupo de espacio  $I4/mmm$  con buenos resultados, siendo la  $R_{\text{Bragg}}$  inferior a 3.5 en todos los casos.

La gráfica 4.4 (c) muestra la concentración de desorden en función de la temperatura de síntesis para esta serie de muestras, llegando a un valor de 31 % para la más desordenada. Esto indica que la mitad de los cationes de cada subred B-B' están mal colocados, y causa la práctica desaparición del pico de superestructura. El ensanchamiento de los picos experimentales se puede cuantificar mediante los parámetros que determinan la forma del pico ajustado con Rietveld. En estos ajustes se ha utilizado una función pseudo-Voight, que es una combinación de gaussiana y lorenciana. La anchura de este pico a la mitad de

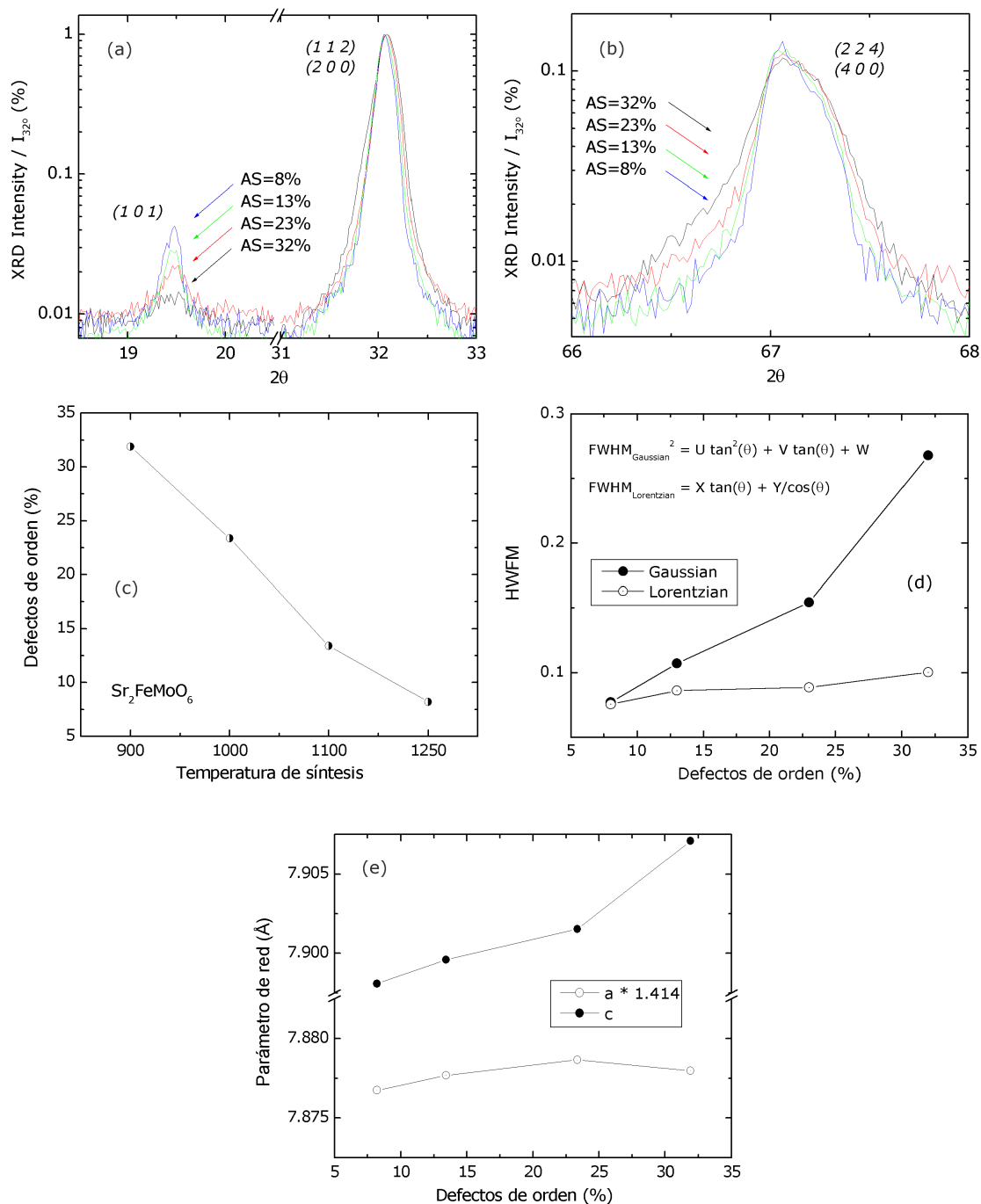


Figura 4.4: Detalles de difractogramas y resultados de ajustes de Rietveld de muestras puras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con diferentes concentraciones de desorden

su altura (FWHM) es una expresión que depende de varios parámetros del ajuste y del ángulo  $2\theta$ . La anchura de cada contribución puede expresarse, en primera aproximación sin tener en cuenta efectos de esfuerzos y de tamaños de dominio, como:

$$\begin{aligned} \text{FWHM}_{\text{Gaussian}}^2 &= U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \\ \text{FWHM}_{\text{Lorentzian}} &= X \tan(\theta) + Y/\cos(\theta) \end{aligned} \quad (4.2)$$

donde U, V, W, X e Y son parámetros del ajuste. En la gráfica 4.4 (d) se muestran estas dos contribuciones para la reflexión principal  $(1\ 1\ 2)(2\ 0\ 0)$  (4.2). El aumento progresivo de la anchura de los picos ajustado se corresponde con el observado en la figura 4.4 (b).

Sin embargo, a parte de estos cambios, la estructura cristalina se mantiene prácticamente constante a lo largo de la serie. Muestra de ello es la figura 4.4 (e), que muestra la evolución de los parámetros de red en función de la concentración de defectos. Aunque se observa una tendencia al aumento del volumen de la red el cambio es sólo de un 0.2 %.

No se ha observado ningún otro cambio en la estructura cristalina debido a la introducción de desorden en el sistema.

En la bibliografía se pueden encontrar varios trabajos utilizando difracción de neutrones<sup>[57]</sup> o rayos X<sup>[60]</sup> en los que no se reportan más cambios introducidos por el desorden aparte de los aquí mencionados.

La intensidad de la reflexión  $(1\ 0\ 1)$  está directamente relacionada con la cantidad de defectos de orden catiónico<sup>[60, 61, 57]</sup>; por este motivo, el pico asociado con dicha reflexión suele llamarse *pico de orden* o *pico de superestructura*.

La extinción de esta familia de planos depende directamente de si las posiciones B la ocupan una o dos familias de átomos. Si  $B=B'$  aparecen dos operaciones de traslación que dejan invariantes el sistema,  $T_1=(0,0,\frac{1}{2})$  y  $T_2=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$  que generan extinciones sistemáticas en todas las reflexiones  $(h\ k\ l)$  tal que  $l=2n+1$  ó  $h+k=2n+1$  (expresadas en una base 5-5-7).

La reflexión del SFMO ordenado de mayor intensidad que se anula en el SFMO desordenado es la  $(1\ 0\ 1)$ , que aparece a  $19.5^\circ$  con una radiación de  $\lambda=1.5405\ \text{Å}$ .

Esto explica el importante cambio observado en los difractogramas y representado

en la figura 4.4 (a).

Es importante decir que la sensibilidad de la reflexión  $(1\ 0\ 1)$  a la presencia de defectos de orden catiónico la hace muy útil para cuantificar éstos a partir de los cambios de su área integrada. La ventaja respecto a la cuantificación mediante ajuste Rietveld es que el tiempo necesario para completar el difractograma de rayos X es mucho menor.

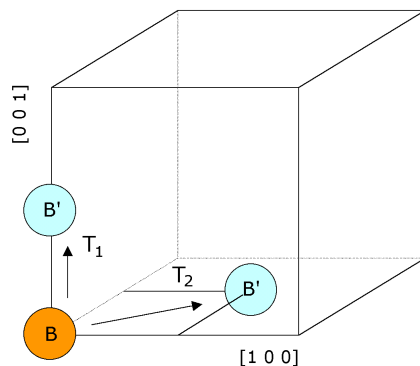


Figura 4.5: Operaciones de traslación que dejan invariante el sistema si los cationes B-B' no son distinguibles,  $T_1=(0,0,\frac{1}{2})$  y  $T_2=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ , en celda base 5-5-7

En nuestras muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  se ha detectado otro defecto de orden conocido como fronteras en antifase o *antiphase boundaries*. Este defecto se da en la frontera entre dos dominios cristalinos, y se produce por la no coherencia en el crecimiento de éstos. Consiste en la introducción de un desfase en alguna de las periodicidades de la red cristalina.

En la figura 4.6 se muestra un esquema del caso particular del orden Fe-Mo del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Como el orden entre éstos es alternante sólo se pueden dar dos casos cuando se encuentran dos dominios cristalinos: la periodicidad se mantiene inalterada o se introduce un desfase de  $\pi$  en la frontera.

Estos defectos de antifase suelen presentarse en muestras muy cristalinas y no son defectos puntuales, sino extensos. Su presencia en las dobles perovskitas ha sido propuesta<sup>[62]</sup> pero no probada claramente.

Nuestro grupo, en colaboración con F. Sandiumenge (departamento de Materiales Magnéticos y Superconductores del ICMAB), ha conseguido la observación de uno de estos defectos mediante el análisis TEM de la periodicidad de los cationes en una muestra de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ <sup>[63]</sup>.

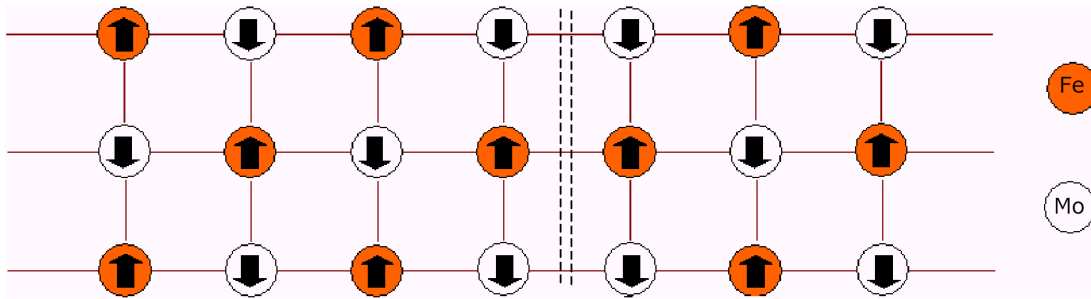


Figura 4.6: Esquema de un defecto de antifase

En la imagen 4.7(a), obtenida por F.Sandiumenge, se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión donde se puede apreciar la periodicidad de la red en la dirección observada. En este caso es la  $(1\ 0\ 1)$ . Desde esta perspectiva los cationes de Fe y Mo se apilan en columnas separadas y alternadas.

Para observar el defecto de antifase se ha realizado una transformada de Fourier de la región recuadrada en la figura 4.7 (a) y se han eliminado todas las frecuencias excepto unas determinadas. La reconstrucción de la imagen con este patrón de frecuencias modificado se muestra en la figura 4.7 (b).

En esta imagen se ven claramente dos regiones separadas por una frontera. Las líneas claras y oscuras representan la periodicidad Fe-Mo proyectada en esta dirección, y se observa un desfase de  $\pi$  entre las periodicidades de ambas zonas.

La región de separación de los dos dominios es el defecto de antifase.

No se han observado otros defectos de orden u otros tipos de ordenamiento entre los cationes Fe y los cationes Mo.

*En resumen, se han observado dos tipos de defectos de orden en el  $Sr_2FeMoO_6$ , los defectos de orden catiónico y los defectos de frontera en antifase, ambos relacionados con el orden entre el Fe y el Mo.*

*Respecto a los defectos de orden catiónico, se ha visto que pueden ser controlados mediante la temperatura de síntesis. Se ha visto también que existen picos de difracción cuya intensidad está directamente relacionada con el orden. Sin embargo, el único cambio adicional detectado en la red cristalina al introducir un desorden del 30 % es una variación del 0.2 % en los parámetros de red.*

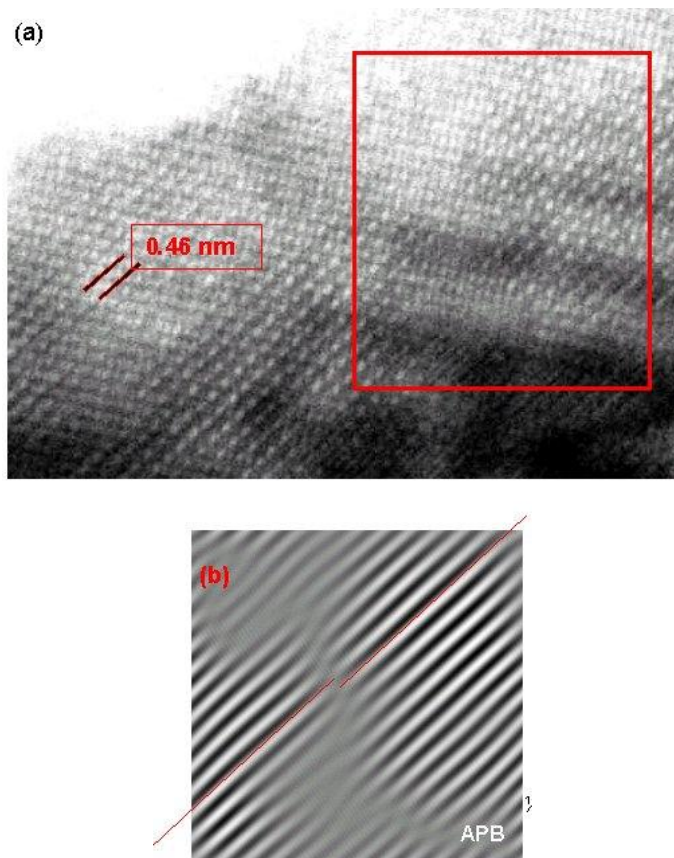


Figura 4.7: Observación de defectos de antifase con TEM

*Respecto a los defectos de orden de frontera en antifase, se ha comprobado su existencia en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  mediante microscopía electrónica de transmisión.*

## 4.2. Caracterización magnética

La doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  tiene dos propiedades que la hacen interesante dentro del campo de la electrónica de espín, su carácter de ferromagneto semimetálico y una temperatura de Curie que ronda los 400K<sup>[11]</sup>.

El objetivo de esta sección es caracterizar las propiedades magnéticas de nuestras muestras, a saber, el momento magnético de saturación ( $M_S$ ), la temperatura de Curie ( $T_C$ ), y los parámetros que determinan la ley de Curie-Weiss,  $\theta_P$  y  $\mu_{eff}$ . Se ha puesto un énfasis especial en observar el efecto del desorden en las propiedades magnéticas del sistema.

### 4.2.1. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ordenado

En este apartado se presenta una breve caracterización de muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  obtenidas con el proceso de síntesis optimizado del capítulo 3. Estas muestras son puras y el contenido de desorden catiónico de los más bajos de la literatura (sólo un 1.9%).

Se verá que las medidas de  $T_C$  y  $M_S$  coinciden con las publicadas en la literatura. Las medidas de susceptibilidad en la zona paramagnética plantea importantes interrogantes acerca de la naturaleza de las interacciones magnéticas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

Una medida del momento magnético en función del campo (figura 4.8) revela el trazo típico de un material ferromagnético. La saturación se consigue a campos bajos, del orden de 3 kOe, y el material resulta muy blando, con un campo coercitivo de  $\simeq 26$  Oe. La magnetización de saturación es de  $3.8 \mu_B$ , muy próximo al máximo,  $4 \mu_B$ , y comparable a los momentos más altos publicados en la literatura.

El valor de  $M_S$  se puede describir considerando un acoplamiento antiferromagnético entre los cationes Fe y Mo. Es importante señalar que el valor máximo de  $M_S$  es inde-



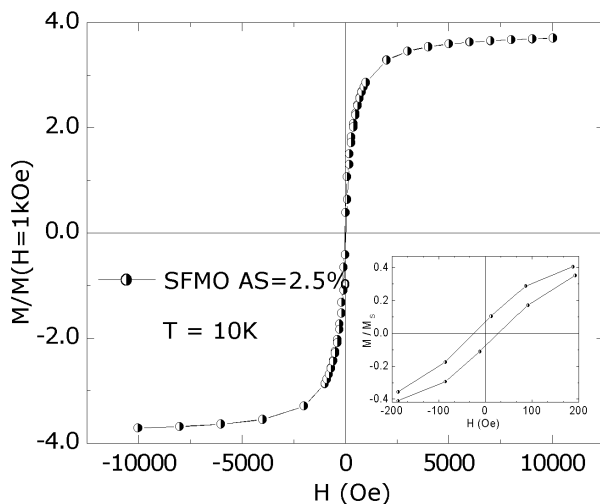


Figura 4.8: Ciclo de histeresis a 10 K de una muestra de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  pura

pendiente del estado de valencia de los iones  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mo}^{6+/5+}$ .

En efecto:

$$\begin{aligned}
 - \quad & \mu(\text{Fe}^{2+}) = 4\mu_B; \quad \mu(\text{Mo}^{6+}) = 0\mu_B \\
 - \quad & \mu(\text{Fe}^{3+}) = 5\mu_B; \quad \mu(\text{Mo}^{5+}) = 1\mu_B
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

$$\text{y, por tanto,} \quad \mu(\text{Fe}) - \mu(\text{Mo}) = 4\mu_B$$

Una medida del momento magnético en función de la temperatura muestra una  $T_C \simeq 390$  K, comparable con resultados publicados en la bibliografía<sup>[11]</sup> (gráfica 4.9). La transición es abrupta y bien definida.

En la bibliografía se pueden encontrar medidas de  $T_C$  realizadas con diferentes métodos, a saber, difracción de neutrones en función de la temperatura (400 K<sup>[57]</sup>), susceptibilidad AC (422 K<sup>[20]</sup>) o expansión térmica (435 K<sup>[55]</sup>). La dispersión de valores puede deberse a las características experimentales propias de cada técnica y a las diferentes calidades de las muestras utilizadas por cada autor.

El estudio de la zona paramagnética muestra un comportamiento de Curie-Weiss

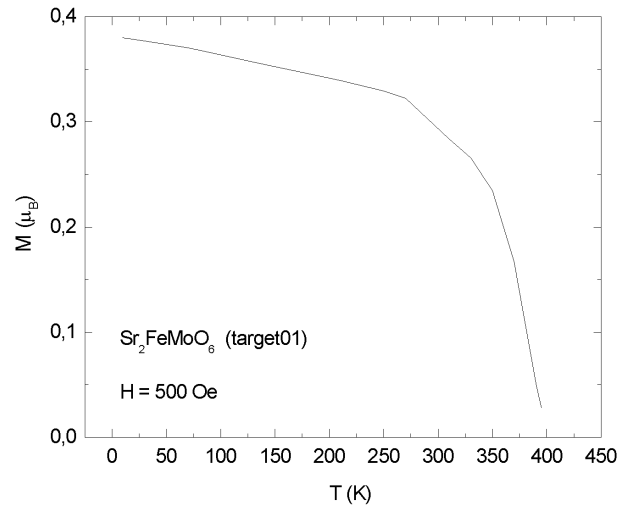


Figura 4.9:  $M(T)$  de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

(figura 4.10). Sin embargo, para ciertas muestras la inversa de la susceptibilidad no es completamente lineal, presentando cierta curvatura y una dependencia con el campo. Este fenómeno, que no es típico de un material ferromagnético cuando  $T > T_C$ , y que ha sido reportado en la literatura<sup>[59, 44]</sup>, tiene su origen en la presencia de pequeñas cantidades de impurezas ferromagnéticas. Su contribución puede ser estimada mediante la medida de la susceptibilidad a diferentes campos, y, por lo tanto, puede ser corregida (véase Anexo A.1). La figura 4.10 tiene corregido este efecto.

El ajuste de la recta de la gráfica 4.10 permite obtener el momento efectivo en la zona paramagnética y  $\theta_P$ .

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_P} \quad (4.4) \quad \begin{aligned} \mu_{\text{eff}} &= 4.2 \mu_B \\ \theta_P &= 439 \text{ K} \end{aligned}$$

Ley de Curie Weiss

De este ajuste se obtienen dos resultados numéricos importantes.

El primero está relacionado con  $\theta_P$ . En un material ferrimagnético como el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  se espera un valor inferior a  $T_C$ , incluso negativo<sup>\*\*</sup>. Sin embargo, la figura 4.10 indica que  $\theta_P > 0$ , lo cual sugiere que las interacciones magnéticas dominantes del sistema sean ferromagnéticas. En el capítulo 6 se abordará este tema con más detalle.

<sup>\*\*</sup>En un material ferrimagnético clásico, tal como las espinelas  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , donde las subredes A B se ordenan antiferromagnéticamente,  $\theta_P$  es negativa, y, evidentemente, también menor que  $T_C$

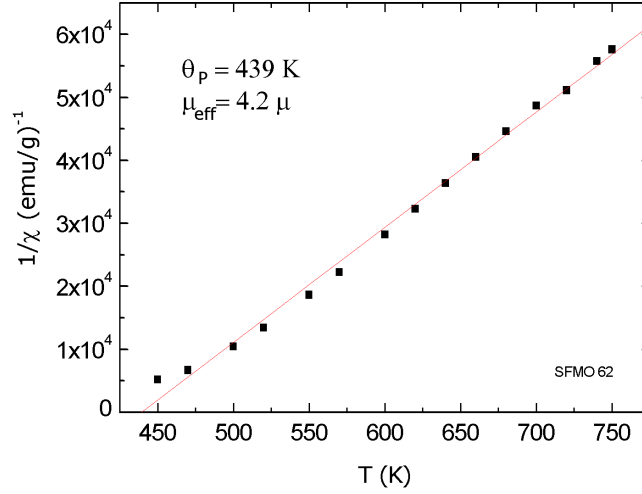


Figura 4.10: Susceptibilidad en la zona paramagnética del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Respecto al momento efectivo en la zona paramagnética, puede compararse el ajustado de la ley de Curie-Weiss,  $\mu_{eff} = 4.2 \mu_B$ , con el esperado. Éste depende directamente del estado de valencia de las especies magnéticas. Los dos valores posibles son:

$$\mu_{eff}^{cal} = g_J \mu_B \sqrt{S_{\text{Fe}}(S_{\text{Fe}} + 1) + S_{\text{Mo}}(S_{\text{Mo}} + 1)} \quad (4.5)$$

donde  $g_J$  es el factor giromagnético y es  $\simeq 2$ . Entonces, para cada una de las configuraciones electrónicas posibles:

$$\begin{aligned} \mu_{eff}^{cal} \quad 3d^5(\text{Fe}^{3+}):4d^1(\text{Mo}^{5+}) &\simeq 6.3 \mu_B \\ \mu_{eff}^{cal} \quad 3d^6(\text{Fe}^{2+}):4d^0(\text{Mo}^{6+}) &\simeq 4.8 \mu_B \end{aligned}$$

y el valor experimental medido,  $4.2 \mu_B$ , queda fuera del intervalo esperado.

Esta discrepancia no se debe a un error en los estados de carga propuestos para el Fe y el Mo. Más adelante en esta tesis se mostrarán medidas de Mössbauer que confirman un estado del Fe en el intervalo propuesto.

En la sección que trata las interacciones magnéticas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  se expondrá otra posibilidad que explicaría este momento efectivo anormalmente bajo, y que se basa en tener en cuenta los electrones itinerantes alineados antiparalelamente al campo aplicado.

En la figura 4.11 se muestran medidas de propiedades de transporte. La resistividad (figura 4.11 (a)) es de  $\simeq 1.5 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ , un valor típico para  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  policristalino<sup>[11, 59, 56]</sup>.

La dependencia con la temperatura muestra una evolución no monótona, pudiendo indicar una conducción por canales paralelos. Este comportamiento también se observa en muestras policristalinas de polvo nanométrico<sup>[15]</sup>, lo que hace probable que sea un efecto de superficie.

La señal magnetorresistiva en función del campo se muestra en la figura 4.11 (b), obteniéndose un valor de  $\simeq 20\%$  a 9 T y 10 K, también comparable a los valores publicados en la bibliografía<sup>[11, 56]</sup>.

En la curva se aprecian los dos regímenes de magnetorresistencia, la de bajo campo, primera recta hasta 5-10 kOe, y la de alto campo.

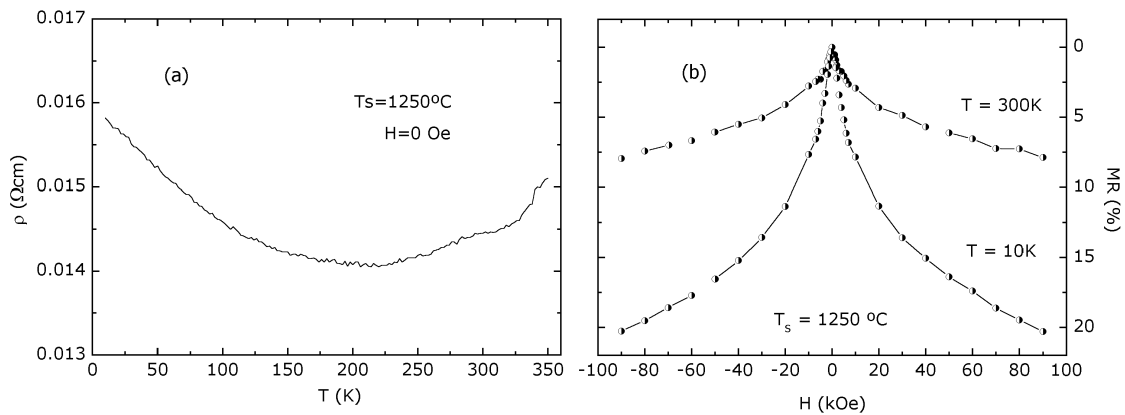


Figura 4.11: Medidas de transporte sobre  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ordenado (a) resistividad en función de la temperatura (b) MR en función del campo a 10 K y 300 K

*En resumen, las muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  puras obtenidas con el proceso de síntesis optimizado del capítulo 3 son ferromagnéticas con un momento magnético de saturación  $M_S \simeq 3.8 \mu_B$  y una  $T_C \simeq 390$  K. Estos resultados son compatibles con una ordenación antiferromagnética de los cationes Fe y Mo.*

*Las medidas en la zona paramagnética muestran que las interacciones magnéticas dominantes son ferromagnéticas. Sin embargo, se ha ajustado un valor de  $\mu_{eff}$  inferior al esperado considerando cualquiera de las configuraciones electrónicas posibles.*

### 4.2.2. Momento magnético en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con defectos de orden

En el apartado anterior se ha descrito un modelo magnético del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ordenado. En este escenario los espines de los cationes Fe y Mo se ordenan antiparalelamente dando lugar a un momento magnético de saturación macroscópico de casi  $4 \mu_B$ .

De hecho es común que, como se ha visto en el capítulo de síntesis, las muestras tengan momentos magnéticos inferiores al esperado<sup>[11, 38, 18]</sup>. En este apartado se va a relacionar esta pérdida de momento con los defectos de orden. Se verá que esta pérdida se puede modelizar fácilmente, incluso cuantitativamente.

Este apartado está organizado de la manera siguiente: primero se propone un modelo de estructura magnética simple para el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con defectos de orden. Después se mostrarán medidas de  $M_S$  sobre muestras de este tipo con el objetivo de comprobar que el modelo es correcto cuantitativamente.

Para obtener una expresión matemática que relacione el momento magnético de saturación con la cantidad de desorden del sistema se propone la estructura magnética ilustrada en la figura 4.12. Consiste en un ordenamiento antiferromagnético de las redes B y B', independientemente del tipo de catión que la ocupa, Fe o Mo.

En la figura 4.12 se aprecia que el resultado de esta ordenación es que los cationes Fe (o Mo) mal situados se orientan antiparalelamente a sus primeros vecinos, que son también Fe (Mo) en el caso de desorden pequeño.

En la construcción de la figura 4.12 se ha utilizado la hipótesis de que las interacciones de superintercambio Fe-O-Fe y Mo-O-Mo dominan sobre las de la doble perovskita ordenada. Resultados experimentales que soportan esta hipótesis puede ser el conocido comportamiento antiferromagnético del  $\text{LaFeO}_3$ , con una temperatura de transición muy superior a la del SFMO ( $T_{\text{Neeel}} \sim 700 \text{ K}$ <sup>[64]</sup>). La interacción magnética entre dos metales de transición acoplados a través de un oxígeno formando un ángulo de  $180^\circ$  es antiferromagnéticas si tienen el mismo número de electrones en la última capa<sup>[65]</sup>.

El balance total es que cuando dos cationes Fe-Mo intercambian sus posiciones el hierro pasa a contribuir negativamente al momento magnético total, por lo que se espera que al aumentar el desorden el momento de saturación disminuya, explicando porqué es

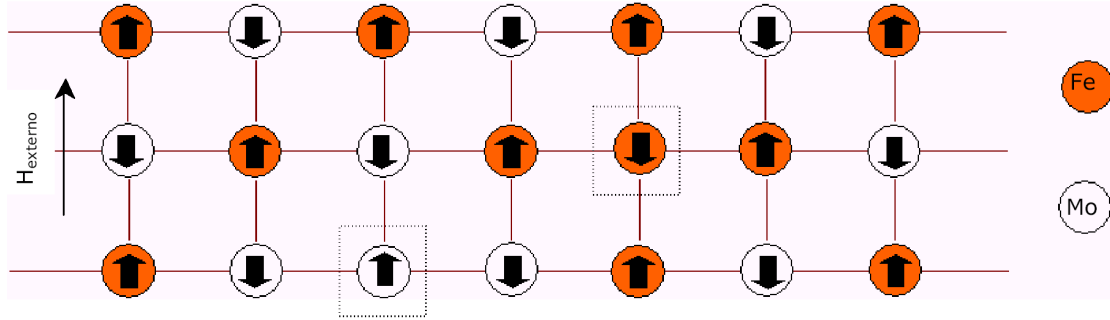


Figura 4.12: Orientación de espines en un defecto de orden (señalados con recuadros punteados)

tan difícil obtener muestras con alto momento magnético.

A partir de este sencillo modelo se puede extraer una expresión de  $M_S$  en función de AS.

El momento total se calcula como la resta de los momentos de los cationes en las subredes B-B':  $M_S = m_B - m_{B'}$ . Si la subred B (B') está ocupada por  $(1-AS)$  cationes de Fe (Mo) y AS cationes de Mo (Fe), respectivamente, entonces el momento será:

$$m_B = (1 - AS) m_{Fe} + AS m_{Mo}$$

$$m_{B'} = (1 - AS) m_{Mo} + AS m_{Fe}$$

$$\begin{aligned} M_S &= m_B - m_{B'} \\ &= (1 - 2AS) m_{Fe} - (1 - 2AS) m_{Mo} \\ &= (1 - 2AS) (m_{Fe} - m_{Mo}) \end{aligned} \quad (4.6)$$

Y para cualquiera de las dos configuraciones electrónicas el resultado va a ser el mismo porque la diferencia entre los momentos siempre es 4 (ver 4.3). Substituyendo en 4.6 :

$$M_S = 4 - 8 AS \mu_B \quad (4.7)$$

Para poder validar este modelo de orden magnético expresado en la ecuación (4.7), se han preparado y medido un conjunto de muestras de SFMO con diferentes cantidades de desorden. Para ello se ha variado la temperatura de síntesis como se describe en el

capítulo 3.

En la gráfica 4.13 se han recopilado estos datos para representar el momento magnético de saturación en función del desorden determinado a partir del ajuste de Rietveld. Además, en la misma gráfica se ha representado, con una línea continua, el ajuste lineal de los puntos experimentales:

$$M_S^{exp} = 4,07(\pm 0,11) - 8,4(\pm 0,6) AS \mu_B \quad (4.8)$$

El parecido entre las relaciones teórica, ec. (4.7), y la experimental, ec. (4.8), permite concluir que el modelo anteriormente presentado para la estructura magnética de los cationes en los defectos de orden es compatible con los resultados experimentales.

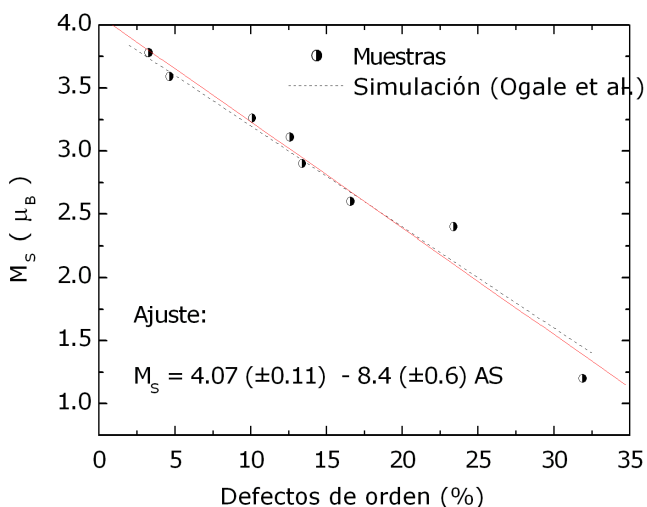


Figura 4.13:  $M_S$  en función del desorden en muestras de  $Sr_2FeMoO_6$ . La línea discontinua es la relación obtenida de la referencia [66]

Además, en la gráfica 4.13 se ha incluido la relación  $M_S$  (AS) obtenida por Ogale et al. mediante una simulación de Montecarlo<sup>[66]</sup>, también de la forma  $M_S \simeq 4-8AS$ .

Esta expresión para  $M_S$  (AS) ha sido comprobada experimentalmente en varias publicaciones<sup>[57, 62]</sup>. Y. Moritomo et al. también han publicado un serie de muestras de  $Sr_2FeMoO_6$  con distintas cantidades de desorden, aunque en un rango menor (10-20%), obteniendo la misma relación,  $M_S \simeq 4.2-8.4 AS$ .

Nótese que este modelo funciona cuantitativamente sin tener en cuenta los posibles

defectos de frontera de fase presentes en la estructura. Por tanto, este tipo de defectos no contribuyen de manera importante a la reducción de  $M_S$ . Esta conclusión está de acuerdo con los resultados publicados por otros grupos<sup>[62, 67]</sup>.

Los defectos de orden catiónico producen otras alteraciones en la magnetización de las muestras. En la figura 4.14 se ha representado la magnetización de saturación normalizada en función del campo magnético, en la que se observa que conforme se introduce desorden en el sistema es necesario un campo más alto para saturarlo. Este fenómeno también puede encontrarse en medidas publicadas por otros grupos<sup>[56]</sup>.

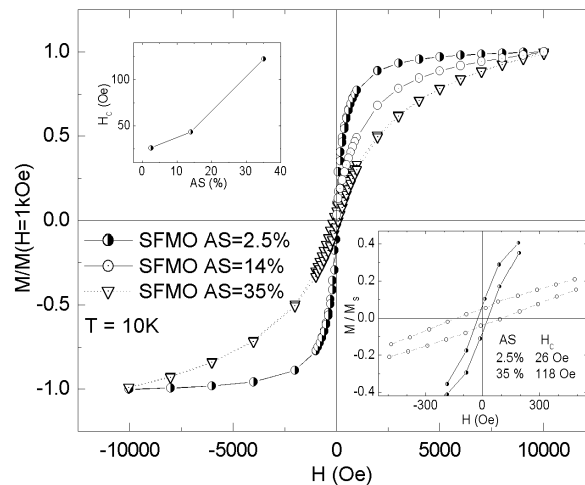


Figura 4.14: Ciclos de histeresis normalizados de muestras de  $Sr_2FeMoO_6$  con defectos de orden. Insets: coercitividad en función del desorden

Este fenómeno puede tener diversos orígenes. Por ejemplo, podría deberse a la disminución de tamaño de grano (3.8, pág 57) de las muestras que hace necesario un campo magnético más fuerte para orientar los momentos magnéticos de superficie en la dirección del campo externo.

Otra causa posible es la competencia de interacciones dentro de los dominios cristalinos. Se ha visto que un catión hierro tiende a orientarse en el sentido del campo magnético externo cuando está rodeado de molibdenos, pero en el sentido contrario cuando está rodeado de hierros. Con un desorden más elevado, una situación intermedia es más probable estadísticamente, en la que podría darse una competencia



de interacciones.

En cualquier caso, estos resultados indican que los defectos de orden modifican de manera importante las interacciones magnéticas en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

La reducción del tamaño de los dominios cristalinos, y/o el aumento de puntos de anclaje debido a los defectos, causan un leve aumento de la coercitividad como puede apreciarse en la figura 4.14 (insets).

También se ha analizado el efecto del desorden en la susceptibilidad en la zona paramagnética  $T > T_C$ .

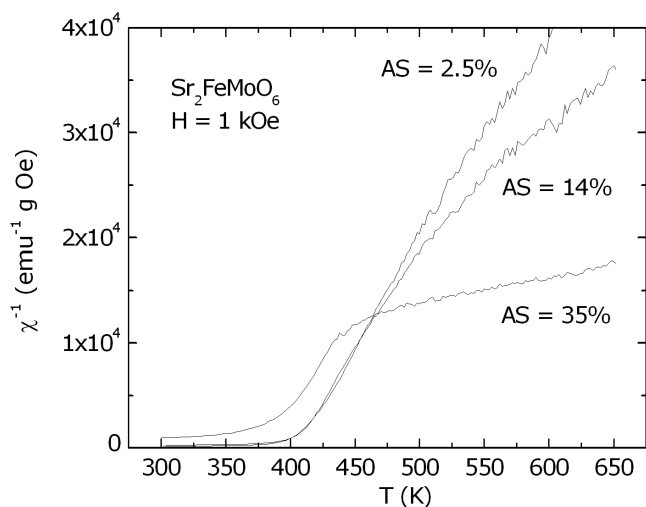


Figura 4.15:  $\chi^{-1}$  en la zona paramagnética en muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distintas cantidades de desorden

En la figura 4.15 se han representado medidas análogas para muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con diferentes cantidades de desorden. Lo primero que se observa es la aparición de un codo en la recta que define la ley de Curie-Weiss, evolucionando ésta a la forma de un sistema ferrimagnético típico como en las ferritas  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

Esta evolución es claramente compatible con la aparición de interacciones antiferromagnéticas entre los cationes hierros a primeros vecinos en los defectos de orden.

Sin embargo, el ajuste de  $\mu_{eff}$  da lugar a unos valores crecientes que llegan a alcanzar los  $12 \mu_B$  para la muestra más desordenada. Este valor, imposible para cualquier configuración electrónica de los cationes magnéticos, sugiere la existencia de otras contribuciones, como la presencia de impurezas ferromagnéticas no detectadas en el análisis de rayos X.

Efectivamente, en medidas de magnetización en función de la temperatura se puede medir un momento magnético residual por encima de la  $T_C$  del  $Sr_2FeMoO_6$  (ver figura 4.16, pág. 90). La baja temperatura de síntesis usada en la preparación de muestras en las muestras más desordenadas podrían ser el origen de este problema.

En el anexo A.1 se demuestra que esta contribución falsea el análisis de la susceptibilidad en la zona paramagnética.

*En resumen, la introducción de defectos de orden origina interacciones de superintercambio antiferromagnéticas del tipo Fe-O-Fe y Mo-O-Mo, que provocan una disminución de la magnetización de saturación siguiendo la evolución  $M_S = 4-8 AS \mu_B$ . Además, se observa una dificultad creciente para saturar el sistema causada por competencia de interacciones en las proximidades de los defectos, y un aumento de la coercitividad en el ciclo de histéresis. Las medidas de susceptibilidad en la zona paramagnética indican la presencia de impurezas ferromagnéticas crecientes al disminuir  $T_S$ , posiblemente debido a la disminución de la movilidad catiónica durante el proceso de síntesis, e impiden la observación de la evolución de  $\mu_{eff}$  en la serie estudiada. En el capítulo 6 se desarrollarán expresiones analíticas para estudiar este efecto.*

### 4.2.3. Temperatura de Curie en $Sr_2FeMoO_6$ con defectos de orden

Otro parámetro magnético intrínseco es la temperatura de Curie. El valor de  $T_C$  depende de la intensidad de las interacciones magnéticas y de la distribución geométrica de los cationes magnéticos en la red cristalina. Como se ha visto en los apartados anteriores, los defectos de orden catiónico modifican de manera importante ambas cosas: por un lado el desorden produce fuertes cambios en las propiedades magnéticas macroscópicas, sugiriendo una alteración de las interacciones magnéticas. Por el otro, la introducción de desorden en la estructura cristalina produce una redistribución geométrica de los ele-

mentos magnéticos, en este caso el Fe y el Mo.

Por tanto, el desorden catiónico va a producir importantes cambios en la transición ferromagnética-paramagnética. En este apartado se estudiará la misma serie del apartado anterior, a saber, muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  puras con distintas cantidades de desorden catiónico, desde el punto de vista de  $T_C$ .

Se verá que el desorden ensancha la transición hasta tal punto que métodos distintos para calcular el valor numérico de  $T_C$  dan resultados notablemente distintos. Un análisis más preciso revela que, en general, el desorden debilita las interacciones magnéticas, produciendo una disminución de  $T_C$ . Sin embargo, algunas interacciones minoritarias se hacen más fuertes, pudiéndose medir magnetización por encima de la  $T_C$  del SFMO ordenado.

El apartado se cierra comparando estos resultados experimentales con predicciones teóricas de la bibliografía.

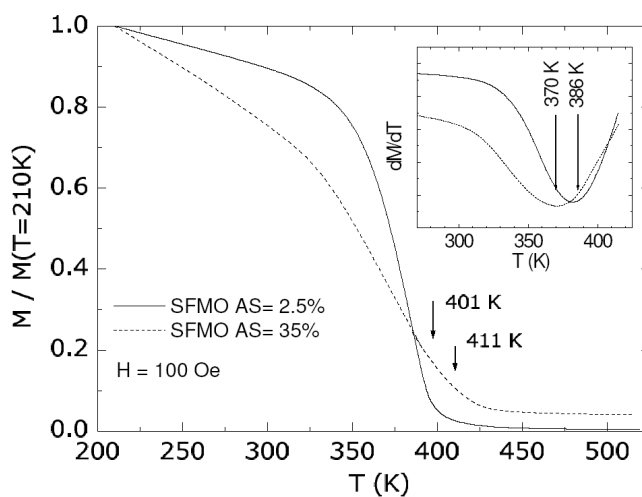


Figura 4.16:  $M(T)$  de muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distintas cantidades de desorden

Con el objetivo de observar la evolución de  $T_C$  en función del desorden introducido se ha medido la magnetización del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en función de la temperatura. En la figura 4.16 se representan las medidas de las muestras con AS=2.5% y 35%, normalizadas para poder comparar \*\*\*.

\*\*\* Nótese que un fondo ferromagnético puede observarse en la muestra desordenada. Este fondo proviene de pequeñas cantidades de impurezas ferromagnéticas que son muy difíciles de eliminar y de detectar por estar por debajo del límite de la difracción de rayos X. Este fondo, de unos  $10^{-2}$

Lo primero que llama la atención es un ensanchamiento de la transición en la muestra más desordenada, que produce una diferencia de 45 K en el cálculo de  $T_C$  por dos métodos distintos, la extrapolación de la recta de transición y el cálculo del punto de inflexión de la misma.

El ensanchamiento de la transición mostrada en la figura 4.16 es compatible con una dispersión de las interacciones magnéticas inducida por la introducción de desorden de los cationes magnéticos.

Para aportar más información experimental se han efectuado Arrott plots, en representación de campo medio, de todas las muestras. Consiste en medir isothermas de magnetización a varias temperaturas, representando los datos como  $M^2$  en función de  $H/M$ . En la figura 4.17 se muestran algunos en representación de campo medio\*\*\*\*. La temperatura de Curie se determina a partir de la isoterma para la que  $M^2$  es lineal con  $H/M$  en todo el rango de campo.

En la gráfica 4.18 se resumen los valores de  $T_C$  obtenidos de los tres métodos para toda la serie.

Los métodos de derivada y Arrott siguen una tendencia similar, la  $T_C$  aumenta hasta una pequeña concentración de desorden y después decrece monótonamente. Sin embargo, el método de la extrapolación muestra una evolución distinta. En este caso los valores de  $T_C$  aumentan ligeramente en todo el rango de desorden medido, hasta el 35 %.

Estas notables diferencias sugieren que los métodos utilizados ofrecen información diferente acerca de la transición. En el método de la extrapolación  $T_C$  se corresponde con la temperatura a la que se observa el primer orden magnético. Por tanto, ofrece

---

\*\*\*\* es decir, con exponentes críticos  $\beta=1/2$ ,  $\gamma=1$ . No se ha efectuado un escalado de estos exponentes debido a que no era éste el objetivo de los Arrot plots y, por tanto, los datos experimentales no son suficientes. En una publicación reciente, Salamon et al.<sup>[21]</sup> escalaron los coeficientes de un cristal de  $Sr_2FeMoO_6$  obteniendo  $\beta=0.385$  y  $\gamma=1.3$ , muy cercano al modelo de Heisenberg. Sin embargo, en ese trabajo no se indica la cantidad de defectos de orden de la muestra. Se ha comprobado que la representación de nuestros datos con los exponentes de Heisenberg sólo introducen una pequeña variación en la determinación de  $T_C$ , de unos 5 K.

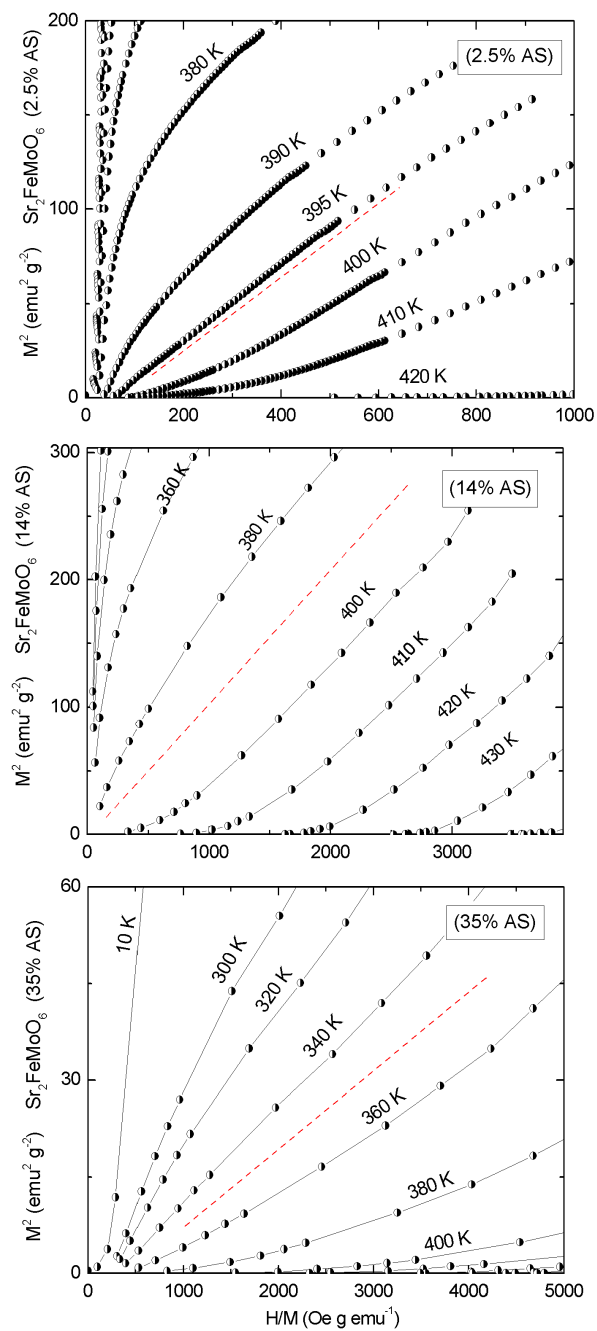


Figura 4.17: Arrott plots para muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distintas cantidades de desorden, 2.5 % (arriba), 14 % (medio) y 35 % (abajo)

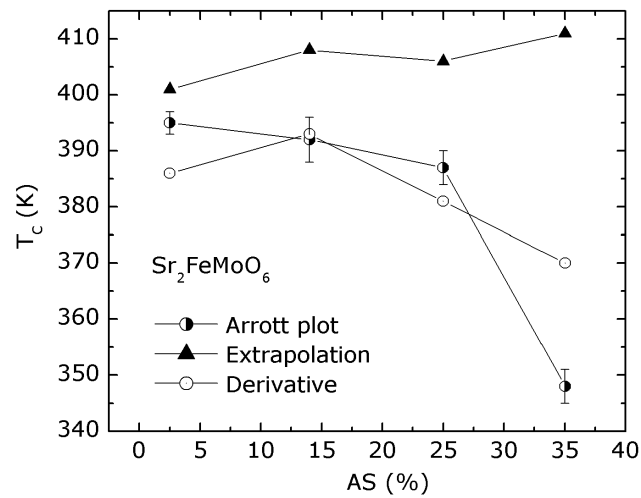


Figura 4.18: Valores de  $T_C$  del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en función del desorden para varios métodos experimentales

información sobre las interacciones más fuertes del sistema.

En los otros dos métodos, sin embargo,  $T_C$  está más cerca del punto de inflexión de la transición, y, por tanto, ofrecen información sobre la interacción magnética media.

Teniendo en cuenta esta interpretación y los datos experimentales de la figura 4.18 se concluye que los defectos de orden catiónico en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  introducen una dispersión de las interacciones de manera que: a) la intensidad media de las interacciones magnéticas se reduce considerablemente, y b) se refuerza la intensidad de algunas interacciones.

Este resultado experimental también ha sido encontrado por Y. Moritomo et al.<sup>[20]</sup> en monocristales de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , donde  $T_C$  decrece a partir de un 16% de desorden. En este trabajo las medidas se han realizado con susceptibilidad AC, técnica en la que el campo aplicado es prácticamente cero y, por lo tanto, no puede afectar a la forma de la transición.

La técnica de los Arrott plots tampoco se ve afectada por efectos de un campo aplicado. Es importante resaltar este detalle para tener la seguridad de que los ensanchamientos de las  $M(T)$  (figura 4.16), y la evolución de  $T_C$ , son causados por efectos intrínsecos del material, y no por efectos del campo aplicado.

Una vez descritos los resultados experimentales es ilustrativo compararlos con simulaciones y modelos recientes. Para ello hay que tener en cuenta que los trabajos teóricos suelen referirse a  $T_C$  como aquella temperatura en la cual aparece orden magnético, es decir, hay que compararla con la calculada experimentalmente con el método de extrapolación.

Existen varios trabajos teóricos que estudian la evolución de  $T_C$  con el desorden en dobles perovskitas. Las primeras simulaciones de Montecarlo<sup>[66]</sup> utilizaban interacciones de superintercambio Fe-Mo y Fe-Fe, y predecían una reducción monótona de la temperatura de Curie con el desorden, concretamente de 105 K con AS=35%. En nuestras muestras se ha medido un *incremento* de  $\simeq 10$  K a AS=35%.

Simulaciones más recientes utilizando el hamiltoniano del llamado *modelo de tres bandas* (*three band hamiltonian*) proponen una evolución no monótona en la que  $T_C$  aumenta hasta el primer 10% de desorden para luego reducirse monótonamente<sup>[68]</sup>. La idea propuesta para explicar el aumento inicial de  $T_C$  es que el acople entre hierros B contiguos puede favorecerse si se sustituye el molibdeno B' que los separa por un hierro, como pasa en un defecto de orden (véase el esquema de la figura 4.19). En este caso, la interacción de superintercambio antiferromagnética entre hierros es muy fuerte ( $T_{\text{Neel}}(\text{LaFeO}_3) \gg 400$  K) y podría mantener la alineación de los hierros B por encima de la temperatura de Curie del SFMO.

Ciertamente este modelo se acerca más a la realidad experimental porque predice un aumento inicial hasta el 10%.

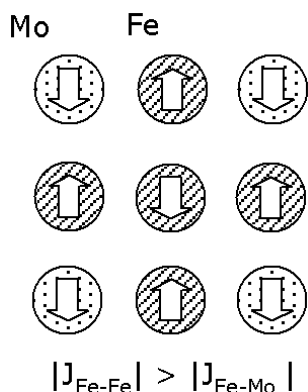


Figura 4.19: Alineación de dos hierros B mediante un Fe B'

Esta idea ha sido llevada más allá por Solovyev<sup>[69]</sup>, que incluso sugiere que el origen del orden ferromagnético del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  no puede explicarse sólo con mecanismos elec-

trónicos, siendo necesario un mínimo de desorden catiónico y distorsión de los octaedros.

Por último, es importante comentar que D. Sánchez et al.<sup>[57]</sup> han detectado una interacción antiferromagnética, con  $T_{\text{Neel}} \simeq 700$  K, en muestras desordenadas de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , que puede asociarse a las interacciones Fe-O-Fe a primeros vecinos. Este resultado es la confirmación experimental de la formación de este tipo de enlaces en los defectos de orden, hipótesis utilizada en este apartado y en el anterior.

*En resumen, se ha visto que el efecto de la introducción de desorden catiónico en el sistema  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  produce una dispersión de interacciones magnéticas, afectando de dos maneras a su intensidad: por un lado se observa un importante debilitamiento de la intensidad media de las interacciones, aunque, por otro lado, las más intensas resultan levemente reforzadas.*

#### 4.2.4. Propiedades de transporte en función del desorden

Una de las propiedades más importantes del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es, sin duda, la magnetorresistencia. La magnetorresistencia de bajo campo tiene su origen en el transporte de electrones polarizados a través de una frontera de grano. Por este motivo es una magnitud muy dependiente de las condiciones de síntesis del material, así como del estado magnético de los dominios cristalinos.

En este apartado se van a estudiar los efectos del desorden catiónico y el tamaño de grano sobre las propiedades de transporte. Se mostrará cómo el tamaño de grano domina el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura. Sobre la magnetorresistencia compiten el tamaño de grano y el desorden, con lo que la evolución en la serie no es monótona.

Las medidas consisten en la observación del comportamiento de la resistividad en función de la temperatura, y la observación del comportamiento de la magnetorresistencia en función del campo, esta última a  $T=10$  K y  $T=300$  K. Los resultados se han



representado en las figuras 4.20 y 4.22.

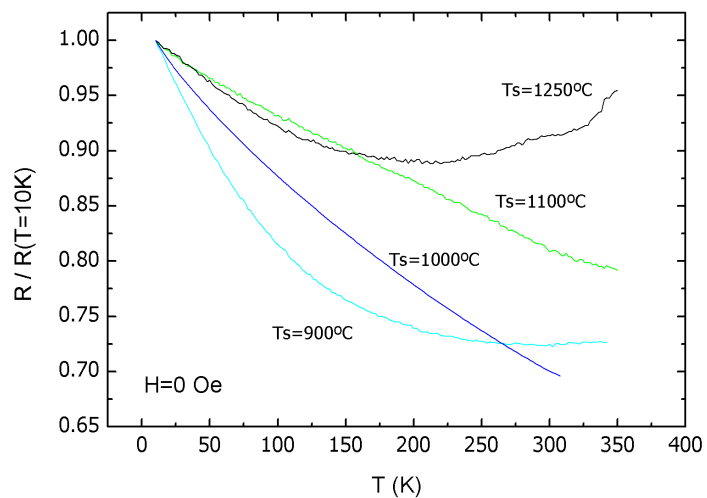


Figura 4.20:  $R(T)$  de  $Sr_2FeMoO_6$  con diferentes concentraciones de desorden

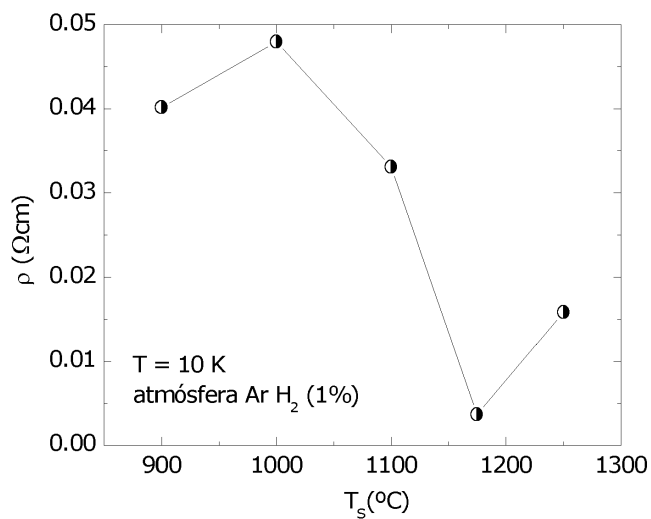


Figura 4.21: Resistividad de muestras de  $Sr_2FeMoO_6$  en función de la temperatura de síntesis.

En la figura 4.20 se muestran las medidas de resistencia normalizadas en función de la temperatura para esta serie. Se observa un mayor carácter metálico en las muestras sintetizadas a mayor  $T_s$ , consecuencia del aumento de conectividad entre granos.

La evolución  $R(T)$  no es monótona en las muestras sintetizadas a más alta temperatura. Este comportamiento podría explicarse si la conducción se llevara a cabo por dos canales de distinta conductividad. El planteamiento de esta posibilidad viene motivada por la observación de segregaciones ricas en hierro en las fronteras de los granos en ciertas condiciones del proceso de síntesis (ver capítulo 9).

En la figura 4.21 se representa la resistividad en función de  $T_S$ . Se observa una tendencia decreciente con  $T_S$ , de acuerdo con el aumento del carácter metálico observado en el gráfico anterior. La falta de monotonía en la evolución de  $\rho$  con  $T_S$  puede ser debida a defectos extrínsecos, como grietas o inhomogeneidades, que producen una dispersión de los resultados.

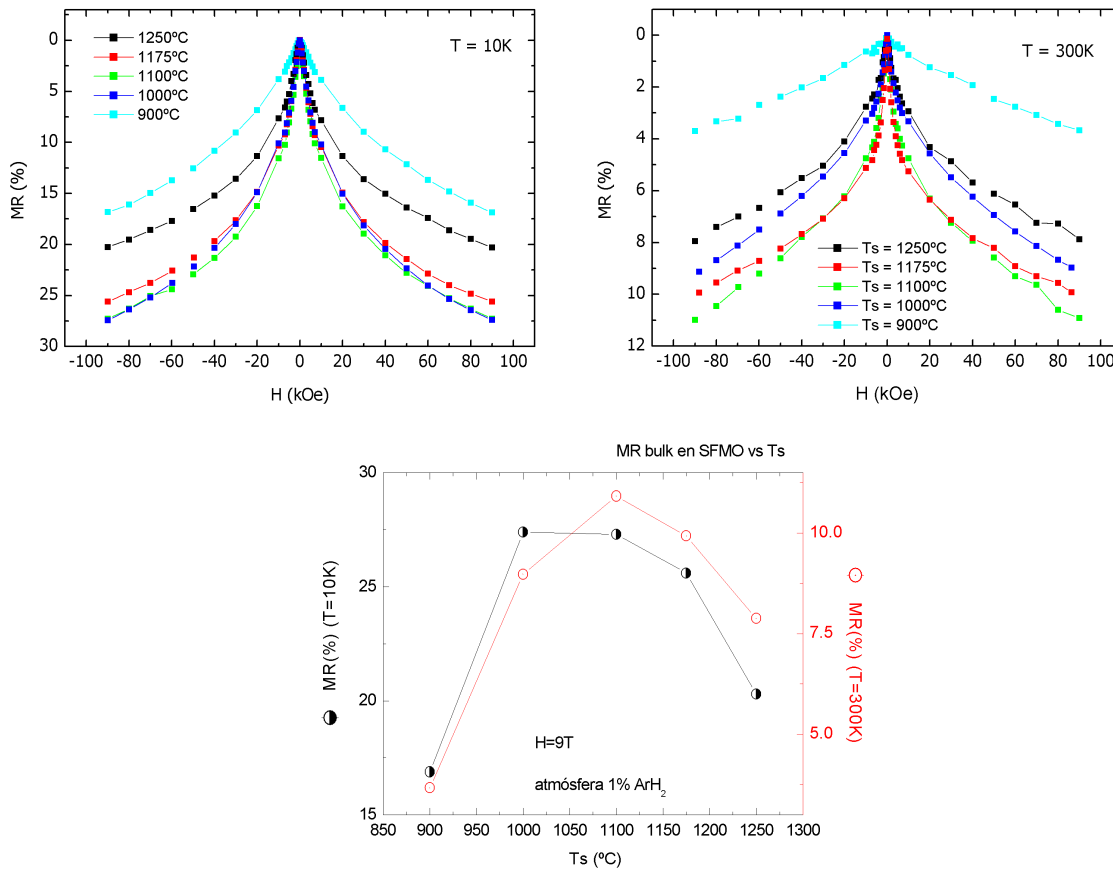


Figura 4.22: Magnetorresistencia en  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en función de la temperatura de síntesis

En las figuras 4.22 (arriba) se muestra la magnetorresistencia en función del campo para 10 K y 300 K. El máximo obtenido es 28 % a  $T = 10\text{K}$  y  $H = 9\text{T}$  para la muestra con  $T_S = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ , comparable a valores publicados en la bibliografía.

La evolución de MR con  $T_S$  no es monótona, observándose un máximo en una temperatura intermedia. En la figura 4.22 (abajo) se representan los valores de MR( $H=9$  T), mostrando el máximo sobre  $T_S = 1100$  °C.

La primera idea que se puede extraer de las medidas anteriores es que hay varios parámetros que afectan a las propiedades de transporte, siendo difícil desacoplar sus efectos. El parámetro que varía de muestra a muestra es la temperatura de síntesis, que determina el caudal de la atmósfera usada (3.1, pág. 53), aumenta el tamaño de grano (3.8, pág. 57) y el orden catiónico (4.4 (c), pág. 74).

El cambio de atmósfera permite que todas las muestras sean puras. Sin embargo, es posible que se produzcan cambios químicos en la superficie, más expuesta a la atmósfera, no detectables en difracción, que afecten a la conducción en las fronteras de grano. Este efecto puede llegar a ser muy importante, como ha sido reportado por otros grupos<sup>[34, 56]</sup>. Además, la variación del contenido de oxígeno en la estructura del material masivo puede afectar a la estructura electrónica del sistema y a la magnetorresistencia<sup>[28]</sup>.

El tamaño de grano está directamente relacionado con el número de fronteras de grano, que aumentan la resistencia y la magnetorresistencia del sistema<sup>[25, 15, 56]</sup>.

Sin embargo, aumentar los defectos de orden reduce significativamente el momento magnético del  $Sr_2FeMoO_6$ , disminuyendo la magnetorresistencia de bajo campo<sup>[60]</sup>.

En la figura 4.22 (abajo) se aprecia esta competencia de efectos. A baja  $T_S$  domina el desorden catiónico, y a alta  $T_S$  domina la reducción de fronteras de grano y la conducción por canales metálicos. Ambos efectos reducen la MR, por lo que el máximo de señal se produce en una temperatura intermedia,  $T_S = 1100$ °C. El resultado final se puede resumir en que la muestra con mayor señal magnetorresistiva, tanto a 10 K como a 300 K, no es aquella resultante del proceso optimizado del capítulo 3.

La magnetorresistencia de alto campo, determinada por la pendiente de la recta  $M(H)/H > 3T$ , no varía en el rango estudiado.

*En resumen, se ha estudiado la evolución de las propiedades de transporte en una serie de muestras sintetizadas a diferentes temperaturas. Se ha detectado competencia de efectos tanto en las medidas de resistividad como de magnetorresistencia, resultando que la muestra que presenta más señal magnetorresistiva no es aquella con el mayor*

orden catiónico. Pese a las importantes variaciones de propiedades entre las muestras, no se ha detectado un evidente cambio de la magnetorresistencia de alto campo.

### 4.3. Conclusiones

La caracterización de muestras puras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con momento magnético de saturación optimizado se resume en la tabla 4.4.

Grupo de espacio:	I4/mmm
Parámetros de red:	$a=b=5.568 \text{ \AA}$ ; $c=7.901 \text{ \AA}$
Momento magnético	$3.8 \mu_B$ @ $T=10 \text{ K}$ $H=5.5 \text{ T}$
Defectos de orden	1.9%
Temperatura de Curie	390 K @ $H=100 \text{ Oe}$
Resistividad:	$\sim 10^{-2} \Omega\text{cm}$ @ $T=300 \text{ K}$
Magnetorresistencia	20% @ $T=10 \text{ K}$ $H=9 \text{ T}$ 0.6% @ $T=300\text{K}$ $H=1\text{kOe}$

Tabla 4.4: Valores típicos para muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  sintetizadas con el proceso optimizado

Además, el ajuste de la ley de Curie revela para comprender las interacciones magnéticas no basta con considerar solamente los momentos localizados del Fe y Mo. En el capítulo 6 se volverá a tratar este punto añadiendo la contribución de la banda de conducción.

También es importante la presencia de defectos cristalográficos en las posiciones B-B'. Se han identificado dos tipos, defectos de orden catiónico y defectos de frontera en antifase.

Mientras que los defectos de fronteras en antifase no parecen afectar de manera importante a las propiedades del material, los defectos de orden catiónico alteran el magnetismo del sistema.

Por un lado promueven la formación de enlaces antiferromagnéticos Fe-O-Fe, que

hacen disminuir  $M_S$ . Se ha propuesto un modelo simple que relaciona  $M_S$  con  $AS$  y que concuerda cuantitativamente con los resultados experimentales.

Por otro lado crean una dispersión en la intensidad de las interacciones magnéticas, debilitando de manera importante la intensidad media a la vez que se refuerzan levemente las más intensas. La causa es el aumento de acoplos magnéticos mediante interacciones de superintercambio, que no contribuyen a la polarización de la banda de conducción pero que ayudan a algunos hierros a mantenerse alineados a temperaturas cercanas a  $T_C$ .

Por tanto, los defectos de orden catiónico son los responsables de que en la bibliografía se pueda encontrar una amplia dispersión de valores publicados de  $M_S$  y  $T_C$  para el  $Sr_2FeMoO_6$ .

En este capítulo se ha encontrado una relación directa entre los defectos y  $M_S$ , y en el capítulo anterior se propuso un sistema para controlar  $M_S$ . Entonces, el método propuesto permite controlar la cantidad de defectos de orden de una muestra.

Sin embargo, la muestra con menor desorden catiónico no es la que da mayor señal magnetorresistiva. Esto implica que el control del orden, más que su optimización, será muy importante al utilizar  $Sr_2FeMoO_6$  en aplicaciones tecnológicas.