

## Capítulo 5

# Sistemas compuestos

A lo largo de esta tesis se propondrán varios métodos, basados en sustituciones catiónicas, para potenciar propiedades intrínsecas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  como  $M_S$  o  $T_C$ . En este capítulo se explora la optimización de la magnetorresistencia mediante la manipulación de propiedades extrínsecas del material, en particular, la eliminación de caminos de conducción en la muestra utilizando compuestos de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con materiales aislantes. Este método se ha aplicado con éxito en otros materiales ferromagnéticos semimetálicos como el  $\text{CrO}_2$ <sup>[5]</sup> o la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ <sup>[70]</sup>.

La idea detrás de este método es la optimización de la expresión de la magnetorresistencia (5.1) aumentando la diferencia  $R(H) - R(0)$ .

$$\text{MR} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \quad (5.1)$$

Un sistema magnetorresistivo ideal ( $\text{MR}=100\%$ ) es aquél que es aislante sin campo aplicado ( $R(0) = \infty$ ) pero conductor en presencia de campo. En un sistema como el que se estudia en este capítulo, un material policristalino donde la magnetorresistencia se origina en las fronteras de los granos gracias al transporte túnel de electrones magnéticamente polarizados entre dos dominios magnéticos, la resistencia entre dos granos depende del ángulo formado por las direcciones de sus magnetizaciones. Expresado

matemáticamente<sup>[5]</sup>:

$$R = \frac{R_{ij}}{f(\theta_{ij})} \quad / \quad f(\theta_{ij}) = \cos^2(\theta_{ij}/2) + 2S(2S + 1)^2 \sin^2(\theta_{ij}/2)$$

que es mínima cuando  $\theta=0$ .

La resistencia sin campo aplicado de la muestra dista mucho de ser infinita, porque siempre se pueden encontrar caminos de conducción para los que  $\sum_i^{\text{camino}} R_{i(i+1)}$  es mínimo, como se muestra en el esquema 5.1.

La introducción de granos aislantes elimina caminos de conducción y aumenta  $R(0)$ . En el límite de percolación la conducción se puede considerar unidimensional, y el rendimiento de la expresión (5.1) máxima.

En mezclas de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{CeO}_2$  con un 20 % de fase conductora, la resistencia aumenta seis órdenes de magnitud respecto a la fase 100 %, y la magnetorresistencia se optimiza en un factor dos para 5 kOe<sup>[70]</sup>.

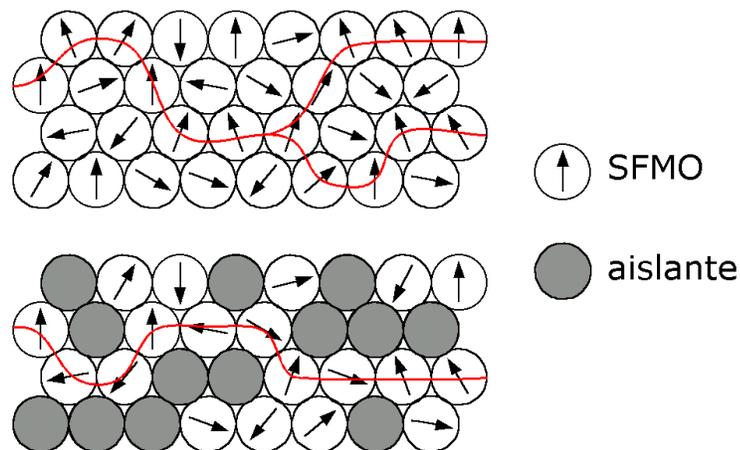


Figura 5.1: Caminos de conducción (líneas rojas) en  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  granular sin campo aplicado (arriba) y en mezcla de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  y material aislante (abajo)

El proceso experimental consta de dos pasos. En el primero se hacen las pastillas prensadas con varias proporciones de los materiales mezclados. El segundo paso consiste en un tratamiento térmico en atmósfera controlada para crear conectividad entre los

granos conductores.

En este capítulo se muestran los resultados de experimentos de mezclas de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con polvo comercial micrométrico de YSZ y  $\text{CeO}_2$ , ambos sin éxito.

En el caso del YSZ, material aislante y refractario, se detectó descomposición de ambos materiales después del tratamiento de sinterización ( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 h, 1%  $\text{Ar H}_2$ ). En la figura 5.2 se muestra un difractograma de la muestra de 60% de fase conductora en el que no se reconocen ni la fase de SFMO ni la fase de YSZ.

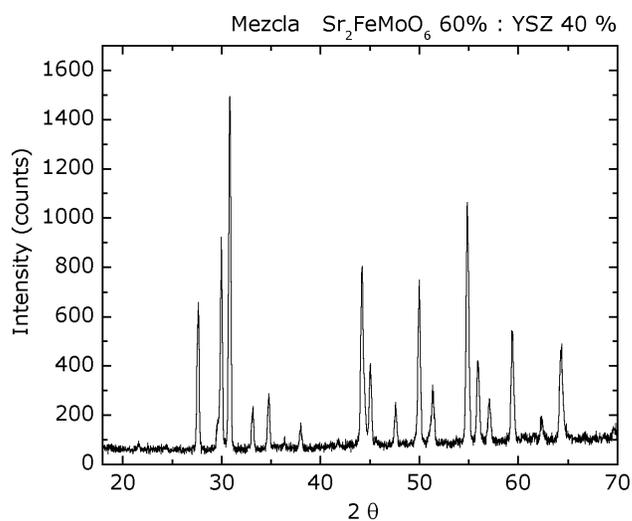


Figura 5.2: DRX de mezclas de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con YSZ después de sinterizar a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 h

En el caso del  $\text{CeO}_2$ , no se ha detectado la formación de terceras fases después de un tratamiento a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 h, 1%  $\text{H}_2$  en Ar, como se muestra en la figura 5.3 (a), donde se muestran los difractogramas de rayos X para algunas de las mezclas preparadas. La amplitud del pico de orden (figura 5.3 (b)) sufre una reducción difícil de cuantificar debido a que el tamaño del pico en las muestras con menos  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es del orden del ruido de fondo.

En cuanto a las propiedades de transporte, en la figura 5.3 (c) se han representado los valores de resistividad medidos, observándose un rápido incremento por debajo de  $x=30\%$ . Por tanto se espera que las primeras muestras que empiezan a mostrar signos de percolación estén entre un 20% y un 30% de fase conductora, y que sean éstas las

de mayor señal magnetorresistiva.

Sin embargo, la figura 5.3 (d) muestra que la magnetorresistencia decrece monótonamente al añadir fase de  $\text{CeO}_2$ . Este comportamiento, opuesto al que se observa en las mezclas de manganita y  $\text{CeO}_2$ , indica una degradación en el proceso del transporte de electrones polarizados, probablemente debido a pequeños cambios en la superficie de los granos no apreciables en rayos X. De hecho, una diferencia remarcable entre las muestras de la referencia [70] y las presentadas en este capítulo es la duración del paso a alta temperatura del proceso de sinterización, 10 min. para el primero y 5 horas para el segundo. Intentos de reducir este tiempo en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{CeO}_2$  producen inestabilidad mecánica de la muestra.

La pérdida de magnetorresistencia no puede atribuirse a la reducción de orden observada en la figura 5.3 (b), que es de, aproximadamente, 1/3 del valor del SFMO 100 %, equivalente a  $\sim 15\%$  de desorden. En el capítulo 4 se mostró era necesario mucho más desorden, un 35 %, para producir un efecto similar (gráfica 4.22, pág. 97).

*En resumen, se ha mezclado  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con materiales aislantes con la idea de conseguir un aumento de la magnetorresistencia en una composición cercana a la percolación de la fase conductora. Sin embargo, en las mezclas con  $\text{CeO}_2$ , aunque no se ha detectado contaminación ni difusión de cationes, la magnetorresistencia disminuye de manera importante conforme aumenta la concentración de fase aislante. Este fenómeno se atribuye a alteraciones de la superficie de los granos del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  debida al largo proceso de sinterizado necesario para mantener el orden catiónico y conseguir estabilidad mecánica para manipular las muestras.*

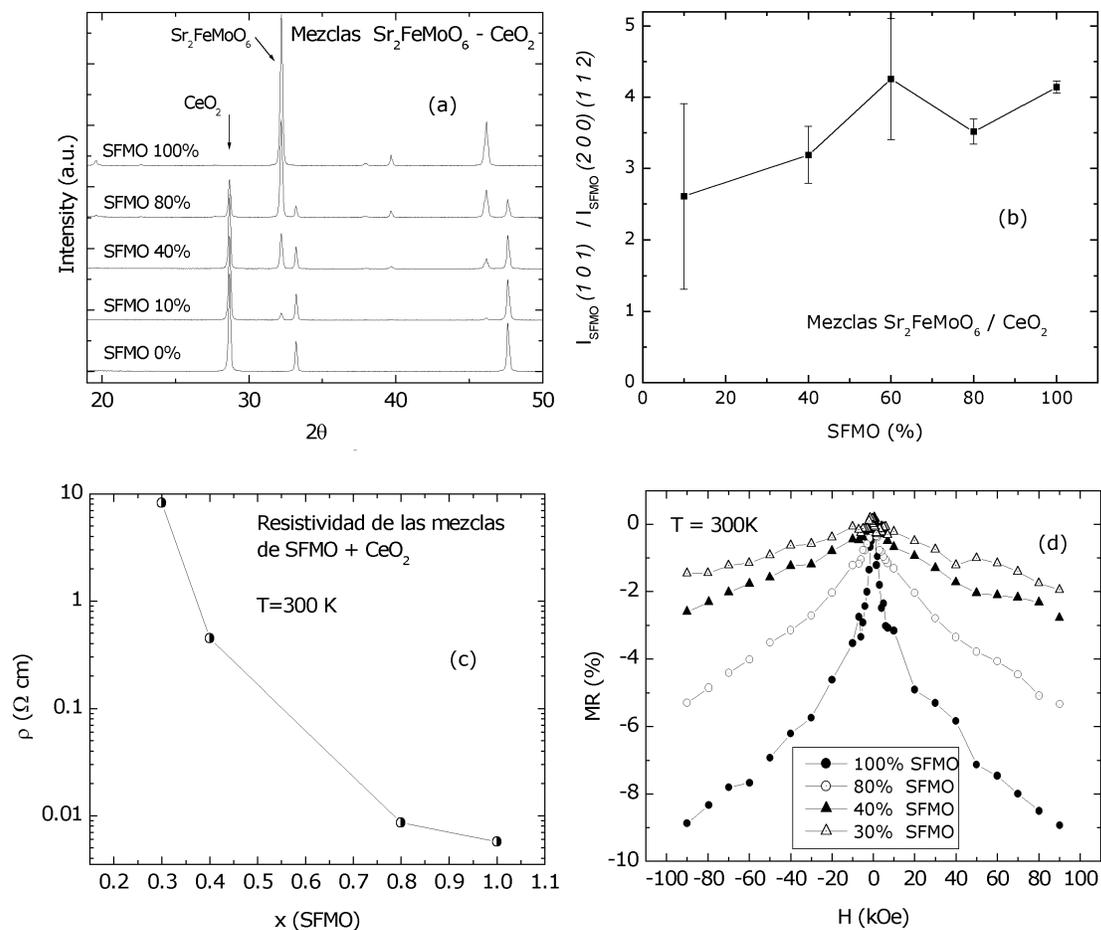


Figura 5.3: Resultados de mezclas de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con  $\text{CeO}_2$  para varias composiciones. (a) DRX después de prensar y sinterizar a  $1100^\circ\text{C}$ , 5 h (b) amplitud del pico de orden en relación al principal del SFMO (c) resistividad en función de la fase conductora a 300 K (d) MR en función del campo magnético a 300 K



## Capítulo 6

# Naturaleza de las interacciones magnéticas

En los capítulos anteriores se ha mostrado cómo sintetizar  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  controlando su pureza y defectos de orden (capítulo 3), así como una caracterización completa de sus propiedades cristalográficas, magnéticas y de transporte (capítulo 4). Se ha obtenido un protocolo para la síntesis de la fase pura, se ha controlado la concentración de defectos de orden y se ha comprendido su efecto sobre las propiedades del material.

El objetivo de este capítulo es aportar información a las dudas relacionadas con la naturaleza magnética del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ :

Por un lado, el comportamiento anómalo de la ley de Curie-Weiss sugiere que los electrones itinerantes contribuyen de manera diferente a las interacciones magnéticas que en el doble intercambio.

Por otro lado, la caracterización del capítulo 4 no consigue determinar el estado de valencia de los cationes Fe y Mo.

El capítulo se ha organizado según el siguiente esquema:

- Interacciones magnéticas. Modelo de Zener-Vonzovsky.

- Estado de valencia Fe-Mo
  - Espectroscopía Mössbauer
  - Fotoemisión
- Modelo de campo aleatorio

## 6.1. Interacciones magnéticas

Superintercambio y doble intercambio son interacciones magnéticas que suelen darse en este tipo de óxidos. Ambas se basan en el acople de dos cationes magnéticos mediante la hibridación de sus orbitales con los de un oxígeno que los separa. Una diferencia básica entre ambos mecanismos es el nivel de ligadura de los electrones que transmiten la interacción: mientras que el superintercambio es típico de materiales aislantes, el doble intercambio utiliza electrones deslocalizados, dándose en sistemas conductores<sup>[71]</sup>.

Con esta breve descripción, y dado el carácter conductor del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , el doble intercambio parece un buen candidato para explicar las interacciones magnéticas en esta doble perovskita. Además, es la interacción magnética dominante en perovskitas simples magnetorresistentes del tipo  $\text{L}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ , siendo L un elemento lantánido y A un alcalinotérreo<sup>[72, 71]</sup>.

El objetivo de este capítulo es discutir la naturaleza de las interacciones magnéticas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Se verá que un modelo de doble intercambio estricto presenta dificultades conceptuales. Se propone un modelo de Zener-Vonzovsky<sup>[73, 74]</sup>, en el que los electrones itinerantes juegan un papel más importante.

Esta propuesta viene motivada por estudios de la susceptibilidad paramagnética del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , en la que es necesario considerar la contribución de la banda de conducción<sup>[75]</sup>; las medidas del  $\mu_{eff}$  del capítulo 4.2 no pueden explicarse teniendo sólo en cuenta los momentos magnéticos localizados.

Las dificultades que plantea la aplicación del modelo de doble intercambio al  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  están relacionadas con el estado del molibdeno, que no suele ser magnético.

En efecto, se ha propuesto que el desdoblamiento de su banda más externa en las dobles perovskitas está inducido por la polarización de la banda de conducción<sup>[32, 33]</sup>. Este fenómeno no se da en compuestos muy similares, como el  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$ , aislante y con una  $T_C$  mucho más baja<sup>[76, 77]</sup>. Además, el momento magnético detectado en las posiciones del Mo en el SFMO mediante difracción de neutrones está entre 0 y  $-0.5 \mu_B$  <sup>[55, 78, 57]</sup>, mucho más bajo que el de su vecino Fe ( $m_{Fe} > 4 \mu_B$ ). Medidas de dicróismo magnético (XMDC) apuntan en la misma dirección<sup>[79]</sup>, estimando  $m_{Fe} \simeq 3.05 \mu_B$  y  $M_{Mo} \simeq -0.32 \mu_B$ .

Teniendo en cuenta estos argumentos resulta sorprendente que una interacción de doble intercambio entre los cationes B-B' resulte en una  $T_C$  más alta que la de las perovskitas de manganeso, de estructura muy similar.

Además, en el apartado 4.2.1 se vio que la ley de Curie-Weiss ajustaba una  $\theta_P$  muy próxima a  $T_C$  (figura 4.10, pág. 82), indicando que las interacciones dominantes del sistema son ferromagnéticas. Esto choca con la ordenación antiferromagnética de los cationes Fe-Mo propuesto para explicar el momento magnético de saturación.

La única posibilidad para que ambos argumentos sean compatibles sería suponer nulo el momento magnético del Mo. Esto supondría una distancia entre los elementos magnéticos de  $8 \text{ \AA}$ , el doble que en las perovskitas de Mn, y, por lo tanto, implicaría una  $T_C$  menor, contrariamente a lo observado.

En este capítulo se propone un modelo de Zener-Vonzovsky para explicar las interacciones en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . En este modelo la interacción magnética es intraatómica, donde los momentos magnéticos localizados polarizan la banda de electrones itinerantes. El alineamiento de todos los cationes magnéticos del sistema se produce si los electrones consiguen transmitir la información magnética de unos cationes a sus vecinos, es decir, si conservan la polarización.

En el caso del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , este modelo soluciona los dos problemas antes mencionados. Por un lado, el formalismo matemático que se presenta más adelante muestra que  $\theta_P$  siempre es positiva, independientemente del signo de la interacción entre los momentos localizados y los itinerantes. Por otro lado, en el caso extremo en el que no existiera momento en el Mo, podría darse un alineamiento de los Fe si los electrones conservaran su polarización en los  $8 \text{ \AA}$  que los separan. Este caso es muy parecido al de los Semiconductores Magnéticos Diluidos<sup>[80, 81, 82, 83]</sup> (DMS), en los que existe acoplamiento entre

elementos magnéticos diluidos en una matriz semiconductor. Dicho de otra manera, puede existir un alineamiento entre cationes magnéticos aunque el solapamiento de sus orbitales sea nulo.

Además, existen evidencias experimentales que muestran la especial importancia de los electrones itinerantes en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , como la necesidad de incluir un término adicional en el cálculo de la susceptibilidad<sup>[75]</sup> o el aumento de  $T_C$  al aumentar la densidad de electrones en el nivel de Fermi en el sistema  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (capítulo 7).

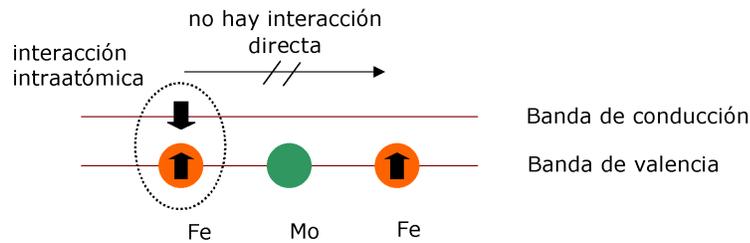


Figura 6.1: Esquema del modelo de Zener, en el que la interacción magnética es intraatómica y produce la polarización de los electrones itinerantes. El sistema minimiza su energía ordenando ferromagnéticamente los cationes Fe.

La comprobación de este modelo pasa por obtener expresiones analíticas de la evolución de la susceptibilidad paramagnética con la temperatura. Aplicadas a nuestras muestras particulares producirán valores de  $\mu_{eff}$  para comparar con los obtenidos en capítulos anteriores.

Antes de abordar el problema del modelo de Zener es conveniente corregir el efecto de los defectos de orden de la muestra, que, aunque pocos, también reducen el momento paramagnético efectivo. Partiendo del modelo de campo medio y de dos interacciones posibles para los hierros, una ferromagnética y una antiferromagnética (en los defectos), se puede llegar a una expresión tipo Curie Weiss con la misma  $\theta_P$  que el compuesto ordenado pero un  $\mu_{eff}$  modificado (ver Anexo A.2):

$$\chi = \frac{C'}{T - C\lambda_{FM}} \quad / \quad \mu_{eff}^2 = \mu_{eff}^2 \left( 1 - AS \frac{C\lambda_{FM} - C\lambda_{AF}}{T} \right) \quad (6.1)$$

donde AS es el tanto por uno de defectos de orden en el sistema.

Con la expresión (6.1) se ve que, para bajas concentraciones de desorden, se sigue conservando la ley de Curie-Weiss, pero con un momento paramagnético efectivo más pequeño que el del material ordenado.

Para obtener un resultado cuantitativo utilizamos datos típicos de nuestras muestras:

$$\begin{aligned}
 AS &= 3\% && \text{(muestras con } 3.75\mu_B) \\
 \mu_{eff}' &= 4.2 \mu_B && \text{(corregidas las impurezas)} \\
 C\lambda_{FM} &= 420 \text{ K} && \text{(} T_C \text{ de Sr}_2\text{FeMoO}_6) \\
 C\lambda_{AF} &= -800 \text{ K} && \text{(} T_{\text{Neel}} \text{ de las interacciones AF}^{[57]}) \\
 T &= 600 \text{ K} && \text{(punto medio de las rectas de ajuste de } \mu_{eff})
 \end{aligned}$$

donde  $C\lambda_{AF}$  es, aproximadamente, el valor medido mediante difracción de neutrones de la temperatura de Néel de las interacciones antiferromagnéticas que aparecen en  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  desordenado<sup>[57]</sup>.

Substituyendo en (6.1),

$$\mu_{eff} = 1.03 \mu_{eff}' = 4.33 \mu_B$$

que sigue siendo inferior al valor más bajo posible (configuración  $\text{Fe}^{3+}:\text{Mo}^{5+}$ : 4.9  $\mu_B$ ). Por tanto, los defectos de orden no pueden explicar solos el anormalmente bajo valor de  $\mu_{eff}$ .

El siguiente paso es considerar el modelo de Zener-Vonzovsky e incluir en el formalismo la contribución a la susceptibilidad paramagnética de la banda de conducción. Como en el caso de los antisites, consideramos válida la hipótesis de campo medio. Además, se supone que la única interacción se da entre los momento localizados y los itinerantes, es decir, no hay interacción directa entre momentos localizados.

Entonces se puede escribir:

$$M = M_e + M_S \quad / \quad \begin{aligned} M_e &= \chi_e H_e = \chi_e (H_0 + \lambda M_S) \\ M_S &= \chi_S H_S = \chi_S (H_0 + \lambda M_e) \end{aligned} \quad (6.2)$$

donde  $\lambda$  es la constante de campo medio de la interacción. Nótese que en la ecuación (6.2) va incluida la hipótesis de que sobre el momento localizado sólo actúa el itinerante y viceversa.

Desarrollando las ecuaciones (6.2) (ver anexo A.3) se llega a la siguiente expresión:

$$\chi = \chi_e + \frac{C}{T - \theta} \quad / \quad \begin{aligned} C &= C_S(1 + \lambda\chi_e)^2 \\ \theta &= \lambda^2\chi_e C_S \end{aligned} \quad (6.3)$$

donde  $C_S$  es la constante de Curie del sistema formado sólo por los cationes localizados. Nótese que esta  $C_S$  es la constante de Curie correspondiente al momento paramagnético efectivo de la ecuación (4.5) (pág. 82). Se ha supuesto que  $\chi_e$  es independiente de la temperatura porque es típico en el caso de los metales.

Tres conclusiones importantes pueden extraerse del análisis preliminar de la ecuación (6.3). La primera es la forma de ley de Curie-Weiss, salvo una constante, que es compatible con el comportamiento medido en la figura 4.10 (pág. 82).

La segunda es que  $\theta$  es siempre positivo, independientemente del signo de la interacción entre los electrones itinerantes y localizados,  $\lambda$ , que en el caso del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es antiferromagnética.

Y la tercera es que, para una interacción antiferromagnética, el momento paramagnético efectivo medido es siempre menor que el calculado teniendo sólo en cuenta los momentos localizados (ec. (4.5), pág. 82). Esta predicción también es compatible con los resultados experimentales (fig. 4.10, pág. 82).

Cualitativamente el modelo resuelve algunos de los problemas presentados al principio de la sección. Veamos qué se puede obtener cuantitativamente.

De los datos experimentales:

$$\begin{aligned} C &= 2.41 \text{ emu K Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \theta &= 420 \text{ K} \\ \mu_{eff}^S &= 5.9 \mu_B \end{aligned}$$

De  $C$  se puede obtener  $\mu_{eff} = 4.39 \mu_B$ . Corrigiendo el desorden se obtiene  $\mu_{eff}^{AS} =$

4.53  $\mu_B$ .

Entonces:

$$\begin{aligned}\lambda\chi_e &= -0.2343 \longrightarrow C_S/\chi_e = 7652 \text{ K} \\ \lambda &= 409.687 \text{ mol Oe emu}^{-1}\end{aligned}$$

Si  $C_S = 4.376 \text{ emu K Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (el correspondiente a  $\mu_{eff}^S$ ) entonces:

$$\chi_e = 5.719 \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$$

que es un valor aceptable para una susceptibilidad electrónica. Para comprobarlo se puede calcular la susceptibilidad de Pauli asociada a la densidad de estados en el nivel de Fermi del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [18]:

$$\chi_P \sim D(E)\mu_B^2 = 2 \cdot 10^{24} \text{ eV}^{-1} \text{ mol}^{-1} \mu_B^2 \sim 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$$

que es de mismo orden de magnitud que el obtenido de las medidas anteriores. Por tanto, a falta de más resultados, el modelo es compatible con los datos experimentales.

Se puede ir un paso más allá porque en el modelo de Zener existe una expresión que relaciona la intensidad de la interacción  $J$  con la constante de campo medio  $\lambda$ :

$$J = \frac{1}{4} \frac{N\mu_B^2}{\mu_0} \lambda \quad (6.4)$$

Sustituyendo los datos experimentales en (6.4) se obtiene un valor de  $J = -3.31 \cdot 10^{-3}$ . El modelo de Zener no tiene una expresión que relacione  $J$  con  $T_C$ , pero se puede estimar  $T_C \approx J/\kappa_B = 31.4 \text{ K} \ll T_C^{SFM0}$ , que es del orden de magnitud correcto, aunque ciertamente lejano al valor real.

Relaciones analíticas entre  $T_C$  y  $J$  se han obtenido para sistemas semiconductores magnéticos diluidos (DMS), que son similares a las mostradas en este capítulo salvo factores de proporcionalidad<sup>[83, 84]</sup>. Estas constantes dependen de particularidades de los sistemas estudiados y los modelos aplicados, por lo que no parecen ser de directa

aplicación en este caso.

*En resumen, se ha propuesto un modelo de Zener-Vonzovski para explicar las interacciones magnéticas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , en el que las interacciones son intraatómicas entre el momento magnético localizado y los electrones itinerantes, y resultan en la polarización de la banda de conducción. Este modelo permite explicar la alta  $T_C$ , comparada con la de las manganitas, de estos sistemas, en los que el momento magnético del Mo es relativamente bajo y la distancia entre los Fe es de 8 Å. Más importante, el desarrollo de expresiones analíticas para la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura en la zona paramagnética ha llevado a una expresión del tipo Curie-Weiss donde  $\theta_P$  es siempre positiva y  $\mu_{eff}$  es menor que el  $\mu_{eff}$  del sistema sin considerar los momentos itinerantes. Estas expresiones son compatibles con los resultados experimentales tanto cualitativa como cuantitativamente.*

## 6.2. Estado de valencia del Fe y Mo

Un punto pendiente de solución respecto a la naturaleza magnética del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es el estado de valencia de los cationes Fe y Mo. En la introducción de esta tesis se mostró cómo estos elementos no tienen una valencia definida en la estructura, existiendo dos configuraciones electrónicas compatibles con la neutralidad de la fórmula unidad, a saber,  $\text{Fe}^{2+}:\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{Fe}^{3+}:\text{Mo}^{5+}$ . También se comentaron resultados de la literatura donde varios grupos de investigación, utilizando diversas técnicas, no consiguen una conclusión unánime.

El objetivo de este apartado es presentar algunos experimentos que aportan información sobre este tema, así como contrastar resultados ya presentados en otros capítulos pero desde este punto de vista.

### 6.2.1. Espectroscopía Mössbauer

En este apartado se va a estudiar el estado de carga de los cationes magnéticos. La espectroscopía Mössbauer es una técnica experimental típica para la determinación de la valencia electrónica del hierro. Para este estudio se han utilizado tres muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con diferentes cantidades de desorden estimadas con Rietveld, a saber, 2 %, 8 % y 14 %.

En la figura 6.2 se muestra el espectro Mössbauer para la muestra más ordenada. En este caso se ha realizado a temperatura ambiente para ver con más claridad el número de configuraciones del hierro. Claramente se aprecian dos sextetos con un desplazamiento isomérico similar,  $IS_{I,II} \approx 0.65(6)$  mm/s, pero con diferente campo hiperfino,  $HF_I \approx 330(1)$  kOe y  $HF_{II} \approx 294(1)$  kOe.

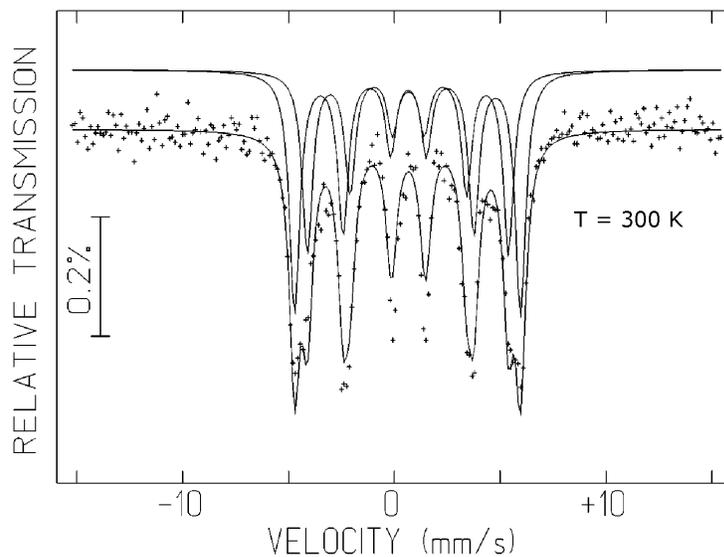


Figura 6.2: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de una muestra de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con 2 % de desorden

La presencia de dos sextetos indica dos posiciones cristalográficas para el hierro porque el campo hiperfino depende directamente del entorno cristalográfico del catión.

Estas dos posiciones no parecen corresponder a un hierro ordenado (B) y uno desordenado (B'), porque el desorden de esta muestra es de un 2 %, mientras que la intensidad de los sextetos está en una relación 57 %:43 %.

Los dos entornos cristalográficos que se observan en la figura 6.2 corresponden a dos

posiciones distintas del hierro ordenado, es decir, dos posiciones de Wyckoff diferentes para los hierros B. De los grupos de espacio estudiados en el apartado 4.1 más compatibles con los difractogramas experimentales,  $I4/mmm$ ,  $P4/mmm$  e  $I4/m$ , sólo cumple esta condición el grupo  $P4/mmm$ . En los grupos centrosimétricos la posición B queda descrita con una sólo posición de Wyckoff.

Por otra parte, los valores de los campos hiperfinos de ambos no pertenecen claramente ni a una valencia  $2+$  ni a  $3+$  sino a un valor intermedio. En efecto, a bajas temperaturas valores típicos para el  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  son 550 kOe y 450 kOe.

El ajuste del desplazamiento isomérico también indica una valencia intermedia. A temperatura ambiente, el  $Fe^{2+}$  suele encontrarse entre  $+0.8$  y  $+1.5$  mm/s, y el  $Fe^{3+}$  entre  $+0.3$  y  $+0.6$  mm/s<sup>[85]</sup>. Realizando una interpolación lineal se puede estimar la valencia promedio del hierro de esta muestra a  $Fe^{3-\delta}$  con  $\delta \simeq 0.4$ .

Este resultado es compatible con los cálculos de estructuras de bandas publicadas en la bibliografía, donde la capa electrónica más externa está compartida entre electrones Fe 3d ( $t_{2g} \downarrow$ ) y Mo 4d ( $t_{2g} \downarrow$ )<sup>[11]</sup>.

Para ver el efecto de los defectos de orden sobre los resultados anteriores se han realizado medidas de Mössbauer de dos muestras más. El desorden ajustado por Rietveld de las muestras utilizadas en este capítulo da las concentraciones  $AS \simeq 2\%$ ,  $8\%$  y  $14\%$ .

En la figura 6.3 se muestran los espectros obtenidos para estas tres muestras. Para evitar diferencias originadas por el efecto del desorden sobre la temperatura de Curie esta serie se ha realizado a 80 K.

El doble sexteto del hierro que se observaba en las medidas de temperatura ambiente (gráfica 6.2) ahora no es tan evidente, pero también se aprecia en las tres muestras. Además, el desplazamiento isomérico y el campo hiperfino no parecen afectados por el desorden. Esto parece indicar que el estado de carga de los hierros ordenados no varía aunque se desordene el sistema.

Más evidente es el crecimiento de un tercer sexteto cuya evolución parece relacionada con el desorden catiónico. El desplazamiento isomérico de éste es muy bajo,  $IS_{III} \simeq 0.58(5)$ , y el campo hiperfino es superior a los anteriores,  $HF_{III} \simeq 518$  kOe, valores muy próximos a los del  $Fe^{3+}$ .

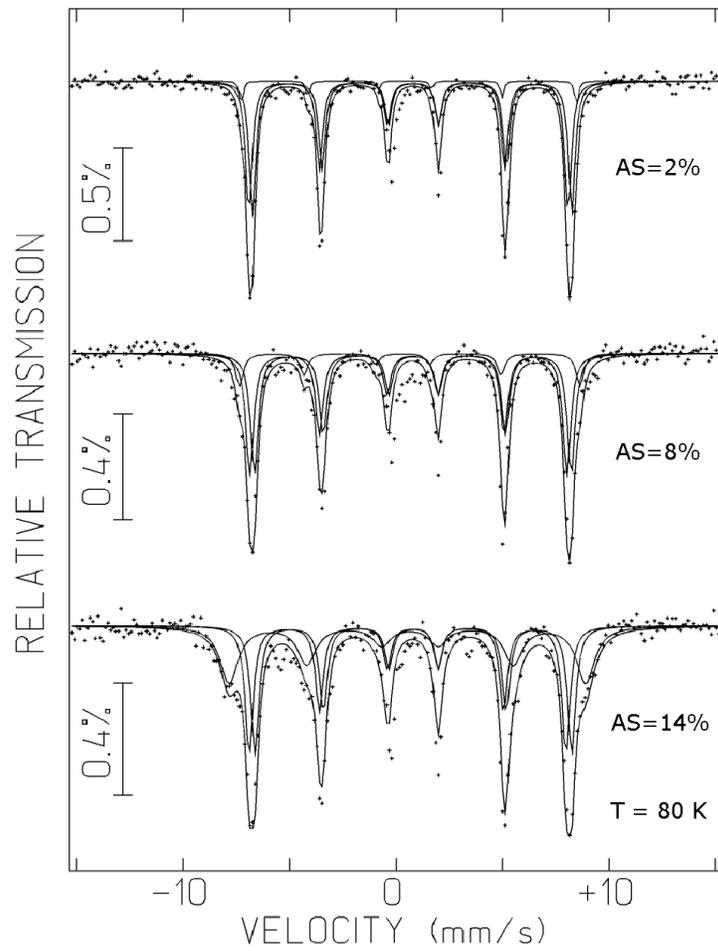


Figura 6.3: Espectros Mössbauer de muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con diferentes cantidades de desorden

Este resultado es compatible con la asignación de este tercer doblete a los hierros desordenados. Efectivamente, una valencia entera sugiere interacciones debidas a electrones localizados, como el superintercambio antiferromagnético entre los Fe vecinos en un defecto de orden.

El área de este tercer sexteto se escala, directamente, con la cantidad de desorden de la muestra, como se representa en la figura 6.4.

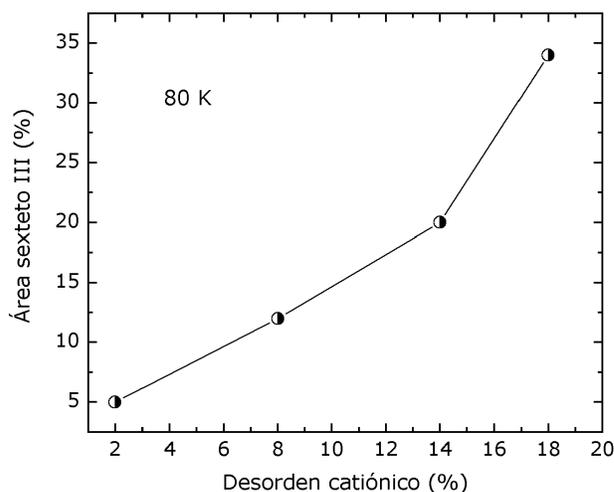


Figura 6.4: Área ajustada del tercer sexteto del espectro Mössbauer en función del desorden catiónico

Existen en la bibliografía varios trabajos que estudian el estado de valencia del Fe mediante espectroscopía Mössbauer. En la tabla 6.1 se han resumido los parámetros más relevantes de los ajustes: el desplazamiento isomérico, el campo hiperfino y el número de sextetos utilizados en el ajuste.

Todos los autores coinciden en que los valores ajustados no corresponden directamente a una valencia entera para el hierro, indicando estados intermedios de  $\text{Fe}^{3-\delta}$  con  $\delta=0.3 \dots 0.6$ .

Además, se coincide en la utilización de más de un sexteto para obtener un ajuste adecuado. También se han utilizado distribuciones de sextetos en un rango de campos hiperfinos<sup>[60]</sup> en casos de desorden catiónico importante. Sin embargo, la existencia de varios entornos para el Fe se atribuye a la existencia de vacantes de cationes  $\text{Mo}^{[86, 56]}$  o a la presencia de defectos de orden catiónico<sup>[62, 87, 60]</sup>.

Referencia	T (K)	IS (mm/s)	HF (kOe)	%
este trabajo ( $T_S = 1200^\circ\text{C}$ )	300 K	0.65(6)	330(1)	57
		0.65(6)	294(1)	43
Algarabel et al. <sup>[86]</sup>	300 K	0.57(1)	305(3)	82
		0.56(1)	–	18
Greneche et al. <sup>[62]</sup>	300 K	0.58	293	100
Linden et al. <sup>[87]</sup>	300 K	0.55(1)	302(2)	93
		0.57(1)	337.3(9)	7
este trabajo ( $T_S = 1200^\circ\text{C}$ )	80 K	0.74	469	57
		0.74	458	43
Algarabel et al. <sup>[86]</sup>	77 K	0.68(1)	450(1)	53
		0.55(1)	480(1)	39
Linden et al. <sup>[87]</sup>	77 K	0.658(3)	464.6(3)	87(3)
		0.52(2)	492(1)	13(1)
Greneche et al. <sup>[62]</sup>	4.2 K	0.63	497	32
		0.72	477	68
Chmaissem et al. <sup>[56]</sup>	10 K	0.69(1)	477(1)	70
		0.61(1)	500(2)	30
Linden et al. <sup>[87]</sup>	5 K	0.663(4)	476.3(4)	91(3)
		0.54(4)	505(2)	9(2)

Tabla 6.1: Resumen de resultados publicados de espectroscopía Mössbauer, agrupados por la temperatura de medida. La última columna indica el peso de la componente en el ajuste.

En este último caso tampoco hay una interpretación única de los resultados experimentales. Greneche et al. han interpretado cuantitativamente la relación entre la concentración de desorden en sus muestras (1.9, 6.1 y 4.6 %) y el área del *segundo* sexteto (12, 37 y 42 %) teniendo en cuenta que cada defecto modifica el entorno cristalográfico de seis hierros (área = 6 x AS).

Este resultado contrasta con los resultados de la gráfica 6.4, donde también se ha conseguido una interpretación cuantitativa pero asignando directamente el área de una *tercera* componente del espectro (5, 12, y 34 %) con la concentración de desorden de las muestras, 2, 8 y 14 %, respectivamente. De hecho, las áreas de los sextetos I y II en nuestra serie se mantiene en la relación 1:1, aproximadamente, es decir, no hay un cambio relativo del sexteto II con la introducción de desorden.

Ambos comportamientos podrían corresponderse con diferentes etapas de desorden del sistema. Cuando el desorden es bajo, estadísticamente se ven favorecidos dos entornos para el hierro en la relación propuesta por Greneche et al. Pero esta situación se satura rápidamente, y cuando el desorden es de un 10 % más de la mitad de cationes Fe tienen un vecino desordenado. A partir de aquí el desorden favorece otros entornos cristalográficos con una estadística más complicada, haciendo aparecer nuevos sextetos como se ha visto en este apartado. En el límite del desorden total (50 %) el espectro no puede ajustarse con un conjunto discreto de sextetos sino con una distribución continua de campos hiperfinos<sup>[60]</sup>.

En todos los rangos de desorden los nuevos sextetos se corresponden con valencias más próximas a 3+ ( $IS_{III} \simeq 0.58$  mm/s) que los del  $Sr_2FeMoO_6$  ordenado ( $IS_{I,II} \simeq 0.65$  mm/s). Además, la valencia de estos últimos no cambia con la introducción del desorden.

*En resumen, medidas de Mössbauer sobre muestras de  $Sr_2FeMoO_6$  muestran un estado de valencia intermedio entre  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , que no se modifica con la introducción de desorden en el sistema. Además, se observan tres posiciones cristalográficas para el Fe: una de ellas presenta una intensidad que se corresponde con el desorden, y se asocia con los Fe desordenados, mientras que las otras dos tienen una intensidad similar independiente del desorden, correspondiéndose con dos posiciones para el Fe ordenado. El único grupo de espacio compatible con los resultados experimentales analizados en el apartado 4.1.1 es el  $P4/mmm$ . Resultados de otros grupos apuntan a que el segundo sexteto también está causado por el desorden, pero hacen falta experimentos adicionales*

---

para confirmar esta posibilidad.

### 6.2.2. Fotoemisión

En apartados anteriores se ha discutido el efecto del desorden en las propiedades básicas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Simplificando, se ha visto que debilita el ferromagnetismo del sistema, y se ha encontrado una expresión analítica que relaciona la intensidad de las interacciones con la susceptibilidad de los electrones itinerantes (apartado 6.1).

En este apartado se utiliza fotoemisión (no resuelta en espín) para estudiar el efecto del desorden sobre el estado de valencia de los cationes magnéticos y la densidad de electrones en el nivel de Fermi.

Se ha estudiado la serie de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  sintetizada a diferentes temperaturas de síntesis con los procesos de la tabla 3.1 (pág. 53), que produce muestras puras con diferente orden catiónico. Sin embargo, después de los procesos de limpieza de superficie descritos en el capítulo 2.8 no es posible eliminar completamente la contaminación de carbono. Además, esta contaminación crece al disminuir la temperatura de síntesis (ver figura 6.5), lo que sugiere que está situada en los poros que desaparecen con  $T_S$  (figura 3.8, pág. 57).

Se ha sinterizado una segunda serie de muestras añadiendo un paso previo a 1200 °C durante 5 h en aire en cada proceso de síntesis. El resultado es una disminución de la porosidad y la desaparición de la señal de carbono en los espectros de fotoemisión de muestras limadas.

Las muestras son puras y su momento magnético de saturación es 2.8 y 1.1  $\mu_B$ .

Los resultados preliminares, pendientes de análisis, se presentan en el anexo C.

## 6.3. Ferromagnetos de campo aleatorio

En los capítulos anteriores se han utilizado Arrott plots para medir las temperaturas de Curie de muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distintas cantidades de defectos de orden y

---

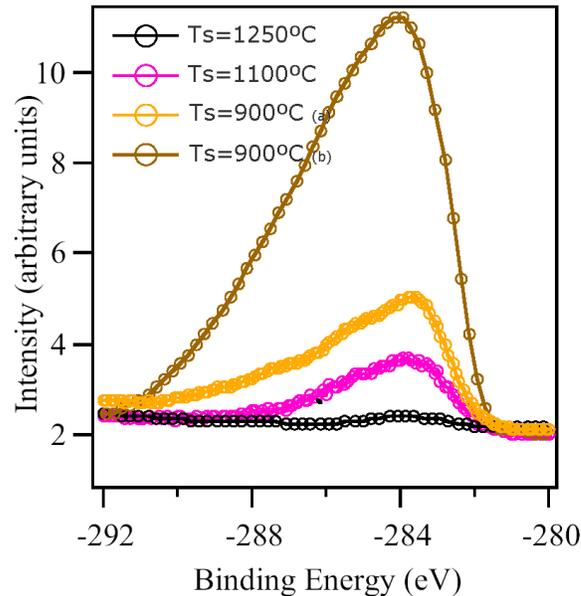


Figura 6.5: Señal del C 1s encontrada en medidas de fotoemisión de muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  sinterizadas a diferentes  $T_S$  después del proceso de lijado

muestras de la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ .

En este apartado se verá que de estos Arrott plots se deduce que cuando aparece desorden en el sistema la susceptibilidad deja de diverger en  $T_C$  cuando el campo tiende a cero.

Simulaciones teóricas publicadas permiten interpretar este hecho experimental como una desviación desde un modelo de campo medio a un modelo de ferromagneto de campo aleatorio (*Random Field Ferromagnet*).

La forma del Arrott plot de la muestra de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con la menor cantidad de defectos es compatible con un modelo de campo medio. En este caso la extrapolación de la isoterma  $T=T_C$  cruza el eje de abscisas por  $H/M=0$  (figura 4.17 (arriba), pág. 92). Esto es equivalente a decir que la susceptibilidad diverge cuando  $H \rightarrow 0$ .

Sin embargo, al introducir desorden en el sistema este punto de corte,  $(H/M)_0$ , se desplaza hacia valores positivos, indicando que la susceptibilidad magnética deja de diverger.

Este fenómeno se aprecia claramente en la muestra más desordenada de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

(figura 4.17 (abajo), pág. 92) y en las muestras dopadas con lantano (figura 7.10, pág. 143). Se han incluido las isothermas de 10 K para asegurar que el sistema no diverge ni siquiera a baja temperatura.

En la figura 6.6 se ha representado el valor de  $(H/M)_0$  en función de la concentración de desorden catiónico para las dos series estudiadas. Puede apreciarse que existe una relación entre el desplazamiento de las curvas y la concentración de defectos de orden del sistema.

Nótese que para un desorden determinado el sistema  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  presenta una desviación mayor que el sistema  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

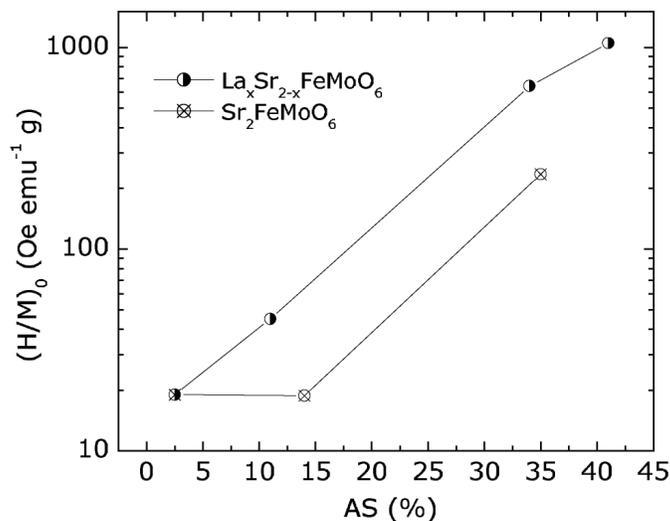


Figura 6.6: Dependencia de  $(H/M)_0$  en función del desorden en las series  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  y  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

Para interpretar estos resultados hacemos referencia al trabajo de A. Aharony et al.<sup>[88]</sup> donde se deduce la forma de los Arrott plots para diversos modelos de sistemas ferromagnéticos.

Concretamente, para el modelo de campo medio simulan el conocido conjunto de isothermas rectas y paralelas, de las cuales la correspondiente a  $T_C$  cruza el origen (figura 6.7 (a)).

Más interesante es la simulación propuesta para los llamados *ferromagnetos de campo aleatorio* (*Random Field Ferromagnets*), para los que se predice un desplazamiento en el eje H/M como el encontrado experimentalmente en nuestras muestras (figura 6.7 (b)).

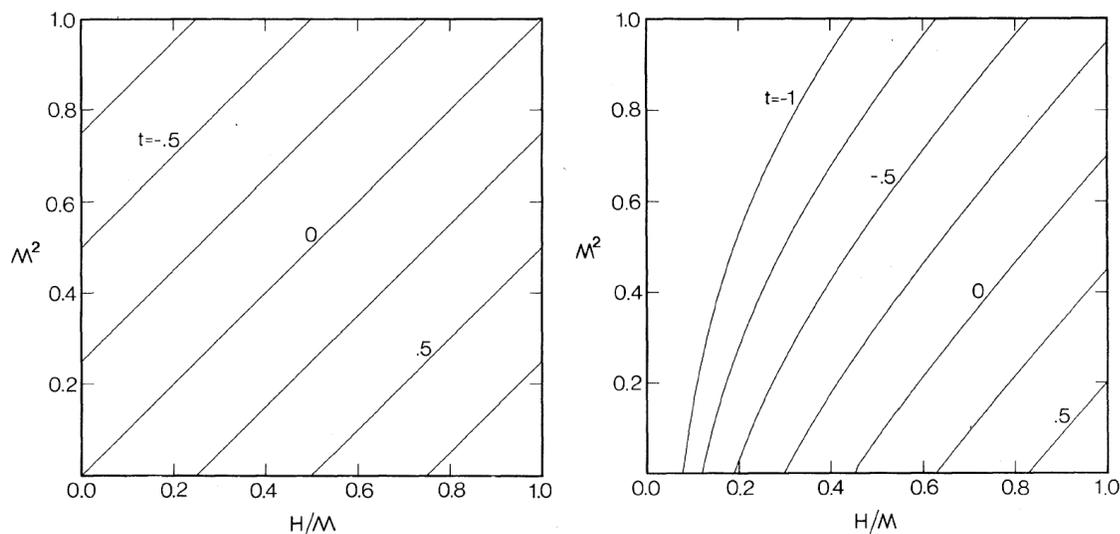


Figura 6.7: Simulaciones de Arrott plots de la referencia [88]. Los números en las isothermas indican la temperatura reducida. (izquierda) modelo de campo medio (derecha) modelo de campo aleatorio

La diferencia entre ambos modelos reside en el campo aplicado a cada elemento magnético, constante en el de campo medio y variable en el de campo aleatorio.

El modelo de campo aleatorio puede aplicarse al caso de dobles perovskitas desordenadas. En efecto, los defectos de orden catiónico desordenan los entornos cristalográficos de los elementos magnéticos, distorsionando el campo magnético local aplicado sobre éstos.

Además, esta propuesta es coherente con el hecho de que la desviación  $(H/M)_0$  sea mayor para la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  que para la serie  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en el mismo rango de desorden. En la primera serie existen más contribuciones que pueden alterar los entornos cristalográficos de los Fe y Mo como el desorden Sr-La y la distorsión cristalográfica.

Merece la pena comentar que en el modelo de campo aleatorio el orden magnético que se establece es de corto alcance. Los resultados presentados en esta sección confirman sugerencias de otros autores<sup>[20]</sup> acerca de la presencia de este tipo de orden en las dobles perovskitas desordenadas.

Para terminar, es importante señalar que los resultados presentados en este apartado

no son originados por presencia de impurezas ferromagnéticas. Para comprobarlo experimentalmente se ha medido una mezcla de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  de la muestra más ordenada con un 5% de polvo de cobalto. El Arrott plot resultante, representado en la figura 6.8, no muestra el desplazamiento de  $(H/M)_0$  que muestran las muestras de SFMO desordenadas, sólo una curvatura de las isothermas.

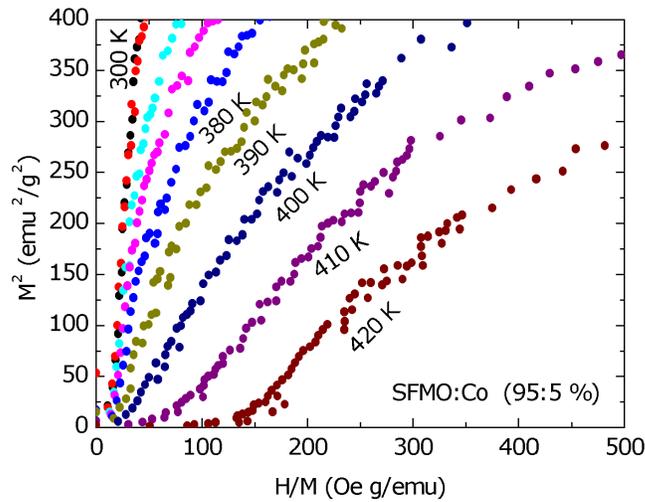


Figura 6.8: Arrott plot de una mezcla de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (95 %) y polvo de cobalto (5 %)

*En resumen, se ha encontrado que las dobles perovskitas desordenadas son compatibles con un modelo de campo aleatorio, en el que el campo magnético local aplicado sobre los elementos magnéticos está distribuido aleatoriamente. Este efecto está producido por la distorsión de los entornos de los cationes B-B', a la que pueden contribuir el desorden catiónico B-B' y La-Sr, y la distorsión cristalográfica.*

## 6.4. Conclusiones

En este capítulo ha propuesto un modelo de Zener-Vonzovsky, o RKKY, para las interacciones magnéticas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Este modelo consiste en la existencia de una interacción intraatómica en los cationes Fe que polariza la banda de electrones itinerantes,

y se ajusta mejor a los resultados experimentales que un modelo de superintercambio o uno de doble intercambio.

Se han desarrollado expresiones analíticas para la evolución de la susceptibilidad con la temperatura, encontrándose una ley de Curie-Weiss modificada que se explica, cuantitativamente, las medidas experimentales. Esta expresión predice que un momento efectivo paramagnético menor al que corresponde a los momentos localizados solos, así como una  $\theta_P$  positiva independientemente del signo de la interacción intraatómica o de la ordenación de los momentos localizados.

También se ha visto cómo los defectos de orden afectan de manera importante a las interacciones magnéticas del sistema. El desorden reduce el alcance del orden magnético e impide que la susceptibilidad diverja en  $T_C$ . Se concluye que el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  desordenado puede describirse con un modelo de campo aleatorio.

El estado de valencia de los Fe y Mo se ha investigado con diferentes técnicas, a saber, Mössbauer y fotoemisión. La espectroscopía Mössbauer atribuye un estado electrónico mixto compatible con los cálculos teóricos de la estructura de bandas.

Además, el desorden catiónico no modifica de manera importante el estado de carga de los cationes ordenados, pero promueven estados de valencia  $\text{Fe}^{3+}$  en los cationes desordenados. Este resultado es compatible con la hipótesis de que en un defecto de orden las interacciones de superintercambio son las dominantes.

---

## Capítulo 7

### Sustituciones catiónicas:



El objetivo de este capítulo y el siguiente es la modificación de las propiedades del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  mediante sustituciones catiónicas. Esta técnica es ampliamente utilizada en el campo de los óxidos, sobre todo en aquellos que se consideran sistemas fuertemente correlacionados como las manganitas o superconductores de alta temperatura crítica. Es típico de estos sistemas que pequeños cambios o dopajes puedan producir grandes cambios apreciables macroscópicamente.

El ejemplo más cercano es el del  $\text{SrMnO}_3$ , que es aislante antiferromagnético; sustituyendo parte de los Sr por La se obtiene la perovskita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , material que conduce y es ferromagnético ( $T_C \approx 360$  K), además de presentar magnetorresistencias colosal. Este cambio es inducido por la inserción de electrones itinerantes y la modificación del ancho de la banda de conducción.

Otro ejemplo son los superconductores de alta temperatura crítica; en el óxido  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  aparece superconductividad al dopar con huecos, como se ha observado en el  $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$ , con  $T_C = 35$  K<sup>[89]</sup>. Una optimización adicional puede conseguirse variando el radioiónico de la posición A, obteniéndose el conocido  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , de  $T_C$  próxima a 95 K.

Como se vio en el capítulo 6, los electrones itinerantes también tienen un papel muy importante en el magnetismo de la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . El objetivo de este capítulo es potenciar las interacciones magnéticas aumentando la densidad de electrones itinerantes. La introducción de electrones se realiza, como en el caso de las manganitas, sustituyendo cationes divalentes ( $\text{Sr}^{2+}$ ) por lantánidos trivalentes ( $\text{La}^{3+}$ ).

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización de varias series de muestras puras de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  ( $x=0,\dots,1$ ). Se verá que, conforme aumenta  $x$ , aparece una distorsión cristalográfica importante, un aumento considerable del desorden catiónico y, más importante aún, un aumento de  $T_C$  de hasta 70 K.

En el último apartado, medidas de fotoemisión confirmarán un aumento de la densidad de electrones en el nivel de Fermi.

Este capítulo se divide en apartados similares a los seguidos en el estudio del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ :

- Síntesis
- Caracterización cristalográfica
- Caracterización magnética
- Propiedades de transporte
- Fotoemisión

## 7.1. Síntesis

El objetivo de este capítulo es obtener un proceso de síntesis que produzca muestras puras de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  en el rango  $x=0,\dots,1$ . Afortunadamente, un proceso por reacción de estado sólido en unas condiciones muy similares al proceso optimizado del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (capítulo 3.6) va a ser el adecuado.

Partiendo de los óxidos precursores, a saber  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  (deshidratado a 1000 °C, 5h), los pasos seguidos son los siguientes:

---

- mezcla de óxidos y carbonatos
- proceso de calcinación 900°C 8h al aire
- molturado del material
- proceso de calcinación 900°C 8h al aire
- molturado del material. Repetir calcinación si en DRX se aprecian impurezas
- prensado de pastillas: 0.5 g 1.5 cm de diámetro, prensadas a 8 T 1 min.
- proceso final en atmósfera reductora:
  - atmósfera: Ar + H<sub>2</sub> (1 %), 20 ml/s
  - rampa a 1200°C a 5°C /min
  - 16h a 1200°C
  - rampa de enfriamiento -1°C /min

Como el proceso es el mismo para todas las composiciones ( $x=0, \dots, 1$ ) se pueden sintetizar todas las muestras juntas, en un solo crisol, ajustando debidamente la atmósfera para compensar el aumento de material. En este caso se ha duplicado el caudal de Ar H<sub>2</sub>, que pasa a ser de 40 ml/s.

En la figura 7.1 se muestran los difractogramas de rayos X de varias muestras de una de las series sintetizadas con este proceso. La estructura es la típica de una doble perovskita (comparar con difractogramas 3.5, pág. 54) aunque se aprecia un decremento de intensidad en el pico de orden conforme aumenta el contenido de lantano. Respecto a la presencia de impurezas, no se observan trazas de SrMoO<sub>4</sub>, Fe metálico o carbonatos.

Lo que sí se observa es un aumento de la dureza de las pastillas. Imágenes SEM (figura 7.2) muestran un cambio de la conectividad y fusión de los granos con la concentración de La. Sorprendentemente este cambio no es monótono ni parece tener una dependencia clara con la incorporación del La. La tendencia general es que los granos funden mejor que en la muestra pura  $x=0$ , aunque, por ejemplo, la muestra  $x=0.2$  es la mejor fundida (extraordinariamente fundida) de toda la serie.

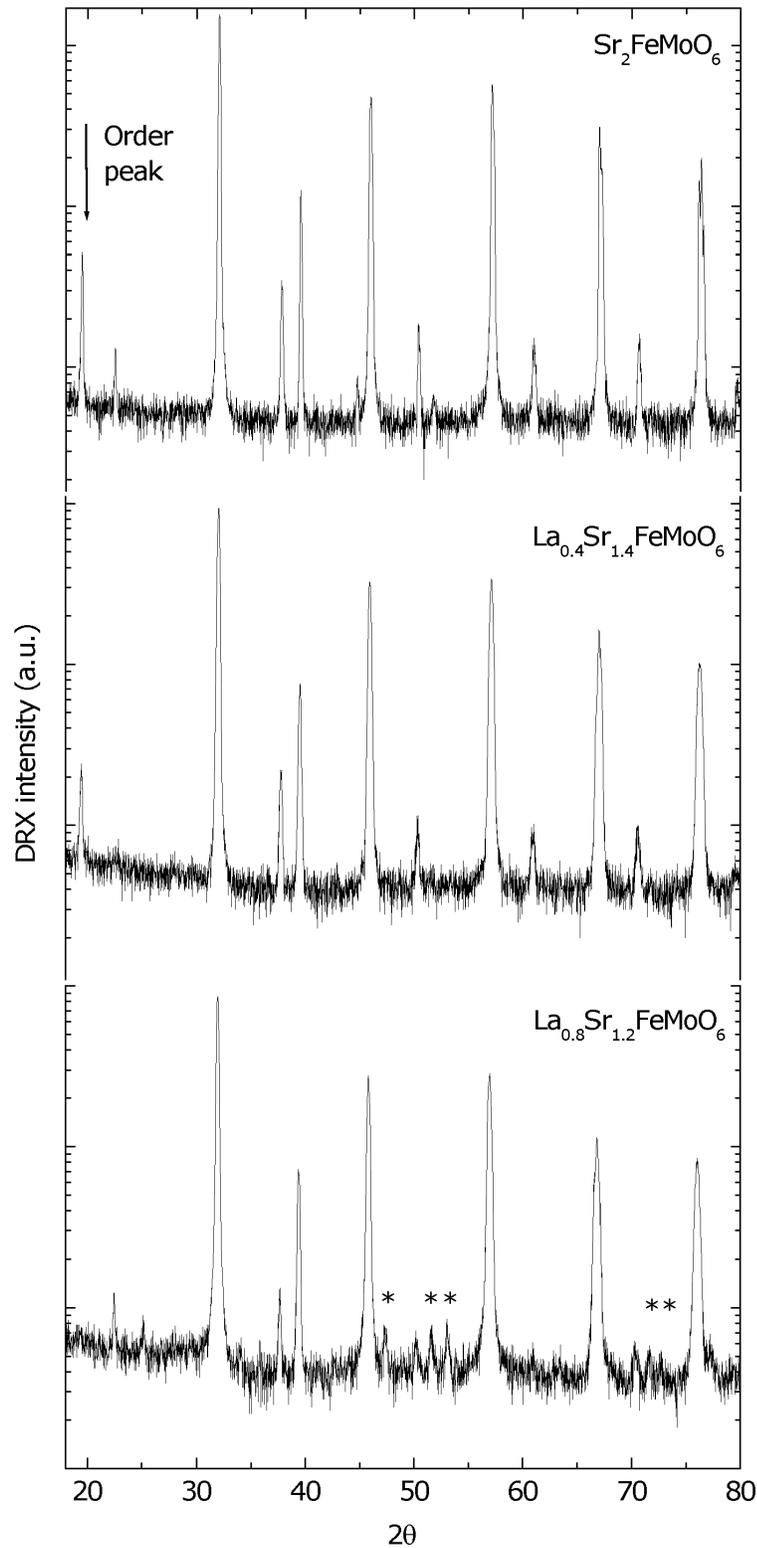


Figura 7.1: Difractogramas de algunas muestras de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  donde se aprecian variaciones en el pico de orden (flecha) y en picos de estructura (\*)

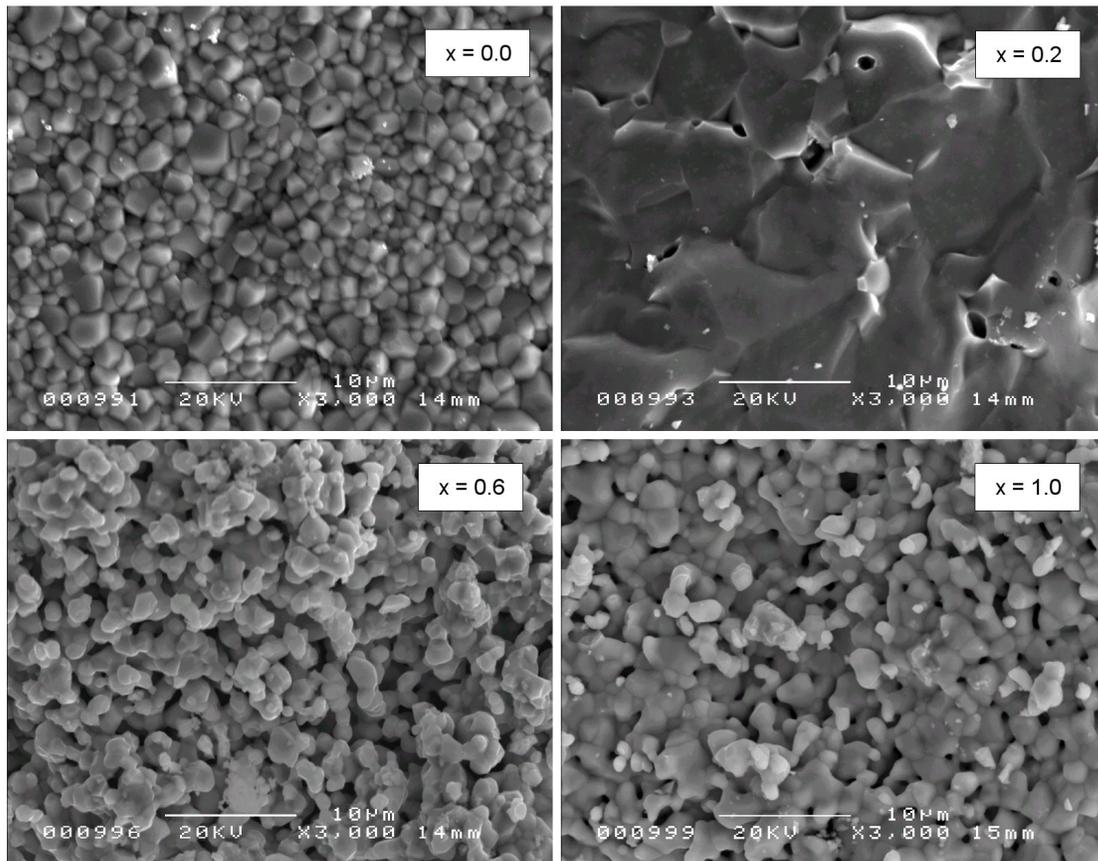


Figura 7.2: Imágenes SEM de pastillas de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

## 7.2. Caracterización cristalográfica

En este apartado se estudian las variaciones en la estructura cristalina del sistema  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  producidas por la sustitución de Sr por La. Es estudio se basará en el ajuste Rietveld de los difractogramas de rayos X de la página 130.

Se observa un crecimiento del volumen de la celda unidad, lo que indica un aumento de la longitud de los enlaces B-O y B'-O y la incorporación de los nuevos electrones a la subred B-B'. También se observa un rápido incremento de los defectos de orden catiónico, y una apreciable distorsión de la red, cuya simetría pasa de tetragonal a ortorómbica.

Una primera inspección de los difractogramas de la figura 7.1 revela dos cambios importantes. El primero es una disminución de la intensidad del pico de orden, que desaparece para  $x \geq 0.8$  (gráfica 7.3). Por tanto, la sustitución Sr-La aumenta críticamente los defectos de orden del sistema. El segundo cambio es el desdoblamiento de algunas reflexiones del difractograma, como se muestra en la gráfica 7.4, lo que implica una reducción de la simetría del sistema con la incorporación del La.

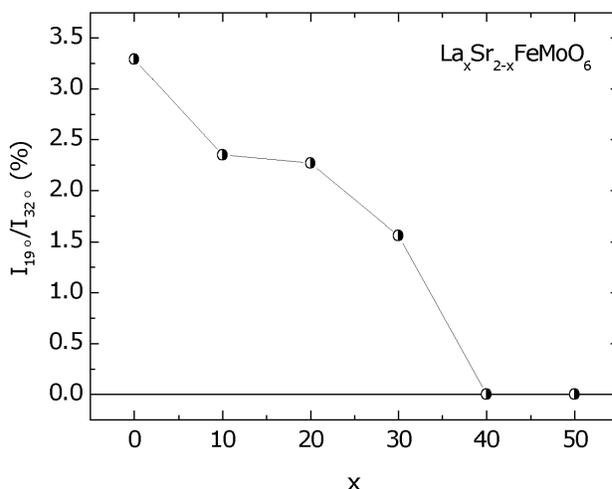


Figura 7.3: Variación de la intensidad del pico de orden en  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

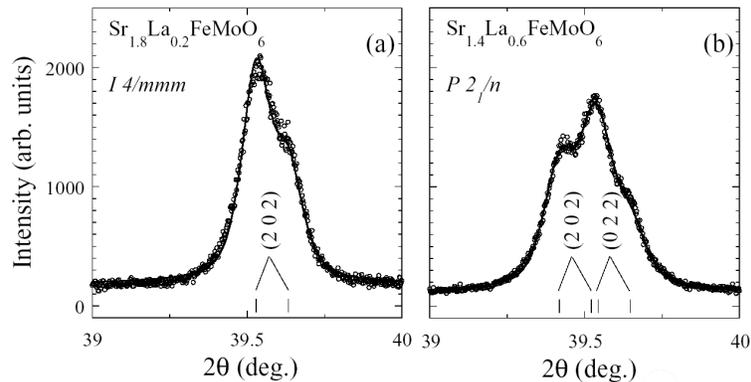


Figura 7.4: Desdoblamiento de algunas reflexiones en los difractogramas de la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

Para obtener más información de la estructura cristalina de la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  se han realizado ajustes de Rietveld a todas las muestras. Debido al cambio de simetría de la red se han tenido que utilizar varios grupos de espacio, comenzando por un  $I4/mmm$  para  $x=0$ , pasando por el monoclinico  $P2_1/n$  y terminando con el ortorómbico  $Pbnm$  para  $x=0.8$ .

En la figura 7.5 (a) se muestra la evolución de los parámetros de red ajustados para toda la serie. Se han incluido los resultados de Y. Moritomo et al.<sup>[19]</sup> (representados con símbolo X,  $0 \leq x \leq 0.3$ ), obtenidos con difracción de rayos X de sincrotrón, para comparar.

De esta figura dos aspectos merecen ser resaltados. El primero es que se aprecia un cambio brusco en los parámetros  $a$  y  $c$  entre  $x=0.3$  y  $x=0.4$ . Este cambio coincide con el desdoblamiento de algunos picos como se mostró en la figura 7.4, y, por tanto, con un cambio brusco de la estructura cristalina.

El otro aspecto a destacar es el aumento de los parámetros de red observado, pese a que la sustitución de Sr por La reduce el radio iónico del catión A (ver apéndice B). Este hecho indica un aumento de la longitud de los enlaces Fe-O y Mo-O debido a la incorporación de electrones a los cationes magnéticos, dominando a los efectos estéricos.

Nótese que todos los efectos producidos por la sustitución catiónica tienden a reducir el factor de tolerancia de Goldschmidt, es decir, a distorsionar la red y el ángulo de los enlaces Fe-O-Mo.

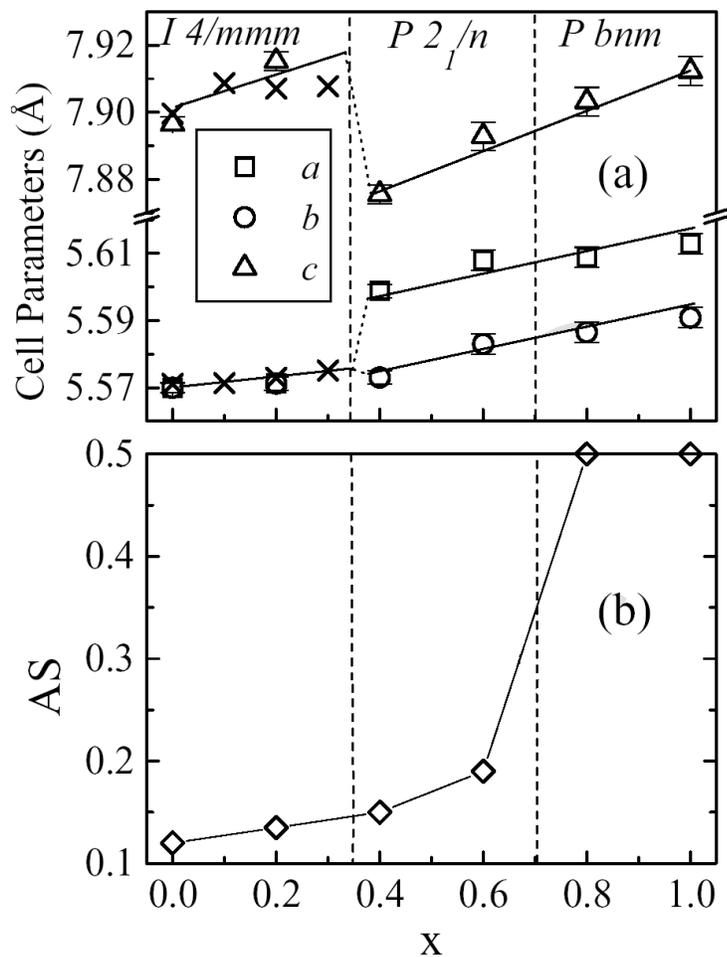


Figura 7.5: Ajuste de Rietveld sobre la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ : (a) parámetros de celda y grupos de espacio. Se han incluido puntos (X) del trabajo de Y. Moritomo<sup>[19]</sup> (b) defectos de orden (en tanto por uno)

El ajuste de Rietveld también permite medir la cantidad de desorden en la muestra. En la figura 7.5 (b) se representa la cantidad de defectos de orden ajustados en función de  $x$ , el contenido de La. La evolución es la misma que la obtenida en la gráfica 7.3 de la intensidad del pico de orden, y muestra un incremento muy importante hasta llegar al 50 % (desorden completo) para  $x=0.8$ .

La indistinguibilidad de las posiciones cristalográficas B y B' permite utilizar un grupo de espacio de mayor simetría, con una sólo posición de Wyckoff para las posiciones B y B', para las muestras  $x=0.8$  y  $x=1$ . Entonces, la utilización del grupo Pbnm para  $x \geq 0.8$  no significa que haya una transición real como en el caso de  $x \geq 0.4$ . De hecho, el ajuste de las muestras  $x \geq 0.8$  con el grupo monoclinico  $P2_1/n$  da también resultados aceptables.

La reducción del orden catiónico en la posición B parece indicar que los electrones extra que provienen del lantano son captados por el molibdeno. Efectivamente, la disminución de la diferencia de carga eléctrica entre los cationes B-B' está directamente relacionada con la aparición de desorden catiónico<sup>[29]</sup>.

Además, existen estudios de compuestos similares, a saber,  $\text{LaSrFeMoO}_6$  y  $\text{LaBaFeMoO}_6$ , donde se estima que el estado de carga de los cationes B está mucho más cerca del estado  $\text{Fe}^{3+}:\text{Mo}^{4+}$  que del estado  $\text{Fe}^{2+}:\text{Mo}^{5+}$ , mostrando la tendencia del Mo a captar electrones<sup>[90]</sup>.

Los resultados experimentales mostrados son compatibles con los resultados publicados en la bibliografía.

Existen varios trabajos<sup>[38, 37, 62]</sup> en los que se explora la sustitución isovalente de la posición A, en particular los sistemas  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , con el propósito de cambiar su radio iónico y el factor de tolerancia de Goldschmidt de la perovskita.

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\frac{(1-x)r_A + (x)r_{A'}}{2} + r_O}{\frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_O} \quad \text{donde } r_i \text{ es el radio iónico del catión } i \quad (7.1)$$

Ajustes de Rietveld muestran una disminución de la simetría de la estructura conforme disminuye  $\langle r_A \rangle$  y, por tanto, la tolerancia, siendo el  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$  cúbico, tetragonal

el  $Sr_2FeMoO_6$  y monoclinico el  $Ca_2FeMoO_6$ <sup>[38, 37, 62]</sup>.

El  $La^{3+}$  y el  $Ca^{2+}$  tienen un radio iónico muy parecido, y ambos distorsionan la red hasta un grupo monoclinico.

Sin embargo, con el La el tamaño de la celda aumenta, mientras con el Ca disminuye, poniendo en evidencia la incorporación del electrón extra en los enlaces B-O y B'-O. Este efecto contribuye a disminuir aún más el factor de tolerancia y a aumentar la distorsión cristalográfica.

Los trabajos sobre  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$  publicados hasta la fecha de entrega de esta tesis<sup>[91, 19]</sup> exploran rangos reducidos de x, hasta  $x=0.4$ , justo antes de la transición cristalográfica entre la simetría tetragonal y la monoclinica, por lo que no reportan cambios importantes en la estructura cristalina salvo un leve aumento de los parámetros de red.

*En resumen, los ajustes de Rietveld de la serie  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$  muestran un aumento del tamaño de celda, un aumento de la distorsión de la red y una disminución crítica del orden catiónico, llegando a un completo desorden en  $x=0.8$ . Estas observaciones son compatibles con la incorporación de los electrones del La a la subred B-B', concretamente al Mo, aumentando la longitud de los enlaces B-O y B'-O, reduciendo el factor de tolerancia y disminuyendo la diferencia de carga entre el Fe y el Mo.*

### 7.3. Caracterización magnética

Siguiendo el esquema del capítulo 4.2, en este apartado se estudiarán las variaciones y efectos que la sustitución Sr-La produce en las propiedades magnéticas. Las magnitudes de interés serán la magnetización de saturación, el momento magnético efectivo en la fase paramagnética y la temperatura de Curie.

---

### 7.3.1. Magnetización

La magnetización de saturación,  $M_S$ , está directamente relacionado con el orden catiónico de las subredes B-B'. En la figura 7.6 se representa  $M_S$  (cuadrados) en función del contenido de lantano y se observa que evoluciona de manera coherente con el desorden catiónico del apartado anterior (gráfica 7.5).

Sin embargo, los resultados cuantitativos aplicando la ecuación (4.7) (pág. 85) ya no cuadran tan bien como en el caso del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . En la figura 7.6 están representados con círculos huecos, y puede apreciarse cómo la ecuación (4.7) sobreestima  $M_S$ .

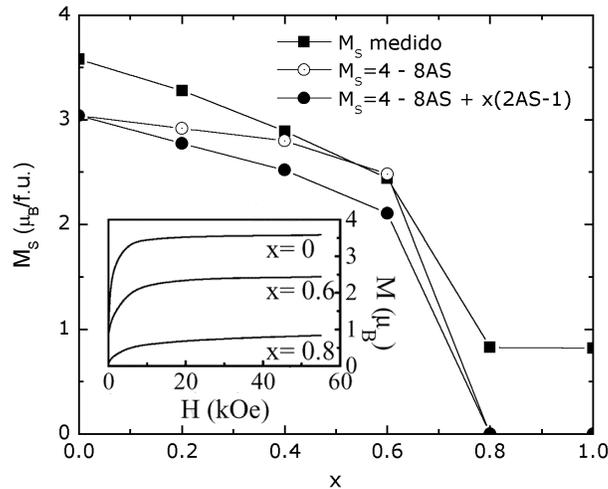


Figura 7.6:  $M_S$  de la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ : (cuadrado)  $M_S$  medido experimentalmente, (círculo hueco) calculado sin tener en cuenta el dopaje electrónico, (círculo relleno) calculado con dopaje electrónico. Inset: magnetización en función del campo

Esto es debido a que los electrones que aporta el La, y que se incorporan en las subredes B-B', cambian la valencia de los cationes que los captan, en este caso el Fe y/o el Mo. Para obtener una expresión analítica que incluya este efecto hay que añadir un término a las ecuaciones (4.6) (pág. 85):

$$\begin{aligned}\mu_B &= (1 - AS)(\mu_{\text{Fe}} + \Delta\mu_{\text{Fe}}) + AS(\mu_{\text{Mo}} + \Delta\mu_{\text{Mo}}) \\ \mu_{B'} &= (1 - AS)(\mu_{\text{Mo}} + \Delta\mu_{\text{Mo}}) + AS(\mu_{\text{Fe}} + \Delta\mu_{\text{Fe}})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 M_S &= \mu_B - \mu_{B'} \\
 &= (1 - 2AS) (\mu_{Fe} - \mu_{Mo}) + (1 - 2AS) (\Delta\mu_{Fe} - \Delta\mu_{Mo}) \quad (7.2)
 \end{aligned}$$

Entonces, independientemente de si los electrones extra se localizan en el hierro o en el molibdeno, la ecuación (7.2) queda:

$$M_S = 4 - 8 AS + x(2AS - 1) \quad (7.3)$$

Para probar esta expresión se han sustituido los valores de AS obtenidos por ajuste de Rietveld en (7.3), y los valores de  $M_S$  se han representado en la figura 7.6 con círculos rellenos.

Con la inclusión del efecto del lantano la evolución de los valores teóricos de  $M_S$  se ajustan mejor a los experimentales. Solamente en la región de máximo desorden, donde el momento debería ser cero, existe un error considerable. Esto puede ser debido a que ese modelo es demasiado sencillo para describir un SFMO desordenado, en el que debe haber una probabilidad estadística importante de encontrar momentos magnéticos alineados con el campo externo.

La disminución de la magnetización de saturación con la introducción de lantano en el rango  $x=0 \dots 0.4$  es un efecto que también ha sido reportado por otros autores<sup>[91, 19, 92]</sup>, y también el aumento de los defectos de orden<sup>[19]</sup>.

Esta tendencia al desorden catiónico podría ser debida por una disminución en la diferencia de carga entre los cationes Fe y Mo, es decir, si los electrones extra tuvieran tendencia a ser captados por el molibdeno. Esta tendencia ha sido observada experimentalmente con difracción de neutrones<sup>[19]</sup> a partir del refinamiento de la estructura magnética.

*En resumen, se ha mostrado que la incorporación de La en el sistema produce una rápida disminución de la magnetización de saturación, compatible con el aumento de desorden observado en la sección anterior. Además, se puede estimar cuantitativamente*

$M_S$  en función del desorden si se añade un término a la expresión (4.7) que tiene en cuenta los electrones introducidos por el La. Por tanto, los resultados experimentales son compatibles con la incorporación de los electrones extra a la subred B-B'. El aumento del desorden sugiere que los electrones extra tienen tendencia a ser captados por el molibdeno.

### 7.3.2. Zona paramagnética

También se ha medido el comportamiento de la susceptibilidad por encima de la temperatura de Curie. Se han representado las curvas  $\chi^{-1}(T)$  en la gráfica 7.7. Los parámetros  $\mu_{eff}$  y  $\theta_P$ , ajustados de la parte recta a alta temperatura, se representan en la figura 7.8.

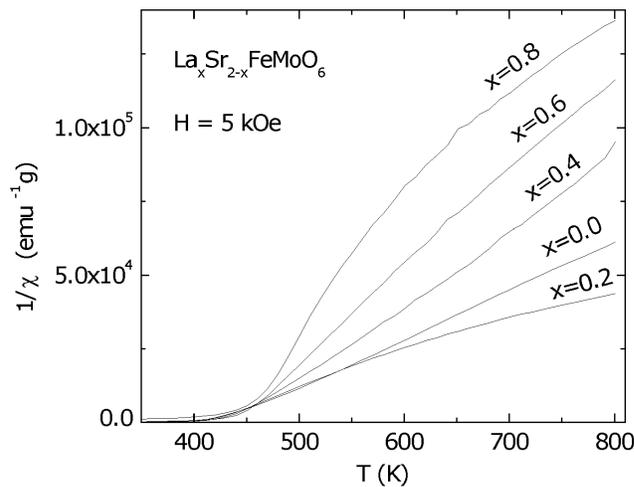


Figura 7.7:  $\chi^{-1}(T)$  para varias muestras de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

En estas gráficas se observa que la curva conserva una forma de ley de Curie-Weiss, aunque la parte recta de alta temperatura se reduce al aumentar  $x$  y medidas a más alta temperatura habrían sido necesarias para mejorar la calidad del ajuste.

Se aprecia un cambio progresivo de la forma de la curva con la concentración de lantano: cualitativamente se observa como  $\theta_P$ , muy cercana a  $T_C$  para  $x=0$ , se desplaza hacia temperaturas inferiores, mientras que  $T_C$  aumenta. Este comportamiento es carac-

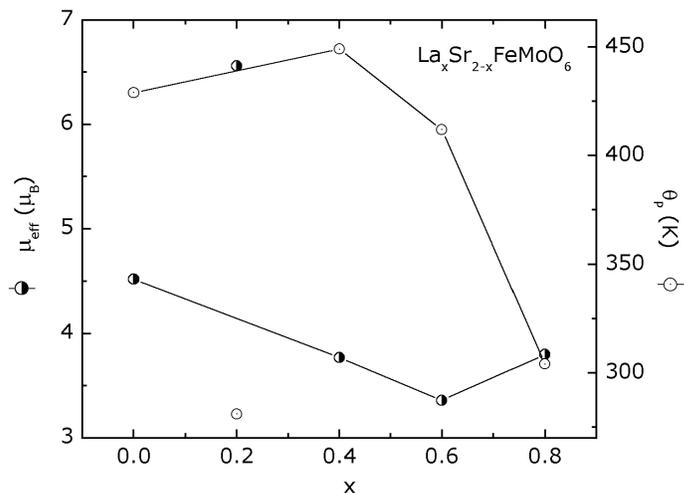


Figura 7.8:  $\theta_P$  y  $\mu_{eff}$  ajustados para algunas muestras de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

terístico de un material ferrimagnético<sup>[93]</sup>, y en esta serie se acentúa con el contenido de La. Se interpreta como una indicación del aumento de la contribución de las interacciones antiferromagnéticas Fe-O-Fe en los defectos de orden.

En cuanto a  $\mu_{eff}$ , el cambio no es monótono, y permanece en el rango entre 3.5 y 4.5  $\mu_B$  \*. Sin embargo, se esperaba una evolución creciente si los electrones introducidos por el La son captados mayoritariamente por el Mo. En efecto, según la ecuación (4.5), para  $x=0$  y una configuración  $\text{Fe}^{2+}:\text{Mo}^{6+}$  se espera  $\mu_{eff} \simeq 4.9 \mu_B$ ; para  $x=1$ , en el caso extremo de que todo el electrón extra fuera captado por el Mo ( $\text{Fe}^{2+}:\text{Mo}^{5+}$ ), la ecuación (4.5) predice  $\mu_{eff} \simeq 5.7 \mu_B$ .

El comportamiento no monótono de la figura 7.8 puede deberse a una competición de efectos. Por ejemplo, en el capítulo 4.2 se vio que el desorden catiónico tendía a reducir  $\mu_{eff}$ , concretamente un 3% para un 3% de desorden.

*En resumen, la susceptibilidad magnética puede ajustarse con una ley de Curie-Weiss en el rango  $T > T_C$  en todas las muestras medidas. Sin embargo, la reducción de  $\theta_P$  con el*

\*Debido a la alto desorden de la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  no es posible corregir su efecto en la determinación de  $\mu_{eff}$ , por lo que se ha trabajado con los valores directamente obtenidos de la extrapolación de las rectas de la figura 7.7

contenido de La indica la aparición de interacciones antiferromagnéticas, que se atribuye a las interacciones Fe-O-Fe asociadas con el creciente desorden del sistema. El momento efectivo presenta un comportamiento no monótono, permaneciendo siempre en valores menores de los esperados, hecho que se interpreta como resultado de la competición entre la incorporación de electrones al Mo, que debería aumentar  $\mu_{eff}$ , con el incremento de defectos de orden, que lo reduce.

### 7.3.3. Temperatura de Curie

El objetivo de sustituir estroncios divalentes por iones lantano trivalentes era intentar dopar con electrones la banda de conducción. Se espera que, como en el caso de materiales similares, las interacciones magnéticas se refuercen y aumente la  $T_C$ .

En este capítulo se muestran medidas experimentales que indican que la  $T_C$  aumenta con x en el sistema  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Para asegurar que este aumento no es debido a la aparición de desorden catiónico se han realizado Arrott plots de algunas muestras.

Estos resultados experimentales contrastan con simulaciones teóricas de trabajos que estudian la influencia del dopaje electrónico sobre  $T_C$ , prediciendo un debilitamiento de las interacciones.

Se han realizado medidas de magnetización en función de la temperatura para todas las muestras de una serie de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  con  $x=0, 0.2, \dots, 1$ . Los resultados, normalizados al valor de 350 K, se representan en la figura 7.9 (a), y muestran un claro aumento de la temperatura de Curie de hasta 70 K (figura 7.9 (b)).

Otra característica importante de la figura 7.9 es el evidente ensanchamiento de las curvas de transición conforme aumenta la sustitución de lantano. Según lo discutido con la serie de muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distintas cantidades de desorden (capítulo 4.2), esta deformación es compatible con el aumento del desorden producido por la introducción de lantano.

Ahora es lógico plantearse la duda de si el aumento de  $T_C$  observado en 7.9 es debido al desorden, como en el caso del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , o debido a la introducción del La. Nótese que la primera posibilidad parece difícil debido a que el incremento de  $T_C$  observado en

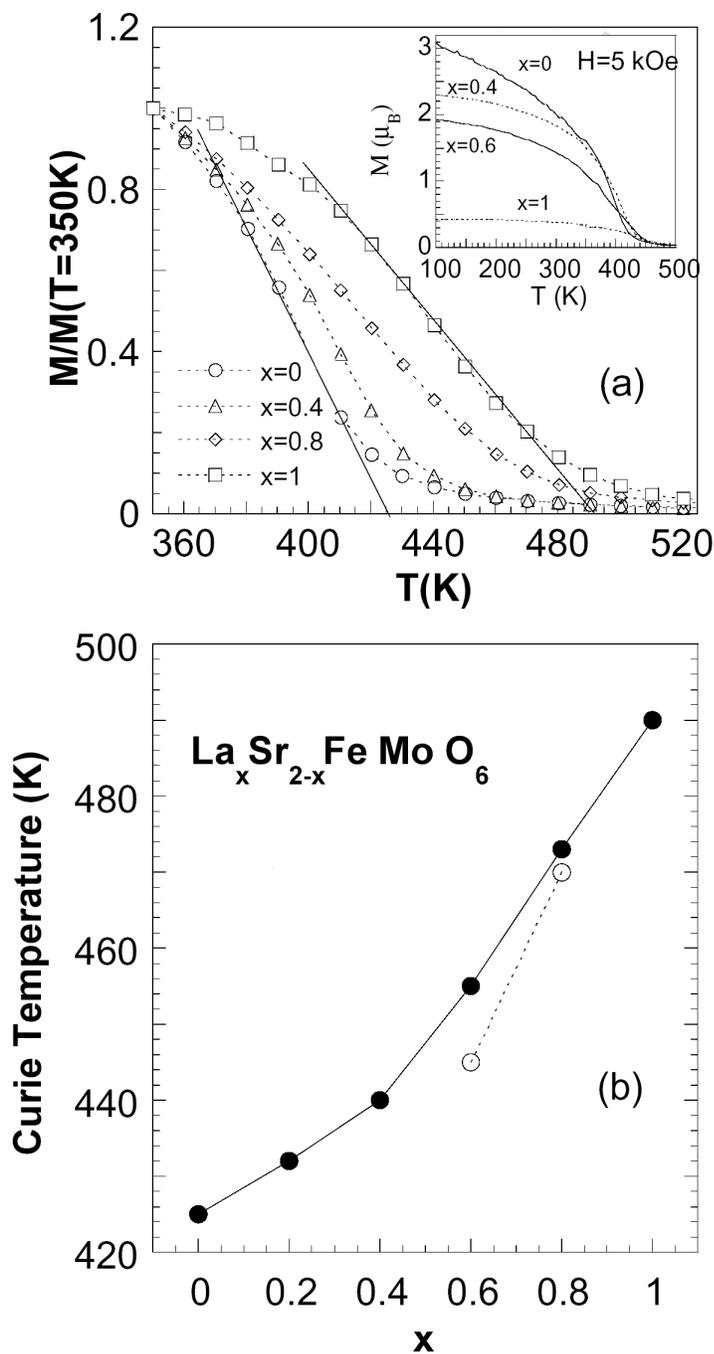


Figura 7.9: (a) Magnetización reducida a 350 K frente a la temperatura en  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Inset: magnetización sin normalizar (b) Evolución de  $T_C$  con  $x$ ; diferentes símbolos indican diferentes batches

el  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  es mucho mayor que el del SFMO desordenado (comparar figura 4.16 con figura 7.9).

De todas formas, para aportar más información sobre esta cuestión se ha medido el valor numérico de  $T_C$  mediante diferentes métodos experimentales, a saber, determinación del punto de inflexión de la transición mediante su derivada, y Arrott plots.

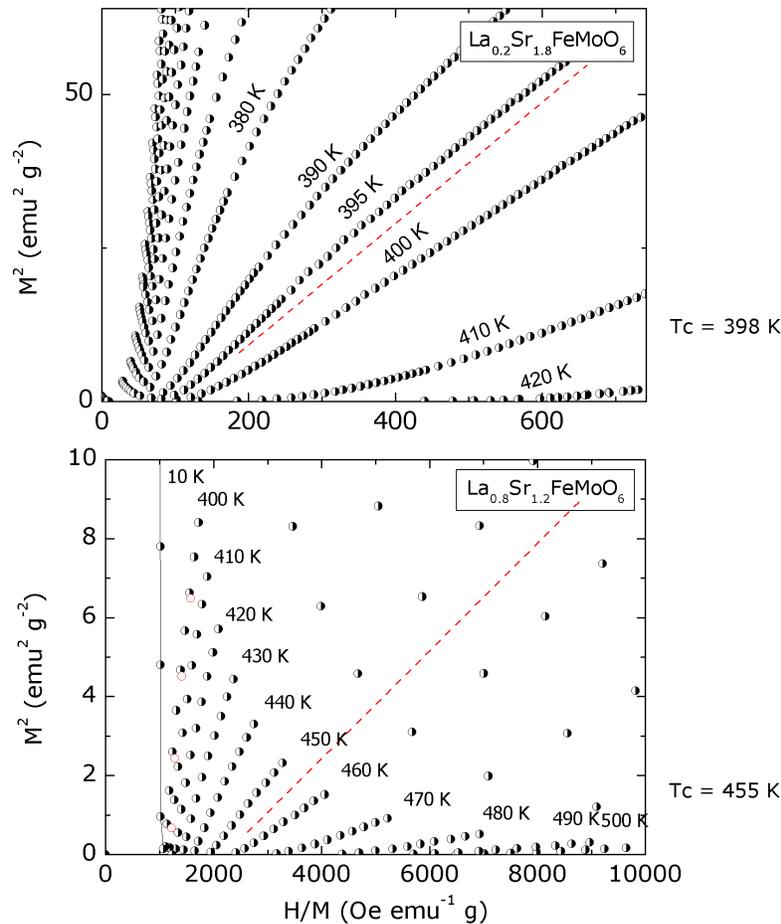


Figura 7.10: Arrott plots de muestras de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  para  $x=0.2$  y  $x=0.4$

En la figura 7.10 se muestran los Arrott plots de dos muestras de la serie, muy parecidas a los de las muestras de SFMO puras<sup>\*\*</sup>. La determinación de  $T_C$  se hace mediante la isoterma en la que existe una relación lineal entre  $M^2$  y  $H/M$ , claramente

<sup>\*\*</sup> Hay que resaltar una característica de estos Arrotts que no aparece de manera evidente en los del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (pág. 92). A diferencia de aquéllos, en los de la figura 7.10 ninguna isoterma llega al eje  $M^2$ , es decir, la susceptibilidad magnética  $\chi=M/H$  nunca diverge. Esta característica se trató en el capítulo 6

distinguibles en este caso.

En la figura 7.11 se han representado los valores numéricos de  $T_C$  obtenidos por los tres métodos anteriormente comentados. A diferencia del caso del SFMO con desorden, en el  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$   $T_C$  aumenta de manera importante *independientemente* del método utilizado. Por tanto, se puede concluir que es la sustitución La-Sr, y no el desorden catiónico, el responsable del aumento de  $T_C$  en este sistema.

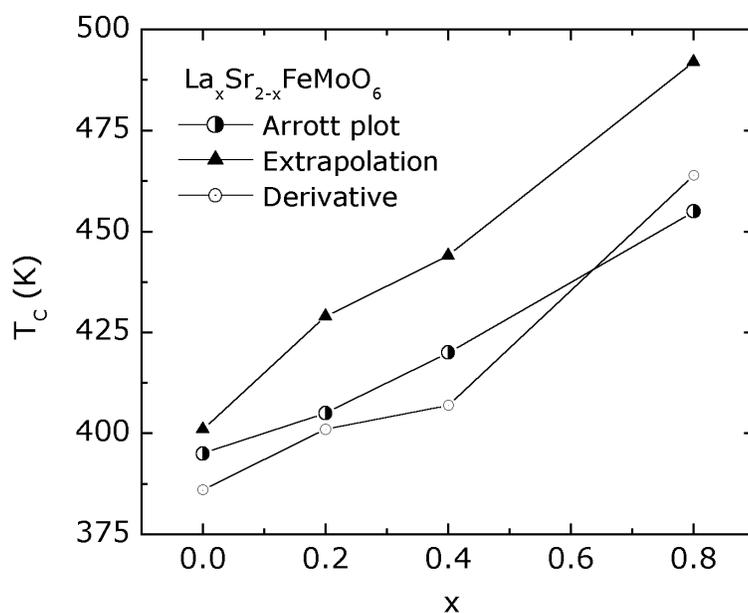


Figura 7.11: Valores de  $T_C$  en función del contenido de La obtenidos mediante varios métodos experimentales

Otros efectos introducidos por la sustitución La-Sr que pueden afectar al magnetismo son básicamente dos, el dopaje electrónico y la distorsión de la estructura cristalina. Sin embargo, nuestros datos experimentales no permiten distinguir cuál domina en la evolución de  $T_C$ .

Serrate et al.<sup>[92]</sup> han estudiado el sistema  $(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ , obteniendo un aumento de la temperatura de Curie de 345 K ( $x=0$ ) a 405 K ( $x=0.4$ ). La particularidad de este sistema es que ha podido ser sinterizada con ausencia de defectos de orden en todo el rango estudiado y una mínima distorsión cristalográfica, siendo el sistema siempre

cúbico. Este resultado parece indicar que es el dopaje electrónico la causa del aumento de  $T_C$  en estas dobles perovskitas.

Por tanto, los resultados presentados hasta ahora permiten concluir que la sustitución de La por Sr en el sistema  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  produce un aumento considerable de la temperatura de Curie, originado por la inclusión de electrones extra en las subredes B-B'. El que este resultado sea independiente del método utilizado significa que se intensifican todas las interacciones.

En este punto es interesante contrastar los resultados experimentales con trabajos teóricos publicados recientemente en los que se exploran diversos modelos para predecir la evolución de  $T_C$  con el dopaje electrónico<sup>[68, 94]</sup>. Estos trabajos tienen en común que predicen una reducción de  $T_C$  con el dopaje, contrariamente a lo observado en esta sección.

Esta discrepancia también existe en el estudio del *spin stiffness* del sistema  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Moritomo et al.<sup>[19]</sup> han medido esta magnitud ajustando el *spin stiffness* del coeficiente  $T^{3/2}$  del calor específico. El *spin stiffness* es proporcional a la intensidad de la interacción  $J$ , y aumenta con la sustitución de La, coincidiendo con nuestros resultados experimentales.

Sin embargo, simulaciones teóricas predicen lo contrario<sup>[95]</sup>.

El origen de estas discrepancias podría residir en la no inclusión en las simulaciones elementos importantes como la distorsión cristalográfica o la correlación electrónica de las bandas de conducción de los cationes molibdeno.

Aunque se ha visto que la distorsión cristalográfica no juega un papel crítico, la estructura de las bandas externas del Mo puede ser clave. De hecho, durante este trabajo de tesis se han visto resultados experimentales que sugieren que los electrones extra introducidos por sustituciones catiónicas tienen tendencia a ser captadas por el molibdeno. Pese a que este catión no suele ser magnético, varios cálculos de bandas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  muestran su nivel más externo polarizado<sup>[33, 11, 31, 96]</sup>. Se ha discutido incluso que este comportamiento pueda ser inducido por los electrones itinerantes polarizados<sup>[32, 33]</sup>.

Por tanto, si tanto el hierro como el molibdeno tienen sus bandas externas polarizadas cualquier electrón extra seguirá polarizado. El aumento de electrones itin-

erantes polarizados potenciará las interacciones magnéticas y contribuirá a aumentar  $T_C$ .

*En resumen, se ha estudiado la transición magnética del  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  encontrando un importante aumento de  $T_C$  de 70 K entre  $x=0$  y  $x=1$ . Para confirmar que este aumento no es debido al aumento de defectos de orden se ha medido  $T_C$  mediante la derivada de la transición y con Arrott plots. Se ha encontrado que  $T_C$  aumenta independientemente del método experimental utilizado en su determinación, a diferencia de lo observado en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con diferentes cantidades de desorden.*

## 7.4. Propiedades de transporte

El importante aumento de la temperatura de Curie conseguido mediante sustituciones catiónicas en el  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (hasta  $\simeq 490$  K) puede constituir una propiedad muy interesante en aplicaciones tecnológicas.

El objetivo de este apartado es medir las propiedades de transporte, especialmente la magnetorresistencia, a altas temperaturas. Se encuentra que, pese al aumento de  $T_C$ , la señal se debilita de manera importante debido a la pérdida de orden catiónico y, como consecuencia, de magnetización.

Las primeras medidas de la resistencia de una serie de muestras donde  $x=0, \dots, 1$  muestran una evolución no monótona con el contenido de lantano. En la figura 7.12 puede verse que aunque la resistencia tiende a crecer existen variaciones importantes de muestra a muestra.

Estas variaciones reflejan la falta de una evolución monótona en la conectividad de los granos, que, como se vio en la gráfica 7.2, se ve fuertemente afectada por el contenido de lantano.

Más importante resulta el hecho de que la resistencia tienda a subir, cuando en los últimos apartados se ha estado enfatizando el hecho de que el objetivo de la sustitución es precisamente aumentar los electrones de la banda de conducción. De hecho, el comportamiento de las  $R(T)$  se vuelve marcadamente semiconductor con la introducción de La (figura 7.13).

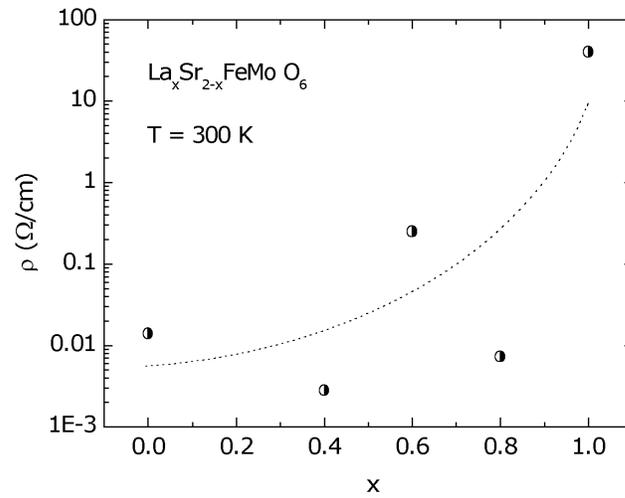


Figura 7.12: Resistividad a temperatura ambiente de muestras en pastilla de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

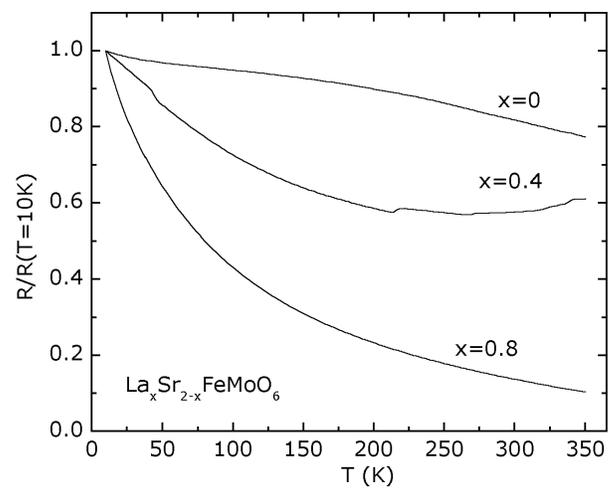


Figura 7.13: Resistividad normalizada en función de la temperatura para la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

En este momento es importante recordar que la resistencia del  $Sr_2FeMoO_6$  (y, por tanto, del  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ ) policristalino está dominada por el comportamiento eléctrico en las fronteras de los granos, por lo que efectos intrínsecos del material, como puede ser una perturbación de la banda de conducción, quedarán enmascarados.

Sin embargo, las imágenes de SEM de la página 131 indican que aumenta la conectividad de los granos, por lo que la resistencia debería disminuir.

Con los resultados experimentales disponibles no es posible encontrar una explicación concluyente al aumento de la resistividad con la incorporación del La.

La evolución de la magnetorresistencia sí es monótona con el contenido de lantano. En la figura 7.14 (b) se muestran las medidas de magnetorresistencia en función del campo para varias muestras de la serie en donde se aprecia un importante descenso de esta magnitud, tanto a 10 K como a temperatura ambiente.

Esta evolución era esperable debido a la gran cantidad de defectos de orden que contienen estas muestras y que reducen críticamente el momento magnético del material.

Entonces, aunque las interacciones magnéticas resultan reforzadas, la magnetorresistencia se debilita con la introducción del lantano en el sistema. En la figura 7.14 (a) se ilustra esta convivencia de efectos con la representación de la magnetorresistencia en función de la temperatura para varias muestras: aunque las de  $x$  mayor dan señal a más alta temperatura, esta señal es mucho más débil a temperatura ambiente que para la muestra  $x=0$ .

El origen de la pérdida de magnetorresistencia es, probablemente, el crítico aumento del desorden catiónico que se produce con la introducción de lantano.

En el sistema  $(Ba_{0,8}Sr_{0,2})_{2-x}La_xFeMoO_6$ , mucho menos desordenado, Serrate et al.<sup>[92]</sup> también encuentran una importante disminución de la magnetorresistencia a baja temperatura. Medidas de  $MR(T)$  para  $x=0.4$  muestran curvas convexas como las reportadas para el  $CrO_2$  o las de las manganitas, en contraste con las cóncavas de  $x=0$  y el  $Sr_2FeMoO_6$ <sup>[11]</sup>, por lo que se proponen efectos en las fronteras de grano como los responsables de la pérdida de magnetorresistencia.

---

*En resumen, se ha mostrado cómo la resistencia del sistema  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$  au-*

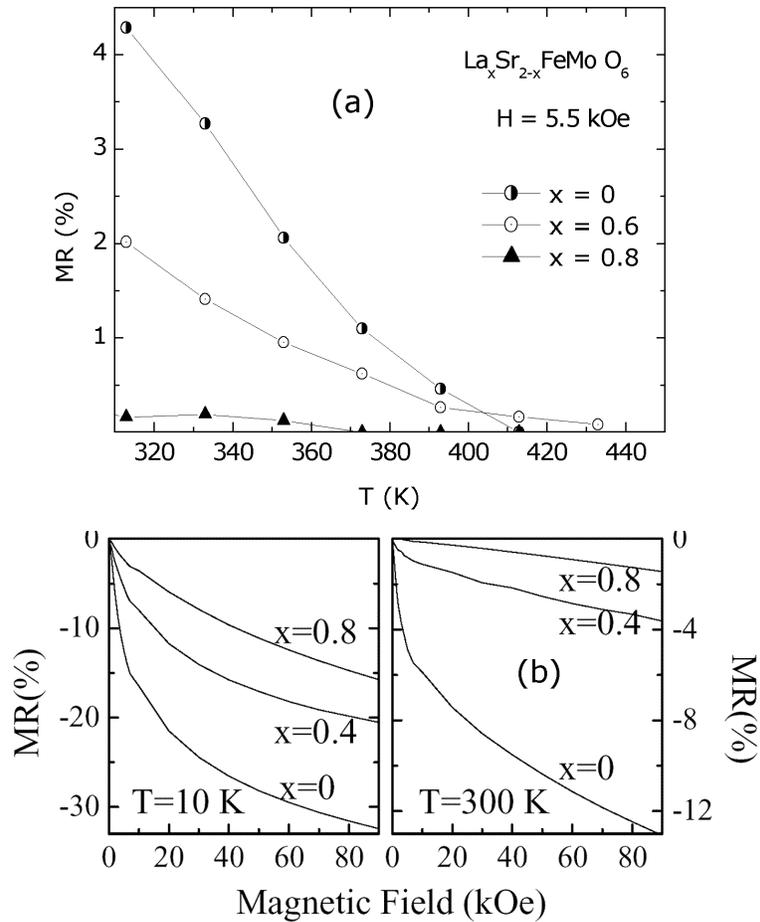


Figura 7.14: (a) Evolución de la magnetorresistencia con la temperatura para dos muestras de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ,  $x=0$  y  $0.6$  (b) Magnetorresistencia en función del campo para las muestras  $x=0$ ,  $0.4$  y  $0.8$ , a  $T=10\text{K}$  (izquierda) y  $300\text{K}$  (derecha)

menta con  $x$  aunque la conectividad de los granos es mayor y pese a que, probablemente, se esté aumentando la densidad de electrones itinerantes. Además, se produce una importante pérdida de señal magnetorresistiva, tanto a baja temperatura como a temperatura ambiente. Ambos efectos podrían estar relacionados con el aumento del desorden catiónico en este sistema.

## 7.5. Fotoemisión

En este capítulo se ha mostrado cómo la sustitución de  $\text{Sr}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$  en el sistema  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  resulta en un importante aumento de la temperatura de Curie. La motivación inicial era incrementar la densidad de electrones itinerantes para potenciar las interacciones magnéticas del sistema.

En los apartados anteriores se han expuesto los motivos por los que se cree que parte de estos electrones extra se incorporan en el Mo. Sin embargo, no se sabe cuántos se localizan y cuántos pasan a formar parte de la banda de conducción.

En este apartado se realizan medidas de fotoemisión sobre la serie de muestras de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  para obtener información directa de la densidad de electrones en el nivel de Fermi, magnitud que en el capítulo 6 se relaciona directamente con la temperatura de Curie. Se ha encontrado una relación lineal y creciente entre ambas magnitudes.

Además, estas medidas también muestran un aumento de la densidad de electrones en las capas más externas del molibdeno, confirmando que este catión es el destino de los electrones introducidos por el lantano.

Se han realizado medidas de fotoemisión sobre una serie de muestras de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$   $x=0,\dots,0.6$  en la línea SU8 del LURE, siguiendo el proceso de limpieza y experimental detallado en la sección 2.8. El objetivo es estudiar la estructura de bandas externas y medir la evolución de la densidad de electrones en el nivel de Fermi.

En la figura 7.15 se ha representado la banda más externa del sistema, medida en el rango de 0 a 12 eV, para las muestras estudiadas. Para la obtención de este espectro

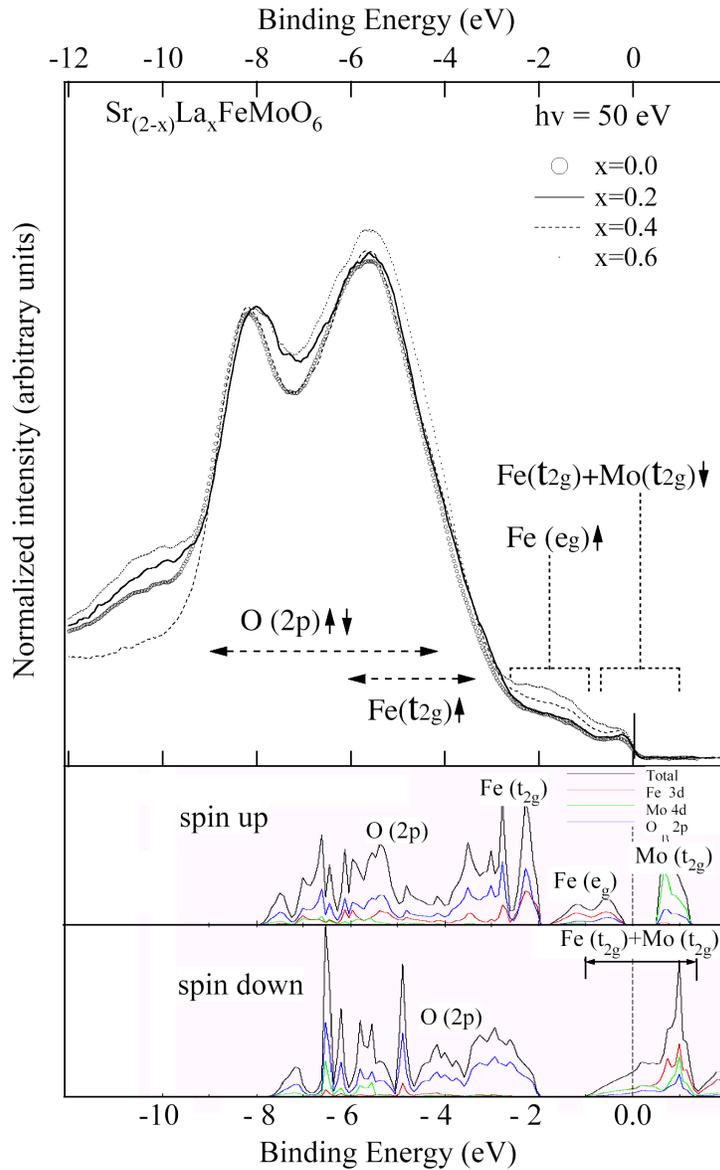


Figura 7.15: Espectro de fotoemisión para la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  a 50 eV. Abajo, simulación teórica de la referencia [96] reescalados.

se ha utilizado una energía de haz de 50 eV, en la que las secciones eficaces están en la relación  $\sigma(Fe):\sigma(Mo):\sigma(O) \sim 9:3.5:6$ .

En esta figura se observan diversos picos correspondientes a bandas de la estructura electrónica del  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ . Para identificar cada una de ellas se ha añadido, en la base de la gráfica, la densidad de estados simulada del trabajo de Saitoh et al<sup>[96]</sup>. Nótese que la escala ha sido redimensionada para ajustarla al perfil experimental. Esto puede hacerse debido a que las unidades absolutas de la simulación no están determinadas con exactitud.

De la figura 7.15 se ve que los oxígenos (niveles 2p no polarizados en spin) contribuyen a los picos del rango 4-10 eV. Al pico de energía de enlace entre 4 y 6 eV también contribuye el nivel  $t_{2g} \uparrow$  del Fe, mientras que el nivel  $e_g \uparrow$  del Fe es visible entre 1 y 2 eV.

El nivel de Fermi se aprecia perfectamente en la parte más externa de la estructura, donde sólo deben contribuir los niveles  $Fe(t_{2g} \downarrow)$  y  $Mo(t_{2g} \downarrow)$ . Nótese que ya en esta escala se aprecia un aumento de intensidad en esta zona conforme aumenta el contenido de lantano.

Para estudiar esta zona con más detalle se han realizado espectros más lentos en el rango de 0 a 3 eV de energía de enlace. Los resultados para dos energías de haz, 50 y 90 eV, se muestran en la figura 7.16.

Para ambas energías se observa claramente el borde metálico en el nivel de Fermi. Más importante aún, se observa cómo la intensidad emitida a esa energía aumenta con el contenido de La. Este resultado permite observar cualitativamente que existe una relación creciente entre la  $T_C$  y la densidad de electrones en el nivel de Fermi.

Antes de buscar resultados cuantitativos es interesante comentar algunas particularidades de las gráficas 7.16. Por ejemplo, es evidente que la dependencia de la forma del espectro con el contenido de lantano es muy importante a 50 eV pero no a 90 eV. Esto es debido a que existe un cambio importante en la sección eficaz del Mo en este rango de energías ( $\sigma(Fe):\sigma(Mo):\sigma(O) \sim 7:0.1:1.5$ ). En particular, para 90 eV la sección eficaz del Mo presenta un mínimo de Cooper, y la sensibilidad de este catión a la radiación incidente es despreciable respecto a la del hierro y los oxígenos.

Esta observación permite concluir que los cambios que se observan en el espectro de 50 eV y no en el de 90 eV provienen, básicamente, de cambios en la estructura del

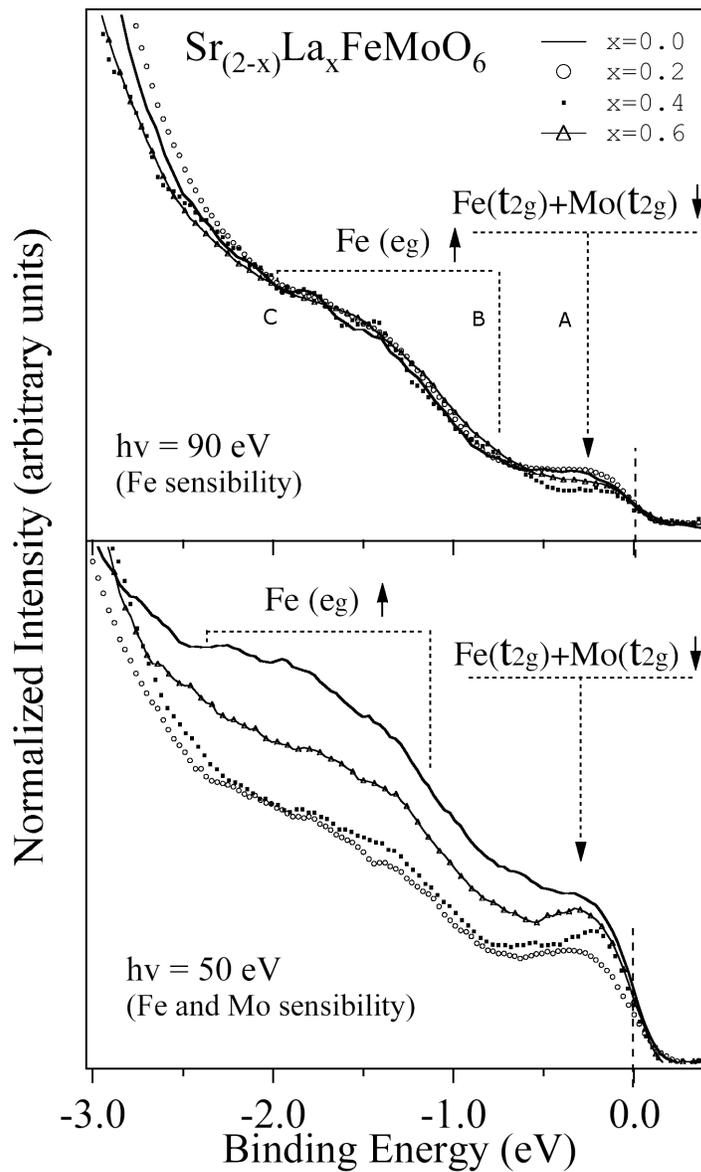


Figura 7.16: Espectro de fotoemisión de la banda de valencia de la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  para  $E=90$  eV (arriba) y  $E=50$  eV (abajo)

molibdeno. Este razonamiento es una indicación más de que los electrones introducidos por el lantano tienden a ser captados por este catión.

Otro resultado a destacar de la figura 7.16 es la forma y situación del pico  $Fe(e_g)\uparrow$ . Del espectro de 50 eV se aprecia que esta emisión no puede explicarse con la presencia de un sólo pico, resolviendo, en cierta medida, el doblete  $e_g$  que la simulación de la gráfica 7.15 predice.

Se ha realizado un estudio cuantitativo de los espectros de la figura 7.16. En un primer paso se han deconvolucionado tres funciones tipo lorentziana para describir la posición, altura y anchura de los tres picos de interés, el  $(Fe+Mo)(t_{2g})\downarrow$  (A) y el doblete del  $Fe(e_g)\uparrow$  (B y C). La asimetría del pico A se ha simulado con una función de Fermi.

En esta gráfica se aprecia una evolución del pico A hacia energías de enlace mayores, que es compatible con un dopaje electrónico. Sin embargo, la posición de los niveles B y C correspondientes al  $Fe e_g \uparrow$  permanece constante.

Esta diferencia de evoluciones va en contra de un modelo de bandas rígido, en el que la diferencia de energía entre los niveles es siempre constante, y, ante un dopaje en el nivel de Fermi, todas se desplazan hacia mayores energías de enlace.

Evidentemente este modelo es difícil de aplicar en el  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$  puesto que los niveles externos de la estructura cristalina sufre fuertes cambios con el contenido de lantano.

Finalmente, se ha cuantificado la densidad de electrones en el nivel de Fermi integrando la intensidad de fotoemisión medida a 50 eV en un rango de  $\pm 100$  meV alrededor del punto de inflexión alrededor de  $E_F$ . En la figura 7.17 (a) se representa  $D(E_F)$  en función de la concentración de lantano, y se observa una relación casi lineal y creciente. Para comprobar la robustez de esta cuantificación se han realizado gráficas similares con integraciones en energía en el rango 50-200 meV, no encontrando diferencias significativas.

Para enfatizar este resultado se ha representado  $T_C$  en función de  $D(E_F)$ , encontrándose una relación casi lineal y creciente. Esta gráfica ilustra el papel de los electrones itinerantes con las interacciones magnéticas en estos materiales, tal y como se propuso en el capítulo 6.

En la gráfica 7.17 (b) también se representa esta misma integración llevada a cabo en los espectros de 90 eV, en la que no se observa un cambio significativo con  $T_C$ , ilustrando que los electrones itinerantes ocupan principalmente orbitales de Mo.

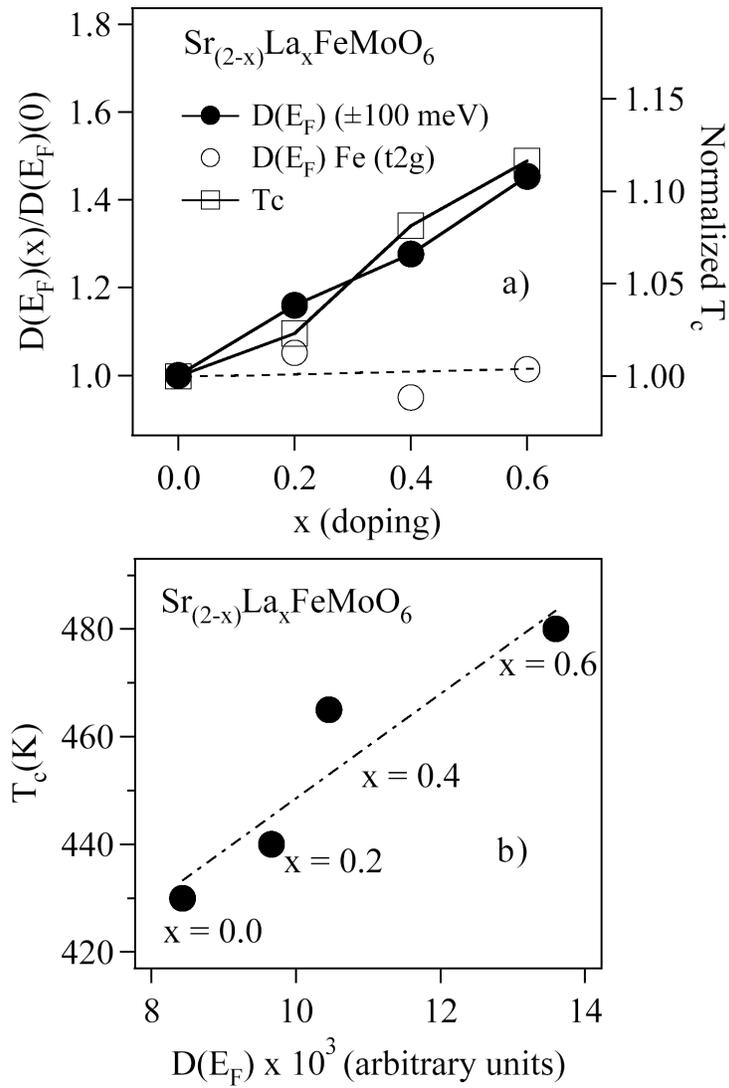


Figura 7.17: (a) En función del contenido de La, densidad integrada de estados en el nivel de Fermi y valores de  $T_C$ . (b) Dependencia de  $T_C$  con  $D(E_F)$  para todas las muestras

Nótese que los datos mostrados no dan información acerca de los mecanismos responsables de la modificación de la densidad de estados, debido a que no es posible desacoplar los efectos provocados por la introducción de La, a saber, la expansión del volumen de la celda, la distorsión cristalográfica y el desorden catiónico.

Para terminar, es interesante comentar que los espectros de fotoemisión obtenidos para la muestra  $x=0$  coinciden con los publicados por otros grupos<sup>[96, 97]</sup>, coincidiendo la identificación de los niveles electrónicos más externos de la estructura electrónica.

También se observa, en el  $Sr_2FeMoO_6$  puro, una mayor contribución del Mo a la intensidad en el nivel de Fermi<sup>[97]</sup>.

Además, Saitoh et al.<sup>[96]</sup> señalan ligeras diferencias entre los espectros obtenidos de muestras preparadas por diferentes métodos, rascadas o fracturadas. Las primeras presentan unos espectros varían en función del tiempo, indicando una mayor sensibilidad a la atmósfera. A pesar de estas variaciones, los picos más próximos al nivel de Fermi no se ven afectados de manera importante.

*En resumen, la fotoemisión ha resultado ser una técnica útil para estudiar la densidad electrónica en las capas externas del  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ . Se ha encontrado que  $D(E_F)$  aumenta con el contenido de La, confirmando la relación entre la densidad de electrones itinerantes y la intensidad de las interacciones magnéticas. Además, se ha observado que los electrones introducidos por el La son captados mayoritariamente por los orbitales del Mo, confirmando anteriores resultados.*

## 7.6. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado el sistema  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ , en donde se pretende dopar con electrones la subred B-B' para intensificar las interacciones magnéticas tal y como se sugiere en el modelo propuesto en el capítulo 6 para estos materiales.

Experimentalmente se observa un importante aumento de  $T_C$ , de 60K en el rango observado. Medidas de fotoemisión en la banda de valencia muestran un aumento de la densidad de electrones itinerantes, aumento al que contribuye mayoritariamente el Mo.

---

Sin embargo, la sustitución La-Sr produce otros cambios importantes en la estructura, como distorsión cristalográfica y un crítico aumento de los defectos de orden. Estos efectos no se consideran responsables del aumento de  $T_C$  porque éste se reproduce en el sistema  $\text{La}_x(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{2-x}\text{FeMoO}_6$ <sup>[92]</sup>, que permanece cúbico y ordenado en todo el rango estudiado.

Estos resultados experimentales no concuerdan con diversas simulaciones teóricas que predicen un debilitamiento de  $T_C$  con el dopaje electrónico.

Además, el crítico aumento del desorden catiónico permite confirmar los resultados obtenidos en muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , a saber, la relación analítica entre  $M_S$  y la concentración de defectos y la presencia de una interacción antiferromagnética por encima de  $T_C$ , atribuida a los enlaces Fe-O-Fe, cuya intensidad crece con el desorden.

Es precisamente al desorden catiónico a quien se atribuye la baja señal magnetorresistiva encontrada en las muestras con lantano. Sin embargo, debido a la optimización de las interacciones magnéticas se obtiene señal por encima de la  $T_C$  del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

