

Capítulo 8

Sustituciones catiónicas:



La sustitución catiónica ha resultado un método eficaz para potenciar ciertas propiedades de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ como la temperatura de Curie. El objetivo de este capítulo es caracterizar la serie $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$, en la que se observa un descenso del número de defectos de orden. Por tanto, la sustitución Ca-Sr se presenta como un método para optimizar la magnetización de saturación del sistema.

La idea subyacente que motiva el estudio de este compuesto es que un posible orden catiónico en la subred A podría favorecer el orden catiónico de la subred B. Según Anderson et al.^[29] et al., son dos los parámetros principales que controlan el orden catiónico de una red, la diferencia de carga y la diferencia de tamaño entre ellos. La diferencia de carga es el parámetro más importante, pero en la caracterización del sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ no se detectó orden en la posición entre el Sr y el La.

Tal y como se comentó en la introducción, se han publicado resultados acerca de la optimización del orden catiónico con sustituciones Ca-Sr en el $\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{1,9}\text{FeMoO}_6$ ^[91] y con sustituciones Mo-W en el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ^[44, 43, 42].

Sólo un artículo reciente de Serrate et al.^[92] comenta una desaparición de los defectos de orden en $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ dopado con lantano.

En este capítulo se muestran los resultados del estudio del sistema $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$, desde la síntesis hasta la caracterización, centrandó la atención en la evolución de los defectos de orden y del momento magnético de saturación.

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
- $\text{La}_x(\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{1,6})_{1-x}\text{FeMoO}_6$

8.1. Síntesis

Como es habitual en las dobles perovskitas, el proceso de síntesis se basa en una reacción de estado sólido de los óxidos y carbonatos precursores. Tal y como sucedió con el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y el $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$, son necesarios dos procesos de combustión previos para descarbonatar y homogeneizar la mezcla. El último proceso tiene que llevarse a cabo a alta temperatura y en una atmósfera controlada de argón-hidrógeno.

La serie de muestras estudiada en este capítulo se ha sinterizado utilizando el siguiente proceso térmico, partiendo de los óxidos precursores, a saber SrCO_3 , CaCO_3 , Fe_2O_3 y MoO_3 :

- mezcla de óxidos y carbonatos
 - proceso de calcinación 900°C 8h al aire
 - molturado del material
 - proceso de calcinación 900°C 8h al aire
-

- molido 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 + H₂ (1 %), 15 ml/s
 - rampa a 1200°C a 5°C /min
 - 16h a 1200°C
 - rampa de enfriamiento -1°C /min

El análisis de rayos X muestra pequeñas concentraciones de impurezas correspondientes a Fe metálico, crecientes con el contenido de Ca, pero siempre en concentración inferior al 1 %.

En la figura 8.1 se muestran imágenes de SEM de la superficie de las muestras para varias composiciones. Aunque se han sinterizado en las mismas condiciones, existe un importante aumento del tamaño de grano. Las formas redondeadas de los picos de la muestra Ca_{0,4}Sr_{1,6}FeMoO₆, en contraste con las de la muestra x=0.2, sugieren que la sustitución de Ca por Sr disminuye el punto de fusión del material.

8.2. Caracterización cristalográfica

La sustitución de Sr por Ca supone una disminución del radio iónico de la posición A. Esta disminución, como en el caso de la sustitución Sr-La, va a producir cambios en la estructura cristalina, básicamente una rotación de los octaedros de coordinación y una distorsión de los enlaces B-O-B'. Sin embargo se espera que los cambios sean menos importantes que en el La_xSr_{2-x}FeMoO₆ porque en aquel caso además había un cambio en el tamaño de los enlaces B-O y B'-O debido a la incorporación de un electrón más en el sistema.

En la figura 8.2 se ha representado una sección de los difractogramas de rayos X de algunas muestras de la serie, en particular el rango entre 41° y 45°. Puede apreciarse que

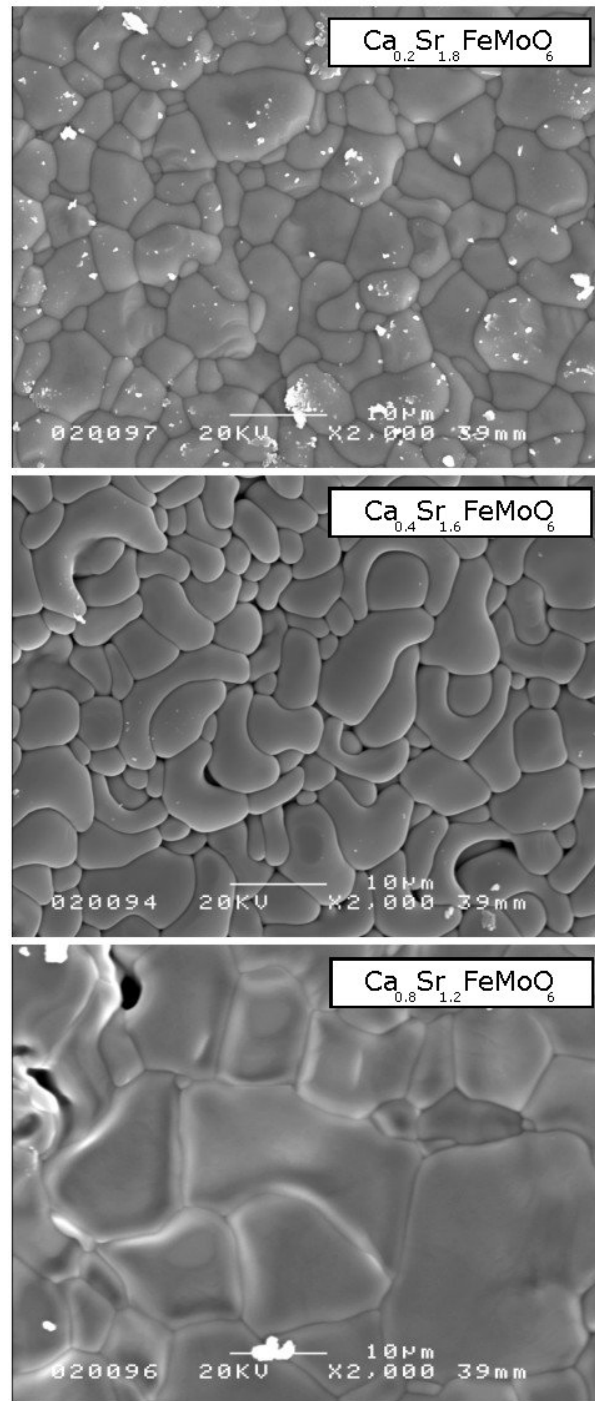


Figura 8.1: Imágenes SEM de muestras de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ para $x=0.2$, 0.4 y 0.8

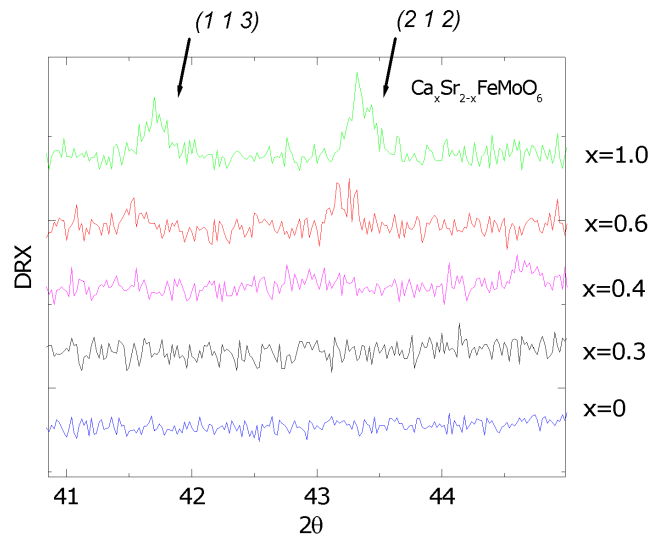


Figura 8.2: Nuevas reflexiones que aparecen en DRX de la serie $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

a partir de $x=0.6$ aparecen varios picos correspondientes a las reflexiones $(1\ 1\ 3)$ y la $(2\ 1\ 2)$, que son extinciones sistemáticas en el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Estas nuevas reflexiones denotan una pérdida de simetría y, por tanto, distorsión de la red.

Para obtener más información se ha realizado un ajuste de Rietveld de todas las muestras de la serie. En una primera aproximación al problema se ha utilizado el grupo $P4/mmm$ entre $0 \leq x \leq 0.6$, y el grupo $P2_1/n$ en $0.3 \leq x \leq 1.0$. En este último, las nuevas reflexiones se consiguen desplazando los cationes A en el eje b y girando los octaedros de oxígenos de coordinación de las posiciones B. Este resultado es compatible con un aumento de la distorsión cristalográfica conforme disminuye el factor de tolerancia.

Merece la pena resaltar dos resultados importantes de los ajustes.

El primero es acerca de la evolución de los parámetros de red. Éstos han sido ajustados y representados en la figura 8.3 en función del contenido de Ca. Puede observarse que la tendencia general es a una reducción del tamaño de la celda, que es consistente con el hecho de que se está reduciendo el tamaño del catión A. Pero, además, se observa un cambio brusco en $x=0.4$, a partir de donde los valores de c y $\sqrt{2}a$ parecen coincidir.

El segundo resultado a destacar de los ajustes de Rietveld es más importante: en

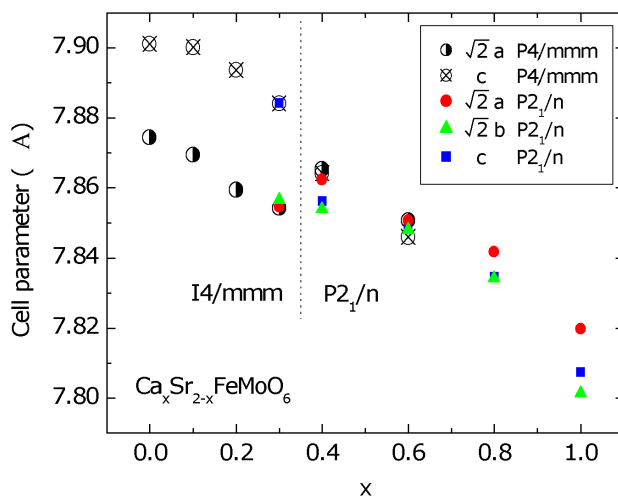


Figura 8.3: Evolución de los parámetros de red del $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ en función del contenido de Ca

la muestra $x=0.4$ y las siguientes el difractograma de rayos X es compatible con una ausencia total de defectos de orden. Nótese que esta desaparición está acompañada por un cambio brusco de los parámetros de red, lo que indica un cambio brusco en la estructura cristalina.

Efectivamente, se ha representado en la figura 8.4 el pico de orden medido y el ajustado mediante Rietveld suponiendo un orden perfecto entre el hierro y el molibdeno. Ambas curvas coinciden indicando un aumento en la intensidad de este pico respecto al $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ puro.

Sin embargo puede ser precipitado interpretar este resultado como una prueba de orden perfecto. Nótese que si existiese cierto orden catiónico entre el Sr y el Ca, del mismo tipo que el del Fe-Mo, se podría producir una contribución a la intensidad del pico de orden. Esto es debido a que la subred A tiene la misma periodicidad que la subred B.

Desgraciadamente los datos de difracción de rayos X no son suficientes para esclarecer si existe un orden catiónico entre Ca y Sr, así como el tipo de éste. Las medidas magnéticas serán clave para confirmar si existe orden perfecto entre Fe y Mo.

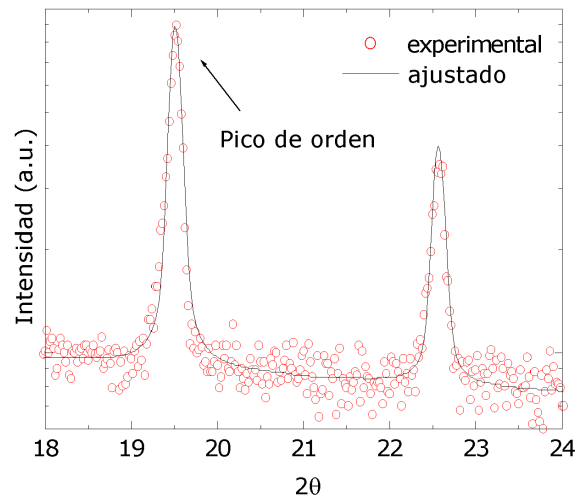


Figura 8.4: Ajuste de Rietveld del pico de orden de $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{FeMoO}_6$ suponiendo orden catiónico perfecto

En la bibliografía se pueden encontrar varias caracterizaciones cristalográficas, mediante difracción de rayos X y de neutrones, de la doble perovskita $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ [14, 35, 36, 37, 38], y todas coinciden al asignar el grupo $\text{P2}_1/\text{n}$ a la simetría de la estructura.

Esta pérdida de simetría respecto al $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ se atribuye al giro de los octaedros de coordinación y la distorsión de los enlaces Fe-O-Mo causada por la reducción del tamaño iónico en la posición A.

Chan et al.^[39] han estudiado una serie $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ con $x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ y 2.0 con difracción de neutrones y también han encontrado una disminución monótona del parámetro de red, aunque sin el cambio brusco que se observa en la figura 8.3. De hecho, aunque la muestra $x=2.0$ la ajustan en el grupo $\text{P2}_1/\text{n}$, la muestra $x=0.5$ aún es tetragonal.

En resumen, los ajustes de Rietveld de la serie $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ muestran un aumento de la distorsión cristalográfica y una disminución de los parámetros de red, observándose un cambio brusco en $x=0.4$. Más importante, a partir de esta muestra los ajustes son compatibles con una concentración nula de defectos de orden. Sin embargo, el aumento del pico de orden también podría deberse a la aparición de orden Ca-Sr.

8.3. Caracterización magnética

El objetivo de este apartado es medir la evolución de M_S y T_C en la serie de muestras $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$. Se han detectado cantidades apreciables de impurezas ferromagnéticas, mayores que las detectadas en el análisis de rayos X (siempre inferiores al 1%), cuyos efectos han sido corregidos. Las medidas de M_S confirman la desaparición del desorden catiónico para la muestra $\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{FeMoO}_6$.

Los difractogramas de rayos X de las muestras presentan pequeñas cantidades de Fe metálico, el efecto del cual se ha de corregir en las medidas magnéticas. Se ha centrado el esfuerzo en la muestra $x=0.4$.

En la figura 8.5 (a) se muestran medidas de inversa de susceptibilidad en la zona paramagnética, donde se ve que el comportamiento de ésta depende enormemente del campo aplicado. En el anexo A.1 se muestra que este comportamiento es debido a las impurezas ferromagnéticas.

En la figura 8.5 (b) se han representado medidas de magnetización en función de la temperatura donde es evidente la presencia de momento por encima de T_C , señal que no desaparece hasta los 700 K.

Suponiendo que la impureza es Fe metálico (220 emu/g) se estima una concentración del 1.4% de la gráfica 8.5 (b). Nótese que esta cantidad es mayor que la estimada por rayos X, un 0.2%, lo que indica que parte del Fe está en forma amorfa o nanocristalina, no contribuyendo a la difracción. La dificultad con que se satura la magnetización de esta fase es compatible con esta hipótesis: en la figura 8.5 (b) puede observarse que la magnetización en $T > T_C^{SFMO}$ necesita 10 kOe para saturarse pese a que el Fe metálico es un material muy blando.

En la figura 8.6 se representa la medida de la magnetización en función del campo corregida para la muestra $\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{FeMoO}_6$. El valor de M_S es de $3.97\mu_B$, un récord para este tipo de dobles perovskitas, y corresponde, dentro del error, a un desorden catiónico nulo.

Para aportar más evidencias de una optimización de M_S , en el inset de la figura

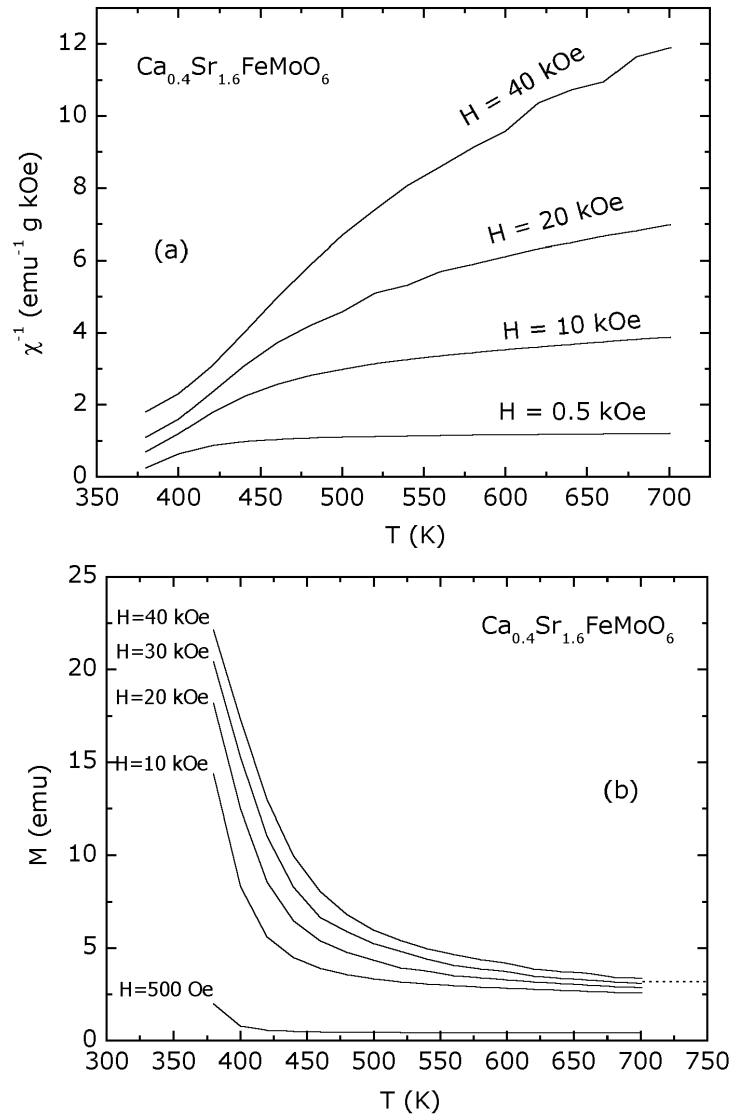


Figura 8.5: Detección de impurezas ferromagnéticas en muestras de $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{FeMoO}_6$ mediante la observación de (a) dependencia con el campo de χ^{-1} (b) momento magnético en $T > T_C$

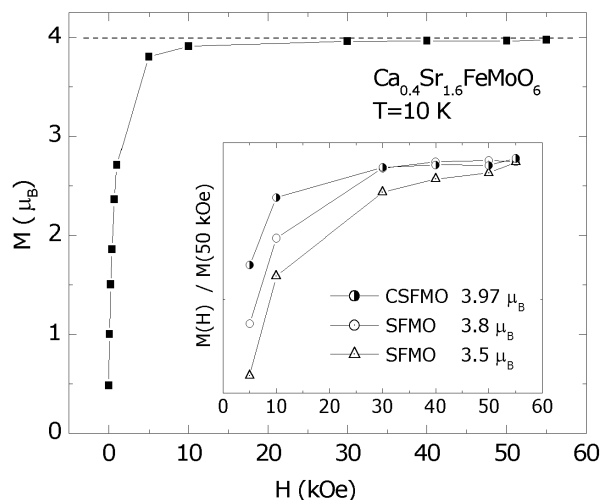


Figura 8.6: Magnetización corregida de una muestra de $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{FeMoO}_6$ en función del campo magnético. Inset: $M(H)$ normalizado para varias muestras de doble perovskita con diferente grado de desorden

8.6 se compara la curva de saturación de esta muestra con muestras de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con distintas cantidades de defectos de orden, incluyéndose la muestra más ordenada del capítulo 3. Es evidente que la muestra con calcio se satura antes que las demás, confirmando un aumento del orden catiónico.

Nótese que esta comprobación es independiente del contenido de Fe metálico de las muestras.

También se ha estudiado la evolución de la temperatura de Curie de la serie con el contenido de calcio. En este caso los resultados son claros y coinciden con los resultados de la bibliografía. En la gráfica 8.7 se muestran valores de T_C determinados mediante la extrapolación de la transición y mediante la derivada de la misma. Ambos métodos muestran una disminución monótona de T_C desde 390 K ($x=0$) hasta 340 K ($x=1$) para el primer caso, y desde 400 K ($x=0$) hasta 360 K ($x=1$) para la derivada.

Los resultados publicados en la bibliografía muestran valores de M_S muy dispersos, indicando que, como en el caso del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, las propiedades del material de-

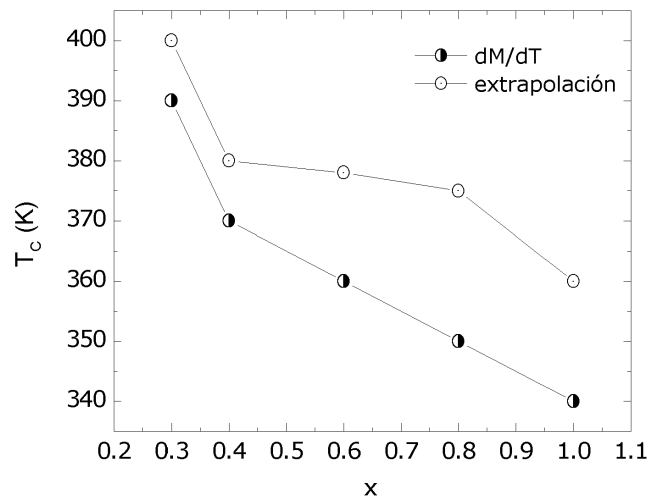


Figura 8.7: Evolución de T_C en la serie $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

penden fuertemente del proceso de síntesis. Sin embargo, en diversos trabajos que estudian muestras de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ sintetizados con procesos similares, el compuesto de calcio siempre presenta mayor orden catiónico^[39, 91, 78, 38]. En el sistema $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$, $x=0, 0.5, 1, 1.5$ y 2 ,^[39] encuentran un aumento progresivo de M_S compatible con el de nuestras muestras, aunque el orden perfecto se consigue a $x=1.5$, en comparación con el $x=0.4$ de nuestra serie. Este cambio se atribuye a una falta de optimización en el proceso de síntesis de Chan et al., que para la muestra $x=0$ consigue $2.5 \mu_B$ en comparación con los $3.7 \mu_B$ de nuestra serie.

La sensibilidad del sistema $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ al proceso de síntesis también se pone de manifiesto en la dispersión de valores publicados para la temperatura de Curie, desde 336 K ^[14] hasta 380 K ^[35]. Pinsard-Gaudart et al.^[36] incluso presentan dos muestras con la misma concentración de defectos (5 %) y una diferencia de T_C de 45 K .

Todos coinciden en que la incorporación del Ca debilita las interacciones de la doble perovskita.

Por tanto, tanto la optimización de M_S como la disminución de T_C son compatibles cualitativamente con los resultados publicados en la bibliografía para el sistema $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ y $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$. La dispersión de resultados cuantitativos se atribuye a una mayor sensibilidad de este compuesto al proceso de síntesis.

En resumen, se ha obtenido un valor del momento magnético de saturación de $3.97 \mu_B$ para la muestra $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{FeMoO}_6$, compatible con el desorden catiónico nulo sugería el análisis cristalográfico. Sin embargo, aunque se ha optimizado M_S , T_C disminuye monótonamente con el contenido de Ca en la serie.

8.4. Propiedades de transporte

Lo primero que se ha estudiado es el comportamiento de la resistencia en función de la temperatura (figura 8.8). Se observa un importante incremento del carácter metálico de la conducción, compatible con el aumento de conectividad entre granos observado en SEM (figuras 8.1, pág. 162).

Además, en las muestras más metálicas se vuelve a apreciar que a bajas temperaturas domina un comportamiento semiconductor, mientras que a altas domina el metálico, sugiriendo una conducción a través de varios canales.

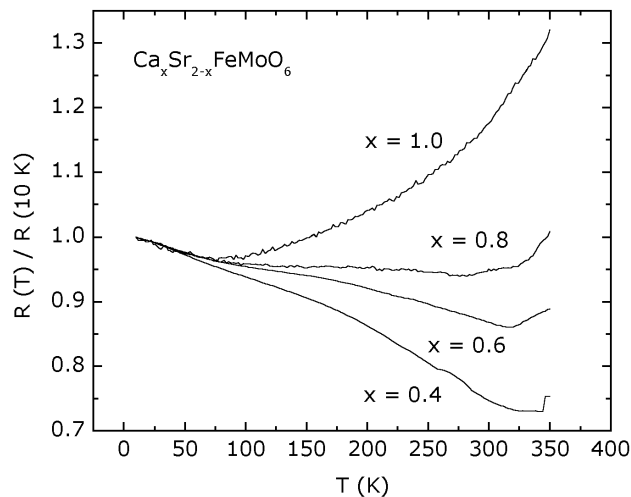


Figura 8.8: Evolución de la curva $R(T)$ en la serie $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

En la figura 8.9 se muestran las medidas de magnetorresistencia en función del campo. Las realizadas a 10 K (8.9 (a)) no muestran ninguna dependencia en función del

contenido de Ca.

En la figura 8.9(b) se han representado las mismas medidas pero realizadas a temperatura ambiente. En este caso se observa una disminución de la señal con x , debido a la proximidad de T_C , que disminuye con el contenido de Ca.

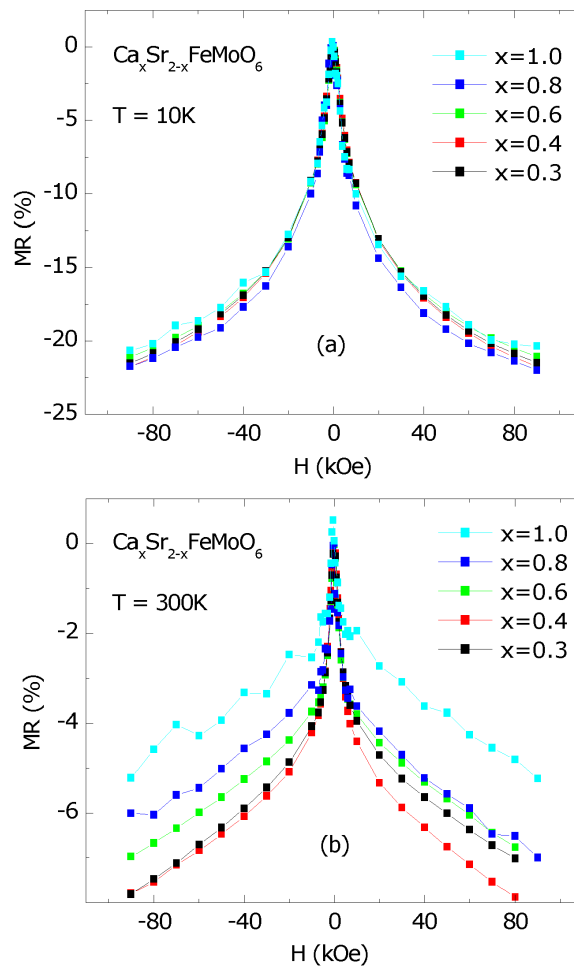


Figura 8.9: Magnetorresistencia en función del campo para la serie $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ (a) $T=10\text{ K}$ (b) $T=300\text{ K}$

Los resultados encontrados para el sistema $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ $x=0, \dots, 1$ son extrapolables al $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, como muestran varios trabajos de la bibliografía. Efectivamente, Chan et al.^[39] también encuentran un aumento del tamaño de grano al incorporar Ca a la doble perovskita, lo que produce unos valores de resistividad más bajos que para el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, del orden de 10^{-3} - $10^{-4}\ \Omega\ \text{cm}$.

Sin embargo no se encuentran diferencias apreciables entre el SFMO y el CFMO a

baja temperatura^[14, 91].

En resumen, el carácter metálico de la conducción se ve incrementado en la serie $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ debido a una mayor conectividad entre granos. Sin embargo, la magnetorresistencia a baja temperatura no se ve afectada. Sí se observa una disminución de señal en las medidas a temperatura ambiente, debido a la proximidad de T_C .

8.5. $\text{La}_x(\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{1,6})_{1-x}\text{FeMoO}_6$

En la serie $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ se ha conseguido una optimización del momento de $3.8 \mu_B$ ($x=0$) a $3.97 \mu_B$ ($x=0.4$), lo que supone un incremento del 4.5%. Surge la pregunta de si esta estrategia de optimización podría ser usada para promover orden catiónico Fe-Mo en sistemas más desordenados, por ejemplo en el sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$, donde el desorden reduce de manera crítica la magnetorresistencia.

Con este objetivo se han sintetizado muestras de la serie $\text{La}_x(\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{1,6})_{1-x}\text{FeMoO}_6$, $x=0, \dots, 0.6$. Se espera que la sustitución de parte del Sr por Ca dificulte el crecimiento del desorden catiónico al dopar con La.

Siguiendo un proceso de síntesis similar a los descritos anteriormente se han conseguido muestras puras en el rango especificado.

Sin embargo, una primera observación de los difractogramas de rayos X muestra la misma evolución del orden catiónico que en la serie sin calcio. En la figura 8.10 se ha representado el tanto por ciento de desorden ajustado por Rietveld para cada muestra. Para comparar, se ha incluido la cantidad de desorden de una serie de $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$.

Por tanto la introducción de Ca en el sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ no produce una mejora del orden catiónico.

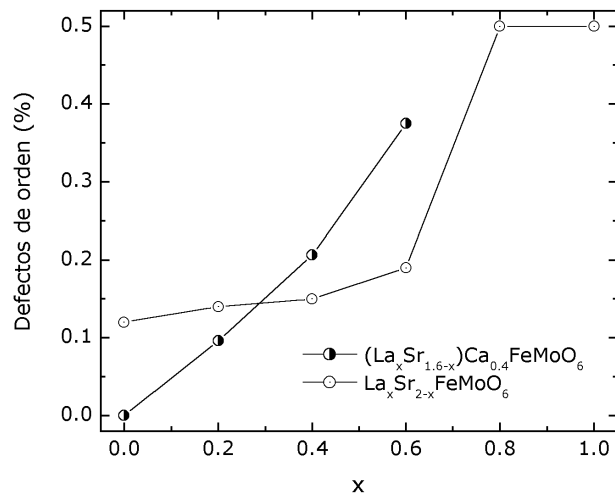


Figura 8.10: Evolución de los defectos de orden en el sistema $La_x(Ca_{0.4}Sr_{1.6})_{1-x}FeMoO_6$. Se ha representado la serie de $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ del capítulo 7 para comparar.

8.6. Conclusiones

La reducción del radio iónico promedio de la posición A produce una reducción de los parámetros de red y una distorsión cristalográfica. El análisis de difracción de rayos X es compatible con el giro de los octaedros de coordinación de las posiciones B, lo que implica una disminución de los ángulos Fe-O-Mo y un estrechamiento de la banda de conducción, lo que puede ser la causa de la disminución de T_C observada.

Más importante es que los ajustes de Rietveld y las medidas magnéticas son compatibles con la existencia de un orden catiónico perfecto entre Fe y Mo para $x \geq 0.4$. Por tanto se consigue el objetivo propuesto en este capítulo, la optimización de M_S , que alcanza un valor de $3.97 \mu_B$.

Aunque se ha propuesto un orden catiónico en la posición A como origen a esta optimización del orden en la posición B, no se han encontrado evidencias experimentales.

Se ha intentado utilizar la sustitución con Ca para reducir el desorden catiónico en el sistema $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$. El resultado, la serie $La_x(Ca_{0.4}Sr_{1.6})_{1-x}FeMoO_6$, no presenta ninguna mejora y se desordena de manera similar que en la serie sin Ca.

Capítulo 9

Capas gruesas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

En los capítulos anteriores de esta tesis se han estudiado propiedades magnéticas y de transporte del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, encontrando una magnetorresistencia de $\sim 5\%$ a temperatura ambiente y 5 kOe en pastillas prensadas y sinterizadas a alta temperatura. Este valor está por encima de otros compuestos, por ejemplo de la manganita $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, que presenta típicamente entre 1 y 2 % en similares condiciones.

Para explotar tecnológicamente esta propiedad se estudia la posibilidad de utilizar este material en elementos magneto-electrónicos para una posterior explotación industrial.

Esta estrategia se ha seguido con éxito con otros materiales como perovskitas de manganeso^[98, 99]. En la figura ^[98] se muestra un esquema de un sensor magnetorresistivo de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ como ejemplo. Estos elementos son capas gruesas de varias micras de grosor de material policristalino serigrafiado sobre sustratos cerámicos y posteriormente sinterizados^[100, 98, 101]. Los elementos resultantes presentan similares propiedades magnéticas y de transporte que las muestras de material masivo.

El objetivo de este capítulo es estudiar la viabilidad de utilizar la misma técnica con dobles perovskitas, que presentan más magnetorresistencia a temperatura ambiente y una T_C más alta. El dispositivo propuesto como resultado final de esta investigación es

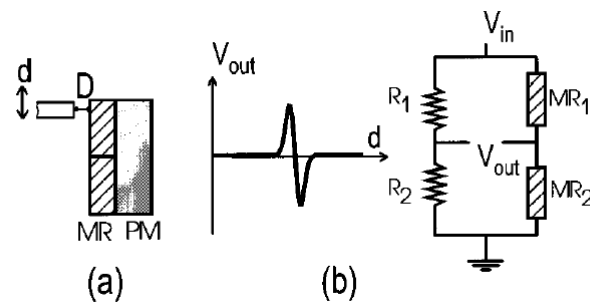


Figura 9.1: Esquema de un sensor basado en una capa gruesa de $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ [98].
 (a) configuración del sensor (b) circuito de medida y esquema del voltaje de salida

un potenciómetro magnetorresistivo sin contactos.

En la primera parte se describe el proceso de serigrafiado general.

En la segunda parte se describen las pruebas realizadas, los problemas encontrados y el tipo de solución aplicado. En particular, se ha encontrado que las capas de Sr_2FeMoO_6 serigrafiadas sobre sustratos de alúmina presentan muy poca adherencia. Ésta se optimiza con un sustrato de un tipo particular de alúmina, pero la magnetorresistencia es un orden de magnitud más baja que las muestras en pastilla, posiblemente debido a falta de conectividad entre los granos.

En la tercera parte se utilizan capas barrera serigrafiadas sobre alúmina para poder aumentar la temperatura de sinterización evitando la difusión de cationes con el sustrato. En cierta configuración de estas capas se obtiene una magnetorresistencia como la de las pastillas, y en otra configuración se obtiene adherencia, pero no se han obtenido ambas propiedades simultáneamente hasta ahora.

En la última parte se caracterizan los mejores potenciómetros serigrafiados hasta el momento. Se ha escogido el procedimiento que maximiza la adherencia, por lo que la señal magnetorresistiva es un orden de magnitud inferior al mínimo esperado.

Este capítulo se organiza en las siguientes secciones:

- Serigrafía y sinterizado
- Capas simples de Sr_2FeMoO_6
- Capas de Sr_2FeMoO_6 sobre capa barrera

- Potenciómetros

9.1. Serigrafía y sinterizado

El objetivo de este capítulo es describir las etapas que constituyen el proceso de serigrafado y el proceso de sinterizado.

A modo de resumen, se presenta una tabla con las variantes utilizadas con parámetros como el tipo de sustrato de alúmina o la temperatura del proceso de sinterizado.

9.1.1. Descripción del proceso de serigrafado

El proceso de serigrafado consiste en tres pasos: preparación de la tinta, pintado de la capa y secado del vehículo orgánico. A continuación se describe brevemente cada uno de ellos.

El material de partida para la elaboración de nuestras tintas son las pastillas prensadas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ puro obtenidas como se describe en el capítulo 3. La reducción a polvo se realiza manualmente en un mortero de ágata durante 15 minutos, consiguiéndose tamaños de grano homogéneos del orden de la micra.

La tinta se fabrica mezclando el polvo con un vehículo orgánico que garantice la dispersión de las partículas.

Para asegurar la homogeneidad de la dispersión la mezcla se realiza manualmente en un mortero de ágata durante 15 minutos. Las pequeñas cantidades de tinta utilizadas en las pruebas de laboratorio no hacen aconsejable una mezcla automatizada en un molino de bolas.

La proporción (material):(vehículo orgánico), medida en peso, depende del tamaño de grano del material de partida y de las propiedades deseadas en la capa final. Lo usual es una proporción 3:1. Si el polvo es nanométrico es necesario aumentar la cantidad de vehículo orgánico hasta, típicamente, cargas de 1:2.

El proceso de serigrafiado final se ilustra en la figura 9.2, y consiste en depositar una capa de tinta sobre un sustrato cerámico haciéndola pasar a través de una malla con el motivo deseado. La capa serigrafiada final tiene el diseño requerido por la aplicación tecnológica, un potenciómetro sin contactos en el caso del esquema de la figura 9.2.

El grosor de la capa depende de la carga de la tinta y de la apertura de la malla de serigrafiado. Los grosores típicos varían entre 10 y 60 μm .

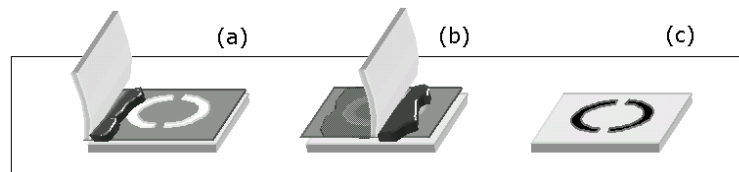


Figura 9.2: Esquema del proceso de serigrafiado: (a) sustrato, máscara con el motivo a serigrafiar, tinta y espátula (b) el material pasa a través de la máscara al desplazar la espátula y la tinta (c) capa de tinta sobre el sustrato con el diseño escogido

Finalmente, el secado del vehículo orgánico proporciona adherencia y estabilidad mecánica para su manipulación posterior. El secado consiste en calentar a 100°C al aire durante 15 minutos.

El trabajo presentado en este capítulo se ha realizado en colaboración con una empresa especializada en serigrafía para aplicaciones electrónicas, Navarra de Componentes, S.A. (NACESA), que se ha encargado de preparar muchas de las muestras que luego se han sinterizado y caracterizado en el ICMAB.

En cada apartado se ha explicitado dónde se han serigrafiado las muestras estudiadas.

En resumen, el proceso de serigrafiado proporciona capas gruesas de varias decenas de micras de espesor en la que la adherencia entre granos y con el sustrato cerámico se consigue mediante el secado del vehículo orgánico con que se mezcla el material. Estas capas pueden serigrafiarse con un diseño o motivo particular para su utilización como dispositivos de aplicación tecnológica. En nuestro caso este dispositivo es un potenciómetro sin contactos magnetorresistivo.

9.1.2. Descripción del proceso de sinterizado

El último paso es el más importante y consiste en un tratamiento a alta temperatura y atmósfera controlada. Los objetivos son tres: eliminar el vehículo orgánico por evaporación, conseguir conectividad entre los granos, y adherir la capa al sustrato.

Los vehículos orgánicos se han escogido de manera que su evaporación se produzca a una temperatura relativamente baja, unos 450 °C, sin dejar residuos.

Sin embargo, para conseguir conectividad entre los granos del Sr_2FeMoO_6 entre sí y con el sustrato es necesaria una temperatura muy alta, superior a 1200 °C. Además será necesario utilizar una atmósfera de Ar/H₂ para evitar la formación de impurezas.

El proceso de sinterización se esquematiza en la figura 9.3 y consiste, básicamente, en el calentamiento del sistema a alta temperatura durante un tiempo entre una y cinco horas, sólo el necesario para conectar los granos del Sr_2FeMoO_6 .

Este tiempo es demasiado corto para que el flujo de Ar/H₂ pueda desplazar todo el oxígeno de la cámara del horno, por lo que una purga inicial es necesaria para evitar la formación de impurezas.

La rampa de enfriamiento debe ser lenta para evitar la formación de defectos de orden.

9.2. Capas simples de Sr_2FeMoO_6

El esquema general de serigrafiado y sinterizado presentado en el apartado anterior tiene muchas variables como la temperatura y atmósfera de sinterizado, el tipo de sustrato y de vehículo orgánico a utilizar, la carga de la tinta, etc. Antes de abordar el tema de los potenciómetros es necesario estudiar cómo afectan estas variables a las propiedades de la capa final.

En este apartado se estudian capas serigrafiadas de Sr_2FeMoO_6 sobre distintos sustratos cerámicos. Para facilitar las medidas el motivo serigrafiado no es de potenciómetro, sino cuadrado.

Se verá que aparece un importante problema de adherencia con el sustrato en todo

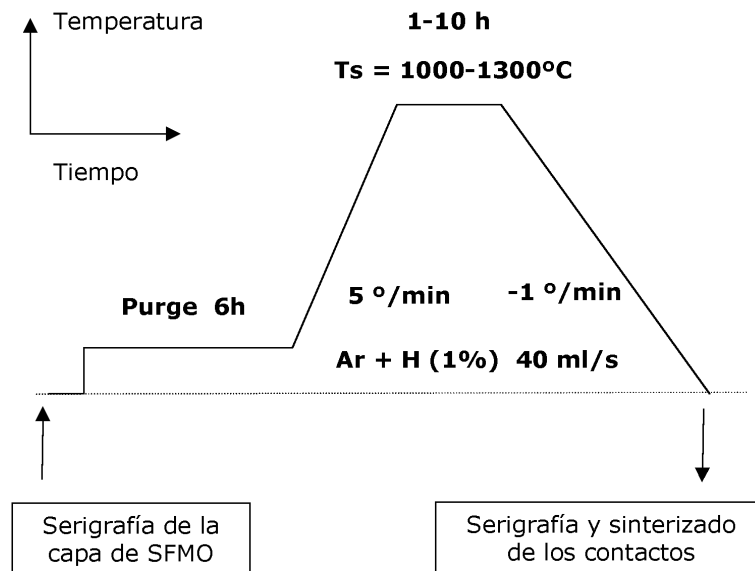


Figura 9.3: Esquema del tratamiento de sinterización de capas gruesas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sobre sustrato cerámico

el rango de temperaturas de sinterización explorado.

Se consigue adherencia suficiente con un tipo particular de alúmina. Sin embargo la magnetorresistencia para estos elementos es mucho más baja que en las pastillas prensadas. La falta de conectividad entre granos parece ser la causa de este fenómeno.

9.2.1. El problema de la adherencia

La primera configuración experimentada utiliza sustratos de alúmina compacta (Al_2O_3) porque es típico de este tipo de aplicaciones tecnológicas, barato y manipulable.

Se han probado varios vehículos orgánicos, resultando uno basado en poliéster (PE) el que mejor dispersa las partículas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

La tinta se ha fabricado con $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ puro y este vehículo orgánico en una relación 1:2. Posteriormente se ha serografiado sobre la alúmina utilizando un motivo cuadrado.

En esta primera serie se ha mantenido una atmósfera constante de Ar/H_2 al 1% (40 ml/s), mientras que la temperatura se ha variado en un rango entre los 1000 °C y 1300 °C.

Todas las capas sinterizadas tienen en común una importante falta de adherencia al sustrato, como puede verse en la figura 9.4, y más grave que la encontrada en este rango de temperaturas en capas gruesas de $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ [102]. La fragilidad mecánica de las muestras no hace posible una caracterización completa.

La única muestra que presenta adherencia es la sinterizada a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, pero aparecen signos evidentes de una crítica interacción química con el sustrato. Por tanto, en esta configuración se tendrá que trabajar a temperaturas inferiores.

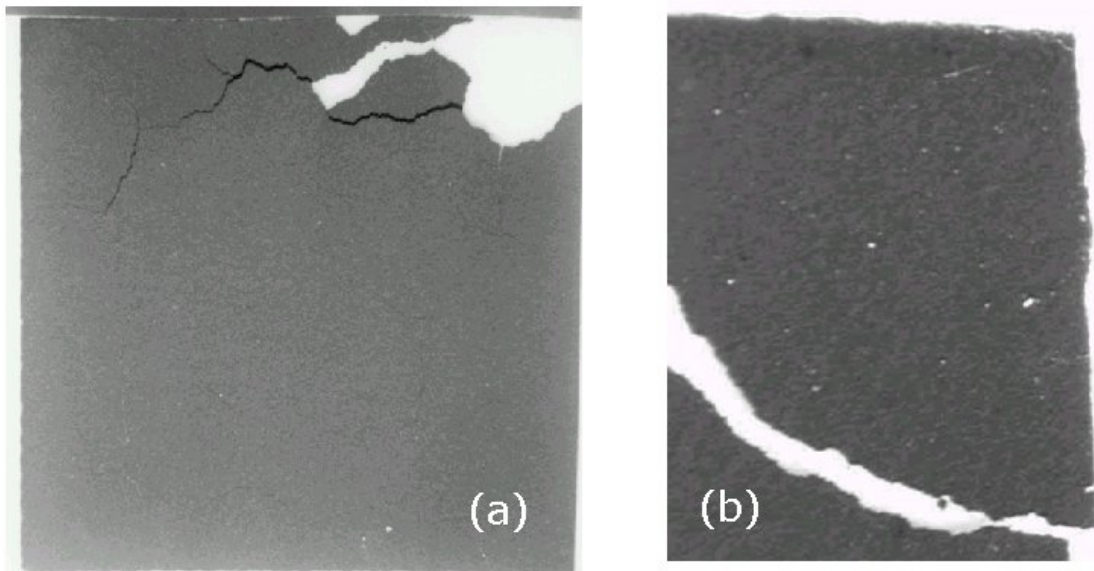


Figura 9.4: Falta de adherencia en capas de Sr_2FeMoO_6 sobre Al_2O_3 sinterizadas a (a) $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h (b) $1050\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h

Para aumentar la adherencia se han probado diversos tipos de sustratos. Se pretende aumentar la interacción con la capa sin llegar a contaminarla. En la tabla 9.1 se resumen los resultados obtenidos.

El sustrato que mayor adherencia ofrece es un tipo de alúmina comercial (notado en este trabajo como Al_2O_3 90%) que contiene un 10% de otros materiales, y es de un color marrón oscuro. La adherencia conseguida permite manipular las muestras, aunque siguen siendo frágiles, pudiendo desprenderse haciendo presión con un palillo de madera (figura 9.5 (b)). Este comportamiento es independiente de T_S en el rango estudiado. Cerca de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ la capa se contamina y se vuelve aislante. No se ha encontrado ninguna temperatura intermedia donde se dé un equilibrio entre adherencia

y contaminación, como sucede en las manganitas^[102].

Las capas serigrafiadas sobre este sustrato son homogéneas y no presentan grietas (figura 9.5 (a)).

	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ 90 %	Al ₂ O ₃ porosa	Mullita	Esteatita
Procedencia	CeramTec	CoorsTek	–	Sceram	Paratech
Porosidad	0 %	0 %	–	27 %	0 %
% Al ₂ O ₃	99 %	91 %	–	82 %	8 %
% SiO ₂	0 %	–	–	16 %	62 %
T _S = 1000 °C	B	A	A	A	A
T _S = 1100 °C	C	A	A	A	A
T _S = 1200 °C	D	A	B	C	C

- A** Adherencia al sustrato aceptable. Se ralla con un palillo de madera desprendiéndose granos (granos adheridos al sustrato pero pobre adhesión entre ellos)
- B** Adherencia al sustrato aceptable. Se ralla con un palillo de madera en placas (granos mejor adheridos entre ellos y pero peor al sustrato)
- C** se desprende con un palillo de madera en placas (peor adherencia al sustrato)
- D** adherencia nula con el sustrato. La capa se mueve sobre el sustrato incluso sin romperse.

Tabla 9.1: Adherencia de las capas de Sr_2FeMoO_6 sobre diferentes tipos de alúmina

Pretratamiento en aire

Con el objetivo de mejorar la adherencia entre la capa gruesa y el sustrato, se ha estudiado la introducción de un pretratamiento de la estructura en aire. La motivación nace de la observación de una mejora de la adherencia en capas sinterizadas en atmósferas no suficientemente reductoras.

Se han serigrafiado capas gruesas de Sr_2FeMoO_6 sobre sustratos cerámicos de alúmi-

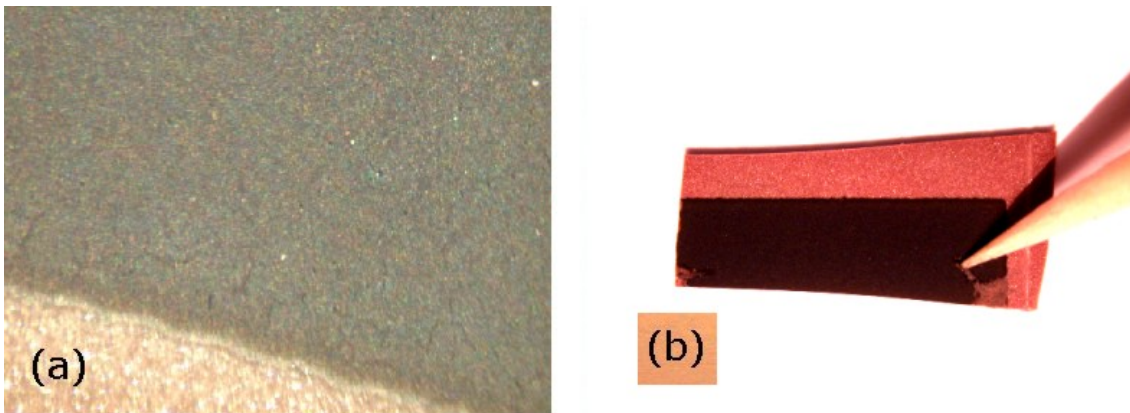


Figura 9.5: Imágenes de una capa de Sr_2FeMoO_6 sinterizada sobre Al_2O_3 90 %. Detalles de (a) homogeneidad (b) adherencia

na siguiendo el proceso anteriormente explicado. Estas muestras se han sometido a un tratamiento térmico al aire en una mufla a temperaturas de 600, 1000 y 1200 °C durante 1 hora, y se ha obtenido una adherencia creciente en las capas resultantes como se observa en las imágenes de la figura 9.6 (arriba). Para 600 °C los granos apenas se adhieren entre sí, por lo que la capa se desprende fácilmente con un palillo de madera. En 1000 °C aparecen los primeros signos de conectividad entre granos, y a 1200 °C, la adherencia con el sustrato es tal que es necesaria una cuchilla metálica para desprender la capa.

Un análisis por difracción de rayos X de la capa sinterizada en aire a 1200 °C muestra una gran cantidad de $SrMoO_4$ (figura 9.6 (arriba)), por lo que es necesario un tratamiento reductor para recuperar la fase de doble perovskita.

El segundo tratamiento se realiza a 1200 °C y en atmósfera reductora de Ar e H_2 al 1% durante una hora. Sin embargo, la capa resultante ha perdido toda adherencia al sustrato, desprendiéndose completamente como se muestra en la imagen 9.6 (abajo).

Además, aunque el difractograma de rayos X muestra una fase mayoritaria de Sr_2FeMoO_6 , la ausencia de pico de orden indica la presencia de un alto desorden catiónico.

Estos experimentos, aunque no producen resultados satisfactorios, aportan información acerca de la causa de la falta de adherencia de las capas gruesas de Sr_2FeMoO_6 .

La adherencia de la capa de SrMoO_4 tras el primer tratamiento puede deberse a diversas razones, por ejemplo, una mayor afinidad química con el sustrato o una mayor difusión de los cationes de ambos compuestos. Sin embargo, el color blanco de alúmina de la que se desprende la doble perovskita tras el segundo tratamiento descarta la presencia de interacciones químicas importantes capa-sustrato a lo largo de los procesos térmicos.

Los fenómenos observados en estos experimentos son más compatibles con que la causa de la falta de adherencia entre la capa y el sustrato sea debida a una excesiva diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica entre el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y la Al_2O_3 .

9.2.2. Caracterización

Las capas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ serigrafiadas y sinterizadas sobre sustratos de alúmina 90 % tienen la suficiente estabilidad mecánica como para poder ser caracterizadas completamente.

Un análisis de rayos X de la superficie de la capa muestra una fase pura de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (figura 9.7 (a)). No se observa señal del sustrato debido al grosor de la capa serigrafiada.

Las propiedades magnéticas son muy parecidas a las del material de partida. En las figuras 9.7 (b) y 9.7 (c) se han representado las medidas de magnetización en función del campo y en función de la temperatura, respectivamente, y se observa que tanto M_S como T_C del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ no se ven afectadas de manera importante por el proceso de serigrafiado y sinterizado.

Sin embargo, sí se observan diferencias respecto al material previo a nivel microscópico. La figura 9.8 está formada por dos imágenes SEM, la primera de la superficie de una pastilla prensada de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, y la segunda de la superficie de una capa gruesa de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Las diferencias más remarcables son, (1) la capa gruesa es porosa, y (2) los puntos de contacto entre granos vecinos no están fundidos.

La porosidad y la falta de conectividad entre granos puede ser la causa de la fragilidad de las capas gruesas.

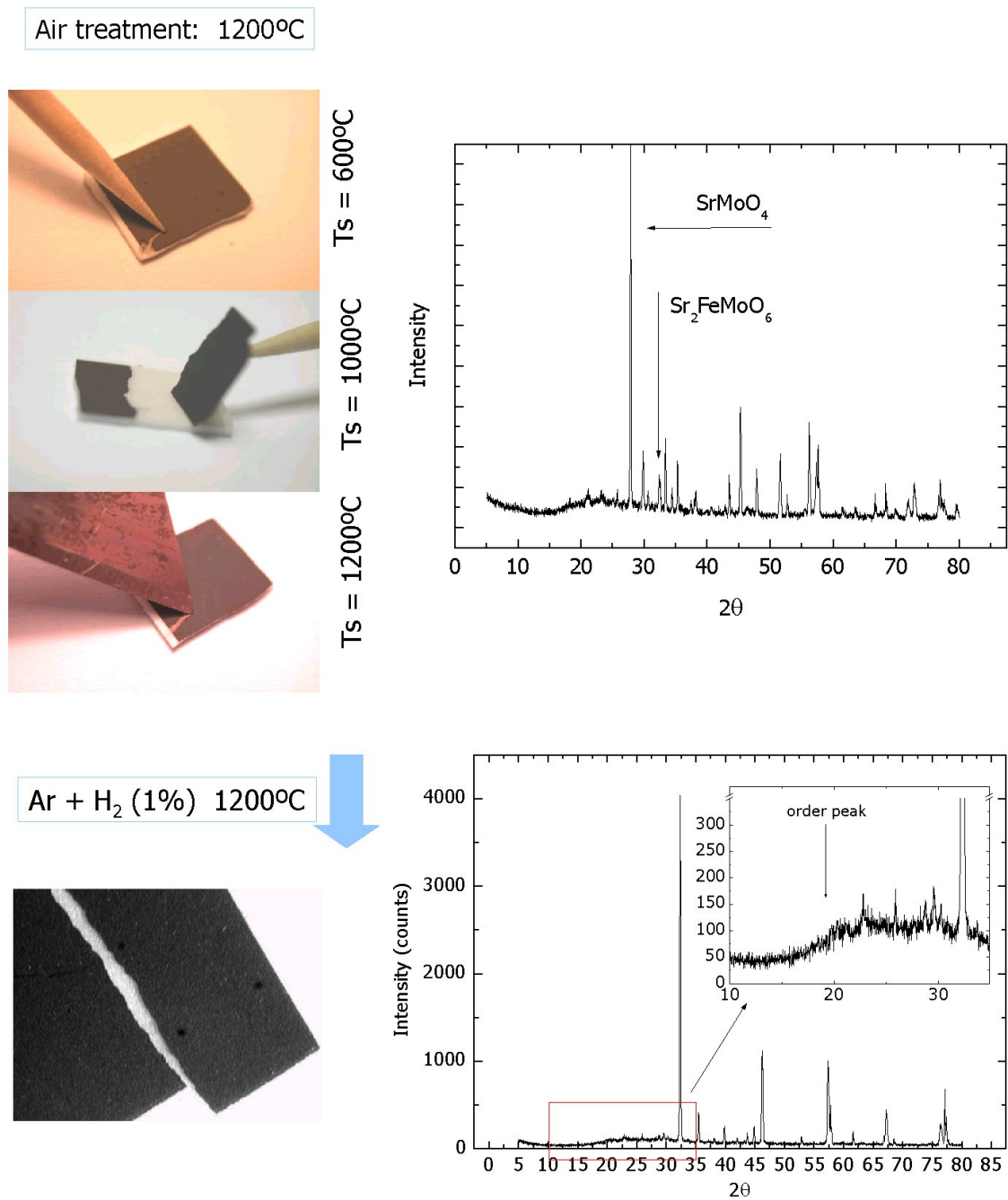


Figura 9.6: Capas gruesas con un pretratamiento al aire. Arriba, imágenes de capas tras el primer tratamiento y difractograma de rayos X de la muestra sinterizada a 1200 °C. Abajo, imagen esta última muestra tras el tratamiento reductor, junto con el difractograma del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ desprendido

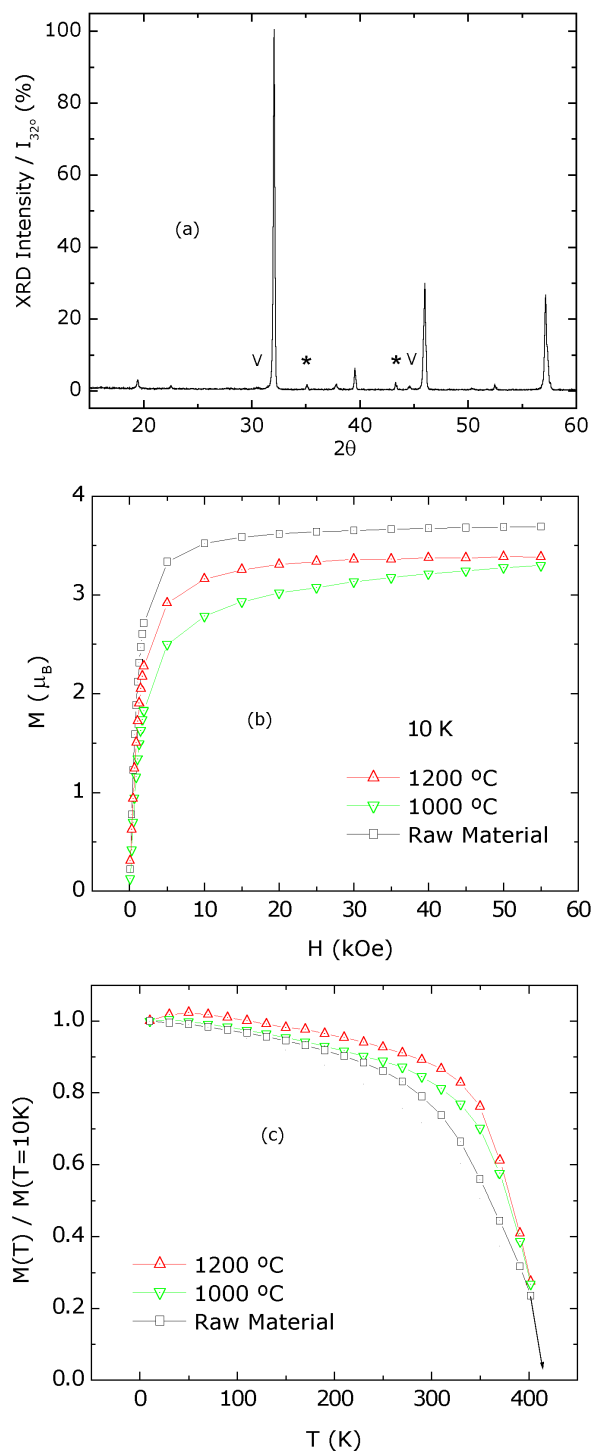


Figura 9.7: Caracterización de la capa de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sinterizada sobre Al_2O_3 90 % (a) difracción de rayos X (b) $M(H)$ (c) $M(T)$

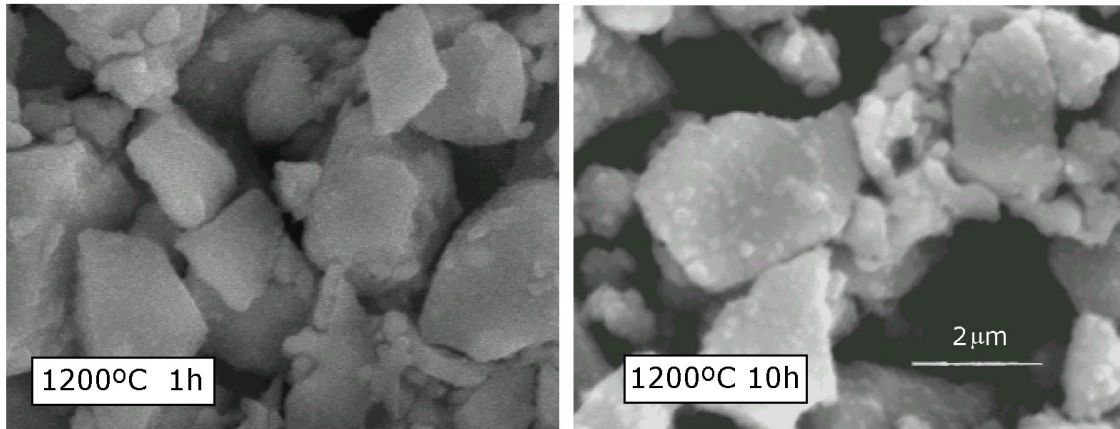


Figura 9.8: Imágenes de SEM de la superficie de capas de Sr_2FeMoO_6 sobre Al_2O_3 90 % sinterizadas a $1200^\circ C$ durante (a) 1h (b) 10h

En las medidas de transporte se observa una diferencia aún más crítica. En concreto, la magnetorresistencia de estas capas se reduce un orden de magnitud respecto a las pastillas prensadas. Este efecto se observa en la gráfica 9.9 (a), donde se compara la magnetorresistencia de una capa sinterizada a $1200^\circ C/1$ h con la de una pastilla sintetizada a $1250^\circ C/16$ h.

El origen de esta pérdida de señal podría estar en la falta de conectividad entre granos. Para comprobarlo se han sinterizado capas de Sr_2FeMoO_6 sobre Al_2O_3 90 % a $1200^\circ C$ durante tiempos entre 1 y 10 horas. Sin embargo, en las figuras 9.8 y 9.9 (a) no se observan cambios importantes ni en la conectividad entre granos ni en la magnetorresistencia.

A pesar de la aparente falta de conectividad entre granos el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura es metálico. De hecho, es sorprendente comprobar que incluso es mucho más metálico que una pastilla prensada como puede verse en la figura 9.9 (b).

Una explicación para este comportamiento podría ser la existencia de segregación de fases en la superficie de los granos. Efectivamente, imágenes con más aumentos como la de la figura 9.10 muestran pequeñas segregaciones de un color claro sobre la superficie de un grano. El análisis de EDX indica que estas segregaciones tienen un elevado contenido de Fe, por lo que podrían ser el origen de la alta metalicidad de las capas gruesas.

La presencia de segregaciones también podría explicar la pérdida de señal magnetorresistiva porque las segregaciones crean un canal de conducción cuya resistencia, además

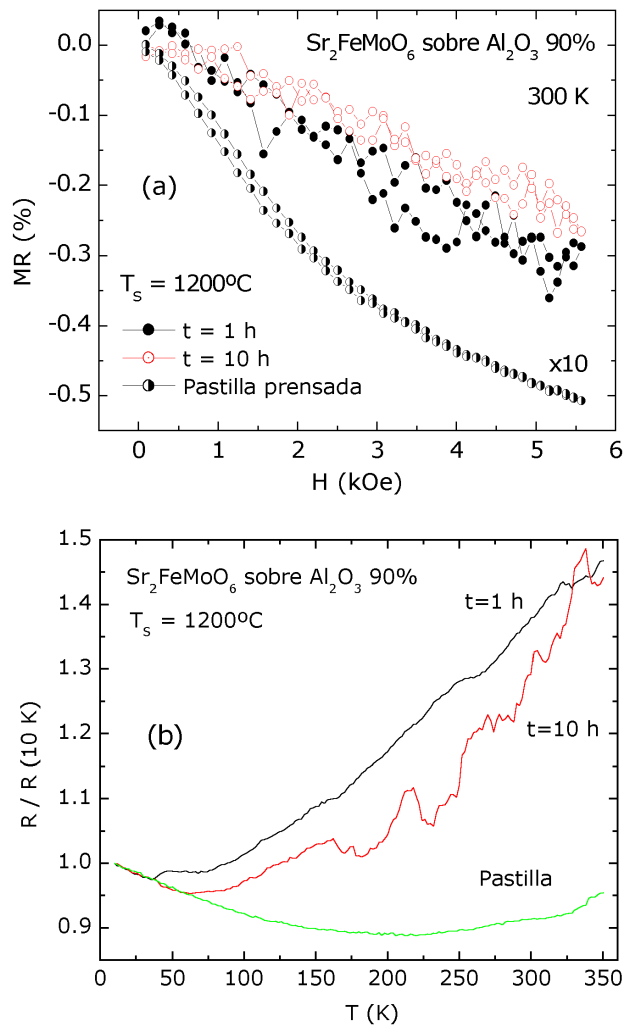


Figura 9.9: Medidas de transporte dos capas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sinterizadas sobre Al_2O_3 90 % a 1200°C durante 1h y 10h (a) $\text{MR}(H)$ (b) $R(T)$. Se incluye una pastilla prensada sintetizada para comparar

de ser muy baja, es independiente del campo magnético aplicado.

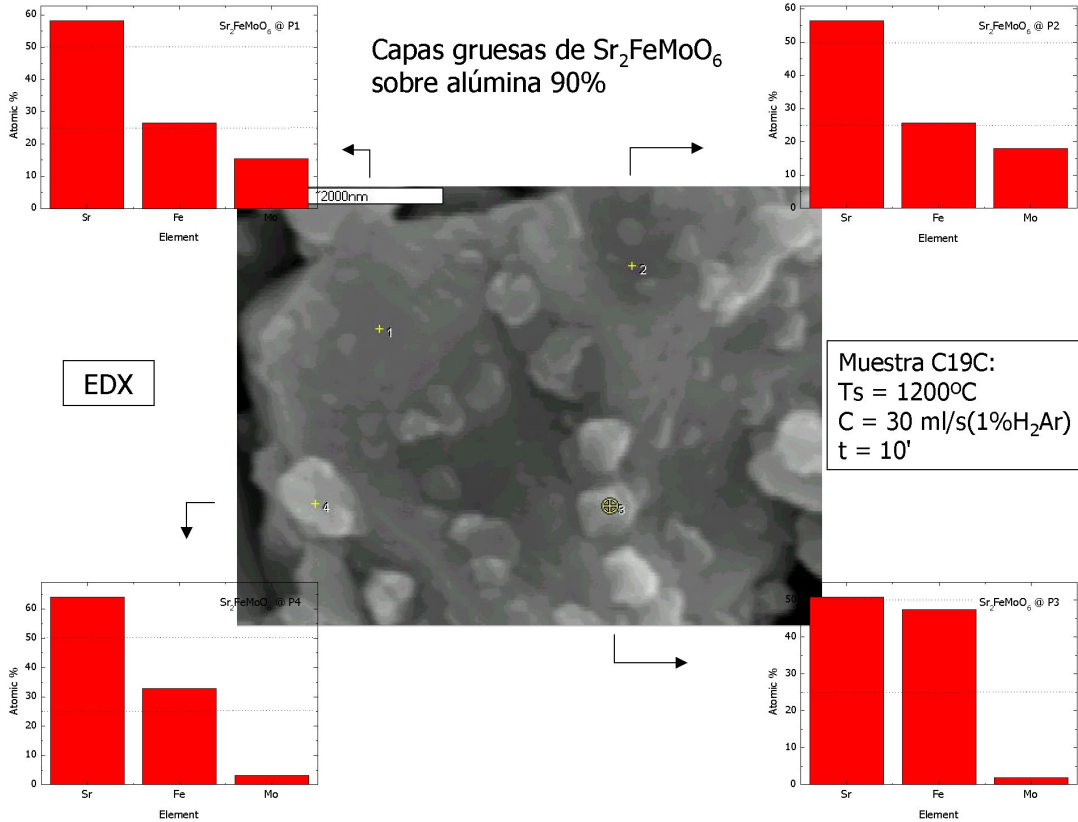


Figura 9.10: Segregaciones en granos de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sinterizados sobre Al_2O_3 90 %. Las gráficas corresponden a análisis EDX de los puntos marcados.

9.2.3. Descomposición del vehículo orgánico

Otra posibilidad que podría explicar la excesiva metalicidad de las capas gruesas podría ser la presencia de carbono metálico procedente de una mala descomposición del vehículo orgánico, que se hace durante el proceso de sinterización en argón hidrógeno.

Este planteamiento viene motivado por análisis térmico diferencial (ATD) de la descomposición en diferentes atmósferas. En la figura 9.11 (a) se aprecia que la evaporación del vehículo orgánico en aire genera un pico bien determinado a 380°C , y que la descomposición acaba a 440°C . Sin embargo, la medida realizada en atmósfera de argón hidrógeno no muestra una reacción clara, sugiriendo que la combustión es deficiente en

el rango de temperaturas estudiado.

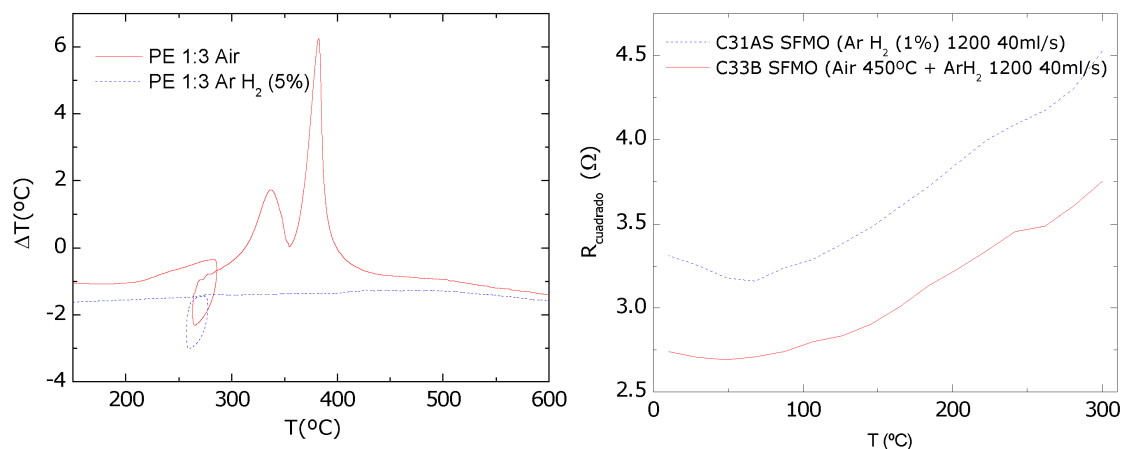


Figura 9.11: (a) Estudio de ATD de la descomposición del vehículo orgánico (b) $R_{\text{cuadrado}}(T)$ de dos capas de Sr_2FeMoO_6 , una de ellas con un pretratamiento de combustión a 450 $^{\circ}C$

Para comprobar si una mala descomposición del vehículo orgánico es la responsable del comportamiento metálico de las capas se han sinterizado algunas muestras añadiendo un pre-proceso de combustión al aire a 450 $^{\circ}C$ durante 1 h. Sin embargo, las medidas de resistividad en función de la temperatura muestran el mismo comportamiento (figura 9.11 (b)). Por lo tanto, una deficiente descomposición del vehículo orgánico no parece la causa del anormal comportamiento metálico de las capas.

9.2.4. Capas gruesas de $Ca_{0,4}Sr_{1,6}FeMoO_6$

La información recogida hasta ahora parece indicar que mejorando la conectividad entre granos podría mejorarse respuesta eléctrica de las muestras. Por un lado se conservaría mejor la polarización de la corriente de electrones entre granos, y por el otro lado los puntos de contacto se verían menos afectados por la segregación de fases de la superficie.

La idea es que cuanto más conectados estén los granos, más deberían aproximarse las propiedades de transporte del sistema a las pastillas prensadas de Sr_2FeMoO_6 del capítulo 4.

Una estrategia posible es reducir el punto de fusión de la doble perovskita, que puede conseguirse con la sustitución Sr-Ca (figura 8.1 pág 162).

Efectivamente, en la figura 9.12 (derecha) se muestra una imagen SEM de la superficie de una capa gruesa de $Ca_{0,4}Sr_{1,6}FeMoO_6$ donde puede apreciarse una mayor fusión en los puntos de contacto entre granos. La figura 9.12 (izquierda) corresponde a una muestra de Sr_2FeMoO_6 para comparar. Ambas se han sinterizado con los mismos parámetros: 1200 °C, 10 min., Ar H₂ 1 %.

Sin embargo, la señal magnetorresistiva no se ve afectada por este cambio. En la figura 9.13 se ha representado la magnetorresistencia en función del campo para una capa de Sr_2FeMoO_6 y una de $Ca_{0,4}Sr_{1,6}FeMoO_6$, y no existen diferencias apreciables. Las medidas se han realizado a baja temperatura para evitar los efectos de las distintas T_C a la hora de comparar.

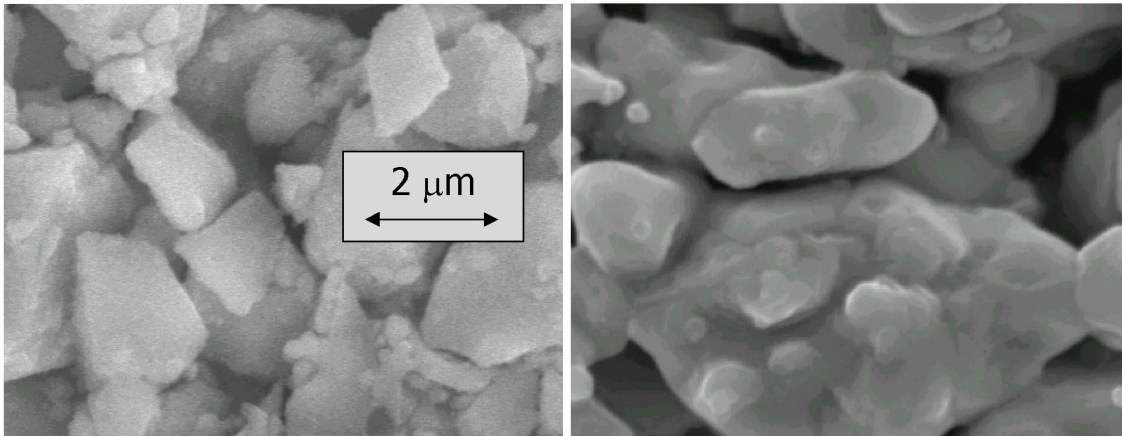


Figura 9.12: Imágenes SEM de la superficie de capas gruesas de Sr_2FeMoO_6 (izquierda) y $Ca_{0,4}Sr_{1,6}FeMoO_6$ (derecha)

9.2.5. Potenciómetros de Sr_2FeMoO_6 sobre Al_2O_3 90 %

Aunque la señal magnetorresistiva de las capas de Sr_2FeMoO_6 está muy por debajo de la señal del material masivo, se han serigrafiado algunos potenciómetros y se han realizado algunas medidas preliminares.

Las imágenes 9.14 (a) y (b) corresponden a un potenciómetro de Sr_2FeMoO_6 seri-

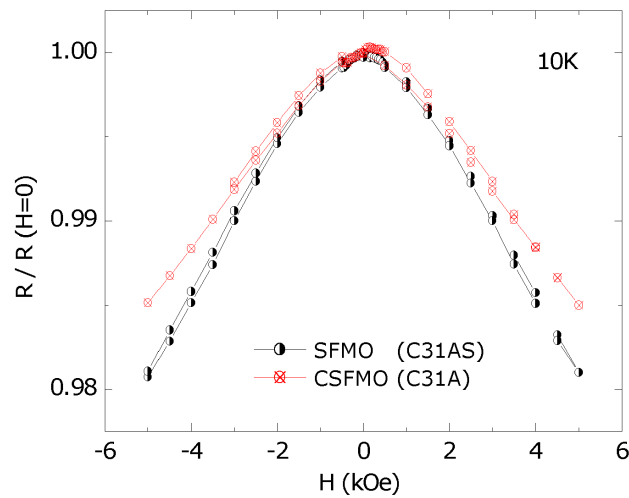


Figura 9.13: Magnetorresistencia de una capa gruesa de $Ca_{0,4}Sr_{1,6}FeMoO_6$ comparada con una de Sr_2FeMoO_6 a baja temperatura

grafiado en NACESA sobre un sustrato cerámico de alúmina 90 % y a un esquema simple de medida, respectivamente.

El potenciómetro consta de dos ramas, que se implementan como dos resistencias de un puente de Wheatstone. El puente se descompensa aplicando campo magnético sobre alguna de las ramas con un imán semicircular que puede girar en el eje del potenciómetro como se indica en el esquema (b).

En la figura 9.15 se muestra la señal obtenida del puente, alimentado con 1 V, mientras se hace girar el imán. Parece una señal sinusoidal pero el ruido hace imposible un análisis más detallado de su forma. La sensibilidad obtenida en los valores máximos es de un 0.01 %.

En resumen, las capas gruesas de Sr_2FeMoO_6 serigrafadas y sinterizadas sobre sustratos de alúmina presentan una importante falta de adherencia y una fragilidad mecánica que las hace imposibles de caracterizar. Se ha conseguido adherencia suficiente utilizando una alúmina pura al 90 %. Las capas sinterizadas sobre este sustrato son puras y tienen un M_S y una T_C próximas a los valores del material masivo. Sin embargo, la magnetorresistencia de estas capas son un orden de magnitud menor que la de las pastillas,

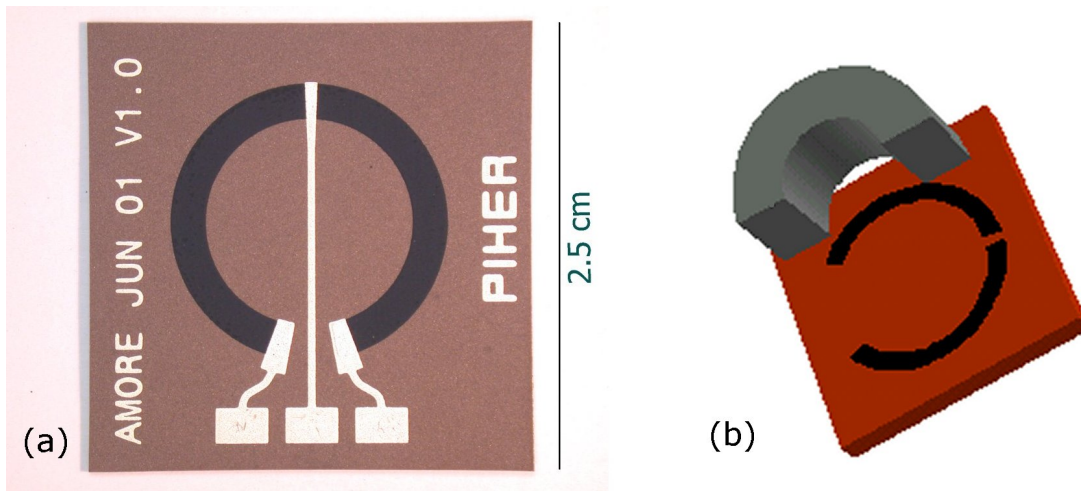


Figura 9.14: Potenciómetro sin contactos (a) pista de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ serigrafiada sobre Al_2O_3 90 % (b) esquema de la situación del imán

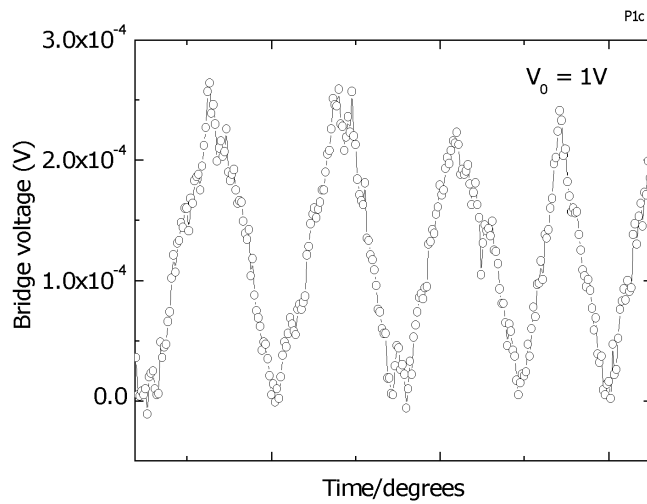


Figura 9.15: Señal de un potenciómetro de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sinterizado sobre Al_2O_3 90 %

posiblemente debido a una falta de conectividad entre los granos.

9.3. Capas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sobre capa barrera

En los apartados anteriores se ha llegado a la conclusión de que hay que mejorar la conectividad entre granos de una capa gruesa para tener una magnetorresistencia en capa gruesa similar a la de las muestras en pastilla.

Se ha visto que disminuir la temperatura de fusión del material no ha producido grandes cambios en la señal, por lo que en esta sección se explora otra estrategia, aumentar la temperatura de sinterización.

La temperatura de sinterización en las capas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sobre sustrato de alúmina estaba limitada a 1250 °C, temperatura por encima de la cual aparecían síntomas evidentes de difusión entre la doble perovskita y la cerámica. Para aumentar T_S lo ideal sería sustituir la alúmina por otra cerámica más refractaria. Sin embargo, el material más apropiado, la zirconia, es demasiado caro para su utilización en un proceso de fabricación industrial.

Se ha optado por mantener la alúmina como sustrato e introducir la zirconia como una capa gruesa serigrafiada que actúe como capa barrera entre el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y el Al_2O_3 .

En esta sección se verá cómo la incorporación de una capa barrera a la estructura permite aumentar la temperatura de síntesis hasta los 1400 °C. Las capas sinterizadas de esta forma presentan una buena conectividad entre granos y, dependiendo de otros parámetros, una magnetorresistencia comparable a la del bulk.

Los resultados presentados corresponden a dos series de muestras, unas serigrafiadas en el ICMAB y otras en NACESA. Aunque todas están sinterizadas y caracterizadas en el ICMAB, existen grandes diferencias entre ellas en adherencia y magnetorresistencia.

En la figura 9.16 se presenta un esquema general de las estructuras que se estudiarán en esta sección. Están compuestas por un sustrato de alúmina 100 % sobre el que se serigrafía y sinteriza una capa gruesa de YSZ. Sobre ésta se serigrafía y sinteriza la capa de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Se ha utilizado un sustrato de Al_2O_3 de 1 mm de grosor, el doble que los del apartado anterior para evitar deformaciones a altas temperaturas.

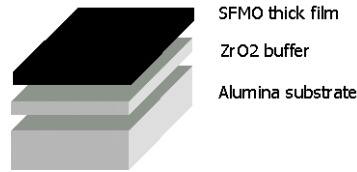


Figura 9.16: Esquema de una estructura SFMO/YSZ/Alúmina

En la figura 9.17 se presenta un esquema del proceso total de fabricación de una capa gruesa. Consta de dos procesos de serigrafía y dos procesos de sinterizado, uno para cada capa gruesa. El YSZ se sinteriza al aire en una mufla, mientras que el Sr_2FeMoO_6 necesita una atmósfera de Ar H_2 1 %.

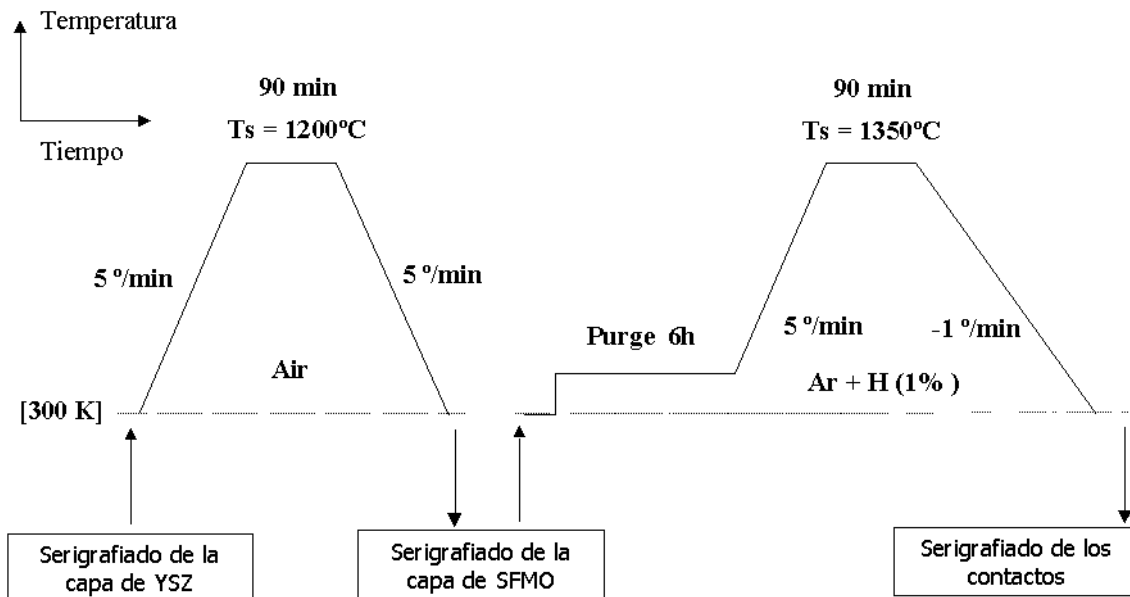


Figura 9.17: Esquema del proceso de fabricación de una bicapa SFMO/YSZ/Alúmina

En la tabla 9.2 se muestran los parámetros y materiales utilizados en la fabricación de las dos series de muestras: las serigrafiadas en el ICMAB (SI) y en NACESA (SN).

Las diferencias más notables están en el tipo de vehículo orgánico utilizado para preparar las tintas, el tamaño de grano del YSZ y el equipo utilizado, casero para la serie SI e industrial para la serie SN.

Serigrafía	ICMAB (SI)	NACESA (SN)
Vehículo orgánico	RV-25	Polímero basado en poliéster
Equipo de serigrafiado	casero	industrial
Preparación de tintas	casero	industrial
Secado de la capa	110°C/15 min	200°C/30 min
YSZ (procedencia)	micrométrico (Diopma)	nanométrico (Zrchem)

Tabla 9.2: Parámetros no comunes en el proceso de fabricación de las series SI y SN de bicapas gruesas $Al_2O_3/YSZ/Sr_2FeMoO_6$

A continuación se presentan los resultados de un análisis microestructural mediante imágenes SEM de las dos series de capas para observar la mejora en la conectividad entre granos.

En un apartado posterior se comparan las propiedades magnéticas y de transporte de ambas series.

9.3.1. Caracterización microestructural

La sinterización a 1350 °C durante 90 min. de las capas de Sr_2FeMoO_6 consigue una sinterización más evidente que en el caso de las capas simples sinterizadas a 1200 °C. En la figura 9.18 se muestran imágenes SEM de la superficie de capas correspondientes a muestras de las series SI y SN. El aumento de la conectividad es evidente en los dos últimos casos respecto a las capas de Sr_2FeMoO_6 sinterizadas a 1200 °C (imágenes 9.8, pág. 187).

En la figura 9.19 se muestra imágenes transversales de la estructura para ambas series. En la imagen de la serie SI sólo se muestra la imagen de la capa de SFMO; el sustrato visible bajo la capa es la capa gruesa de YSZ. La fractura de la muestra es mejor en la de la serie SN y se observa la estructura SFMO/YSZ/Alúmina completa.

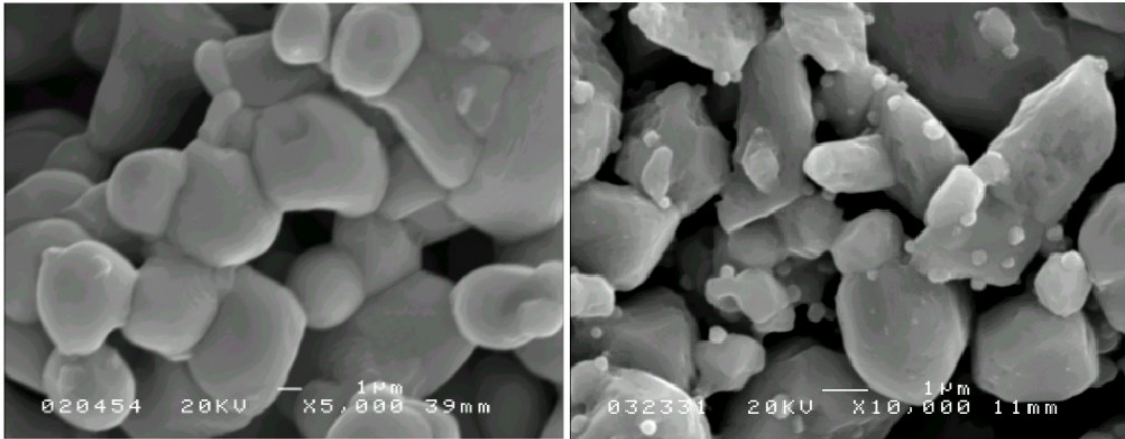


Figura 9.18: Imágenes SEM de capas gruesas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sobre YSZ serigrafiadas en el ICMAB (izquierda) y en NACESA (derecha)

Existe una diferencia importante de grosores, $\approx 60 \mu\text{m}$ para la serie SI comparado con $\approx 30 \mu\text{m}$ para la serie SN.

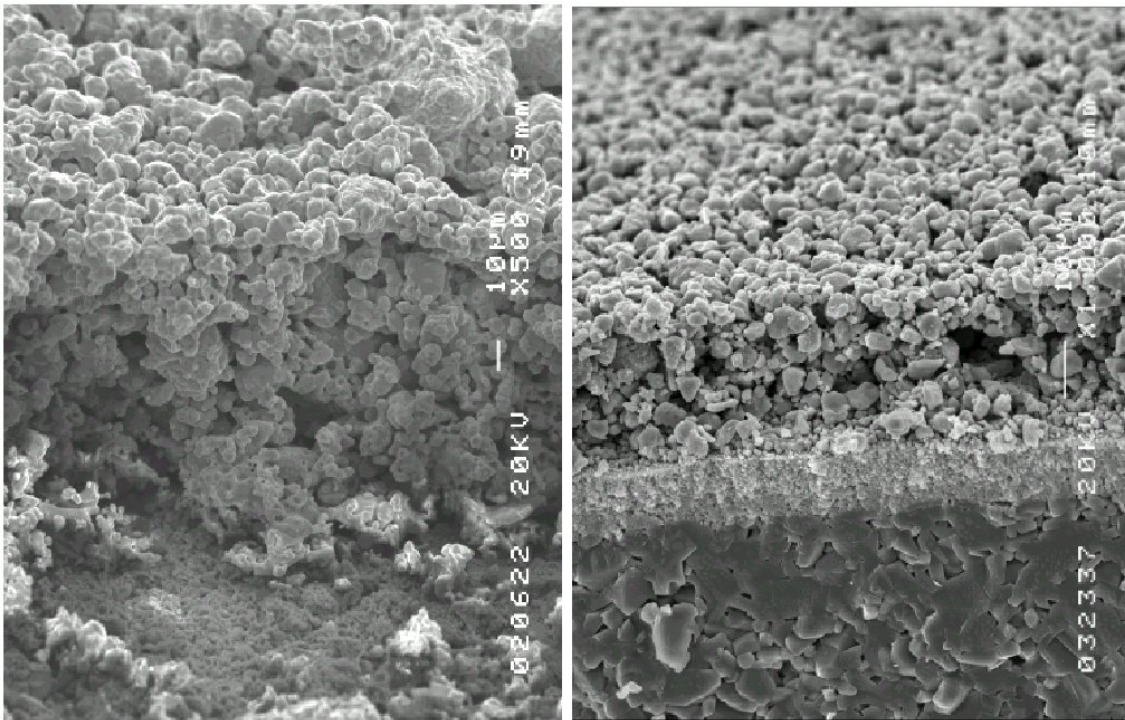


Figura 9.19: Imágenes SEM del perfil de estructuras SFMO/YSZ/Alúmina serigrafiadas en el ICMAB (izquierda) y NACESA (derecha)

Más importante es la diferencia encontrada en la adherencia de estas capas.

Para la serie SI la capa está completamente desprendida del sustrato, como se muestra en la imagen 9.20. Las zonas de color más blanco corresponden a fragmentos de la capa barrera de YSZ, adherida indistintamente a la capa de SFMO y a la alúmina. Sin embargo, la capa tiene suficiente estabilidad mecánica como para poder ser manipulada y caracterizada.

Para la serie SN la estructura está completamente adherida al sustrato de alúmina, presentando resistencia incluso al rallado con un palillo de madera.



Figura 9.20: Capa de Sr_2FeMoO_6 sinterizada sobre YSZ y completamente desadherida

También se ha detectado la aparición de zonas de color claro en la superficie de las capas de la serie SN. Su tamaño y concentración depende del proceso de sinterización, aumentando para atmósferas más reductoras y temperaturas más altas. En la figura 9.21 se muestran dos imágenes tomadas con una lupa binocular de dos capas de la serie SN sinterizadas con dos flujos de Ar/H_2 diferentes, observándose una gran concentración de zonas de color claro para la más reducida.

Estas imágenes parecen indicar que el precio de la adherencia es la contaminación parcial de la capa de Sr_2FeMoO_6 .

Es importante señalar que esta relación entre contaminación y adherencia ya se había encontrado en capas gruesas de $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ serigrafiadas sobre sustratos de alúmina^[102]. En particular, para $T_S = 1400$ °C aparecía una buena adherencia a mismo tiempo que una difusión de cationes con el sustrato que penetraban hasta $4 \mu m$ en la capa.

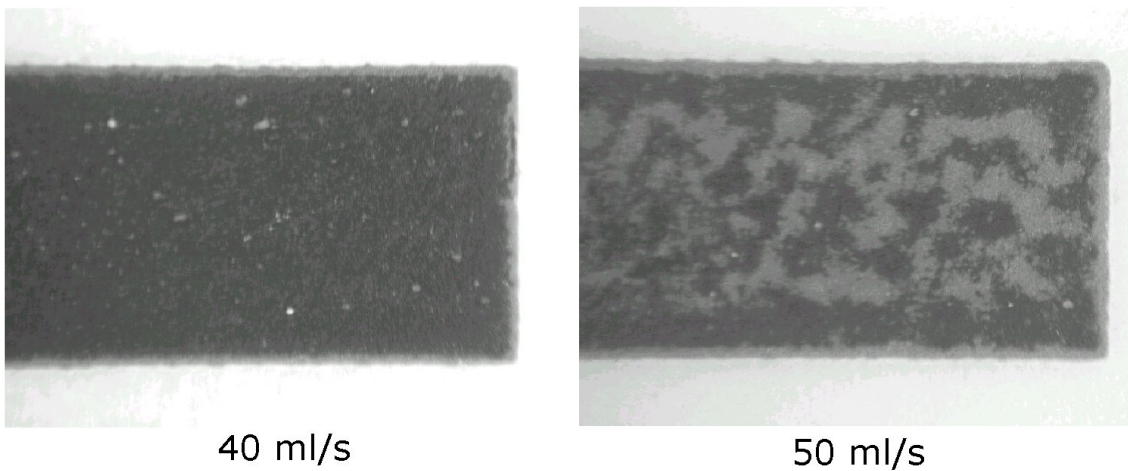


Figura 9.21: Evidencias de contaminación en la serie SN sinterizada a 1400 °C en función del caudal de gas de sinterización

En resumen, las diferencias encontradas se interpretan como consecuencia de un mejor serigrafiado en las muestras SN. Esto, junto con un tamaño de grano más reducido en la capa barrera de YSZ, permite una mayor interacción entre las dos capas, produciendo adherencia y difusión de cationes.

9.3.2. Caracterización de la capa de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Las diferencias entre las dos series encontradas en el apartado anterior producen un deterioramiento general de las propiedades de las capas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ de la serie SN.

En la figura 9.22 se han representado los difractogramas de rayos X de una muestra de cada serie. El difractograma se ha realizado en la superficie de la capa de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. La señal recibida se interpreta proveniente sólo de esta capa, de 30 μm de grueso como mínimo.

Para la muestra SI el difractograma es el correspondiente al $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ puro. En la muestra SN, sin embargo, aparecen unos pequeños picos que no pertenecen ni a la estructura de la doble perovskita ni al YSZ, y que se interpretan como impurezas formadas por la interacción entre las dos capas superiores.

Las propiedades magnéticas también aparecen deterioradas en las muestras SN. En

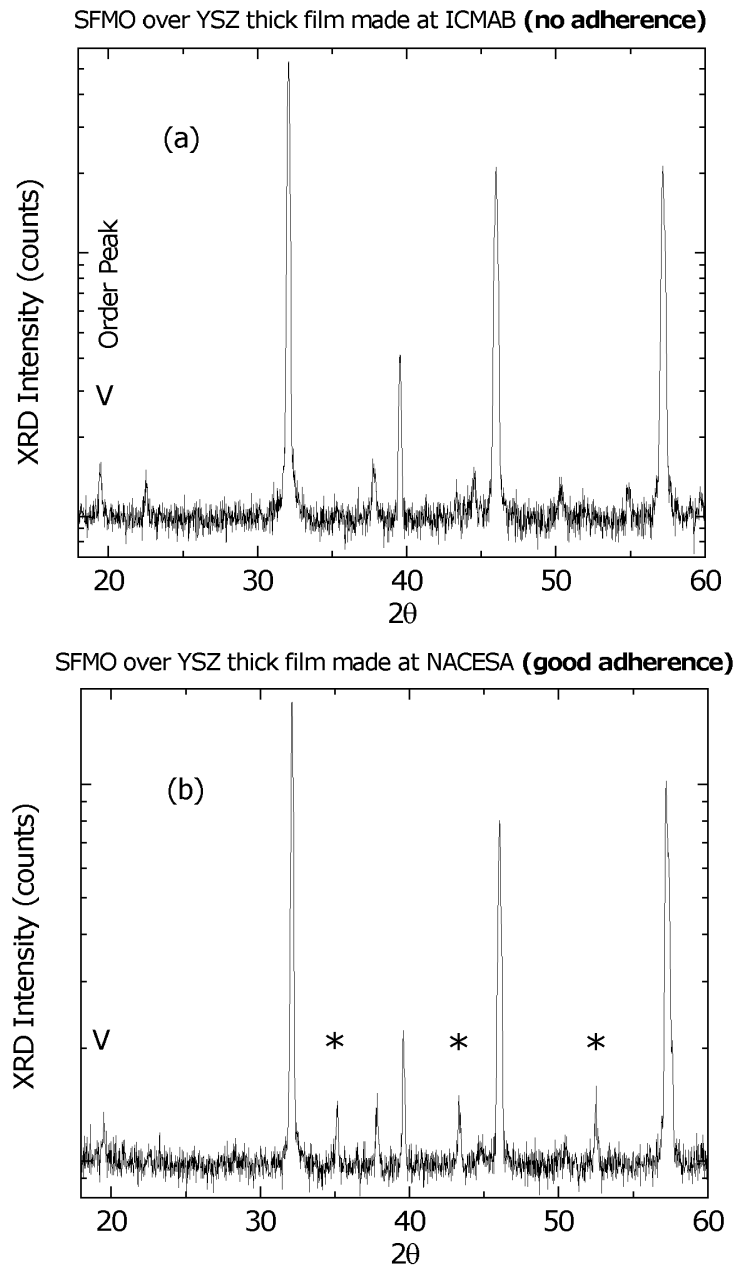


Figura 9.22: Difracción de rayos X de muestras de las series (a) SI y (b) SN, donde las reflexiones que no pertenecen al Sr_2FeMoO_6 se han marcado con (*)

la figura 9.23 se muestran medidas de magnetización en función del campo magnético para una muestra de cada serie. Se observa que la muestra SN tiene una magnetización de saturación de $\simeq 2.5 \mu_B$, comparado con los $\simeq 3.5 \mu_B$ de la muestra SI, comparable al M_S del material de partida ($3.8 \mu_B$).

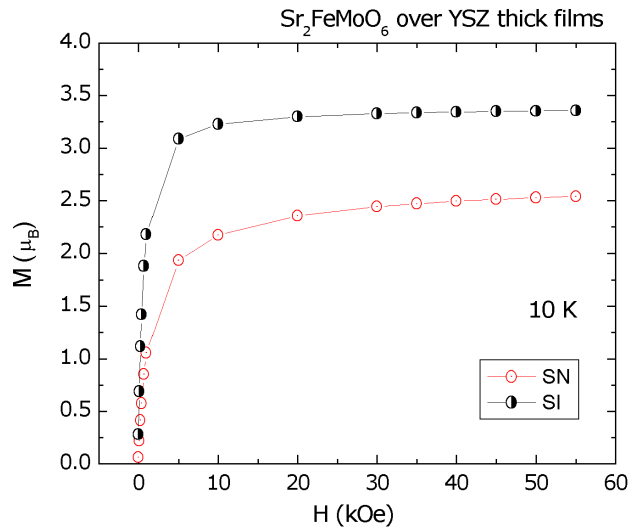


Figura 9.23: Magnetización en función del campo de la capa $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ de las series SI y SN

Las diferencias más críticas aparecen en las propiedades de transporte.

En las figuras 9.24 (a) y (b) se ha representado la magnetorresistencia en función del campo a temperatura ambiente y a 10 K para una muestra SI y otra SN.

La muestra SN presenta una magnetorresistencia comparable a la medida en las muestras de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sinterizadas sobre sustratos de Al_2O_3 90 % (figura 9.13, pág. 192). En esta serie no ha habido una mejora de la señal a pesar de la optimización de la conectividad entre granos.

Sin embargo, la muestra SI presenta una magnetorresistencia de 4.5 % a 300 K y 5 kOe, similar a la señal de las pastillas prensadas (figura 4.11, pág. 83).

Más diferencias pueden encontrarse en las medidas de resistencia en función de la temperatura (figura 9.24 (c)). La muestra SN conserva el carácter metálico de las capas simples de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, mientras que la muestra SI presenta un comportamiento más parecido al encontrado en las muestras de pastillas prensadas.

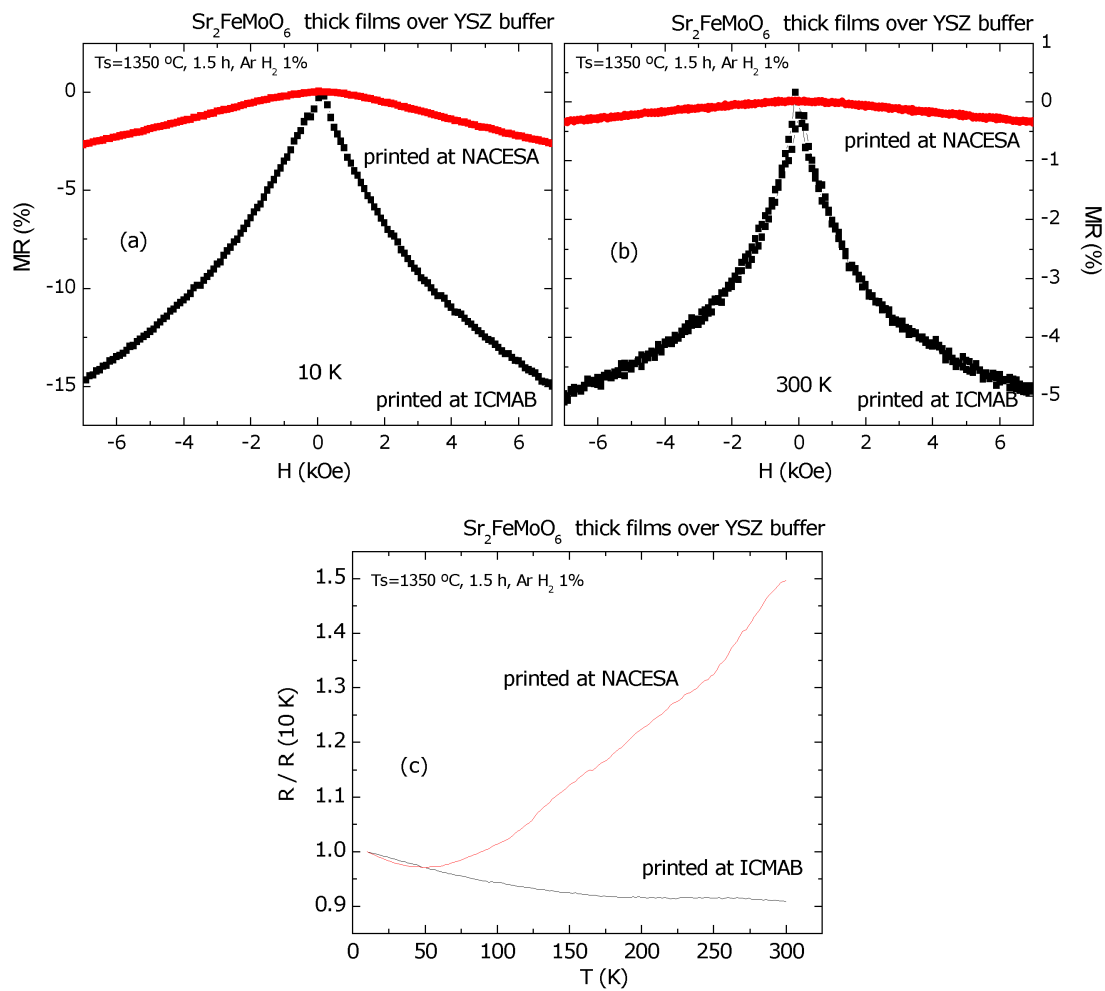


Figura 9.24: Medidas de transporte de muestras de las series SI (símbolos negros) y SN (símbolos rojos). (a) MR(H) a 10K, (b) a 300 K y (c) RdT

Estas diferencias se interpretan como directamente relacionadas con las diferencias en el serigrafiado de ambas series, que produce un aumento de la interacción entre las capas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ e YSZ en la serie SN.

En resumen, la caracterización realizada sobre las series SN y SI muestra una fase mayoritaria de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ferromagnética y magnetorresistencia a temperatura ambiente. Sin embargo, las diferencias en el serigrafiado producen importantes diferencias entre ambas series. En particular, la serie SN contiene trazas de impurezas ($< 1\%$), una magnetización inferior a la esperada y la MR sigue siendo un orden de magnitud menor que la de las pastillas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. En la serie SI no se ha detectado la presencia de impurezas, la magnetización es cercana a la del material previo y, más importante, se consigue una magnetorresistencia comparable a la de las pastillas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Además, la resistividad no presenta la marcada evolución metálica obtenida en el resto de capas caracterizadas en este capítulo.

9.4. Potenciómetros

Tal y como se hizo con las capas simples sobre Al_2O_3 90 %, se ha serigrafiado una pista de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sobre un buffer de YSZ sinterizado sobre un sustrato de alúmina. Las condiciones de serigrafiado y sinterizado son las utilizadas en la serie SN para conseguir adherencia. Pruebas realizadas con las condiciones de la serie SI dan lugar a pistas completamente desprendidas y, debido a la fragilidad de su forma, agrietadas o rotas, por lo que no ha sido posible su caracterización.

Los potenciómetros de la serie SN presentan una adherencia similar a las capas presentadas en el apartado anterior, y no se aprecian grietas o signos de fragilidad estructural en su superficie.

La señal del potenciómetro se ha medido en la misma configuración representada en la imagen 9.14. Los resultados se han representado en la gráfica 9.25, donde se observa una señal del mismo orden de magnitud que la de los potenciómetros serigrafiados directamente sobre Al_2O_3 90 % (ver figura 9.15, pág. 193), y presenta el mismo ruido de fondo.

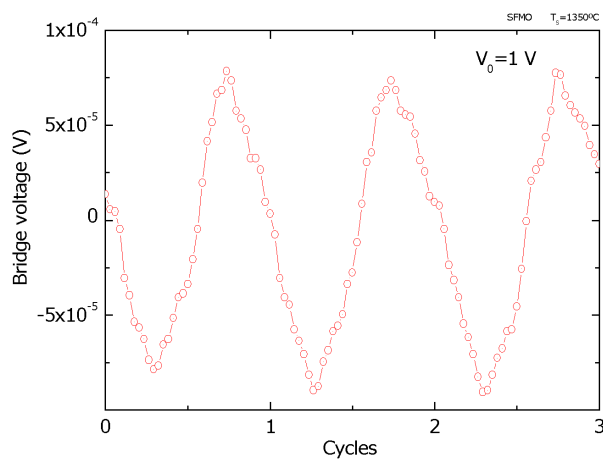


Figura 9.25: Señal de un potenciómetro de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sinterizado sobre $\text{YSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con las condiciones de la serie SN

9.5. Conclusiones

Se ha conseguido serigrafar y sinterizar con éxito capas gruesas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sobre varios tipos de alúmina, incluso sobre capas barrera. Después de estos dos procesos el material conserva su pureza y, en gran parte, sus propiedades magnéticas.

Sin embargo, las propiedades de transporte, excepto para las muestras de la serie SI, se ven afectadas de manera notable.

Por un lado, la evolución de la resistencia en función de la temperatura tiene un marcado carácter metálico, mayor que en las pastillas de SFMO. La presencia de segregaciones metálicas en las fronteras de los granos podría explicar este fenómeno.

Por otro lado, la magnetorresistencia es un orden de magnitud menor que en las pastillas prensadas. Esta pérdida de señal puede atribuirse a falta de conectividad entre granos, en las muestras sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, o a la presencia de impurezas, en la serie SN.

Se ha conseguido reproducir las propiedades de transporte de pastillas prensadas en capas serigrafadas sobre una barrera de YSZ con las condiciones de la serie SI, obteniéndose una magnetorresistencia de 5% a 6 kOe y 300 K. Estos resultados pueden

ser consecuencia de la optimización de la conectividad entre granos conseguida al sinterizar a 1400 °C.

Sin embargo, la adherencia con el sustrato es nula, lo que hace inviable la aplicación de estas condiciones a la producción de potenciómetros.

La comparación de las series SN y SI permite ver que existe una relación de compromiso entre la señal magnetorresistiva y la adherencia con el sustrato. La causa de esta relación es, posiblemente, la excesiva interacción química entre el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y el YSZ necesaria para obtener una adherencia apreciable, y que produce la aparición de impurezas y el deterioro de las propiedades de la capa magnetorresistiva.

Las diferencias entre ambas series son, básicamente, dos: (1) un tamaño de grano más pequeño en el YSZ para la serie SN, y (2) un mejor serigrafiado de la serie SN. Ambos factores implican una mayor interacción química entre capa y barrera, de acuerdo con lo observado.

La solución a este problema podría conseguirse por diversos caminos. Actualmente se está estudiando el efecto del grosor de la capa de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en la serie SN sobre la magnetorresistencia. El objetivo es que la contaminación procedente del YSZ no afecte a toda la capa sino sólo a parte más interna.

Otra solución podría ser la sustitución del YSZ por otro material más neutro químicamente. Se han realizado pruebas de laboratorio con diversos materiales refractarios como CeO_2 , SrTiO_3 o BaZrO_3 , sin encontrarse contaminación pero tampoco adherencia.

Es lógico pensar que cuando se suprima la interacción química entre el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y la capa barrera la diferencia de coeficientes de dilatación suprima de nuevo la adherencia como se ha observado en las capas serigrafiadas directamente sobre alúmina.

Por tanto, la solución debería pasar por la disminución de esta diferencia de coeficientes de dilatación, ya sea sustituyendo el sustrato cerámico o utilizando una capa barrera de acomodación, como una mezcla de YSZ (u otro material más neutro químicamente) y $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Capítulo 10

Resumen y valoración

10.1. Resumen de conclusiones

El estudio del óxido magnetorresistivo $A_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ presentado en este trabajo se ha dividido en cuatro fases: síntesis, caracterización, optimización de propiedades y aplicación tecnológica.

Esta familia de dobles perovskitas puede sintetizarse por reacción de estado sólido de los óxidos y carbonatos constituyentes, mediante un proceso a alta temperatura y en una atmósfera controlada y extremadamente reductora.

Se han estudiado los efectos de los parámetros del proceso sobre la calidad del material sintetizado y se ha conseguido un control de la presencia de impurezas y de la cantidad de defectos de orden catiónico. Como consecuencia de este control, es posible sintetizar de manera reproducible muestras puras de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con un desorden catiónico menor del 5 %.

Además, se ha detectado una extrema sensibilidad de este material a la humedad e inestabilidad química en presencia de oxígeno, que forma SrMoO_4 en las fronteras de los granos a temperatura ambiente.

La caracterización del material sintetizado muestra que el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ es una doble perovskita ferromagnética hasta $\simeq 400$ K, conductora y magnetorresistente desde baja temperatura hasta más de 100 °C. La red cristalina tiene simetría tetragonal, con los octaedros de coordinación ligeramente rotados, y puede describirse con el grupo de simetría $I4/m$.

Se ha detectado, al igual que muchos otros autores, la presencia de desorden catiónico entre el Fe y Mo. También se han mostrado evidencias de la presencia de defectos de frontera en antifase.

El estudio de muestras puras de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con distintas concentraciones de orden Fe-Mo ha permitido investigar su efecto sobre las propiedades del material:

- El desorden catiónico es el responsable de la magnetización de saturación reducida que siempre se encuentra en el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Un modelo sencillo en el que la subred B se ordena antiparalelamente a la subred B' permite obtener que M_S varía con AS en la forma $M_S = 4-8AS$, expresión que es compatible cuantitativamente con los resultados experimentales.
- En los defectos de orden se forman enlaces antiferromagnéticos Fe-O-Fe, que contribuyen apreciablemente a la susceptibilidad en la zona paramagnética.
- Medidas de Mössbauer y de fotoemisión indican un aumento de iones Fe^{3+} en muestras desordenadas.
- En presencia de desorden, las interacciones magnéticas se debilitan, y, en consecuencia, la temperatura de Curie, acompañado una reducción del alcance del orden magnético.

Las medidas de Mössbauer y fotoemisión de los cationes magnéticos muestran un estado de valencia no entero $\text{Fe}^{3-\delta}:\text{Mo}^{5+\delta}$ con $\delta \simeq 0.4$. Este resultado es compatible con los cálculos de estructuras de bandas y con la hipótesis de una interacción magnética mediada por electrones itinerantes en la banda de conducción.

Sin embargo, el reducido momento magnético en el Mo sugiere que un doble intercambio solo no puede justificar una T_C de 400 K. Se ha propuesto que interacciones

del tipo RKKY pueden ser importantes en las dobles perovskitas.

Con esta idea se han desarrollado expresiones que relacionan la T_C con la densidad de electrones en el nivel de Fermi. Medidas de fotoemisión han proporcionado resultados experimentales que confirman esta relación en los sistemas Sr_2FeMoO_6 , $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ y $Ca_xSr_{2-x}FeMoO_6$.

Estas expresiones también indican que es necesario tener en cuenta la contribución de los electrones itinerantes en la zona paramagnética para interpretar cuantitativamente la ley de Curie-Weiss.

La optimización de las propiedades del Sr_2FeMoO_6 se ha llevado a cabo mediante sustitución catiónica del Sr por Ca y La.

La sustitución La-Sr implica un dopaje electrónico en la subred B-B', y consigue aumentar la temperatura de Curie 70 K para un 50 % de La. Medidas de fotoemisión en la banda de valencia confirman un aumento de la densidad de electrones en el nivel de Fermi. Sin embargo, también se produce un crítico aumento del desorden catiónico y de la distorsión cristalográfica. Como consecuencia, la magnetorresistencia es mucho más pequeña en el $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ que en el Sr_2FeMoO_6 , reduciendo, por tanto, su interés tecnológico.

Las medidas realizadas en el sistema $Ca_xSr_{2-x}FeMoO_6$ con $x > 0.4$ son compatibles con la desaparición del desorden catiónico. Sin embargo, no ha sido posible reducir el desorden catiónico en el material $La_x(Ca_{0,4}Sr_{1,6})_{1-x}FeMoO_6$.

Para terminar, se ha intentado sacar provecho del interés tecnológico del Sr_2FeMoO_6 aplicándolo al diseño de un sensor industrial, un potenciómetro sin contactos magnetorresistivo. El dispositivo se basa en una pista de Sr_2FeMoO_6 granular serigrafiada y sinterizada sobre un sustrato cerámico.

Sin embargo, en el plazo de entrega de esta tesis doctoral no se ha tenido éxito en la obtención de un potenciómetro con propiedades adecuadas. Se han detectado dos dificultades:

- Las capas gruesas presentan una crítica falta de adherencia con el sustrato

- La señal magnetorresistiva obtenida es un orden de magnitud inferior al de las pastillas prensadas

Se han conseguido solucionar ambos problemas por separado, pero no se ha conseguido una capa que presente adherencia y una magnetorresistencia importante simultáneamente. La causa puede estar en la necesidad de subir a 1400 °C para obtener una buena conectividad entre granos. Esta alta temperatura produce, o el desprendimiento de la capa, o la contaminación del material.

10.2. Valoración general

La motivación del estudio del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y dobles perovskitas relacionadas es doble. Por un lado interesa, a nivel fundamental, comprender la naturaleza de sus interacciones y el porqué de su alta T_C en comparación con otras perovskitas magnetorresistentes. Del otro lado, está el evidente interés de aprovechar las nuevas características desde el punto de vista tecnológico.

En esta tesis se ha demostrado que los electrones itinerantes juegan un papel importante en el magnetismo de las dobles perovskitas. Modificar la densidad de estos electrones en el nivel de Fermi es un método válido para controlar la T_C , como se ha demostrado con varios casos experimentales. Sin embargo, quedan interrogantes acerca de porqué varía esta densidad en ciertos sistemas. Por ejemplo, en el sistema A_2FeMoO_6 con $\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$, la T_C tiene un máximo en el Sr, mientras que si la banda de conducción sólo se viera afectada por la distorsión de los enlaces Fe-O-Mo debería seguir creciendo en el lado del Ba, de estructura cúbica.

Hay que destacar que en estas dobles perovskitas parecen existir varias interacciones compitiendo entre sí. Por ejemplo, en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ desordenado aparecen fuertes enlaces antiferromagnéticos Fe-O-Fe. El desconocido papel del molibdeno se pone de manifiesto en el sistema $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, donde las interacciones ferromagnéticas aumentan su intensidad hasta los 540 K, aunque la desaparición de la magnetorresistencia indica que la naturaleza de las interacciones dominantes son diferentes a las del compuesto con Mo. Y en el otro extremo está el Sr_2FeWO_6 , débilmente antiferromagnético.

El corolario es que la optimización de las interacciones dominantes en el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ pasa por comprender el papel de los cationes magnéticos con más detalle, y comprender el origen de las otras interacciones que compiten en el sistema.

Respecto al punto de vista tecnológico de esta familia de materiales, la conclusión de esta tesis es que su síntesis y estabilidad posterior es muy delicada y plantea dificultades en el escalado de un proceso de laboratorio a la implantación industrial. Trabajar con el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ exige un control delicado de las condiciones de síntesis, lo que supone un alto coste en equipos y el encarecimiento de las aplicaciones. Por este motivo, va a ser difícil que este material desplace a los tradicionalmente utilizados en sensores magnéticos, pese a que bien sintetizado ofrezca una señal mayor. Es importante recordar que en este trabajo se ha reportado una magnetorresistencia en capa gruesa de 5 % a 6 kOe y 300 K, que supera ampliamente la señal de capas gruesas de otros materiales (ver figura 1.2, pág. 12).

La optimización de la sensibilidad y estabilidad química mediante sustituciones catiónicas no parece ser un buen camino por el importante cambio que se suele producir en las propiedades magnéticas, como se ha comentado anteriormente.

Un camino con posibilidades es la síntesis mediante métodos alternativos como el sol-gel. Este método tiene la ventaja de aumentar las propiedades magnetorresistivas extrínsecas al disminuir el tamaño de grano hasta las decenas de nanómetros.

Otro camino para optimizar la señal es disminuir al mínimo los defectos de orden catiónico. En este trabajo se han llegado a unos valores mínimos de esta magnitud, pero el proceso de síntesis utilizado implicaba otros cambios, como un aumento de la conectividad entre granos, que desfavorecían los procesos de magnetorresistencia extrínsecos. La optimización del orden catiónico tendría consecuencias directas en el sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ estudiado en esta tesis.

Por tanto, la familia de dobles perovskitas relacionadas con el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ presenta atractivas posibilidades para la investigación fundamental, pero es necesario un esfuerzo adicional en la optimización de los procesos químicos relacionados con su síntesis para convertirlo en un material competitivo en aplicaciones tecnológicas.

Publicaciones

Rising the Curie temperature in Sr_2FeMoO_6 double perovskite by electron doping, J. Navarro, C. Frontera, Ll. Balcells, B. Martínez and J. Fontcuberta, Phys. Rev. B 64, 092411 (2001)

Evidence of strong antiferromagnetic coupling between localized and itinerant electrons in ferromagnetic Sr_2FeMoO_6 , M.Tovar, M.T.Causa, A. Butera, J. Navarro, B.Martínez, J. Fontcuberta, M.C.G.Passeggi, Phys. Rev. B 66, 024409 (2002)

Antisites and electron doping effects on the magnetic transition of Sr_2FeMoO_6 double Perovskite, J. Navarro, J. Nogués, and J. Fontcuberta, aceptado en Phys. Rev. B

Cationic ordering control of magnetization in Sr_2FeMoO_6 double perovskite, Ll. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez and J. Fontcuberta, Appl. Phys. Lett, 78, 781 (2001)

Paramagnetic susceptibility and ferromagnetism in Sr_2FeMoO_6 perovskite, J. Navarro, Ll. Balcells, B. Martínez and J. Fontcuberta, J. Appl. Phys 89, 7684 (2001)

Electronic transfer in Sr_2FeMoO_6 perovskites, B. Martínez, J. Navarro, Ll. Balcells and J. Fontcuberta, J. Phys. Condensed Matter 12, 10515 (2000)

Antisite defects and magnetoresistance in Sr_2FeMoO_6 double perovskites, J. Navarro, Ll. Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig and B. Martínez, J. Phys.: Condens. Matter 13, 8481 (2001)

The Sr_2FeMoO_6 double perovskites: are they alternative materials for spin devices?, J. Fontcuberta, J. Navarro, Ll. Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig and B.

Martínez, presented at: *Thin film deposition of oxide multilayers industrial-scale processing Workshop TFDOM*. Vilnius, 28-29 Sept. (2000)

Magnetoresistive oxides: new developments and applications, J. Fontcuberta, Ll. Balcells, M. Bibes, J. Navarro, C. Frontera, J. Santiso, J. Fraxedas, B. Martínez, S. Nadolski, M. Wojcik, E. Jedryka and M. J. Casanove, *J. Mag. Mat.*, 242, 98 (2002)

Microscopic understanding of the enhanced ferromagnetic coupling in electron doped half-metallic Sr_2FeMoO_6 from photoemission spectroscopy, J. Navarro, M. Izquierdo, J. Avila, M.C. Asensio and J. Fontcuberta, pendiente de publicación.

Aging of Sr_2FeMoO_6 and related oxides, J. Navarro, C. Frontera, D. Rubí, N. Mestres and J. Fontcuberta, pendiente de publicación.

Effect of band-filling and structural distortions on the Curie temperature of Fe-Mo double perovskites, C. Frontera, D. Rubí, J. Navarro, J. L. García-Muñoz, J. Fontcuberta, C. Ritter, arXiv:cond-mat/0304619, (2003)

Patente: *Método para aumentar la temperatura de Curie en óxidos magnetorresistivos con estructura de doble perovskita*, J. Fontcuberta, B. Martínez, J. Navarro y Ll. Balcells. Código PCT/ES02/00059

Apéndice A

Modificaciones de la ley de Curie-Weiss

En este apéndice se explicarán con detalle los procesos que a lo largo de esta tesis se han realizado sobre la ley de Curie-Weiss. Las causas son tres, la presencia de impurezas magnéticas, la presencia de desorden catiónico y la consideración del modelo de Zener-Vonzovski.

A.1. Impurezas ferromagnéticas

Es frecuente que al medir la zona paramagnética de una muestra de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ se encuentre una susceptibilidad que depende del campo aplicado. Este no es el comportamiento usual de un material ferromagnético.

En este apartado se mostrará que la presencia de impurezas ferromagnéticas produce un comportamiento similar. También se mostrará cómo corregir este efecto en las medidas experimentales para recuperar el comportamiento de Curie-Weiss.

En la figura A.1 (a) se muestran medidas de magnetización en función de la temperatura a diversos campos aplicados de una muestra de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. El elevado momento magnético a 50 kOe, $3.75 \mu_B$, indica una alta calidad de la estructura cristalina.

En la figura A.1 (b) se muestra la evolución de χ^{-1} con la temperatura, medida también a tres campos distintos. Aunque para todos los campos $\chi^{-1}(T)$ es lineal, la pendiente es visiblemente diferente. Los parámetros ajustados de la ley de Curie-Weiss μ_{eff} y θ_P también dependen del campo aplicado como muestra la figura A.2.

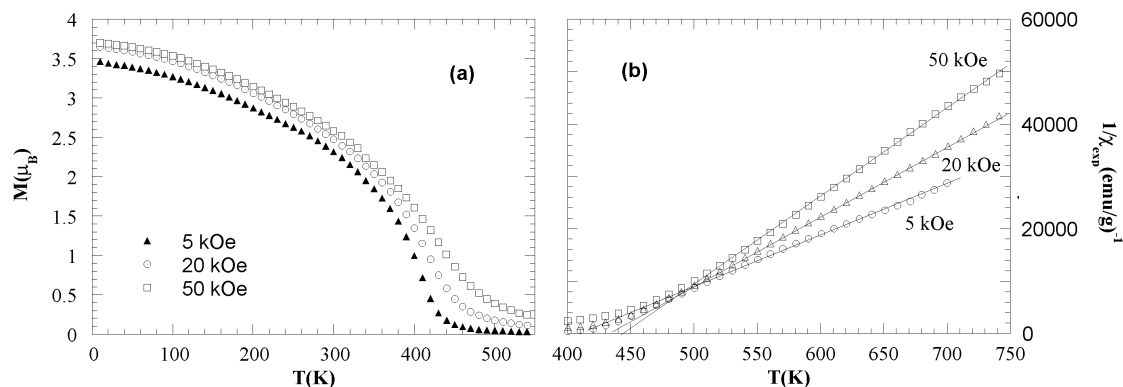


Figura A.1: Medidas para varios campos de (a) magnetización (b) inversa de la susceptibilidad, ambas en función de T

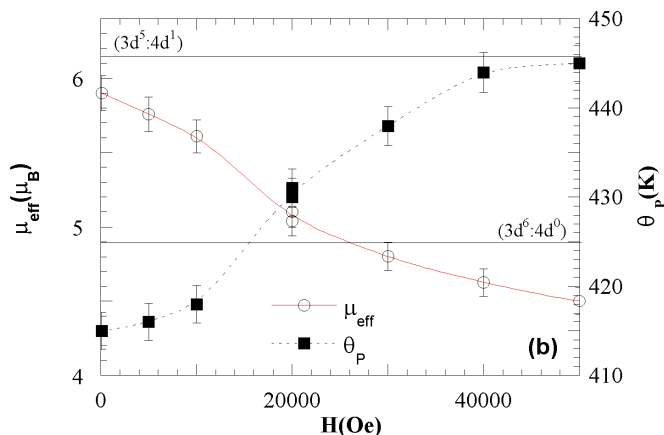


Figura A.2: Evolución de μ_{eff} y θ_P con el campo magnético aplicado

Se considera que la muestra medida está formada por dos fases, una mayoritaria de

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y otra minoritaria ferromagnética con una T_C mucho mayor. Entonces, la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura entre las dos T_C se puede expresar así:

$$\chi_{\text{exp}} = (1 - x)\chi_{\text{SFMO}} + \frac{xM_{\text{imp}}}{H} \quad (\text{A.1})$$

donde x es la proporción de impurezas del sistema y M_{imp} el momento magnético de saturación de la impureza, que se supone constante en este rango de temperaturas.

Esta dependencia se ha encontrado en la muestra medida. En la figura A.3 se representa $\chi(1/H)$ para $T=660$ K, de la que se puede obtener la susceptibilidad del SFMO y el producto xM_{imp} con un ajuste lineal. Los resultados de ajustes para varias temperaturas se han representado en la figura A.4, donde se puede observar que χ_{SFMO}^{-1} es lineal en todo el rango medido, recuperándose la ley de Curie-Weiss sin la contribución de las impurezas.

De la gráfica A.4 se obtienen $\mu_{\text{eff}} = 4.2 \mu_B$ y $\theta_P = 439$ K.

De la evolución con la temperatura de el producto M_{imp} se puede estimar la T_C de la impureza (figura A.4 (inset)), obteniéndose un valor cercano a los 700 K, resultado compatible con el Fe metálico.

En este caso, $M_{\text{imp}} \simeq 220$ emu/g $\Rightarrow x \simeq 0.1\%$, que está por debajo del umbral de detección de, por ejemplo, DRX. Estas pequeñas cantidades son muy difíciles de evitar en el proceso de síntesis.

En resumen, se ha mostrado que la presencia de impurezas ferromagnéticas reproduce la dependencia en campo del μ_{eff} observada en muestras de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Se ha conseguido aislar la contribución del SFMO, recuperando la forma de la ley de Curie-Weiss. También se ha estimado la T_C de la impureza, en torno a los 700 K. Si fuera Fe metálico, la concentración estimada sería del 0.1%, y muy difícil de evitar.

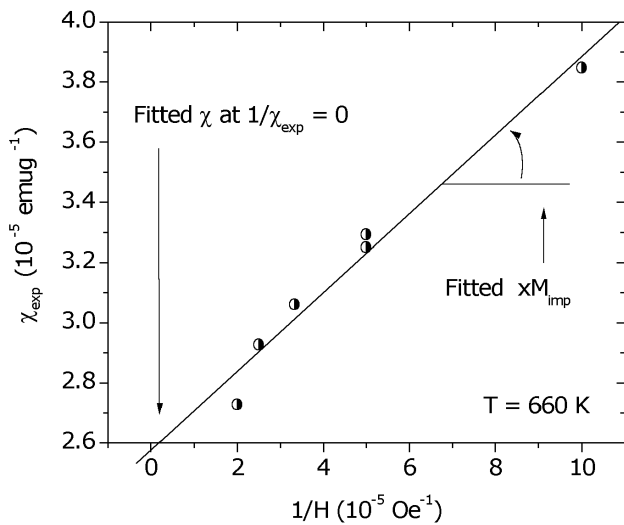


Figura A.3: Evolución lineal de $\chi(1/H)$ para $T=660$ K

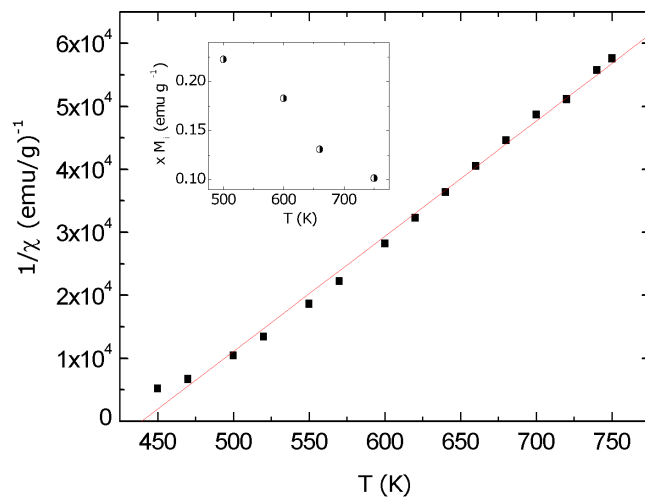


Figura A.4: $\chi^{-1}(H)$ del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ajustada sin la contribución de la impureza. Inset: $xM_{imp}(T)$ ajustado

A.2. Desorden catiónico

La ley de Curie-Weiss es aplicable a sistemas ferromagnéticos donde sólo existe una interacción magnética apreciable. Éste no es el caso del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, donde los defectos de orden catiónico introducen una fuerte interacción antiferromagnética entre cationes hierros primeros vecinos.

En este apartado se encuentra una solución analítica a $\chi^{-1}(T)$ en el caso de desorden pequeño. Esta expresión tiene la forma de una ley de Curie-Weiss con parámetros modificados.

En el desarrollo que sigue se van a hacer tres hipótesis:

- no hay momento en el molibdeno ($\text{Fe } 3d^6:\text{Mo } 4d^0$)
- el desorden es pequeño
- es válida la aproximación de campo medio

Se considera que en el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ existen dos tipos de momento magnético, el hierro en sus posiciones B correctas y el hierro desordenado en posiciones B'. Aplicando la teoría de campo medio a cada uno se puede escribir:

$$\begin{aligned} M_F &= \frac{C}{T} (H + \lambda_{FM} M_F) \\ M_{AS} &= \frac{C}{T} (H + \lambda_{AF} M_F) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

donde λ_{FM} y λ_{AF} son los coeficientes de campo medio para las interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas (defectos de orden). La hipótesis de desorden pequeño se hace al suponer que $\lambda_i M_{AS} \rightarrow 0$.

Se desarrollan las ecuaciones (A.2):

$$M_F = H \frac{C}{T - C\lambda_{FM}}$$

$$M_{AS} = \frac{C}{T} \left(H + H \frac{C\lambda_{AF}}{T - C\lambda_{FM}} \right) = H \frac{C}{T - C\lambda_{FM}} \left(1 - \frac{C\lambda_{FM} - C\lambda_{AF}}{T} \right)$$

y la susceptibilidad total:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{(1 - AS)M_F + ASM_{AS}}{H} = \frac{C}{T - C\lambda_{FM}} \left(1 - AS \frac{C\lambda_{FM} - C\lambda_{AF}}{T} \right)$$

y se recupera la ley de Curie-Weiss con un momento efectivo medido más pequeño que el real, que es lo que se observa experimentalmente.

$$\chi = \frac{C'}{T - C\lambda_{FM}} \quad / \quad \mu_{eff}^2 = \mu_{eff}^2 \left(1 - AS \frac{C\lambda_{FM} - C\lambda_{AF}}{T} \right) \quad (A.3)$$

En resumen, se ha encontrado una expresión analítica para $\chi^{-1}(T)$ para el caso del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con pequeñas cantidades de defectos de orden. El resultado tiene forma de ley de Curie-Weiss con un momento efectivo más pequeño que el del SFMO, tal y como se encuentra experimentalmente.

A.3. Zener-Vonzovski

El modelo de Zener-Vonzovski es un modelo de interacciones magnéticas entre momentos localizados y una banda de conducción polarizada. La principal diferencia frente al doble intercambio es que no existe interacción entre los momentos localizados.

En este apartado se mostrará cómo la aplicación del modelo de campo medio a este escenario también conduce a una expresión $\chi^{-1}(T)$ con forma de ley de Curie-Weiss, y a una nueva reducción del momento efectivo medido. El segundo resultado importante es que, independientemente del signo de la interacción magnética entre la banda de conducción y los momentos localizados, θ_P es siempre positiva, como se observa experimentalmente.

En un sistema Zener-Vonzovski existen dos tipos de momentos magnéticos, localizados e itinerantes, que en nuestro caso serán los cationes Fe, y los electrones polarizados de la banda de conducción, respectivamente.

Aplicando la teoría del campo medio:

$$M = M_e + M_S \quad / \quad \begin{aligned} M_e &= \chi_e H_e = \lambda_e (H_0 + \lambda M_S) \\ M_S &= \chi_S H_S = \lambda_S (H_0 + \lambda M_e) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

donde M_S M_e son los momentos localizados y electrónicos, y λ es la constante de campo medio de la interacción. Nótese en que la ecuación (A.4) va incluida la hipótesis de que sobre el momento localizado sólo actúa el itinerante y viceversa.

Sustituyendo el valor de M_S en M_e :

$$\begin{aligned} M_e &= \chi_e H_0 \frac{1 + \lambda \chi_S}{1 - \lambda^2 \chi_e \chi_S} \\ M_S &= \chi_S H_0 \left(1 + \chi_e \frac{\lambda + \lambda^2 \chi_S}{1 - \lambda^2 \chi_e \chi_S} \right) \end{aligned}$$

y la susceptibilidad total del sistema será:

$$\chi = \frac{M}{H_0} = \frac{M_S + M_e}{H_0} = \frac{\chi_S + \chi_e + 2\lambda \chi_e \chi_S}{1 - \lambda^2 \chi_e \chi_S} \quad (\text{A.5})$$

en la zona paramagnética $\chi_e \equiv \text{cte}$, y $\chi_S = \frac{C_S}{T}$. Sustituyendo en (A.5):

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

Por lo que la susceptibilidad tiene forma de ley de Curie más la susceptibilidad de los electrones itinerantes. Sintetizando:

$$\chi = \chi_e + \frac{C}{T - \theta} \quad / \quad \begin{aligned} C &= C_S(1 + \lambda\chi_e)^2 \\ \theta &= \lambda^2\chi_e C_S \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

En resumen, se ha encontrado una expresión analítica para $\chi(T)$. Ésta tiene forma de ley de Curie-Weiss de manera que el momento efectivo medido es más pequeño que el momento efectivo de los momentos localizados. Además, θ es siempre positiva, independientemente del signo de la interacción (λ). Ambos resultados son compatibles con observaciones experimentales.

Apéndice B

Radios iónicos

A continuación se presenta una tabla con los radios iónicos de los cationes relacionados con este trabajo, obtenidos del trabajo de R. D. Shannon^[2]. Se ha detallado el estado de carga en aquellos que pueden presentar varias. La coordinación se ha determinado como el número de primeros vecinos. Para el Mo y el W no se han encontrado datos para coordinación VIII y se ha utilizado la VI.

Catión	Coordinación	Radio iónico
Ba ²⁺	XII	1.61 Å
Ca ²⁺	XII	1.34 Å
La ³⁺	XII	1.36 Å
Sr ²⁺	XII	1.44 Å
Fe ²⁺	VII	0.92 Å
Fe ³⁺	VIII	0.78 Å
Mo ⁵⁺	VI	0.61 Å
Mo ⁶⁺	VI	0.59 Å
W ⁶⁺	VI	0.60 Å
O ²⁻	VIII	1.42 Å

Tabla B.1: Radios iónicos de los cationes utilizados en esta tesis, según R. D. Shannon^[2]

Apéndice C

Fotoemisión de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

En este anexo se presentan los primeros resultados de estudios de fotoemisión y absorción que no han podido ser acabados en el plazo de presentación de esta tesis. Los sistemas estudiados son muestras de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con distintas cantidades de desorden y muestras de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$.

C.1. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con distintas cantidades de desorden

Se ha sinterizado una serie de muestras de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 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. Este resultado parece indicar que la contaminación reportada en la serie estudiada en el capítulo 6.2.2 se encontraba en los poros de las muestras sintetizadas a más baja temperatura.

Las muestras son puras y su momento magnético de saturación es 2.8 y 1.1 μ_B .

La banda de valencia medida a 50 eV de las tres muestras se representa en la figura

C.1 (a), donde no se aprecian cambios importantes inducidos por el desorden. En el capítulo 7.5 se verá que la identificación de los niveles electrónicos más externos se puede realizar comparando estos resultados experimentales con cálculos de estructuras de bandas.

En las figuras C.1 (b) y (c) se presentan ampliaciones de la zona del nivel de Fermi para 50 y 90 eV donde se aprecia claramente el borde metálico. También se observa cómo la intensidad de este borde sufre una clara disminución en la muestra más desordenada, indicando una disminución en la densidad de electrones en el nivel de Fermi.

El cambio en el nivel de Fermi es más apreciable a 50 eV que a 90 eV, donde la sección eficaz del Mo es despreciable porque presenta un mínimo de Cooper. Entonces, se puede concluir que el cambio en $D(E_F)$ observado en esta serie es debido, mayormente, a la reducción de la contribución del Mo a la banda de conducción.

En las figuras C.2 (a) y (b) se muestran medidas de niveles profundos, fotoemisión de los niveles 3d del molibdeno y absorción de los niveles 2p del hierro. Ambos espectros no presentan un único doblete, lo que indica la presencia de varios estados de carga para los cationes magnéticos.

El espectro del Mo no cambia apreciablemente con la introducción de desorden catiónico, lo que podría indicar que tampoco lo hace su estado de valencia.

En el del Fe, sin embargo, se aprecia que el pico a 684 eV gana intensidad respecto al de 686 eV. Estos picos se corresponden con las contribuciones del Fe^{2+} y Fe^{3+} , respectivamente. Por tanto, la introducción de desorden catiónico produce una oxidación del estado de valencia del Fe.

La evolución observada en estas medidas es compatible con el aumento de enlaces de superintercambio Fe-O-Fe producido por el aumento del desorden catiónico. Por un lado, en estos enlaces el hierro tiende hacia un estado de valencia Fe^{3+} como se ha visto en las medidas de Mössbauer del apartado anterior. Por otro lado, las interacciones de superintercambio son típicas de sistemas aislantes, lo que explica la reducción de la densidad de estados en el nivel de Fermi.

Además, en el apartado 6.1 se propuso un modelo para las interacciones magnéticas en el que la intensidad de éstas es proporcional a la susceptibilidad electrónica de la

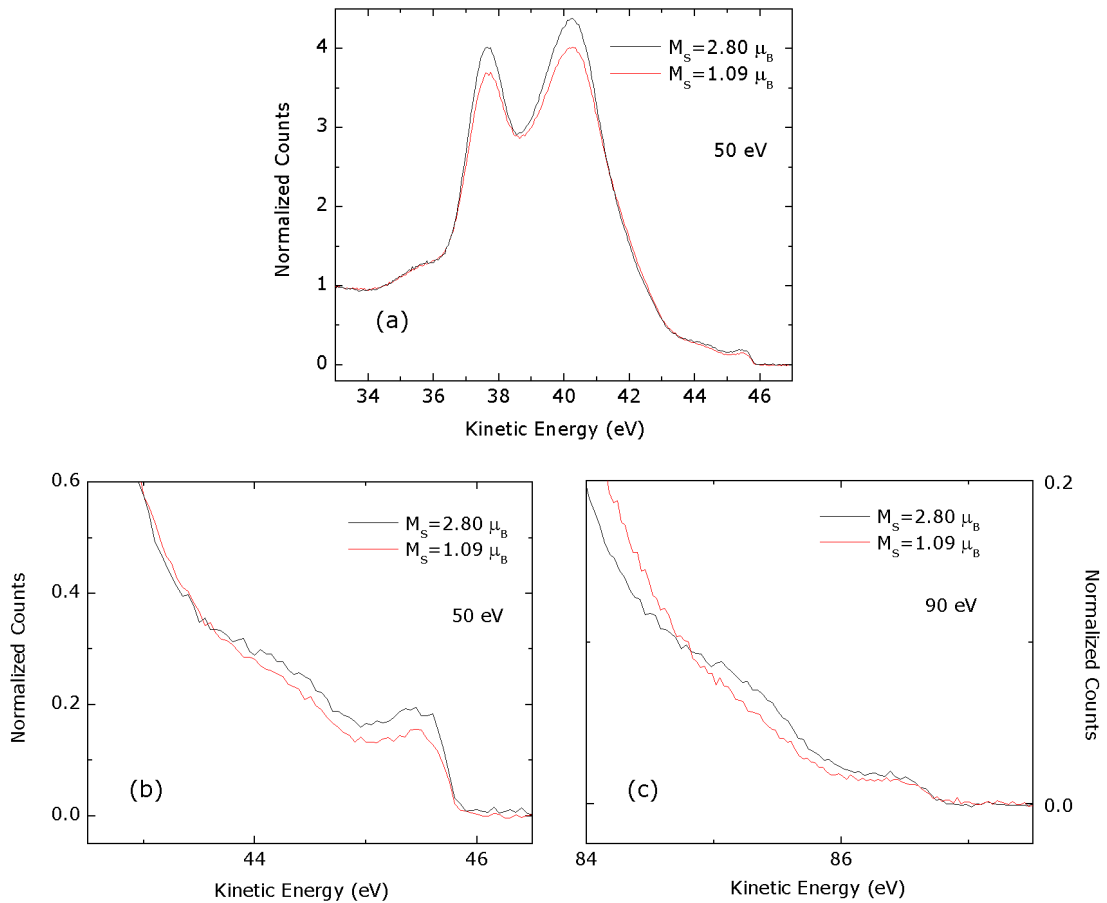


Figura C.1: Medidas de fotoemisión de la banda de valencia de muestras de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con diferentes cantidades de desorden (a) estructura de niveles externos medida con $h\nu=50 \text{ eV}$ (b) detalle del nivel de Fermi con $h\nu=50 \text{ eV}$ (c) y con $h\nu 90 \text{ eV}$

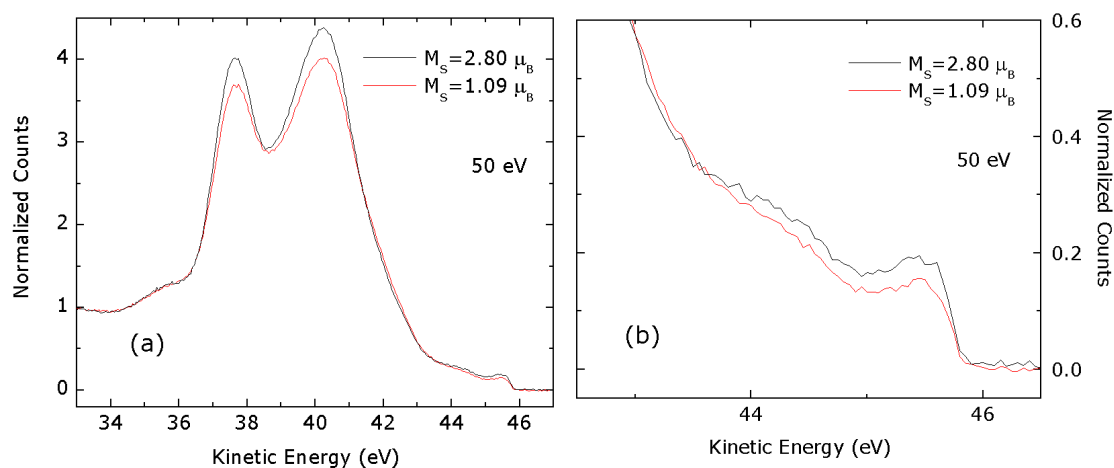


Figura C.2: Medidas de niveles profundos de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con diferentes cantidades de desorden (a) fotoemisión del nivel Mo 3d (b) absorción del nivel Fe 2p

banda de conducción. Entonces, la evolución de la $D(E_F)$ de las figuras C.1 (b) y (c) puede relacionarse con la disminución de T_C inducida por el desorden.

En resumen, las medidas de fotoemisión y absorción de rayos X son compatibles con la formación de enlaces Fe-O-Fe antiferromagnéticos por superintercambio. En particular, se ha observado un aumento de la valencia del Fe y una reducción de la densidad de electrones en el nivel de Fermi. Esta última observación también es compatible con el modelo de interacciones magnéticas discutido en el capítulo 6.1, para el que se predice una reducción de la densidad de electrones itinerantes al disminuir T_C , como sucede al introducir desorden en el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

C.2. $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

En este apartado se utiliza fotoemisión no resuelta en espín para estudiar el efecto de la sustitución Sr-Ca sobre el estado de valencia de los cationes magnéticos y la densidad de electrones en el nivel de Fermi.

En la figura C.3 (a) se muestra una medida de fotoemisión a 50 eV de la banda de

valencia de una serie $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ con $x=0.2$, 0.4 y 0.6 . La distribución de estados y relación de intensidades es muy similar a la encontrada en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (figura C.1) y en $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ (figura 7.15).

En la figura C.3 (b) y (c) se muestran detalles de la banda de valencia en torno al nivel de Fermi, medidos a 50 y 90 eV. El Mo tiene un mínimo en su sección eficaz a 90 eV (mínimo de Cooper). A pesar de esta diferencia, en ambos espectros la evolución con x es muy similar: al introducir Ca se observa una disminución de la densidad de electrones en el nivel de Fermi entre $x=0.4$ y $x=0.6$. Por tanto, se puede concluir que la sustitución Sr-Ca afecta principalmente a la contribución del Fe a la banda de valencia.

Estos resultados muestran que en el $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ se encuentra la misma relación experimental entre la T_C y la densidad de estados en el nivel de Fermi que se ha encontrado en el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con defectos de orden y en el $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$. Además, es compatible con las relaciones analíticas desarrolladas en el capítulo 6 que relacionan T_C y la susceptibilidad de los electrones itinerantes.

La evolución del estado de valencia de los cationes magnéticos se ha estudiado con medidas de fotoemisión a 350 eV para el Mo 3d y con medidas de absorción de rayos X para el Fe 2p, representadas en las figuras C.4 (a) y (b), respectivamente.

Entre $x=0.4$ y $x=0.6$ se observa un cambio en la valencia de ambos cationes. En particular se observa un incremento en las contribuciones del Mo^{6+} y del Fe^{3+} a partir de $x=0.4$.

Este resultado no se puede interpretar directamente sin una caracterización química detallada de las muestras, puesto que la evolución de los estados de valencia observados indica una disminución de electrones en la subred B-B'.

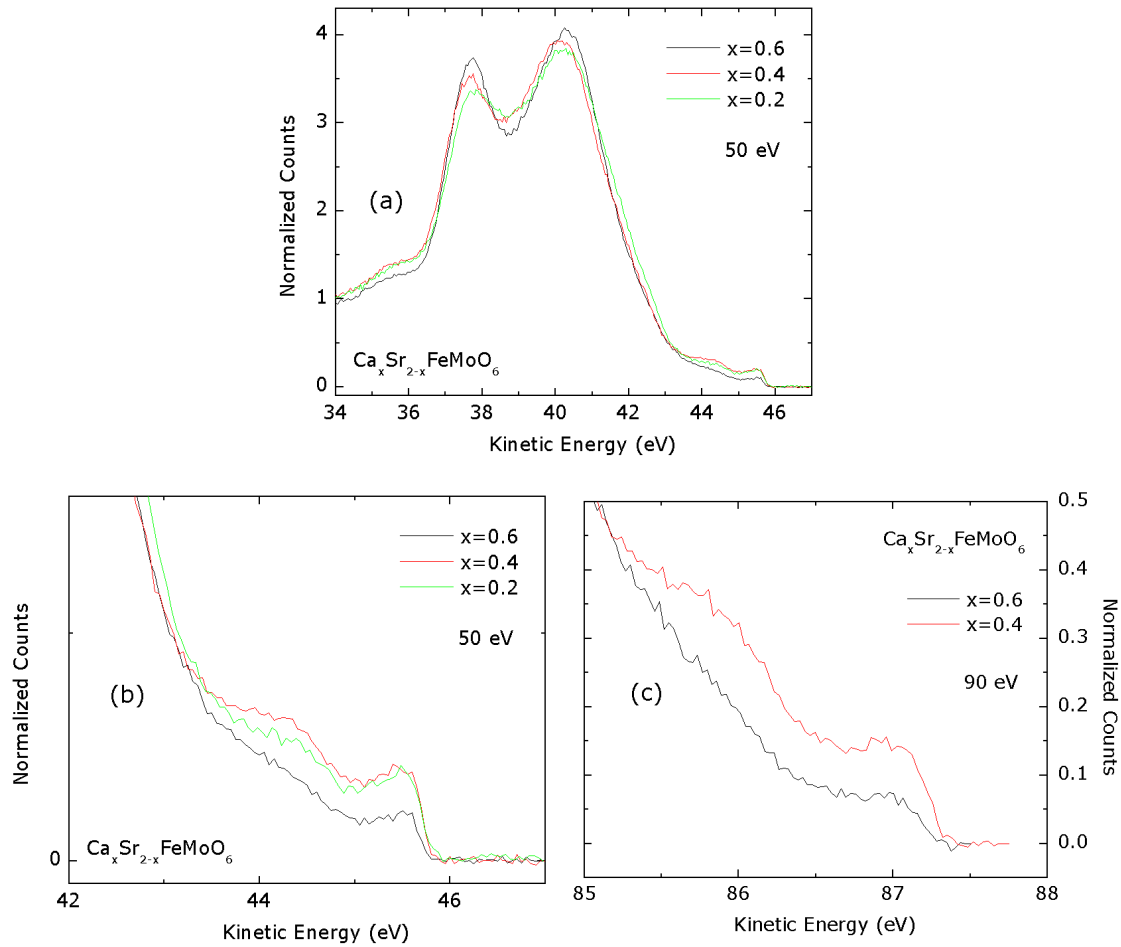


Figura C.3: Medidas de fotoemisión de la banda de valencia de muestras de $Ca_xSr_{2-x}FeMoO_6$ (a) estructura de niveles externos medida con $h\nu=50$ eV (b) detalle del nivel de Fermi con $h\nu=50$ eV (c) y con $h\nu$ 90 eV

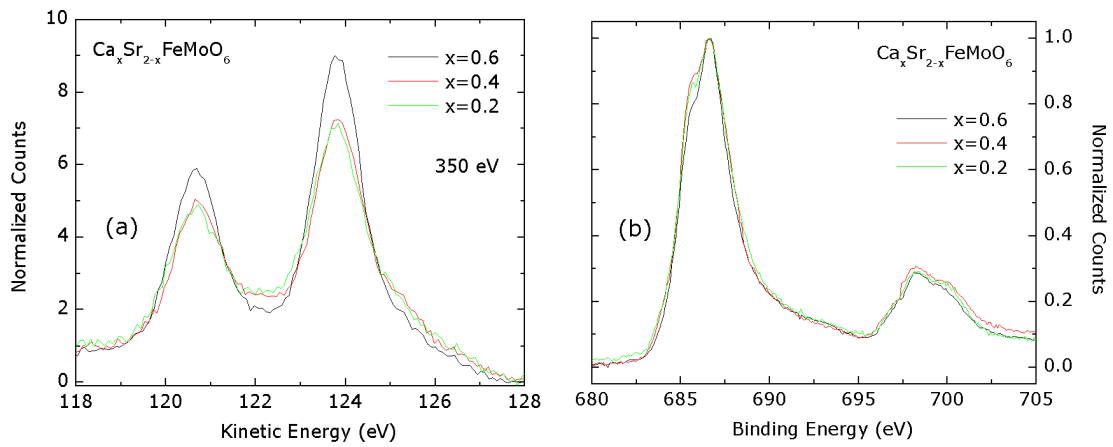


Figura C.4: Medidas de niveles profundos de $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ (a) fotoemisión del nivel Mo 3d (b) absorción del nivel Fe 2p

Bibliografía

- [1] *Effect of band-filling and structural distortions on the Curie temperature of Fe-Mo double perovskites*, C.Frontera, D.Rubí, J.Navarro, J.L.García-Muñoz, J.Fontcuberta, and C.Ritter, arXiv:cond-mat/0304619 (2003).
- [2] *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, R.D.Shannon, Acta Cryst. **32**, 751 (1976).
- [3] *Spin polarized tunneling in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$* , H.Y.Hwang, S.-W.Cheong, N.P.Ong, and B.Batlogg, Phys. Rev. Lett. **77**, 2041 (1996).
- [4] *Large low-Field magnetoresistance in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ induced by artificial grain boundaries. sinking to a depth of 200m(ref. 1), constituting a potentially large*, N.D.Mathur, G.Burnell, S.P.Isaac, T.J.Jackson, B.-S.Teo, J.L.MacManus-Driscoll, L.F.Cohen, J.E.Evetts, and M.G.Blamire, Nature **387**, 266 (1997).
- [5] *Magnetoresistance of Chromium Dioxide Powder Compacts*, J.M.D.Coe, A.E.Berkowitz, Ll.Balcells, F.F.Putris, and A.Barry, Phys. Rev. Lett. **80**, 3815 (1998).
- [6] *Low-Field magnetoresistance in the pyrochlore $Tl_2Mn_2O_7$* , H.Y. Hwang and S.-W. Cheong, Nature **389**, 942 (1997).
- [7] *Magnetoresistance of magnetite*, J.M.D. Coey, A.E.Berkowitz, Ll.Balcells, F.F.Putris, and F.T.Parker, Appl. Phys. Lett. **72**, 734 (1998).
- [8] *New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets*, R.A. de Groot, F.M.Muller, P.G. van Engen, and K.H.Buschow, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
- [9] *Direct evidence for a half-metallic ferromagnet*, J.-H.Park, E.Vescovo, H.-J.Kim, C.Kwon, R.Ramesh, and T.Venkatesan, Nature **392**, 794 (1998).

- [10] K.Schwarz, J. Phys. F **16**, 211 (1986).
- [11] *Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure*, K.-I.Kobayashi, T.Kimura, H.Sawada, K.Terakura, and Y.Tokura, Nature **395**, 677 (1998).
- [12] J.M.Longo and R.Ward, J. Am. Chem. **83**, 1088 (1961).
- [13] *Stable PO_2 -region of ordered perovskites*, T.Nakamura, K.Kunihara, and Y.Hirose, .
- [14] *Preparation and magnetic properties of the double-perovskite A_2FeMoO_6 ($A=Ca, Sr, Ba$) polycrystals with nanometer-scale particles*, W.H.Song, J.M.Dai, S.L.Ye, K.Y.Wang, J.J.Du, and Y.P.Sun, J. Appl. Phys. **89**, .
- [15] *Enhanced intergrain tunneling magnetoresistance in double perovskite Sr_2FeMoO_6 polycrystals with nanometer-scale particles*, C.L.Yuan, S.G.Wang, W.H.Song, T.Yu, J.M.Dai, S.L.Ye, and Y.P.Sun, Appl. Phys. Lett. **75**, 3853 (1999).
- [16] *Novel methods of synthesis and wet-chemical redox analysis for magnetoresistive double-perovskite Sr_2FeMoO_{6-w}* , T.Yamamoto, J.Liimatainen, J.Lindén, M.Karppinen, and H.Yamauchi, J. Mater. Chem. **10**, 2342 (2000).
- [17] *Magnetic and structural properties of the double-perovskite Ca_2FeReO_6* , W.Westerburg, O.Lang, C.Felser, W.Tremel, M.Waldeck, F.Renz, P.Gutlich, C.Ritter, and G.Jakob, arXiv:cond-mat/0004275 (2000).
- [18] *Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite Sr_2FeMoO_6* , Y.Tomioka, T.Okuda, Y.Okimoto, R.Kumai, K.-I.Kobayashi, and Y.Tokura, Phys. Rev. B. **61**, 422 (2000).
- [19] *Electron doping effects in conducting Sr_2FeMoO_6* , Y.Moritomo, Sh.Xu, T.Akimoto, A.Machida, N.Hamada, K.Ohoyama, E.Nishibori, M.Takata, and M.Sakata, Phys. Rev. B. **62**, 14224 (2000).
- [20] *Effects of B-Site disorder in Sr_2FeMoO_6 with double perovskite structure*, Y.Moritomo, N.Shimamoto, S.Xu, A.Machida, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, and A.Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 672 (2001).
-

- [21] *Critical behaviour of single-crystal double perovskite Sr_2FeMoO_6* , H.Yanagihara, W.Cheong, M.B.Salamon, Sh.Xu, and Y.Moritomo, Phys. Rev. B. **65**, 092411 (2002).
- [22] *Suitable methods to identify epitaxial Sr_2FeMoO_6 thin films*, M.Besse, F.Pailloux, A.Barthélémy, K.Bouzehouane, A.Fert, J.Olivier, O.Durand, F.Wyczisk, R.Bisaro, and J.-P.Contour, EuroPhys. Lett. **60**, 608 (2002).
- [23] *Hall effect of epitaxial double-perovskite Sr_2FeMoO_6 thin films*, W.Westerburg, F.Martin, and G.Jakob, J. Appl. Phys. **87**, 5040 (2000).
- [24] *Epitaxy and magnetotransport of Sr_2FeMoO_6 thin films*, W.Westerburg, D.Reisinger, and G.Jakob, Phys. Rev. B. **62**, R767 (2000).
- [25] *Intra- versus intergranular low-field magnetoresistance of Sr_2FeMoO_6 thin films*, H.Q.Yin, J.-S.Zhou, J.-P.Zhou, R.Dass, J.T.McDevitt, and J.B.Goodenough, Appl. Phys. Lett. **75**, 2812 (1999).
- [26] *Pulsed-laser-deposited epitaxial Sr_2FeReO_{6-y} thin films: positive and negative magnetoresistance regimes*, H.Asano, S.B.Ogale, J.Garrison, A.Orozco, Y.H.Li, E.Li, V.Smolyaninova, C.Galley, M.Downes, M.Rajeswari, R.Ramesh, and T.Venkatesan, Appl. Phys. Lett. **74**, 3696 (1999).
- [27] *Highly aligned, spin polarized thin films of Sr_2FeMoO_6 by a chemical vapor process*, J.Rager, A.V.Berenov, L.F.Cohen, W.R.Branford, Y.V.Bugoslavsky, Y.Miyoshi, M.Ardakani, and J.L.MacManus-Driscoll, Appl. Phys. Lett. **81**, 5003 (2002).
- [28] *Oxidization control of transport properties of $Sr_2FeMoO_{6+\delta}$ film*, S.Agata, Y.Moritomo, A.Machida, K.Kato, and A.Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L688 (2002).
- [29] *B-cation arrangements in double perovskites*, M.T.Anderson, K.B.Greenwood, G.A.Taylor, and K.R.Poepelmeier, Prog. Solid St. Chem. **22**, 197 (1993).
- [30] *Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite Sr_2FeReO_6* , K.-I.Kobayashi, T.Kimura, Y.Tomioka, H.Sawada, K.Terakura, and Y.Tokura, Phys. Rev. B. **59**, 11159 (1999).
-

- [31] *Electronic structure of half-metallic double perovskites*, Z.Szotek, W.M.Temmerman, A.Svane, L.Petit, and H.Winter, arXiv:cond-mat/0302360 (2003).
- [32] *Electronic structure of Sr_2FeMoO_6* , D.D.Sarma, Priya Mahadevan, T.Saha-Dasgupta, Sugata Ray, and Ashwani Kumar, Phys. Rev. Lett. **85**, 2549 (2000).
- [33] *Strong ferromagnetism and weak antiferromagnetism in double perovskites: Sr_2FeMO_6 (M=Mo, W, and Re)*, Z.Fang, K.Terakura, and J.Kanamori, Phys. Rev. B. **63**, 180407 (2001).
- [34] *Oxygen-induced grain boundary effects on magnetotransport properties of $Sr_2FeMoO_{6+\delta}$* , D.Niebieskikwiat, A.Caneiro, and R.D.Sánchez, Phys. Rev. B. **64**, 180406(R) (2001).
- [35] *Preparation, crystal structure, and magnetic and magnetotransport properties of the double perovskite Ca_2FeMoO_6* , J.A.Alonso, M.T.Casais, M.J.Martínez-Lope, J.L.Martínez, P.Velasco, A.Muñoz, and M.T.Fernández-Díaz, Chem. Mater. **12**, 161 (2000).
- [36] *Ferrimagnetic order in Ca_2FeMoO_6* , L.Pinsard-Gaudart, R.Suryanarayanan, and A.Revcolevschi, J. Appl. Phys. **87**, 1 (2000).
- [37] *Structural and magnetic properties of double perovskites $AA'FeMoO_6$ ($AA'=Ba_2$, $BaSr$, Sr_2 and Ca_2)*, C.Ritter, M.R.Ibarra, L.Morellon, J.Blasco, J.García, and J.M.De Teresa, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 8295 (2000).
- [38] *Magnetic properties of the double perovskites A_2FeMoO_6* , R.P.Borges, R.M.Thomas, C.Cullinan, J.M.D.Coey, R.Suryanarayanan, L.Ben-Dor, L.Pinsard-Gaudart, and A.Revcolevschi, J. Phys.: Condens. Matter **11**, L445 (1999).
- [39] *Chemical tuning of structure, magnetization, and conductivity in the self-doped double-perovskite $(Sr_{2-x}Ca_x)FeMoO_6$ (*0 ≤ x ≤ 2.0*) system*, T.S.Chan, R.S.Liu, G.Y.Guo, S.F.Hu and J.G.Lin, J.M.Chen, and J.P.Attfield, Chem. Mater. **15**, 425 (2003).
- [40] *Influence of Fe-site substitutions upon intragrain and intergrain magnetoresistance in the double-perovskite Ba_2FeMoO_6* , F.Sriti, A.Maignan, C.Martin, and B.Raveau, Chem. Mater. **13**, 1746 (2001).
-

- [41] *Large intragrain magnetoresistance above room temperature in the double perovskite Ba_2FeMoO_6* , A.Maignan, B.Raveau, C.Martin, and M.Hervieu, *J. Solid State Chem.* **144**, 224 (1998).
- [42] *Coexistence of intrinsic and extrinsic magnetoresistance in the double-perovskite $Sr_2Fe(Mo_{1-x}W_x)O_{6-w}$ system*, J.Lindén, T.Yamamoto, J.Nakamura, M.Karppinen, and H.Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2736 (2001).
- [43] *Transport and magnetic properties of $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$* , Sugata Ray, Ashwani Kumar, Subham Majumdar, E.V.Sampathkumaran, and D.D.Sarma, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 607 (2001).
- [44] *Itinerant to localized electronic transition in $Sr_2FeMo_{1-x}W_xO_6$* , R.I.Dass and J.B.Goodenough, *Phys. Rev. B.* **63**, 064417 (2001).
- [45] *Properties of the ferrimagnetic double perovskites A_2FeReO_6 ($A=Ba$ and Ca)*, W.Prellier, V.Smolyaninova, Amlan Biswas, C.Galley, R.L.Greene, K.Ramesha, and J.Gopalakrishnan, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 965 (2000).
- [46] *Metallic and non metallic double perovskites: A case study of A_2FeReO_6 ($A=Ca, Sr, Ba$)*, J.Gopalakrishnan, A.Chattopadhyay, S.B.Ogale, T.Venkatesan, R.L.Greene, A.J.Millis, K.Ramesha, B.Hannover, and G.Marest, *Phys. Rev. B.* **62**, 9538 (2000).
- [47] *Magnetoresistance in the double perovskite Sr_2CrMoO_6* , A.Arulraj, K.Ramesha, J.Gopalakrishnan, and C.N.R.Rao, *J. Solid State Chem.* **155**, 233 (2000).
- [48] *Metallic ordered double-perovskite Sr_2CrReO_6 with maximal Curie temperature of 635 K*, H.Kato, T.Okuda, Y.Okimoto, Y.Tomioka, Y.Takenoya, A.Ohkubo, M.Kawasaki, and Y.Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 328 (2002).
- [49] *Spin-dependent transport in the double-perovskite Sr_2CrWO_6* , J.B.Philipp, D.Reisinger, M.Schonecke, A.Marx, A.Erb, L.Alff, R.Gross, and J.Klein, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3654 (2001).
- [50] *Electronic structure of double-perovskite transition-metal oxides*, Y.Moritomo, Sh.Xu, A.Machida, T.Akimoto, E.Nishibori, M.Takata, and M.Sakata, *Phys. Rev. B.* **61**, 7827 (2000).
-

- [51] *On the competition between ferromagnetic and antiferromagnetic states in Sr_2MnMoO_6* , I.V.Solovyev, arXiv:cond-mat/0212607 (2002).
- [52] *Photoionization from Outer Atomic Subshells. A Model Study*, J.W.Cooper, Phys. Rev. **128**, 681 (1962).
- [53] V.Pérez-Dieste, Tesis doctoral, UAM, Madrid, 2002.
- [54] *Relationship between magnetic Curie points and cell sizes of solid solutions with the ordered perovskite structure*, F.S.Galasso, F.C.Douglas, and R.J.Kasper, J. Chem. Phys. **44**, 1672 (1966).
- [55] *Magnetic and magnetotransport properties of the ordered perovskite Sr_2FeMoO_6* , B.García-Landa, C.Ritter, M.R.Ibarra, J.Blasco, P.A.Algarabel, R.Mahendiran, and J.García, Solid State Comm. **110**, 435 (1999).
- [56] *Structural phase transition and the electronic and magnetic properties of Sr_2FeMoO_6* , O.Chmaissem, R.Kruk, B.Dabrowski, D.E.Brown, X.Xiong, S.Kolesnik, J.D.Jorgensen, and C.W.Kimball, Phys. Rev. B. **62**, 14197 (2000).
- [57] *Origin of neutron magnetic scattering in antisite-disordered Sr_2FeMoO_6 double perovskites*, D.Sánchez, J.A.Alonso, M.García-Hernández, M.J.Martínez-López, J.L.Martínez, and Anders Møllergaard, Phys. Rev. B. **65**, 104426 (2002).
- [58] *The influence of doping on the magnetic and structural properties of the double perovskite Sr_2FeMoO_6* , C.Ritter, J.Blasco, L.Morellon, J.M.De Teresa, J.Garcia, and M.R.Ibarra, J. Mag. Mag. Mat. **226**, 1070 (2001).
- [59] *Magnetic and electrical properties of ordered perovskite Sr_2FeMoO_6 and its related compounds*, T.Nakagawa, J. Phys. Soc. Jpn. **24**, 806 (1968).
- [60] *Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide, Sr_2FeMoO_6* , D.D.Sarma, E.V.Sampathkumaran, Sugata Ray, R.Nagarajan, Subham Majumdar, Ashwani Kumar, and T.N.Guru Row G.Nalini, Solid State Comm. **114**, 465 (2000).
- [61] *Cationic ordering control of magnetization in Sr_2FeMoO_6 double perovskites*, Ll.Balcells, J.Navarro, M.Bibes, A.Roig, B.Martínez, and J.Fontcuberta, Appl. Phys. Lett. **78**, 781 (2001).
-

- [62] *Mössbauer spectrometry of $A_2\text{FeMoO}_6$ ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): search for antiphase domains*, J.M.Greeneche, M.Venkatesan, R.Suryanarayanan, and J.M.D.Coey, *Phys. Rev. B.* **63**, 174403 (2001).
- [63] *Antisite defects and magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite*, J.Navarro, Ll.Balcells, F.Sandiumenge, M.Bibes, A.Roig, B.Martínez, and J.Fontcuberta, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8481 (2001).
- [64] *Combined magnetic-dipole and electric-quadrupole hyperfine interactions in rare-earth orthoferrite ceramics*, T.M.Rearick, G.L.Catchen, and J.M.Adams, *Phys. Rev. B.* **48**, 224 (1993).
- [65] J.B.Goodenough, *Magnetism and Chemical Bond* (Wiley-Interscience, London, 1963).
- [66] *Octahedral cation site disorder effects on magnetization in double-perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Monte Carlo simulation study*, Abhijit S.Ogale, S.B.Ogale, R.Ramesh, and T.Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 537 (1999).
- [67] *Grain-boundary room-temperature low-field magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films*, H.Q.Yin, J.-S.Zhou, R.Dass, J.-P.Zhou, J.T.McDevitt, and J.B.Goodenough, *J. Appl. Phys.* **87**, 6761 (2000).
- [68] *Phase diagram and influence of defects in the double perovskites*, J.L.Alonso, L.A.Fernández, F.Guinea, F.Lesmes, and V.Martin-Mayor, arXiv:cond-mat/0210303 (2002).
- [69] *Electronic structure and stability of the ferrimagnetic ordering in double perovskites*, I.V.Solovyev, *Phys. Rev. B.* **65**, 144446 (2002).
- [70] *Enhanced field sensitivity close to percolation in magnetoresistive $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{CeO}_2$ composites*, Ll.Balcells, A.E.Carrillo, B.Martinez, and J.Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 4014 (1999).
- [71] *Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, C.Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [72] G.H.Jonker and J.H.Van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
-

- [73] *Interaction between the d shells in the transition metals*, C.Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
- [74] *Interaction between the d-shells in the transition metals. III. Calculation of the Weiss factors in Fe, Co and Ni*, C.Zener, Phys. Rev. **83**, 299 (1951).
- [75] *High-temperature properties of the Sr_2FeMoO_6 double perovskite: electrical resistivity, magnetic susceptibility, and ESR*, D.Niebieskikwiat, R.D.Sánchez, A.Caneiro, L.Morales, M.Vásquez-Mansilla, F.Rivadulla, and L.E.Hueso, Phys. Rev. B. **62**, 3340 (2000).
- [76] *Electronic state of Fe in double perovskite oxide Sr_2FeWO_6* , H.Kawanaka, I.Hase, S.Toyama, and Y.Nishihara, J. Phys. Soc. Jpn **68**, 2890 (1999).
- [77] K.-I.Kobayashi, T.Okuda, Y.Tomioka, T.Kimura, and Y.Tokura, J. Mag. Mag. Mat. **17**, 218 (2000).
- [78] *Structural and magnetic properties of double perovskites $AA'FeMoO_6$ ($AA'=Ba_2, BaSr, Sr_2$ and Ca_2)*, C.Ritter, M.R.Ibarra, L.Morellon, J.Blasco, J.García, and J.M.De Teresa, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 8295 (2000).
- [79] *Experimental evidence of ferrimagnetic state in Sr_2FeMoO_6 : a requirement for half metallicity*, M. Besse, V. Cros, A. Barthélémy, H. Jaffrès, J. Vogel, F. Petroff, A. Mirone, A. Tagliaferri, P. Bencok, P. Decorse, P. Berthet, Z. Szotek, W.M. Temmerman, S.S. Dhesi, N.B. Brookes, A. Rogalev, and A. Fert, J. Crystal Growth **241**, 448 (2002).
- [80] *Diluted magnetic semiconductors*, J.K.Furdyna, J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
- [81] *Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors*, T.Dietl, H.Ohno, and F.Matsukura, Phys. Rev. B. **63**, 195205 (2001).
- [82] *(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs*, H.Ohno, A.Shen, and F.Matsukura, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).
- [83] *Carrier-induced ferromagnetism in ρ - $Zn_{1-x}Mn_xTe$* , D.Ferrand, J.Cibert, A.Wasiela, C.Bourgognon, S.Tatarenko, G.Fishrnan, T.Andrearczyk, J.Jaroszynski, S.Kolesnik, T.Dietl, B.Barbara, and D.Dufeu, Phys. Rev. B. **63**, 085201 (2001).
-

- [84] *Interlayer coupling in ferromagnetic semiconductor superlattices*, T.Jungwirth, W.A.Atkinson, B.H.Lee, and A.H.MacDonald, Phys. Rev. B. **59**, 9818 (1999).
- [85] N.N.Greenwood and T.C.Gibb, *Mössbauer Spectroscopy* (Chapman and Hall, London, 1971).
- [86] *Mössbauer spectroscopy in Sr_2FeMoO_6 double perovskite*, P.A.Algarabel, L.Morellon, J.M.De Teresa, J.Blasco, J.García, M.R.Ibarra, T.Hernández, F.Plazaola, and J.M.Barandiarán, J. Mag. Mag. Mat. **226**, 1089 (2001).
- [87] *Evidence for valence fluctuation of Fe in Sr_2FeMoO_{6-w} double perovskite*, J.Lindén, T.Yamamoto, M.Karppinen, and H.Yamauchi, Appl. Phys. Lett. **76**, 2925 (2000).
- [88] *Infinite susceptibility phase in random uniaxial anisotropy magnets*, Ammon Aharony and E.Pytte, Phys. Rev. Lett. **45**, 1583 (1980).
- [89] J.G.Bednorz and K.A.Muller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [90] *Determination of ionic valency pairs via lattice constants in ordered perovskites $(ALa)(Mn^{2+}Mo^{5+})O_6$ ($A=Ba, Sr, Ca$) with applications to $(ALa)(Fe^{3+}Mo^{4+})O_6$, $Ba_2(Bi^{3+}B^{5+})O_6$ and $Ba_2(Bi^{3+}Sb^{5+})O_6$* , Tetsuro Nakamura and Jin-Ho Choy, J. Solid State Chem. **20**, 233 (1977).
- [91] *Enhancement of room temperature magnetoresistance in double perovskite ferrimagnets*, J.P.Zhou, R.Dass, H.Q.Yin, J.-S.Zhou, L.Rabenberg, and J.B.Goodenough, J. Appl. Phys. **87**, 5037 (2000).
- [92] *Large low-field magnetoresistance and T_C in polycrystalline $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})_{2-x}La_xFeMoO_6$ double perovskites*, D.Serrate, J.M.De Teresa, J.Blasco, M.R.Ibarra, L.Morellón, and C.Ritter, Appl. Phys. Lett. **80**, 4573 (2002).
- [93] S.Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, 2nd ed. (Oxford University Press, ADDRESS, 1997).
- [94] *Theory of transition temperature of magnetic double perovskites*, A.Chattopadhyay and A.J.Millis, Phys. Rev. B. **64**, 024424 (2001).
- [95] *Microscopic model and spin wave theory and competing orders in double perovskites*, G.Jackeli, arXiv:cond-mat/0208586 (2002).
-

- [96] *Half-metallic density of states in Sr_2FeMoO_6 due to Hund's rule coupling*, T.Saitoh, M.Nakatake, A.Kakizaki, H.Nakajima, O.Morimoto, Sh.Xu, Y.Moritomo, N.Hamada, and Y.Aiura, Phys. Rev. B. **66**, 035112 (2002).
- [97] *Bulk-sensitive photoemission spectroscopy of A_2FeMoO_6 double perovskites ($A=Sr,Ba$)*, J.-S.Kang, J.H.Kim, A.Sekiyama, S.Kasai, S.Suga, S.W.Han, K.H.Kim, T.Muro, Y.Saitoh, C.Hwang, C.G.Olson, B.J.Park, B.W.Lee, J.H.Shim, J.H.Park, and B.I.Min, Phys. Rev. B. **66**, 113105 (2002).
- [98] *Manganese perovskites: Thick-film based position sensors fabrication*, LI.Balcells, R.Enrich, J.Mora, A.Calleja, J.Fontcuberta, and X.Obradors, Appl. Phys. Lett. **69**, 1486 (1996).
- [99] *Room temperature magnetoresistive sensor based on thick films manganese perovskite*, LI.Balcells, J.Cifre, A.Calleja, J.Fontcuberta, M.Varela, and F.Benitez, Sensors Actuators A **81**, 64 (2000).
- [100] *Thick Film Sensors*, edited by M.Prudenziati (Elsevier, New York, 1994).
- [101] *Magnetoresistive oxides: new developments and applications*, J.Fontcuberta, LI.Balcells, M.Bibes, J.Navarro, C.Frontera, J.Santiso, J.Fraxedas, B.Martínez, S.Nadolski, M.Wojcik, E.Jedryka, and M.J.Casanove, J. Mag. Mat. **242**, 98 (2002).
- [102] *Screen printed $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thick films on alumina substrates*, L.Durand, LI.Balcells, A.Calleja, J.Fontcuberta, and X.Obradors, J.Mater.Res. **13**, 2623 (1998).
-