



Institut de Ciència de Materials de Barcelona - CSIC



Universitat Autònoma de Barcelona – Departament de Física

***NUEVOS ÓXIDOS  
METÁLICOS FERROMAGNÉTICOS***

**Diego Rubi**

**Memoria presentada para la obtención  
del grado de Doctor**

**Junio de 2006**



**Institut de Ciència de Materials de Barcelona-CSIC**



**Universitat Autònoma de Barcelona – Departamento de Física**

Josep Fontcuberta Griñó, Profesor de Investigación del Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas

## **CERTIFICA**

Que el trabajo “**Nuevos Óxidos Metálicos Ferromagnéticos**”, presentado por Diego Rubi a la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Barcelona para optar al grado de Doctor, ha sido realizado bajo su dirección.

Bellaterra, Junio de 2006

Prof. J. Fontcuberta

*A mi familia*

*¿Y cómo es posible no saber tanto?*

*A. Pizarnik*

# Indice

---

Agradecimientos.....	1
Introducción.....	3
Objetivos y Estructura de la Memoria.....	7

## Parte I. Síntesis y caracterización de Dobles Perovskitas de Fe-Mo

### I.1 Las Dobles Perovskitas: Generalidades

I.1.1 Síntesis.....	11
I.1.2 Estructura cristalina.....	11
I.1.3 Defectos estructurales.....	12
I.1.3.1 Los <i>antisites</i> .....	13
I.1.3.2 Los <i>antiphase boundaries</i> .....	15
I.1.4 Estructura electrónica.....	15
I.1.4.1 Efectos de campo cristalino.....	16
I.1.4.2 Estructura de bandas del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .....	17
I.1.5 El mecanismo de interacción magnética en el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .....	17
I.1.5.1 Los modelos de Sarma y Terakura.....	19
I.1.5.2 El modelo de Tovar.....	21
I.1.5.3 El efecto de los <i>antisites</i> en las propiedades magnéticas.....	23
I.1.5.4 La influencia del ancho de banda en la temperatura de Curie.....	24
I.1.6 Propiedades de transporte.....	25
I.1.7 Doping Electrónico.....	27

### I.2 Síntesis de muestras cerámicas de dobles perovskitas

I.2.1 Esquema del proceso.....	31
I.2.2 La importancia de la atmósfera de síntesis.....	32
I.2.3 La temperatura de síntesis y el orden catiónico.....	35

### I.3 Estudio espectroscópico de la influencia de los *antisites* en la estructura de bandas del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

I.3.1 Motivación.....	37
I.3.2 Experimental.....	37
I.3.3 Estudio de los niveles profundos 3d del Mo.....	38
I.3.4 Estudio de los niveles profundos 2p del Fe.....	40
I.3.5 Estudio de la banda de valencia.....	41
I.3.6 Resumen y valoración.....	44

<b>I.4</b>	<b>Desacoplando efectos estéricos y electrónicos en sistemas tipo <math>A_xSr_{2-x}FeMoO_6</math>: doping isovalente (<math>A=Ca^{2+}</math>) y electrónico (<math>A=La^{3+}, Nd^{3+}</math>)</b>	
I.4.1	Motivación.....	47
I.4.2	Síntesis de las series $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ , $Ca_xSr_{2-x}FeMoO_6$ y $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$ .....	47
I.4.3	Caracterización estructural.....	49
	I.4.3.1 Determinación de la simetría cristalina, parámetros de celda y desorden catiónico.....	50
	I.4.3.2 Determinación de la topología de los enlaces Fe-O-Mo de las series $Ca_xSr_{2-x}FeMoO_6$ y $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ .....	53
I.4.4	Propiedades Magnéticas.....	55
	I.4.4.1 Magnetización.....	55
	I.4.4.2 Temperatura de Curie.....	58
I.4.5	Propiedades de transporte.....	60
I.4.6	Discusión: Efectos estéricos vs. efectos electrónicos.....	62
I.4.7	Resumen y valoración.....	64
<b>I.5</b>	<b>Dopaje electrónico en un sistema de bandas rígidas: la serie <math>Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6</math></b>	
I.5.1	Motivación.....	65
I.5.2	Síntesis de la serie $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$ .....	65
I.5.3	Caracterización estructural.....	66
I.5.4	Propiedades magnéticas.....	70
	I.5.4.1 Magnetización.....	70
	I.5.4.2 Temperatura de Curie.....	72
	I.5.4.3 Susceptibilidad en la zona paramagnética: el papel de los electrones itinerantes en el mecanismo de interacción magnética del $Ca_2FeMoO_6$ .....	74
I.5.5	Propiedades de transporte.....	77
I.5.6	Resumen y valoración.....	78
<b>I.6</b>	<b>Efectos de <i>self-doping</i> en <math>A_2FeMoO_6</math> (<math>A=Ca,Sr,Ba</math>) y de inyección electrónica en <math>(La,Nd)_x(Sr,Ca)_{2-x}FeMoO_6</math>: estudios de Resonancia Magnética Nuclear</b>	
I.6.1	Motivación.....	81
I.6.2	Nociones de NMR.....	81
I.6.3	Experimental.....	83
I.6.4	Muestras de $Sr_2FeMoO_6$ con distinta cantidad de <i>antisites</i> .....	84
I.6.5	Estudio de las series $Ca_xSr_2FeMoO_6$ y $Ba_xSr_2FeMoO_6$ : Efecto de <i>self-doping</i> .....	87
I.6.6	Estudio de las series dopadas electrónicamente $La_xSr_2FeMoO_6$ , $Nd_xSr_2FeMoO_6$ , y $Nd_xCa_2FeMoO_6$ .....	92
I.6.7	Resumen y valoración.....	96

<b>I.7</b>	<b>Estudio de la evolución de la polarización de espín en sistemas dopados con electrones</b>	
I.7.1	Motivación.....	99
I.7.2	Definición del modelo.....	99
I.7.3	Ajuste de los datos experimentales y discusión.....	102
I.7.4	Resumen y valoración.....	106
<b>I.8</b>	<b>Otra forma de incrementar la <math>T_C</math> de las dobles perovskitas: series de <math>A_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6</math> con exceso de hierro</b>	
I.8.1	Motivación.....	109
I.8.2	Determinación de la estequiometría de las series a preparar.....	110
I.8.3	Síntesis.....	111
I.8.4	Caracterización estructural.....	112
I.8.5	Caracterización magnética.....	114
I.8.6	Espectroscopía Mössbauer.....	118
I.8.7	Propiedades de transporte.....	122
I.8.8	Resumen y valoración.....	123
<b>I.9</b>	<b>Resumen y Valoración general.....</b>	<b>125</b>
<b>I.10</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>127</b>

## **Parte II: Diseño y construcción de un sensor magnetorresistivo digital**

<b>II.1</b>	<b>Sensores magnetorresistivos</b>	
II.1.1	Sensores A.M.R. ....	139
II.1.2	Sensores G.M.R.....	140
II.1.3	Sensores C.M.R.....	141
II.1.4	Sensores T.M.R.....	142
<b>II.2</b>	<b>Construcción de un sensor magnetorresistivo digital (DIMOS)</b>	
II.2.1	Motivación.....	145
II.2.2	Diseño del sensor.....	145
II.2.3	Fabricación de capas gruesas por serigrafía.....	146
II.2.4	Ensayos de validación utilizando la manganita LSMO.....	147
	II.2.4.1 Preparación y caracterización de capas gruesas de LSMO.....	148
	II.2.4.2 Ensamblaje y prueba del sensor DIMOS.....	150
II.2.5	Resumen y valoración.....	154
<b>II.3</b>	<b>Implementación del <math>Sr_2FeMoO_6</math> como pista magnetorresistiva</b>	
II.3.1	Motivación.....	157
II.3.2	Capas gruesas de SFMO.....	157

II.3.2.1	Trabajo previo.....	157
II.3.2.2	Aumento del espesor de la capa de SFMO (NACESA).....	161
II.3.2.3	Modificaciones en la tinta.....	163
II.3.2.4	Re-optimización de las condiciones de sinterizado.....	164
II.3.3	Ensamblaje y prueba del sensor DIMOS.....	165
II.3.4	Resumen y valoración.....	166
<b>II.4</b>	<b>Implementación del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como material magnetorresistivo</b>	
II.4.1	Motivación.....	167
II.4.2	La magnetita. Generalidades.....	167
II.4.3	Fabricación y caracterización de capas gruesas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	169
II.4.3.1	Serigrafía.....	169
II.4.3.2	Sinterizado.....	170
II.4.3.3	Caracterización.....	173
II.4.4	Implementación del Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> como pista magnetorresistiva del sensor DIMOS.....	177
II.4.5	Resumen y valoración.....	179
<b>II.5</b>	<b>Resumen y Valoración General.....</b>	<b>181</b>
<b>II.6</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>183</b>

### **Parte III: Estudio de sistemas de semiconductores magnéticos diluidos basados en ZnO**

#### **III.1 Semiconductores Magnéticos Diluidos**

III.1.1	Introducción.....	187
III.1.2	Mecanismos de interacción magnética en sistemas DMS.....	188
III.1.3	Sistemas DMS basados en ZnO.....	191
III.1.3.1	ZnO dopado con Mn.....	192
III.1.3.2	ZnO dopado con Co.....	195
III.1.3.3	Ferromagnetismo <i>polar</i> en ZnO.....	198

#### **III.2 Síntesis y caracterización de muestras policristalinas de TM<sub>0,1</sub>Zn<sub>0,9</sub>O (TM=Co, Mn)**

III.2.1	Motivación.....	203
III.2.2	Síntesis.....	203
III.2.3	Caracterización Estructural.....	204
III.2.3.1	Difracción de rayos-X.....	205
III.2.3.2	Microscopía electrónica de transmisión.....	208
III.2.4	Determinación espectroscópica de los estados de valencia del Mn y Co.....	211
III.2.5	Caracterización magnética.....	215
III.2.6	Envejecimiento de las muestras.....	220



III.2.7 Control del ferromagnetismo mediante tratamientos <i>post-síntesis</i> .....	221
III.2.8 Discusión.....	225
<b>III.3 Resumen y Valoración General.....</b>	<b>231</b>
<b>III.4 Bibliografía.....</b>	<b>233</b>
 <b>Apéndices</b>	
 <b>Apéndice 1: Técnicas Experimentales.....</b>	<b>241</b>
<b>Apéndice 2: Estimación de la valencia media del Fe como función del desorden catiónico.....</b>	<b>249</b>
<b>Apéndice 3: Publicaciones y Presentaciones a Congresos.....</b>	<b>251</b>

## *Agradecimientos*

---

A Pep Fontcuberta, por su permanente y enriquecedor apoyo científico, su enorme disposición para discutir resultados, ideas y nuevas estrategias, y su contagioso empuje y tesón para sacar adelante el trabajo.

Al Ministerio de Educación y Ciencia, por otorgarme mediante una beca de Formación de Profesorado Universitario el financiamiento necesario para llevar adelante este trabajo.

A Carlos Frontera y José Luis García-Muñoz, por su colaboración en los análisis estructurales, especialmente con los datos de NPD.

A José Navarro, Ulrike Lüders, Martin Gajek, Florencio Sánchez, Lourdes Fàbrega y Gervasi Herranz (todos del Grupo de Materiales Magnéticos del ICMAB), por enseñarme trucos y gajes del oficio varios, especialmente durante el primer tiempo de trabajo.

A Albert Calleja y Lluís Aragonès, de Quality Chemicals, por la preparación de las muestras de óxido de zinc.

A Ana González, Marta Lacaba y Jesús Baztán, de NACESA, por la preparación de las capas gruesas “industriales” y por la caracterización del sensor DIMOS en su cámara climática.

A Josep Nogués, del Departamento de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona, por sus inmejorables medidas magnéticas a alta temperatura.

A María Carmen Asensio y José Ávila, del LURE (Orsay, Francia), por su asistencia en las medidas de sincrotrón y su posterior colaboración en el análisis y “digestión” de los datos.

A Patrick Berthet y Jacques Berton, del Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide (Université Paris-Sud, Orsay), por su colaboración en la sinterización de las capas gruesas de magnetita.

A Marek Wojcik y Ewa Jedryka, del IFPAN (Varsovia, Polonia), por su magnífico trabajo en NMR.

A Clemens Ritter, del ILL (Grenoble, Francia), por su asistencia en los experimentos de difracción de neutrones.

A Andreas Klein, de TU-Darmstadt (Alemania), por su hospitalidad durante mi estancia en Alemania y su gran paciencia para desasarme en la física de semiconductores.

A Anna Roig, por su colaboración con los experimentos de Mössbauer.

A Jordi Arbiol y Lorenzo Calvo, de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona, por su asistencia en los experimentos de TEM y XPS, respectivamente.

A Anna Esther Carrillo, por las medidas de SEM y termogravimetría.

A José Manuel Pérez y Amable Bernabé, por su colaboración en las medidas de SQUID y absorción óptica, respectivamente.

*Este trabajo se ha llevado a cabo en el marco de programas de investigación financiados por los proyectos MAT2002-04551-C03, MAT2002-03431, MAT2005-5656-C04-01 (MCyT), G5RD-CT2000-00138 (U.E.), 2003PL0010 (CSIC-Academia de Ciencias de Polonia), el contrato “Nuevas funcionalidades en óxidos de zinc y otros semiconductores” con la empresa Quality Chemicals y el subsidio “Grup de Recerca Consolidat de Catalunya” (DURSI)*

## Introducción

---

En esta Introducción se intentará contextualizar el trabajo desarrollado a lo largo de esta Tesis, brindando una descripción –que no pretende ser exhaustiva- de diversos tópicos de investigación que se agrupan dentro del marco general de la electrónica de espín.

Desde la invención del transistor en la década del 40', los dispositivos electrónicos han basado su funcionamiento en la manipulación de la carga del electrón para almacenar o procesar información. Sin embargo, desde hace tiempo se viene realizando un intenso trabajo de investigación destinado a la implementación de una nueva generación de dispositivos, denominados de electrónica de espín o espintrónica, que además de aprovechar la carga del electrón puedan hacer uso de su grado de libertad de espín. El primer paso en este sentido se dio a fines de la década del 80', con el descubrimiento de la llamada magnetorresistencia gigante (GMR, *Giant MagnetoResistance*) en estructuras ferromagneto/metal/ferromagneto. Dicho efecto se basa en la dependencia de espín del *scattering* electrónico, lo que provoca que la resistencia del sistema varíe al modificarse la orientación relativa de las magnetizaciones de los electrodos ferromagnéticos. La observación de magnetorresistencias a temperatura ambiente de hasta un 100% en multicapas de Co/Cu<sup>1</sup> puso de manifiesto la relevancia tecnológica de dicho descubrimiento. La magnetorresistencia de bajo campo de estos dispositivos se mejoró notablemente mediante la implementación de las llamadas “válvulas de espín”. Éstas consisten en sistemas GMR sobre los que se deposita una capa adicional antiferromagnética, de forma que la magnetización del electrodo ferromagnético contiguo queda “anclada” como consecuencia de un acoplamiento denominado *exchange bias*. La magnetización del electrodo restante puede rotar fácilmente ante la aplicación de campos magnéticos pequeños. Las válvulas de espín se han utilizado en la construcción de las cabezas lectoras de los discos duros standard desde el año 1997, cuando fueron implementados en forma masiva por la empresa IBM.

Otro de los dispositivos que han generado gran interés son las llamadas uniones túnel (MTJ, *Magnetic Tunnel Junctions*), compuestas por electrodos ferromagnéticos separados por barreras aislantes. En este caso, la magnetorresistencia se asocia a la

---

<sup>1</sup> S.S.P. Parkin, Z.G. Li, and D.J. Smith, Appl. Phys. Lett. **58**, 2710 (1991)

dependencia en espín del túnel electrónico a través de la barrera aislante. En la aproximación más simple, la magnetorresistencia túnel (TMR) de una MTJ está dada por la relación  $TMR = P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2)$ , donde  $P_1$  y  $P_2$  son las polarizaciones de espín de los electrones de conducción de los electrodos ferromagnéticos. De acuerdo a la relación anterior, es evidente que la maximización de la TMR implica la implementación de electrodos con elevada polarización de espín. Esto ha motivado la obtención de materiales ferromagnéticos con una banda de conducción completamente polarizada en espín, como por ejemplo las manganitas, algunas aleaciones Heussler, la magnetita  $Fe_3O_4$ , el  $CrO_2$  o las dobles perovskitas, sistema en el que se ha centrado una parte importante del trabajo desarrollado en esta Tesis. Por otra parte, recientemente se ha descubierto que las propiedades de la barrera túnel inciden fuertemente en la respuesta magnetorresistiva de las *MTJ*. Las funciones de onda de los estados de la banda de conducción de los electrodos decaen exponencialmente en la barrera túnel, con longitudes de decaimiento que dependen de su simetría espacial. Esto implica que si los estados de espín mayoritarios y minoritarios de la banda de conducción de los electrodos poseen simetrías significativamente distintas, decaerán de manera disímil en la barrera aislante, induciendo una correlación adicional entre la probabilidad de transmisión y la polarización de espín de la corriente túnel. Esto se ha verificado experimentalmente, por ejemplo, en las uniones túnel Fe/MgO/Fe, sistema en el que en 2004 se reportó una magnetorresistencia de hasta 220% a temperatura ambiente<sup>2</sup>, valor significativamente mayor que el ~70% observado en dispositivos similares donde la barrera túnel es una capa amorfa de alúmina.

Entre las posibilidades de funcionalización de las *MTJ*, hay que mencionar su aplicación en sensores magnéticos de mayor sensibilidad que los dispositivos GMR actuales, y también su implementación en memorias magnéticas de acceso aleatorio (*MRAM*, *Magnetic Random Acces Memory*), las que se espera que constituyan una nueva generación de memorias no volátiles que combinen la capacidad de almacenamiento de datos de las memorias *DRAM* (*Dynamic Random-Access Memory*), la velocidad de las memorias *SRAM* (*Static Random-Access Memory*), ciclos de lectura-escritura ilimitados y potencias de lectura-escritura sensiblemente menores que los requeridos por las memorias *flash* (actualmente de uso frecuente en cámaras digitales o reproductores *mp3*). Recientemente IBM ha reportado la fabricación de un prototipo de

---

<sup>2</sup> S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang, *Nat. Mater.* **3**, 862 (2004)

MRAM con 16Mb de capacidad<sup>3</sup>, lo que demuestra el potencial de esta clase de memorias para su implementación masiva a mediano plazo.

Un progreso clave que favorecería la miniaturización de las memorias MRAM es el desarrollo de mecanismos de conmutación magnética mediante torque de espín (*SMT, Spin Momentum Transfer*). Se espera que la conmutación SMT permita rotar la magnetización de estructuras nanométricas mediante el torque magnético ejercido por un flujo de corriente eléctrica polarizada en espín, evitando la generación de campos magnéticos y reduciendo considerablemente tanto el tiempo de respuesta como la potencia de lectura/escritura. Este efecto fue predicho en 1996<sup>4</sup>, e implementado experimentalmente por primera vez en el año 2000 en heteroestructuras de Co/Cu/Co<sup>5</sup>. Adicionalmente, se ha propuesto que la SMT puede ser utilizada para mover paredes de dominios magnéticos en estructuras formadas por materiales magnéticos blandos. Esto abre la posibilidad de almacenar información en las paredes de dominio de nanoestructuras magnéticas, donde los *unos* y *ceros* se asocian a la presencia o ausencia de paredes de dominios en determinadas posiciones de la estructura. Este tipo de dispositivos podrían mejorar en aproximadamente dos órdenes de magnitud la densidad de información almacenada actualmente por las memorias DRAM, por lo que poseen un enorme potencial para competir con la tecnología de almacenamiento de datos utilizada en los discos duros actuales.

Otra importante línea de investigación relacionada a la electrónica de espín se centra en el estudio de semiconductores magnéticos diluidos (DMS), obtenidos al diluir cationes magnéticos en semiconductores tradicionales. Estos sistemas poseen potencial para combinar propiedades magnéticas, ópticas y de semiconductores, ofreciendo además otras ventajas, como la posibilidad de amplificar señales o de integrarse fácilmente a la tecnología standard de semiconductores. Estos estudios se han centrado básicamente en la investigación de compuestos como ZnO, GaN, TiO<sub>2</sub> o SnO<sub>2</sub> dopados con metales de transición como Co o Mn; sistemas que, de acuerdo a algunos resultados teóricos, deberían presentar ferromagnetismo mediado por portadores a temperatura ambiente. Desde el punto de vista experimental, los resultados reportados en la literatura aún no son conclusivos; por ejemplo, si bien es frecuente la observación de ferromagnetismo a temperatura ambiente, en muchos casos se ha sugerido que éste

---

<sup>3</sup> W.J. Gallagher and S.S.P. Parkin, IBM J. Res. & Dev. Vol. 50 No. 1 January 2006, 5-23

<sup>4</sup> J.L. Slonczewski, J. Magn. Magn. Mater. **159**, L1 (1996); L. Berger, Phys. Rev. B **54**, 9353 (1996)

<sup>5</sup> J.A. Katine et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 3149 (2000)

posee un carácter extrínseco, asociado a la segregación de fases parásitas. Por lo tanto, es de crucial importancia desarrollar una metodología que permita, en primera instancia, determinar el carácter intrínseco del ferromagnetismo observado, para posteriormente dilucidar la naturaleza microscópica de dicha interacción y desarrollar estrategias que permitan estabilizarla y controlarla. Esto ha sido el otro gran objetivo del trabajo llevado a cabo en esta Tesis.

Finalmente, mencionaremos brevemente algunas de las ventajas que podrían obtenerse a partir de sistemas DMS. Uno de los desafíos que plantea el desarrollo de dispositivos de electrónica de espín es la implementación de mecanismos eficientes de inyección de espín en semiconductores. Si bien los metales ferromagnéticos como el Fe poseen cierta polarización de espín a temperatura ambiente, la inyección de espín a través de interfases metal ferromagnético/semiconductor presenta una muy baja eficiencia, como consecuencia del desajuste existente entre las conductividades de metales y semiconductores –lo que se conoce como *impedance mismatch*-. La inyección a través de interfases DMS/semiconductor normal podría contribuir a resolver este problema, dada la posibilidad de ajustar las conductividades de ambos semiconductores –el normal y el magnético- a valores similares, optimizándose de esta manera la eficiencia de la inyección de espín a través de dicha interfase. Otro campo en el que los sistemas DMS podrían tener una especial relevancia es en el estudio de corrientes de espín en semiconductores<sup>6</sup>. El carácter no-disipativo de dichos mecanismos facilitaría de manera notable la miniaturización de componentes electrónicos, en lo constituye uno de los cuellos de botella de la electrónica moderna, dada la proporcionalidad inversa existente entre el tamaño de los componentes electrónicos y las densidades de potencia requeridas para su funcionamiento.

---

<sup>6</sup> B.A. Bernevig and S. Zhang, IBM J. Res. & Dev. Vol. 50 No. 1 January 2006, 141-147

## *Objetivos y Estructura de la Memoria*

---

El trabajo desarrollado en esta Tesis se encuadra en el marco general del estudio de materiales con potencial aplicación en dispositivos de electrónica de espín. En particular, se han seguido dos de las líneas de investigación descritas en la Introducción: en primer lugar, el estudio de materiales ferromagnéticos con elevada polarización de espín, y en segundo lugar, la caracterización de semiconductores magnéticos diluidos.

El documento se ha dividido en tres partes. En la primera parte se describe la síntesis y caracterización de muestras policristalinas de dobles perovskitas de tipo  $A_2\text{FeMoO}_6$  ( $A=\text{Ca}$  o  $\text{Sr}$ ). Estos compuestos poseen temperaturas de Curie algo superiores a la temperatura ambiente ( $T_C \sim 400\text{K}$ ) y muestran, como consecuencia de la elevada polarización de espín de su banda de conducción, importantes valores de magnetorresistencia a temperatura ambiente. En particular, el trabajo se centró en el desarrollo de métodos que permitan elevar la temperatura de Curie de estos materiales – ampliando de esta manera el rango de operabilidad de posibles aplicaciones-, prestando especial atención al estudio de su mecanismo de interacción magnética. En los Capítulos I.1 y I.2 se brinda una introducción a las dobles perovskitas, y se detalla el proceso de síntesis utilizado, respectivamente. En el Capítulo I.3 se analiza espectroscópicamente el efecto del desorden catiónico en la estructura de bandas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , mientras que en los Capítulos I.4 y I.5 se comienza el estudio de sistemas dopados con electrones (series  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ). A lo largo de estos Capítulos se analiza en detalle las propiedades estructurales y magnéticas de dichas series, intentando desacoplar el impacto de los efectos estéricos y electrónicos en la interacción ferromagnética, determinándose finalmente un claro predominio a favor de estos últimos. Esto se confirma microscópicamente mediante experimentos de resonancia magnética nuclear en el Capítulo I.6, proponiéndose además la existencia de una correlación entre la temperatura de Curie y el momento magnético local en el sitio de Mo. El Capítulo I.7 se centra en el estudio de las propiedades de magnetotransporte de las series dopadas electrónicamente, donde se analiza, mediante un modelo sencillo para el transporte intergranular polarizado en espín, la evolución de la magnetorresistencia con el dopaje electrónico, sugiriéndose que la inyección de portadores induce una pérdida de polarización de espín del material. Finalmente, en el Capítulo I.8 se muestra una estrategia alternativa para incrementar la



temperatura de Curie de las dobles perovskitas mediante la introducción de exceso de Fe en la sub-red Fe-Mo.

La segunda parte tuvo por objetivo –en el marco de un proyecto en colaboración con la industria- la implementación del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en la construcción de un sensor magnetorresistivo digital, a partir de capas gruesas serigrafiadas. En el Capítulo II.1 se da una breve introducción a los sensores magnetorresistivos, mientras que en el Capítulo II.2 se describen el diseño del sensor y el primer ensayo de validación realizado, utilizando como material magnetorresistivo la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . En el Capítulo II.3 se describen los intentos de implementación del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  como pista magnetorresistiva, mientras que en el Capítulo II.4 se hace lo propio con la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En estos dos últimos casos, se han encontrado dificultades a la hora de conseguir capas bien adheridas, mecánicamente estables y con buenas propiedades funcionales.

Por último, en la tercera parte se abordó el estudio de muestras policristalinas nanométricas del DMS TM:ZnO (TM:Co,Mn), prestando especial atención a la determinación del carácter (intrínseco o extrínseco) del ferromagnetismo observado a temperatura ambiente en algunas de las muestras, y a la exploración del papel que juegan los defectos puntuales en la estabilización de dicha interacción. En el Capítulo III.1 se describe el *estado del arte* en la investigación de sistemas DMS basados en ZnO, mientras que en el Capítulo III.2 se detalla el trabajo experimental realizado. Los resultados obtenidos sugieren la presencia de ferromagnetismo intrínseco en aquellas muestras tratadas a bajas temperaturas, el cual puede ser controlado mediante tratamientos *ex-situ*, a bajas temperaturas, en atmósferas adecuadas. La fenomenología observada es consistente con un mecanismo de *ferromagnetismo polar* propuesto recientemente en la literatura para el Co:ZnO y el Mn:ZnO.

Al final del documento se han incluido tres Apéndices con información complementaria, el primero brindando una somera descripción de la técnicas experimentales utilizadas a lo largo del trabajo, el segundo mostrando un sencillo cálculo que permite estimar la valencia media del Fe en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  como función del desorden catiónico, y el tercero con una lista de las publicaciones y presentaciones a Congresos realizadas a partir del trabajo desarrollado en esta Tesis.

**Parte I**

***Síntesis y caracterización de dobles perovskitas de  
Fe-Mo***

## I.1

### *Las Dobles Perovskitas: Generalidades*

---

Los óxidos de fórmula  $A_2BB'O_6$  (donde A es un catión alcalino térreo, mientras B y B' son metales de transición), también llamados “dobles perovskitas”, son conocidos desde hace más de 40 años. Sin embargo, a partir de un estudio reciente de Kobayashi et al. [1] en muestras policristalinas de  $Sr_2FeMoO_6$ , se ha generado un renovado interés en el estudio de estos materiales debido a su potencial para su funcionalización en dispositivos de electrónica de espín o aplicación como sensores magnéticos. Las razones sobre las que se asientan estas posibilidades son dos: su elevada temperatura de Curie ( $T_C$ ) (alrededor de 400K en el caso del  $Sr_2FeMoO_6$  [1]), y el hecho de presentar, aún a temperatura ambiente, elevados valores de magnetorresistencia – definida como  $MR = \frac{R(H) - R(H=0)}{R(H=0)}$ , donde R es la resistencia y H es el campo magnético aplicado-, de aproximadamente 4.5% a 5kOe [1].

A lo largo de este Capítulo se expondrán de manera sucinta las principales propiedades físicas de las dobles perovskitas ferromagnéticas de tipo  $A_2BB'O_6$ , de manera de dar base y motivación al trabajo que se presentará posteriormente.

#### **I.1.1 Síntesis**

El método standard de preparación de dobles perovskitas es por reacciones de estado sólido [1], a partir de una mezcla de precursores compuesta normalmente por óxidos y carbonatos. La reacción se ha de llevar a cabo a alta temperatura (1100-1300 °C) y en atmósfera reductora (usualmente una mezcla de  $H_2$ -Ar al 1%), siendo necesario un estricto control de las condiciones de síntesis para minimizar la aparición de impurezas o defectos de orden catiónico. Por otra parte, la literatura reporta otros métodos de preparación de dobles perovskitas tales como: métodos de química blanda [2,3,4] síntesis en cápsulas de cuarzo [5,6] crecimiento de cristales por el método de *floating zone* [7,8,9] o preparación de laminas delgadas mediante depósito por láser pulsado (PLD) [10-17] o *chemical vapor deposition* (CVD) [18].

#### **I.1.2 Estructura Cristalina**

Desde el punto de vista cristalográfico, las dobles perovskitas poseen una estructura similar a la de las perovskitas simples. Se recuerda que éstas, de fórmula química  $ABO_3$ , cristalizan en una celda cúbica o pseudocúbica, con los cationes B situados en los vértices del cubo, el catión A ocupando el centro de la cavidad y los oxígenos formando octaedros alrededor de B. La particularidad de las dobles perovskitas es que la posición B es compartida por dos cationes, B y B', los que, idealmente, se ordenan alternativamente en las tres direcciones del espacio. En la Figura I.1.1 se muestra un esquema de dicha estructura. Al igual que en las perovskitas simples, es común la existencia de pequeñas distorsiones –por ejemplo, rotaciones o inclinaciones en los octaedros  $(Fe,Mo)O_6$ - que provocan transiciones estructurales hacia estructuras con menor simetría que la cúbica. Dichas distorsiones dependen fuertemente del radio iónico del catión A, y es posible cuantificarlas mediante el llamado factor de tolerancia de Goldschmidt [19], definido como

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(\langle r_{B,B'} \rangle + r_O)} \quad (I.1.1)$$

donde  $r_A$ ,  $r_O$ ,  $r_B$  y  $r_{B'}$  son los radios iónicos de los cationes A, del oxígeno, y de los cationes B y B', respectivamente. Un factor  $t \sim 1$  es característico de sistemas cúbicos; para  $0.96 \leq t \leq 1$  la estructura suele ser romboédrica, y ortorrómbica o monoclinica para  $t < 0.96$ . Por otra parte, para  $t > 1.06$  la estructura es hexagonal. Por ejemplo, el  $Sr_2FeMoO_6$ , que posee una celda pseudo-cúbica con una leve distorsión tetragonal (grupo de espacio  $I4/m$  [20,21]), presenta un factor de tolerancia  $t=1.009$ , mientras que el  $Ca_2FeMoO_6$ , con estructura monoclinica  $P2_1/n$  [22,23], posee un valor  $t=0.954$ . Como se verá posteriormente, el factor de tolerancia tiene cierta influencia sobre el ancho de banda del material, y por lo tanto, sobre sus propiedades magnéticas.

### I.1.3 Defectos estructurales

Como es común en óxidos complejos con numerosos cationes en su fórmula química, las dobles perovskitas suelen presentar distintos tipos de defectos catiónicos. En particular, hay que mencionar a los *antisites* y los *antiphase boundaries*, los que se describirán a continuación.

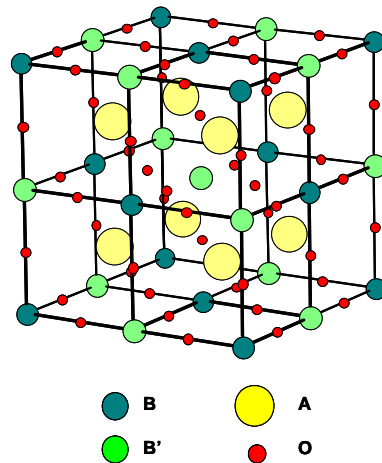


Figura I.1.1: Estructura cristalina de una doble perovskita  $A_2BB'O_6$

### I.1.3.1 Los *antisites*

Si bien en una doble perovskita ideal los cationes B y B' se encuentran ordenados alternativamente en las tres direcciones del espacio, es común la existencia de defectos catiónicos en los que un catión B (B') ocupa la posición B' (B), en lo que se denomina un *antisite* (AS). En la Figura I.1.2 se muestra un esquema ilustrando la presencia de uno de estos defectos en una estructura de Fe/Mo. De acuerdo a Anderson et al. [24], el orden catiónico entre las especies B y B' dependerá de las diferencias de carga y radios iónicos existentes entre ambos. Por otra parte, se ha demostrado que es posible controlar la cantidad de antisites mediante una adecuada elección del protocolo de síntesis, obteniéndose muestras con mayor grado de orden para procesos a más alta temperatura [25].

En la Figura I.1.3 se muestran dos difractogramas de rayos-X correspondientes a muestras de  $Sr_2FeMoO_6$  con distinto grado de orden catiónico. Al comparar los espectros, se observa la existencia de una reflexión en  $2\theta=19.6^\circ$ , indexada como (011) en el grupo de espacio  $I4/m$ , que presenta mayor intensidad para la muestra con más orden catiónico. Esto es debido a que la mencionada reflexión es lo que se denomina un “pico de superestructura”, y refleja el orden existente entre los cationes B (Fe) y B' (Mo).

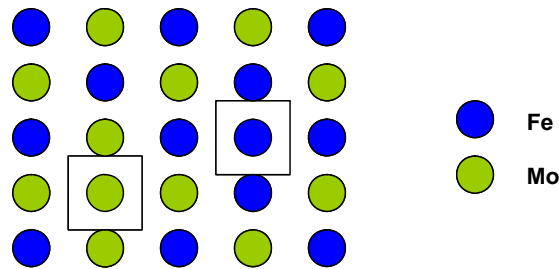


Figura I.1.2: Ilustración de un defecto cationico (antisite), donde dos átomos de Fe y Mo intercambian sus posiciones en la red cristalina (elementos recuadrados)

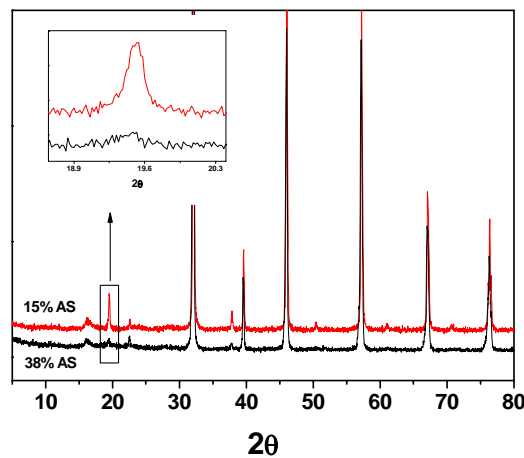


Figura I.1.3: Difractogramas de muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con diferente nivel de orden cationico. En el inserto se muestran los detalles de la reflexión de superestructura (011) en  $2\theta=19.6^\circ$ .

La cantidad de antisites se suele cuantificar mediante la relación.

$$AS(\%) = \frac{\# \text{cationes } B \text{ en } B'}{\# \text{total cationes } B \text{ y } B'} = \frac{\# \text{cationes } B' \text{ en } B}{\# \text{total cationes } B \text{ y } B'} \quad (I.1.2)$$

donde el número de cationes B en B' puede ser convenientemente extraído al refinar por el método de Rietveld los factores de ocupación de las posiciones de Wyckoff correspondientes. Como se explicará con más detalle en la Sección I.1.5.3, estos defectos tienen un efecto crítico sobre las propiedades magnéticas de las dobles perovskitas.

### I.1.3.2 Los *antiphase boundaries*

Según fue propuesto por Goodenough [26], las dobles perovskitas presentan otro tipo de defectos denominados *antiphase boundaries*, o “defectos de antifase”. Dichos defectos, de gran importancia en otros óxidos como la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [27], consisten en un desfase –o pérdida de coherencia- en la periodicidad de los dominios cristalinos, como se ilustra en la Figura I.1.4.

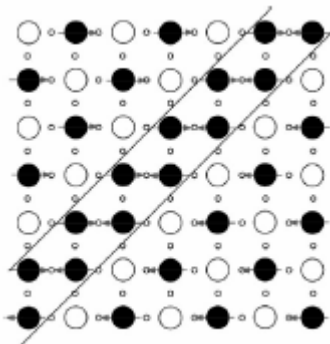


Figura I.1.4: Esquema –reproducido a partir de la Ref. [29]- en el que se ilustra un defecto de antifase. Los átomos de Fe y Mo se muestran en negro y blanco, respectivamente. Se observa una pérdida de coherencia, extendida en el espacio, de la periodicidad de la superestructura Fe-Mo.

A diferencia de los *antisites*, estos defectos no son puntuales sino extendidos, pudiéndose detectar por medio de microscopía electrónica de transmisión [28]. Distintos estudios de espectroscopia Mössbauer arrojan resultados contradictorios: si bien se ha sugerido que su presencia en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  podría ser importante [29], otros estudios indican una existencia más bien marginal [30].

#### I.1.4 Estructura electrónica

En la aproximación más simple, el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  se puede considerar como un cristal iónico formado por iones  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ , y  $\text{O}^{2-}$ , con configuraciones electrónicas:  $(\text{Ar})3d^5$ ,  $(\text{Ar})4d^1$ , y  $(\text{He})2p^6$ , respectivamente. A continuación se darán algunas nociones básicas del efecto de campo cristalino, y posteriormente se describirá, a partir de cálculos existente en la literatura, la estructura de bandas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  y compuestos relacionados.

##### I.1.4.1 Efectos de campo cristalino

La estructura electrónica de los diferentes iones presentes en un cristal depende tanto de la interacción de intercambio intra-atómica ( $J_H$ ) como de la simetría del entorno en el que se encuentran. En el caso de las dobles perovskitas, tanto los cationes de Fe como los de Mo se encuentran rodeados por octaedros formados por seis átomos de oxígeno, lo que genera un efecto de “campo cristalino” que produce la rotura de la degeneración de los niveles electrónicos externos 3d y 4d, respectivamente.

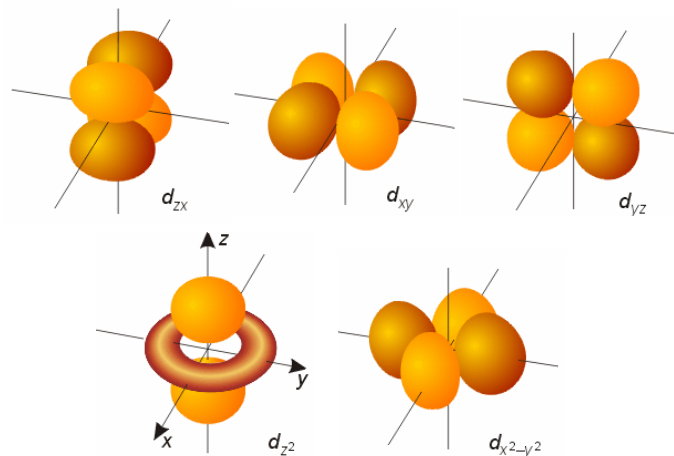


Figura I.1.5: Densidades electrónicas asociadas a los distintos tipos de orbitales d:  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  (de tipo  $t_{2g}$ ); y  $d_z^2$  y  $d_{x^2-y^2}$  (de tipo  $e_g$ ).

Los cinco orbitales d se agrupan en dos categorías, dependiendo de su simetría espacial (ver Figura I.1.5): un primer grupo, denominado  $t_{2g}$ , formado por los lóbulos  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  (orientados en diagonal con respecto a los ejes cristalinicos, y apuntando entre los iones de oxígeno); y un segundo grupo, denominado  $e_g$ , formado por los lóbulos  $d_z^2$  y  $d_{x^2-y^2}$  (orientados a lo largo de los ejes cristalinicos, y apuntando directamente a los iones oxígeno). El recubrimiento existente entre los niveles  $e_g$  y los estados 2p del oxígeno será mayor que el de los orbitales  $t_{2g}$ , dando lugar a una mayor energía de interacción electrostática en el primer caso. Esta diferencia de energías ( $\Delta$ ) provoca una rotura en la degeneración de los orbitales d, de acuerdo al esquema mostrado en la Figura I.1.6. Si la energía  $\Delta$  es menor que la interacción de intercambio intra-atómica  $J_H$ , el llenado de los orbitales se hará de acuerdo a la regla de Hund, la que establece que el espín del sistema debe ser máximo, por lo que solo se ocuparán estados *spin-down* cuando los niveles *spin-up* estén todos llenos. Esto se conoce como estado de alto espín, y es el caso de los átomos de Fe en las dobles perovskitas. El caso de los



átomos de Mo es el inverso, ya que estos en principio no tienen carácter magnético ( $J_H \sim 0$ ), por lo que su estado debe ser de bajo-espín. En estos casos, el llenado de los niveles  $e_g$  solo se produce cuando los niveles de energía de los orbitales  $t_{2g}$  presentan una ocupación del 100%.

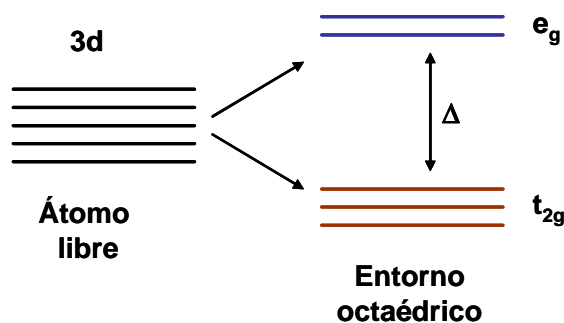


Figura I.1.6: Esquema del desdoblamiento de los niveles electrónicos d en presencia del campo cristalino asociado a un entorno octaédrico de oxígenos.

#### I.1.4.2 Estructura de bandas del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

La Figura I.1.7 muestra la estructura de bandas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , según los cálculos realizados por Kobayashi et al [1]. Se observa que la banda de valencia está formada mayoritariamente por orbitales  $3d \text{ Fe}(t_{2g}^{\uparrow})$  y  $\text{Fe}(e_g^{\uparrow})$  hibridizados con orbitales  $\text{O}(2p^{\downarrow\uparrow})$ , mientras que la banda de conducción se forma a partir de orbitales  $3d \text{ Fe}(t_{2g}^{\downarrow})$ ,  $4d \text{ Mo}(t_{2g}^{\downarrow})$  y  $\text{O}(2p^{\downarrow\uparrow})$ . La polarización de espín de la banda de conducción del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  se aprecia claramente: mientras la densidad de estados en el nivel de Fermi de la banda *spin-down* es no nula, ésta presenta un *gap* en el caso de la banda *spin-up*. Por lo tanto, todos los electrones que participan en la conducción eléctrica poseen la misma orientación de espín.

Cálculos realizados por otros grupos confirman los resultados de Kobayashi et al. tanto para el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [31-35] como para otras dobles perovskitas relacionadas como  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$  [35,36]  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$  [35],  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  [34], o  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$  [35].

#### I.1.5 El mecanismo de interacción magnética en el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Históricamente, el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  se describió como un cristal iónico [37], donde la presencia de interacciones de super-intercambio entre espines localizados, asociados a

los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ,  $s=5/2$ , *spin-up*) y  $\text{Mo}^{5+}$  ( $4d^1$ ,  $s=1/2$ , *spin-down*), estabilizan un estado ferrimagnético.

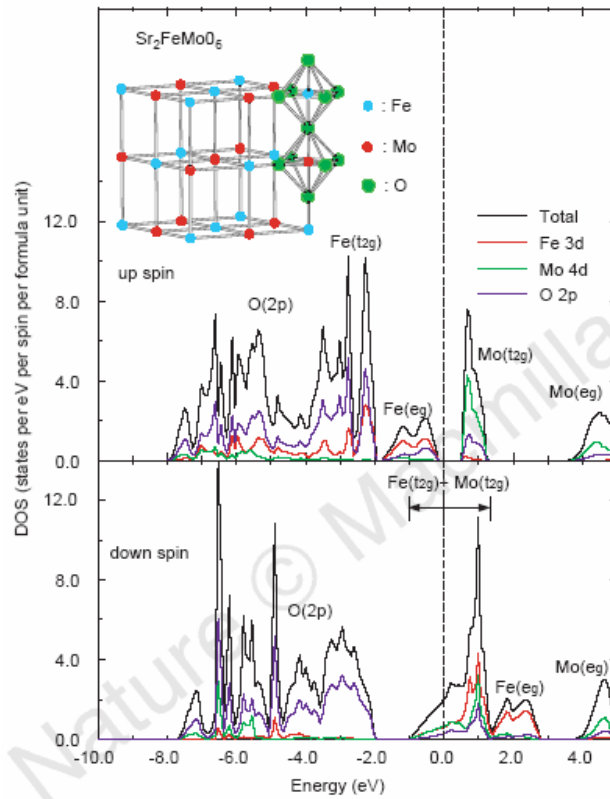


Figura 1.1.7: Cálculo de la estructura de bandas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , según la Ref. [1]

Sin embargo, distintas evidencias experimentales dan cuenta de que esta descripción de la interacción magnética del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  parece no ser la más adecuada. En primer lugar, se encuentra que el valor de  $\theta_p$  obtenido al ajustar la susceptibilidad en la zona paramagnética mediante una ley de Curie-Weiss ( $\chi(T) \approx C/(T - \theta_p)$ ) es positiva y cercana a  $T_C$  [38], lo cual va en contra de lo esperado para un material ferrimagnético (donde es esperable encontrarse con una  $\theta_p$  negativa, como es el caso de la espinelas de ferrita [39]). Lo descrito anteriormente sugiere que la interacción dominante en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es ferromagnética. Adicionalmente, del mismo análisis surge que el momento  $\mu_{\text{eff}}$  determinado a partir del ajuste según la ley de Curie-Weiss es menor al esperado en el caso de configuraciones iónicas  $\text{Fe}^{3+}:\text{Mo}^{5+}$  o  $\text{Fe}^{2+}:\text{Mo}^{6+}$  [40]. Por otro lado, diversos experimentos de espectroscopía Mössbauer [30,97], dicroísmo magnético circular [11] o difracción de neutrones [21,23,41] sugieren estados de valencia mixta tanto para el Fe (configuración electrónica  $3d^{5+\delta}$ ) como para el Mo (configuración electrónica  $4d^{1-\delta}$ ). Finalmente, es conocido que los materiales cuya interacción

magnética dominante es de super-intercambio son aislantes, mientras que el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es metálico [13]. Por lo tanto, la explicación del mecanismo que estabiliza el magnetismo en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  debe ser revisada. De hecho, la existencia de una correlación entre la conductividad a temperatura ambiente y la temperatura de Curie [42], así como también la existencia de magnetorresistencia [1] sugieren que los portadores de carga deben tener un rol importante en el acoplamiento magnético del material. Una alternativa razonable es suponer que los electrones  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) (*spin-up* y localizados) se encuentran acoplados antiferromagnéticamente (via un acoplamiento de Hund intra-atómico) a electrones *spin-down*, itinerantes, y compartidos por orbitales  $\text{Fe}(3d)$  y  $\text{Mo}(4d)$  hibridizados. Es bueno mencionar que este escenario recuerda el modelo de doble-intercambio [43,44], que describe el mecanismo de interacción magnética en las manganitas ferromagnéticas. Sin embargo, hay que notar que los iones Mo, que poseen una configuración electrónica  $4d^{1-\delta}$ , son magnéticamente débiles, mientras que la distancia entre iones Fe es de alrededor de 0.7nm, esto es aproximadamente el doble de la distancia de separación Mn-Mn en las manganitas. A pesar de esto, la temperatura de Curie en dobles perovskitas es más alta que en el caso de las manganitas. Esto indica que la naturaleza de las interacciones magnéticas en dobles perovskitas debe poseer algunas particularidades propias de este sistema.

### **I.1.5.1 Los modelos de Sarma y Terakura**

Sarma et al. [45] han desarrollado un modelo –basado en cálculos *ab-initio* combinados con aproximaciones de *tight-binding* - para la interacción magnética en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , en el que la hibridización de los orbitales 3d del Fe, 4d del Mo y 2p del O induce una renormalización de la interacción de intercambio intra-atómica ( $J_H$ ) de los iones de Mo, produciendo un desdoblamiento entre los estados *spin-up* y *spin-down* de sus niveles 4d. Como consecuencia de esto, los electrones de conducción resultan polarizados en espín, acoplándose localmente de forma antiferromagnética con los momentos locales *spin-up* del Fe al “saltar” (*hopping*) entre sitios de Fe y Mo. De esta manera se estabiliza la interacción ferromagnética global del sistema. En la Figura I.1.8 se muestra un esquema (Ref. [46]) de dicho mecanismo, mostrando el diagrama de bandas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  antes y después de “encender” la interacción de *hopping*.

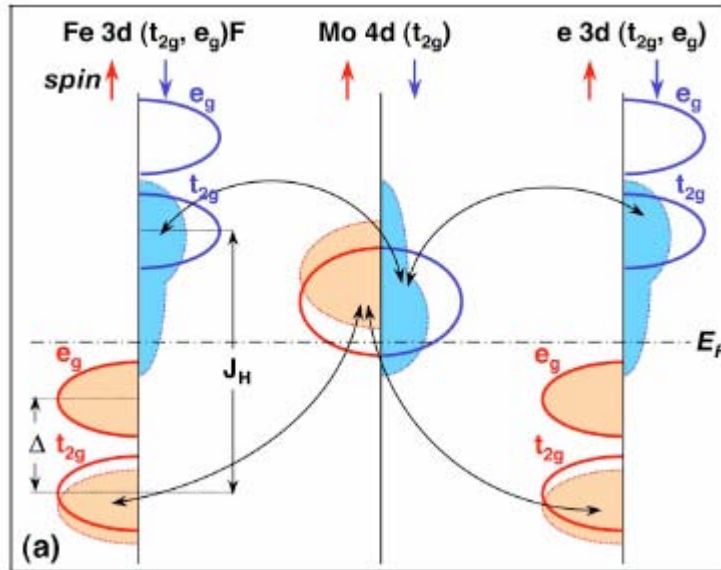


Figura I.1.8: Esquema - extraído de la Ref. [46]- de los niveles electrónicos cercanos al nivel de Fermi en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Las líneas rojas y azules indican la forma y posición de las bandas de Fe y Mo sin considerar la existencia de hibridación entre orbitales  $\text{Fe}3d\text{-O}2p\text{-Mo}4d$ , mientras que las zonas “pintadas” en naranja y celeste corresponden a la situación en la que dicha hibridación se “enciende”.

Según este esquema, la interacción de intercambio intra-atómica en el sitio del  $\text{Fe}^{3+}$  ( $J_H$ ) provoca una importante separación entre los niveles *spin-up* y *spin-down*. Adicionalmente, el campo cristalino ( $\Delta$ ) provoca una separación adicional entre los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$ . En el caso del sitio Mo, la separación entre estados  $e_g$  y  $t_{2g}$  *spin-up* y *spin-down* debida al campo cristalino es mucho mayor que la debida a la correlación electrónica intra-atómica. En este caso, el material no debería ser un ferromagneto semi-metálico, ya que el sitio del Mo tiene carácter no magnético, mientras las bandas *up* y *down* de conducción están igualmente pobladas. Al “encender” la hibridación Fe-O-Mo, se produce un acoplamiento entre estados de igual simetría y espín. Esta interacción no solo produce una mezcla de estados *spin-down*  $\text{Fe}3d$  y  $\text{Mo}4d$ , sino que provoca desplazamientos en las energías de las bandas. Como se ilustra en la Figura I.1.8, los niveles  $\text{Mo } t_{2g}$  *spin-down* bajan su energía, mientras que los  $\text{Mo } t_{2g}$  *spin-up* la suben. Como el nivel de Fermi pasa por la banda  $t_{2g}$ , la transferencia de electrones *spin-up* hacia estados *spin-down* produce una ganancia de energía, de manera que ambos estados posean el mismo nivel de Fermi. Esto produce una polarización del 100% en el nivel de Fermi (electrones *spin-down*, acoplados antiferromagnéticamente al momento magnético localizado en el Fe), lo que convierte al material en un ferromagneto semi-metálico.

Este modelo fue generalizado posteriormente por Terakura et al. [47] para otros sistemas ferromagnéticos como el MnAs. Es bueno resaltar que, según Terakura [47], este mecanismo es aplicable a cualquier sistema que posea una banda parcialmente ocupada de un ión no magnético (niveles 4d-Mo en el caso de Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>), con estados de energía intermedios a los estados de espín mayoritarios (ocupados) y minoritarios (no ocupados) de otro ión magnético (niveles 3d-Fe en el caso del Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>).

Finalmente, el modelo establece que la ganancia de energía producida al estabilizarse el ferromagnetismo es, en el caso del Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, proporcional a  $t^4 D(E_F) / \delta^2$ , donde  $t$  es la probabilidad de salto de los electrones de conducción,  $D(E_F)$  es la densidad de estados cercana al nivel de Fermi de los niveles  $t_{2g}^{\downarrow}$  del Mo, y  $\delta$  es la diferencia promedio de energía entre las bandas  $t_{2g}^{\downarrow}$  del Fe y del Mo. De acuerdo a esto, la interacción magnética en las dobles perovskitas podría “sintonizarse” mediante un adecuado control de la densidad de estados cerca del nivel de Fermi. Como se verá a continuación, este resultado también fue obtenido independientemente a partir de otro modelo (Tovar et al. [40]).

### **I.1.5.2 El modelo de Tovar**

Basándose en un modelo desarrollado originalmente por Zener [48] y Vonsovsky [49], Tovar [40] et al. propusieron un sencillo modelo fenomenológico para la interacción magnética del Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, basado en la existencia de momentos magnéticos localizados -cationes Fe<sup>3+</sup>- con magnetización  $M_S$ , acoplados antiferromagnéticamente a electrones itinerantes polarizados en espín y con magnetización  $M_e$ .

Suponiendo una aproximación de campo medio, se tiene que  $M_S$  y  $M_e$  están dados por

$$M_e = \chi_e^0(T) H_e^{eff} = \chi_e^0(T) (H + \lambda M_S) \quad (I.1.3.a)$$

$$M_S = \chi_S^0(T) H_S^{eff} = \chi_S^0(T) (H + \lambda M_e) \quad (I.1.3.b)$$

donde  $\chi_e^0$  y  $\chi_S^0$  son las susceptibilidades en ausencia de interacción S-e,  $H_e^{eff}$  y  $H_S^{eff}$  los campos internos efectivos, y  $\lambda$  el acoplamiento magnético entre los electrones libres y

los momentos localizados. Luego de una simple manipulación algebraica se tiene que la susceptibilidad total de sistema está dada por [40]

$$\chi(T) = \chi_S(T) + \chi_e(T) = \chi_e^0 + C' / (T - \Theta) \quad (I.1.4)$$

con

$$C' = C_S (1 + \lambda \chi_e^0)^2 \quad (I.1.5.a)$$

$$\Theta = C_S \lambda^2 \chi_e^0 \quad (I.1.5.b)$$

donde  $C'$  y  $\Theta$  son la constante de Curie y la temperatura de Curie-Weiss de los momentos localizados, renormalizados por la existencia de la interacción con los electrones de conducción. Adicionalmente, es fácil ver que el momento efectivo  $\mu_S$  de los momentos localizados también se renormaliza de acuerdo a la ecuación

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_S (1 + \lambda \chi_e^0) \quad (I.1.6)$$

Si la interacción S-e es antiferromagnética ( $\lambda < 0$ ), el momento magnético efectivo  $\mu_{\text{eff}}$  se reduce con respecto al correspondiente a una configuración iónica ( $\mu_S$ ), tal cual se observa experimentalmente a partir de medidas de susceptibilidad en la zona paramagnética [38]. Adicionalmente, la ecuación (I.1.5.b) muestra que la temperatura de Curie-Weiss  $\Theta$  debe ser positiva, indicando una interacción global ferromagnética, también en concordancia con los datos experimentales reportados por Martinez et al. [38]

Finalmente, la ecuación (I.1.5.b) también sugiere una dependencia lineal entre  $\Theta$  -y por lo tanto  $T_C$ - y la susceptibilidad electrónica  $\chi_e^0$ . Teniendo en cuenta que de acuerdo al modelo de Pauli la susceptibilidad electrónica en un metal está dada por

$$\chi_e^0 = 3/2 \mu_B D(E_F) \quad (I.1.7)$$

donde  $D(E_F)$  la densidad de estados en el nivel de Fermi, es fácil inferir una proporcionalidad entre  $T_C$  y  $D(E_F)$ , sugiriendo que es posible variar la  $T_C$  del material mediante la inyección de portadores en la banda de conducción. Aplicando este modelo, Tovar et al. [40] obtuvieron para el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  valores de  $\chi_e^0 \sim 3.7 \times 10^{-4}$  emu/mol y



donde AS es la fracción de *antisites*, tal como fue definida en la ecuación (I.1.2). Se ha observado que la evolución de  $M_S$  en muestras de  $Sr_2FeMoO_6$  con diferentes concentraciones de AS es correctamente reproducida por la ecuación (I.1.8) [25].

Finalmente, mencionaremos el efecto de los antisites en la temperatura de Curie. De acuerdo a algunas simulaciones de Monte Carlo [50,51] el desorden catiónico debería inducir una disminución en la  $T_C$ ; sin embargo, otros estudios [52,53] han sugerido que una cantidad moderada de desorden (AS~10%) podría reforzar la interacción ferromagnética global. Desde el punto de vista experimental, diversos estudios en muestras de  $Sr_2FeMoO_6$  con distinta cantidad de antisites muestran unívocamente que el desorden catiónico reduce la  $T_C$  de este material [54,6].

#### I.1.5.4 La influencia del ancho de banda en la temperatura de Curie

La Figura I.1.10 (extraída de la Ref. [46]) muestra la dependencia de la temperatura de Curie con el factor de tolerancia  $t$  (ver Sección I.1.2) para las series  $A_2FeMoO_6$ ,  $A_2CrReO_6$ , y  $A_2CrWO_6$ , donde  $A=Ca,Sr,Ba$  (se recuerda que  $r_{Ca^{2+}}=1.12\text{\AA} < r_{Sr^{2+}}=1.26\text{\AA} < r_{Ba^{2+}}=1.42\text{\AA}$  [55]). Se observa en todos los casos un comportamiento no monótono. Al ir desde  $t\sim 0.95$  ( $A=Ca$ ) hacia  $t\sim 1$  ( $A=Sr$ ) la  $T_C$  crece, decreciendo posteriormente entre  $t\sim 1$  y  $t\sim 1.06$  ( $A=Ba$ ). Según se discute en la Ref. [23], este comportamiento se relaciona con los distintos detalles estructurales de cada compuesto. Al aumentar el factor de tolerancia, la simetría cristalográfica cambia desde monoclinica u ortorrómbica ( $Ca_2$ ) a tetragonal ( $Sr_2$ ) y finalmente a cúbica ( $BaSr$  y  $Ba_2$ ). Estos cambios se originan en efectos estéricos, y al igual que lo que ocurre en las manganitas [56,57] impactan tanto en los parámetros estructurales como en la estructura electrónica. De acuerdo a la aproximación usual de *tight-binding*, el ancho de banda  $W$  de las perovskitas  $ABO_3$  está dado por [58]

$$W \sim f(\theta) / d^{3.5} \quad (I.1.9)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de los enlaces B-O-B-, y  $d$  es la distancia B-O. En el caso de las dobles perovskitas se puede inferir una dependencia similar: al ir desde el  $Sr_2$  hacia el  $Ca_2$ , el cambio de simetría cristalográfica induce una disminución en el ángulo  $\theta$  de los enlaces B-O-B', disminuyendo el ancho de banda; mientras que al ir desde el  $Sr_2$  hacia el  $Ba_2$ , si bien la simetría cúbica fija el ángulo  $\theta$  en  $180^\circ$ , se produce un aumento en las



distancias (B,B')-O como consecuencia del mayor radio iónico del Ba, por lo que W también disminuye. En ambos casos, la disminución en W implica una menor temperatura de Curie.

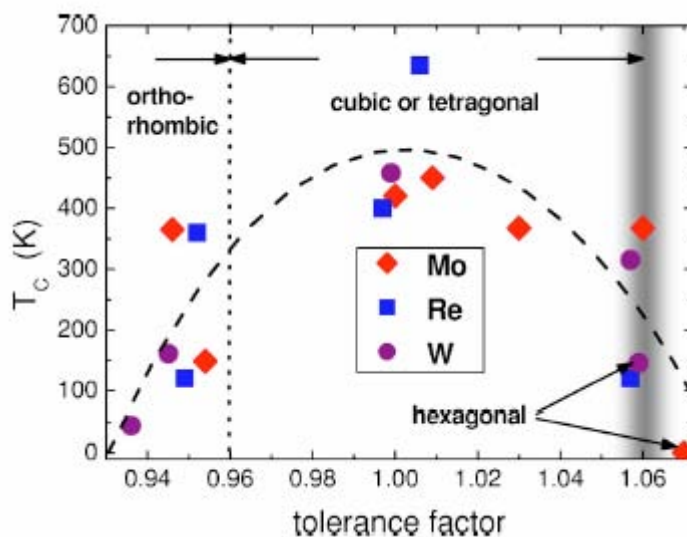


Figura I.1.10: Dependencia de la temperatura de Curie de las dobles perovskitas  $AFeMoO_6$ ,  $ACrReO_6$ , y  $ACrWO_6$  ( $A=Ca,Sr,Ba$ ) como función del factor de tolerancia  $t$ . La Figura ha sido reproducida a partir de la Ref. [46].

Por otra parte, hay que destacar que la serie  $A_2FeReO_6$  es una excepción al comportamiento descrito anteriormente, ya que la  $T_C$  aumenta monótonamente al disminuir el factor de tolerancia  $t$  [59,60], habiéndose sugerido la presencia de otros ingredientes en el mecanismo de interacción magnética, tales como acoplamientos magnetoelásticos o momentos magnéticos orbitales no nulos en los átomos de Re [60].

### I.1.6 Propiedades de magnetotransporte

El  $Sr_2FeMoO_6$  es un compuesto metálico, con una resistividad –en monocristales- a temperatura ambiente de  $\sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  [7]. En el caso de muestras policristalinas, la contribución resistiva inter-granular suele dominar frente a la intrínseca, por lo que la resistividad total puede ser hasta varios órdenes de magnitud mayor que la observada en monocristales o capas epitaxiales. Como se mencionó al comienzo de este Capítulo, una de las razones por las que se generó el renovado interés existente actualmente en las dobles perovskitas fue el descubrimiento de que el

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  presenta elevados valores de magnetorresistencia a temperatura ambiente [1]. En la Figura I.1.11 (extraída de la Ref. [1]) se puede ver una comparación de la respuesta magnetorresistiva en temperatura del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con respecto a otros ferromagnetos semimetálicos como la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  o el pirocloro  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ . De acuerdo a esta Figura, se debe notar que el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  presenta mayor magnetorresistencia (y en un rango de temperaturas mayor) que estos dos materiales, lo que lo convierte en más apropiado para su aplicación en dispositivos magnéticos.

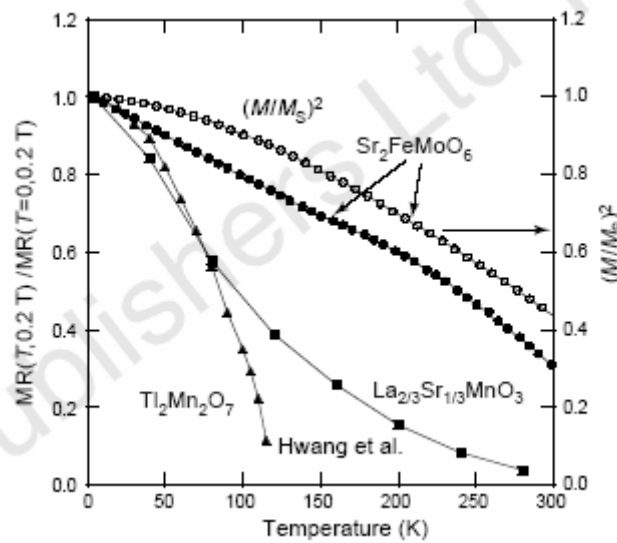


Figura I.1.11: Magnetorresistencia como función de la temperatura para los compuestos  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  (Ref. [1])

La magnetorresistencia en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es un fenómeno básicamente extrínseco, que se origina en un mecanismo de túnel dependiente en espín a través de las fronteras aislantes existentes en los bordes de de granos (usualmente el compuesto –no magnético-  $\text{SrMoO}_4$ ). La observación de una mayor señal magnetorresistiva en muestras con menor tamaño de grano [61,62] confirma este escenario. Por otra parte, la magnetorresistencia observada tanto en monocristales [7] como en películas delgadas [63] de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , donde la cantidad de fronteras de grano son substancialmente menores, es notablemente menor que en el caso de material *bulk*.

Se ha reportado que el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  presenta cierta inestabilidad química, oxidándose aún a temperatura ambiente al estar en contacto con el aire [64,65]. Esto modifica la naturaleza de las fronteras de grano, y por lo tanto, afecta las propiedades de transporte [65,66]. Sin embargo, esta inestabilidad química puede ser aprovechada,

como lo demuestran distintos trabajos donde la magnetorresistencia es optimizada mediante un adecuado control del proceso de oxidación [12,62,66,79-81].

Por último, los datos de la Tabla I.1.1 –extraídos a partir de datos colectados por Philipp et al. [46] - muestran una comparación de las temperaturas de Curie y las correspondientes señales magnetorresistivas observadas en distintas dobles perovskitas ferromagnéticas

<b>Compuesto</b>	<b>Temperatura de Curie (K)</b>	<b>MR (%)</b>
Ca <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub>	365 [23]	-29 (8kOe, 10K) [67]
Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub>	420 [7]	-37 (8kOe, 10K) [68]
Ba <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub>	367 [69]	-25 (8kOe, 10K) [70]
Ca <sub>2</sub> CrMoO <sub>6</sub>	148 [71]	*
Sr <sub>2</sub> CrMoO <sub>6</sub>	450 [72]	-5 (5kOe, 40K) [72]
Ca <sub>2</sub> CrReO <sub>6</sub>	360 [73]	*
Sr <sub>2</sub> CrReO <sub>6</sub>	635 [73]	*
Ca <sub>2</sub> CrWO <sub>6</sub>	161 [46]	-9 (5kOe, 10K) [46]
Sr <sub>2</sub> CrWO <sub>6</sub>	458 [46]	-48 (5kOe, 10K) [46]
Ba <sub>2</sub> CrWO <sub>6</sub>	145 [46]	0 (5kOe, 10K) [46]
Sr <sub>2</sub> MnReO <sub>6</sub>	120 [74]	-10 (5kOe, 100K) [74]
Ba <sub>2</sub> MnReO <sub>6</sub>	120 [74]	+14 (5kOe, 80K) [74]
Ca <sub>2</sub> FeReO <sub>6</sub>	540 [75]	0 (5kOe, 10K) [76]
Sr <sub>2</sub> FeReO <sub>6</sub>	400 [77]	-26 (5kOe, 10K) [78]
Ba <sub>2</sub> FeReO <sub>6</sub>	315 [76]	-8 (5kOe, 10K) [76]

*Tabla I.1.1: Temperaturas de Curie y valores de magnetorresistencia medidos para distintas dobles perovskitas ferromagnéticas. Los campos marcados con \* indican la ausencia de reportes en la literatura.*

### **I.1.7 Doping Electrónico**

Como se explicó anteriormente, tanto el modelo de Terakura [47] como el de Tovar [40] sugieren una proporcionalidad entre la temperatura de Curie del Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>

y la densidad de estados cercana al nivel de Fermi. Esto indica que si se incrementara dicha densidad de estados –mediante un dopaje electrónico adecuado- la  $T_C$  también debería aumentar. De hecho, Navarro et al [82] demostraron en muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  que este es el caso al sustituir el  $\text{Sr}^{2+}$  (divalente) por  $\text{La}^{3+}$  (trivalente). La Figura I.1.12 muestra la evolución de la magnetización como función de la temperatura de la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [82], siendo evidente un aumento de  $T_C$  de más de 60K entre  $x=0$  y  $x=1$ .

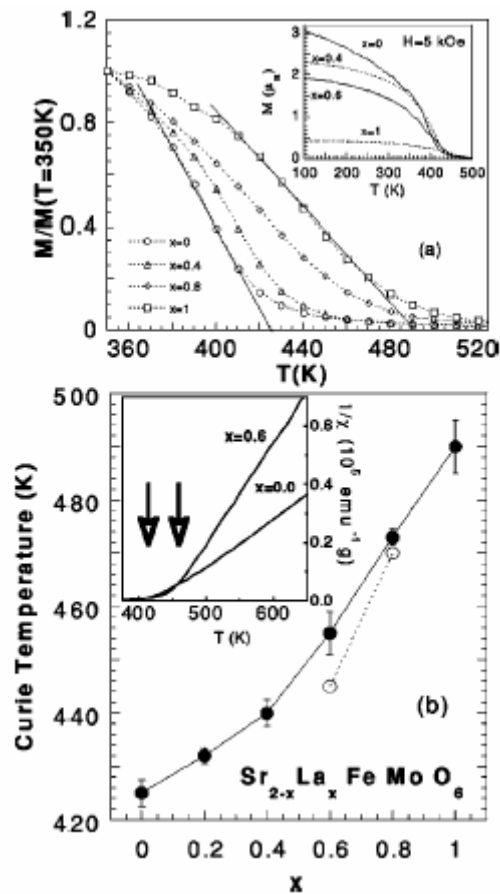


Figura I.1.12: Curvas de magnetización como función de la temperatura para la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (superior), con sus correspondientes temperaturas de Curie (inferior). Las Figuras han sido extraídas a partir de la Ref. [82].

Este resultado fue también observado por Sánchez et al. en la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [83], y por Serrate et al. [84] en compuestos de  $\text{La}_x(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ; sin embargo, no existe consenso en que dichas variaciones de  $T_C$  se deban exclusivamente a efectos electrónicos, habiéndose indicado [82-84] que los efectos estéricos (ver Sección I.1.5.4) asociados a la sustitución con  $\text{La}^{3+}$  también podrían modificar la intensidad de la interacción magnética. Adicionalmente, Sánchez et al. han sugerido [83] una

correlación entre el aumento en  $T_C$  y la transición estructural -desde una simetría tetragonal ( $I4/m$ ) hacia una monoclinica ( $P2_1/n$ )- observada en la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  para  $x \geq 0.4$ . Finalmente, hay que mencionar que Moritomo et al. no observaron modificaciones en la  $T_C$  de monocristales de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  ( $x \leq 0.3$ ) [8], mientras que otro estudio en muestras policristalinas de  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{CrWO}_6$  [46] sugiere que la inyección electrónica disminuiría la  $T_C$  del material.

Por lo tanto, y en primer lugar, parece ser necesaria una confirmación definitiva de que las sustituciones trivalente aumentan la temperatura de Curie de este tipo de dobles perovskitas; adicionalmente, es de sumo interés diseñar experimentos que permitan desacoplar la influencia que los efectos electrónicos y estéricos tienen en las interacciones magnéticas de estos materiales.

## I.2

### *Síntesis de muestras cerámicas de dobles perovskitas*

---

En este Capítulo se describirá el proceso de síntesis utilizado en la fabricación de las distintas series de dobles perovskitas de tipo  $A_2FeMoO_6$  ( $A=Sr,Ca$ ) estudiadas en este trabajo. En todos los casos la síntesis de las muestras se realizó por medio de reacciones de estado sólido, siguiendo un protocolo obtenido previamente a este trabajo, en el marco de la Tesis Doctoral de J. Navarro [85]. A continuación se dará un breve esquema de dicho protocolo de fabricación, señalándose la importancia de los distintos parámetros involucrados.

#### **I.2.1 Esquema del proceso**

Como suele ser usual en las reacciones de estado sólido, se utilizan como precursores óxidos y carbonatos disponibles comercialmente. En nuestro caso, la síntesis de los compuestos  $A_2FeMoO_6$  ( $A=Sr, Ca$ ) se realizó a partir de  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ , y  $MoO_3$ . Una vez pesados los precursores en las proporciones estequiométricas correspondientes a cada compuesto, se procede a mezclarlos en un mortero de ágata durante aproximadamente 20 minutos, hasta que la mezcla adquiera un aspecto homogéneo. Posteriormente se realizan dos tratamientos sucesivos, a  $900^\circ C$ , en aire y durante 8 horas, con el objeto tanto de descomponer los carbonatos como de homogeneizar la distribución de cationes, molturando nuevamente el polvo al final de cada tratamiento. Finalmente, el material se prensa, durante 45 segundos y a 8 Toneladas, en pastillas de 1.5cm o 3.6 cm de diámetro (para esto se utilizan alrededor de 0.5-1gr o 6gr de material, respectivamente), y se procede al tratamiento final en el que se forma la fase de doble perovskita. Dicho tratamiento, cuyo esquema se muestra en la Figura I.2.1, consiste en calcinar la muestra en un horno tubular de atmósfera controlada, a una temperatura  $T_S$  y en una atmósfera reductora de  $H_2$ -Ar al 1%. Las condiciones óptimas [85] se dan para tratamientos a  $1250^\circ C$  durante 16h, con rampas de temperatura de  $300^\circ/h$  (al calentar), y  $-60^\circ/h$  (al enfriar). Las pastillas obtenidas son de color negro con tintes azules, con una microestructura compuesta por granos micrométricos bien sinterizados, como muestra la imagen de SEM de la Figura I.2.2 para una muestra de  $Sr_2FeMoO_6$  tratada a  $1000^\circ C$ .

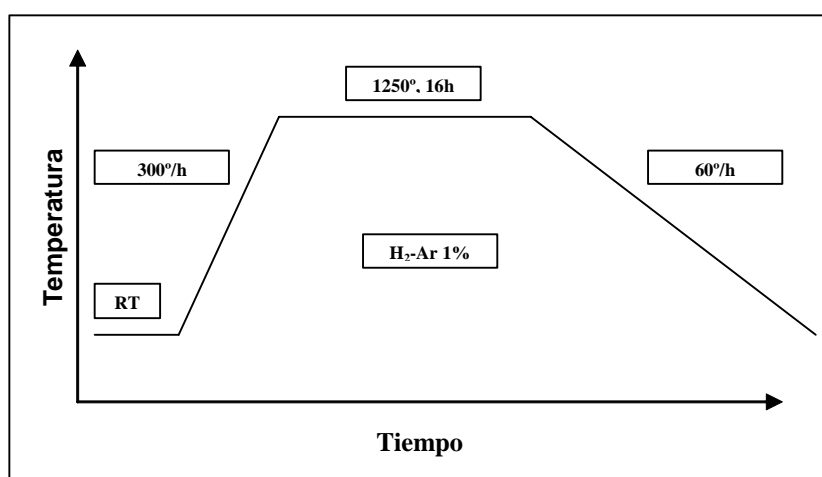


Figura I.2.1: Esquema del tratamiento térmico utilizado para la síntesis de dobles perovskitas

## I.2.2 La importancia de la atmósfera de síntesis

Es conocido que los compuestos  $A_2FeMoO_6$  ( $A=Sr, Ca$ ) son estables, a alta temperatura, en una banda muy estrecha de presiones parciales de oxígeno. Según Nakamura et al. [86], dichas bandas son, a una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ , de  $-9.8 > \log P_{O_2} > -13.5$  y  $-8.9 > \log P_{O_2} > -12.5$  para el  $Sr_2FeMoO_6$  y el  $Ca_2FeMoO_6$ , respectivamente. Para alcanzar dichas presiones parciales es necesario utilizar una atmósfera fuertemente reductora, como lo es la mezcla de  $H_2$ -Ar al 1%. Es bueno resaltar que la mezcla de  $H_2$  y Ar no es una mezcla *buffer* (a diferencia de otras mezclas tales como  $CO$ - $CO_2$ ), o sea que no fija una presión parcial de oxígeno determinada, sino que ésta estará dada por el balance entre el  $O_2$  que ingresa al horno (ya sea por difusión a través de la alúmina del tubo del horno o por el que se desprende del material) y el que se combina con el  $H_2$  formando agua. Para cada temperatura existirá un flujo óptimo –dependiente de la masa del material a reducir– en que el material cristaliza libre de impurezas. Si la atmósfera es demasiado reductora (mayor flujo del necesario), esto se traducirá en la aparición de impurezas de Fe metálico (ficha de difracción 6-696); en cambio, si no es lo suficientemente reductora la impureza que aparecerá será  $SrMoO_4$  (ficha de difracción 8-842) o  $CaMoO_4$  (ficha de difracción 29-351). La ventana en la que las impurezas se minimizan suele ser bastante estrecha (de unos 5 o 10 ml/s de flujo de  $H_2$ -Ar), por lo que este es el parámetro clave a ser optimizado a la hora de obtener una fase de doble perovskita lo más pura posible. Hay que notar que otra impureza que se puede formar es la perovskita deficiente en oxígeno  $AFeO_{3-\delta}$  ( $A= Sr, Ca$ ; fichas de difracción 40-905 y

41-753, respectivamente); sin embargo, esta es muy difícil de detectar por medio de difracción debido a que es isoestructural a la doble perovskita y posee parámetros de celda muy similares, por lo que sus difractogramas se solapan fuertemente.

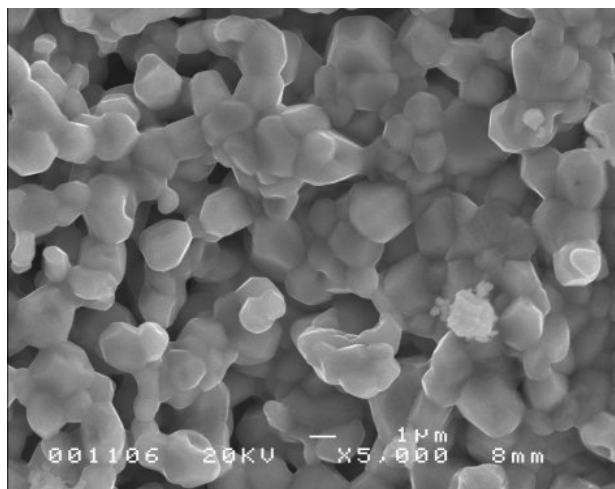
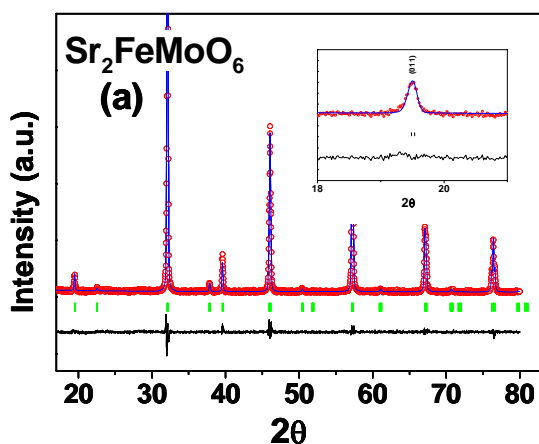


Figura I.2.2: Micrografía SEM de una muestra de  $Sr_2FeMoO_6$  sinterizada a  $T_s=1000^\circ C$ .

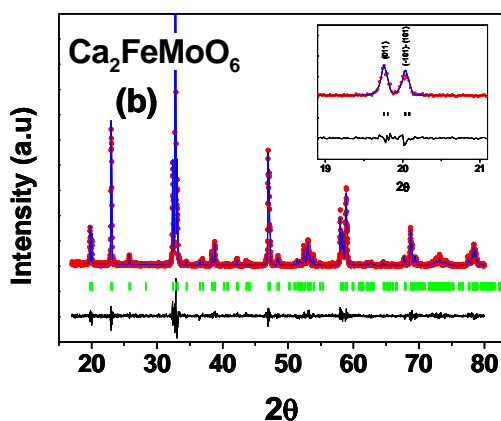
En la Figura I.2.3 se muestran espectros de rayos-X correspondientes a muestras de  $Sr_2FeMoO_6$  y  $Ca_2FeMoO_6$ , tratadas a  $1250^\circ C$ , durante 16h, en 40ml/s y 25ml/s de Ar- $H_2$  (1%), respectivamente. Las Figuras también incluyen los perfiles refinados por el método de Rietveld (grupos de espacio  $I4/m$  y  $P2_1/n$ ), así como la diferencia entre estos y los datos experimentales. Ambos espectros están libres de picos asociados a impurezas, observándose que los ajustes reproducen muy bien los datos experimentales. Los picos de superestructura asociados al orden entre Fe y Mo se aprecian con más detalle en los correspondientes insertos. Las Tablas junto a las gráficas muestran los valores obtenidos al refinar los parámetros de celda, junto a las correspondientes posiciones y ocupaciones atómicas. El grado de *antisites* en cada caso (14 y 7%, respectivamente) se obtuvo a partir de la ecuación (I.1.2) y las correspondientes ocupaciones catiónicas de los sitios B y B' (Fe y Mo). Los análisis por Rietveld realizados en las distintas series de dobles perovskitas estudiadas en esta Tesis se realizaron tomando como punto de partida los parámetros mostrados en las Figuras I.2.3.





S.G. I4/m	
a,b	5.572 Å
c	7.896 Å
AS	14%
R Bragg	2.4

ión	Pos. Wyckoff	x	y	z	Ocupación
Sr	4d	0.5	0	0.254	0.5
Mo	2b	0.5	0.5	0	0.214
Fe (AS)	2b	0.5	0.5	0	0.036
Fe	2a	0	0	0	0.214
Mo (AS)	2a	0	0	0	0.036
O	4e	0	0	0.253	0.5
O	8h	0.241	0.262	0	1



S.G. P21/n	
a	5.411 Å
b	5.524 Å
c	7.704 Å
AS	7%
R Bragg	7.7

ión	Pos. Wyckoff	x	y	z	Ocupación
Ca	4e	-0.0196	0.044	0.251	1
Mo	2c	0	0.5	0	0.463
Fe (AS)	2c	0	0.5	0	0.037
Fe	2d	0.5	0	0	0.463
Mo (AS)	2d	0.5	0	0	0.037
O	4e	0.312	0.298	0.036	1
O	4e	0.276	0.296	0.45	1
O	4e	0.432	-0.013	0.269	1

Figura I.2.3: (a) Espectro de rayos-X correspondiente a una muestra de Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, junto al correspondiente perfil refinado según el método de Rietveld. Los datos adjuntos muestran los valores correspondientes a los principales parámetros refinados. El inserto muestra en detalle la reflexión de superestructura (011) que refleja el orden catiónico de la red Fe-Mo; (b) idem para el compuesto Ca<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>

### I.2.3 La temperatura de síntesis y el orden catiónico

Como se mencionó en Capítulo anterior (Sección I.1.5.3), el orden catiónico entre Fe y Mo es un parámetro que influye fuertemente en las propiedades magnéticas de las dobles perovskitas. Por lo tanto, es deseable obtener materiales lo más ordenados posibles, con momentos magnéticos de saturación cercanos al valor teórico. Es razonable suponer que el orden se maximiza para cierta temperatura  $T_{opt}$  para la cual la movilidad de los cationes Fe y Mo es óptima, y por lo tanto éstos pueden encontrar más fácilmente los mínimos de energía locales asociados a las posiciones cristalográficas de las sub-redes B y B'. Balcells et al. [25] han explorado temperaturas de síntesis del  $Sr_2FeMoO_6$  entre 900°C y 1200°C, observando una dependencia monótona creciente del orden catiónico con la temperatura de síntesis ( $T_S$ ). Por otra parte, otros experimentos realizados por Shimada et al. [6] han sugerido que el orden se maximiza para  $T_S \sim T_{opt} \sim 1150^\circ C$ , disminuyendo para temperaturas más altas y más bajas. Adicionalmente, dichos autores [6] sugieren que para  $T_S < 1150^\circ C$  el orden catiónico es controlado por un proceso cinético –donde el orden aumenta monótonamente con el tiempo de sinterizado–, mientras que para  $T_S > 1150^\circ C$  el control es termodinámico.

Las condiciones de síntesis utilizadas en este trabajo ( $T_S \sim 1250^\circ C$  durante 16h, según la optimización realizada en [85]) permiten obtener muestras de  $Sr_2FeMoO_6$  y  $Ca_2FeMoO_6$  con niveles de *antisites* relativamente bajos, de  $\sim 10\%$  y  $\sim 5\%$ , respectivamente. El hecho de que el desorden aumente para tiempos de sinterizado mayores ( $t_s > 16h$ ) [85] sugiere que a  $T_S = 1250^\circ C$  el mecanismo de ordenamiento es más de tipo termodinámico que cinético [6], por lo que  $T_S$  podría ser algo mayor (del orden de algunas decenas de grados) que  $T_{opt}$ . Debido a esto, el enfriamiento de la muestra se realiza de forma lenta ( $-1^\circ C/min$ ), de manera de dar más tiempo a los cationes de Fe y Mo para que encuentren sus posiciones cristalográficas en las cercanías de  $T_{opt}$ .

## I.3

### *Estudio espectroscópico de la influencia de los antisites en la estructura de bandas del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$*

---

#### I.3.1 Motivación

En el Capítulo I.1 (Sección I.1.5.3) se estableció que los defectos de orden catiónico –*antisites*– afectan tanto a la magnetización de saturación (se reduce al aumentar el desorden) [25] como a la intensidad de la interacción ferromagnética (disminución de la temperatura de Curie [54]) del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Por otra parte, cálculos de estructura electrónica [87,88] predicen que el desorden catiónico modificaría la estructura de bandas del material, suprimiendo su polarización de espín. Por lo tanto, es de sumo interés la obtención de evidencia experimental que aporte información microscópica sobre el efecto de los *antisites* en la estructura de bandas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Con este objetivo, se realizaron experimentos de fotoemisión (PES) y absorción de rayos-X (XAS) en muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distinta cantidad de *antisites*. Los datos obtenidos muestran que los niveles profundos, tanto del Fe como del Mo, parecen ser insensibles al desorden catiónico; en cambio, sí se observan variaciones apreciables en estados cercanos al nivel de Fermi. Se demostrará que una mayor cantidad de *antisites* provoca una disminución en la densidad de estados a nivel de Fermi, lo cual se correlaciona, de acuerdo a los modelos de Tovar [40] y Terakura [47], con la disminución observada en la temperatura de Curie.

#### I.3.2 Experimental

Se caracterizaron dos muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distinta cantidad de *antisites* (15 y 35%), preparadas previamente por J. Navarro y caracterizadas parcialmente en [89]. Según el protocolo de fabricación utilizado normalmente [25], el parámetro que controla el orden catiónico es la temperatura de síntesis. De hecho, para lograr muestras más desordenadas es necesario reducir dicha temperatura por debajo de los  $1000^\circ\text{C}$  [25]. Esto provoca que la descomposición de los carbonatos presentes en los precursores no sea total, quedando trazas de impurezas de carbono contaminando la superficie de los granos. Según se ha reportado en la Ref. [89], esto afecta críticamente los espectros de

fotoemisión, produciéndose modificaciones debidas a la contaminación superficial que pueden confundirse fácilmente con variaciones en el estado de valencia de, por ejemplo, el Mo presente en el material masivo. Por lo tanto, es necesario modificar el protocolo de fabricación, de manera de minimizar dicha contaminación superficial. Esto se logra mediante dos pasos: 1) realizando un pre-tratamiento en aire, a 1250°C, con el objeto de descomponer totalmente los carbonatos presentes en los materiales precursores; y 2) realizando posteriormente la síntesis en H<sub>2</sub>/Ar al 1%, a la temperatura que corresponda para obtener el orden catiónico deseado. En este caso, estos últimos tratamientos se realizaron a 1000°C y 900°C, obteniéndose muestras con 15% y 35% de *antisites*, respectivamente. Las magnetizaciones de saturación y temperaturas de Curie correspondientes resultaron: 2.80μ<sub>B</sub>/fu y 392K para la muestra con 15% AS; y 1.09μ<sub>B</sub>/fu y 350K para la muestra con 35% AS. Las T<sub>C</sub> fueron determinadas a partir de los Arrot-Plots reportados en [54]. Los espectros de rayos-X no evidenciaron la existencia de impurezas.

Las medidas de PES y XAS fueron realizadas en el LURE (línea SU8), a temperatura ambiente, utilizando radiación sincrotrón. El nivel de Fermi de los compuestos estudiados se determinó a partir de una referencia de Cu. Se trabajó con una resolución de aproximadamente 50meV. Con el objeto de realizar las medidas sobre el material masivo, las muestras se rayaron, en ultra-alto vacío (<3 X 10<sup>-11</sup> Torr) con una sierra de diamante. Se analizaron los niveles profundos Mo(3d) y Fe(2p), así como también la banda de valencia de ambas muestras.

### **I.3.3 Estudio de los niveles profundos 3d del Mo**

Los niveles profundos 3d del Mo se estudiaron mediante PES, utilizando radiación incidente de 350eV. En la Figura I.3.1 se muestran los espectros obtenidos para las muestras con distinta cantidad de *antisites*, observándose en ambos casos una contribución dominante debida al doblete 3d<sub>5/2</sub>-3d<sub>3/2</sub>, con una energía de enlace de 232.5eV. Una inspección más detallada muestra que ambos picos poseen cierta asimetría, lo que indica la existencia de una contribución adicional, probablemente relacionada con la presencia de átomos de Mo con una valencia distinta a la de la contribución dominante. Por lo tanto, los datos experimentales se ajustaron por medio de dos dobletes, centrados en ~232.4eV y ~230.7eV, respectivamente. La energía de desdoblamiento espín-órbita de ambas componentes se fijó en 3.15eV, mientras que las

intensidades y el ancho de los picos se dejaron como parámetros libres. Como se observa en la Figura I.3.1, los ajustes reproducen correctamente los datos experimentales. Hay que notar que distintos estudios espectroscópicos en óxidos de  $\text{Mo}^{6+}$  -como el  $\text{MoO}_3$  [90] – reportan energías de enlace de 232.4eV. Por lo tanto, es razonable suponer que el doblete principal observado en nuestras muestras se corresponde con un estado  $\text{Mo}^{6+}$ . De forma similar, la literatura muestra energías de enlace de 230.8eV para compuestos de  $\text{Mo}^{5+}$  -como  $\text{CoMoO}_4$  y  $\text{MoCl}_5$  [90]-, por lo que es posible asignar al doblete de menor intensidad una valencia formal  $\text{Mo}^{5+}$ . El mayor ancho de los picos de este doblete podría deberse a una mayor covalencia de los enlaces  $\text{Mo}(3d)\text{-O}(2p)$  [89]. Las áreas relativas entre ambos dobletes resultaron, para ambas muestras, de 66% / 34% ( $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ ), indicando una valencia formal para el Mo de  $\sim +5.6$ . Es importante recalcar que el análisis efectuado muestra que los niveles profundos del Mo son insensibles al nivel de orden catiónico del material.

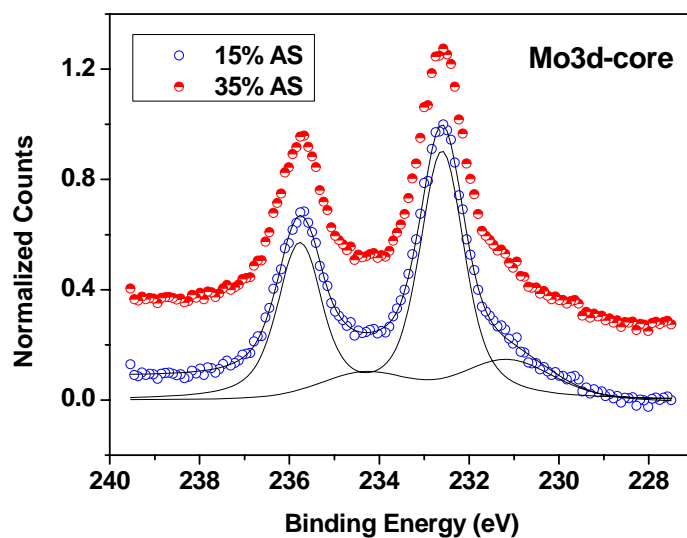


Figura I.3.1: Espectros de fotoemisión de los niveles 3d-Mo de dos muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distinta cantidad de antisites

Finalmente, es bueno resaltar que Sarma et al. [85] reportaron espectros de PES de niveles  $\text{Mo}(3d)$  con una estructura más compleja que la observada en la Figura I.3.1. Según su análisis, dicha estructura se relaciona con un escenario de coexistencia de fases en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , que tiene origen en una interacción intra-atómica efectiva negativa ( $U_{\text{eff}} < 0$ ) en los átomos de Mo. Sin embargo, el análisis realizado en [89] sugiere que la presencia de contaminación superficial con carbono puede dar lugar a

espectros similares al observado por Sarma. Por otro lado, espectros de fotoemisión de Mo(3d) en Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> reportados por Moreno et al. [91] indican un estado de valencia mixta (entre 5+ y 6+) para el Mo, en concordancia con nuestros resultados.

#### I.3.4 Estudio de los niveles profundos 2p del Fe

El estudio de los niveles profundos 2p del Fe se realizó mediante espectroscopía XAS, obteniéndose los espectros de la Figura I.3.2. Estos corresponden a transiciones electrónicas  $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ , y están dominados por el pico correspondiente al nivel  $2p_{3/2}$  del Fe, con una energía de enlace de aproximadamente 709eV, observándose a una energía de ~720.5eV un pico de menor intensidad, correspondiente al nivel  $2p_{1/2}$  del Fe. Una inspección mas detallada del pico principal permite observar que éste posee cierta estructura, pudiéndose identificar un pre-pico, mucho menos intenso, a una energía de ~708eV. Hay que resaltar que ambos espectros son prácticamente iguales, por lo que, al igual que se observó en el caso de los niveles 3d de Mo, los *antisites* parecen no afectar los niveles electrónicos profundos 2p del Fe.

Es conocido que los picos de absorción  $2p_{3/2}$  del Fe<sup>2+</sup>, en un entorno octaédrico, poseen un pico principal seguido de un pico de menor intensidad a más alta energía [92,93]. En el caso de los niveles  $2p_{3/2}$  del Fe<sup>3+</sup>, también para un entorno octaédrico, el orden de ambos picos se invierte, situándose el pico principal a más alta energía que el secundario [92,93]. Por lo tanto, la inspección de la Figura I.3.2, donde se observa que el pico principal se sitúa a mayor energía que el secundario, sugiere que dichos espectros están dominados por una contribución debida a Fe<sup>3+</sup>. Adicionalmente, hay que resaltar que los espectros de la Figura I.3.2 coinciden con los datos reportados por Moreno et al. [91] en muestras policristalinas de Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>. En dicho trabajo se sugiere que dichos espectros son muy similares a los del óxido férrico Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, más allá de pequeñas diferencias en el ancho de los picos y en la estructura del pico  $2p_{1/2}$  (~721eV). Por lo tanto, se podría pensar que el Fe posee en el Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> una valencia formal +3. Sin embargo, según se discute en [91], el óxido Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no es un compuesto estrictamente iónico, sino que posee cierto grado de covalencia. Esto provoca que una configuración iónica  $<d^n|$  se transforme en un estado mezcla  $a<d^n|+b<d^{n+1} \underline{L}|$ , donde L se refiere a un agujero en la banda ligante (O-2p, en este caso). En otras palabras, dicha covalencia baja la ocupación de estados p del oxígeno y sube la de los estados d del Fe, por lo que los niveles d del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debe poseer una ocupación mayor a 5. Diversos

estudios indican que dicho exceso de carga sería de 0.2e [94] ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 0.4e [95] ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), o 0.3e [96] ( $\text{LaFeO}_3$ ), por lo que se puede sugerir que en el caso del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  la ocupación de los niveles 3d del Fe debe estar en el rango 5.2-5.4, lo que equivale a una valencia formal del Fe entre +2.8 y +2.6. Estos números son consistentes con la valencia inferida para el Fe ( $\sim +2.75$ ) a partir de experimentos de Mössbauer [30], aunque otros estudios sugieren una valencia menor, de aproximadamente +2.5 [97].

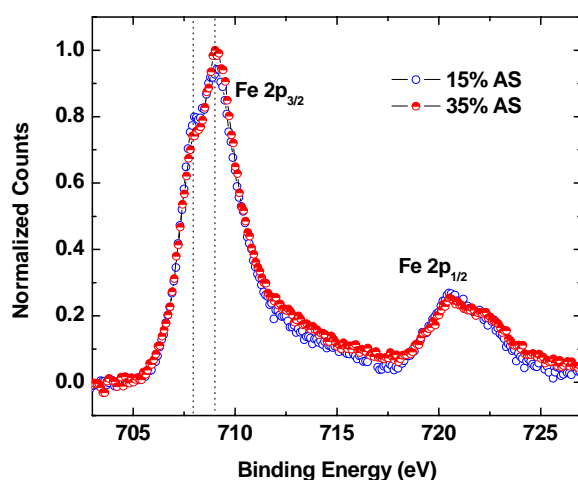


Figura 1.3.2: Espectros de absorción de los niveles profundos 2p-Fe de dos muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distinto nivel de desorden catiónico.

Finalmente, hay que mencionar que, al menos en primera instancia, es llamativo que los niveles profundos tanto del Fe como del Mo (según se vio en la Sección anterior) sean insensibles al desorden catiónico. Sin embargo, y como se recoge en el Apéndice 2, esto es natural si se observa que la valencia media de estos átomos apenas se modifica al variar la cantidad de *antisites*. De hecho, las valencias medias estimadas para el Fe en muestras con AS~10% y AS~30% son de +2.75 y +2.83, respectivamente (ver Apéndice 2), lo que se traduce en espectros de fotoemisión (o absorción) prácticamente independientes del desorden catiónico.

### 1.3.5 Estudio de la banda de valencia

El estudio de la banda de valencia se realizó por medio de PES, utilizando dos energías de radiación incidente: 50eV y 90eV. En el primero de los casos (50eV), las

secciones eficaces de fotoionización ( $\sigma$ ) del Fe, O y Mo son comparables ( $\sigma(\text{Fe}): \sigma(\text{Mo}): \sigma(\text{O}) \sim 9:3.5:6$ ), por lo que se espera que el espectro correspondiente posea contribuciones significativas de estados electrónicos asociados a los tres elementos. Por el contrario, el espectro de 90eV debe estar dominado por estados asociados al Fe, ya que su sección eficaz es sensiblemente mayor que las correspondientes al Mo o al O ( $\sigma(\text{Fe}): \sigma(\text{Mo}): \sigma(\text{O}) \sim 7:0.1:1.5$ ). En particular, la baja sección eficaz del Mo se debe a que éste posee un mínimo de Cooper a aproximadamente dicha energía [98].

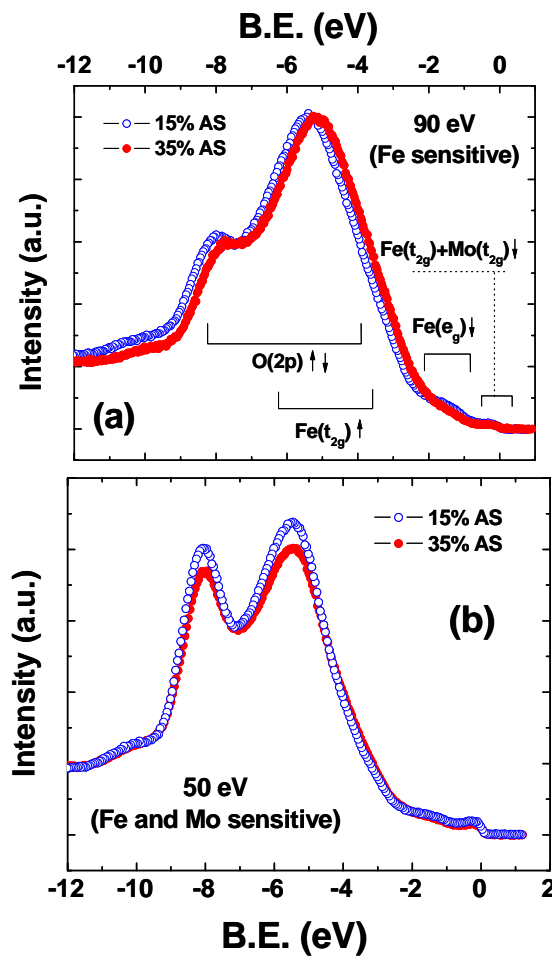


Figura I.3.3: Espectros de fotoemisión correspondientes a la banda de valencia de muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distinta cantidad de antisites. Los espectros fueron adquiridos al incidir fotones de (a) 90eV y (b) 50eV.

En las Figuras I.3.3(a) y (b) se muestran los espectros adquiridos a 90eV y 50eV, respectivamente, para ambas muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . La comparación de dichos espectros con algunos cálculos de estructura de bandas para el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [1,33]



permite identificar los picos observados a aproximadamente  $-8\text{eV}$  y  $-6\text{eV}$  con estados asociados a  $\text{O}(2p^{\downarrow\uparrow})$  y  $\text{Fe}(t_{2g}^{\uparrow})$ , respectivamente. La variación observada en la intensidad relativa de estos picos en ambos espectros refleja la dependencia de la probabilidad de fotoionización de las distintas especies (O y Fe, en este caso) con la energía de los fotones incidentes. Adicionalmente, se observa una banda entre aproximadamente  $-1$  y  $-2\text{eV}$ , correspondiente a niveles  $\text{Fe}(e_g^{\uparrow})$  [1,33], y la existencia de un borde metálico cercano al nivel de Fermi, formado a partir de la hibridización de orbitales  $\text{Mo}(t_{2g}^{\downarrow})$  y  $\text{Fe}(t_{2g}^{\downarrow})$  [1,33].

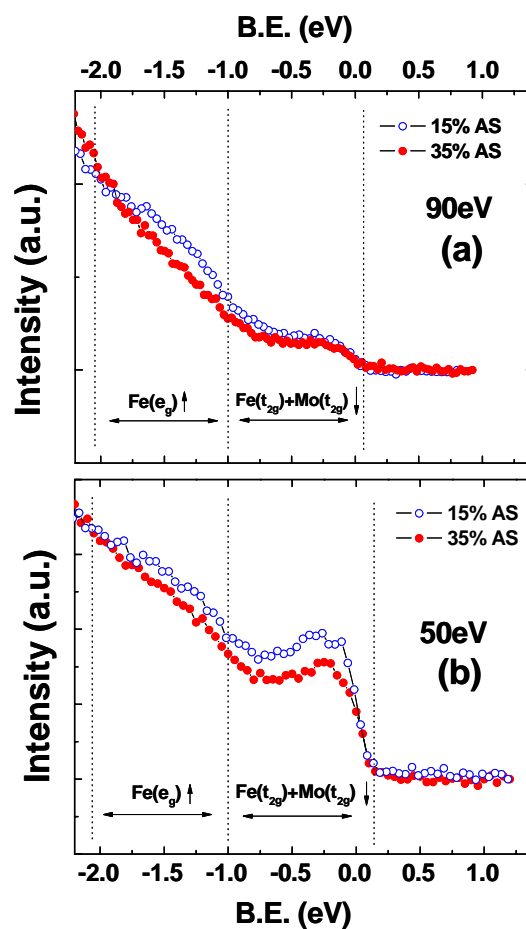


Figura I.3.4: Espectros de fotoemisión correspondientes a energías cercanas al nivel de Fermi de muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distinta cantidad de antisites, para distintas energías de radiación incidente: (a) 90eV y (b) 50eV.

Las Figuras I.3.4(a) y (b) muestran una ampliación de los espectros de la Figura I.3.3 en la zona de energías cercanas al nivel de Fermi ( $-2\text{eV}$ - $0\text{eV}$ ). El detalle más importante se observa en el espectro de 50eV (sensible tanto al Fe como al Mo), donde

se aprecia una disminución con el desorden catiónico de la intensidad del borde metálico del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (energías de enlace comprendidas entre  $\sim -0.75\text{eV}$  y  $\sim 0.2\text{eV}$ ). Dicha disminución no se observa en el espectro de  $90\text{eV}$  – sensible solo al Fe- lo que indica que los *antisites* modifican principalmente estados asociados a niveles  $t_{2g}^{\downarrow}$  del Mo. Dado que la temperatura de Curie también se reduce con el desorden catiónico, es posible sugerir entonces una correlación entre la densidad de estados cercana al nivel de Fermi ( $D(E_F)$ ) y  $T_C$ , en concordancia con los modelos de Tovar [40] y Terakura [47]. Hay que resaltar que estos resultados recuerdan lo observado en la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [99], donde se verificaba que la inyección electrónica inducía un aumento tanto en  $D(E_F)$  como en la  $T_C$ . En este caso, y como el número de portadores se mantiene constante, las variaciones en  $D(E_F)$  y  $T_C$  deben atribuirse al efecto de los *antisites* en la estructura electrónica del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Finalmente, la observación detallada de las Figuras I.3.4(a) y (b) muestra una leve disminución con el desorden catiónico de la intensidad de la banda con energías entre  $-2\text{eV}$  y  $-1\text{eV}$ , formada mayoritariamente por niveles  $\text{Fe}(e_g^{\uparrow})$  (ver la Figura I.3.5, tomada a partir de la Ref. [33]). Esto podría relacionarse con un desplazamiento de los estados  $\text{Fe}(e_g^{\uparrow})$  hacia energías menores, como consecuencia de la disminución de la hibridación Fe-O-Mo al aumentar el desorden catiónico.

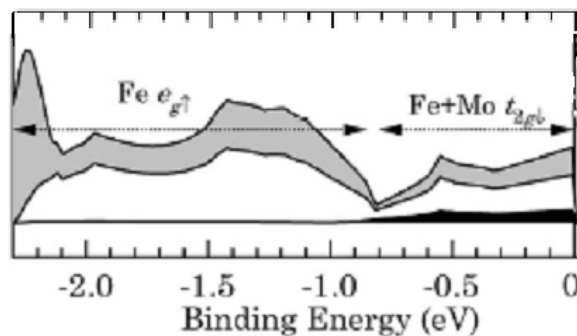


Figura I.3.5: Estructura de bandas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  a energías cercanas al nivel de Fermi, según los cálculos reportados en la Ref. [33]. La densidad de estados integrada en espín (coloreada en gris) incluye contribuciones de niveles asociados al Fe (zonas en blanco), al Mo (zonas en negro) y al O (áreas restantes).

### I.3.6 Resumen y valoración

En este Capítulo se estudió, mediante distintos experimentos de PES y XAS, el efecto del desorden catiónico en la estructura de bandas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . El análisis realizado muestra que los niveles profundos 3d del Mo y 2p del Fe son insensibles al desorden catiónico, siendo consistentes con estados de valencia mixta. Sí se producen variaciones en los niveles cercanos al nivel de Fermi, observándose que una mayor cantidad de *antisites* provoca una disminución en la densidad de estados  $t_{2g}^\downarrow$  del Mo de la banda de conducción. Esto se correlaciona con la disminución de la temperatura de Curie con el desorden catiónico, y es consistente con los modelos de Tovar [40] y Terakura [47].

## I.4

### *Desacoplando efectos estéricos y electrónicos en sistemas tipo*

#### *$A_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ : doping isovalente ( $A=\text{Ca}^{2+}$ ) y electrónico*

#### *( $A=\text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ )*

---

##### **I.4.1 Motivación**

Como se señaló en la Sección I.1.7, se ha observado que la sustitución del  $\text{Sr}^{2+}$  por el  $\text{La}^{3+}$  en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es acompañada de un aumento en la temperatura de Curie [82,84] de dicha doble perovskita, presumiblemente como consecuencia de un efecto electrónico asociado a la inyección de portadores en la banda de conducción. Sin embargo, dicho comportamiento no ha podido ser apreciado por otros grupos de investigación [8,46], lo que indica que el efecto del dopaje electrónico en la interacción magnética de estos materiales debe ser estudiado con más profundidad. Por lo tanto, la exploración de sustituciones catiónicas con un lantánido alternativo al  $\text{La}^{3+}$ , como por ejemplo el  $\text{Nd}^{3+}$ , puede ser de gran utilidad. En este Capítulo se describirá la síntesis y caracterización de la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , observándose que la sustitución del  $\text{Sr}^{2+}$  por  $\text{Nd}^{3+}$  también induce un importante incremento en la temperatura de Curie. Por otra parte, también se ha mencionado que las sustituciones catiónicas suelen ir acompañadas por efectos estéricos -originados en la diferencia de radios iónicos entre las especies sustituyentes y sustituidas- que también pueden modificar la intensidad de la interacción magnética [82-84]. En consecuencia, es de sumo interés la realización de experimentos que permitan desacoplar la influencia de ambos efectos -electrónicos y estéricos- en la temperatura de Curie de este tipo de dobles perovskitas. Con este objetivo también se sintetizaron y caracterizaron las series  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (dopada electrónicamente) y  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (serie iso-electrónica al  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ). Se verá que la comparación de las propiedades estructurales y magnéticas de estas tres series permite sugerir que al aumento en la temperatura de Curie asociado a las sustituciones trivalentes ( $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$  en este caso) es un efecto básicamente electrónico, jugando las distorsiones estructurales un papel secundario. Esto contrasta con el caso de las manganitas, donde la interacción magnética depende fuertemente de los detalles estructurales.

#### I.4.2 Síntesis de las series $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ y $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

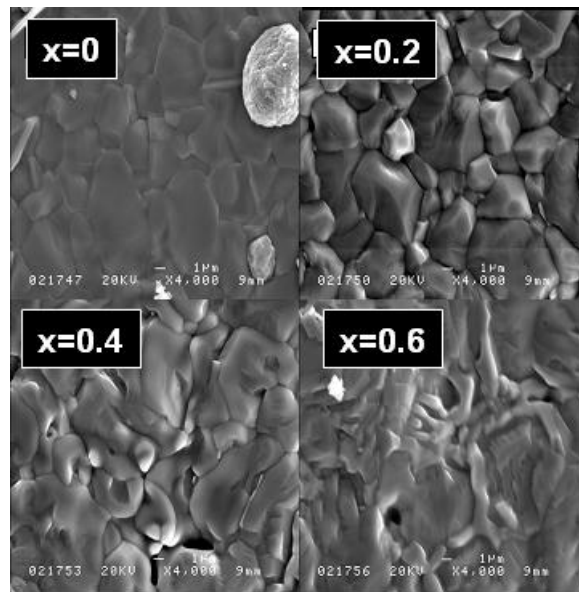
La síntesis se realizó mediante el protocolo de fabricación detallado en el Capítulo I.2. Se utilizaron como precursores  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CO}_3\text{Ca}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Debido a que los óxidos de lantánidos son altamente higroscópicos, para evitar errores en la pesada se tomó la precaución de calcinar en aire, a  $1100^\circ\text{C}$  y durante 5 horas, tanto al  $\text{La}_2\text{O}_3$  como el  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . El tratamiento final de síntesis se realizó a  $1250^\circ\text{C}$ , durante 16 horas y en una atmósfera reductora de  $\text{H}_2$ -Ar al 1%. En la Tabla I.4.1 se muestran las composiciones de las distintas muestras obtenidas, junto a los correspondientes flujos óptimos de  $\text{H}_2$ -Ar (1%). Hay que notar que la menor afinidad por el oxígeno del Ca con respecto al Sr se refleja en una disminución de la capacidad reductora de la atmósfera óptima de síntesis (esto es, menor flujo de  $\text{H}_2$ -Ar) al aumentar el contenido de Ca. En todos los casos, el análisis de los difractogramas de rayos-X muestra que las muestras cristalizaron correctamente, estando libre de impurezas ( $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ , Fe metálico) o presentándolas en proporciones menores al 1%.

Compuesto	Flujo $\text{H}_2$ -Ar (1%)	Compuesto	Flujo $\text{H}_2$ -Ar (1%)
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	40ml/s	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{FeMoO}_6$	40 ml/s
$\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{1.95}\text{FeMoO}_6$	35 ml/s	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{FeMoO}_6$	40 ml/s
$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{1.9}\text{FeMoO}_6$	35 ml/s	$\text{LaSrFeMoO}_6$	40 ml/s
$\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{FeMoO}_6$	35 ml/s	$\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{1.9}\text{FeMoO}_6$	40 ml/s
$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{FeMoO}_6$	20 ml/s	$\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{FeMoO}_6$	40 ml/s
$\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{FeMoO}_6$	20 ml/s	$\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{1.7}\text{FeMoO}_6$	40 ml/s
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{FeMoO}_6$	40 ml/s	$\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{FeMoO}_6$	40 ml/s
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{1.7}\text{FeMoO}_6$	40 ml/s	$\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{FeMoO}_6$	40 ml/s
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{FeMoO}_6$	40 ml/s		

Tabla I.4.1: Detalle de muestras sintetizadas y flujo de  $\text{H}_2$ -Ar (1%) utilizado en cada caso

En la Figura I.4.1 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Es claro que al aumentar el dopaje con Nd la

conectividad y fusión entre granos aumenta considerablemente, posiblemente debido a que el Nd provoca una disminución en el punto de fusión del material. Un comportamiento similar se observa al incrementar el contenido de Ca en la serie  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [36,85] y de La en la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [85], aunque en este último caso la dependencia de la conectividad intergranular con el contenido de La parece no ser monótona.



*Figura I.4.1: Imágenes SEM correspondientes a muestras de la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  con  $x=0,0.2,0.4$  y  $0.6$ .*

### **I.4.3 Caracterización estructural**

Todas las muestras obtenidas fueron caracterizadas por medio de difracción de rayos-X (DRX) a temperatura ambiente. Adicionalmente, las series  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  fueron caracterizadas utilizando difracción de neutrones (NPD) en el Institute Laue-Langevin. Estos experimentos se realizaron a 10K, en el difractómetro de alta resolución D2B ( $\lambda=1.594\text{\AA}$ ). Tanto la simetría cristalográfica como los parámetros estructurales fueron extraídos a partir de los refinamientos de Rietveld de los datos disponibles en cada caso (refinamientos conjuntos de DRX y NPD para las series  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , y solo de DRX para la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ).

Debido al escaso contraste que presentan el Fe y el Mo a los neutrones, el cálculo de la cantidad de AS se realizó en todos los casos a partir de los datos de DRX.

### I.4.3.1 Determinación de la simetría cristalina, parámetros de celda y desorden catiónico

Los espectros de DRX y NPD del compuesto prístino  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  sugieren –en concordancia con la literatura [21]- una estructura tetragonal con grupo de espacio  $I4/m$ . La evolución de los difractogramas de las series  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  permite inferir la existencia de transiciones estructurales (para  $x=0.4$ ,  $0.3$  y  $0.4$  respectivamente), desde una estructura tetragonal  $I4/m$  hacia una estructura monoclinica  $P2_1/n$ . Esta pérdida de simetría se ve reflejada, por ejemplo, en el desdoblamiento de la reflexión de Bragg (202), como se reporta en la Ref. [82] para la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ; o bien en la aparición de nuevas reflexiones, prohibidas en una simetría  $I$  centrada, como se muestra en la Figura I.4.2 para la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Las transiciones estructurales son consecuencia de las rotaciones o inclinaciones de los octaedros  $(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_6$  al aumentar el dopaje y, en todos los casos, se originan en el menor radio iónico de los cationes dopantes con respecto al  $\text{Sr}^{2+}$  (ver la Tabla I.4.2 [55]).

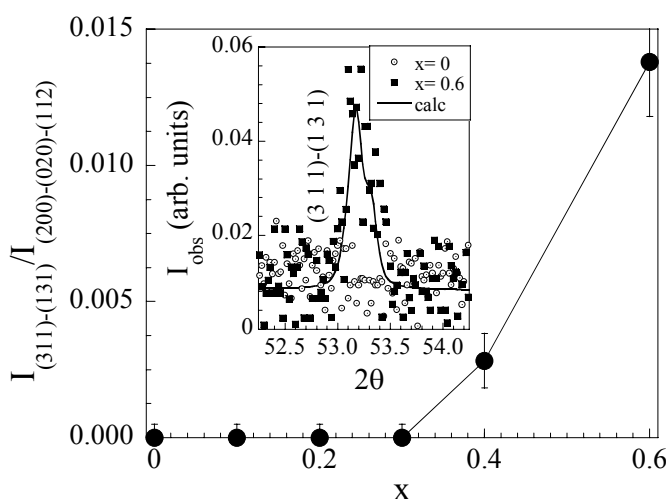


Figura I.4.2: Intensidad del doblete (311)-(131) como función del dopaje para la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Dicha reflexión, prohibida en una simetría centrada  $I$ , refleja la transición estructural descrita en el texto.

Si bien la estructura de los compuestos con  $x > 0.6$  de la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  puede ser correctamente refinada por medio del grupo de espacio  $P2_1/n$ , también es posible hacerlo proponiendo el grupo de espacio  $Pbnm$  (simetría ortorrómbica, con solo una posición cristalográfica para el sitio B). Esto se debe a que para esos niveles de dopaje la sub-red Fe-Mo está totalmente desordenada, por lo que la estructura de estos compuestos se puede considerar como la de una perovskita simple, con solo una posición cristalográfica para el sitio B.

En las Figuras I.4.3 y I.4.4 se muestra la evolución de los parámetros y el volumen de celda como función del dopaje para las tres series, indicando en cada caso el nivel de sustitución para el que se observa la transición estructural. Es posible identificar tres comportamientos distintos: mientras el volumen de la celda disminuye en el caso de la serie  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , éste aumenta para la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y se mantiene aproximadamente constante en el caso de la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Esta diferencia de comportamientos se puede interpretar como consecuencia de la competición de dos efectos opuestos: uno estérico, que produce una disminución de volumen debido al menor tamaño del catión dopante con respecto al  $\text{Sr}^{2+}$ ; y uno electrónico, que induce una expansión de volumen asociada al aumento de las distancias (Fe,Mo)-O, producto de la inyección de electrones en la sub-red de Fe-Mo de la doble perovskita.

<b>Especie</b>	<b>Radio Iónico (Å)</b>
$\text{Sr}^{2+}$	1.26
$\text{La}^{3+}$	1.16
$\text{Ca}^{2+}$	1.12
$\text{Nd}^{3+}$	1.11

*Tabla I.4.2: Radios iónicos, extraídos a partir del trabajo de Shannon [55]*

Por lo tanto, en el caso de la serie  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  se puede apreciar una disminución en el volumen de la celda, producido por el efecto estérico “puro”, mientras que en las series restante, dopadas electrónicamente, se observan dos comportamientos disímiles: en el caso de la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  el efecto electrónico prevalece sobre el estructural, produciéndose una expansión del volumen similar a la reportada en [82,83]; mientras que para la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  -donde debido al



menor radio iónico del  $\text{Nd}^{3+}$  con respecto al  $\text{La}^{3+}$  es esperable un efecto estérico más importante que en el caso del  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ - ambos efectos parecen compensarse, manteniéndose el volumen de celda prácticamente constante.

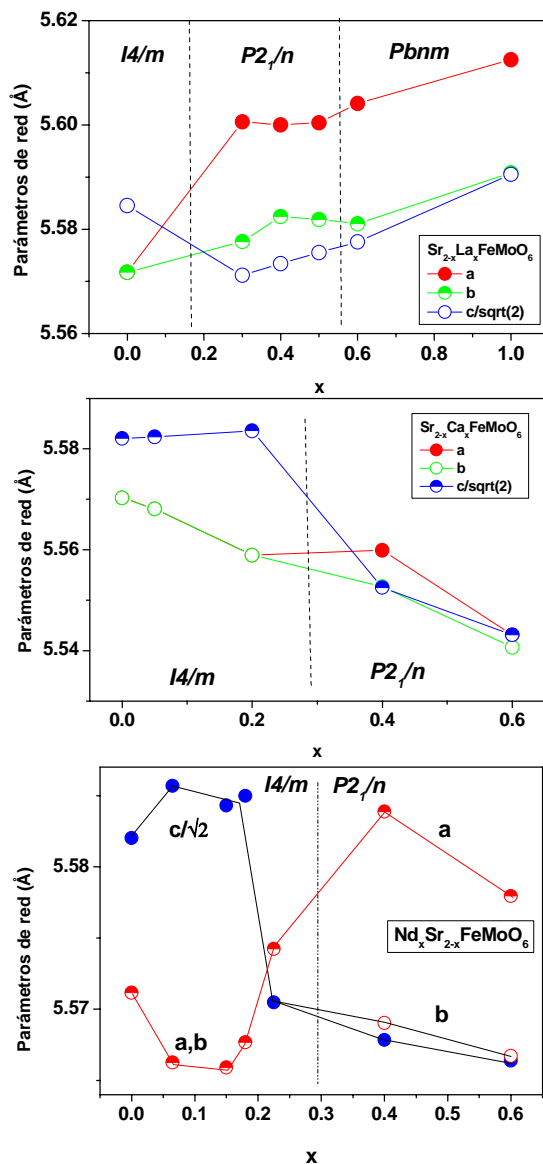


Figura I.4.3: Evolución de los parámetros de red para las series  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (superior),  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (media) y  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (inferior). En todos los casos, la línea punteada señala el dopaje en el que se observan las transiciones estructurales. Las barras de error son menores que el tamaño de los puntos experimentales.

La Figura I.4.5 muestra la evolución de la cantidad de *antisites* como función del dopaje para las tres series estudiadas. Es claro que las muestras dopadas electrónicamente presentan un aumento crítico en la fracción de *antisites*. En cambio, la

sustitución con  $\text{Ca}^{2+}$  (catión isovalente al  $\text{Sr}^{2+}$ ) produce una ligera disminución del desorden catiónico, resultado también reportado en la Ref. [36]. Recordando que el radio iónico del  $\text{Ca}^{2+}$  es intermedio a los de el  $\text{Nd}^{3+}$  y el  $\text{La}^{3+}$ , se puede afirmar que la cantidad de *antisites* en muestras dopadas está controlada fundamentalmente por la valencia de la especie dopante, más que por su radio iónico. Es sabido que el orden catiónico entre dos especies puede depender de las diferencias entre sus radios iónicos y/o estados de carga (esto es, a mayor diferencia entre ambas cantidades, mayor orden catiónico) [24]. Por lo tanto, los resultados expuestos anteriormente sugieren que el crítico aumento en la cantidad de *antisites* al dopar electrónicamente el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  se asocia a que los electrones inyectados no se distribuyen de forma homogénea en los orbitales del Fe y el Mo que forman la banda de conducción, sino que se localizan selectivamente en los estados asociados al Mo, reduciéndose de esta manera la diferencia de carga en el Fe y el Mo; mientras la valencia del hierro se mantiene invariante (entre 2+ y 3+), el Mo pasa a tener una valencia mas cercana a 5+.

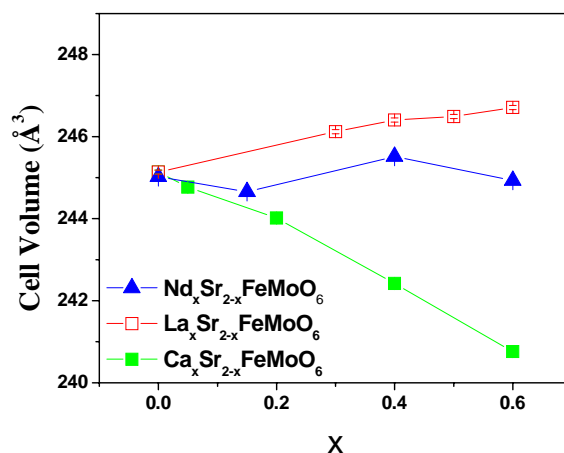


Figura I.4.4: Evolución del volumen de celda como función del dopaje para las series  $(\text{La}, \text{Ca}, \text{Nd})_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ .

#### I.4.3.2 Determinación de la topología de los enlaces Fe-O-Mo de las series $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ y $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

En la Figura I.4.6 se muestra la evolución de las distancias y ángulos de los enlaces Fe-O-Mo de las series  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , según se determinaron a partir de los refinamientos de NPD. Se observa que al sustituir el  $\text{Sr}^{2+}$

tanto por el  $\text{Ca}^{2+}$  como por el  $\text{La}^{3+}$  el ángulo  $\theta_{\text{Fe-O-Mo}}$  disminuye en ambos casos de manera similar, desde  $\theta \sim 172.5^\circ$  para el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , hasta  $\theta \sim 166^\circ$  y  $\theta \sim 163^\circ$  para los compuestos  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{FeMoO}_6$  respectivamente.

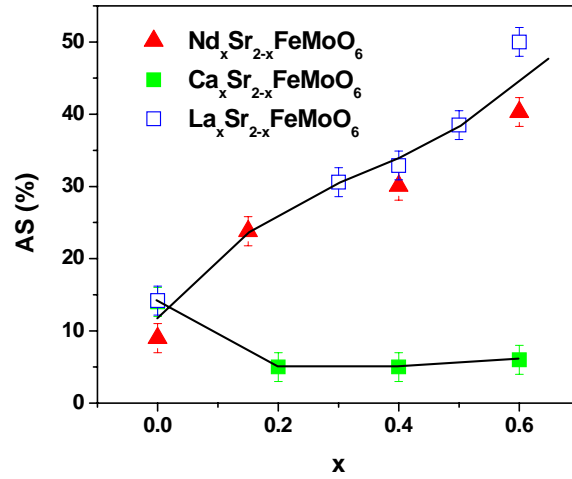


Figura I.4.5: Fracción de antisites como función del dopaje para las series  $(\text{La,Ca,Nd})_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ .

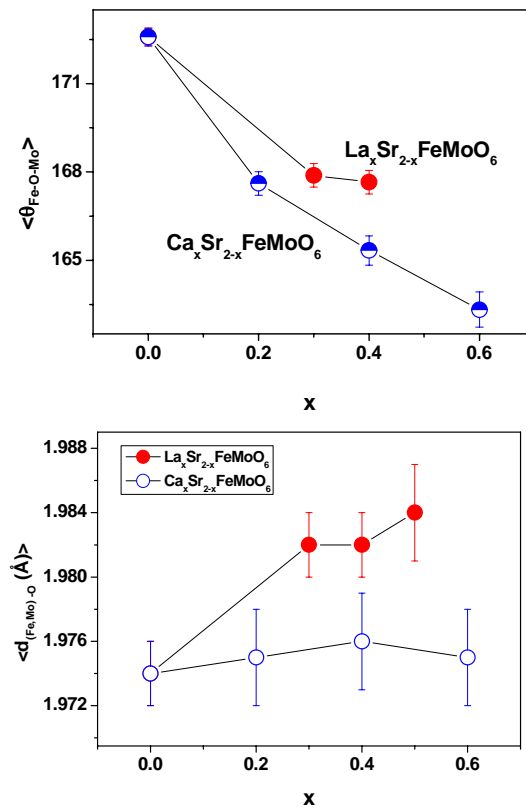


Figura I.4.6: Evolución de los ángulos Fe-O-Mo (superior) y distancias (Fe,Mo)-O (inferior) como función del dopaje para las series  $(\text{La,Ca})_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ .

Esta disminución se asocia a la rotación de los octaedros (Fe,Mo)O<sub>6</sub> provocada por el menor radio iónico de los cationes de La<sup>3+</sup> y Ca<sup>3+</sup> con respecto al Sr<sup>2+</sup> (ver Tabla I.4.2). Adicionalmente, el menor tamaño del Ca<sup>2+</sup> con respecto al Sr<sup>2+</sup> explica que la disminución de  $\theta_{\text{Fe-O-Mo}}$  sea ligeramente mayor en el primer caso. Por otra parte, la Figura I.4.6 muestra que las distancias medias de los enlaces (Fe,Mo)-O ( $\langle d_{(\text{Fe,Mo})-\text{O}} \rangle$ ) permanecen prácticamente constantes para la serie Ca<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>FeMoO<sub>6</sub>, mientras que aumentan claramente para la serie La<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>FeMoO<sub>6</sub>, siendo ésta la principal diferencia en la evolución estructural de ambas series. En particular, el aumento de  $\langle d_{(\text{Fe,Mo})-\text{O}} \rangle$  en las muestras sustituidas con La<sup>3+</sup> refleja un aumento en el número de electrones ocupando estados t<sub>2g</sub> de la banda de conducción [1], sugiriendo que la sustitución con La realmente induce un dopaje electrónico en la estructura del Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>.

## I.4.4 Propiedades Magnéticas

### I.4.4.1 Magnetización

Las medidas de magnetización en función del campo aplicado se realizaron por medio de un magnetómetro SQUID, a 10K y aplicando campos de hasta 5.5T. La Figura I.4.7 muestra dichas medidas para las series Ca<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>FeMoO<sub>6</sub>, La<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>FeMoO<sub>6</sub> y Nd<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>FeMoO<sub>6</sub>, respectivamente. En todos los casos se observa que la magnetización de saturación (M<sub>S</sub>, definida aquí como la magnetización medida al más alto campo aplicado) es menor que la esperada para una doble perovskita ideal de Fe-Mo (4 μ<sub>B</sub>/f.u.). Adicionalmente, en las series dopadas electrónicamente (La<sup>3+</sup> y Nd<sup>3+</sup>) se observa una disminución de la magnetización con el dopaje, identificándose además la existencia de una susceptibilidad diferencial (χ<sub>d</sub>) a alto campo. En primera instancia, esta χ<sub>d</sub> puede deberse al crítico incremento de la cantidad de *antisites* al dopar, lo que aumenta la dureza magnética del material [28]. Sin embargo, es posible notar que a pesar de que el aumento de *antisites* en ambas series es comparable, la χ<sub>d</sub> observada en el caso de la serie Nd<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>FeMoO<sub>6</sub> es sensiblemente mayor, lo que permite suponer la existencia de una contribución magnética adicional debida a átomos paramagnéticos de Nd.

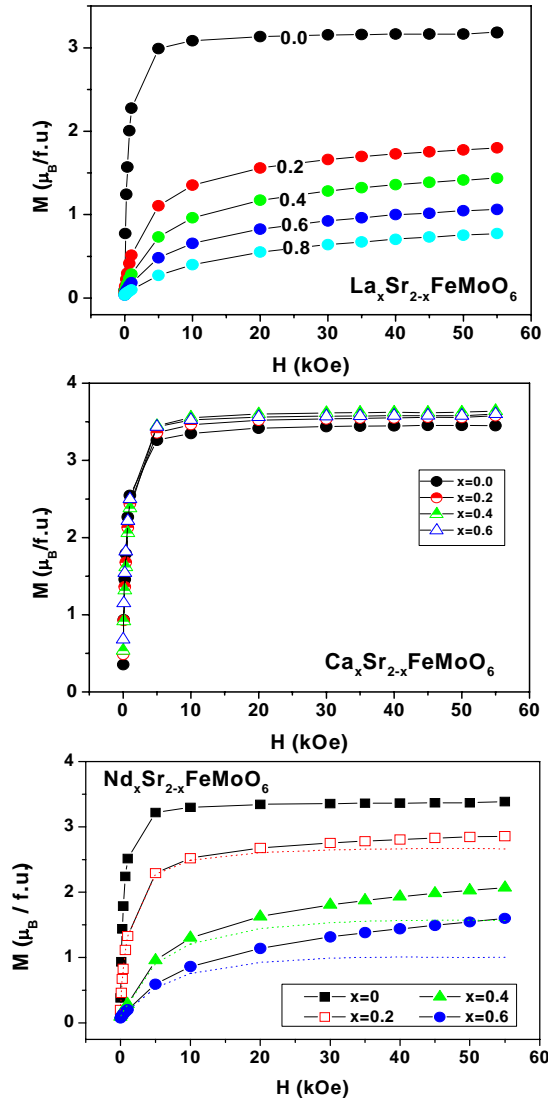


Figura I.4.7: Magnetización como función de la temperatura para las series  $(La, Ca, Nd)_xSr_{2-x}FeMoO_6$ . Los datos fueron tomados a 10K. En el caso de la serie dopada con Nd, las líneas punteadas muestran las magnetizaciones corregidas, luego de descontar la contribución paramagnética del Nd.

Si se supone que la susceptibilidad de alto campo es dominada por la contribución de los átomos de Nd paramagnéticos, es posible estimar el momento efectivo de éstos ( $\mu_{\text{eff}}^{\text{Nd}}$ ) asumiendo que se comportan de acuerdo a la ley de Curie

$$\chi = \frac{x\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} \quad (I.4.1)$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad de alto campo por celda unidad –determinada a partir de las medidas de la Figura I.4.7- y  $x$  es el número de átomos de Nd por celda unidad. El

momento magnético efectivo extraído mediante este procedimiento es de  $\mu_{\text{eff}}^{\text{Nd}} \sim 2.85 \mu_B$ . Este valor es intermedio a los reportados para las perovskitas  $\text{Nd}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  (A=Ca, Sr, Ba, Pb) ( $\mu_{\text{eff}}^{\text{Nd}} \sim 0.3\text{-}0.9 \mu_B$  [102]) y  $\text{NdGaO}_3$  ( $\mu_{\text{eff}}^{\text{Nd}} \sim 3.94 \mu_B$  [103]). Esta diferencia se debe plausiblemente a variaciones en el campo cristalino actuando sobre los iones  $\text{Nd}^{3+}$  en cada una de las perovskitas mencionadas. La sustracción de la susceptibilidad de alto campo de las curvas de  $M(H)$  de la Figura I.4.7 permite descontar la contribución magnética de los iones  $\text{Nd}^{3+}$ , observándose en líneas punteadas las magnetizaciones corregidas que reflejan exclusivamente la contribución de la sub-red Fe-Mo.

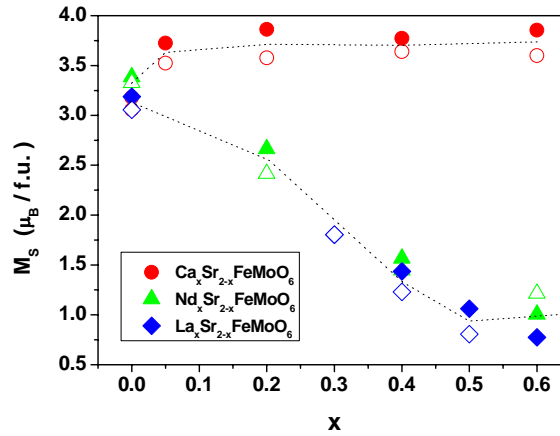


Figura I.4.8: Magnetización de saturación como función del dopaje para las series  $(\text{La}, \text{Ca}, \text{Nd})_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Los símbolos llenos muestran los valores experimentales, mientras que los vacíos los valores estimados a partir de la ecuación (I.4.2).

Las magnetizaciones de saturación ( $M_S$ ) se pueden estimar mediante la siguiente relación [82]

$$M_S(AS, x) = 4(1-2AS)\mu_B - x(1-2AS)\mu_B \quad (I.4.2)$$

donde el primer término da cuenta de la pérdida de magnetización debida a la existencia de *antisites*, mientras que el segundo término se aplica a los sistemas dopados electrónicamente (sustituciones con  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ , en este caso) y describe el descenso en  $M_S$  debido a la inyección de portadores *spin down* en la banda de valencia. En la Figura I.4.8 se muestran los valores experimentales de  $M_S$  para las tres series (símbolos llenos),

así como también los estimados (símbolos huecos) a partir de la ecuación anterior, observándose que estos últimos reproducen razonablemente bien la evolución de los datos experimentales.

#### I.4.4.2 Temperatura de Curie

Las temperaturas de Curie ( $T_C$ ) correspondientes a las distintas series se determinaron por medio de diferentes técnicas. En primer lugar, en la Figura I.4.9 se muestran algunas de las mediciones realizadas de fuerza magnética ( $F_m$ ) como función de la temperatura, obtenidas por medio de una balanza termogravimétrica (ATG) adaptada para mediciones magnéticas. Es claro que la transición magnética se desplaza hacia temperaturas más altas en el caso de las muestras dopadas con  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ , mientras que dicha variación parece ser considerablemente menor en el caso de las muestras dopadas con  $\text{Ca}^{2+}$ .

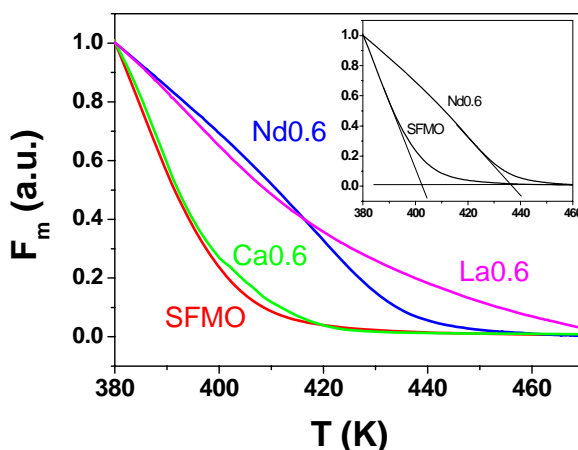


Figura I.4.9: Fuerza magnética como función de la temperatura para muestras seleccionadas de las series  $(\text{La}, \text{Ca}, \text{Nd})_x \text{Sr}_{2-x} \text{FeMoO}_6$ . La temperatura de Curie se determinó, en cada caso, extrapolando a cero la fuerza magnética, como se ejemplifica en el inserto.

La estimación de  $T_C$  se realizó en cada caso extrapolando el *on-set* de la fuerza magnética (como se muestra en el inserto de la Figura I.4.9), magnitud proporcional a la magnetización  $M$ , hacia la zona de fuerza nula. En la Figura I.4.10 se muestran las  $T_C$  extraídas a partir de las medidas anteriores. A partir de dicha Figura, es evidente que mientras la serie dopada con  $\text{Ca}^{2+}$  (isovalente al  $\text{Sr}^{2+}$ ) no presenta variaciones

substanciales en la  $T_C$ , las muestras dopadas electrónicamente ( $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ ) muestran un claro aumento de ésta. Suponiendo que el comportamiento de  $T_C$  vs.  $x$  en estos últimos casos es aproximadamente lineal, se observa que el aumento de  $T_C$  es similar en ambas series (a tasas de (1.45,1.55) K/%(La,Nd)). Por lo tanto, hemos verificado que la sustitución del  $\text{Sr}^{2+}$  con distintos cationes trivalente ( $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ ) produce, en ambos casos, un aumento comparable de la temperatura de Curie.

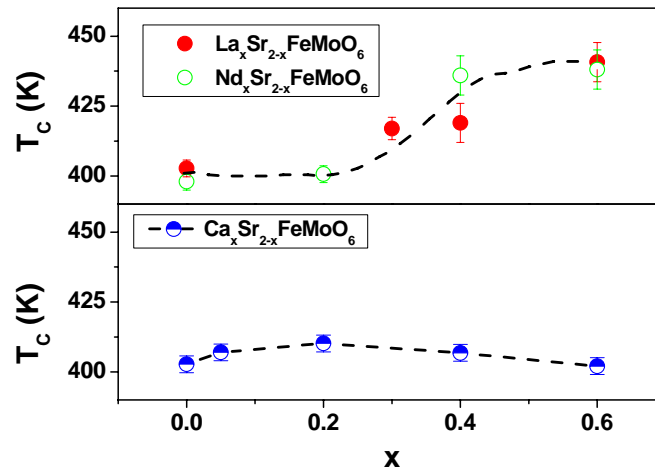


Figura I.4.10: Temperaturas de Curie extraídas para las series  $(\text{La,Ca,Nd})_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ .

Las temperaturas de Curie de las series  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  también fueron determinadas a partir de experimentos de difracción de neutrones (instrumento D20, ILL), observando la evolución en función de la temperatura del doblete de reflexiones de origen magnético (101)-(011). En la Figura I.4.11 se muestra el comportamiento como función de temperatura de la intensidad integrada de dicho pico, así como también las temperaturas de Curie extraídas al extrapolar a cero dicha intensidad. Nuevamente, es claro que mientras la sustitución con  $\text{La}^{3+}$  incrementa sensiblemente la temperatura de orden magnético, ésta es apenas modificada por la sustitución isovalente con  $\text{Ca}^{2+}$ . Por otra parte, hay que notar que en el caso de las muestras con más *antisites* (esto es, las muestras con  $x=0.3$  y  $0.4$  de la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ) la intensidad integrada del pico (101)-(011) no cae a cero por encima de  $T_C$ , sino que queda cierta intensidad remanente que aumenta con la fracción de *antisites*. Esto se debe a que la interacción antiferromagnética a primeros vecinos Fe-Fe (o sea, entre un Fe en posición regular y uno formando un *antisite*) origina una contribución magnética adicional, que se superpone con la interacción ferromagnética “normal” [21].



Se ha propuesto [21] que dicha interacción antiferromagnética se extiende hasta temperaturas cercanas a la temperatura de Néel del  $\text{LaFeO}_3$  ( $\sim 750$  K).

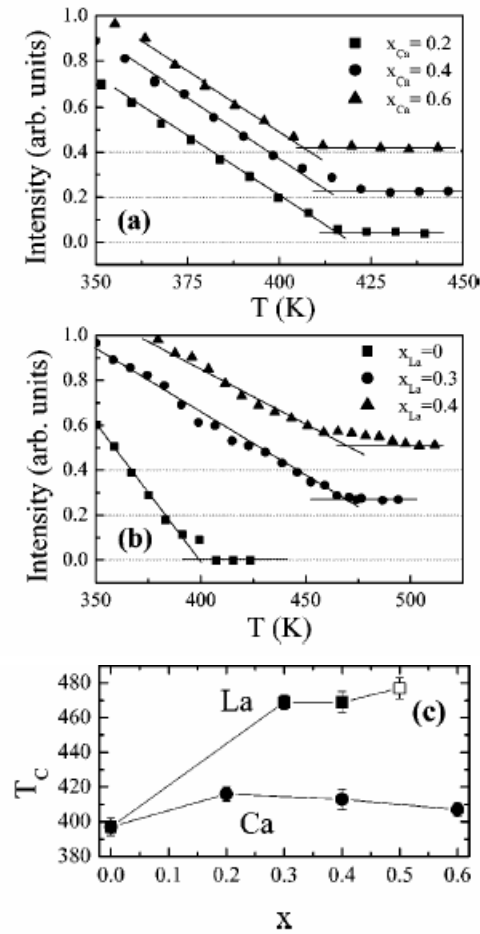


Figura I.4.11: (a),(b) Intensidad integrada del pico (101)-(011), de origen magnético, como función del dopaje para las series  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Para facilitar la observación, se han desplazado verticalmente algunas de las curvas. En todos los casos, la línea punteada indica el nivel real de intensidad nula; (c) temperaturas de Curie, extraídas al extrapolar a cero la intensidad de la reflexión magnética (101)-(011), para las series  $(\text{La,Ca})_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ .

En conclusión, las medidas presentadas en esta sección muestran claramente que las sustituciones trivalentes producen un importante refuerzo en la interacción magnética del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , lo que se traduce en un aumento de la temperatura de Curie. Queda por aclarar si dicha variación se debe a un efecto puramente electrónico, o si también ha de tenerse en cuenta la posible influencia en las propiedades magnéticas de las distorsiones estructurales asociadas a las distintas sustituciones. Esta discusión será retomada en la Sección I.4.6

### I.4.5 Propiedades de transporte

En la Figura I.4.12 se muestra la evolución de la resistencia en función de la temperatura (hasta 300K) de la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Todas las curvas están normalizadas a los valores de resistividad a 300K, los cuales varían entre 0.5 y 5  $\text{m}\Omega\text{cm}$  (ver el inserto de la Figura I.4.12). Adicionalmente, se observa que la variación en temperatura de la resistencia es en todos los casos muy suave. Es bueno recordar que tanto los monocristales como las capas epitaxiales de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  muestran un comportamiento metálico, con valores típicos de resistividad de 0.4  $\text{m}\Omega\text{cm}$  [7] y 1  $\text{m}\Omega\text{cm}$  [15], respectivamente. Por lo tanto, los valores de resistividad observados en la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  sugieren la presencia de un comportamiento intrínsecamente metálico, enmascarado por la contribución aislante de las fronteras de grano. Esta contribución parece hacerse más importante para dopajes mas altos, y se traduce en un coeficiente de temperatura que se vuelve negativo, en todo el rango de temperaturas medido, para  $x=0.6$ .

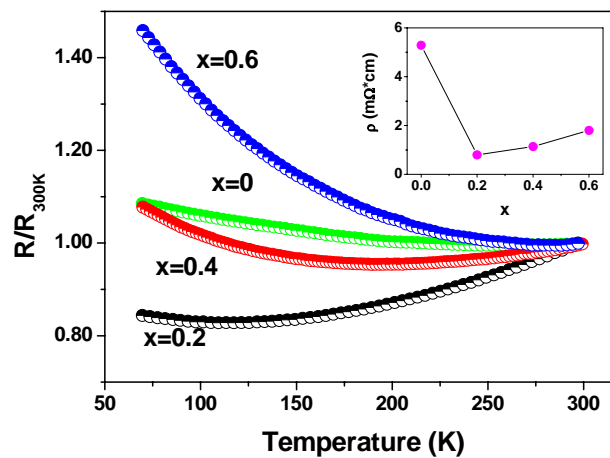


Figura I.4.12: Resistencia normalizada a 300K como función de la temperatura para la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . En el inserto se muestran los valores absolutos de resistividad a 300K.

En la Figura I.4.13(a) se observa la evolución de la magnetorresistencia a 10K de la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Es evidente la pérdida de señal magnetorresistiva al aumentar el dopaje, fenómeno también observado previamente en los sistemas  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [82,85] y  $\text{La}_x(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [84]. La figura I.4.13(b) muestra que dicha pérdida es concomitante con la pérdida de magnetización de saturación, lo que podría

indicar que la polarización de espín de la banda de conducción se ve afectada al dopar con electrones. Este problema será abordado con más detalle en el Capítulo I.7

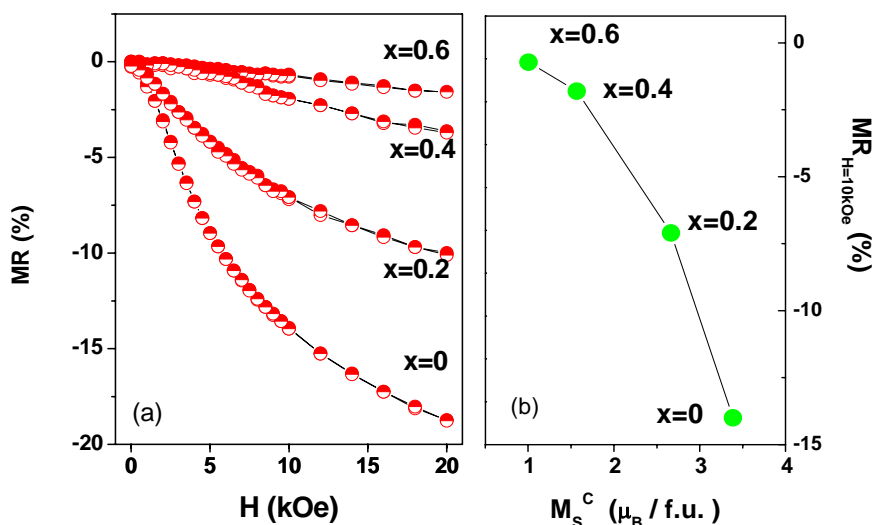


Figura I.4.13: (a) Magnetorresistencia como función del campo para la serie  $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$ ; (b) Magnetorresistencia (a 10K y 10kOe) como función de la magnetización de saturación para la misma serie.

Los detalles de la caracterización de magnetotransporte de las series  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$  y  $Ca_xSr_{2-x}FeMoO_6$  pueden encontrarse en la Ref. [85].

#### I.4.6 Discusión: Efectos estéricos vs. efectos electrónicos

A continuación se compararán los datos estructurales y magnéticos expuestos anteriormente, con el objeto de esclarecer la influencia de los efectos electrónicos y estéricos en la interacción magnética de las dobles perovskitas. En primer lugar, es apropiado comparar las series  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$  y  $Ca_xSr_{2-x}FeMoO_6$ . Como muestran la Figuras I.4.6 y I.4.10, mientras el ángulo de los enlaces Fe-O-Mo ( $\theta_{Fe-O-Mo}$ ) de ambas series presentan una evolución similar al aumentar el dopaje –indicando la presencia de efectos estéricos comparables-, sus temperaturas de Curie presentan un comportamiento divergente, aumentando sensiblemente para el dopaje con La, y permaneciendo casi constante en el caso del dopaje con Ca. Evidentemente, esto sugiere que la influencia del dopaje electrónico en la temperatura de Curie es claramente dominante frente a los efectos estéricos. Una confirmación adicional de este escenario surge al comparar ambas series dopadas electrónicamente ( $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$  y  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ ). El hecho

de que el radio iónico del  $\text{Nd}^{3+}$  sea menor que el del  $\text{La}^{3+}$  (1.11Å y 1.16Å, respectivamente) sugiere que los efectos estéricos serán más importantes en el primer caso. Sin embargo, la temperatura de Curie aumenta de manera muy similar en ambas series, como se observa en la Figura I.4.10, a tasas de 1.45K / %La y 1.55 K / %Nd. Nuevamente, esto indica que el parámetro clave que domina el aumento de  $T_C$  en las series estudiadas es el número de portadores inyectados. Tanto estos resultados como algunos experimentos recientes de fotoemisión en la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [99,100] parecen confirmar el escenario propuesto por los modelos de Tovar [40] y Terakura [47] para el mecanismo de interacción magnética del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , donde se sugiere que la  $T_C$  debe ser proporcional a la densidad de estados cercana al nivel de Fermi ( $D(E_F)$ ).

Finalmente, es interesante indagar acerca del hecho de que las dobles perovskitas parecen ser mucho menos sensibles a las distorsiones estructurales que otras familias de perovskitas como las manganitas. Es sabido que la  $T_C$  de las manganitas depende fuertemente del ancho de banda  $W$ , el que a su vez está correlacionado con el tamaño del ión que ocupa el sitio A y con el ángulo de la ligadura Mn-O-Mn [57]. De hecho, si se considera la serie  $\text{L}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$  (L=Nd,Pr,Y,La; A=Ca,Sr) y se escogen aquellas composiciones isoelectrónicas en las que el ángulo Mn-O-Mn varíe entre  $\sim 170^\circ$  y  $\sim 160^\circ$ , las temperaturas de Curie correspondientes serán de  $\sim 350\text{K}$  y  $\sim 200\text{K}$ , respectivamente [104]. Esta variación es mucho más crítica que la observada por nosotros en la serie  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  ( $\Delta T_C < 10\text{K}$ ) ante una evolución similar del ángulo Fe-O-Mo. Una posible explicación de esta diferencia de comportamientos surge al considerar que, en el caso de las manganitas, los electrones involucrados en la interacción magnética son de tipo  $e_g$ , mientras que en el caso de las dobles perovskitas son de tipo  $t_{2g}$ . Dado que la topología de ambos tipos de orbitales es totalmente distinta (recordar la Figura I.1.5), es razonable suponer que las correspondientes hibridaciones orbitales Mn( $e_g$ )-O(2p)-Mn( $e_g$ ) y Fe( $t_{2g}$ )-O(2p)-Mo( $t_{2g}$ ) –que en ambos casos controlan el ancho de banda y la intensidad de la interacción magnética- presentarán distinta dependencia angular. De hecho, mientras que el recubrimiento entre orbitales Mn( $e_g$ )-O(2p)-Mn( $e_g$ ) depende críticamente del ángulo del enlace, los resultados expuestos en este Capítulo sugieren que la hibridación de los enlaces Fe( $t_{2g}$ )-O(2p)-Mo( $t_{2g}$ ) no posee una dependencia angular significativa. Cálculos de estructura de bandas realizados por Zsotek et al. [35] para compuestos de tipo  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  (A=Ca,Sr,Ba) apoyan esta hipótesis, ya que la topología de la estructura de bandas en las cercanías del

nivel de Fermi (donde los niveles  $t_{2g}$  del Fe y Mo tienen una contribución significativa) es muy similar en todos los casos.

#### I.4.7 Resumen y valoración

En este Capítulo se han preparado y caracterizado las series de dobles perovskitas  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Se han obtenido evidencias claras de que el dopaje con electrones aumenta la temperatura de Curie del material, como consecuencia de efectos electrónicos que prevalecen sobre efectos estéricos. Adicionalmente, se ha observado que el dopaje electrónico también produce un crítico aumento en la cantidad de *antisites* y una disminución importante de la señal magnetorresistiva. El primero de estos efectos se relaciona con la localización selectiva de los electrones inyectados en los sitios de Mo, mientras que el segundo podría deberse a una pérdida de polarización de espín. En Capítulos posteriores se darán más evidencias que apoyan la existencia de estos mecanismos.

Por último, cabe mencionar que al inicio de este trabajo, si bien existían algunos reportes estudiando los efectos de la sustitución con  $\text{La}^{3+}$  en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [82,83] o  $(\text{SrBa})_2\text{FeMoO}_6$  [84], el dopaje de estos compuestos con  $\text{Nd}^{3+}$  permanecía inexplorado. Posteriormente, se han publicado algunos trabajos [105-107] estudiando las propiedades estructurales y magnéticas de muestras cerámicas de la serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , con resultados totalmente consistentes con los reportados en este Capítulo: Lindén et al. [105] y Azad et al. [107] reportan aumentos significativos de  $T_C$  y del desorden catiónico asociados al dopaje con  $\text{Nd}^{3+}$ , mientras que la localización selectiva de los electrones inyectados en el Mo también es sugerida a partir de experimentos de espectroscopia Mössbauer [105]. Otros estudios en muestras dopadas ya sea con electrones ( $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [108],  $\text{La}_xA_{2-x}\text{CrWO}_6$  ( $A=\text{Ca},\text{Sr}$ ) [109],  $\text{Ce}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [110],  $\text{La}_x\text{Ba}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [111]), o con agujeros ( $\text{Na}_x\text{Ba}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [112],  $\text{K}_x\text{Ba}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  [113]) confirman la fuerte correlación existente en estos materiales entre el número de portadores y la temperatura de Curie.

## I.5

### *Dopaje electrónico en un sistema de bandas rígidas: la serie*

#### *$Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$*

---

##### **I.5.1 Motivación**

En el Capítulo anterior, mediante el estudio de los efectos producidos por diversas sustituciones catiónicas ( $Ca^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) en el  $Sr_2FeMoO_6$ , se intentó desacoplar la influencia de los efectos electrónicos y estéricos en las propiedades magnéticas de dichas dobles perovskitas. El análisis realizado permite sugerir que el incremento de la temperatura de Curie observado en las muestras sustituidas con cationes trivalentes se debe principalmente a un efecto electrónico, presentando las modificaciones estructurales un papel secundario.

En este Capítulo se aborda el análisis de otra serie dopada electrónicamente, formada por los compuestos  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$ . Debido a que los radios iónicos del  $Ca^{2+}$  y el  $Nd^{3+}$  son muy similares ( $1.12\text{\AA}$  y  $1.11\text{\AA}$ , respectivamente), esta serie permite estudiar el efecto del doping electrónico en un sistema donde los efectos estéricos se minimizan. Esto permitirá obtener una evidencia experimental adicional sobre los resultados obtenidos en el Capítulo anterior. Por otra parte, y debido a la ausencia de reportes similares en la literatura, este estudio constituye la primera exploración de los efectos del dopaje con un catión trivalente en el sistema  $Ca_2FeMoO_6$ . Finalmente, hay que notar que este sistema se puede considerar como de “bandas rígidas” –hipótesis supuesta en los distintos estudios teóricos que exploran el efecto del dopaje con electrones en las propiedades electrónicas y magnéticas de las dobles perovskitas-, por lo que abre la posibilidad de contrastar los resultados experimentales obtenidos con las predicciones teóricas existentes hasta la fecha.

##### **I.5.2 Síntesis de la serie $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$**

La síntesis de la serie  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$  se realizó mediante una ruta similar a la descrita en el Capítulo I.2. El tratamiento final se realizó a  $1250^\circ\text{C}$ , durante 16h, en atmósfera de  $H_2$ -Ar (1%). Las impurezas que se encontraron en las distintas pruebas

realizadas son  $\text{CaMoO}_4$  (reflexión principal en  $2\theta = 28.7^\circ$ , aparece cuando la atmósfera no es lo suficientemente reductora) y Fe metálico ( $2\theta = 44.6^\circ$ , aparece cuando la atmósfera es demasiado reductora).

En la Tabla I.5.1 se muestra la composición de las muestras obtenidas, así como también el flujo óptimo de  $\text{H}_2\text{-Ar}$  en el que cada compuesto cristaliza libre de impurezas (o con una cantidad mínima, menor al 1%). Nuevamente, las diferentes afinidades por el oxígeno de los cationes Ca y Nd hacen que para cada composición se deba reajustar el flujo de  $\text{H}_2\text{-Ar}$  hasta su valor óptimo.

Compuesto	Flujo $\text{H}_2\text{-Ar}$ (1%)
$\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$	25 ml/s
$\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{1.8}\text{FeMoO}_6$	30 ml/s
$\text{Nd}_{0.4}\text{Ca}_{1.6}\text{FeMoO}_6$	35 ml/s
$\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{1.4}\text{FeMoO}_6$	40 ml/s
$\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{1.2}\text{FeMoO}_6$	50 ml/s

*Tabla I.5.1: Detalle de muestras sintetizadas y flujo de  $\text{H}_2\text{-Ar}$  (1%) utilizado en cada caso*

En la Figura I.5.1 se muestran imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM) de las muestras obtenidas. Se observa que un mayor contenido de Ca implica una mejor conectividad y fusión intergranular, y una menor porosidad. En todos los casos, el tamaño de grano es del orden de algunas micras.

### **I.5.3 Caracterización estructural**

Las propiedades estructurales de las muestras obtenidas fueron analizadas por medio de difracción de rayos-X (DRX) a temperatura ambiente, y también por medio de difracción de neutrones (NPD), a temperaturas entre  $300^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ . Estos experimentos se realizaron en el Institute Laue-Langevin (Grenoble), en el instrumento D1B ( $\lambda=2.52\text{\AA}$ ). Los diagramas de difracción correspondientes a toda la serie fueron refinados utilizando el grupo de espacio monoclinico  $P2_1/n$ , en concordancia con lo

previamente reportado para el  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$  [22]. Hay que resaltar la ausencia de transición estructural al aumentar la fracción de catión dopante, a diferencia de lo que ocurre en las series  $(\text{Ca},\text{La},\text{Nd})_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (recordar lo expuesto en el Capítulo anterior). La conservación de la simetría cristalina se debe a la semejanza entre los radios iónicos del  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , lo que provoca que el factor de tolerancia de Goldshmidt [19] permanezca casi invariante a lo largo de toda la serie. Dicho en otras palabras, los efectos estéricos se encuentran minimizados en esta serie, por lo que no se esperan modificaciones significativas en la topología de los enlaces que controlan el ancho de banda. De hecho, los refinamientos de los espectros de difracción de neutrones a temperatura ambiente muestran que el ángulo de las ligaduras Fe-O-Mo se mantiene constante ( $\theta_{\text{Fe-O-Mo}} \sim 153^\circ$ ) dentro del error experimental ( $\Delta\theta \sim 2^\circ$ ) a lo largo de toda la serie. Esto contrasta con el comportamiento de la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (ver Sección I.4.3.2), donde se observó que el ángulo  $\theta_{\text{Fe-O-Mo}}$  disminuía en aproximadamente  $6^\circ$  entre los compuestos con  $x=0$  y  $x=0.6$ .

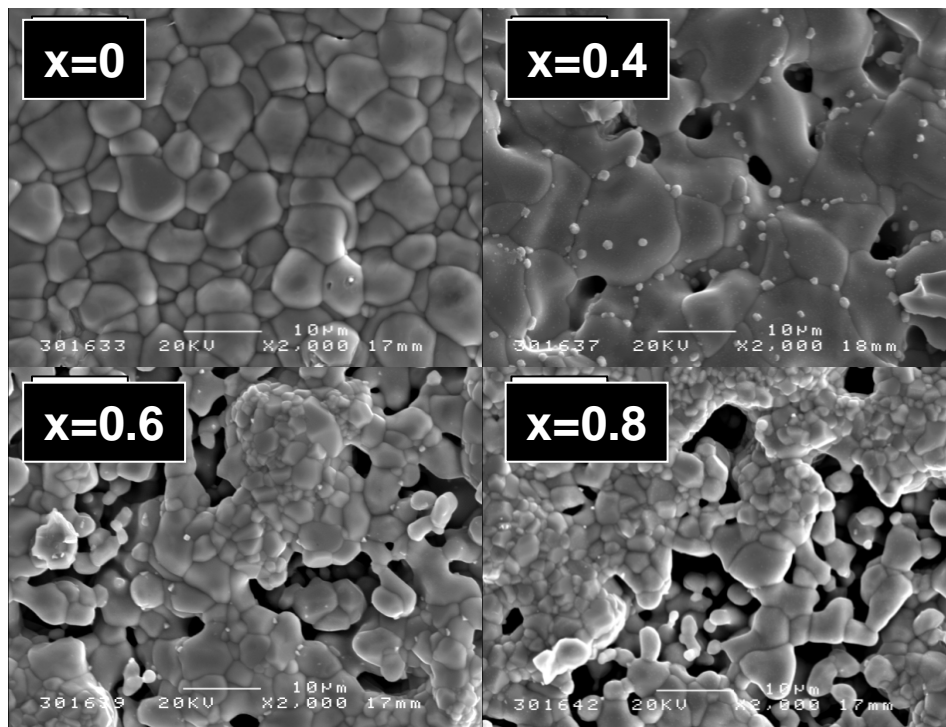


Figura I.5.1: Imágenes de microscopía de barrido electrónico de la serie  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ .



En la Figura I.5.2 se muestra la evolución de los parámetros (izquierda) y volumen (derecha) de celda, observándose en todos los casos una expansión monótona al aumentar el dopaje. Como se discutió en el Capítulo anterior, esto se relaciona con la inyección de portadores en la banda de conducción. Adicionalmente, se observa que dicha expansión se produce a una tasa claramente mayor que en el caso de las series dopadas electrónicamente estudiadas en el Capítulo anterior ( $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , datos también incluidos en la Figura I.5.2 (derecha)). Esto se explica recordando que dichas series presentan efectos estéricos importantes, los que inducen una contracción en el volumen que permite compensar parcial (serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ) o totalmente (serie  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ) la expansión provocada por el dopaje electrónico.

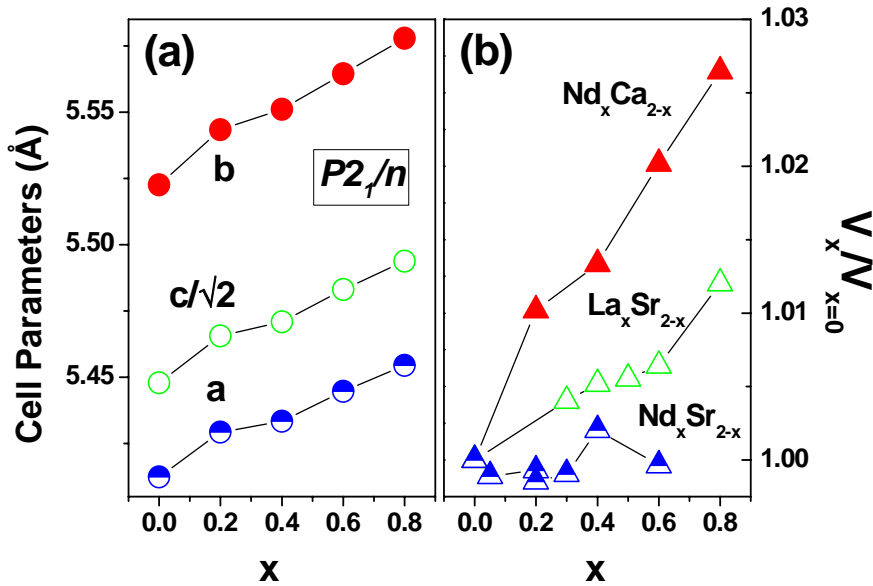


Figura I.5.2: Evolución de (a) los parámetros y (b) volumen de celda correspondientes a la serie  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Se observa una expansión del volumen de alrededor del 2% entre los compuestos con  $x=0$  y  $x=0.6$ .

A partir de los datos estructurales aquí expuestos, es posible estimar la variación del ancho de banda recordando la relación  $W \sim f(\theta) / d^{3.5}$  [58], donde  $f(\theta)$  es alguna función del ángulo Fe-O-Mo y  $d$  es la distancia (Fe,Mo)-O. Dado que para la serie estudiada  $f(\theta)$  es constante, la ligera expansión de volumen (y por lo tanto de  $d_{(\text{Fe,Mo})-\text{O}}$ ) observada permite estimar la variación del ancho de banda  $\Delta W / W$  en un valor menor al 2%, lo que justifica la denominación de este sistema como de “bandas rígidas”.

Adicionalmente, los datos de difracción de neutrones permiten determinar la evolución de los parámetros de celda desde temperatura ambiente hasta 500K (temperatura que está bien por encima de  $T_C$  en todos los casos), como se muestra en la Figura I.5.3 para las muestras con  $x=0$  y  $x=0.8$ . Se observa que en todos los casos la simetría cristalina sigue siendo monoclinica (grupo de espacio  $P2_1/n$ ) incluso por encima de  $T_C$ , al contrario de lo que ocurre, por ejemplo, en el  $Sr_2FeMoO_6$ , donde la estructura cristalina del estado ferromagnético (tetragonal, con grupo de espacio  $I4/m$ ) se diferencia de la del estado paramagnético (cúbica, con grupo de espacio  $Fm3m$ ) [20,21]. Esto demuestra que la simultaneidad observada en las transiciones estructural y magnética del  $Sr_2FeMoO_6$  es incidental y no constituye una propiedad general de las dobles perovskitas.

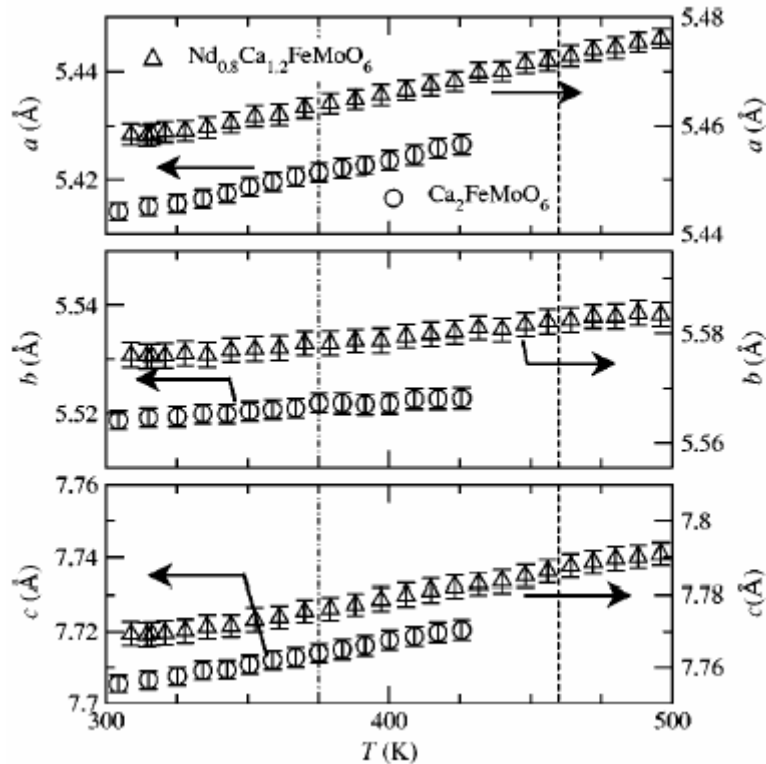


Figura I.5.3: Evolución de los parámetros de celda como función de la temperatura para los compuestos  $Ca_2FeMoO_6$  y  $Nd_{0.8}Ca_{1.2}FeMoO_6$ . Las líneas punteadas señalan las respectivas temperaturas de Curie.

Como es usual, la fracción de *antisites* se obtuvo en cada caso a partir del refinamiento de Rietveld del correspondiente espectro de rayos-X. La Figura I.5.6 muestra la evolución de los *antisites* como función del dopaje para las series  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$ ,  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$  y  $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$ .

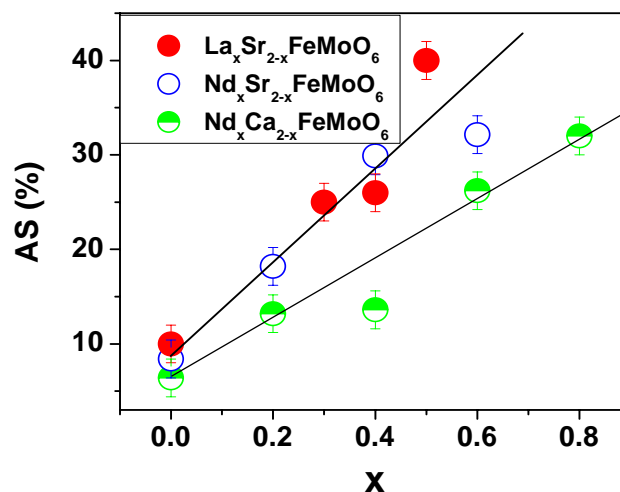


Figura I.5.6: Evolución de los antisites como función del dopaje para las series  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$  y  $(Nd,La)_xSr_{2-x}FeMoO_6$ .

Es claro que en todos los casos se observa un crítico aumento de los *antisites* al dopar con un catión trivalente, lo cual se relaciona con la localización selectiva de los electrones inyectados en los cationes de Mo, según se discutió previamente en el Capítulo anterior. Sin embargo, hay que resaltar que la tasa a la que se produce el aumento de AS en el caso de la serie  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$  es menor que en los otros casos. Si bien la razón última por la que esto se produce no es clara, podría relacionarse con la presencia de Ca en la estructura de la doble perovskita, ya que el dopaje con Ca en el  $Sr_2FeMoO_6$  reduce el desorden catiónico [36].

## I.5.4 Propiedades magnéticas

### I.5.4.1 Magnetización

Las curvas de M vs. H, mostradas en la Figura I.5.7 (superior), se midieron en un magnetómetro SQUID, a 10K y aplicando campos de hasta 5.5T. Se observa que la magnetización de saturación decae con el dopaje, existiendo también una susceptibilidad diferencial de alto campo que aumenta con el contenido de  $Nd^{3+}$ . Como se discutió en detalle en la Sección I.4.4.1, esta susceptibilidad diferencial se puede adjudicar, a primer orden, a la contribución paramagnética de los cationes de Nd. Repitiendo el análisis hecho para la serie de  $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$ , es posible deducir de la

magnetización total esta contribución, obteniéndose curvas de  $M(H)$  corregidas (líneas punteadas en la Figura I.5.7 (superior)), que reflejan exclusivamente el ferromagnetismo de la sub-red Fe-Mo.

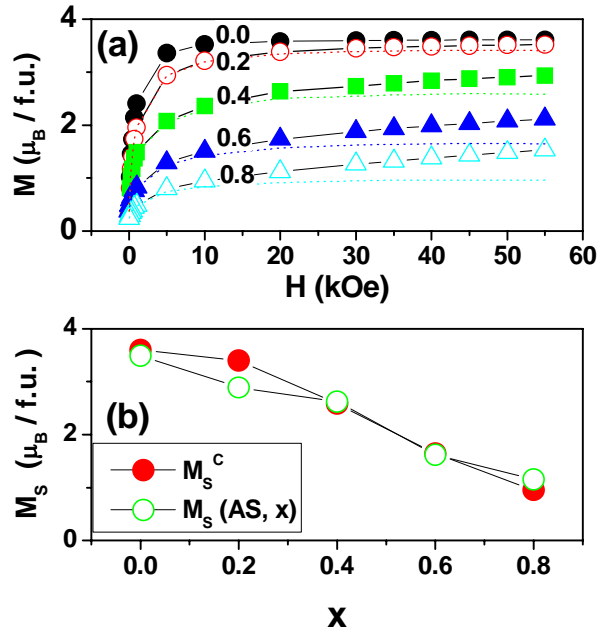


Figura I.5.7: (a) Magnetización como función de la temperatura para la serie  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$ ; (b) magnetización de saturación como función del dopaje para la misma serie (símbolos llenos). Los símbolos vacíos muestran las magnetizaciones de saturación estimadas a partir de la ecuación (I.4.2)

El momento magnético efectivo extraído para el Nd es de  $2.38\mu_B$ , valor ligeramente inferior al obtenido en el caso de la serie  $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$  ( $2.85\mu_B$ ). Esta diferencia es esperable, debido a que ambas series poseen distintos detalles estructurales, lo que puede producir ligeras variaciones en el campo cristalino existente en cada caso. La Figura I.5.7 (inferior) muestra los valores de  $M_s$  corregidos (con símbolos llenos), así como también los estimados (con símbolos vacíos) a partir de la relación (I.4.2). Nuevamente, la caída de  $M_s$  con el dopaje se atribuye al crítico aumento de los *antisites* y a la inyección de electrones *spin-down* en la banda de conducción. Es claro que los valores de  $M_s$  estimados reproducen con precisión los datos experimentales.

#### I.5.4.2 Temperatura de Curie

La magnetización como función de la temperatura se determinó tanto por medio de un magnetómetro VSM (aplicando un campo de 1kOe), como a partir de experimentos de difracción de neutrones, siguiendo la evolución en temperatura de la reflexión de origen magnético (101)-(011). En ambos casos, la temperatura de Curie se estimó extrapolando a cero el *on-set* del magnetismo y de la intensidad de la reflexión magnética, respectivamente. Adicionalmente, las  $T_C$  también se determinaron por medio de *arrot-plots*, construidos a partir de mediciones isotérmicas de magnetización como función del campo [114]. En la Figura I.5.8(a)-(d) se muestran los datos obtenidos, siendo evidente el aumento de  $T_C$  con el dopaje independientemente de la técnica o del método utilizado en su determinación. Estos resultados contribuyen a resolver definitivamente la controversia existente [8,46] acerca de la efectividad del dopaje electrónico como método para incrementar  $T_C$ . Las temperaturas de Curie, extraídas según se detalló anteriormente, se muestran en la Figura I.5.9. Suponiendo que  $T_C$  aumenta linealmente con el dopaje, se obtiene que el aumento es a tasas de 1.9K/%Nd (M(T)), 2.1K/%Nd (NPD) y 1.6K/%Nd (Arrot Plots), respectivamente. Los datos de las Figuras I.5.8(a) y (b) también evidencian que la transición magnética se ensancha al aumentar el nivel de dopaje. Esta observación puede ser apreciada mejor al calcular el ancho a media altura (FWHM) de la derivada primera de los datos de M(T), como se muestra en el inserto de la Figura I.5.9. Este ensanchamiento con el dopaje justifica los diferentes valores de  $dT_C/dx$  obtenidos mediante distintos criterios y técnicas. También es bueno notar que el valor de  $dT_C/dx$  obtenido para las medidas de M(H) de la serie  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$  (1.9K/%Nd) es comparable (aunque ligeramente mayor) que los correspondientes a las series  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$  y  $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$  ((1.45,1.55) K/%(La,Nd), como se mostró en el Capítulo anterior).

En resumen, se ha verificado que el dopaje con electrones en un sistema donde los efectos estéricos se minimizan ( $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$ ) produce un aumento en la temperatura de Curie comparable al de otros sistemas con distorsiones estructurales más importantes ( $(La,Nd)_xSr_{2-x}FeMoO_6$ ). Por lo tanto, estos resultados confirman que el refuerzo de las interacciones magnéticas al inyectar portadores es un efecto básicamente electrónico.

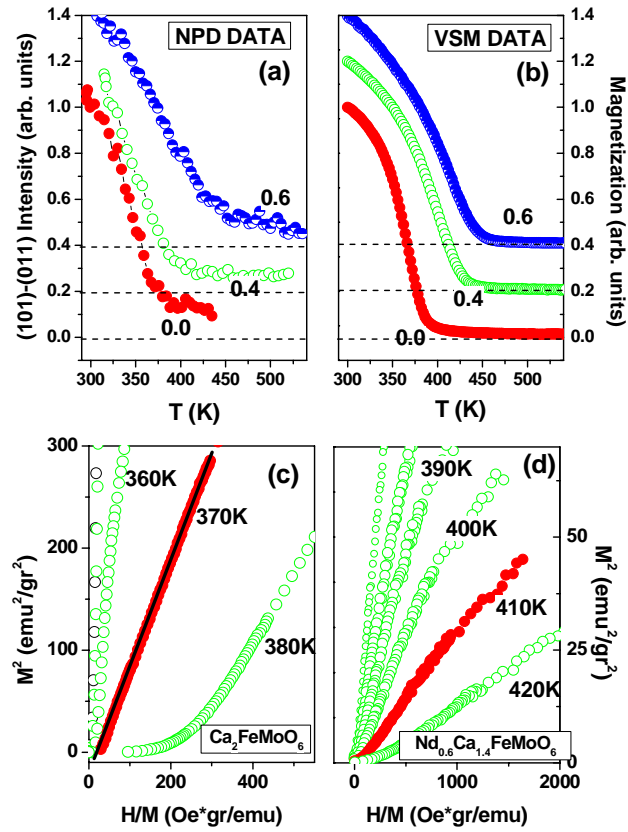


Figura 1.5.8: Determinación por medio de (a) NPD y (b) un magnetómetro VSM de la magnetización como función de la temperatura para la serie  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$ . En (c) y (d) se muestran los arrot-plots correspondientes a las muestras  $Ca_2FeMoO_6$  y  $Nd_{0.6}Ca_{1.2}FeMoO_6$ , respectivamente.

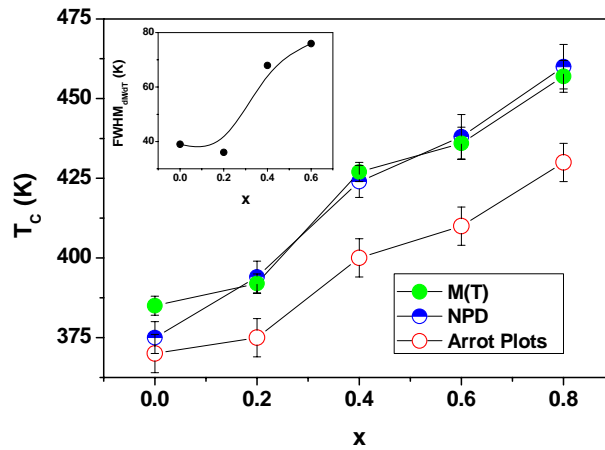


Figura 1.5.9: Temperaturas de Curie de la serie  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$  extraídas a partir de medidas de  $M(T)$ , NPD y arrot plots. El inserto muestra los FWHM correspondientes a la derivada primera de las medidas de  $M(H)$ .

### I.5.4.3 Susceptibilidad en la zona paramagnética: el papel de los electrones itinerantes en el mecanismo de interacción magnética del $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ .

Según se mostró en la Sección I.1.5.2, el estudio de Tovar et al. [40] de la susceptibilidad magnética del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  en la zona paramagnética permitió proponer un modelo fenomenológico, basado en una interacción antiferromagnética local entre los electrones de conducción (*spin-down*) y los momentos magnéticos localizados del Fe (*spin-up*), que permitía explicar algunas observaciones experimentales tales como una temperatura de Curie-Weiss positiva, o un momento magnético efectivo reducido con respecto a configuraciones iónicas  $\text{Fe}^{3+}:\text{Mo}^{5+}$  o  $\text{Fe}^{2+}:\text{Mo}^{6+}$ . En este apartado se hará lo propio con el  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ . Según se verá a continuación, la evolución de la susceptibilidad paramagnética como función de la temperatura y del campo aplicado, sugieren que el modelo de Tovar [40] es también aplicable a este material.

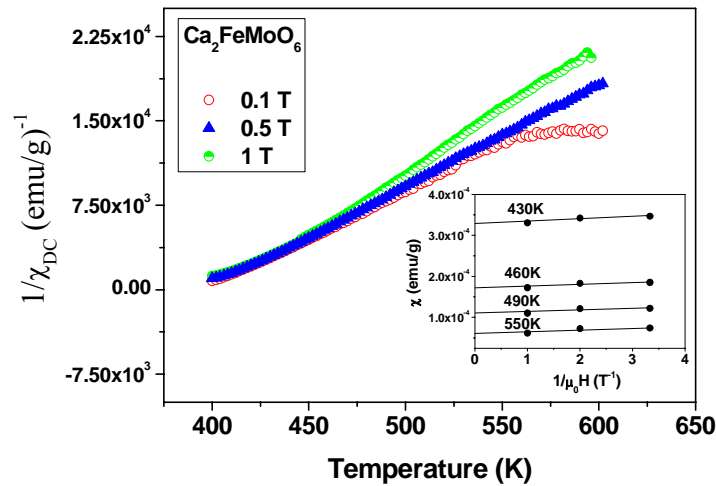


Figura I.5.10: Inversa de la susceptibilidad paramagnética como función de la temperatura, a distintos campos, para una muestra de  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ . El inserto muestra la dependencia de la susceptibilidad con  $H^{-1}$  para distintas isothermas.

La Figura I.5.10 muestra distintas medidas de susceptibilidad como función de la temperatura –realizadas por medio de un magnetómetro VSM– para campos de 0.3, 0.5 y 1T. En primer lugar, hay que notar que la susceptibilidad es dependiente del campo, siendo menor para campos más altos. Por otro lado, las medidas realizadas al más bajo campo (0.1T) muestran cierta saturación a altas temperaturas. Estas dos observaciones se relacionan plausiblemente con la presencia de pequeñas cantidades de

impurezas ferromagnéticas (probablemente Fe metálico, indetectable por medio de difracción). De acuerdo a esto, la magnetización total estará dada por

$$M \approx \left( \frac{C}{T-\theta} \right) H + M_i \quad (I.5.1)$$

donde C es la constante de Curie,  $\theta$  es la temperatura de Curie-Weiss, y  $M_i$  es la magnetización debida a la impureza. Por lo tanto, la susceptibilidad  $\chi$  puede ser escrita como

$$\chi \approx \left( \frac{C}{T-\theta} \right) + \frac{M_i}{H} \quad (I.5.2)$$

siendo evidente la dependencia de  $\chi$  con el campo H. Aún más, la ecuación anterior muestra que para temperaturas altas y campos bajos, el segundo término –independiente de la temperatura- debe ser el dominante, lo que explica la saturación observada para temperaturas altas y campos bajos en la Figura I.5.10.

Con el objeto de descontar de la susceptibilidad la contribución extrínseca de las impurezas, hemos analizado el comportamiento de la susceptibilidad como función de  $1/H$  para distintas temperaturas, como se muestra en el inserto de la Figura I.5.10. De acuerdo a la ecuación (I.5.2), es esperable una dependencia lineal para cada isoterma, coincidiendo la pendiente de cada recta con la magnetización  $M_i$ , mientras que la ordenada al origen corresponde a la susceptibilidad intrínseca  $\chi_o = \left( \frac{C}{T-\theta} \right)$ . Hay que notar que las pendientes de las distintas isotermas son muy similares, y corresponden a una  $M_i$  de  $\sim 5 \times 10^{-6}$  emu/gr. Suponiendo que esta contribución tiene origen en la presencia de Fe metálico ( $M_S=220$  emu/gr), esto correspondería a una impureza de solo 0.05%, la cual es obviamente indetectable por difracción de rayos-X. Los distintos valores de  $\chi_o$  extraídos para cada isoterma permiten construir la Figura I.5.11, donde se muestra el comportamiento de  $1/\chi_o$  como función de la temperatura. Es claro un comportamiento de tipo Curie-Weiss con una temperatura extrapolada de  $\theta \sim 420$ K. Por otra parte, la pendiente de dicha recta permite calcular un momento magnético efectivo de  $\mu_{\text{eff}} \sim 4.1\mu_B$ . Al igual que en el caso del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [40], este valor es menor que los correspondientes a configuraciones iónicas de tipo  $3d^6:4d^0$  ( $4.9\mu_B$ ) o  $3d^5:4d^1$  ( $5.9\mu_B$ ).



Esto sugiere que un escenario de momentos magnéticos localizados no es el correcto, siendo necesario considerar una situación donde los momentos localizados interactúan con electrones móviles polarizados en espín.

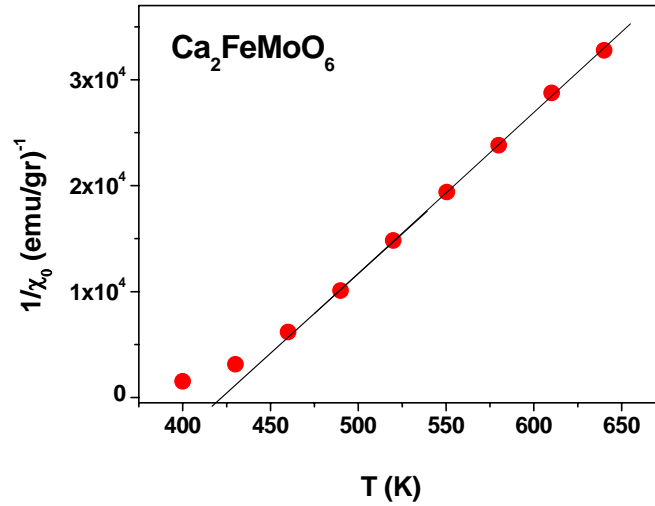


Figura 1.5.11: Evolución de la inversa de la susceptibilidad corregida  $\chi_0$  como función de la temperatura. Los valores se han extraído según se discute en el texto.

En este punto, es útil recordar las ecuaciones [40]

$$\Theta = C_S \lambda^2 \chi_e^0 \quad (I.5.3)$$

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_S (1 + \lambda \chi_e^0) \quad (I.5.4)$$

donde  $C_S$  y  $\mu_S$  son la constante y el momento magnético de Curie-Weiss de los espines localizados,  $\chi_e^0$  es la susceptibilidad de Pauli de los electrones móviles,  $\lambda$  es el intercambio magnético entre momentos localizados y electrones libres, y  $\Theta$  y  $\mu_{\text{eff}}$  son la temperatura y el momento efectivo de Curie-Weiss de todo el sistema. El hecho de que  $\mu_{\text{eff}} = 4.1\mu_B < \mu_S = 4.9\mu_B - 5.9\mu_B$  confirma que la interacción efectiva entre espines localizados y móviles es antiferromagnética ( $\lambda < 0$ ). A partir de las ecuaciones (I.5.3) y (I.5.4) es posible estimar un valor de  $\chi_e^0 \sim 9.5 \times 10^{-4}$  emu/mol. Adicionalmente, si se considera que  $\chi_e^0 = 3/2 \mu_B D(E_F)$ , y se supone un factor de Stoner de  $\sim 17$  [115], es posible extraer un valor de  $D(E_F) \sim 0.83$  estados/(eV f.u). Este valor es del orden del obtenido a partir de cálculos de estructura de bandas para el  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$  ( $\sim 1.8$

estados/(eV f.u), según la Ref. [35]), lo que sugiere que el modelo utilizado contiene los ingredientes esenciales del mecanismo de interacción magnética del  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ .

### I.5.5 Propiedades de transporte

La Figura I.5.12 muestra la evolución de la resistencia (normalizada a 300K) en función de la temperatura para la serie  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Se observa que la muestra  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$  ( $x=0$ ) presenta un comportamiento metálico hasta alrededor de 50K, donde la dependencia en temperatura se suaviza, produciéndose incluso un ligero incremento de resistencia a temperaturas menores.

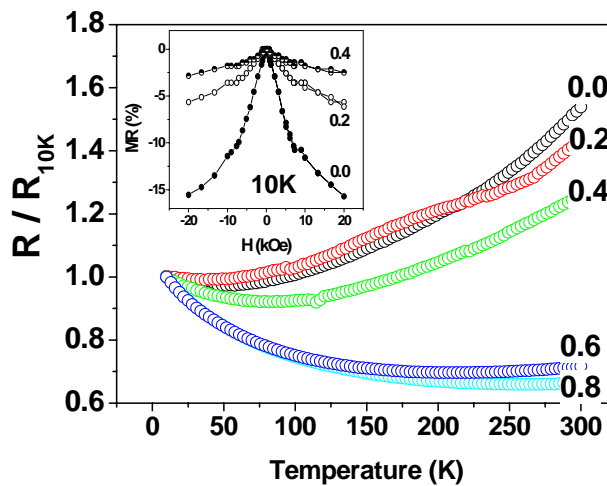


Figura I.5.12: Resistencia normalizada a 10K como función de la temperatura para la serie  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . En el inserto se muestra la magnetorresistencia como función del campo (10K) para la misma serie.

Los datos de la Figura I.5.12 indican que el dopaje con Nd reduce la metalicidad de los compuestos, observándose para  $x=0.6$  y  $0.8$  un coeficiente de temperatura negativo en todo el rango de temperaturas medido. Esto podría indicar que la contribución aislante de las fronteras de grano se hace algo más importante para dopajes más altos; sin embargo, la variación de la resistencia con la temperatura es en todos casos muy suave, lo que indica que el carácter metálico del *bulk* no se modifica críticamente. El inserto de la Figura I.5.12 muestra que la magnetorresistencia (medida a 10K) va haciéndose gradualmente menor al aumentar el dopaje con Nd. Este comportamiento también fue observado en las series  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Nd}_x\text{Sr}_2$ .

$x\text{FeMoO}_6$  (ver el Capítulo anterior), debiéndose probablemente a una pérdida de polarización de espín asociada al dopaje electrónico. En el Capítulo I.7 se retomará este análisis con más detalle.

### I.5.6 Resumen y valoración

En este Capítulo se analizaron los resultados obtenidos a partir de la síntesis y caracterización de la serie dopada electrónicamente  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Dicho sistema se puede considerar de “bandas rígidas”, ya que la similitud entre los radios iónicos de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$  hace que las distorsiones estructurales estén minimizadas. Se observa que la temperatura de Curie aumenta a una tasa de 1.8(3) K/%Nd, lo que es comparable a lo observado previamente en las series (también dopadas electrónicamente, aunque presentando más distorsiones estructurales)  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Esto confirma que el aumento de  $T_C$  asociado a las sustituciones trivalentes es un efecto básicamente electrónico.

Es interesante notar que distintos cálculos teóricos han fallado a la hora de predecir un aumento de  $T_C$  asociado al dopaje con electrones [116,117]. Entre las hipótesis formuladas en dichos modelos se encuentra la suposición de que los sistemas estudiados se puedan considerar como de “bandas rígidas”, requerimiento que si bien no es satisfecho por las series  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , es cumplido casi a la perfección por la serie  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Por lo tanto, esto sugiere que la divergencia entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas debe tener un origen más profundo. Alonso et al. [116] han propuesto que la razón microscópica que lleva a su modelo a predecir una disminución de  $T_C$  con el dopaje electrónico es el llenado de ambos canales de conducción (*spin-up* y *spin-down*). Por lo tanto, se puede especular que si se suprimiera el llenado del canal “incorrecto” (*spin-up*) la dificultad se podría salvar. Esto puede ser logrado mediante la introducción de correlaciones intra-atómicas en estados Mo(4d) [118], incrementándose así la separación en energías entre ambos canales de espín.

Finalmente, hay que mencionar el trabajo de Serrate et al. [119] en la serie dopada electrónicamente  $\text{Ba}_{1+x}\text{Sr}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{FeMoO}_6$ . Dicha serie tiene la peculiaridad de que el radio iónico promedio del sitio A de la doble perovskita ( $\langle r_A \rangle$ ) se mantiene constante, sugiriendo cierta similitud con la serie  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  estudiada en este Capítulo. Sin embargo, debido a las substanciales diferencias en los tamaños de los

cationes Ba, Sr y La, la varianza del radio iónico del sitio A ( $\sigma_{r_A}$ ) es importante, y cambia a lo largo de la serie. En cambio, en el caso de nuestra serie se cumple que no solo  $\langle r_A \rangle$  es prácticamente constante, sino que  $\sigma_{r_A} \sim 0$  en todos los casos, estableciendo una diferencia significativa con la serie preparada por Serrate et al. Aún así, la caracterización reportada en la Ref. [119] muestra que la temperatura de Curie de estos óxidos aumenta con el dopaje electrónico a una tasa de  $\sim 1.3\text{K} / \%\text{La}$ , lo cual es totalmente consistente con nuestros resultados.

## I.6

### *Efectos de self-doping en $A_2\text{FeMoO}_6$ ( $A=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba}$ ) y de inyección electrónica en $(\text{La},\text{Nd})_x(\text{Sr},\text{Ca})_{2-x}\text{FeMoO}_6$ : estudios de Resonancia Magnética Nuclear*

---

#### I.6.1 Motivación

En este Capítulo se describen diversos experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) realizados en muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distinta cantidad de antisites, en las series isoelectrónicas  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , y en las series dopadas electrónicamente  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . El objetivo principal de estos experimentos ha sido el estudio microscópico del mecanismo de interacción magnética de las dobles perovskitas.

Entre los resultados obtenidos hay que destacar que el estudio de las series dopadas con cationes isovalentes ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ) muestra una variación no monótona del momento magnético local del Mo con el radio iónico promedio del sitio A. Esto sugiere un mecanismo de transferencia de carga (o *self-doping*) entre el Fe y el Mo al variar el tamaño del catión del sitio A. Por otra parte, el análisis de las muestras dopadas con electrones muestra que dicho dopaje produce, en todos los casos, un aumento comparable en el momento magnético local de los átomos de Mo. Adicionalmente, los datos de NMR permiten sugerir la existencia de una correlación entre la temperatura de Curie de las dobles perovskitas de Fe-Mo y el momento magnético local de los átomos de Mo. El trabajo reportado en este Capítulo contribuye a lograr una comprensión más profunda del mecanismo de interacción magnética de las dobles perovskitas.

#### I.6.2 Nociones de NMR

La NMR es una técnica ampliamente usada en espectroscopia del estado sólido, debido a la sensibilidad que posee a la hora de determinar estructuras cristalográficas o moleculares locales y, particularmente en sistemas metálicos, estructuras electrónicas locales y magnetismo. Si se tiene un material compuesto por átomos con espín nuclear  $I$ , la aplicación de un campo magnético  $H_0$  produce una rotura de la degeneración en

energía de los  $(2I+1)$  niveles con distinta proyección  $I_z$ . Posteriormente, la aplicación de un pulso de radiofrecuencia (RF)  $H_1$ , perpendicular a  $H_0$  y de frecuencia cercana a la de precesión de Larmor del núcleo, induce transiciones bipolares ( $\Delta I_z = +/-1$ ) entre niveles adyacentes. La señal NMR obtenida es la respuesta del sistema de espines nucleares ante la aplicación de determinada secuencia de pulsos RF. En experimentos NMR de estado sólido, el campo magnético estático  $H_0$  experimentado por cada núcleo difiere del campo externo aplicado  $H_{ext}$ , debido a la existencia de campos adicionales que tienen origen en la magnetización electrónica. Estos campos adicionales son el campo dipolar clásico y el campo hiperfino HF. Este último depende de la distribución espacial de los espines electrónicos cercanos al núcleo estudiado, por lo que es representativo del entorno químico y topológico (posición, simetría, número y naturaleza de los núcleos vecinos) de dicho núcleo. En materiales ferromagnéticos el campo dipolar es despreciable frente a la contribución hiperfina

La teoría de campo hiperfino establece que éste puede expresarse como [120]

$$HF = A_{core}\mu_l + A_{cond}\mu_l + A_{tran}\sum n_i\mu_j \quad (I.6.1)$$

donde  $\mu_l$  es el momento magnético local del átomo, y  $\mu_j$  son los momentos magnéticos de sus  $n_j$  primeros vecinos. Los coeficientes  $A_{core}$ ,  $A_{cond}$  y  $A_{tran}$  se denominan constantes de acoplamiento hiperfino, y caracterizan distintas interacciones:  $A_{core}$  se relaciona con la polarización de espín debida a la interacción de intercambio entre los electrones s de las capas electrónicas profundas y el momento magnético local asociado a los electrones d,  $A_{cond}$  con la polarización de espín de los electrones de conducción de tipo s debida al momento magnético local del átomo, y  $A_{tran}$  con la polarización de espín de los electrones s de conducción debida a los momentos magnéticos de los átomos vecinos (campo hiperfino transferido). Dado que la banda de conducción de las dobles perovskitas está formada por una mezcla de orbitales 3d(Fe), 4d(Mo) y 2p(O) [1,35], ésta no posee electrones de conducción de tipo s, por lo que el único término nulo de la ecuación (I.6.2) será el primero. Por lo tanto, el campo hiperfino en dobles perovskitas estará dado por

$$HF \sim A_{core}\mu_l \quad (I.6.2)$$

La ecuación anterior indica que el campo hiperfino es directamente proporcional al momento magnético de los átomos resonantes. Esto convierte a la NMR en una herramienta sumamente útil para determinar los momentos magnéticos locales tanto del Fe como del Mo.

### I.6.3 Experimental

Los experimentos de NMR fueron realizados por el Dr. Marek Wokcik y la Dra. Ewa Jedryka en el Instituto de Física de la Academia de Ciencias de Polonia (Varsovia). Los espectros fueron adquiridos en un rango de frecuencias entre 20 y 200 MHz, a 4.2K y bajo campo magnético externo nulo, utilizando un espectrómetro coherente, sensible a la fase, y en modo *spin-echo*.

En el caso de experimentos de NMR a campo nulo en materiales ferromagnéticos, las oscilaciones de los momentos magnéticos electrónicos cercanos a los núcleos resonantes producen que la señal de salida medida esté reescalada por un factor denominado *enhancement factor*  $\eta(\nu)$ . Por lo tanto, para que la intensidad de la señal de salida refleje la “verdadera” contribución nuclear, es necesario determinar el valor de  $\eta(\nu)$ , para posteriormente renormalizar la señal de salida por dicho factor. Éste se determina, para cada frecuencia, a partir de la curva de intensidad NMR como función de la intensidad del campo RF aplicado [120], como se ilustra en la Figura I.6.1 para dos muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distinta cantidad de *antisites* y para una frecuencia de 67MHz. Las curvas obtenidas, con perfiles *gaussianos*, muestran en cada caso un campo  $h_1$  “óptimo” para el que la señal medida se maximiza. La intensidad máxima de la señal obtenida es el factor  $\eta$  (en unidades de intensidad  $I_0$  de la señal incidente), mientras que el campo  $h_1$  para el cual la señal se maximiza es proporcional a un parámetro denominado campo restaurador  $H_{\text{res}}$  (o *restoring field*) [120]. Si se determina  $H_{\text{res}}$  para cada frecuencia, y posteriormente se lo promedia para todo el espectro barrido, se obtiene el parámetro  $H_{\text{stiff}}$ , conocido como *magnetic stiffness*. Este parámetro coincide con el cociente entre la magnetización de saturación macroscópica y la susceptibilidad inicial ( $M_{\text{sat}}/\chi_m$ ). Por lo tanto,  $H_{\text{res}}$  y  $H_{\text{stiff}}$  son dos parámetros, uno microscópico y el otro macroscópico, que reflejan la dureza magnética del material.

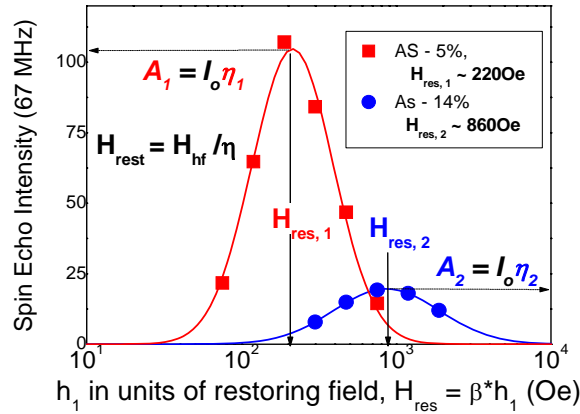


Figura 1.6.1: Intensidad NMR como función del campo RF aplicado ( $h_1$ ) para dos muestras de  $Sr_2FeMoO_6$  con distinta cantidad de antisites. El enhancement factor  $\eta$  se extrae a partir de la altura de dichas campanas

Por otra parte, es conocido que la señal NMR es proporcional a la magnetización nuclear  $M_n$ , la que a su vez está dada por

$$M_n = N\gamma^2 h^2 I(I+1)H/3k_B T \quad (1.6.3)$$

donde  $I$  es el momento magnético nuclear,  $H$  es el campo interno y  $\gamma$  es el factor giromagnético. En los casos particulares del Fe y el Mo, la diferencia en las abundancias naturales con momento magnético nuclear no nulo (2.3% para el  $^{57}Fe$  y 25% para el  $^{95,97}Mo$ ), así como también las diferencias en los correspondientes factores giromagnéticos ( $\gamma^{57}Fe = 1.38$  MHz/Oe y  $\gamma^{95,97}Mo = 2.8$  MHz/Oe) y espines nucleares ( $I=1/2$  para el  $^{57}Fe$  y  $I=5/2$  para el Mo), sugieren que la señal NMR del Mo debe ser dos órdenes de magnitud mayor que la del Fe, a pesar de que se encuentran en proporciones iguales en la estructura del  $Sr_2FeMoO_6$ .

#### 1.6.4 Muestras de $Sr_2FeMoO_6$ con distinta cantidad de antisites

En primer lugar, se estudió la dependencia de los espectros NMR con el desorden catiónico. Para esto, se midieron muestras de  $Sr_2FeMoO_6$  (SFMO) – preparadas por J Navarro de acuerdo al protocolo de la Ref. [24]- con distinta cantidad



de *antisites*: 3%, 7%, 14% y 28%. Las magnetizaciones de saturación por celda unidad resultaron  $M_S = 3.95 \mu_B$ ,  $3.67 \mu_B$ ,  $2.89 \mu_B$ , y  $1.76 \mu_B$ , respectivamente.

En el panel principal de la Figura I.6.2 se muestran los espectros NMR correspondientes a las muestras estudiadas, mientras que el inserto muestra la evolución con los *antisites* del campo restaurador  $H_{res}$  y de la *magnetic stiffness*  $H_{stiff}$ , siendo evidente un aumento de casi un orden de magnitud en ambos parámetros al pasar de un 3% a un 28% de desorden catiónico. Esto indica que los *antisites* aumentan la dureza magnética del material, resultado también observado a partir de medidas magnetométricas standard [28]. Los espectros de NMR obtenidos, como se observa en el panel principal de la Figura I.6.2, son similares al espectro reportado previamente en la Ref. [121] y, sorprendentemente, no muestran dependencia con la cantidad de desorden catiónico. Los espectros consisten en una línea de resonancia principal asimétrica, situada en  $\sim 67\text{MHz}$ , más una cola de baja frecuencia compuesta por al menos dos máximos de menor intensidad y mayor anchura que la resonancia principal. El pico de 67MHz se atribuye a la resonancia de los isótopos de  $^{95,97}\text{Mo}$  [121].

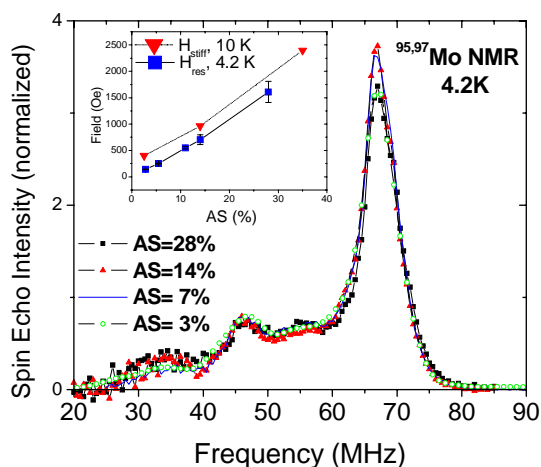


Figura I.6.2: Espectros NMR correspondientes a muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distinta cantidad de desorden catiónico. El inserto muestra la evolución del campo restaurador  $H_{res}$  y de la *magnetic stiffness*  $H_{stiff}$  –según se definieron en el texto– con los *antisites*.

La similitud entre los factores giromagnéticos del  $^{95}\text{Mo}$  y el  $^{97}\text{Mo}$  ( $1.7433 \times 10^7$  y  $1.7799 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente [122]) impide la resolución del doblete. Por otro lado, debido a que en la estructura ideal del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (grupo de espacio  $I4/m$  [21]) todos los átomos de Mo ocupan posiciones cristalográficamente equivalentes, no se

espera la observación de otro pico correspondiente a átomos de Mo en posiciones regulares. Dado el carácter magnético de los átomos de Fe, es esperable también la observación de una resonancia asociada al  $^{57}\text{Fe}$ . En este punto, es conveniente recordar que el campo hiperfino (HF) y la frecuencia de resonancia  $\nu$  se relacionan mediante la ecuación

$$\nu = \gamma \text{ HF} \quad (I.6.4)$$

donde  $\gamma$  es el factor giromagnético correspondiente. Si se asumen valores de  $\text{HF}^{57}\text{Fe} = 47.7\text{T}$  [30] y  $\gamma^{57}\text{Fe} = 1.38 \text{ MHz/T}$ , se obtiene que la resonancia del  $^{57}\text{Fe}$  debe producirse a  $65.8\text{MHz}$ , valor que se solapa fuertemente con el pico principal del  $^{95,97}\text{Mo}$  ( $67 \text{ MHz}$ ). Este hecho, sumado a que la intensidad de la señal de los átomos de  $^{57}\text{Fe}$  debe ser dos órdenes de magnitud menos intensa que la del Mo, sugiere que la señal debida al  $^{57}\text{Fe}$  permanece oculta bajo el pico mucho del  $^{95,97}\text{Mo}$ . Finalmente, queda por aclarar el origen de los máximos secundarios observados en la cola de baja frecuencia. Dado que éstos presentan una intensidad importante (por ejemplo, el pico de  $\sim 57\text{MHz}$  posee una intensidad del  $\sim 20\%$  con respecto al pico principal) es razonable atribuirlos a átomos de  $^{95,97}\text{Mo}$  con distintos entornos; por ejemplo, a átomos de Mo ocupando posiciones de *antisites*. Sin embargo, la observación de que los espectros NMR son insensibles al desorden catiónico (Figura I.6.2) sugiere desestimar esta hipótesis. Otra posibilidad es suponer la existencia de separación de fases a nivel microscópico, según fue propuesta en algunos modelos teóricos para sistemas de dobles perovskitas [45,116] y ampliamente observado en sistemas relacionados como las manganitas [123]. Sin embargo, dicho escenario implicaría una presencia importante de estos átomos (aproximadamente 1 de cada 5), lo que debería facilitar su detección por medio de otras técnicas experimentales, situación que no ha ocurrido. Por otra parte, Colis et al. [124] han señalado que la cola de bajas frecuencias se podría deber a átomos de Mo con entornos deficientes en oxígeno, a defectos de superficie, o a átomos de Mo con uno o más átomos de Mo irregulares como primeros vecinos, siendo esta última posibilidad apoyada por sus cálculos *ab-initio* [124]. Sin embargo, ninguna de estas posibilidades es apoyada por evidencias experimentales concluyentes, por lo que el origen de la región de bajas frecuencias de los espectros NMR del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  permanece oscuro.

### I.6.5 Estudio de las series $\text{Ca}_x\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y $\text{Ba}_x\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ : Efecto de *self-doping*

Las dobles perovskitas de tipo  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), a pesar de ser compuestos isovalentes y poseer el mismo número total de portadores, presentan variaciones en sus interacciones magnéticas, y por lo tanto, distintas temperaturas de Curie. Como se señaló en el Capítulo I.1 (recordar la Figura I.1.10), la  $T_C$  crece al ir desde el  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$  hacia el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , disminuyendo posteriormente al ir desde el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  hacia el  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ . Esto ha sido relacionado con las modificaciones en la topología de los enlaces Fe-O-Mo provocadas por la variación de los radios iónicos de los distintos cationes ( $r_{\text{Ca}^{2+}}=1.12\text{\AA}$ ,  $r_{\text{Sr}^{2+}}=1.26\text{\AA}$ , y  $r_{\text{Ba}^{2+}}=1.42\text{\AA}$ ) [55], lo que a su vez controla el ancho de banda  $W$  y la intensidad de las interacciones magnéticas [23]. Esta dependencia de la magnetización macroscópica con el tamaño del catión del sitio A debe tener su contraparte microscópica, por lo que la NMR, con su capacidad de detectar momentos magnéticos locales asociados a distintas especies, es una técnica útil para analizar microscópicamente la interacción magnética de estos compuestos.

En este apartado se describirán los estudios de NMR realizados en las series de compuestos isoelectrónicos  $\text{Ca}_x\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (CSFMO;  $x=0, 0.2, 0.4, 2$ ) y  $\text{Ba}_x\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (BSFMO;  $x=0, 0.2, 0.4, 1, \text{ y } 2$ ). Las condiciones de síntesis y la caracterización estructural y magnética de la primera de estas series se han descrito anteriormente en el Capítulo I.4. La segunda serie fue preparada y caracterizada por el Dr. Patrick Berthet y colaboradores, del Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, Université Paris-Sud.

La Figura I.6.3 muestra los espectros correspondientes a la serie CSFMO. De acuerdo a lo discutido en la Sección anterior, el espectro de la muestra de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es dominado por un pico principal atribuido a la resonancia de  $^{95,97}\text{Mo}$  ( $\nu_{\text{Mo}} \sim 67 \text{ MHz}$ ), mientras que la contribución de los átomos de  $^{57}\text{Fe}$  ( $\nu_{\text{Fe}} \sim 65.8\text{MHz}$ ), dos órdenes de magnitud menos intensa, queda enmascarada bajo el pico de Mo. Al aumentar el contenido de Ca, el pico NMR asociado al  $^{95,97}\text{Mo}$  se desplaza hacia frecuencias menores, alcanzando un valor de  $62.6\text{MHz}$  para el CFMO. Este corrimiento en frecuencias hace visible, en forma de un pequeño “hombro” a  $\nu \sim 65.8 \text{ MHz}$ , al pico correspondiente al  $^{57}\text{Fe}$ , el que por otro lado no muestra un desplazamiento en frecuencia significativo a lo largo de la serie. La observación de la evolución del campo restaurador con la frecuencia de la excitación (panel inferior de la Figura I.6.3) muestra la presencia de una singularidad a  $65.8\text{MHz}$ , sugiriendo la existencia a esa frecuencia de

una contribución de naturaleza distinta a la del  $^{95,97}\text{Mo}$ , que domina el resto del espectro. Esto confirma la correcta identificación del pico asociado al  $^{57}\text{Fe}$ .

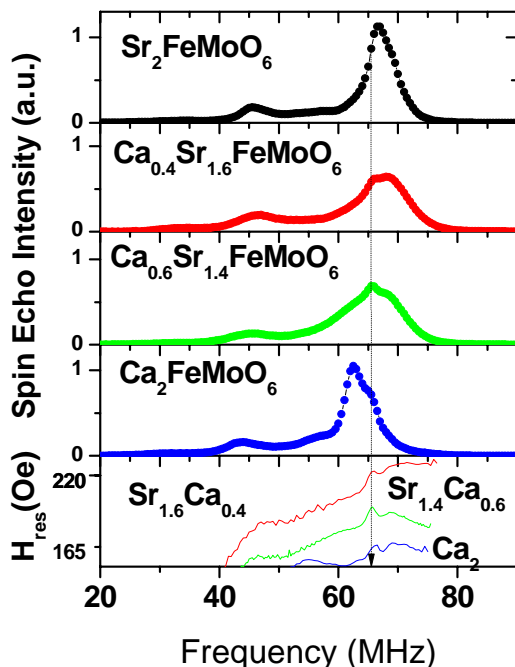


Figura I.6.3: Espectros de NMR correspondientes a distintos compuestos de la serie  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . El panel inferior muestra la evolución del campo restaurador como función de la frecuencia para algunas de las muestras.

Los espectros correspondientes a la serie BSFMO se muestran en la Figura I.6.4, observándose también un desplazamiento hacia bajas frecuencias de la resonancia del  $^{95,97}\text{Mo}$ . En el caso de la muestra BFMO el pico del  $^{95,97}\text{Mo}$  alcanza un valor de 55MHz. Por otro lado, en esta serie sí se aprecia un desplazamiento del pico asociado al  $^{57}\text{Fe}$  hacia menores frecuencias, alcanzando para la muestra BFMO un valor de  $\nu_{57\text{Fe}} \sim 63.0$  MHz. Este valor, correspondiente a un campo hiperfino de  $\text{HF} \sim 45.8\text{T}$ , es consistente con el campo hiperfino ( $\text{HF} \sim 46\text{T}$ ) reportado previamente en el BFMO a partir de experimentos de Mössbauer [30].

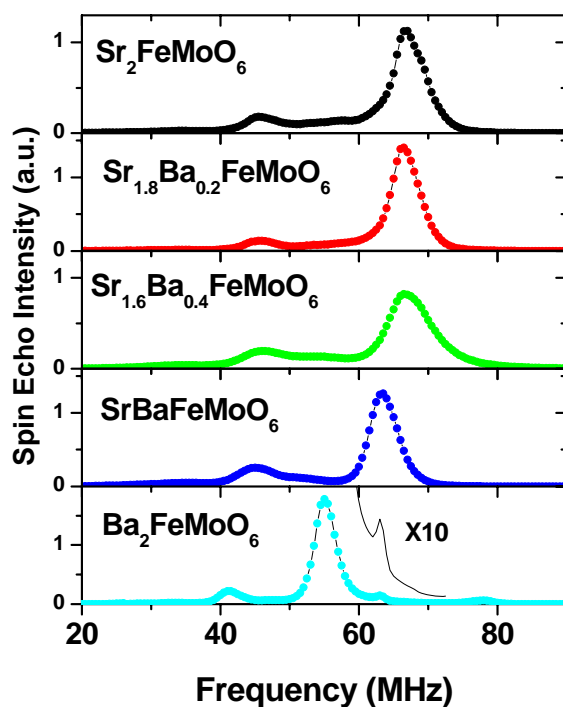


Figura I.6.4: Espectros de NMR correspondientes a distintos compuestos de la serie  $Ca_xSr_{2-x}FeMoO_6$ .

En las Figuras I.6.5(a) y (b) se aprecia la evolución de las frecuencias de resonancia del  $^{57}\text{Fe}$  ( $\nu_{\text{Fe}}$ ) y del  $^{95,97}\text{Mo}$  ( $\nu_{\text{Mo}}$ ) como función de los contenidos de Ca y Ba o, equivalentemente, como función del radio iónico del sitio A. En el caso de la frecuencia  $\nu_{\text{Mo}}$  es evidente un comportamiento no monótono, apreciándose un valor máximo para los compuestos con composición cercana al SFMO. Por otra parte, la frecuencia  $\nu_{\text{Fe}}$  parece ser menos sensible al radio iónico, ya que se mantiene constante a lo largo de la serie CSFMO y disminuye ligeramente al aumentar el contenido de Ba en la serie BSFMO.

Como se mencionó en la Sección I.6.2, la ausencia de electrones s de conducción hace que el campo hiperfino sea directamente proporcional al momento magnético local, o equivalentemente

$$\nu = \gamma A_{\text{core}} \mu \quad (I.6.5)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia de resonancia,  $\gamma$  es el factor giromagnético,  $A_{\text{core}}$  es la constante de interacción hiperfina y  $\mu$  el momento magnético local. Por lo tanto, esta ecuación

permite cuantificar las variaciones de momento magnético local a partir de los desplazamientos en frecuencia observados en la Figura I.6.5.

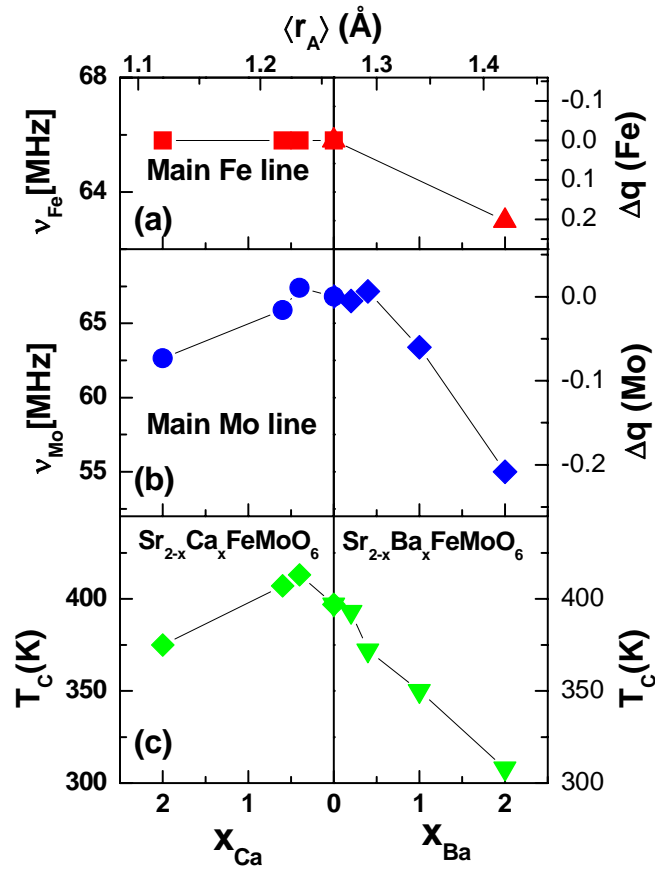


Figura I.6.5: (a),(b),(c) Evolución de las frecuencias principales de resonancia del Fe y el Mo ( $\nu_{Fe}$  y  $\nu_{Mo}$ ) y de la temperatura de Curie como función del dopaje isovalente en el sitio A, respectivamente.

En el caso del Fe, la ecuación (I.6.5) se puede aplicar de forma directa, recordando que  $\gamma^{57}Fe=1.38MHz/kOe$  y  $A^{57}Fe=100kOe/\mu_B$  [125]. Esto permite estimar una variación de momento magnético, entre el SFMO y el BFMO, de  $\Delta\mu_{Fe}=-0.2\mu_B$ . Esto equivale a un aumento de la densidad electrónica de los niveles *spin-down* del Fe de  $\Delta q_{Fe}=+0.2e$ , donde  $e$  es la carga del electrón. La conservación de la posición de la resonancia del Fe en la serie de CSFMO sugiere que para estos compuestos  $\Delta q_{Fe}=0$ . En el caso del Mo, la aplicación de la ecuación (I.6.5) no es directa, ya que la constante de interacción hiperfina  $A_{core}^{95,97}Mo$  no se conoce con precisión: distintos reportes le atribuyen valores entre 200 y 400  $kOe/\mu_B$  [125,126]. Sin embargo, es posible salvar esta dificultad adelantando un resultado de la Sección I.6.6, donde se observa que el dopaje con electrones en dobles perovskitas produce un incremento en la frecuencia de resonancia del Mo a una tasa de  $\Delta\nu^{57}Mo=57.6 MHz/e$ . Suponiendo que el 100% de los

electrones inyectados se localizan sobre átomos de Mo [89,99,100], entonces se tiene que  $\Delta q_{\text{Mo}} = 57.6 \text{ MHz} / \Delta v^{57}\text{Mo}$ . Esto implica que la variación de carga correspondiente entre el SFMO y el CFMO es de  $\Delta q_{\text{Mo}} = -0.1e$ . En el eje derecho de las Figuras I.6.5(a) y (b) se muestran las modificaciones de las densidades electrónicas del Fe y el Mo como función del radio iónico del sitio A. Se observa que, al ir del SFMO al BFMO, las variaciones de carga del Mo y del Fe se compensan entre sí, sugiriendo un mecanismo de redistribución de carga, de  $0.2e$ , entre ambos. Por el contrario, al ir del SFMO al CFMO solo se observa una variación negativa, de  $-0.1e$ , en la carga del Mo. Si la carga se transfiriese al Fe esto se debería reflejar en un corrimiento en frecuencias de  $\sim 1 \text{ MHz}$ , valor mayor que la resolución experimental del espectrómetro; por lo tanto, es razonable suponer que dicha carga es captada por orbitales 2p del oxígeno. De hecho, cálculos teóricos [35] muestran que la contribución relativa a la banda de conducción de los niveles Mo(4d) varía con la electronegatividad del catión A, por lo que se espera una dependencia similar en la hibridización de los orbitales O(2p) y Mo(4d). Cálculos teóricos más detallados parecen ser necesarios para resolver unívocamente esta cuestión.

A continuación se verá que es posible relacionar la transferencia de carga (o *self doping*) entre Fe y Mo con la evolución de las propiedades estructurales al ir del SFMO al BFMO. Es evidente que al introducir  $\text{Ba}^{2+}$  (catión de mayor radio iónico que el  $\text{Sr}^{2+}$ ) en la estructura del SFMO, el espacio disponible en la estructura cristalina para los cationes Fe y Mo se agranda considerablemente [23]. Mientras la estructura permanece tetragonal, los átomos de Fe y Mo se pueden “acomodar” al nuevo volumen simplemente aumentando el ángulo de la ligadura Fe-O-Mo, sin variar apreciablemente las distancias Fe-O y Mo-O. Sin embargo, cuando la sustitución con Ba llega a un valor crítico y el enlace Fe-O-Mo alcanza un ángulo de  $180^\circ$ , se produce una transición estructural a una simetría cúbica. A partir de ese momento, la única forma que tienen el Fe y el Mo de continuar adaptándose a la celda en expansión es aumentando las distancias Fe-O y Mo-O. Es sabido que la longitud de los enlaces químicos y las valencias están íntimamente ligados, por lo que una modificación en la distancia de un enlace puede repercutir en los estados de valencia de los átomos involucrados. De acuerdo a la Ref. [55], los radios iónicos de los cationes  $\text{Mo}^{5+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$  son  $0.61 \text{ \AA}$  y  $0.59 \text{ \AA}$ , respectivamente, mientras que los de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  son  $0.645 \text{ \AA}$  y  $0.780 \text{ \AA}$ , respectivamente. A partir de estos valores, un incremento de las distancias Fe-O y Mo-O debe favorecer una distribución de carga más cercana a  $\text{Fe}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$  (radio iónico

promedio 0.685 Å) que a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$  (radio iónico promedio 0.627 Å), produciéndose así la transferencia de carga observada. En el caso del dopaje con Ca el escenario es más complicado, en primer lugar porque la transición estructural observada al aumentar el contenido de Ca es desde el tetragonal al monoclinico (el ángulo de los enlaces Fe-O-Mo varía continuamente con la sustitución y es en todos los casos  $<180^\circ$ ), y en segundo lugar porque la carga liberada por el Mo no es absorbida por el Fe, sino presumiblemente por el oxígeno. Por lo tanto, no es posible obtener una explicación sencilla, a partir de detalles estructurales, de la transferencia de carga observada.

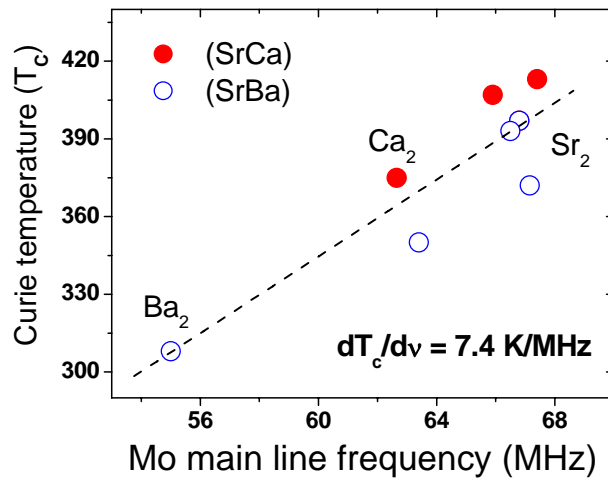


Figura I.6.6: Temperatura de Curie como función de la línea principal de NMR del Mo para las series  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

Finalmente, la importancia de los resultados presentados hasta aquí se ponen de manifiesto cuando se observa la evolución de la temperatura de Curie con el radio iónico del sitio A (Figura I.6.5(c)), y se la compara con la de la frecuencia de la resonancia del  $^{95,97}\text{Mo}$  (Figura I.6.5(b)). Es claro que ambos parámetros muestran el mismo comportamiento al variar el tamaño del catión A, lo que indica, recordando la proporcionalidad entre  $\nu^{95,97}\text{Mo}$  y  $\mu_{\text{Mo}}$ , la existencia de una correlación entre la temperatura de Curie y el momento magnético local de los átomos de Mo, como se observa en la Figura I.6.6. La existencia de esta correlación no había sido observada experimentalmente ni sugerida teóricamente en publicaciones previas, y puede ser de importancia a la hora de lograr una descripción más precisa del mecanismo de interacción ferromagnética de las dobles perovskitas.



### I.6.6 Estudio de las series dopadas electrónicamente $\text{La}_x\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , $\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , y $\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$

En los Capítulos I.4 y I.5 se analizó la evolución de las interacciones magnéticas en las series dopadas electrónicamente  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , encontrándose en todos los casos un aumento comparable en la temperatura de Curie asociado a la inyección de electrones en la banda de conducción. En esta Sección se describirán los experimentos de NMR realizados en las mismas series, lo que permitirá obtener información sobre la evolución del momento magnético de los átomos de Mo con el dopaje electrónico.

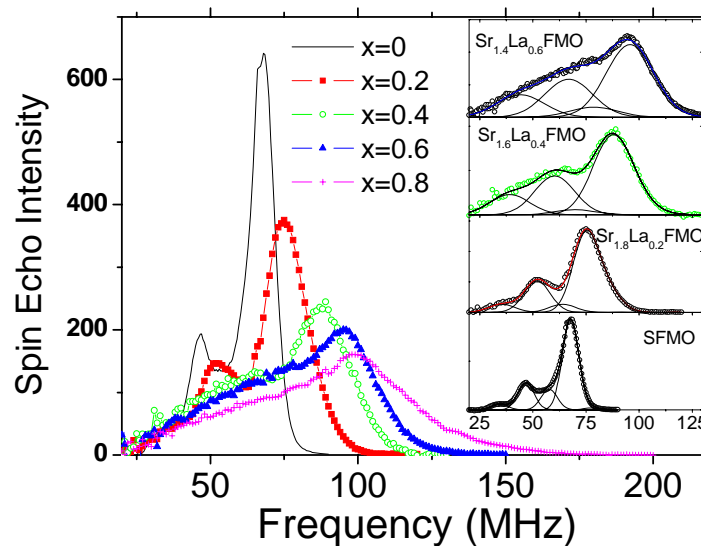


Figura I.6.7: Espectros de NMR correspondientes a la serie dopada electrónicamente  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

La Figura I.6.7 muestra los espectros correspondientes a la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . Como se describió anteriormente, el espectro del SFMO está dominado por la contribución del  $^{95,97}\text{Mo}$ , con un pico principal a  $\nu \sim 67\text{MHz}$  más una cola de bajas frecuencias cuyo origen no se ha podido determinar con certeza. El pico debido al  $^{57}\text{Fe}$  (en  $\nu \sim 65.8\text{MHz}$ ) se solapa fuertemente con la resonancia de  $^{95,97}\text{Mo}$ , y debido a su baja intensidad permanece oculto. Al aumentar el contenido de  $\text{La}^{3+}$ , la Figura I.6.7 muestra que el espectro –y en particular la línea principal de  $67\text{MHz}$ – se desplaza hacia

frecuencias más altas, mientras que los picos aumentan su anchura y se produce una pérdida general de resolución. En el inserto de la Figura I.6.7 se muestran los espectros del panel principal, normalizados a la misma amplitud y ajustados por medio de tres funciones gaussianas, observándose claramente el desplazamiento hacia frecuencias más altas de la componente principal. La frecuencia de dicha línea aumenta con el contenido de La desde  $\nu \sim 67\text{MHz}$  ( $x=0$ ) hasta  $\nu \sim 96\text{MHz}$  ( $x=0.6$ ), a una tasa de  $\sim 49.5\text{MHz/La}$ . Esto indica que si se reemplaza un átomo de  $\text{Sr}^{2+}$  por uno de  $\text{La}^{3+}$ , el campo hiperfino en los núcleos de Mo aumenta en un 72%, sugiriendo que los electrones inyectados se localizan preferentemente sobre los cationes de Mo, aumentando tanto la densidad de carga en las cercanías de estos átomos como su momento magnético.

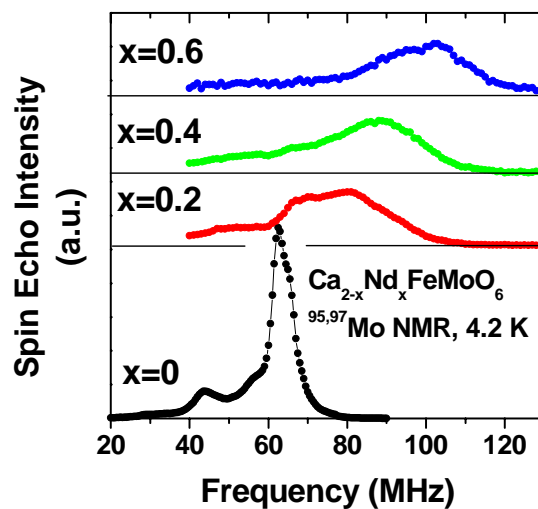


Figura I.6.8: Espectros de NMR correspondientes a la serie dopada electrónicamente  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

Los espectros medidos en las series  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (Figura I.6.8) y  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (no mostrados aquí) revelan resultados similares a los de la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ . La Figura I.6.8 muestra que la resonancia principal del  $^{95,97}\text{Mo}$  se desplaza hacia mayores frecuencias, desde  $\nu_{^{95,97}\text{Mo}} \sim 62.5\text{ MHz}$  (CFMO) hasta  $\nu_{^{95,97}\text{Mo}} \sim 106\text{ MHz}$  (NCFMO,  $x=0.8$ ), con una tasa de crecimiento de  $\sim 52.8\text{ MHz/Nd}$ , respectivamente. Hay que señalar que el dopaje con  $\text{Nd}^{3+}$  parece generar una pérdida de resolución del espectro más dramática que la observada con el  $\text{La}^{3+}$ , debido probablemente al carácter magnético de los cationes de  $\text{Nd}^{3+}$ . La distribución aleatoria

de estos átomos en la estructura del material debe generar cierto desorden magnético, lo que impacta sobre el espectro NMR observado.

La evolución de la frecuencia del  $^{95,97}\text{Mo}$  con el contenido de catión trivalente para las tres series estudiadas se muestra en la Figura I.6.9(a). Es claro que todos los puntos convergen a una misma recta, observándose un aumento de la frecuencia –y por lo tanto del momento magnético del Mo- con la cantidad de portadores inyectados a una tasa promedio de 56.7 MHz/(La,Nd). Hay que destacar que dicho aumento es independiente de los detalles estructurales de cada una de las series. Esto sugiere nuevamente que en este tipo de materiales los efectos electrónicos predominan sobre los estéricos. De hecho, la Figura I.6.9(b), donde se muestran las frecuencias de  $^{95,97}\text{Mo}$  extraídas para todas las series estudiadas – tanto las dopadas electrónicamente de esta Sección como las isoelectrónicas de la Sección anterior- como función del radio iónico promedio del sitio A, pone en evidencia que la variación en frecuencia debida a la inyección electrónica ( $\Delta v_{\text{elec}}$ ) es, en todos los casos, mas importante que la debida al tamaño iónico del sitio A ( $\Delta v_{\text{est}}$ ).

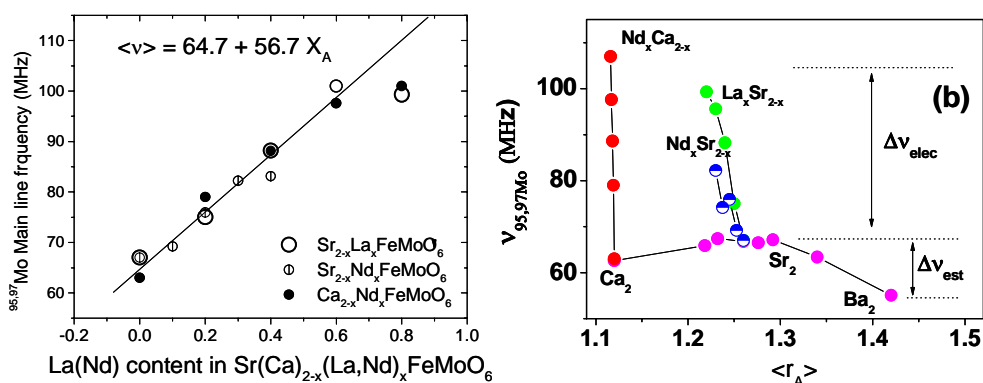


Figura I.6.9: (a) Frecuencia principal de resonancia del Mo como función del dopaje para las series dopadas electrónicamente  $\text{Nd}_x(\text{Sr}, \text{Ca})_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ; (b) mismo parámetro como función del radio iónico promedio del sitio A, para todas las series estudiadas.

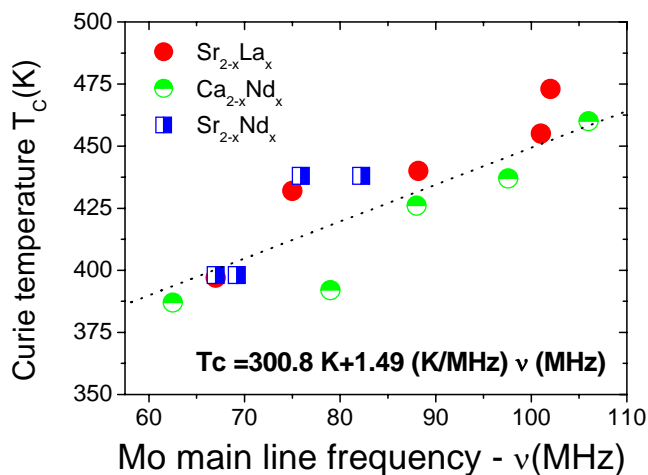


Figura I.6.10: Temperatura de Curie como función de la frecuencia principal de resonancia del Mo para las series dopadas electrónicamente  $\text{Nd}_x(\text{Sr}, \text{Ca})_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$

Finalmente, la Figura I.6.10 muestra, al igual que en el caso de las series isoelectrónicas de la Sección anterior, la existencia de una correlación entre la temperatura de Curie y la línea principal de resonancia del Mo.

### I.6.7 Resumen y valoración

En este Capítulo se han presentado y discutido resultados correspondiente a estudios de NMR realizados en muestras de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con distinta cantidad de desorden catiónico, así como también en las series isoelectrónicas  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y en las dopadas electrónicamente  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , y  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ .

En primer lugar, se encontró, en contraste con otros reportes en la literatura [124], que los espectros de NMR del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  no parecen ser sensibles al nivel de *antisites*. Este comportamiento es, *a priori*, sorprendente, y no ha sido aclarado definitivamente.

En el caso de las series isoelectrónicas ( $A=\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}$  y  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}$ ), la determinación por NMR de los momentos magnéticos asociados al Fe y al Mo permite sugerir un mecanismo de redistribución de carga (o *self-doping*) entre Fe y Mo al variar el tamaño del catión de sitio A. El análisis efectuado muestra que el momento magnético del Mo no es constante, sino que depende del radio iónico del catión del sitio A, siendo máximo

en el caso del Sr, y menor para el Ba y el Ca. En el caso de la serie  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , la carga liberada por el Mo al aumentar  $x$  es captada por el Fe, mientras que en la serie  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  el momento magnético del Fe permanece constante, sugiriendo que dicha carga podría localizarse en el oxígeno. Experimentos previos de espectroscopia Mössbauer en compuestos de  $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{FeMoO}_6$  indican una evolución de la valencia de Fe consistente con nuestros resultados [127,30], mientras que experimentos de difracción de neutrones en la serie  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  sugieren una redistribución de carga entre Fe y Mo que también concuerda con nuestro análisis [128,129]. Sin embargo, hay que resaltar que en nuestro caso hemos podido observar simultáneamente y de forma directa la variación de los momentos magnéticos del Fe y del Mo a lo largo de toda la serie  $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{FeMoO}_6$ .

Por otro lado, el estudio de las series dopadas electrónicamente permite observar un aumento lineal con el dopaje de  $\mu_{\text{Mo}}$ , reflejando la localización selectiva de los electrones inyectados en los átomos de Mo. Esto confirma lo observado previamente por otras técnicas como fotoemisión [99,100], o inferido indirectamente, por ejemplo, a partir del incremento de los antisites ante el dopaje electrónico (recordar la discusión de la Sección I.4.3.1) o de datos estructurales de difracción de neutrones [83]. La observación de que la tasa de aumento de  $\mu_{\text{Mo}}$  con el dopaje electrónico es similar en todas las series estudiadas aporta una evidencia adicional acerca del predominio, en esta clase de materiales, de los efectos electrónicos sobre los estéricos.

Finalmente, hay que resaltar que para ambas series (isoelectrónicas y dopadas con electrones) se obtiene una correlación entre el momento magnético del Mo y la temperatura de Curie, siendo ésta una observación de importancia que aporta información adicional acerca del mecanismo de interacción magnética de este tipo de dobles perovskitas. Estudios recientes de dicroísmo magnético circular, realizados por Majewski et al. [130] en muestras de  $\text{A}_2\text{CrWO}_6$  ( $\text{A}=\text{Sr,Ca}$ ), muestran una dependencia similar de  $T_C$  con el momento magnético del átomo “no magnético” (W en su caso).

## I.7

### *Estudio de la evolución de la polarización de espín de dobles perovskitas dopadas con electrones*

---

#### **I.7.1 Motivación**

La caracterización realizada en los Capítulos I.4 y I.5 en las series dopadas electrónicamente  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  permitió apreciar, en todos los casos, una crítica supresión de la señal magnetorresistiva al aumentar el dopaje con electrones. Este comportamiento podría estar asociado al incremento del desorden catiónico observado al dopar con cationes trivalentes (recordar las Secciones I.4.3.1 y I.5.3), lo que podría modificar la estructura de bandas del material, reduciendo la polarización de espín de la banda de conducción. Por otra parte, se ha propuesto que la existencia de canales de conducción inter-granulares no dependientes en espín, posiblemente relacionados con modificaciones químicas de las fronteras de grano, también podrían originar la mencionada pérdida de magnetorresistencia [84]. Más allá de estas especulaciones, la razón física que induce la reducción en la magnetorresistencia al dopar con cationes trivalentes aún no ha sido definida con precisión.

En este Capítulo analizaremos las medidas de magnetotransporte realizadas en las series dopadas con electrones  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  por medio de un modelo que describe el transporte polarizado en espín en materiales granulares. Los resultados obtenidos sugieren una pérdida de polarización de espín con el dopaje electrónico, originada en el llenado de ambos canales de espín de la banda de conducción.

#### **I.7.2 Definición del modelo**

Como ya se señaló previamente, la magnetorresistencia en las dobles perovskitas es un fenómeno dominado por la llamada “magnetorresistencia túnel” (TMR). Ésta se origina en la dependencia en espín del túnel electrónico entre dominios ferromagnéticos a través de una barrera aislante. Si ambos dominios magnéticos están orientados de

forma paralela la probabilidad de transmisión es máxima (estado de menor resistencia), mientras que si están orientados de forma antiparalela la probabilidad es mínima (estado de alta resistencia). La variación de la orientación de los dominios magnéticos ante la aplicación de un campo magnético externo origina el fenómeno de magnetorresistencia. De acuerdo al modelo de Juliere [131], la TMR es proporcional a la polarización de espín de la banda de conducción de los electrodos ferromagnéticos. En el caso del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  y otras dobles perovskitas, distintos cálculos de estructura de bandas predicen una polarización de espín del 100% para sus portadores de carga [1,35,45]. La TMR en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  se asocia a la existencia de fronteras de grano, lo que explica el hecho de que la elevada magnetorresistencia observada en muestras policristalinas no se aprecia en monocristales [7] o capas epitaxiales [63], donde las fronteras de grano tienen una presencia marginal. Por otra parte, hay que mencionar que García-Hernández et al. [132] han propuesto un origen alternativo para las barreras túnel, relacionado con la existencia de zonas aislantes y antiferromagnéticas ricas en *antisites* (o equivalentemente, con la presencia de “camino” de tipo Fe-O-Fe). Debido a que estas zonas no se localizan en ninguna región particular de las muestras, en este caso la magnetorresistencia no debería depender fuertemente de la microestructura del material.

De acuerdo al mecanismo de TMR usual, la aplicación de un campo magnético debe producir simultáneamente un incremento en la magnetización y un decrecimiento en la resistividad, asociándose ambas variaciones a la rotación de los dominios magnéticos. Este comportamiento ha sido observado, por ejemplo, en óxidos magnetorresistivos como las manganitas [133,134] o el  $\text{CrO}_2$  [135]. Sin embargo, y según ha sido notado en primera instancia por Sarma et al. [136] en el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , esto no parece ocurrir en las dobles perovskitas. La Figura I.7.1 muestra la evolución de la magnetización y de la magnetorresistencia como función del campo aplicado para una muestra de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , siendo evidente que mientras la magnetización se satura rápidamente para  $H \sim 2\text{kOe}$ , no es este el caso de la magnetorresistencia, que crece a una tasa mucho más lenta y no muestra señales de saturación aún al campo más alto aplicado (20kOe). Esto indica que la respuesta magnetorresistiva no se relaciona con la rotación de los momentos magnéticos de granos contiguos, sino con la progresiva magnetización de las fronteras de grano –las que suelen presentar mayor concentración de defectos que el *bulk*, y por lo tanto son magnéticamente más duras- al aumentar el campo magnético aplicado [136]. Un mecanismo similar fue propuesto por Hwang et al. para explicar la magnetorresistencia de alto campo de algunas manganitas [137].

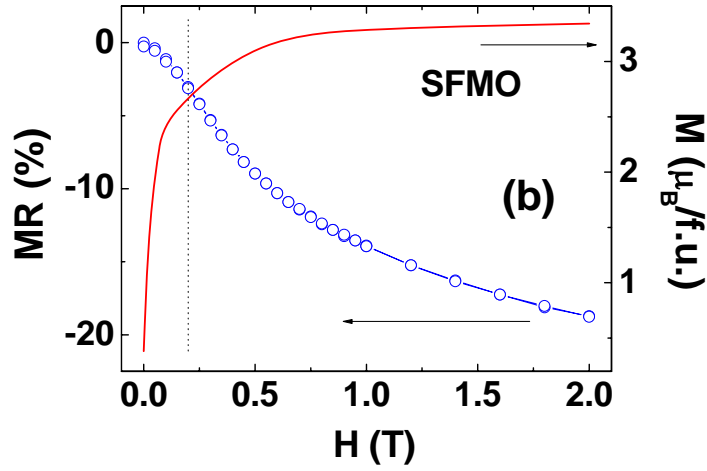


Figura I.7.1: Evolución de la magnetización y magnetorresistencia de una muestra de  $Sr_2FeMoO_6$  como función del campo aplicado. La línea punteada señala que mientras la magnetización se satura rápidamente, no es éste el caso de la magnetorresistencia.

De acuerdo al modelo desarrollado por Maekawa para materiales magnéticos granulares [138], la magnetoconductancia (definida como  $MC = (\sigma(H) - \sigma(0)) / \sigma(0)$ ), siendo  $\sigma(H)$  la conductividad dependiente del campo) está dada por

$$MC = P^2 m^2 \quad (I.7.1)$$

donde  $P = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} / n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$  es la polarización de espín del material masivo, y  $m = M(H) / M_{Sat}$  es la magnetización reducida de los granos.  $n_{\uparrow}$  y  $n_{\downarrow}$  corresponden a las poblaciones de electrones *spin-up* y *spin-down* de la banda de conducción, mientras que  $M_{Sat}$  es la magnetización de saturación del material. De acuerdo a la discusión previa, en el caso de las dobles perovskitas la magnetización reducida  $m$  no debe ser la del material masivo, sino la de las fronteras de grano. Recientemente se ha propuesto [139] que el comportamiento magnético de las fronteras de grano en dobles perovskitas puede ser descrito mediante una relación característica de vidrios de espines con campo anisótropo débil [140]

$$m(H) = (1 - a/H^{1/2}) \quad (I.7.2)$$



donde  $a$  es un parámetro independiente del campo. Una dependencia funcional similar fue propuesto en primera instancia por Dieny et al. [141] para describir la magnetización de algunas multicapas ferrimagnéticas, y aplicado posteriormente por diferentes autores para analizar el rol de las fronteras de antifase en la magnetización y magnetorresistencia de la magnetita [142-144]. Al insertar la ecuación (1.7.2) en la ecuación (1.7.1) se obtiene

$$MC = P^2(1-a/H^{1/2})^2 \quad (1.7.3)$$

La ecuación anterior describe el transporte inter-granular en términos de un único canal dependiente de espín; sin embargo, es razonable suponer la presencia de canales de conducción adicionales, independientes del espín, relacionados con modificaciones químicas (por ejemplo, deficiencias de oxígeno, o pequeñas cantidades de fases espurias) en las fronteras de grano. Si se considera que ambos canales coexisten en paralelo, la conductividad total estará dada por

$$\sigma_T = \sigma_{SD} + \sigma_{SI} \quad (1.7.4)$$

donde  $\sigma_{SD}$  y  $\sigma_{SI}$  corresponden a las conductividades de los canales dependientes e independientes del espín, respectivamente. Al tener en cuenta ambos canales de conducción se obtiene que la magnetoconductancia está dada por

$$MC = P^2 / (1 + \sigma_{SI}/\sigma_{SD}) (1-a/H^{1/2})^2 = P_{eff}^2 (1-a/H^{1/2})^2 \quad (1.7.5)$$

donde  $P_{eff} = P / (1 + \sigma_{SI}/\sigma_{SD})^{1/2}$  se define como una polarización efectiva ( $0 < P_{eff} < P$ ). Hay que notar que si el transporte inter-granular está dominado por el canal dependiente en espín ( $\sigma_{SI}/\sigma_{SD} \ll 1$ ) la polarización efectiva  $P_{eff}$  será cercana a la “real”  $P$ , mientras que en la situación inversa ( $\sigma_{SI}/\sigma_{SD} \gg 1$ ) será  $P_{eff} \sim 0$ .

### **1.7.3 Ajuste de los datos experimentales y discusión**

La Figura I.7.2 muestra la evolución de la magnetoconductancia como función del campo para las series  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ ,  $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$  y  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$ . Con el

objeto de extraer  $P_{eff}$  en cada caso, los datos de la Figura I.7.2 fueron ajustados proponiendo una dependencia funcional similar a la de la ecuación (I.7.5).

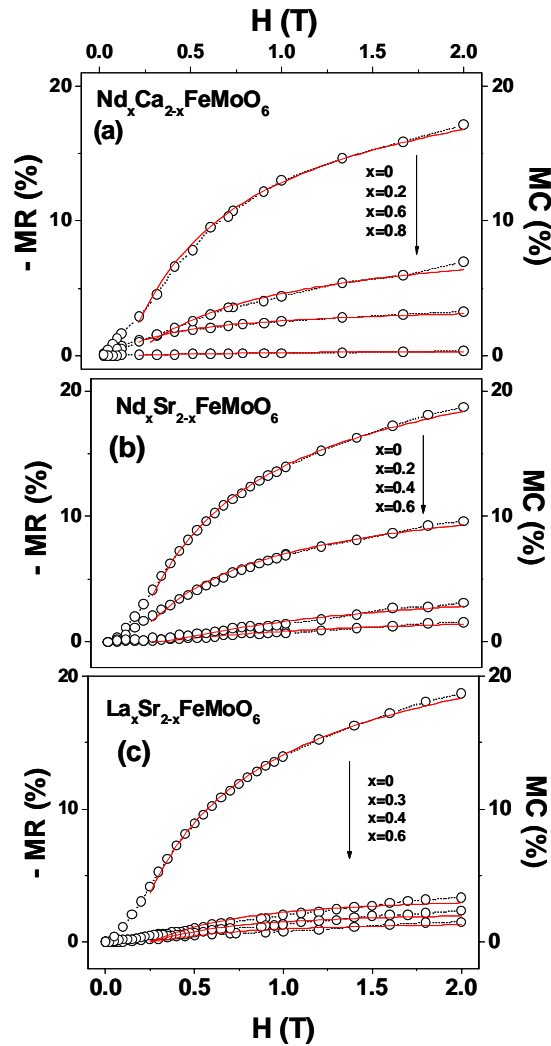


Figura I.7.2: Evolución de la magnetorresistencia como función del campo para las series dopadas electrónicamente (a)  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$ , (b)  $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$  y (c)  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ . Los ajustes realizados de acuerdo al modelo descrito en el texto se muestran con líneas.

Debido a que el término  $a/H^{1/2}$  se vuelve singular para  $H \rightarrow 0$ , los ajustes se deben restringir a una zona con  $H > H_0$ . Luego de efectuar diversos ensayos, se determinó los datos experimentales se ajustan correctamente para campos  $H > H_0 = 0.25T$ . Las líneas sólidas de la Figura I.7.2 muestran los ajustes realizados. Los valores de  $P_{eff}$  extraídos en cada caso se muestran en la Figura I.7.3(a), observándose un claro decrecimiento de  $P_{eff}$  con el dopaje electrónico (x).

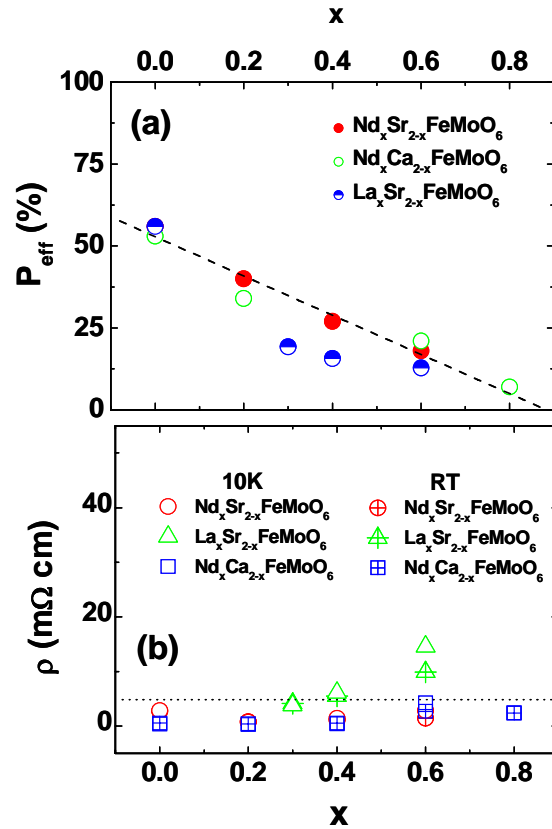


Figura I.7.3: (a) Evolución de la polarización efectiva  $P_{eff}$  con el dopaje electrónico para las series  $(La,Nd)_xSr_{2-x}FeMoO_6$  y  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$ ; (b) Resistividades a 10K y a temperatura ambiente para las mismas series.

El valor máximo extraído -  $P_{eff} \sim 60\%$ - corresponde a las muestras no dopadas  $Sr_2FeMoO_6$  y  $Ca_2FeMoO_6$ , siendo menor que los valores de polarización reportados previamente ( $P \sim 85\%$ ) para electrodos ferromagnéticos de uniones túnel de  $Sr_2FeMoO_6$  [145] o muestras cerámicas de  $(BaSr)_2FeMoO_6$  [139]. Esto permite inferir la presencia en nuestras muestras de canales de conducción independientes de espín, originando una polarización efectiva reducida con respecto a la polarización real ( $P_{eff} < P$ ). Por lo tanto, es natural preguntarse si la evolución de  $P_{eff}$  vs.  $x$  de la Figura I.7.3(a) realmente refleja la evolución de la polarización real  $P$ , o si en cambio es un artefacto relacionado con modificaciones en el factor  $\sigma_{SI}/\sigma_{SD}$  (recordamos que  $P_{eff} = P / (1 + \sigma_{SI}/\sigma_{SD})^{1/2}$ ).

En primer lugar, hay que notar que todas las muestras fueron sintetizadas a la misma temperatura (1250°C), lo que en principio sugeriría la ausencia de grandes diferencias en la composición química de sus fronteras de grano. Por otra parte, se ha indicado que la resistividad es un parámetro que describe adecuadamente la naturaleza

de las fronteras grano [79], habiéndose observado que si estas se modifican de manera importante (por ejemplo, mediante procesos de oxidación controlada), esto se refleja en variaciones en la resistividad del material que pueden alcanzar varios órdenes de magnitud [66,79]. Sin embargo, y como se muestra en la Figura I.7.3(b), las resistividades de las series estudiadas no presentan grandes variaciones. Por ejemplo, las resistividades a 10K se mantienen entre 1-3mΩcm ( $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ), 4-14mΩcm ( $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ), y 0.6-4mΩcm ( $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ), respectivamente. En consecuencia, es razonable sugerir que el cociente  $\sigma_{\text{SI}}/\sigma_{\text{SD}}$  permanece aproximadamente invariante a lo largo de cada serie, lo que permite concluir que la disminución observada en  $P_{\text{eff}}$  en la Figura I.7.3(a) refleja una disminución real de la polarización de espín  $P$ . Cabe entonces preguntarse acerca del origen de esta disminución; la observación de la Figura I.7.3(a) muestra que los datos parecen converger a una misma recta, indicando que la causa podría estar relacionada con la inyección de electrones en la banda de conducción. Según fue propuesto por Sarma [45] y Terakura [47], la hibridización de los orbitales  $\text{Mo}(4d_{t_{2g}})$  y  $\text{Fe}(3d_{t_{2g}})$  induce una separación -parametrizada por una energía  $J_{\text{H}}$ - entre los niveles *spin-up* y *spin-down* del Mo, originando una polarización de espín de la banda de conducción del 100% [45,47]. En la Figura I.7.4(a) se muestra un esquema de los niveles 4d del Mo de acuerdo a los modelos de las Refs. [45,47]. En este caso, los electrones inyectados al dopar deberían ocupar niveles disponibles *spin-down*, por lo que la polarización de espín se debería conservar. Por lo tanto, el hecho de que ésta se reduzca con el dopaje electrónico sugiere que los electrones ocupan niveles de energía con ambas orientaciones de espín, indicando que la separación entre ambas sub-bandas de espín es menor que la supuesta (lo que implica una  $J_{\text{H}}$  reducida), como se esquematiza en la Figura I.7.4(b).

Puede argumentarse que la presencia de *antisites* podría producir una disminución de la energía  $J_{\text{H}}$  como consecuencia de la supresión de enlaces Fe-O-Mo. De hecho, ha sido sugerido que los *antisites* inducen una disminución en la magnetorresistencia [87, 88]. Sin embargo, las Figuras I.7.3(a) y I.5.6 muestran que mientras los valores de  $P_{\text{eff}}(x)$  convergen a una misma recta, no es este el caso para el comportamiento de  $\text{AS}(x)$ , indicando una correlación débil entre  $P_{\text{eff}}$  y el desorden catiónico. La observación de una supresión crítica de las propiedades magnetorresistivas de series dopadas electrónicamente con una cantidad reducida de AS refuerza esta hipótesis [84,119].

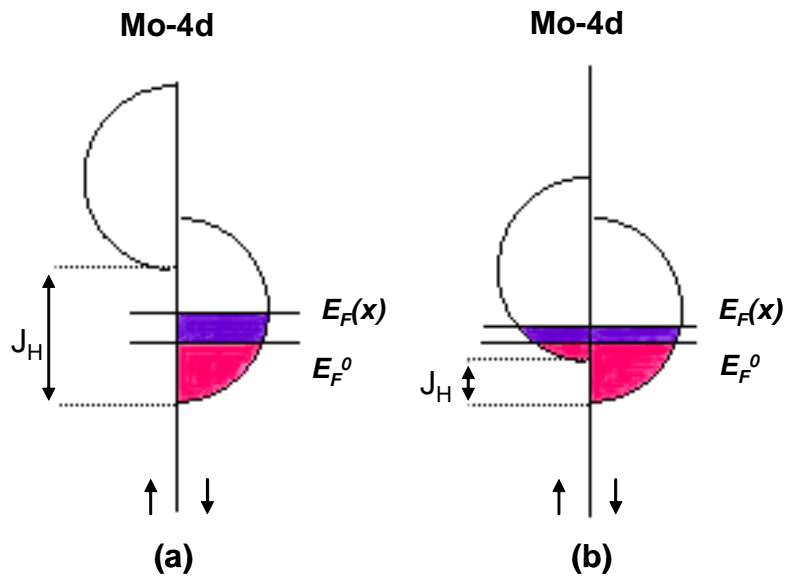


Figura I.7.4: Esquema que muestra la posición de los orbitales  $Mo(4d_{t_2g})$  en las dobles perovskitas de tipo  $A_2FeMoO_6$ . La energía de separación entre ambos canales de espín, debida al intercambio intra-atómico, se indica con  $J_H$ . Las zonas sombreadas se corresponden con niveles ocupados.  $E_F^0$  y  $E_F(x)$  indican los niveles de Fermi del compuesto prístino y dopado electrónicamente, respectivamente. (a) en este caso el intercambio intra-atómico  $J_H$  es lo suficientemente fuerte como para permitir una polarización de espín del 100%, aun al inyectar electrones; (b) si  $J_H$  es moderado, ambos canales de espín poseen poblaciones no nulas en el nivel de Fermi. La polarización es  $<100\%$ , y disminuye ante el dopaje electrónico.

Por lo tanto, la extrema sensibilidad de  $P_{\text{eff}}$  con la densidad electrónica genera interrogantes acerca del carácter semi-metálico de las dobles perovskitas  $(Sr,Ca)_2FeMoO_6$ , el que podría tener un carácter más marginal que el supuesto hasta ahora; en otras palabras, la separación entre las bandas *spin-up* y *spin-down* podría ser menor que la predicha por los cálculos teóricos. De hecho, la más alta polarización de espín medida hasta ahora en el  $Sr_2FeMoO_6$  ( $\sim 85\%$  [145]) es menor que la esperada (100%). El escenario aquí propuesto debe ser confirmado mediante la realización de experimentos que permitan medir la polarización de espín de muestras dopadas electrónicamente en forma directa; por ejemplo, mediante fotoemisión polarizada en espín.

#### I.7.4 Resumen y valoración

En resumen, en este Capítulo se indagó acerca del origen de la reducción de magnetorresistencia observada en distintas series de dobles perovskitas dopadas electrónicamente. El análisis de los datos de magnetotransporte sugiere que el dopaje electrónico produce una crítica pérdida de la polarización de espín, como consecuencia del llenado de ambas sub-bandas (*spin-up* y *spin-down*) de la banda de conducción. Esto es consistente con un escenario caracterizado por una energía moderada de separación de los niveles Mo(4d), aún en la presencia de una cantidad reducida de desorden catiónico, y sugiere un severo impedimento a la hora de obtener dobles perovskitas con temperaturas de Curie elevadas y una polarización de espín cercana al 100%.

## I.8

### ***Otra forma de incrementar la $T_C$ de las dobles perovskitas:***

#### ***series de $A_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ con exceso de hierro***

---

##### **I.8.1 Motivación**

En los Capítulos precedentes se analizó en detalle el efecto del dopaje electrónico sobre las propiedades magnéticas de distintas series de dobles perovskitas. En este Capítulo, se estudiará una estrategia alternativa que también permite incrementar la temperatura de Curie de estos compuestos. Ésta consiste en desbalancear la estequiometría de Fe/Mo, introduciendo un exceso de Fe que refuerza la interacción ferromagnética global.

Distintos estudios teóricos han sugerido que la existencia de una cantidad moderada de *antisites* (de alrededor del 10%) [116,53] podría originar un aumento en la temperatura de Curie de las dobles perovskitas, como consecuencia del fuerte acople antiferromagnético existente entre los átomos de Fe en posiciones de *antisite* y sus primeros vecinos en posiciones normales, lo que plausiblemente reforzaría el acople ferromagnético entre estos últimos. La Figura I.8.1 muestra un esquema de dicho mecanismo. Sin embargo, se ha observado experimentalmente que la temperatura de Curie decrece monótonamente al aumentar el desorden catiónico [54]. Esto se debe a que la generación de *antisites* diluye la cantidad de “caminos” Fe-O-Mo-O-Fe (responsables de transmitir la interacción ferromagnética [45,47]), debilitando la interacción ferromagnética global.

Se podría suponer que si se introdujeran átomos de Fe en posiciones de Mo, de forma de incrementar el acople ferromagnético entre hierros “segundos vecinos” sin diluir la cantidad de átomos de Mo regulares (y por tanto manteniendo el mayor número posible de “caminos” Fe-O-Mo-O-Fe), el ferromagnetismo se podría ver reforzado. Una forma de lograr esto es incrementando la estequiometría de Fe, pasando de una sub-red de Fe-Mo balanceada (1:1) a una más rica en Fe (1+x:1-x), como se muestra en la Figura I.8.1. Algunas simulaciones de Monte Carlo realizadas en nuestro grupo apoyan la plausibilidad de esta estrategia [146]. Por lo tanto, el objetivo principal de este Capítulo ha sido explorar experimentalmente esta posibilidad.

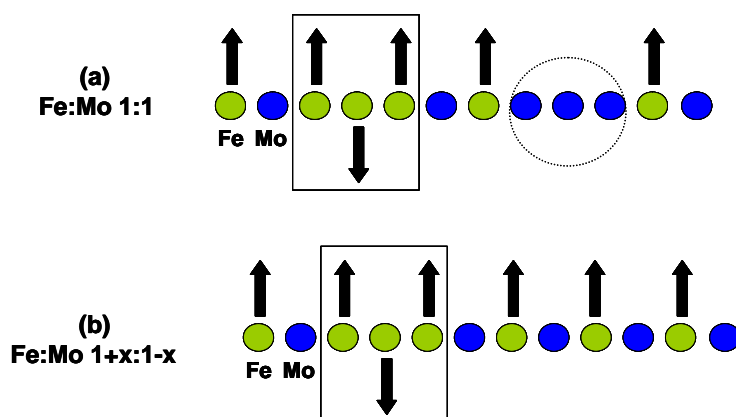


Figura I.8.1 (a) Esquema de la red Fe-Mo en una doble perovskita compensada en presencia de antisites. La interacción antiferromagnética entre hierros primeros vecinos refuerza el acople ferromagnético entre hierros segundos vecinos (zona recuadrada). Sin embargo, la interacción ferromagnética global se debilita al disminuir el número de caminos Fe-Mo-Fe (zona señalada con un círculo); (b) esta situación puede ser revertida en una red Fe-Mo con exceso de Fe.

## I.8.2 Determinación de la estequiometría de las series a preparar

Con el objeto de explorar los efectos asociados a la introducción de exceso de Fe en la sub-red Fe-Mo de las dobles perovskitas, se prepararon muestras con estequiometrías  $A_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$  ( $x > 0$ ). Debido a que las valencias del Fe y del Mo difieren, al modificar la proporción entre éstos se espera que la carga total se modifique, por lo que es necesario compensar esta variación dopando en el sitio A con un catión trivalente. Se eligió utilizar como compuesto de partida la doble perovskita  $Ca_2FeMoO_6$ , mientras que la compensación de carga se realizó reemplazando el  $Ca^{2+}$  por el  $Nd^{3+}$ . Como se explicó en el Capítulo I.5, la similitud entre los radios iónicos del  $Ca^{2+}$  y el  $Nd^{3+}$  ( $1.12\text{\AA}$  y  $1.11\text{\AA}$ , respectivamente) minimiza los efectos estéricos asociados a la sustitución. Una dificultad adicional surge a la hora de calcular el nivel de dopaje en el sitio A necesario para lograr una compensación de carga exacta, debido a que las valencias del Fe y del Mo no son enteras sino mixtas (entre  $2+$  y  $3+$  para el Fe, entre  $6+$  y  $5+$  para el Mo). Por ejemplo, experimentos de Mössbauer muestran que el *isomer shift* del Fe en el  $Ca_2FeMoO_6$  es de  $\sim 0.68\text{mm/s}$  [127]. Este valor es intermedio a los valores típicos de  $Fe^{3+}$  ( $\sim 0.5\text{mm/s}$  [147]) y  $Fe^{2+}$  ( $\sim 1.2\text{mm/s}$  [147]), sugiriendo una valencia formal de  $+2.7$ . Por lo tanto, para superar esta ambigüedad se decidió suponer dos casos límite, asumiendo configuraciones de valencias  $Fe^{2+}:Mo^{6+}$  y  $Fe^{3+}:Mo^{5+}$ ,



respectivamente. Por lo tanto, se prepararon dos series con diferentes composiciones: la serie I,  $\text{Nd}_{4x}\text{Ca}_{2-4x}\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ); y la serie II,  $\text{Nd}_{2x}\text{Ca}_{2-2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). De acuerdo a lo discutido anteriormente, se espera en la serie I cierto dopaje electrónico, y en la serie II cierto dopaje con agujeros. De hecho, un simple balance de carga muestra que la variación en la carga total ( $\delta n$ ) de la serie I debe ser  $\delta n \sim x$  ( $x > 0$ ), mientras que en la serie II  $\delta n \sim -x$  ( $x < 0$ ). Como se verá posteriormente al analizar las propiedades magnéticas de las series preparadas, dichas variaciones de carga pueden ser desacopladas del efecto asociado a la introducción de exceso de Fe en la sub-red Fe-Mo.

<b>Serie I</b>	<b>Flujo H<sub>2</sub>-Ar</b>	<b>Serie II</b>	<b>Flujo H<sub>2</sub>-Ar</b>
<b>x</b>	<b>(1%)</b>	<b>x</b>	<b>(1%)</b>
0	20ml/s	0	20ml/s
0.05	30ml/s	0.1	20ml/s
0.1	30ml/s	0.2	20ml/s
0.15	30ml/s	0.3	30ml/s
0.2	30ml/s	0.4	30ml/s
0.25	35ml/s	0.5	30ml/s

*Tabla I.8.1: Detalle de muestras sintetizadas y flujos de H<sub>2</sub>-Ar (1%) óptimos correspondientes a las series I y II con exceso de Fe*

### **I.8.3 Síntesis**

La síntesis de las series I y II ( $\text{Nd}_{4x}\text{Ca}_{2-4x}\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  y  $\text{Nd}_{2x}\text{Ca}_{2-2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ , respectivamente) se realizó mediante una ruta similar a la descrita en Capítulos precedentes (ver, por ejemplo, la Sección I.5.2). Las impurezas que se encontraron en las distintas pruebas realizadas son:  $\text{CaMoO}_4$  (reflexión principal en  $2\theta = 28.7^\circ$ ) y Fe metálico ( $2\theta = 44.6^\circ$ ), pudiéndose minimizar su aparición mediante un correcto ajuste de la capacidad reductora de la atmósfera de Ar-H<sub>2</sub> utilizada en el tratamiento final.

En la Tabla I.8.1 se detallan las muestras obtenidas, así como también el flujo óptimo de H<sub>2</sub>-Ar en el que cada compuesto cristaliza libre de impurezas (o con una cantidad mínima, menor al 1%). La Figura I.8.2 muestra dos imágenes de SEM características de las muestras sintetizadas, observándose, al igual que en el caso de la

serie  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  (Capítulo I.5), que la sustitución del Ca por Nd provoca una disminución en el tamaño de grano del material. Sin embargo, esta disminución parece ser menos crítica que la observada en las muestras con una sub-red Fe-Mo balanceada, lo que indica que el exceso de Fe modera la dependencia del punto de fusión del material con la proporción Ca/Nd.

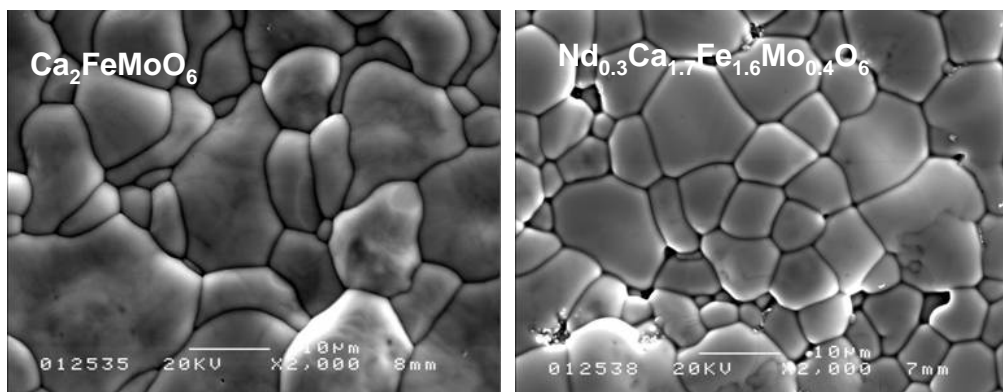


Figura I.8.2: Micrografías SEM correspondientes a muestras de  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Nd}_{0.3}\text{Ca}_{1.7}\text{Fe}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_6$ , respectivamente.

#### I.8.4 Caracterización estructural

La caracterización estructural se realizó por medio de difracción de rayos-X. En la Figura I.8.3 se muestran los espectros obtenidos para la Serie II, observándose la correcta cristalización de la doble perovskita y la ausencia de reflexiones asociadas a impurezas. Se observa que la intensidad de las reflexiones en  $2\theta \sim 19.7^\circ$  y  $\sim 20^\circ$  - indexadas como (011) y (-101)/(101), respectivamente, y relacionadas con el orden catiónico entre Fe y Mo- decrece al aumentar el contenido de Fe, lo que indica un aumento en el desorden de la sub-red Fe-Mo. Hay que destacar que la definición de *antisites* en una red Fe/Mo compensada (esto es, el número de átomos de Fe(Mo) en posiciones de Mo(Fe)) no es válida en una red con exceso de Fe, por lo que es necesario redefinir este parámetro como el número de átomos de Mo en posiciones de Fe, normalizado por la cantidad total de Mo. De acuerdo a esta definición, un 0% de *antisites* corresponde a una situación donde todos los átomos de Mo se sitúan en una misma sub-red, mientras la restante se encuentra totalmente ocupada por cationes de Fe;

mientras que un 50% de *antisites* indica una distribución aleatoria tanto del Fe como del Mo en ambas sub-redes.

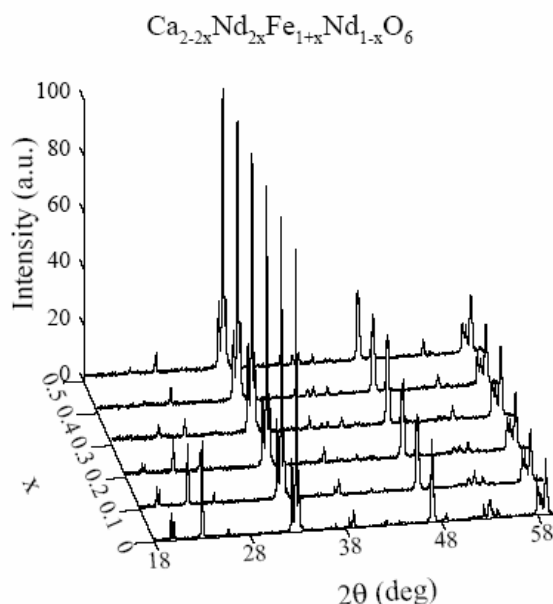


Figura I.8.3: Espectros de rayos-X correspondientes a la serie (II)  $Nd_{2x}Ca_{2-2x}Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$

Los espectros de difracción correspondientes a ambas series se refinaron, como es usual, mediante el método de Rietveld. Todos los espectros fueron refinados exitosamente utilizando el grupo de espacio (monoclínico)  $P2_1/n$ , de acuerdo a lo observado previamente en la serie  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$  (ver Capítulo I.5). La Figura I.8.4(a)-(c) muestra los parámetros estructurales extraídos de los refinamientos. Se observa que tanto los parámetros como el volumen de celda aumentan con el contenido de Fe, lo cual se relaciona con el mayor radio iónico del Fe con respecto al Mo ( $r_{Fe^{2+}}=0.78\text{Å}$ ,  $r_{Fe^{3+}}=0.65\text{Å} > r_{Mo^{5+}}=0.61\text{Å}$ ,  $r_{Mo^{6+}}=0.59\text{Å}$ ). Adicionalmente, en el caso de la serie I hay una contribución adicional a la expansión de la celda, debida a la inyección de electrones en la banda de conducción. Esto se ve reflejado en la mayor tasa de expansión de esta serie con respecto a la Serie II.

La Figura I.8.4(d) muestra que la fracción de *antisites* aumenta con la introducción de exceso de Fe en ambas series. Adicionalmente, se observa que este incremento es más importante en el caso de la Serie I. Esta diferencia se relaciona con la inyección electrónica existente en la serie I. La localización selectiva de los electrones inyectados en los iones de Mo provoca una disminución de la diferencia de carga entre

éstos y los cationes de Fe, lo que induce un aumento del desorden catiónico (recordar la discusión realizada en el Capítulo I.4).

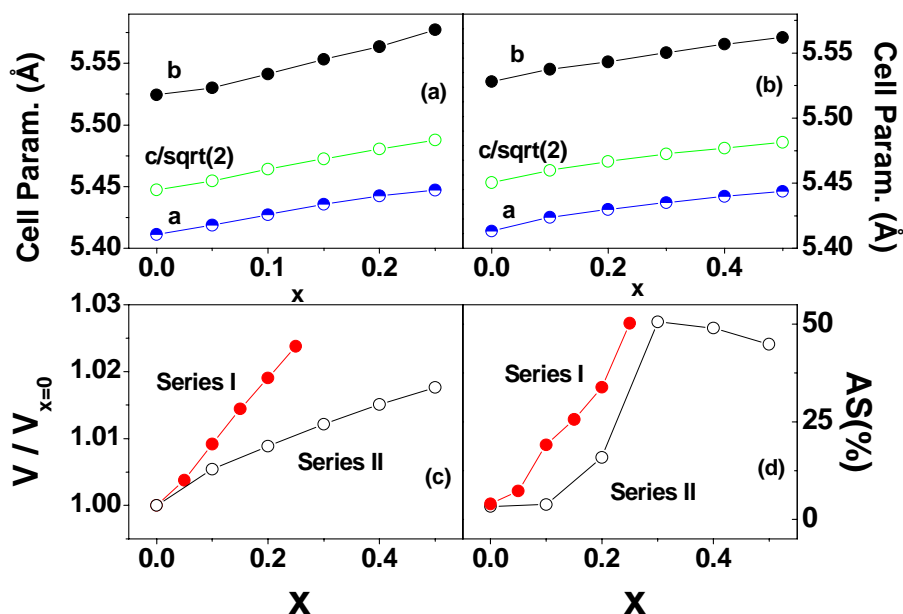


Figura I.8.4: (a,b) Parámetros de red como función del exceso de Fe para las series I y II, respectivamente; (c,d) Evolución del volumen de celda y de la fracción de antisites –según se define en el texto- para las mismas series.

### I.8.5 Caracterización magnética

La caracterización magnética se realizó mediante dos magnetómetros: un SQUID (medidas a baja temperatura) y un VSM (medidas por encima de temperatura ambiente). En las Figuras I.8.5(a) y (b) se muestra el comportamiento de la magnetización como función del campo aplicado para ambas series. Las medidas se realizaron a 10K. Es claro que la magnetización disminuye monótonamente al aumentar el contenido de Fe. Adicionalmente, se observa un progresivo aumento de la susceptibilidad diferencial de alto campo, debido a la contribución de iones de Nd paramagnéticos. Esta contribución puede descontarse fácilmente mediante el procedimiento descrito en la Sección I.4.4.1, observándose en líneas punteadas las curvas corregidas que reflejan la contribución a la magnetización de la sub-red Fe-Mo. Las magnetizaciones de saturación extraídas ( $M_S^{\text{corr}}$ ) se muestran en la Figura I.8.5(c).

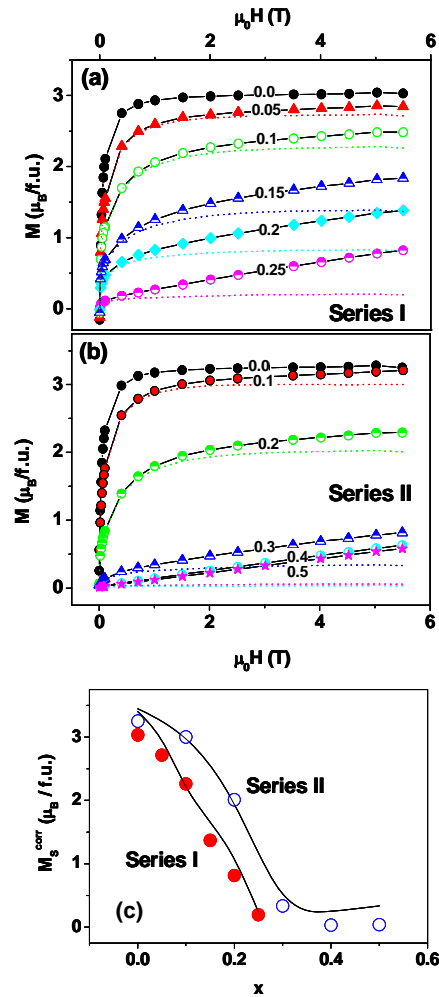


Figura 1.8.5: (a,b) Magnetización como función del campo (10K) para las series I y II. Las líneas punteadas indican las magnetizaciones corregidas, luego de ser descontada la contribución paramagnética del Nd; (c) Magnetizaciones de saturación como función del exceso de Fe. Las líneas muestran los valores estimados por medio de la ecuación (I.8.1).

La disminución observada en  $M_s^{corr}$  se debe a dos factores. El primero se asocia al aumento de la estequiometría de hierro: los átomos de Fe en exceso se localizan en posiciones cristalográficas de Mo, acoplándose antiferromagnéticamente con los hieiros regulares en posiciones de primeros vecinos, de manera que sus espines se orientan en sentido opuesto al de la magnetización global, reduciéndola. El segundo factor que contribuye a la reducción de la magnetización es el crítico aumento de los *antisites* observado en ambas series (Figura 1.8.4(d)), como ya se discutió previamente en la Sección I.1.5.3. Teniendo en cuenta ambas contribuciones, la variación de la magnetización de saturación puede ser estimada mediante la relación

$$M_S^{\text{corr}} = 4(1-x) (1-2AS)\mu_B, \quad (I.8.1)$$

donde el término  $(1-x)$  da cuenta de la disminución debida a la introducción de exceso de Fe, mientras que el término  $(1-2AS)$  tiene en cuenta el efecto de los *antisites* [25]. Los valores de  $M_S^{\text{corr}}$  estimados a partir de la ecuación anterior y de la evolución de  $AS(x)$  (Figura I.8.4(c)) se muestran en líneas en la Figura I.8.5(c), observándose que describen muy bien los datos experimentales.

Las Figuras I.8.6(a) y (b) muestran la evolución de la magnetización como función de la temperatura en ambas series. Las medidas se realizaron entre temperatura ambiente y 500K, bajo un campo aplicado de 1kOe. De la observación de dicha Figura es claro que el establecimiento de orden ferromagnético se desplaza hacia mayores temperaturas al aumentar el contenido de Fe. Las temperaturas de Curie – determinadas a partir del punto en el que las curvas de magnetización como función de la temperatura cambian su inflexión- se colectan en la Figura I.8.6(c), siendo evidente el aumento de  $T_C$  en ambas series, de  $\sim 360\text{-}370$  K ( $x=0$ ) hasta  $\sim 455\text{K}$  ( $x=0.25$ , Serie I) o  $\sim 435\text{K}$  ( $x=0.3$ , Serie II). Adicionalmente, se aprecia que dichos aumentos ocurren a tasas distintas, de  $\sim 590\text{K}/x$  en la Serie I ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), y de  $\sim 365$  K/ $x$  en la Serie II ( $0 \leq x \leq 0.2$ ). Esta diferencia se debe a que ambas series difieren en su concentración de portadores. De hecho, la inyección electrónica presente en la Serie I debe contribuir a aumentar la  $T_C$ , mientras que la creación de agujeros en la Serie II debe inducir el efecto opuesto. Es posible cuantificar estas contribuciones recordando que el aumento de  $T_C$  observado en la serie dopada electrónicamente  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  era de aproximadamente  $1.9\text{K}/\% \text{Nd}$ , o equivalentemente  $95\text{K}/e^-$  (donde  $e^-$  se refiere a los electrones inyectados). Por lo tanto se podría inferir que la contribución electrónica a la modificación de  $T_C$  en la serie I es de aproximadamente  $95\text{K}/e^-$ , o  $95\text{K}/x$ ; mientras que en el caso de la Serie II, si se supone un comportamiento simétrico [112,113,148], la creación de agujeros debería reducir  $T_C$  a una tasa de  $-95\text{K}/h^+$ , o  $-95\text{K}/x$ . Deduciendo estas contribuciones de las variaciones globales de  $T_C(x)$ , se obtiene que la tasa corregida en el caso de la Serie I es de  $\sim (590-95) \text{K}/x \sim 495 \text{K}/x$ ; y en la Serie II de  $\sim (365+95) \text{K}/x \sim 460 \text{K}/x$ . Por lo tanto, se observa que las variaciones de  $T_C$  en ambas series, una vez descontada la contribución debida a la variación del número de portadores, son muy similares, y

deben ser atribuidas unívocamente a la introducción de exceso de Fe en la estructura de la doble perovskita.

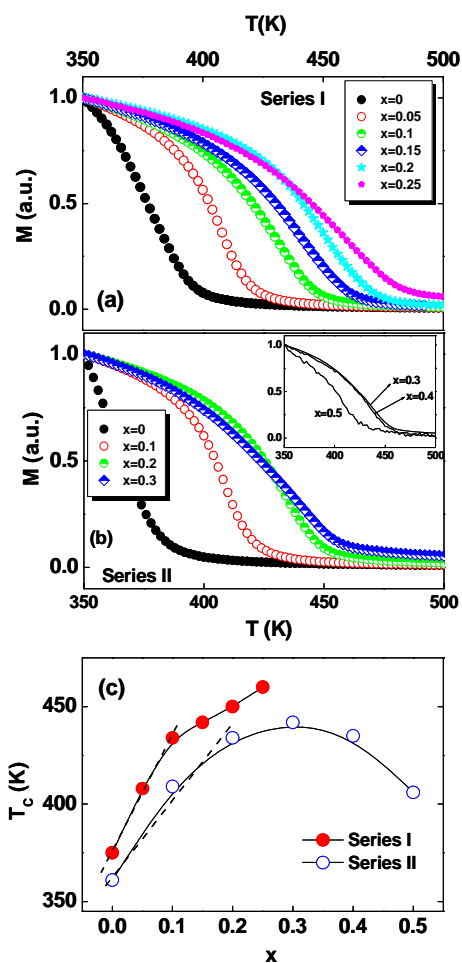


Figura I.8.6: (a,b) Magnetización como función de la temperatura ( $H=1kOe$ ) para las series I y II; (c) Evolución de la temperatura de Curie con el exceso de Fe para ambas series.

Finalmente, hay que resaltar que en el caso de la Serie II  $T_C$  gradualmente decrece por encima de una composición crítica ( $x>0.3$ ). Dado que los cationes de Fe en exceso se acoplan antiferromagnéticamente con sus primeros vecinos vía una interacción de superintercambio, es razonable esperar al aumentar el contenido de Fe el gradual establecimiento de una estructura ferrimagnética con un momento magnético reducido y una interacción ferromagnética global más intensa. Sin embargo, a medida que el contenido de Fe aumenta, dichas interacciones se transforman gradualmente de ferrimagnéticas a antiferromagnéticas, esperándose a partir de cierto punto una reducción de  $T_C$ , tal cual se observa experimentalmente.

### I.8.6 Espectroscopía Mössbauer

En el apartado anterior se observó que la introducción de exceso de Fe en la sub-red Fe-Mo del  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$  produce un aumento en la temperatura de Curie, producto de un refuerzo de la interacción ferromagnética global. Con el objeto de verificar este comportamiento a nivel microscópico, se realizaron experimentos de Mössbauer, a 80K.

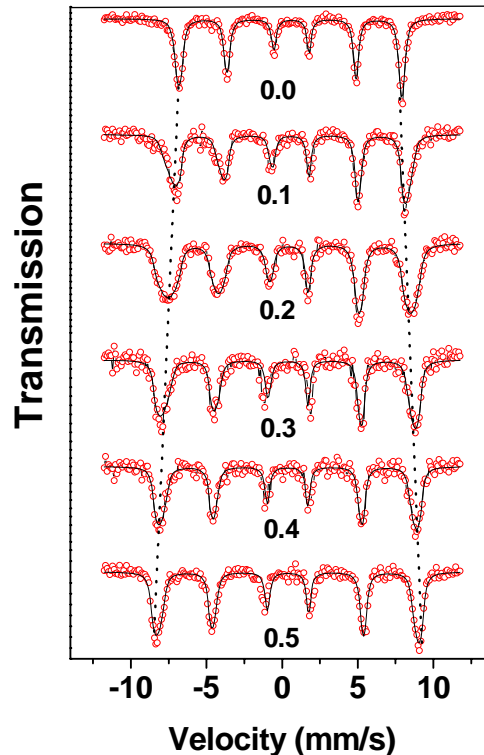


Figura I.8.7: Espectros Mössbauer, adquiridos a 80K y a campo nulo, correspondientes a la Serie II.

La Figura I.8.7 muestra los espectros obtenidos para la Serie II. En todos los casos se aprecia la existencia de sextetos bien definidos, indicando el carácter ferromagnético de las muestras. Adicionalmente, se observa que el desdoblamiento hiperfino –que mide el campo molecular de Weiss- aumenta monótonamente con el contenido de Fe (líneas punteadas en la Figura I.8.7), indicando un refuerzo en las interacciones magnéticas. El espectro de la muestra con  $x=0$  ( $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ ) es muy similar a los reportados previamente por Greneche et al. [30] y Yasukawa et al. [127]. En la primera de estas referencias el espectro se ajustó por medio de tres sextetos, atribuidos a Fe en posiciones regulares, *antisites* y *antiphase boundaries*, respectivamente, mientras que en la segunda se utilizaron estos tres sextetos más uno



adicional, asociado a átomos de Fe adyacentes a un *antisite*. En nuestro caso, veremos que es más apropiado describir el espectro proponiendo una distribución de campos hiperfinos que reflejen los diferentes entornos posibles para los átomos de Fe en la red de la doble perovskita. Notar que, para un átomo de Fe dado, el número de Fe primeros vecinos ( $n=0-6$ ) dependerá tanto de la concentración de exceso de Fe ( $x$ ), como de la cantidad de *antisites* (AS). Es sencillo demostrar que la probabilidad relativa de que un átomo de Fe esté rodeado de  $n$  primeros vecinos de Fe está dada por

$$P(n) = \binom{6}{n} p q^n (1-q)^{6-n} + \binom{6}{n} q p^n (1-p)^{6-n} \quad (I.8.2)$$

donde  $p$  y  $q$  son las probabilidades de que un Fe se sitúe en cada una de las dos posiciones de Wyckoff de la sub-red Fe-Mo.  $p$  y  $q$  pueden ser fácilmente evaluados a partir de  $x$  y AS; o, equivalentemente, de las ocupaciones cristalográficas obtenidas a partir del refinamiento de Rietveld. Es razonable suponer que el campo hiperfino (HF) actuando en cada núcleo debe depender de  $n$ , por lo que el campo hiperfino medio debe poseer distintas contribuciones relacionadas con las distintas configuraciones posibles ( $n=0-6$ ). El peso relativo de cada contribución al campo hiperfino medio debe ser proporcional a  $P(n)$ . Por lo tanto, los espectros obtenidos fueron ajustados suponiendo una distribución de campos hiperfinos [ $HF_n$  ( $n=0-6$ )] con diferentes intensidades. Los campos hiperfinos se supusieron dados por  $HF_n(x) = HF_0(x) + n\Delta HF(x)$ . Los ajustes proporcionan los valores de  $HF_n$ , las intensidades relativas  $A_n(x)$  y los corrimientos isoméricos  $IS_n(x)$ . Para minimizar los parámetros a ajustar, el ancho a mitad de altura de las resonancias [ $\Gamma_n(x)$ ] se fijó en  $\Gamma=0.35$  mm/s para  $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ , y  $\Gamma=0.45$  mm/s para  $x=0.2$ . A partir de los valores de  $HF_n(x)$  y  $A_n(x)$ , se evaluó el campo hiperfino medio [ $\langle HF(x) \rangle = \sum A_n(x) HF_n(x) / \sum A_n(x)$ ] en cada caso, así como también el desvío standard de las distribuciones ( $\Gamma_{HF}(x)$ ). El campo isomérico medio ( $\langle IS(x) \rangle$ ) fue evaluado de forma similar.

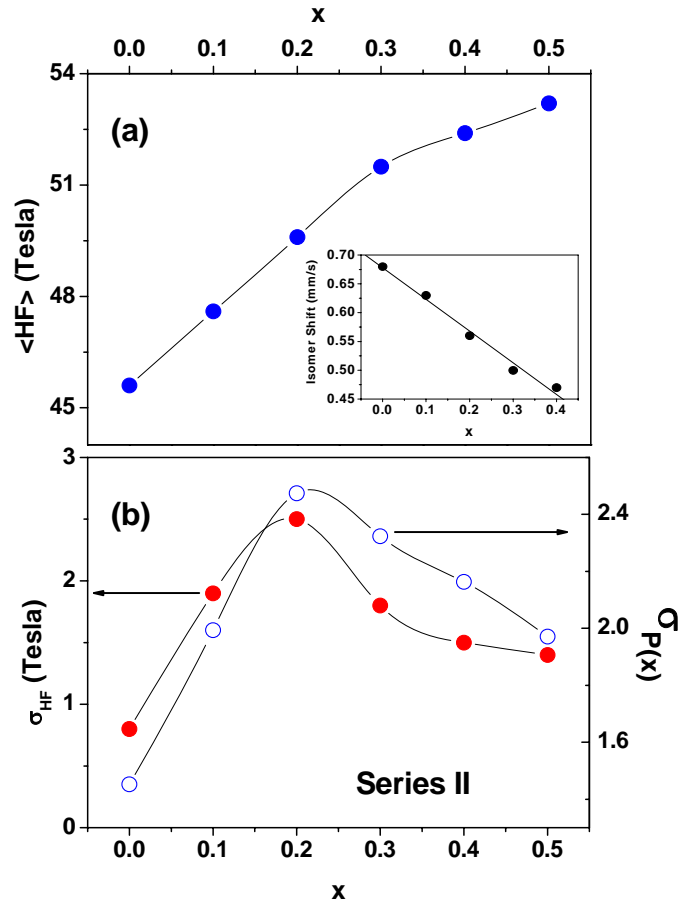


Figura I.8.8: (a) Evolución del campo hiperfino medio (panel principal) y del desplazamiento isomérico (inserto) como función del exceso de Fe para la serie II; (b) Dependencia de las varianzas del campo hiperfino HF y de la distribución de probabilidades  $P(x)$  –calculado a partir de la ecuación (I.8.3)– como función del exceso de hierro, para la serie II.

La Figura I.8.8(a) muestra la evolución de  $\langle HF(x) \rangle$  y  $\langle IS(x) \rangle$  (panel principal e inserto, respectivamente). Se observa que el campo hiperfino se incrementa gradualmente con x. El valor obtenido para  $x=0$  ( $\langle HF \rangle \approx 45\text{T}$ ) se corresponde con el reportado por Greneche et al. en  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$  [30], aumentando posteriormente hasta  $\langle HF \rangle \approx 52\text{T}$  para  $x=0.4$ . Este último valor es característico de óxidos férricos como el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [149]. Esto indica que la valencia media del Fe se modifica con la introducción de exceso de Fe, pasando de un valor intermedio entre +2 y +3 a un valor más característico de un estado 3+. Esto se debe a que los átomos de Fe en sitios de Mo – cuyo peso relativo aumenta al introducir exceso de Fe– poseen un estado de valencia 3+. Por otro lado, el *isomer shift* disminuye desde  $\langle IS \rangle \approx 0.68\text{mm/s}$  para  $x=0$  hasta  $\langle IS \rangle \approx$

0.47 mm/s para  $x=0.4$ . Nuevamente, esto está relacionado con el creciente peso en el espectro de los átomos de Fe en posición irregular, los que, según se ha reportado previamente [30], poseen un *isomer shift* reducido con respecto a aquellos en posición regular.

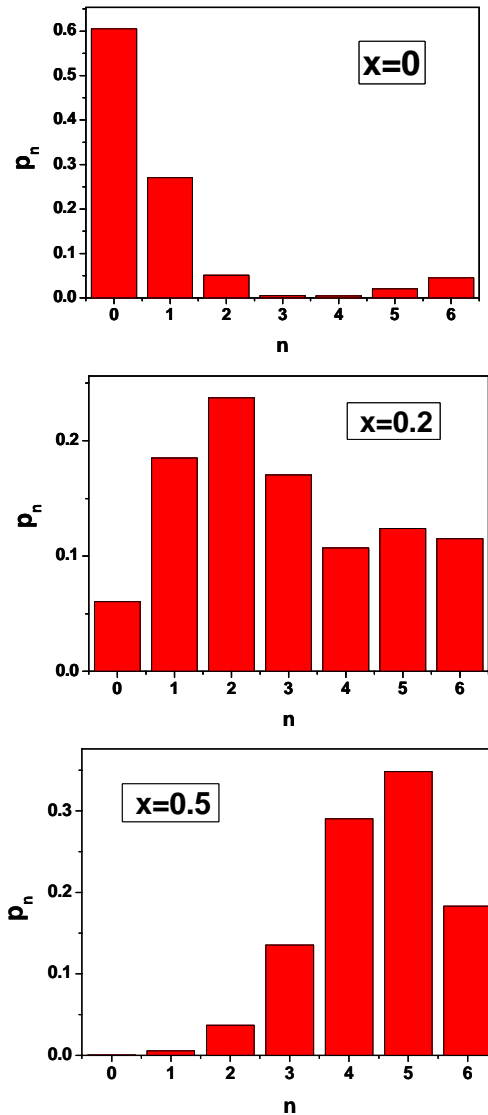


Figura I.8.9: Distribución de las probabilidades de ocurrencia de los distintos entornos cristalográficos para el Fe  $-P(n)$ , ver la discusión en el texto- correspondientes a muestras de la serie II con  $x=0$ ,  $x=0.2$  y  $x=0.5$ .

La Figura I.8.8(b) muestra (en bolas negras) la evolución del desvío standard de la distribución de campos hiperfinos ( $\sigma_{HF}(x)$ ) ajustada para cada muestra, mostrando un comportamiento no monótono, con un máximo para  $x=0.2-0.3$ . Notar que esto se corresponde con la Figura I.8.7, donde es posible observar a simple vista que los picos

del espectro Mössbauer correspondiente a la muestra con  $x=0.2$  poseen un ancho mayor que los correspondientes a las otras composiciones. Esto se interpreta de manera sencilla, recordando que en la muestra con  $x=0$  la mayoría de los átomos de Fe están en posición regular, y por lo tanto la contribución dominante al campo hiperfino debe estar dada por un entorno con  $n=0$ ; en cambio, en el caso de la muestra con  $x=0.5$  la mayoría de los Fe deben tener como primeros vecinos también a átomos de Fe, por lo que el campo hiperfino dominante será aquel con  $n=0.5-0.6$ . En cambio, para composiciones intermedias cada configuración posible contribuirá al campo hiperfino con una intensidad no nula, viéndose esto reflejado en una mayor dispersión del campo hiperfino. Dicho comportamiento se ilustra en la Figura I.8.9, donde se muestra el cálculo de las distribuciones de probabilidades de ocurrencia de los distintos entornos ( $P(n)$ , según fue definida en la ecuación (I.8.2)) correspondientes a las muestras con  $x=0$ ,  $x=0.2$  y  $x=0.5$ . Adicionalmente, es posible calcular las dispersiones de dichas distribuciones de probabilidad según la ecuación

$$\sigma^2_{P(x)} = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \sum_n P(n)n^2 - \left[ \sum_n P(n)n \right]^2 \quad (I.8.3)$$

Los valores de  $\sigma_{P(x)}$  calculados se muestran en bolas huecas en la Figura I.8.8(b), observándose una evolución similar a la del desvío standard de la distribución de campos hiperfinos ( $\sigma_{HF}(x)$ ), lo que indica que el ensanchamiento de las líneas Mössbauer efectivamente se relaciona con la existencia de distintos entornos para los átomos de Fe.

### I.8.7 Propiedades de transporte

En la Figura I.8.10 se muestran las medidas de resistencia como función de la temperatura correspondientes a la Serie II. La introducción de exceso de Fe produce una gradual substitución de enlaces Fe-O-Mo por enlaces Fe-O-Fe. Recordando que el comportamiento metálico está relacionado con la hibridación de orbitales de  $Fe3d_{t_2g}$  y  $Mo4d_{t_2g}$  [45,47], la supresión de “camino” Fe-O-Mo debe reducir drásticamente la metalicidad del sistema. Esto es lo que se observa experimentalmente: mientras que la muestra con  $x=0$  presenta un comportamiento metálico con una suave variación con la temperatura, la muestra con  $x=0.5$  es semiconductor, mostrando un aumento de la

resistencia de casi seis órdenes de magnitud entre temperatura ambiente y 10K. De igual forma, la resistividad a temperatura ambiente de la muestra con  $x=0.5$  es tres órdenes de magnitud mayor que la de la muestra con  $x=0$ . Una fenomenología similar se encuentra en el caso de la Serie I.

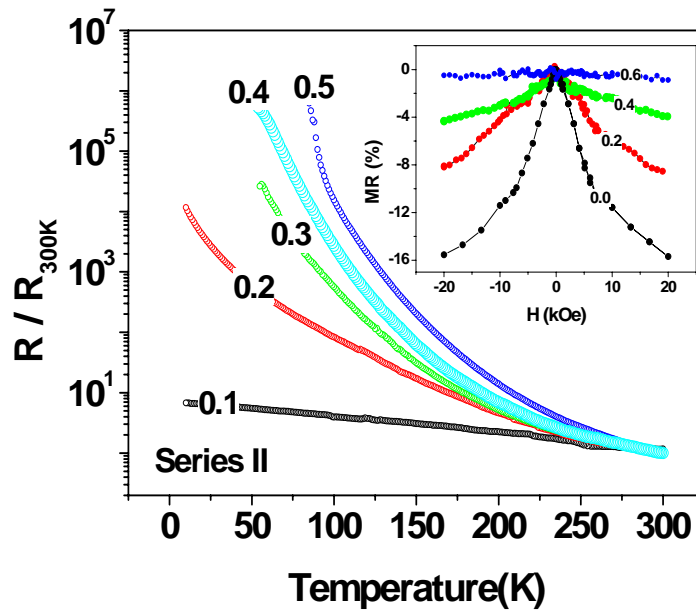


Figura I.8.10: Resistencias como función de la temperatura -normalizadas a 300K- correspondientes a la serie II. El inserto muestra las medidas de magnetorresistencia a 10K para las mismas muestras.

El inserto de la Figura I.8.10 muestra la evolución de la magnetorresistencia como función del campo, a 10K, para la Serie II. Se observa una drástica reducción de la magnetorresistencia al aumentar el contenido de Fe. Es razonable suponer que la modificación del balance Fe-Mo afecta la estructura de bandas de la doble perovskita, induciendo una pérdida de polarización de espín y, por lo tanto, suprimiendo la respuesta magnetorresistiva.

### I.8.8 Resumen y Valoración

En este Capítulo se han sintetizado y caracterizado las series de dobles perovskitas con exceso de Fe  $\text{Nd}_{4x}\text{Ca}_{2-4x}\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) y  $\text{Nd}_{2x}\text{Ca}_{2-2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). Se ha observado que las interacciones locales antiferromagnéticas existentes entre hierros primeros vecinos permiten reforzar la

interacción ferromagnética global, observándose un aumento considerable (no atribuible a efectos electrónicos) en la temperatura de Curie de ambas series. La contraparte microscópica de este mecanismo se estudió mediante espectroscopia Mössbauer.

Hay que resaltar que el exceso de Fe es esencial para obtener este aumento en  $T_C$ , ya que en el caso del material canónico (Fe:Mo en proporciones 1:1) en presencia de *antisites*, la dilución de la cantidad de “camino” Fe-O-Mo debilita la interacción ferromagnética de largo rango, por lo que  $T_C$  disminuye. Por otra parte, y al igual que lo que ocurría para las series dopadas electrónicamente, se observó un detrimento importante en las propiedades funcionales del material, presumiblemente debido a modificaciones en la estructura de bandas que reducen la polarización de espín del sistema. Los resultados reportados en este Capítulo ilustran que se ha alcanzado un profundo grado de comprensión del mecanismo de interacción magnética de este tipo de materiales.

Finalmente, es bueno mencionar que Topwal et al. [150] han reportado recientemente la fabricación y caracterización de muestras de  $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$  ( $-1 < x < 0.25$ ). Si bien esta serie también es rica en Fe (para  $x > 0$ ), la ausencia de compensación de carga en el sitio A (Sr) hace que la cantidad de portadores disminuya sensiblemente al aumentar  $x$ , lo que impide que la temperatura de Curie aumente de forma similar a nuestro caso. Más allá de esto, el análisis realizado por los autores sobre sus datos estructurales y magnéticos es totalmente consistente con lo reportado en este Capítulo.

## 1.9

### *Resumen y Valoración General*

---

En esta primera parte del trabajo de Tesis se han sintetizado, por medio de reacciones de estado sólido, muestras policristalinas de distintas series de dobles perovskitas de Fe-Mo, ya sea dopadas electrónicamente ( $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ), isoelectrónicas ( $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ) o con exceso de Fe en la sub-red Fe-Mo ( $\text{Nd}_y\text{Ca}_{2-y}\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ). En todos los casos, el protocolo de fabricación utilizado permite obtener muestras de buena calidad, con cantidades mínimas (<1%) de impurezas.

El esfuerzo más importante se ha centrado en el estudio de los efectos del dopaje electrónico. A partir de la caracterización estructural, magnética y espectroscópica realizada en las distintas series dopadas con cationes trivalentes, se puede establecer que: i) El dopaje con electrones refuerza, sin lugar a dudas, la interacción ferromagnética del material, produciendo un aumento de la temperatura de Curie de hasta 60-70K; ii) Dicho aumento se produce a una tasa comparable en *todas* las series estudiadas, independientemente de los distintos efectos estéricos presentes en cada caso (minimizados en la serie  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , y más importantes en las series  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ). Esto indica que la dependencia de la interacción magnética con la densidad electrónica de la banda de conducción es sensiblemente mayor que su dependencia con el ancho de banda del material (el que a su vez se asocia a detalles estructurales como el ángulo de los enlaces Fe-O-Mo); iii) Los electrones inyectados se localizan selectivamente en los iones de Mo. Esto disminuye la diferencia de carga entre Fe y Mo, induciendo un crítico aumento del desorden catiónico; iv) La magnetorresistencia se ve severamente reducida en *todas* las series dopadas con electrones estudiadas, lo que sugiere una pérdida de polarización de espín, producto del llenado de *ambos* canales de espín de la banda de conducción; v) A partir de los estudios de NMR realizados, se sugiere la existencia de una correlación entre la temperatura de Curie y el momento magnético local en el sitio de Mo. Esto contribuye a lograr una mejor comprensión del complejo mecanismo de interacción magnética de estos compuestos.

Por otra parte, se ha demostrado que también es posible elevar la temperatura de Curie en más de 70K mediante la introducción de exceso de Fe en la sub-red Fe-Mo.

Esta estrategia se basa en reforzar, mediante interacciones antiferromagnéticas locales entre átomos de Fe primeros vecinos, el acople ferromagnético entre hierros segundos vecinos en “camino” de tipo Mo-Fe-Fe-Fe-Mo. Sin embargo, y al igual que ocurre en los compuestos dopados electrónicamente, el aumento de  $T_C$  tiene como contraparte una pérdida crítica de propiedades funcionales.

Como complemento al trabajo descrito anteriormente, se han realizado estudios espectroscópicos que arrojan información adicional sobre el mecanismo de interacción magnética de las dobles perovskitas. En primer lugar, se ha estudiado mediante fotoemisión el efecto de los *antisites* en la estructura de bandas del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , observándose que al aumentar el desorden catiónico se produce una disminución en la densidad de estados cercana al nivel de Fermi, lo que se correlaciona con la disminución en la  $T_C$  observada experimentalmente. Por otra parte, experimentos de NMR realizados en las series isoelectrónicas  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  y  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  muestran la existencia de un mecanismo de *self-doping* al variar el tamaño del catión del sitio A, observándose que el momento magnético del Mo es máximo para A=Sr, tomando valores menores al ir tanto hacia el Ca como hacia el Ba. Esta evolución se corresponde con la observada en la temperatura de Curie, sugiriéndose nuevamente una correlación entre  $T_C$  y  $\mu_{\text{Mo}}$ .

Queda entonces como conclusión general el haber explorado exitosamente distintas estrategias destinadas a aumentar la temperatura de Curie de estos sistemas de dobles perovskitas, lo que demuestra el buen entendimiento que se ha alcanzado sobre su mecanismo de interacción magnética. Sin embargo, hay que notar que al aumentar la  $T_C$  se produce –en todos los casos– una severa pérdida de magnetorresistencia, lo que limita las posibilidades de funcionalización de estas familias de óxidos.



## I.10

### *Bibliografía*

---

1. K-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* (London) **395**, 677 (1998)
2. C.L. Yuan, S.G. Wang, T. Yu, J.M. Dai, S.L. Ye and Y.P. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3853 (1999)
3. M. Retuerto, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, J.L. Martínez, and M. García-Hernández, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 266 (2004)
4. A.P. Douvalis, M. Venkatesan, P. Velasco, C.B. Fitzgerald, and J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.* **93**, 8071 (2003)
5. T. Yamamoto, J. Liimatainen, J. Lindén, M. Karppinen and H. Yamauchi, *J. Mater. Chem* **10**, 2342 (2000)
6. T. Shimada, J. Nakamura, T. Motohasi, and M. Karppinen, *Chem. Mater.* **15**, 4494 (2003)
7. Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K-I Kobayashi and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **61**, 422 (2000)
8. Y. Moritomo, Sh. Yu, T. Akimoto, A. Machida, N. Hamada, K. Ohoyama, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, *Phys. Rev. B* **62**, 14224 (2000)
9. H. Yanagihara, W. Cheong, M.B. Salamon, Sh. Xu, and Y. Moritomo, *Phys. Rev. B* **65**, 092411 (2002)
10. W. Westerburg, F. Martin and G. Jakob, *J. Appl. Phys.* **87**, 5040 (2000)
11. M. Besse, V. Cros, A. Berthélémy, 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, *Europhys. Lett.* **60**, 608 (2002)
12. S. Agata, Y. Moritomo, A. Machida, K. Kato and A. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L668 (2002)
13. W. Westerburg, D. Reisinger, and G. Jacob, *Phys. Rev. B* **62**, 767(R) (2000)
14. H.Q. Yin, J.-S. Zhou, J.-P. Zhou, R. Dass, J.T. McDevitt, and J.B. Goodenough, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2812 (1999)
15. T. Manako, M. Izumi, Y. Konishi, K.-I. Kobayashi, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2215 (1999)

16. 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)
17. J.B. Philipp, D. Reisinger, M. Schonecke, M. Opel, A. Marx, A. Erb, L. Alff, and R. Gross, *J. Appl. Phys.* **93**, 6853 (2003)
18. J. Rager, A.V. Berenov, L.F. Cohen, W.R. Branford, Y.V. Bugolavsky, Y. Miyoshi, M. Ardakani and J.L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5003 (2002)
19. V.M. Goldschmidt, *Naturewissenschaften* **14**, 477 (1926)
20. O. Chmaissem, R. Kruk, B. Davrowski, D.E. Brown, X. Xiong, S. Kolesnik, J.D. Jorgensen, and C.W. Kimball, *Phys. Rev. B* **62**, 14197 (2000)
21. D. Sánchez, J.A. Alonso, M. García-Hernández, M.J. Martínez-Lope, J.L. Martínez, and Anders Melergard, *Phys. Rev. B* **65**, 104426 (2002)
22. 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)
23. C. Ritter, M.R. Ibarra, L. Morellón, J. Blasco, J. García, and J.M. de Teresa, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8295 (2000)
24. M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor, and K.R. Poeppelmeier, *Prog. Solid St. Chem.* **22**, 197 (1993)
25. Ll. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez and J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 781 (2001)
26. J.B. Goodenough and R.I. Dass, *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 3 (2000)
27. W. Eerenstein, T.T.M. Palstra, S.S. Saxena, and T. Hibma, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 247204 (2002)
28. J. Navarro, Ll. Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez, and J. Fontcuberta, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8481 (2001)
29. J. Lindén, M. Karppinen, T. Shimada, Y. Yasukawa, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **68**, 174415 (2003)
30. J.M. Greneche, M. Venkatesan, R. Suryanaryanan, and J.M.D. Coey, *Phys. Rev. B* **63**, 174403 (2001)
31. H. Wu, *Phys. Rev. B* **64**, 125126 (2001)
32. D.D. Sarma, *Current Op. Solid State Mater. Sci.* **5**, 261 (2001)
33. T. Saitoh, M. Nakatake, A. Kakizaki, H. Nakajima, O. Moritomo, Sh. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada, and Y. Aiura, *Phys. Rev. B* **66**, 035112 (2002)

34. Z. Fang, K. Terakura, and J. Kanamori, Phys. Rev. B **63**, 180407(R) (2001)
35. Z. Szotek, W.M. Temmerman, A. Svane, L. Petit, and H. Winter, Phys. Rev. B **68**, 104411 (2003)
36. T.S. Chan, R.S. Liu, G.Y. Guo, S.F. Hu, J.G. Lin, J.M. Chen, and J.P. Attfield, Chem. Mater. **15**, 425 (2003)
37. S. Nakayama, T. Nakagawa and S. Nomura, J. Phys. Soc. Jpn **24**, 219 (1968)
38. B. Martinez, J. Navarro, Ll. Ballcells and J. Fontcuberta, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 10515 (2000)
39. Cullity R B 1972, "Introduction to Magnetic Materials", (Reading, MA: Adison-Wesley)
40. M. Tovar, M.T. Causa, A. Butera, J. Navarro, B. Martinez, J. Fontcuberta and M.C.G. Paseggi, Phys. Rev. B **66**, 024409 (2002)
41. B. García-Landa, C. Ritter, M.R. Ibarra, J. Blasco, P. Algarabel, R. Mahendiran, and J. García, Solid State Comm. **110**, 435 (1999)
42. Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, Phys. Rev. B **61**, R7827 (2000)
43. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951)
44. P.W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **118**, 141 (1960)
45. D.D. Sarma, Priya Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, Sugata Ray and Ashwani Kumar, Phys. Rev. Lett. **85**, 2449 (2000)
46. J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M.S. Brandt, J. Simon, T. Walter, W. Mader, D. Topwal and D.D. Sarma, Phys. Rev. B **68**, 144431 (2003)
47. J. Kanamori and K. Terakura, J. of the Phys. Soc. Jpn. **70**, 1433 (2001)
48. C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951)
49. S.V. Vonsovsky, J. Phys. (Moscow) **10**, 468 (1946)
50. A.S. Ogale, S.B. Ogale, R. Ramesh and T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. **75**, 537 (1999)
51. C. Frontera and J. Fontcuberta, Phys. Rev. B **69**, 014406 (2004)
52. J.A. Alonso, L.A. Fernández, F. Guinea, F. Lesmes and V. Martín-Mayor, Phys. Rev. B **67**, 214423 (2003)
53. I.V. Solovyev, Phys. Rev. B **65**, 144446 (2002)
54. J. Navarro, J. Nogués, J.S. Muñoz and J. Fontcuberta, Phys. Rev. B **67**, 174416 (2003)

55. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 751 (1976)
56. P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S-W Cheong, J.D. Jorgensen, and D.N. Argyriou, *Phys. Rev. B* **56**, 8265 (1997)
57. J. Fontcuberta, B. Martínez, A. Seffar, J.L. García-Muñoz and X. Obradors, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1122 (1996)
58. W.A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980)
59. H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **65**, 144404 (2002)
60. J.M. de Teresa, D. Serrate, J. Blasco, M.R. Ibarra, and L. Morellón, *Phys. Rev. B* **69**, 144401 (2004)
61. Munuswamy Venkatesan, Upadhyayula V. Varadaraju, Alexios P. Douvalis, Ciara B. Fitzgerald, Fernando M.F. Rhen, and J. Michael D. Coey, *J. Mater. Chem.* **12**, 2186 (2002)
62. C.L. Yuan, Y. Zhu, and P.P. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 934 (2003)
63. S.R. Shinde, S.B. Ogale, R.L. Greene, T. Venkatesan, Ken Tsoi, S-W Cheong and A.J. Millis, *J. Appl. Phys.* **93**, 1607 (2003)
64. Le Hoang Son, Nguyen Xuan Phuc, Phan Vinh Phuc, Nguyen Minh Hong, and Le Van Hong, *J. Raman Spectrosc.* **32**, 817 (2001)
65. J. Navarro, C. Frontera, D. Rubi, N. Mestres and J. Fontcuberta, *Mat. Res. Bull.* **38**, 1477 (2003)
66. D. Niebieskikwiat, A. Caneiro, R.D. Sanchez and J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **64**, 180406(R) (2001)
67. J.M. Dai, W.H. Song, S.G. Wang, S.L. Ye, K.Y. Wang, J.J. Du, Y.P. Sun, J. Fang, J.L. Chen, and B.J. Gao, *Mater. Sci. Eng. B* **83**, 217 (2000)
68. D.D. Sarma, E.V. Sampathkumaran, Sugata Ray, R. Nagarajan, S. Majumdar, A. Kumar, G. Nalini, and T.N. Guru Row, *Solid State Commun.* **114**, 465 (2000)
69. 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)
70. J.S. Park, B.J. Han, C.S. Kim, and B.W. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 741 (2001)
71. F.K. Patterson, C.W. Moeller, and R. Ward, *Inorg. Chem.* **2**, 196 (1963)

72. A. Arulraj, K. Ramesha, J. Gopalakrishnan, and C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.* **155**, 233 (2000)
73. H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Takenoya, A. Ohkubo, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 328 (2002)
74. G. Popov, M. Greenblatt, and M. Croft, *Phys. Rev. B* **67**, 024406 (2003)
75. W. Westerburg, O. Lang, C. Ritter, C. Felser, W. Tremel, and G. Jakob, *Solid State Commun.* **122**, 201 (2002)
76. W. Prellier, V. Smolyaninova, A. Biswas, C. Galley, R.I. Greene, K. Ramesha, and J. Gopalakrishnan, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 695 (2000)
77. H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **65**, 144404 (2002)
78. K.-I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **59**, 11159 (1999)
79. D. Niebieskikwiat, F. Prado, A. Caneiro, and R.D. Sánchez, *Phys. Rev. B* **70**, 132412 (2004)
80. W. Zhong, W. Liu, C.T. Au, and Y.W. Du, *Nanotechnology* **17**, 250 (2006)
81. A. Sharma, A. Berenov, J. Rager, W. Branford, Y. Bugoslavsky, L.F. Cohen, and J.L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2384 (2003)
82. J. Navarro, C. Frontera, Ll. Balcells, B. Martínez and J. Fontcuberta, *Phys Rev. B* **64**, 092411 (2001)
83. D. Sanchez, J.A. Alonso, M. García-Hernández, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, and J.L. Martínez, *J. Mater. Chem.* **13**, 1771 (2003)
84. D. Serrate, J.M. de Teresa, J. Blasco, M.R. Ibarra, L. Morellón, and C. Ritter, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4573 (2002)
85. “Síntesis y caracterización del óxido magnetorresistivo  $A_xSr_{2-x}FeMoO_6$ , y su aplicación a un potenciómetro sin contactos”, Tesis Doctoral de J. Navarro, Universidad Autónoma de Barcelona (2003)
86. T. Nakamura, K. Kuniyama, Y. Hirose, *Mat. Res. Bull.* **16**, 321 (1981)
87. T. Saha-Dasgupta and D.D. Sarma, *Phys. Rev. B* **64**, 064408 (2001)
88. D. Stoeffler and S. Colis, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**, 400 (2005)
89. J. Navarro, J. Fontcuberta, M. Izquierdo, J. Avila, and M.C. Asensio, *Phys. Rev. B* **70**, 054423 (2004)
90. [http://www.lasurface.com/Data\\_base/Aw\\_xps\\_consult\\_gen.htm](http://www.lasurface.com/Data_base/Aw_xps_consult_gen.htm)

91. M.S. Moreno, J.E. Gayone, M. Abbate, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R.D. Sánchez, A. de Siervo, R. Landers, and G. Zampieri, *Solid State Commun.* **120**, 161 (2001)
92. G van der Laan and I.W. Kirkman, *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 4189 (1992)
93. J.P. Crocombette, M. Pollak, F. Jollet, N. Thromat, and M. Gautier-Soyer, *Phys. Rev. B* **52**, 3143 (1995)
94. A. Fujimori, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Taniguchi, and S. Suga, *Phys. Rev. B* **34**, 7318 (1986)
95. J.M.D. Coey and G.A. Sawatzky, *J. Phys. C* **4**, 2386 (1971)
96. T. Saitoh, A.E. Bocqet, T. Mizokawa, and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **52**, 2925 (2000)
97. 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. J.-J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985)
99. J. Navarro, J. Fontcuberta, M. Izquierdo, J. Avila, and M.C. Asensio, *Phys. Rev. B* **69**, 115101 (2004)
100. T. Saitoh, M. Nakatake, H. Nakajima, O. Moritomo, A. Kakizaki, Sh. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada, and Y. Aiura, *Phys. Rev. B* **72**, 045107 (2005)
101. T. Saitoh, M. Nakatake, H. Nakajima, O. Moritomo, A. Kakizaki, Sh. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada, and Y. Aiura, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **144-147**, 601 (2005)
102. R-M. Thomas, V. Skumryev and J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.* **85**, 8 (1999)
103. A. Podlesnyak, S. Rosenkranz, F. Fauth, W. Marti, A. Furrer, A. Mirmelstein and H. J. Scheel, *J. Phys: Condens. Matter* **5** (1993) 8973-8982
104. J.L. García-Muñoz, J. Fontcuberta, M. Suaaidi, and X. Obradors, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, L787 (1996)
105. J. Lindén, T. Shimada, T. Motohashi, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *Solid State Commun.* **129**, 129 (2004)
106. A.H. Habib, C.V. Tomy, A.K. Nigam, and D. Bahadur, *Physica B*, in press
107. A.K. Azad, S.-G. Eriksson, Abdullah Khan, A Eriksson, and M. Tseggai, *J. Solid State Chem.* **179**, 1304 (2006)
108. G. Narsinga Rao, Saibal Roy, Chung-Yuan Mou, and J.W. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* **299**, 348 (2006)

109. P. Majewski, S. Geprägs, A. Boger, M. Opel, L. Alff, and R. Gross, *J. Magn. Mater.* **290**, 1154 (2005)
110. M. Retuerto, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, N. Menéndez, J. Tornero, and M García-Hernández, *J. Mater. Chem.* **16**, 865 (2006)
111. H.M. Yang, W.Y. Lee, H. Han, B.W. Lee, and C.S. Kim, *J. Appl. Phys.* **93**, 6987 (2003)
112. K. Yoshida, Y. Fujii, and H. Shimizu, *J. Appl. Phys.* **98**, 103901 (2005)
113. J. Kim, J.G. Sung, H.M. Yang, and B.W. Lee, *J. Magn Magn. Mater.* in press
114. En un Arrot-Plot, la temperatura de Curie está dada por la isoterma a la cual  $M^2$  vs.  $H/M$  presenta un comportamiento lineal
115. K. Sreedhar et al., *Phys. Rev. B* **46**, 6382 (1992)
116. J.A. Alonso, L.A. Fernández, F. Guinea, F. Lesmes, and V. Martín-Mayor, *Phys. Rev. B* **67**, 214423 (2003)
117. K. Phillips, A. Chattopadhyay, and A.J. Millis, *Phys. Rev. B* **67**, 125119 (2003)
118. L. Brey (private communication)
119. D. Serrate, J.M. de Teresa, J. Blasco, M.R. Ibarra, L. Morellón, and C. Ritter, *Eur. Phys. J. B* **39**, 35 (2004)
120. P. Panissod, “Magnetism: Molecules to Materials III, Nanosize Magnetic Materials”, editado por J.S. Miller y M. Drillon, Willey VCH, Weinheim Germany (2001) 297-327
121. Cz. Kapusta, P.C. Riedi, D. Zajac. M. Sikora, J.M. de Teresa, L. Morellon, M.R. Ibarra, *J. Mag. Mag. Materials* **242-245**, 701 (2000)
122. *The Handbook of Physics and Chemistry*, editado por Robert. C. Weast (CTC Press, Boca Ratón, 1987)
123. N. Mathur and P. Littlewood, *Physics Today* (January 2003), 25-30
124. S. Colis, D. Stoeffler, C. Mény, T. Fix, C. Leuvrey, G. Pourroy, A. Dinia, and P. Panissod, *J. Appl. Phys.* **98**, 033905 (2005)
125. H. Akai, M. Akai, S. Blugel, B. Drittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller and P.H. Dederichs, *Progress of Theoretical Physics, Supplement* **101**, 11(1990)
126. I.A. Campbell, *J. Phys. C (Solid St. Phys.)* **2** (7), 1338 (1969)
127. Y. Yasukawa, J. Lindén, T.S. Chan and R. S. Liu, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *J. Solid State Chem.* **177**, 2655 (2004)

128. N. Nguyen, F. Sriti, C. Martin, F. Bourée, J.M. Grèneche, A. Ducouret, F. Studer, and B. Raveau, *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 12629 (2002)
129. X.M. Feng, G.H. Rao, G.Y. Liu, W.F. Liu, Z.W. Ouyang, and J.K. Liang, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 1813 (2004)
130. P. Majewski, S. Geprägs, A. Boger, M. Opel, A. Erb, R. Gross, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Delin, F. Wilhelm, A. Rogalev, and L. Alff, *Phys. Rev. B* **72**, 132402 (2005)
131. M. Juliere, *Phys. Lett* **54**, 225 (1975)
132. M. García-Hernández, J.L. Martínez, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, and J.A. Alonso, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2443 (2001)
133. H.Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996)
134. Ll. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martínez, and X. Obradors, *Phys. Rev. B* **58**, 14697(R) (1998)
135. J.M.D. Coey, A. E. Berkowitz, Ll. Balcells, F. F. Putris, and A. Barry , *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3815 (1998)
136. D.D. Sarma, Sugata Ray, K. Tanaka, and A. Fujimori, *Cond-mat/0311013* (2003)
137. S. Lee, H.Y. Hwang, Boris I. Shraiman, W.D. Ratcliff II, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4508 (1999)
138. J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **53**, 11927(R) (1996)
139. D. Serrate, J. M. De Teresa, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, and J. Galibert, *Phys. Rev. B* **71**, 104409 (2005)
140. J. Tejada, B. Martínez, A. Labarta, and E.M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B* **44**, 7698 (1991)
141. B. Dieny, D. Givord and J.M. Ndjaka, *J. Mag. Mag. Mater.* **93**, 503 (1991)
142. D.T. Margulies et al, *Phys. Rev. B* **53**, 9175 (1996)
143. W. Eerenstein et al. *Phys. Rev. B* **68**, 014428 (2003)
144. J.-B. Moussy et al, *Phys. Rev. B* **70**, 1774448 (2004)
145. M. Bibes, K. Bouzehouane, A. Barthélémy, M. Besse, S. Fusil, M. Bowen, P. Seneor, J. Carrey, V. Cros, A. Vaurès, J.-P. Contour, and A. Fert , *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2629 (2003)
146. D. Rubi, C. Frontera, A. Roig, J. Nogués, J.S. Muñoz, and J. Fontcuberta, *Mater. Sci. Eng. B* **126**, 139 (2006)



147. A. Vértes, L. Korecz, and K. Burhuer, *Mössbauer Spectroscopy* (New York: Elsevier Scientific, 1979)
148. D. Sánchez, J.A. Alonso, M. García-Hernández, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 3673 (2005).
149. G. Shirane, D.E. Cox, and S.L. Ruby, *Phys. Rev.* **125**, 1158 (1962)
150. Dinesh Topwal, D.D. Sarma, H. Kato, Y. Tokura, and M. Avignon, *cond-mat/0512059v1* (2005)

## **Parte II**

### ***Diseño y construcción de un sensor magnetorresistivo digital***

## II.1

### *Sensores magnetorresistivos*

---

Un sensor magnético se define como un dispositivo capaz de traducir cierta propiedad de un campo magnético externo (intensidad, orientación en el espacio) en una variación de alguna de sus propiedades físicas, como tensión inducida en bornes, resistencia eléctrica, etc. Entre la familia de sensores magnéticos, los sensores magnetorresistivos son aquellos que presentan una modificación en su resistencia eléctrica ante la presencia de un campo magnético externo. Existen diversos mecanismos que provocan una respuesta magnetorresistiva, lo que da origen a distintos tipos de sensores, como se describirá a continuación

#### **II.1.1 Sensores A.M.R.**

Esta clase de sensores se fabrican a partir de materiales ferromagnéticos en los que la resistividad eléctrica depende fuertemente del ángulo entre la corriente eléctrica  $\mathbf{j}$  y la dirección de la magnetización  $\mathbf{M}$ . Este fenómeno, denominado “Magnetorresistencia Anisótropa” (*Anisotropic MagnetoResistance*, AMR), se debe a la existencia de anisotropía magnética en el material, la que puede tanto un origen intrínseco (relacionado con la estructura cristalina y la interacción espín-órbita) como extrínseco (asociado a la geometría de la muestra, y por lo tanto denominada “anisotropía de forma”). Estos sensores se suelen fabricar con una geometría rectangular, de forma tal que el eje fácil del material se alinee en el plano del sensor, en sentido longitudinal. Al aplicar una corriente eléctrica  $\mathbf{j}$ , la resistividad del material dependerá de si esta corriente es paralela o perpendicular a la magnetización  $\mathbf{M}$ . La Figura II.1.1 muestra un esquema de lo descrito anteriormente. La aplicación de un campo magnético externo  $\mathbf{H}$ , en el plano del sensor, produce una rotación de la magnetización que se traduce en una variación de la resistencia eléctrica. Esta clase de sensores se caracterizan por su bajo consumo, y poseen rangos de trabajo entre  $10^{-2}$  G y 50G y temperaturas de operación entre  $-50^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$ .

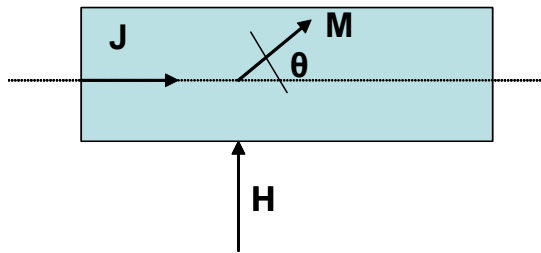


Figura II.1.1: Esquema que ilustra el fenómeno de magnetorresistencia anisótropa (AMR). La resistencia eléctrica depende del ángulo formado por la corriente  $J$  y la magnetización  $M$  del material. Dicho ángulo puede ser modificado mediante la aplicación de un campo magnético  $H$ .

## II.1.2 Sensores G.M.R.

Esta clase de sensores, desarrollados a partir de principios de la década del 90', basan su funcionamiento en el fenómeno de "Magnetorresistencia Gigante" (*Giant MagnetoResistance*, GMR), reportado por primera vez por A. Fert et al. en 1988 [1]. Consisten en estructuras multicapas en las que se alternan materiales ferromagnéticos y metales no ferromagnéticos. El espesor de las capas no magnéticas se ajustan de manera tal que las capas ferromagnéticas se acoplen antiferromagnéticamente en ausencia de campo externo. La corriente eléctrica se aplica en dirección longitudinal al sistema de multicapas, como se muestra en la Figura II.1.2. Cada electrón inyectado es sometido a numerosos procesos de *scattering*, lo que provoca que, además de avanzar en el sentido de la corriente, sufra desviaciones en sentido perpendicular a esta, describiendo trayectorias que pasen de una capa metálica no ferromagnética a una ferromagnética, y viceversa. El *scattering* en dicha interfase es dependiente en espín, viéndose reducido si los portadores poseen un espín paralelo a la dirección de la magnetización del material ferromagnético. Bajo campo nulo, la magnetización de dos capas contiguas será antiparalela, lo que produce que ambos canales de conducción *–spin-up* y *spin-down*- posean idéntica probabilidad de *scattering*, y una resistividad  $\delta_0$ . La aplicación de un campo magnético alinea los momentos de las distintas capas, por lo que uno de los canales de conducción se ve favorecido, reduciéndose su probabilidad de *scattering* y dando lugar a un estado de menor resistividad  $\delta_1 < \delta_0$ . Estas estructuras pueden presentar cambios de resistencia relativos de hasta 80% (sistemas Co-Cu) a baja

temperatura, y un 40% a temperatura ambiente. La aplicación de una capa antiferromagnética dura en la parte superior del sensor (lo que produce un anclaje magnético de la capa magnética mas próxima a ella) mejora notablemente la sensibilidad a campo débiles, obteniéndose respuestas de entre 4-20% para campos de entre 10-80 Oe. Este tipo de dispositivos se denomina “válvulas de espín”.

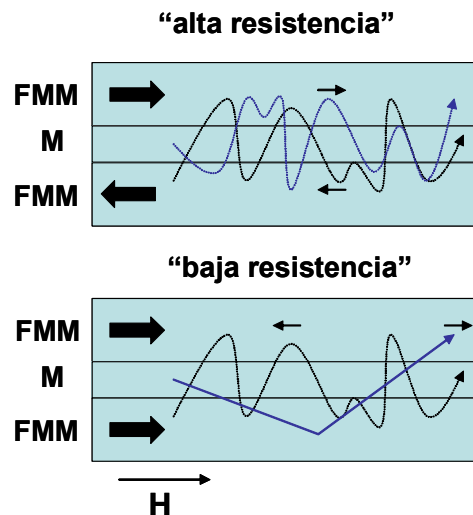


Figura II.1.2: Esquema que ilustra el fenómeno de Magnetorresistencia Gigante (GMR). Cuando las magnetizaciones de las capas ferromagnéticas (FMM) son antiparalelas, ambos canales de conducción poseen igual probabilidad de scattering. En cambio, cuando los dos electrodos ferromagnéticos se alinean de forma paralela mediante la aplicación de un campo externo  $H$ , la probabilidad de scattering del canal de conducción con espín paralelo al de la magnetización de los electrodos se reduce, originando un estado de menor resistencia.

### II.1.3 Sensores C.M.R.

Estos sensores basan su funcionamiento en la “Magnetorresistencia Colosal” (Colossal MagnetoResistance, CMR), fenómeno descubierto en la década del 90’ a partir del estudio de ciertas familias de óxidos ferromagnéticos de manganeso – “manganitas”- [2] que presentan una dramática disminución de su resistencia eléctrica ante la aplicación de un campo magnético externo. La magnetorresistencia en este tipo de materiales tiene un carácter tanto intrínseco como extrínseco. La MR intrínseca – de escaso interés tecnológico - tiene origen en la reducción, ante la aplicación de un campo magnético, del desorden térmico de los espines en las cercanías de la temperatura de Curie. Este alineamiento se refleja en una disminución de la resistividad. La MR

extrínseca ocurre en materiales cerámicos, y tiene su origen en la fuerte dependencia en espín del transporte inter-granular. La probabilidad de salto electrónico de un grano a otro depende de la orientación relativa entre los espines de ambos granos. Si estos son paralelos, dicha probabilidad se maximiza; si son antiparalelos, la probabilidad se minimiza. Ante campo nulo, los espines apuntan a direcciones aleatorias en el espacio; la aplicación de un campo magnético alinea los espines en una misma dirección, favoreciendo el transporte inter-granular y provocando una disminución en la resistencia. La Figura II.1.3 ilustra el mecanismo anteriormente descrito.

La magnetorresistencia se optimiza en compuestos ferromagnéticos que poseen una banda de conducción completamente polarizada en espín (también conocidos como ferromagnetos semi-metálicos), como es el caso de las manganitas, algunas aleaciones Heussler [3,4], las dobles perovskitas [5], el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [6], o el  $\text{CrO}_2$  [7]. En los últimos años ha sido reportada la funcionalización de distintos dispositivos magnetorresistivos basados en capas gruesas, depositadas sobre alúmina, de la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  [8-12]

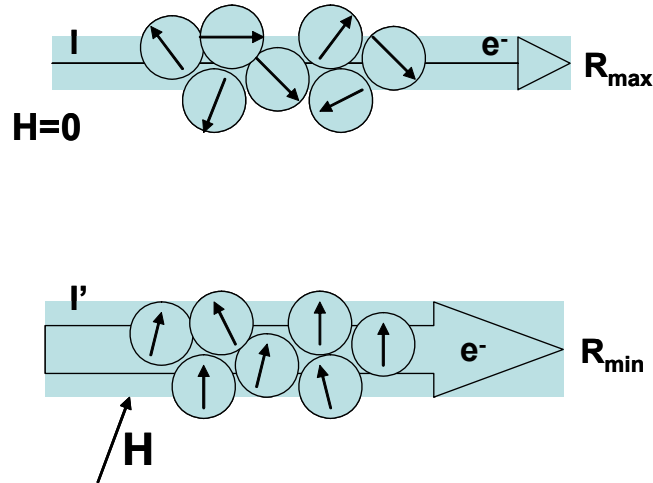


Figura II.1.3: Esquema del fenómeno de magnetorresistencia extrínseca en materiales ferromagnéticos granulares. La conducción intergranular se ve favorecida si los espines de granos adyacentes son paralelos. Dicha alineación se puede lograr mediante la aplicación de un campo magnético  $H$ , dando lugar a una disminución de la resistencia del material. Este efecto se maximiza en materiales con una banda de conducción polarizada en espín.

#### II.1.4 Sensores T.M.R.:

Implementados con éxito por primera vez en el año 1994 [13], estos dispositivos consisten en dos capas de un metal ferromagnético separadas por una capa aislante, de algunos nanómetros de espesor. Si se aplica una tensión entre los dos electrodos ferromagnéticos, la corriente que circule dependerá de la orientación relativa entre las magnetizaciones de éstos, siendo máxima si se orientan de forma paralela, y mínima si se orientan de forma antiparalela. Este fenómeno se denominó “Magnetorresistencia Túnel” (*Tunnel MagnetoResistance*, TMR). En la Figura II.1.4 se muestra la magnetorresistencia a temperatura ambiente de una unión túnel de CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co, observándose una variación relativa en la resistencia de alrededor del 10%. Dicha respuesta se incrementa a baja temperatura, alcanzando un valor del 20% a 4.2K [13]. Al igual que en el caso de la CMR, la TMR se maximiza si los electrodos poseen una banda de conducción totalmente polarizada en espín [14]. En los últimos años se ha reportado la construcción de uniones túnel a partir de ferromagnetos semi-metálicos como la manganita La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> [15-17] o la doble perovskita Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> [18], observándose, en el primero de los casos, valores de magnetorresistencia túnel a bajas temperaturas mayores al 1800% [17].

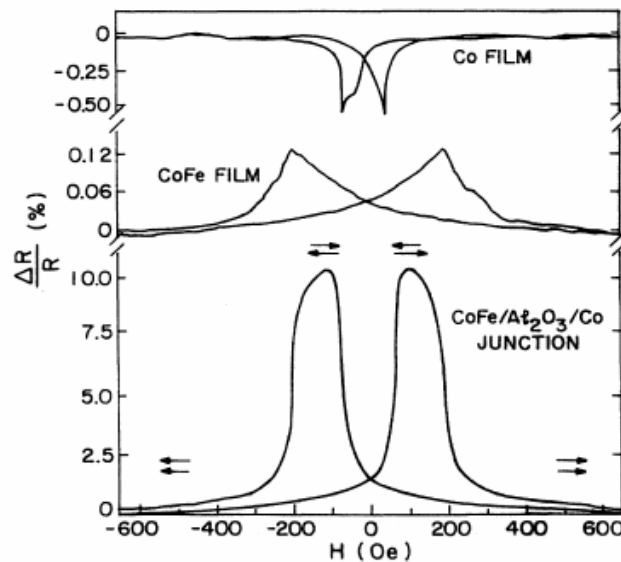


Figura II.1.4: Magnetorresistencia túnel a temperatura ambiente de una multicapa de CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co.

La Figura se ha tomado de la Ref. [13].

## II.2

### ***Construcción de un sensor magnetorresistivo digital (DIMOS)***

---

#### **II.2.1 Motivación**

El objetivo del trabajo descrito a partir de este apartado y hasta el fin de la segunda parte de esta Tesis, consistió en el diseño y fabricación de un sensor de posición, sin contacto y digital (“ON-OFF”). Este se construyó a partir de materiales granulares magnetorresistivos depositados mediante serigrafía sobre un substrato barato y de amplia aplicación industrial como la alúmina. La demanda de este tipo de sensores proviene, en gran parte, de la industria de la automoción. Este trabajo se realizó en colaboración con las empresas Navarra Componentes Electrónicos (NACESA) y Quality Chemicals, dentro del marco del proyecto *DIGital MagnetOresistive Sensors* (DIMOS, financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia).

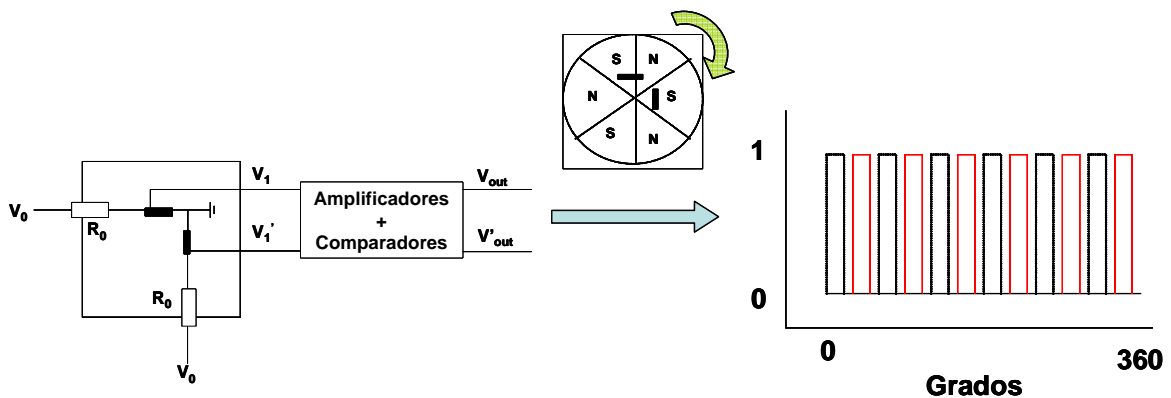
En este Capítulo se describirá el diseño del sensor y el primer ensayo de validación realizado, utilizando como material magnetorresistivo la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ .

#### **II.2.2 Diseño del sensor**

El sensor diseñado, como se muestra en la Figura II.2.1, consta de dos pistas magnetorresistivas formando un ángulo de  $90^\circ$  entre ellas. Cada una de las pistas es conectada en serie con una resistencia externa  $R_0$  y alimentada con una tensión de entrada  $V_0$ , midiéndose a su vez las caídas de tensión  $V_1$  y  $V_1'$  sobre cada una de ellas. Frente al sensor se alinea un imán hexapolar (ver esquema en la Figura II.2.1), que puede rotar sobre su eje. Al producirse la rotación, el campo magnético actuando en cada una de las pistas magnetorresistivas varía, lo que se traduce en una modificación de las resistividades, y por tanto, de la tensiones de salida. Cuando una zona de campo máximo pasa frente a una pista magnetorresistiva, se obtiene un estado de resistencia mínima; el estado de resistencia máxima se obtiene cuando una de las zonas de transición entre dos zonas de polaridad inversa se alinea frente a la pista. El carácter hexapolar del imán utilizado determina las características de las señales de salida  $V_1$  y  $V_1'$ . Éstas, desfasadas en  $90^\circ$ , muestran seis máximos/mínimos cada  $360^\circ$ . Dichas



señales se procesan mediante sendos amplificadores/comparadores, transformándose en ondas cuadradas que definen dos estados “0” y “1”, de máxima y mínima resistividad, respectivamente. La duplicidad en la señal de salida se debe a requerimientos de redundancia. De acuerdo a los requerimientos del diseño, las pistas magnetorresistivas deben poseer una magnetorresistencia  $>2\%$  a 5kOe y 135 °C (408K), mientras que el sensor debe tener un rango de operabilidad entre -40 y 135°C (408K). El método elegido para la fabricación de las capas magnetorresistivas ha sido la serigrafía sobre alúmina.

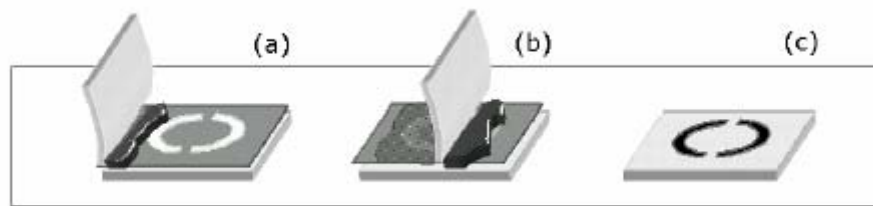


*Figura II.2.1: Esquema de funcionamiento del sensor DIMOS. Las dos pistas magnetorresistivas, formando un ángulo de 90 grados, se conectan de acuerdo al diagrama mostrado en la Figura y se sitúan frente a un imán hexapolar. Al girar el imán, la resistencia de las pistas, y por lo tanto las tensiones  $V_1$  y  $V_1'$ , varían. Los estados de resistencia (tensión) mínima se alcanzan cuando las pistas enfrentan el centro de cualquiera de los polos (N o S), mientras que los de máxima resistencia (tensión) tienen lugar cuando las pistas se sitúan frente a la zona de transición entre dos polos contiguos. Luego de digitalizar la señal de salida, se obtienen dos trenes de ondas cuadradas, desfasadas en 90°, que reflejan la rotación del imán.*

### II.2.3 Fabricación de capas gruesas por serigrafía

El proceso de serigrafía es uno de los métodos de fabricación de capas gruesas más sencillos y baratos. Adicionalmente, es de fácil escalabilidad, lo que facilita notablemente su transferencia a la industria. Consiste básicamente de tres pasos: preparación de la tinta, pintado de la capa y secado del vehículo orgánico. La tinta se prepara mezclando el material a serigrafar con un vehículo orgánico, en proporciones que dependen tanto del tamaño de grano del material de partida como de las

propiedades deseadas de la capa final. En general, la carga utilizada (definida como la proporción en peso material/vehículo orgánico) para polvos micrométricos es de 3:1, mientras que para materiales nanométricos es de 1:2. El pintado de la capa sobre el sustrato elegido, según se esquematiza en la Figura II.2.2, se realiza haciendo pasar la tinta mediante presión a través de una máscara o malla con el motivo deseado. El grosor final de la capa estará determinado tanto por la carga de la tinta como por la apertura de la malla de serigrafado. Finalmente, la capa pintada es sometida a un proceso de secado en aire y a 100-200°C. Una vez que la capa esta seca, se procede al tratamiento de sinterización, con el objeto de eliminar el vehículo orgánico mediante su descomposición con la temperatura, así como también de adherir la capa sobre el sustrato y obtener conectividad entre los granos del material. Si bien el material orgánico se descompone a temperaturas relativamente bajas, de entre 400 y 500°C, la adherencia y el sinterizado se logran a temperaturas más altas, de alrededor de 1000 o 1100°C en óxidos cerámicos como los utilizados en este trabajo.



*Figura II.2.2: Esquema del proceso de serigrafía. Se deposita la tinta sobre la malla con el motivo deseado (a), se desplaza la espátula, presionando la tinta sobre la malla (b), y se obtiene una capa serografiada con el motivo escogido (c).*

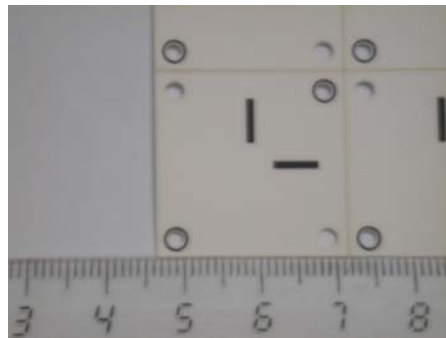
#### **II.2.4 Ensayos de validación utilizando la manganita $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$**

La manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LSMO) es un ferromagneto semi-metálico con una temperatura de Curie de  $\sim 360\text{K}$  [19] que presenta, en muestras policristalinas, una elevada magnetorresistencia de bajo campo para temperaturas menores que  $T_C$  [20]. El hecho de que su  $T_C$  sea del orden de la temperatura ambiente, hacen que el LSMO sea inviable para aplicaciones que requieran temperaturas de operación mayores que esta (como es el caso del sensor DIMOS); sin embargo, su puesta en forma y funcionalización como capa gruesa serigrafada ha sido realizada anteriormente con

éxito [8-12], por lo que es un buen material para realizar un ensayo de validación (o *proof of concept*) del sensor.

#### II.2.4.1 Preparación y caracterización de capas gruesas de LSMO

La preparación de la tinta a serigrafiar se realizó a partir de un polvo de LSMO nanométrico proporcionado por Quality Chemicals (referencia de producto 066619). La tinta se preparó con una carga 1.3/1, según el método industrial utilizado habitualmente por NACESA. La serigrafía, realizada también por NACESA, se realizó sobre substratos de alúmina de 0.65mm de espesor a través de una máscara de acero inoxidable con una superficie libre -definida como el cociente entre la apertura de la pantalla y el grosor de los hilos que forman la malla- del 40%. Dicha máscara posee la geometría final del sensor DIMOS, la que se puede apreciar en la Figura II.2.3.



*Figura II.2.3: Fotografía de las capas de LSMO serografiadas sobre alúmina, con la geometría final del sensor DIMOS. El substrato posee 25 mm de lado, mientras que las pistas magnetorresistivas de LSMO son de 6 x 1 mm<sup>2</sup>.*

El proceso de secado se efectuó en un horno de convección durante 12 minutos a una temperatura de 200°C. El sinterizado se realizó en el ICMAB en una mufla, en aire, durante 8 horas a 1100°C. Las capas obtenidas resultaron bien adheridas, mecánicamente estables y con una superficie homogénea y libre de fisuras. En la Figura II.2.4(a) se muestra una imagen de microscopía de barrido electrónico de una de las capas, observándose una estructura porosa con granos sub-micrométricos bien conectados entre sí.

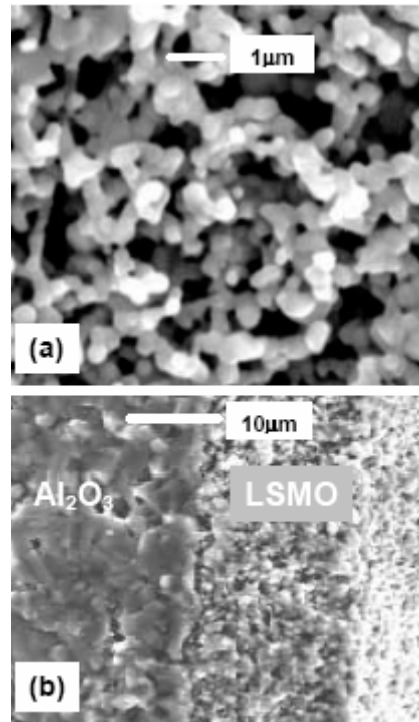


Figura II.2.4: (a) Imagen de SEM de una capa de LSMO sinterizada a 1100°C. (b) Imagen lateral de SEM de la misma capa, observándose un espesor de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ .

El espesor de las capas, como se aprecia en la Figura II.2.4(b), es de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ . Las propiedades de transporte se midieron según la técnica usual de 4 puntas. La resistencia de 4-puntas a temperatura ambiente es de 40  $\Omega$ , lo que equivale a una resistividad de 0.01  $\Omega\text{cm}$ . Este valor es consistente con valores reportados en muestras cerámicas de LSMO con tamaño de grano similar a las estudiadas aquí [10]. La Figura II.2.5 muestra la respuesta magnetorresistiva a temperaturas de 30, 50 y 70°C de una de las capas. El valor de MR medido a temperatura ambiente al más alto campo aplicado ( $H=5.5\text{kOe}$ ) es de alrededor de 1.5%, lo que es algo inferior al valor reportado previamente en capas gruesas de LSMO sinterizadas a la misma temperatura (2.6% para  $H=5.5\text{kOe}$  [11]). La diferencia radica en que el tiempo de sinterización utilizado en este caso es mayor, lo que aumenta la conectividad entre granos y debilita el mecanismo de túnel intergranular dependiente en espín, reduciéndose la magnetorresistencia. Adicionalmente, la Figura II.2.5 muestra que la magnetorresistencia decae con la temperatura, desde un  $\sim 1.4\%$  a 30°C hasta un  $\sim 1\%$  a 70°C (en ambos casos a 5 kOe). Esto se relaciona tanto con la disminución de la

magnetización como con una pérdida de la polarización de espín en las fronteras de grano al aumentar la temperatura [21].

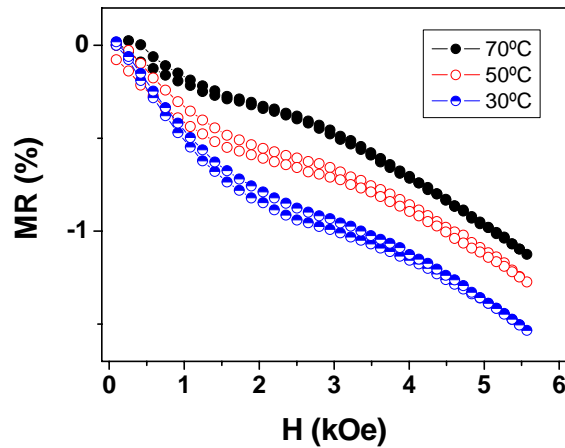


Figura II.2.5: Magnetorresistencia como función del campo aplicado, para distintas temperaturas, de una capa gruesa de LSMO.

#### II.2.4.2 Ensamblaje y prueba del sensor DIMOS

El utillaje previsto para la aplicación final, como se muestra en la Figura II.2.6, comprende un rotor, una caja que alberga al imán, una concentrador de flujo y una placa con los circuitos para el tratamiento de la señal de salida. El imán utilizado es un imán hexapolar permanente de Sm-Co, de 18mm de diámetro, con una magnetización perpendicular a su superficie. La Figura II.2.7(a) muestra un mapa Hall de la componente axial del campo magnético del imán, observándose en colores distintos las zonas correspondientes a las dos polaridades posibles. El campo magnético medio que actúa sobre cada pista magnetorresistiva se obtiene integrando el campo magnético local (establecido a partir del corte mostrado en la Figura II.2.7(b)) en una superficie equivalente a la de la pista. El campo magnético medio máximo (zonas centradas en el centro de cada zona monopolar) a una distancia de 1mm de la superficie del imán es de aproximadamente  $\langle B \rangle_{\text{MAX}} \sim 2.6 \text{ kOe}$ , mientras que el campo medio mínimo (zonas centradas en las transiciones entre zonas de polaridad opuesta) es de alrededor de  $\langle B \rangle_{\text{MIN}} \sim 0.2 * \langle B \rangle_{\text{MAX}}$ . Hay que resaltar que debido al tamaño finito de las pistas magnetorresistivas el valor de  $\langle B \rangle_{\text{MIN}}$  es no nulo.



Figura II.2.6: Utillaje para el montaje del sensor DIMOS. Las distintas componentes se describen en el texto.

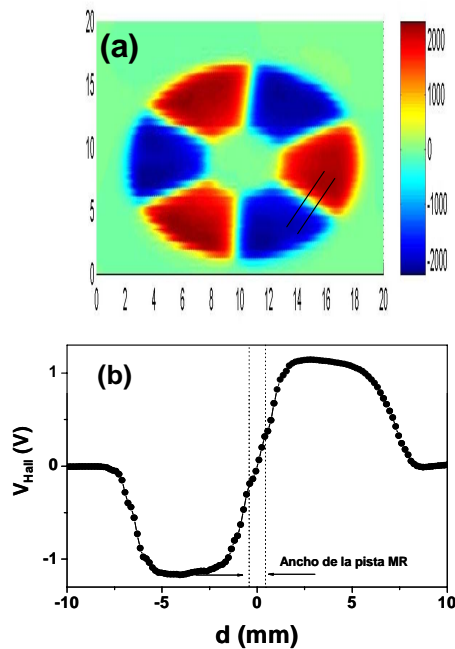


Figura II.2.7: (a) Mapa Hall de la componente axial del campo magnético provisto por el imán hexapolar de Sm-Co. Las zonas rojas y azules corresponden a zonas de polaridad opuesta. (b) Corte del mapa Hall, correspondiente a la zona indicada con una línea negra en (a). Las líneas de puntos indican el ancho de la pista magnetorresistiva, mostrando que el campo mínimo actuando sobre la pista debe ser no nulo.

Con el objeto de realizar un *test* preliminar del funcionamiento del sensor, éste se ensambló con el utillaje de la Figura II.2.6, acoplándose el rotor de forma solidaria a un motor de forma de poder controlar la rotación del imán, como se muestra en la fotografía de la Figura II.2.8. Una de las pistas de LSMO se conectó en serie con una resistencia de  $220\Omega$ , y se aplicó una diferencia de tensión de 1V entre ambos bornes

(ver esquema en el inserto de la Figura II.2.8). La salida sobre la pista magnetorresistiva se midió mediante un multímetro standard.

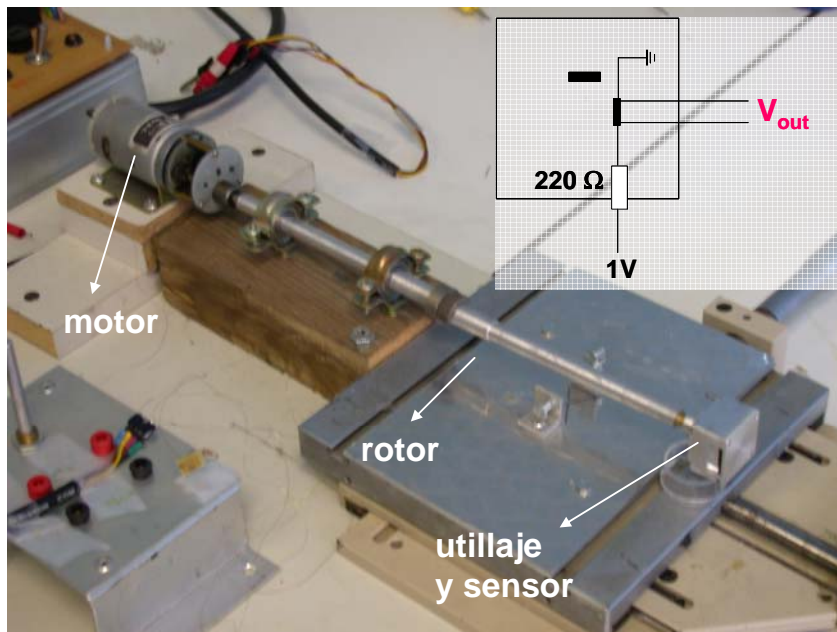


Figura II.2.8: Fotografía del montaje de laboratorio con el que se realizó la caracterización inicial del sensor DIMOS. El inserto muestra un esquema del conexionado eléctrico.

Al girar el imán a velocidad constante, la señal de salida –Figura II.2.9(a)– muestra una oscilación periódica, con seis estados de resistencia máxima y seis de resistencia mínima cada  $360^\circ$  de giro, de acuerdo a lo esperado a partir del diseño explicado en la Sección II.2.2. La salida pico-a-pico, normalizada por la entrada de 1V, es de aproximadamente 0.08%, lo que corresponde a una magnetorresistencia de  $\sim 0.4\%$ . Este valor es algo menor al esperado; a partir de la Figura II.2.5 se observa que la variación de resistencia entre los campos  $\langle B \rangle_{\text{MAX}} = 2.6 \text{ kOe}$  y  $\langle B \rangle_{\text{MIN}} \sim 0.2 \cdot \langle B \rangle_{\text{MAX}}$  debe ser de alrededor de 0.7%. Adicionalmente, la Figura II.2.9(a) muestra que la estructura de la señal de salida posee cierta irregularidad. Por lo tanto, estas observaciones permiten inferir una dependencia entre la intensidad y forma de la señal de salida y la alineación entre las pistas magnetorresistivas y el imán. Esto se confirma al desalinear intencionalmente la orientación de la pista con respecto al imán, observándose que la señal de salida se modifica de manera crítica, como se observa en la Figura II.2.9(b).

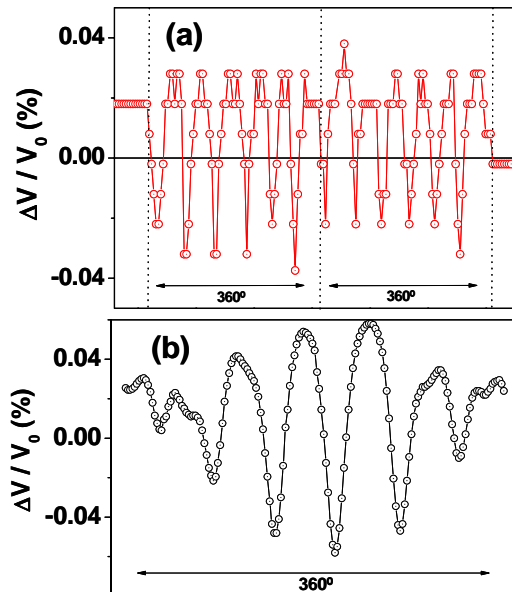
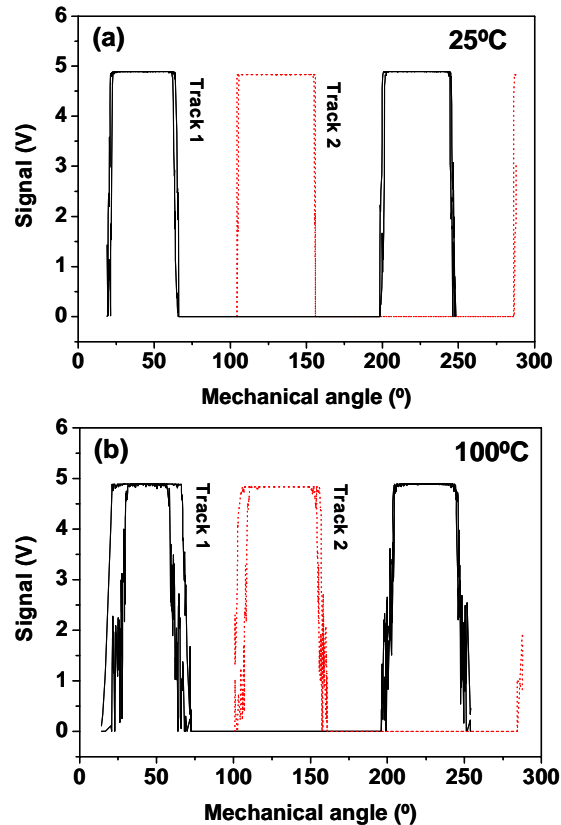


Figura II.2.9: (a) Señal de salida obtenida en el test de laboratorio del sensor DIMOS de manganita. Se observa un señal estable, mostrando seis máximos /mínimos por vuelta, de acuerdo a lo esperado en el diseño original (imán hexapolar); (b) señal obtenida al desalinearse intencionalmente la pista magnetorresistiva con respecto al imán.

A continuación, se procedió a estudiar el funcionamiento del sensor en su modo “ON-OFF”, y a evaluar la respuesta en temperatura. Estos *tests* fueron realizados por NACESA. El imán utilizado fue un barra bipolar de ferrita, la que genera un campo de aproximadamente 0.5kOe en el plano del sensor (se supone una separación imán-sensor de 1mm). Hay que notar que la menor intensidad de campo magnético proporcionado por la ferrita en comparación con el imán de Sm-Co debe afectar la intensidad de la señal de salida. Sin embargo, este efecto se encuentra parcialmente compensado por la existencia de magnetorresistencia anisótropa. Como el campo magnético está, en este caso, en el plano del sensor, el ángulo entre la dirección de la corriente y el campo magnético varía al rotar el imán, produciéndose entonces una contribución adicional a la magnetorresistencia. Las salidas de ambas pistas de LSMO son digitalizadas mediante amplificadores y comparadores, según el esquema de la Figura II.2.1. La rotación del imán es controlada por medio de un sistema *motor-encoder* de 3200 micropasos. Los experimentos fueron realizados en una cámara climática industrial, a temperaturas entre 0 y 120°C, y con el sensor ensamblado con su utillaje final (Figura II.2.6). En la Figura II.2.10 se muestran dos de las medidas obtenidas, a 25 y 100°C, observándose claramente en ambos casos la existencia de dos señales cuadradas (cada una proveniente



de una pista de LSMO) desfasadas en  $90^\circ$ . A pesar de la reducción de la magnetorresistencia del LSMO al aumentar la temperatura, hay que destacar que el sensor funciona aún a  $100^\circ\text{C}$  ( $373\text{K}$ ), temperatura levemente superior a la  $T_C$  del LSMO. Los ensayos realizados a temperaturas mayores revelaron la ausencia de señal magnetorresistiva.



*Figura II.2.10: Señales de salida, tanto a temperatura ambiente como a  $100^\circ\text{C}$ , del sensor DIMOS de manganita en su configuración final ON-OFF. Se observan dos señales, desfasadas en  $90^\circ$ , mostrando cada una dos picos por vuelta (se recuerda que estos ensayos se realizaron en NACESA utilizando un imán de ferrita bipolar).*

## II.2.5 Resumen y Valoración

En este Capítulo se ha presentado el diseño del sensor magnetorresistivo digital DIMOS. La viabilidad de dicho diseño se validado mediante el uso de la manganita LSMO como material magnetorresistivo, habiéndose demostrado la operabilidad del sensor entre temperatura ambiente y  $100^\circ\text{C}$ .

A continuación se detallarán los intentos de implementación como pista magnetorresistiva de materiales más adecuados –en particular, la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  y la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - para cumplir con las prestaciones requeridas inicialmente por el sensor DIMOS (MR >2% a 5kOe y 135 °C, y un rango de operabilidad entre -40 y 135°C).

## II.3

### ***Implementación del $Sr_2FeMoO_6$ como pista magnetorresistiva***

---

#### **II.3.1 Motivación**

En el Capítulo anterior se expusieron los ensayos de validación realizados en el sensor DIMOS, utilizando la manganita LSMO como material funcional. El siguiente paso es entonces implementar el sensor con un material magnetorresistivo que cumpla con las prestaciones requeridas por el diseño del sensor. El proyecto DIMOS contemplaba originalmente la implementación de la doble perovskita  $Sr_2FeMoO_6$  (SFMO) como pista magnetorresistiva. Su alta temperatura de Curie (~400-420K) [5] y la elevada magnetorresistencia observada en muestras cerámicas (10% a 70kOe y 300K) [5], permitió suponer que este material era el más adecuado para la implementación de este tipo de sensores. Sin embargo, y como se verá a continuación, la puesta a punto de capas gruesas de SFMO con buenas propiedades funcionales presenta numerosas dificultades.

#### **II.3.2 Capas gruesas de SFMO**

##### **II.3.2.1 Trabajo previo**

El depósito y optimización de capas serigrafiadas de SFMO comenzó en el marco del proyecto Europeo A.M.O.R.E. entre los años 2000 y 2002, y constituyó parte del trabajo de Tesis Doctoral de J. Navarro [22]. En este apartado se resumirán los resultados más importantes que arrojó dicho trabajo.

Luego de ensayar distintos tipos de sustratos de alúmina y procesos de sinterizado, se llegó a la conclusión de que para lograr una adecuada adherencia y conectividad entre granos (indispensable para tener una buena magnetorresistencia) era necesario realizar un sinterizado a alta temperatura (>1200°C). Esto provocaba un problema grave de interdifusión entre la alúmina del sustrato y la capa, por lo que fue necesario introducir una capa *buffer* de YSZ (zirconia estabilizada con itrio; un material barato, fácil de sinterizar y altamente refractario) que actuara como barrera entre el

substrato y el SFMO. De acuerdo a esto, el proceso final de sinterizado se corresponde con el esquema mostrado en la Figura II.3.1.

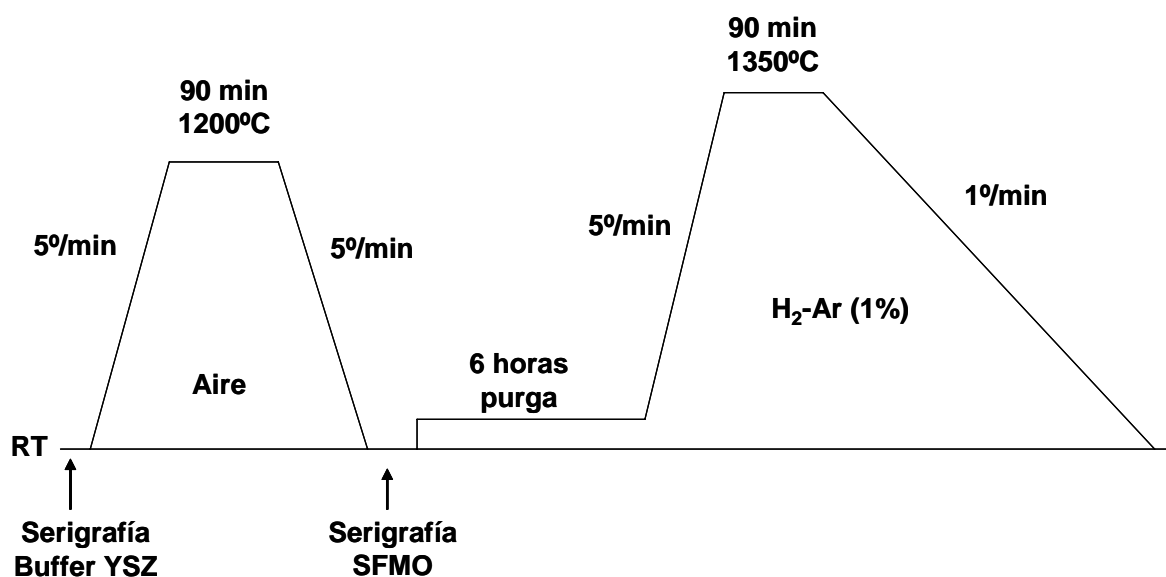


Figura II.3.1: Esquema del proceso de sinterizado de capas gruesas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{SFMO}$

En primer lugar se serigrafía el *buffer* de YSZ y se lo sinteriza en aire, a  $1200^\circ\text{C}$  durante 90 min. Luego se serigrafía la capa de SFMO y se la sinteriza bajo un flujo de 40 ml/s de  $\text{H}_2\text{-Ar (1\%)}$ , a  $1350^\circ\text{C}$  y durante 90 min. El enfriamiento final se realiza lentamente, a  $-1^\circ/\text{min}$ , para maximizar el orden catiónico. Hay que notar que previamente al sinterizado del SFMO se realiza una purga del horno de 6 horas a  $60^\circ\text{C}$ , con el objeto de eliminar cualquier contenido de  $\text{O}_2$  residual y evitar la oxidación de la muestra. Es bueno recordar que la capacidad reductora de la atmósfera –controlado tanto por la temperatura como por el flujo de  $\text{H}_2\text{-Ar}$ - se debe ajustar cuidadosamente para evitar la formación de impurezas (Fe metálico si esta es muy reductora, y  $\text{SrMoO}_4$  si no es lo suficientemente reductora).

Básicamente se trabajó en dos clases de capas: unas fabricadas íntegramente en el ICMAB, utilizando tintas y serigrafiados “de laboratorio”, y otras fabricadas por NACESA, de acuerdo a sus procedimientos industriales. En todos los casos, el sinterizado se realizó en el ICMAB. En la Tabla II.3.1 se muestran las condiciones de preparación de ambos tipos de capas.

	ICMAB	NACESA
<b>Vehículo orgánico</b>	RV-25	Polímero basado en poliéster
<b>YSZ</b>	Micrométrico (Diopma)	Nanométrico (Zrchem)
<b>Secado de la capa</b>	110°C – 15 min	200°C – 30 min
<b>Serigrafiado</b>	Casero	Industrial

Tabla II.3.1: Condiciones de preparación de las capas de SFMO NACESA e ICMAB [22].

Como se verá a continuación, los dos tipos de capas presentan distintas características. En primer lugar, mientras las capas ICMAB muestra adherencia nula (Figura II.3.2(a)), las capas NACESA poseen adherencia y estabilidad mecánica aceptables, como se observa en la imagen transversal de SEM de la Figura II.3.2(b). Si bien las razones últimas de esta diferencia no se comprenden bien, podría deberse a que el serigrafiado industrial es de mejor calidad que el “casero”, facilitándose así la adherencia.

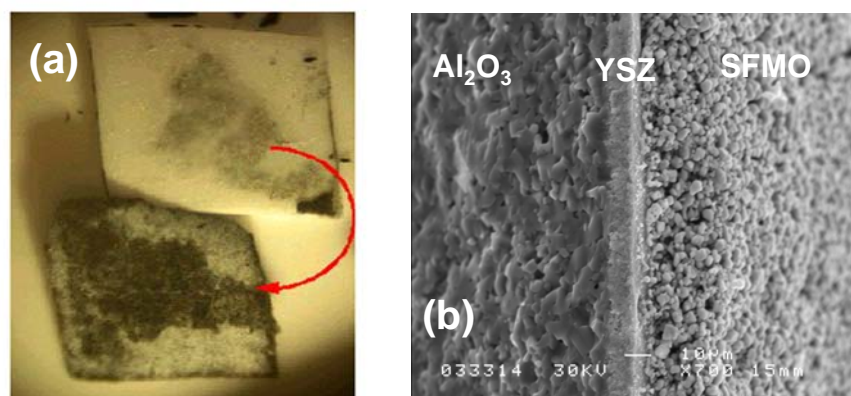


Figura II.3.2: (a) Fotografía que muestra la falta de adherencia de las capas de SFMO fabricadas por NACESA [22]; (b) Imagen de SEM de una capa NACESA. Se observan claramente el substrato, el buffer de YSZ (espesor de 10 μm) y la capa de SFMO (30 μm).

Siguiendo con la comparación entre ambos tipos de capas, las propiedades de transporte (Figura II.3.3) muestran que mientras las capas ICMAB poseen una señal magnetorresistiva similar a la del material masivo (12% a 10K y 5kOe; 4.5% a 300K y

5kOe), la magnetorresistencia en las capas NACESA se ve severamente reducida (2% a 10K y 5kOe; <0.5% a 300K y 5kOe). Más diferencias pueden encontrarse al observar la evolución de la resistencia en función de la temperatura: las capas ICMAB son aislantes (coeficiente de temperatura negativo), mientras que las capas NACESA son metálicas (coeficiente de temperatura positivo).

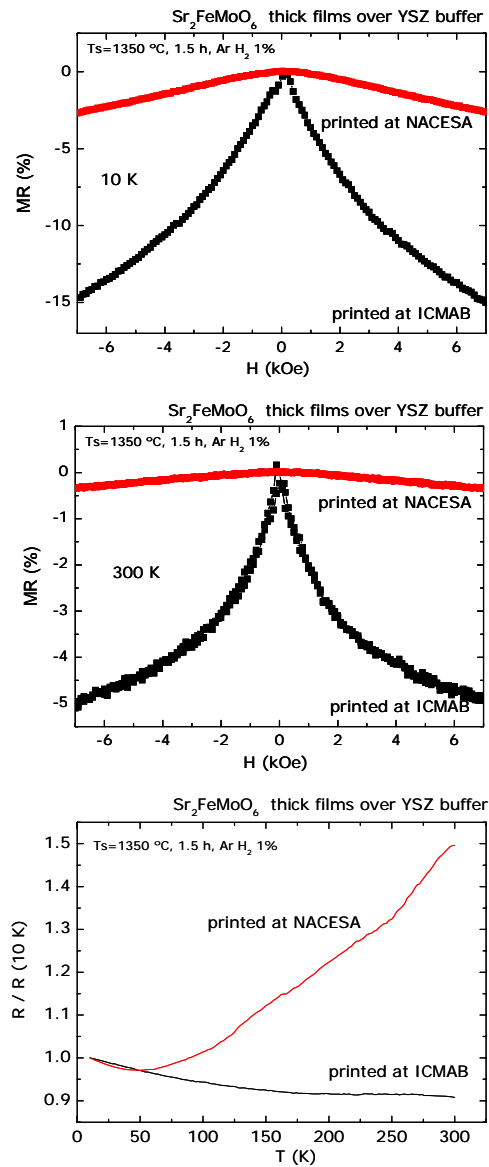


Figura II.3.3: Comparación entre las propiedades de magnetotransporte de capas gruesas de SFMO fabricadas en NACESA y en ICMAB. Magnetorresistencia a 10K (superior), 300K (media) y resistencia como función de la temperatura (inferior). Mientras las capas ICMAB muestran buena magnetorresistencia y comportamiento aislante, las capas NACESA son metálicas y muestran baja magnetorresistencia. Todas las figuras se extrajeron de la Ref. 22

Por último, las micrográficas SEM de la Figura II.3.4 muestran que aunque las capas ICMAB parecen estar un poco mejor fundidas, la diferencia en conectividad entre ambas muestras no parece ser crítica.

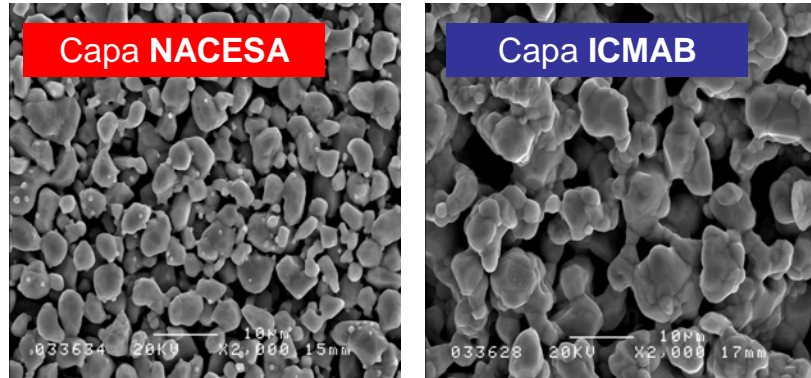


Figura II.3.4: Micrográficas SEM de capas de SFMO fabricadas en NACESA e ICMAB.

Lo descrito en este apartado fue el punto de partida del trabajo realizado en la optimización de capas gruesas de SFMO, y que se detallará a continuación.

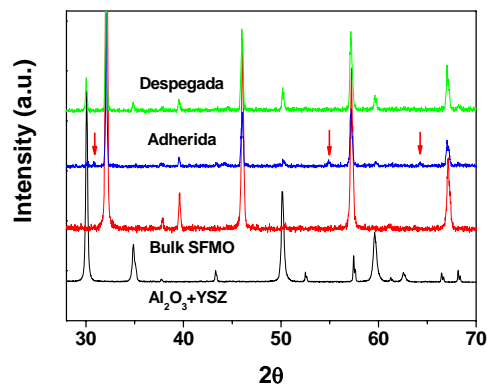


Figura II.3.5: Comparación entre los espectros de DRX correspondientes a capas de SFMO adheridas y no adheridas. También se muestran, como referencia, difractogramas del SFMO masivo y de un substrato de alúmina con un buffer de YSZ. Las flechas indican la presencia en la capa adherida de una nueva fase, producto de la interdifusión entre el SFMO y el YSZ

### II.3.2.2 Aumento del espesor de la capa de SFMO (NACESA)

Según se mostró anteriormente, las capas adheridas (NACESA) presentan una magnetorresistencia substancialmente menor que la del material *bulk*. Esto podría tener

origen en la existencia de interdifusión entre el *buffer* de YSZ y la capa de SFMO, produciéndose modificaciones químicas en el SFMO que afecten el comportamiento magnetorresistivo. La existencia de interdifusión se confirma al observar en detalle los difractogramas mostrados en la Figura II.3.5, donde se aprecia la existencia, en el caso de la capa adherida, de picos de difracción que no pertenecen al SFMO, al sustrato ni al *buffer*. Esto indica la presencia de una nueva fase, producto de una reacción química entre el SFMO y el YSZ. Por lo tanto, se podría suponer que si se aumenta el espesor de la capa de SFMO la interdifusión afectará solo a la región de material mas cercana al YSZ, quedando disponible para el transporte una zona “limpia”, más cercana a la superficie de la capa. De acuerdo a esto, se fabricaron nuevas muestras doblando el espesor de la capa de SFMO, de 30 $\mu\text{m}$  a 60 $\mu\text{m}$  (como se observa en la imagen SEM de la Figura II.3.6), mediante dos pintados consecutivos con un secado intermedio.

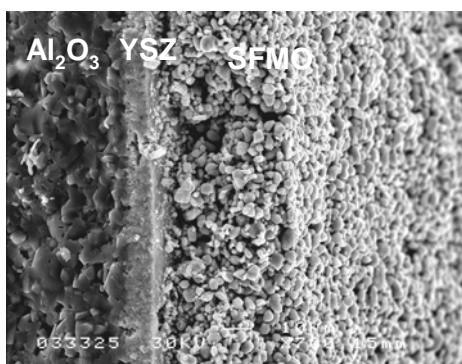


Figura II.3.6: Imagen de SEM de una capa de SFMO de doble espesor (60 $\mu\text{m}$ ).

La Figura II.3.7 muestra que, efectivamente, los picos asociados a la interdifusión no están presentes en la capa más gruesa, confirmando que dicha reacción se restringe a una zona cercana a la interfase con el YSZ. En la Figura II.3.8 se observa la magnetorresistencia medida, tanto a temperatura ambiente como a 10K, en la muestra con “doble capa” de SFMO, obteniéndose valores similares (<0.5% a 300K y 5kOe) que en el caso de la “capa simple”. Por lo tanto, hay que concluir que la supresión de la magnetorresistencia de las capas NACESA no es consecuencia de modificaciones químicas en el SFMO producto de su reacción con el *buffer* de YSZ.



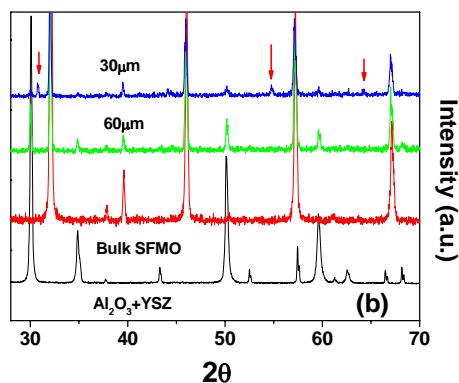


Figura II.3.7: Comparación entre espectros de XRD de dos capas de SFMO de 30 y 60 μm de espesor. Se observa que los picos asociados a la interdifusión YSZ-SFMO, presentes en la capa más delgada, desaparecen en la capa más gruesa.

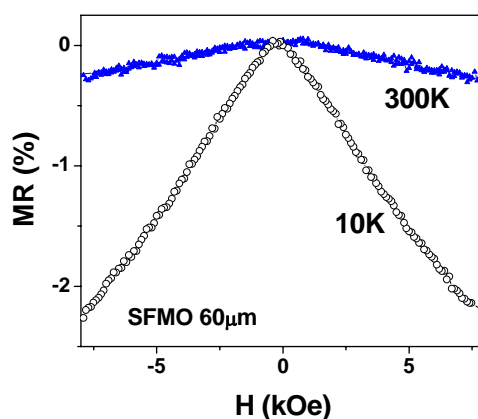


Figura II.3.8: Magnetorresistencia como función del campo de una capa de SFMO de 60 μm. Las medidas se realizaron a 10K y a temperatura ambiente (300K).

### II.3.2.3 Modificaciones en la tinta

El siguiente intento de obtener capas adheridas y funcionales fue motivado al comparar las diferentes evoluciones de la resistencia en función de la temperatura de las capas ICMAB y NACESA (recordar la Figura II.3.3). El hecho de que estas últimas sean metálicas sugiere la posible presencia de canales adicionales de conducción intergranulares, no dependientes en espín, que podrían inducir una disminución de la magnetorresistencia. Esto podría ser consecuencia de alguna diferencia en los procesos de preparación de ambas clases de capas.

YSZ	Vehículo orgánico	Espesor	MR (%) a 5kOe	
			10K	300K
<i>Micrométrico</i> (DIOPMA)	<i>Polímero basado en poliéster</i>	<i>30<math>\mu</math>m</i>	1.5	0.2
		<i>60<math>\mu</math>m</i>	1.9	0.3
<i>Nanométrico</i> (Zrchem)	<i>Polímero basado en poliéster</i>	<i>30<math>\mu</math>m</i>	1.2	<0.1
		<i>60<math>\mu</math>m</i>	1.8	0.4
<i>Micrométrico</i> (DIOPMA)	RV-25	<i>30<math>\mu</math>m</i>	1	<0.1
		<i>60<math>\mu</math>m</i>	1.3	0.2
<i>Nanométrico</i> (Zrchem)	RV-25	<i>30<math>\mu</math>m</i>	0.8	0.1
		<i>60<math>\mu</math>m</i>	1.4	<0.1

Tabla II.3.2: Condiciones de fabricación de capas de SFMO preparadas en NACESA. Se ensayaron distintos vehículos orgánicos y buffers de YSZ. En ningún caso se mejoró la señal magnetorresistiva.

El análisis de la Tabla II.3.1 muestra que ambos tipos de capas difieren en el vehículo orgánico utilizado en la preparación de la tinta. Adicionalmente, se observa también una diferencia en el material de partida para la fabricación del *buffer* de YSZ. Si bien esta última diferencia no debería tener influencia en las propiedades funcionales de la capa de SFMO, también se la tomó en cuenta en la sistemática realizada. Por lo tanto, se decidió preparar nuevas capas NACESA utilizando todas las combinaciones posibles de vehículos orgánicos y *buffers* de YSZ, como se recoge en las dos primeras columnas de la Tabla II.3.2. Las capas se sinterizaron a 1350°C, de acuerdo al proceso descrito anteriormente (ver Figura II.3.1). Las capas resultaron bien adheridas, con una microestructura similar a la observada previamente en las capas NACESA (ver Figura II.3.4). Como se observa en las dos últimas columnas de la tabla anterior, en ningún caso se obtuvo una mejora notable de la señal magnetorresistiva observada previamente en las capas NACESA (<2% a 10K y 5kOe; <0.5% a 300K y 5kOe).

Por lo tanto, la diferencia en las propiedades funcionales de las capas NACESA e ICMA B no se encuentra en el vehículo orgánico utilizado en la preparación de la tinta, ni en el tipo de YSZ con que se fabrica la capa *buffer*.

#### II.3.2.4 Re-optimización de las condiciones de sinterizado

Continuando con los intentos de obtener capas de SFMO adheridas y con propiedades funcionales similares al *bulk*, el siguiente paso fue realizar un proceso de re-optimización de las condiciones de sinterización. Dado que el proceso original (Figura II.3.1) fue optimizado utilizando capas fabricadas íntegramente en ICMAB, es posible suponer que en el caso de las capas NACESA el proceso utilizado no sea el óptimo, pudiendo tener lugar una sobre-reducción del material que origine una segregación de Fe metálico. La presencia de Fe, aún en pequeñas cantidades indetectables por medio de difracción, podría modificar críticamente las propiedades de transporte intergranular. Con el objeto de no afectar la buena adherencia de las capas, la temperatura de sinterizado se mantuvo en 1350°C, mientras que la capacidad reductora de la atmósfera se ajustó variando el flujo de Ar-H<sub>2</sub> (1%), como se detalla en la primera columna de la Tabla II.3.3. Recordamos que el flujo utilizado originalmente era de 40 ml/s. Las capas obtenidas resultaron bien adheridas y mecánicamente estables. Los espectros de XRD realizados no muestran la presencia de picos asociados a impurezas (Fe metálico o SrMoO<sub>4</sub>), lo que indica que en caso de existir éstas se producen en cantidades por debajo del límite de detección de la técnica. Desde el punto de vista microestructural, no se observan variaciones apreciables al modificar el flujo de H<sub>2</sub>-Ar utilizado en la sinterización.

La tercera columna de la Tabla II.3.3 muestra qué las diferentes condiciones de sinterizado ensayadas no producen una mejora sensible en la magnetorresistencia (ésta se sigue manteniendo menor a 0.5% a 300K y 5kOe, en comparación con el 4.5% observado tanto en *bulk* como en las capas ICMAB). Por lo tanto, se verificó que la baja magnetorresistencia de las capas de SFMO NACESA no tiene origen en condiciones de sinterización no óptimas. Revisando una vez más los “ingredientes” utilizados durante el proceso de fabricación de las capas, podría suponerse que alguno de los aditivos industriales utilizados en la preparación de las capas NACESA (por ejemplo humectantes-dispersantes, o antiespumantes-desaireantes) podría modificar la superficie de los granos del SFMO, afectando de esta manera el transporte intergranular dependiente de espín.

### **II.3.3 Ensamblaje y prueba del sensor DIMOS**

Debido a los inherentes problemas encontrados a la hora de obtener capas gruesas de SFMO con buena adherencia y propiedades funcionales adecuadas, no se han

realizado ensayos de ensamblado y *test* del sensor DIMOS con este material como pista magnetorresistiva.

Flujo $H_2$ -Ar (ml/s)	Espesor	MR (%) a 5kOe y 300K
40	30 $\mu m$	0.2
	60 $\mu m$	0.3
35	30 $\mu m$	0.25
	60 $\mu m$	0.3
25	30 $\mu m$	0.45
	60 $\mu m$	0.3
20	30 $\mu m$	0.15
	60 $\mu m$	-
15	30 $\mu m$	-
	30 $\mu m$	0.15

Tabla II.3.3: Detalle de los distintos flujos de  $H_2$ -Ar utilizados en el proceso de sinterización de capas de SFMO NACESA. La tercera columna muestra la respuesta magnetorresistiva a temperatura ambiente.

### II.3.4 Resumen y Valoración

En este Capítulo se ha presentado el trabajo destinado a implementar la doble perovskita  $Sr_2FeMoO_6$  como pista magnetorresistiva del sensor DIMOS. Se ha encontrado que dicho material presenta enormes dificultades a la hora de ser funcionalizado como capa gruesa. Las capas fabricadas -de acuerdo al proceso de serigrafiado industrial standard- presentan una señal magnetorresistiva muy reducida con respecto a la del material masivo, que no ha podido ser mejorada a pesar de haberse ensayado diferentes estrategias de optimización. En base a esto, se decidió centrar los esfuerzos en la funcionalización de otro material magnetorresistivo, como lo es la magnetita.

## II.4

### *Implementación del $Fe_3O_4$ como pista magnetorresistiva*

---

#### II.4.1 Motivación

Las dificultades encontradas con el SFMO a la hora de obtener capas gruesas con propiedades funcionales similares a las del *bulk* motivaron la búsqueda de otro material magnetorresistivo con una elevada temperatura de Curie, que fuera capaz de cumplir con los requerimientos del sensor DIMOS. La elección recayó entonces en el óxido  $Fe_3O_4$  (magnetita), cuyo potencial para su aplicación en dispositivos magnetorresistivos ya fue señalada hace algunos años [25]. En este Capítulo se describirá el trabajo realizado en la obtención de capas gruesas de magnetita, y en su posterior implementación como pista magnetorresistiva del sensor DIMOS.

#### II.4.2 La magnetita. Generalidades.

La magnetita – mineral de fórmula  $Fe_3O_4$ , cuyo descubrimiento se remonta a los griegos, alrededor del año 800 a.C.- fue el primer material magnético observado por el hombre en la naturaleza. Estructuralmente, el  $Fe_3O_4$  se encuadra dentro de las llamadas “espinelas inversas”, presentando dos posiciones cristalográficas para los átomos de hierro: una con un entorno de oxígenos tetraédrico (normalmente denominada posición “A”), ocupada por  $Fe^{3+}$ , y la restante con entorno octaédrico (posición “B”), ocupada por átomos  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  (ver Figura II.4.1). Por esta razón se suele describir la fórmula  $Fe_3O_4$  utilizando la notación  $(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ . La magnetita posee una simetría cúbica (grupo de espacio  $Fd3m$ ) con un parámetro de red  $a=8.394\text{\AA}$ .

Desde el punto de vista magnético, el  $Fe_3O_4$  muestra una temperatura de Curie muy por encima de temperatura ambiente ( $\sim 850\text{K}$ ) y una magnetización de saturación de  $92\text{ emu/gr}$  (o equivalentemente,  $4\ \mu_B/\text{f.u.}$ ), producto del acople ferromagnético entre los cationes del sitio B y antiferromagnético entre éstos y los cationes del sitio A de la espinela. Sus propiedades de transporte muestran un comportamiento metálico, consecuencia de un mecanismo de *hopping* entre átomos de  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  del sitio B de la espinela. La resistividad a temperatura ambiente es de  $\sim 5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . A baja temperatura ( $\sim 120\text{K}$ ), la magnetita muestra una transición metal-semiconductor (llamada usualmente

transición de Verwey), donde el *hopping* electrónico se congela. Si bien históricamente se creyó que dicha transición era acompañada por el establecimiento de un orden de carga entre los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , esta interpretación ha sido puesta en duda recientemente [32]. La Figura II.4.2 muestra la evolución de la resistencia como función de la temperatura de una capa de magnetita, observándose la transición de Verwey a  $T_V \sim 110\text{K}$ .

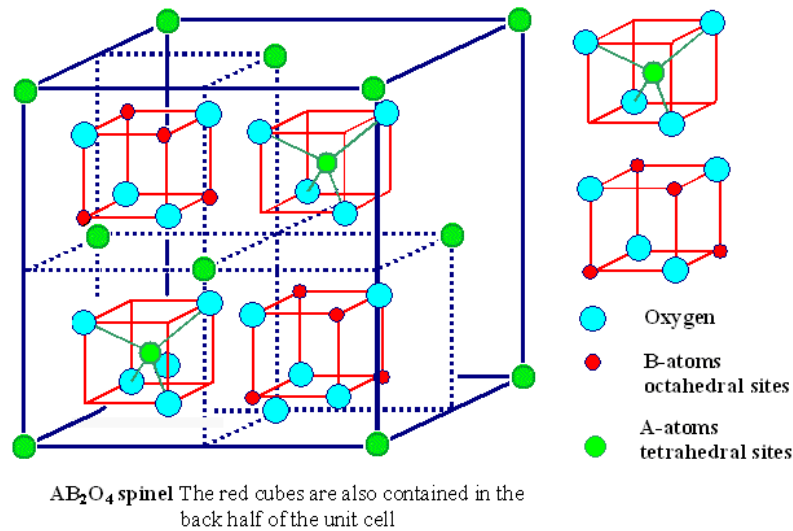


Figura II.4.1: Esquema que muestra la estructura de una espinela  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . En el caso de la magnetita, los sitios A (tetraédricos) están ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$ , mientras que los sitios B (octaédricos) están ocupados por  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

Cálculos de estructura de bandas predicen que este material posee una banda de conducción polarizada en espín [6], lo que la definiría como un ferromagneto semi-metálico. Las propiedades de magnetotransporte de la magnetita se han comenzado a estudiar recientemente, encontrándose tanto en muestras monocristalinas [23] como en capas epitaxiales [24] una elevada magnetorresistencia negativa en las cercanías de la temperatura de Verwey. Por otro lado, Coey et al. han señalado la existencia de magnetorresistencia a temperatura ambiente en muestras cerámicas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [25], sugiriéndose una contribución dominante de las fronteras de grano en las propiedades de magnetotransporte. Al igual que en el caso de otros sistemas con elevada polarización de espín (manganitas, dobles perovskites), la dependencia en espín del transporte intergranular produce elevados valores de magnetorresistencia, aún a temperatura ambiente.

Esto ha generado un renovado interés en este material debido a su potencial para el desarrollo de dispositivos de electrónica de espín.

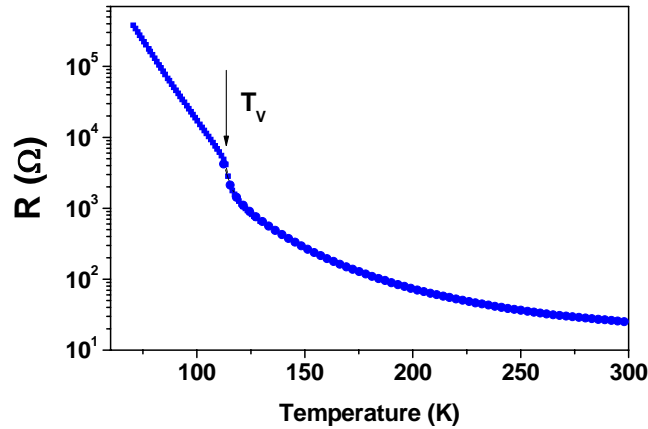


Figura II.4.2: Evolución de la resistencia con la temperatura de una capa de magnetita. La transición de Verwey está indicada con una flecha.

### II.4.3 Fabricación y caracterización de capas gruesas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### II.4.3.1 Serigrafía

El proceso de fabricación de las capas magnetoresistivas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se realizó siguiendo un esquema similar al utilizado en las capas de SFMO, con la única diferencia de que la serigrafía se realizó directamente sobre los substratos de alúmina. En primer lugar, NACESA preparó capas de  $5 \times 2 \text{ mm}^2$  sobre substratos de alúmina de 0.63 mm de espesor, como se muestra en la Figura II.4.3. La tinta se preparó a partir de polvo comercial de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cuya caracterización previa muestra la presencia de un ~2% del óxido antiferromagnético  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura II.4.4(a)), y una magnetización de saturación de ~75 emu/gr, menor que los 92 emu/gr característicos de la magnetita pura (Figura II.4.4(b)). La tinta se preparó con una carga 4:1, mientras el secado posterior a la serigrafía se realizó en una estufa de convección a 200°C, durante 30 minutos.

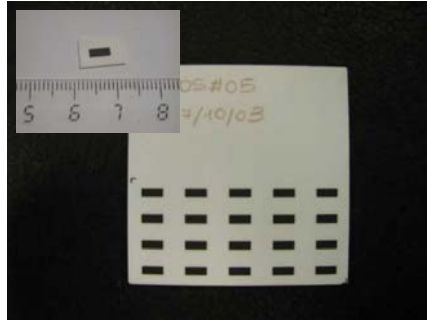


Figura II.4.3: Fotografía de las capas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pintadas por NACESA.

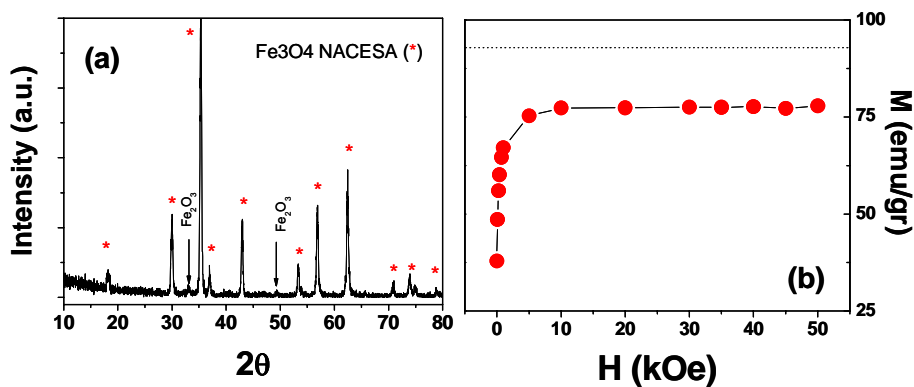


Figura II.4.4: (a) Espectro de XRD de la magnetita utilizada en la preparación de la tinta para serigrafía; (b) Magnetización como función del campo (datos tomados a 10K) del mismo material. Las líneas punteadas indican la magnetización teórica de la magnetita.

### II.4.3.2 Sinterizado

La Figura II.4.5 muestra el diagrama de fases – temperatura versus presión parcial de  $\text{O}_2$  – del sistema Fe-O, para una presión total de 1 atmósfera [26]. De la Figura anterior es evidente que, a una temperatura dada, la presión parcial de oxígeno es un parámetro crítico en la estabilización de distintos óxidos: hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , wustita FeO, o Fe metálico. Hay que resaltar que además de las fases enumeradas anteriormente también existe una fase adicional denominada maghemita o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Dicho compuesto posee la misma estructura de espinela inversa que la magnetita (de hecho, es posible considerarla como una forma no estequiométrica del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), por lo que es sumamente difícil de distinguir por medio de difracción de rayos-X. Es un compuesto ferrimagnético con una magnetización de saturación de  $1.18 \mu_B$  por



átomo de Fe, lo cuál es un 15% menor que la magnetización de saturación de la magnetita ( $1.33 \mu_B/\text{átomo de Fe}$ ). Esta diferencia permite, en principio, identificar esta fase a partir de medidas magnéticas.

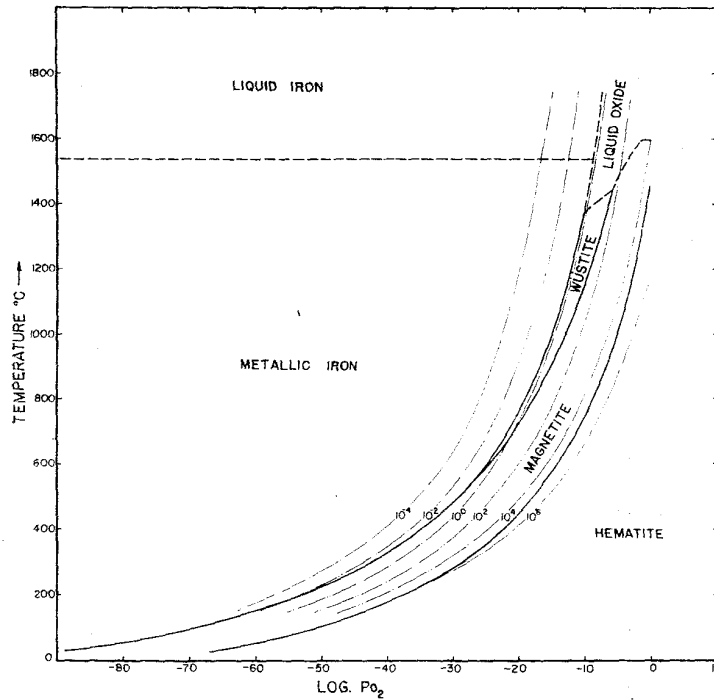
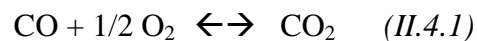


Figura II.4.5: Diagrama de fases (temperatura versus presión parcial de oxígeno) del sistema Fe-O, para una presión total de 1 atmósfera.

La Figura II.4.5 muestra que la magnetita es estable en una banda de presiones parciales de  $O_2$  muy estrecha, por lo que es crucial tener un estricto control de la capacidad reductora de la atmósfera para lograr un correcto sinterizado de las capas. Dicho proceso se realizó en en el Laboratoire de Physico-Chemie de l'Etat Solide (Université Paris-Sud, Orsay), con la asistencia de P. Berthet y J. Berton. La atmósfera utilizada para alcanzar la presión parcial de oxígeno adecuada es una mezcla de CO (2%)-CO<sub>2</sub> (39.2%)-N<sub>2</sub> (58.8%). Esta mezcla es de las denominadas *buffer*, ya que, de acuerdo a la ecuación de equilibrio



la presión parcial de oxígeno queda determinada por la temperatura y las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub>. El horno utilizado es tubular, de atmósfera controlada y posicionado de forma vertical, con un mecanismo que permite introducir y retirar la muestra de la zona caliente de forma de minimizar el tiempo de sinterizado. La mezcla de gases utilizada se realiza *in-situ*, mediante un sistema de mezclado mecánico. El proceso de sinterizado se esquematiza en la Figura II.4.6. En principio se sitúa a la muestra en un extremo del tubo del horno mientras éste se calienta, en atmósfera de N<sub>2</sub>, hasta alcanzar la temperatura T<sub>s</sub> de sinterizado. Posteriormente, se modifica la atmósfera hasta lograr la mezcla de CO-CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> deseada, y se lleva la muestra lentamente hasta la zona caliente. Luego de transcurrido el tiempo de sinterizado, se vuelve a llevar nuevamente la muestra lejos de la zona caliente, se modifica la atmósfera dejando solo N<sub>2</sub> puro, y se deja enfriar el sistema. Hay que resaltar que si se dejara la muestra todo el tiempo en la zona caliente el sinterizado se realizaría igualmente; sin embargo, minimizando el tiempo durante el cual la muestra se encuentra a alta temperatura se logra evitar un crecimiento excesivo en el tamaño de grano, de forma de afectar lo menos posible la respuesta magnetorresistiva final de la magnetita. Se exploraron temperaturas de sinterizado de entre 900 y 1100°C, el tiempo de sinterizado fue en todos los casos de 45', y el desplazamiento de la muestra hasta la zona caliente (y viceversa) se realizó de forma manual en aproximadamente 30'.

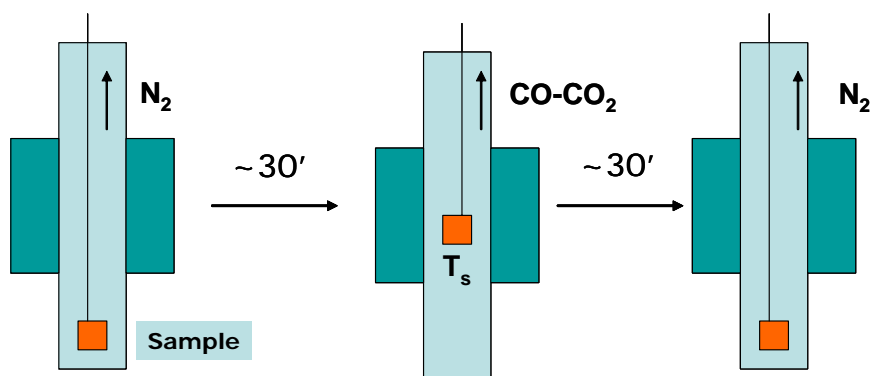


Figura II.4.6: Esquema que muestra el proceso de sinterizado de las capas de magnetita. Tanto la introducción como la remoción de la muestra en la zona caliente del horno se realiza, de forma manual, en aproximadamente 30 minutos.

### II.4.3.3 Caracterización

En la Figura II.4.7 se muestran los espectros de DRX correspondientes a muestras sinterizadas a distinta temperatura, observándose en todos los casos la presencia de picos de difracción pertenecientes a la magnetita. No se aprecia la existencia de reflexiones asociadas a otros óxidos de hierro. Las capas obtenidas para  $T_S=1000$  y  $1100^\circ\text{C}$  presentan una adherencia aceptable con el sustrato, mientras que la sinterizada a  $900^\circ\text{C}$  resultó totalmente despegada.

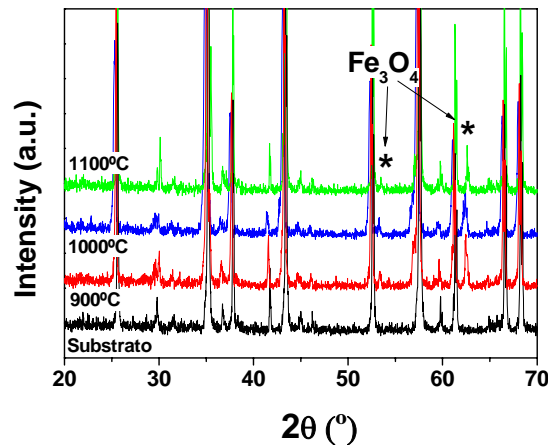


Figura II.4.7: Espectros de XRD de capas gruesas de magnetita sinterizadas a diferentes temperaturas. Los picos de difracción correspondientes a la magnetita se indican con \*, mientras el resto de los picos pertenecen al sustrato de alúmina utilizado.

La Figura II.4.8 muestra que el espesor de las capas es de  $25\ \mu\text{m}$ , mientras que la imagen de SEM de la Figura II.4.9 muestra la presencia de granos micrométricos, cuyo tamaño y conectividad aumenta ligeramente al aumentar la temperatura de sinterizado.

En la Figura II.4.10 se aprecian medidas de magnetización como función de la temperatura para alguna de las capas obtenidas, observándose una respuesta ferromagnética con una magnetización de saturación muy cercana a la teórica. Esto da una indicación adicional de que la fase formada posee un alto porcentaje de magnetita, ya que la presencia de otros óxidos como FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ambos de carácter antiferromagnético) o de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ferrimagneto con una magnetización de saturación

menor a la de la magnetita) producen una disminución en la magnetización de saturación del material.

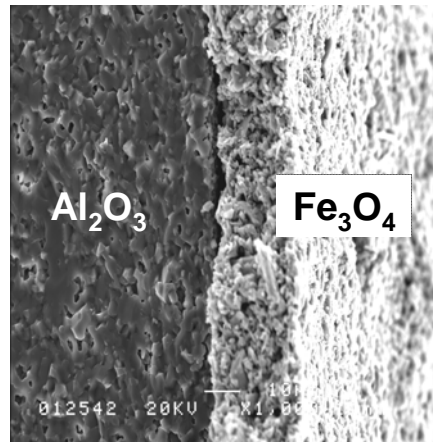


Figura II.4.8: Imagen de SEM de una capa gruesa de magnetita sobre alúmina. Se aprecia que el espesor de la capa es de  $\sim 25\mu\text{m}$ .

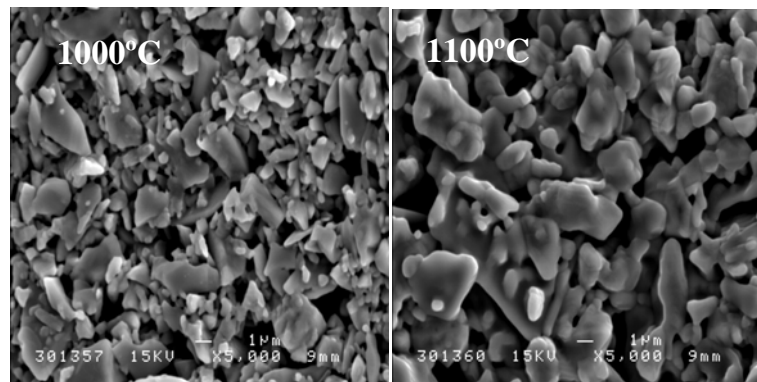


Figura II.4.9: Imágenes de SEM de dos capas de magnetita sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$ , respectivamente. Se observa un ligero crecimiento de grano al aumentar la temperatura de sinterizado.

Las propiedades de magnetotransporte –resistencia en función de la temperatura y del campo magnético- se muestran en la Figura II.4.11. El comportamiento de la resistencia al variar la temperatura es de tipo semiconductor, apreciándose un fuerte incremento de la resistividad, de alrededor de cinco órdenes de magnitud, en el rango de temperaturas medido. No se observa ninguna singularidad que refleje la transición de Verwey ( $T_V \sim 120\text{K}$ ). Esto indica que el transporte está fuertemente dominado por la contribución inter-granular, quedando enmascarado así el comportamiento metálico del *bulk* para temperaturas por sobre la transición de Verwey.

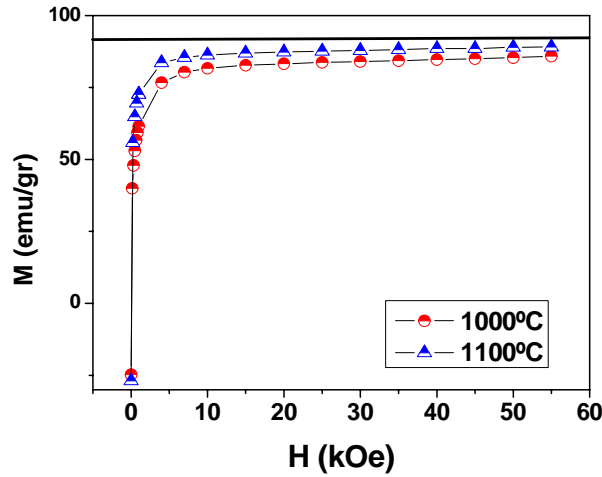


Figura II.4.10: Magnetización como función del campo (datos tomados a 10K) de capas gruesas de magnetita sinterizadas a distintas temperaturas. La línea superior indica la magnetización teórica del material.

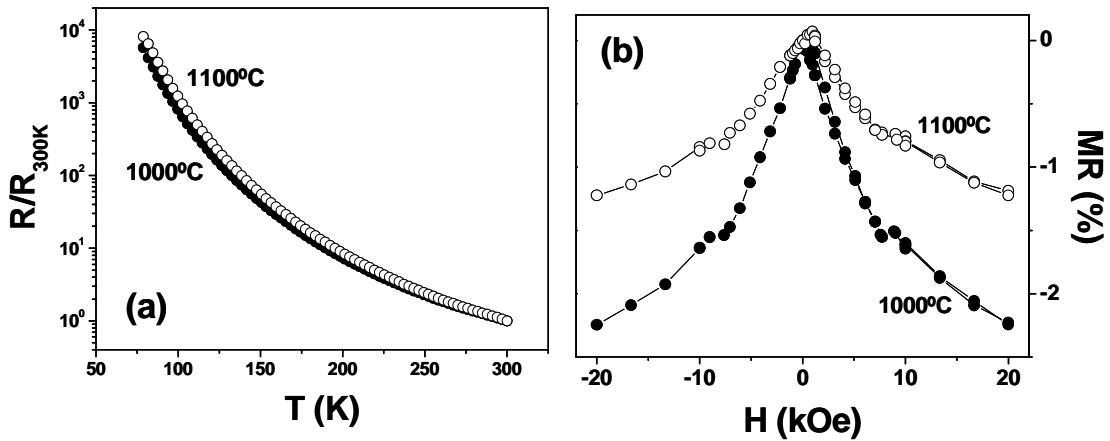


Figura II.4.11: (a) Evolución de la resistencia como función de la temperatura de dos capas gruesas de magnetita sinterizadas a 1000°C y 1100°C, respectivamente; (b) Magnetorresistencia como función del campo para las mismas muestras. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

Las resistividades a temperatura ambiente resultaron de  $\sim 7$  y  $\sim 40$   $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ , para las muestras sinterizadas a 1000 y 1100°C, respectivamente. Este aumento en la resistividad con la temperatura de sinterizado, si bien ha sido observado anteriormente por otros grupos [27], es en principio sorprendente, ya que una temperatura de sinterizado mayor implica una mejor conectividad intergranular, y por lo tanto un debilitamiento de las barreras aislantes presentes en las fronteras de grano. Por lo tanto,

la resistividad debería disminuir reflejando un valor más próximo al del *bulk*. Una posibilidad razonable es que al aumentar la temperatura de sinterizado se modifique la composición química de las fronteras de grano, de manera que la contribución de éstas a la resistividad se vea incrementada.

La Figura II.4.11(b) muestra que la señal magnetorresistiva a temperatura ambiente decrece al aumentar la temperatura de sinterizado. Este comportamiento sí es consistente con un escenario en el cual una mejor conectividad entre granos impacta negativamente en la magnetorresistencia (la cual se relaciona con el transporte intergranular polarizado en espín). En la Tabla II.4.1 se compara la magnetorresistencia observada a temperatura ambiente en nuestras muestras con los valores reportados originalmente por Coey et al. en muestras cerámicas y capas policristalinas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [25]. Es claro que nuestras capas muestran una respuesta magnetorresistiva comparable a las reportadas en dicho trabajo. Adicionalmente, de la Tabla II.4.1 se observa que dicha señal es comparable a la de la manganita LSMO, pero sensiblemente menor a la de muestras *bulk* de la doble perovskita SFMO. Distintos reportes señalan la posibilidad de aumentar la magnetorresistencia de la magnetita ya sea disminuyendo el tamaño de grano [25, 28, 29], oxidando las fronteras de grano [30], o bien produciendo *composites* -en concentraciones cercanas a la región de percolación- de magnetita con otros materiales como grafito [31]. Por lo tanto, es razonable suponer que la respuesta observada en nuestras capas gruesas de magnetita es susceptible de ser mejorada.

Finalmente, la Figura II.4.12 muestra la evolución de la respuesta magnetorresistiva de una de las capas sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}$  para distintas temperaturas. Al igual que en el caso del LSMO (Figura II.2.5), se observa que la señal magnetorresistiva decae fuertemente con la temperatura, disminuyendo a la mitad (de un 2% a 1%, para  $H=20\text{kOe}$ ) al ir de 300 a 380K. Un comportamiento similar también ha sido observado en la Ref. [27], e impone una severa restricción al desarrollo de dispositivos tecnológicos basados en magnetita, ya que pese a poseer una elevada temperatura de Curie, sus propiedades funcionales se restringen a un rango de temperaturas mucho más acotado.

En resumen, se consiguió la fabricación de capas gruesas de magnetita, con una adherencia aceptable y una respuesta magnetorresistiva que permite la funcionalización del material en la construcción del sensor DIMOS. Se establece una temperatura de sinterizado de  $1000^\circ\text{C}$  como óptima, al combinar adherencia sobre el sustrato con la máxima señal magnetorresistiva posible.

Material	MR @ 300K
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Capas serigrafiadas – T <sub>S</sub> =1000°C)	-1.1% (5kOe)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Polvo prensado) [25]	-1.1% (4.5kOe)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Capa delgada policristalina) [25]	-1.6% (4.5kOe)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Monocristal) [25]	0% (4.5kOe)
LSMO (Capas serigrafiadas)	-1.5% (5.5kOe)
SFMO (Capas gruesas ICMAB- no adheridas)	-4.5% (5kOe),
(Capas gruesas NACESA - adheridas)	-0.5% (5kOe),

Tabla II.4.1: Valores de magnetorresistencia observados en capas gruesas (este trabajo), muestras policristalinas y monocristales de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. También se incluyen valores típicos para la doble perovskita SFMO (este trabajo) y la manganita LSMO (este trabajo).

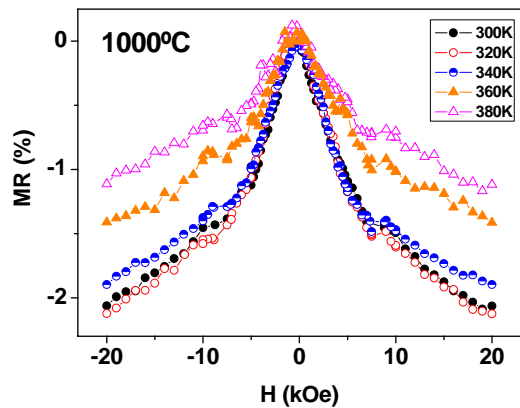
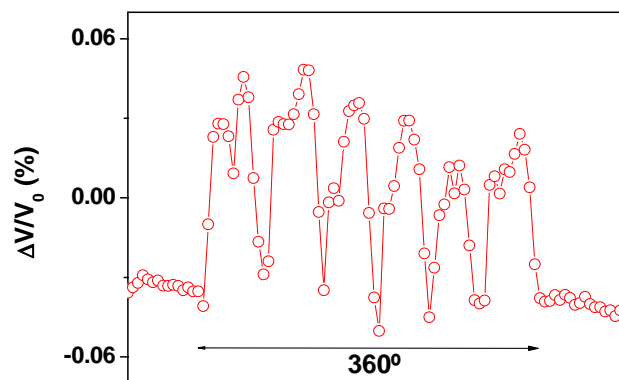


Figura II.4.12: Magnetorresistencia de una capa de magnetita sinterizada a 1000°C para distintas temperaturas. Se observa un decrecimiento de la señal magnetorresistiva con la temperatura.

#### II.4.4 Implementación del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como pista magnetorresistiva del sensor DIMOS

Una vez verificada la posibilidad de obtener capas gruesas funcionales de magnetita, el siguiente paso fue serigrafiar y sinterizar capas con la geometría requerida por el sensor DIMOS (recordar la Figura II.1.3). Las capas se sinterizaron a 1000°C, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección II.4.3.2. El *test* de laboratorio del sensor se realizó de forma similar a lo realizado en el ensayo de validación con LSMO (Sección II.2.4.3). Nuevamente se utilizó un imán hexapolar de Sm-Co situado a

aproximadamente 1mm del sensor, lo que permite esperar una magnetorresistencia del  $\sim 0.5\%$ . Una de las pistas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se conectó en serie con una resistencia de  $220\Omega$  y se aplicó una tensión de 1V entre ambos bornes, midiéndose la caída de tensión sobre la pista magnetorresistiva (recordar la Figura II.1.11). De acuerdo a la Figura II.4.13, es clara la existencia de una señal periódica, con seis picos por cada  $360^\circ$  de excursión del imán. El voltaje pico-a-pico medido a la salida, normalizado por la entrada de 1V, es de  $\sim 0.06\%$ , lo que equivale a una magnetorresistencia de  $\sim 0.6\%$ , valor muy similar al esperado. Por otra parte, la señal de salida presenta una estructura sumamente irregular, observándose una deriva importante a lo largo del tiempo y cierta irreproducibilidad entre medición y medición. Esto indica que la capa de magnetita no presenta una adecuada resistencia mecánica, siendo su respuesta muy sensible a las vibraciones introducidas en el sistema por la rotación del imán.



*Figura II.4.13: Señal de salida obtenida en el test de laboratorio del sensor DIMOS de magnetita. Se observa, de acuerdo a lo esperado, una señal con 6 máximos/mínimos cada  $360^\circ$ . Sin embargo, la señal es irregular y poco reproducible.*

Finalmente, se intentó realizar la caracterización del sensor en su configuración “ON-OFF”. Para esto se montó el sensor con el utillaje mostrado previamente en la Figura II.1.6, y se lo instaló en la cámara climática de NACESA. No se logró obtener una respuesta medible en ningún caso, verificándose posteriormente en algunos casos la rotura de la pista magnetorresistiva. Esto da una indicación final de que las capas de magnetita no son lo suficientemente robustas como para resistir las exigencias mecánicas a las que está sometido el material en su ensamblaje final.



#### **II.4.5 Resumen y Valoración**

En este Capítulo se ha descrito el trabajo experimental realizado en la fabricación de capas gruesas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y su posterior implementación como pista magnetorresistiva del sensor DIMOS. Si bien las capas poseen propiedades funcionales comparables a las del material masivo, se ha encontrado que la adherencia con el sustrato es discreta, careciendo de la estabilidad mecánica necesaria para permitir un adecuado funcionamiento del sensor en su utillaje final.

## II.5

### *Resumen y Valoración General*

---

A lo largo de esta segunda parte se han expuesto los esfuerzos destinados a la implementación de un sensor magnetorresistivo digital. Una vez planteado el diseño del sensor, se realizó un ensayo de validación utilizando la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  como pista magnetorresistiva, encontrándose que el sensor funciona correctamente en su configuración final, con un rango de operabilidad entre temperatura ambiente y  $100^\circ\text{C}$ . Posteriormente, se intentó implementar a la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  como material funcional, compuesto que *a priori* podría cumplir los requisitos de diseño del sensor ( $\text{MR} > 2\%$  a  $5\text{kOe}$  y  $135^\circ\text{C}$ , y un rango de operabilidad entre  $-40$  y  $135^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, su puesta a punto como capa gruesa serigrafiada presenta graves problemas, observándose que aquellas capas que muestran adherencia y estabilidad mecánica aceptables poseen una magnetorresistencia severamente reducida con respecto a la del material masivo. A pesar de los distintos intentos de optimización realizados, dicho problema no consiguió ser solucionado. Si bien no se ha podido determinar con exactitud la causa última de dicho comportamiento, es posible que esto se relacione con la inestabilidad química que posee el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , lo que lo vuelve especialmente sensible a alguno de los aditivos industriales utilizados en el proceso de fabricación de las capas serigrafiadas, provocando modificaciones químicas en las fronteras de grano que afectan el transporte intergranular dependiente de espín. Una vez descartado el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , se propuso entonces utilizar como material magnetorresistivo a la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En este caso, se obtuvieron capas gruesas con excelentes propiedades funcionales, pero con adherencia y estabilidad mecánica insuficientes como para permitir el funcionamiento del sensor en su configuración final. Este problema es de difícil solución y se asocia al hecho de que, al igual que en el caso del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , la sinterización de las capas gruesas de magnetita se realiza en una atmósfera fuertemente reductora, donde la movilidad del oxígeno es pobre y la reactividad con el sustrato es limitada. Por lo tanto, los resultados aquí expuestos sugieren que tanto el  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  como el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a pesar de poseer temperaturas de Curie por sobre temperatura ambiente y atractivas propiedades magnetorresistivas, son difícilmente funcionalizables en forma de capas gruesas serigrafiadas, en lo que constituye un severo impedimento para su aplicación masiva en potenciómetros sin contactos.

## **II.6**

### ***Bibliografía***

---

1. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)
2. ver, por ejemplo, el review de M.B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001)
3. M.J.Otto, R.A.M. van Woerden, P.J. van der Valk, J. Wijngaard, C.F. van Bruggen, C. Haas, and K.H.J. Buschow, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 2341 (1989)
4. M.J.Otto, R.A.M. van Woerden, P.J. van der Valk, J. Wijngaard, C.F. van Bruggen, and C. Haas, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 2351 (1989)
5. K.I.- Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature (London)* **395**, 677 (1998)
6. A. Yanase, K. Siratori, *J. Phys. Soc. Japan* **53**, 312 (1984)
7. K. Schwarz, *J. Phys. F* **16**, L211 (1986)
8. Ll. Balcells, R. Enrich, J. Mora, A. Calleja, J. Fontcuberta, and X. Obradors, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1486 (1996)
9. Ll. Balcells, R. Enrich, A. Calleja, J. Fontcuberta, and X. Obradors, *J. Appl. Phys.* **81**, 4298 (1997)
10. Ll. Balcells, A.E. Carrillo, B. Martínez, F. Sandiumenge, and J. Fontcuberta, *J. Mag. Mag. Mater.* **221**, 224 (2000)
11. Ll. Balcells, J. Cifre, A. Calleja, J. Fontcuberta, M. Varela, and F. Benitez, *Sensors and Actuators A* **81**, 64 (2000)
12. Ll. Balcells, E. Calvo, and J. Fontcuberta, *J. Mag. Mag. Mater.* **242-245**, 1166 (2002)
13. J.S. Moodera, L.R. Zinder, T.M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995)
14. M. Juliere, *Phys. Lett* **54**, 225 (1975)
15. J.Z. Sun, W.J. Gallagher, P.R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R.A. Altman, A. Gupta, Y. Lu, G.Q. Gong, and G. Xiao, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3266 (1996)
16. M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J.P. Contour, C. Fermon, and A. Fert, *Europhys. Lett.* **39**, 545 (1997)

17. M. Bowen, M. Bibes, A. Berthelemy, J.-P-Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003)
18. M. Bibes, K. Bouzehouane, A. Barthélémy, M. Besse, S. Fusil, M. Bowen, P. Seneor, J. Carrey, V. Cros, A. Vaurès, J.-P. Contour, and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2629 (2003)
19. J. Fontcuberta, *Physics World* p.33, Feb. 1998
20. H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, N.P. Ong, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996)
21. J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Armes, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1953 (1998)
22. “Síntesis y caracterización del óxido magnetorresistivo  $A_xSr_{2-x}FeMoO_6$ , y su aplicación a un potenciómetro sin contactos”, Tesis Doctoral de J. Navarro, Universidad Autónoma de Barcelona (2003)
23. V.V. Gridin, G.R. Hearne, J.M. ONG, *Phys. Rev. B* **53**, 15518 (1996)
24. G.Q. Gong, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian, and V.P. Dravid, *Phys. Rev. B* **56**, 5096 (1997)
25. J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, Ll. Balcells, F.F. Putris, and F.T. Parker, *Appl-Phys. Lett.* **72**, 734 (1998)
26. A. Muan, *Am. J. Sci.* **256**, 171 (1958)
27. M. Venkatesan, S. Nawka, S.C. Pillai, and J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.* **93**, 8023 (2003)
28. S. Franger, P. Berthet, and J. Berthon, *J. Solid State Electrochem.* **8**, 218 (2004)
29. Kai Liu, L. Zhao, P. Klavins, Frank E. Osterloh, and H. Hiramatsu, *J. Appl. Phys.* **93**, 7951 (2003)
30. K. Nishimura, Y. Kohara, Y. Kitamoto, and M. Abre, *J. Appl. Phys.* **87**, 7127 (2000)
31. X.Y. Zhang and Y.J. Chen, *J. Mag. Mag. Mater.* **270**, 203 (2003)
32. J. García and G. Subías, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R145 (2004)

**Parte III**

***Estudio de sistemas de semiconductores magnéticos  
diluidos basados en ZnO***

## **III.1**

### ***Semiconductores Magnéticos Diluidos***

---

En este Capítulo se dará una breve introducción a los semiconductores magnéticos diluidos (DMS). Se hará hincapié en la descripción del “estado del arte” en la investigación de sistemas de DMS basados en ZnO.

#### **III.1.1 Introducción**

Un DMS se define como un semiconductor en el que, con el objetivo de inducir un comportamiento ferromagnético, algunos de sus cationes se reemplaza por un ión magnético, como por ejemplo un metal de transición (Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, o Ni) o tierra rara (por ejemplo, Eu, Gd, o Er). En todos los casos, el carácter magnético de dichos átomos proviene de que sus niveles externos  $d$  (metales de transición) o  $f$  (tierras raras) contienen electrones desapareados. Estos sistemas, con su potencial para combinar simultáneamente propiedades magnéticas y de semiconductores, han despertado un gran interés para su aplicación en dispositivos de electrónica de espín, por lo que es sumamente deseable obtener temperaturas de orden ferromagnético por encima de temperatura ambiente. Este requerimiento es uno de los principales problemas a los que se enfrenta la investigación en sistemas DMS.

Los primeros estudios se realizaron en compuestos II-VI, como el CdTe, ZnSe, o CdSe, dopados con metales de transición [1]. Sin embargo, las bajas temperaturas de orden magnético encontradas, así como también la dificultad existente para conseguir dopajes de tipo  $n$  o  $p$  hacen que estos materiales sean poco atractivos para su implementación en dispositivos. Por otra parte, los semiconductores convencionales III-V parecen ser de mayor interés. La observación de ferromagnetismo mediado por agujeros ( $T_C \sim 170\text{K}$ ) en capas delgadas y heteroestructuras de (Ga,Mn)As [2] sugirió por primera vez la posibilidad de integrar dispositivos de electrónica de espín con dispositivos microelectrónicos y optoelectrónicos standard, aprovechando las tecnologías de fabricación disponibles. En particular, tanto el GaN como el ZnO han generado atención a partir del reporte de Dietl et al. [3] en el que se propone –para ambos compuestos– la posibilidad de ferromagnetismo por sobre temperatura ambiente en compuestos de tipo  $p$  dopados con un 5% de Mn. Posteriormente, Sato et al. [4] han

propuesto un estado ferromagnético similar para el ZnO de tipo *n* dopado con Co<sup>2+</sup>. A partir de estos reportes, distintos grupos han fabricado y caracterizado muestras de TM:ZnO (siendo TM un metal de transición) mediante distintos métodos, obteniéndose a menudo resultados contradictorios. En la Sección III.1.3 se hará un resumen de los principales resultados obtenidos en el estudio de dichos materiales.

### III.1.2 Mecanismos de interacción magnética en sistemas DMS

Las interacciones que puedan darse entre los cationes magnéticos disueltos en un semiconductor pueden ser de distinto tipo, dependiendo, por ejemplo, de su distribución espacial, o de la existencia de portadores que puedan “transmitir” la información magnética. A continuación se dará una breve descripción de los distintos mecanismos propuestos para la interacción magnética de sistemas DMS.

En primer lugar hay que mencionar las interacciones de superintercambio standard. Éstas tienen lugar entre cationes magnéticos separados por aniones intermedios (oxígeno, generalmente), y pueden ser descritas por el llamado hamiltoniano de Heisenberg

$$H_{ex} = -\sum_{i,j} J_{ij} s_i * s_j \quad (III.1.1)$$

donde el parámetro relevante es la integral de intercambio  $J_{ij}$ . El signo de este parámetro está determinado por el ángulo del enlace metal-oxígeno-metal y por la configuración electrónica de los niveles *d* del metal de transición. Los metales de transición disueltos en un semiconductor se pueden acoplar mediante interacciones de superintercambio si ocupan posiciones contiguas en la estructura cristalina, esto es, si existen “caminos” TM-O-TM. En el caso del ZnO dopado con Mn o Co, dicha interacción de intercambio es antiferromagnética ( $J_{ij} < 0$ ) en ambos casos, lo que indica que la cantidad de iones magnéticos diluidos en la matriz del ZnO debe ser lo suficientemente pequeña como para evitar la formación de cadenas antiferromagnéticas que compitan con la interacción ferromagnética buscada.

Otro mecanismo posible es la denominada interacción de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [5]. La idea básica de este modelo se basa en la existencia de intercambio entre los iones magnéticos y los electrones de la banda de conducción, los

que se polarizan en la proximidad de un ión magnético. Dicha polarización disminuye de manera oscilante al aumentar la distancia al ión. Esta oscilación induce una interacción de intercambio indirecta entre iones magnéticos vecinos, pudiendo acoplarse de manera paralela (ferromagnetismo) o antiparalela (antiferromagnetismo), dependiendo de la separación existente entre los átomos interactuantes y de la densidad de los electrones presentes. Hay que notar que este modelo es aplicable solo en los casos en los que los portadores se puedan considerar como libres, por lo que si estos poseen cierta tendencia a localizarse el modelo puede no ser realista.

Otro mecanismo posible es el de campo medio de Zener, el que combina el modelo original de Zener [6] con la interacción RKKY. Este modelo tiene en cuenta la anisotropía existente en el intercambio magnético mediado por portadores, asociado a la presencia de interacción espín-órbita en el material. En este mecanismo cobra importancia el efecto del acoplamiento espín-órbita en la banda de valencia, lo que determina tanto la magnitud de la temperatura de Curie como la dirección del eje fácil de magnetización de semiconductores magnéticos de tipo *p*. Este fue el modelo utilizado por Dietl et al. [3] para predecir la existencia de ferromagnetismo en GaN y ZnO de tipo *p*.

También hay que considerar el mecanismo de doble intercambio. Originalmente propuesto por Zener [7], este modelo propone el acoplamiento entre iones magnéticos por medio de un *hopping* electrónico desde un ión a otro. La energía cinética del sistema es menor si los momentos magnéticos de los iones magnéticos contiguos se alinean de forma paralela, lo que facilita la transferencia electrónica. Hay que notar que este es un acoplamiento indirecto, mediado por átomos de oxígeno, que se distingue del mecanismo de superintercambio usual por a la presencia de portadores móviles. Este fue el modelo fue propuesto por primera vez en sistemas DMS por Katayama-Yoshida [8] para explicar el ferromagnetismo observado en (In,Mn)As [9,10].

Finalmente, hay que mencionar el modelo de polarones magnéticos ligados (BMP), propuesto por primera vez para un sistema DMS por Torrance et al. [11] para explicar la transición metal-aislante observada a baja temperatura en muestras de EuO deficientes en oxígeno. Posteriormente, un modelo similar fue propuesto por Coey et al. [12] para explicar el ferromagnetismo a altas temperaturas observado en los semiconductores (de tipo *n*) TiO<sub>2</sub>, ZnO, o SnO<sub>2</sub> dopados, por ejemplo, con Co, Fe o V [12]. Según este trabajo, la existencia de defectos –en particular, de defectos donores de electrones como las vacantes de oxígeno- juega un papel crucial en el establecimiento



del orden ferromagnético de largo rango. Los electrones asociados a un defecto están confinados a describir orbitas hidrogenoides, caracterizadas por un radio  $r_H$ , del orden de  $\sim 1\text{nm}$ , con energías de enlace de algunos cientos de  $\text{meV}$  [12]. Si la concentración de defectos  $\delta$  es lo suficientemente alta, las orbitas asociadas a distintos defectos se solaparán, formando una banda de impurezas localizada por debajo de la banda de conducción. Por otra parte, las orbitas hidrogenoides también abarcarán posiciones cristalográficas ocupadas por los cationes magnéticos. Si los estados  $3d^\uparrow$  o  $3d^\downarrow$  del catión magnético se solapan con la banda de impurezas a energías cercanas al nivel de Fermi, la interacción de los electrones hidrogenoides con los momentos magnéticos localizados incluidos en sus órbitas inducirá un acople ferromagnético entre dichos momentos localizados [12], formándose lo que se define como polarón magnético ligado (*bound magnetic polaron*), según se observa en el esquema de la Figura III.1.1.

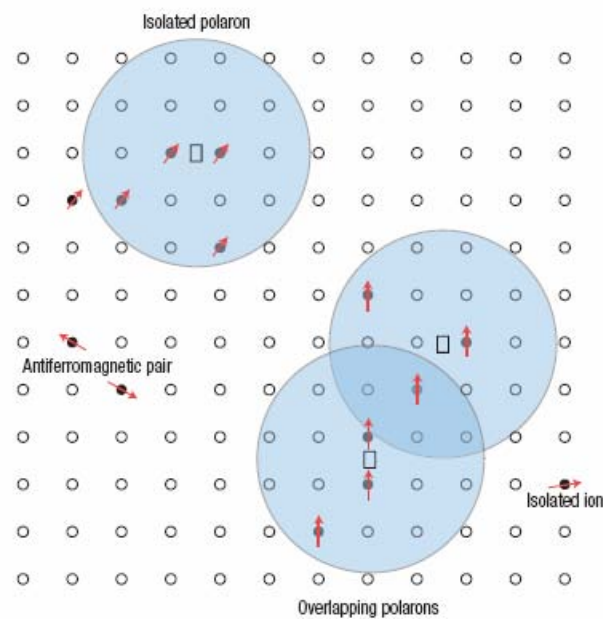


Figura III.1.1: Esquema, extraído de la Ref. [12], en el que se ilustra la formación de polarones magnéticos ligados.

Si la densidad de polarones es la suficiente ( $\delta > \delta_p$ ) para que su solapamiento esté por encima del límite percolativo, un orden ferromagnético de largo rango será posible. Otro parámetro importante es la concentración de iones magnéticos ( $x$ ). Si esta es mayor que cierto valor crítico ( $x > x_p$ ), la existencia de caminos continuos de átomos magnéticos primeros vecinos originará un estado antiferromagnético o ferrimagnético de largo rango. En la Figura III.1.2 se muestra una diagrama de fases magnético como

función de las concentraciones de donores ( $\delta$ ) y de átomos magnéticos ( $x$ ), observándose los posibles comportamientos descritos anteriormente. Finalmente, y según es señalado por Coey [12], si la concentración de impurezas aumenta hasta un punto en el que la banda de impurezas se “mezcla” con la parte inferior de la banda de conducción, el intercambio existente entre momentos localizados y electrones libres será descrito más adecuadamente en términos de un modelo RKKY.

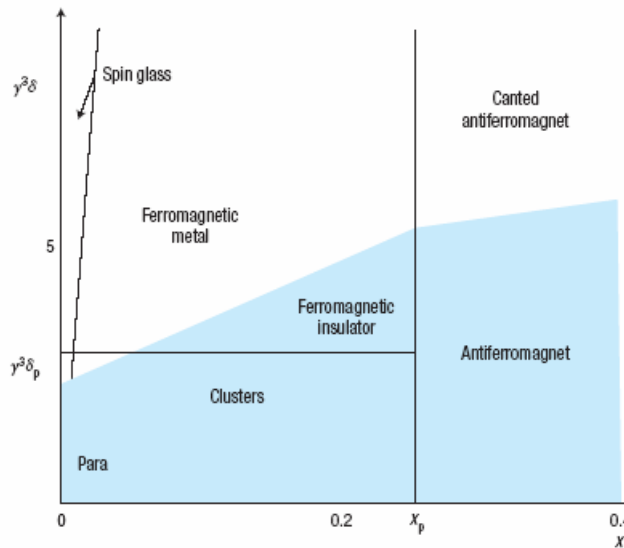


Figura III.1.2: Diagrama de fases que muestra la interacción magnética dominante en sistemas de semiconductores magnéticos diluidos de tipo  $n$  como función de la concentración de defectos donores ( $\delta$ ) y de iones magnéticos ( $x$ ). El esquema se extrajo de la Ref. [12].

### III.1.3 Sistemas DMS basados en ZnO

El ZnO es un semiconductor de tipo II-VI, con una banda prohibida -o *band-gap*- directa de  $\sim 3.4\text{eV}$ . Posee una estructura cristalina hexagonal similar a la de la *wurtzita* (ver la Figura III.1.3), donde cada átomo de Zn se encuentra rodeado por 4 átomos de oxígeno (coordinación tetraédrica). Los parámetros de celda son  $a=3.25\text{Å}$  y  $c=5.21\text{Å}$  (ficha de difracción 36-1451), respectivamente. Desde el punto de vista de su estructura electrónica, hay que notar que los niveles de las bandas de valencia y de conducción cercanos al *gap* están formados mayoritariamente por orbitales 2p del O y 4s del Zn, respectivamente.

El ZnO suele ser un semiconductor de tipo  $n$ , debido a la existencia ubicua de defectos donores de electrones, como zincs intersticiales ( $\text{Zn}_i$ ), vacantes de oxígeno

(V<sub>O</sub>) o impurezas de hidrógeno. Todos estos defectos –denominados usualmente *shallow donors*– introducen en el *gap* niveles de energía cercanos a la banda de conducción, por lo que resultan fácilmente ionizables, aumentando de esta manera la conductividad del material. Por otra parte, la obtención de ZnO de tipo *p* ha presentado históricamente dificultades considerables, aunque recientemente se ha reportado su obtención en capas delgadas dopadas con nitrógeno (ver por ejemplo la Ref. [13]). La dificultad para obtener dopaje bipolar –esto es, tanto de tipo *n* como de tipo *p*– en el ZnO es una característica común de los semiconductores de *gap* ancho; por ejemplo, mientras que el ZnTe de tipo *p* puede ser obtenido fácilmente, el dopaje de tipo *n* presenta dificultades.

Desde el punto de vista funcional, el ZnO presenta como ventajas el hecho de ser transparente, la posibilidad de sintonizar su *band-gap* o su conductividad mediante dopajes adecuados, poseyendo además propiedades piezoeléctricas. Por lo tanto, el ZnO dopado con metales de transición posee un enorme potencial como material multifuncional para la construcción –aprovechando la tecnología de semiconductores standard– de dispositivos que combinen propiedades magnéticas, ópticas, electromecánicas y semiconductoras.

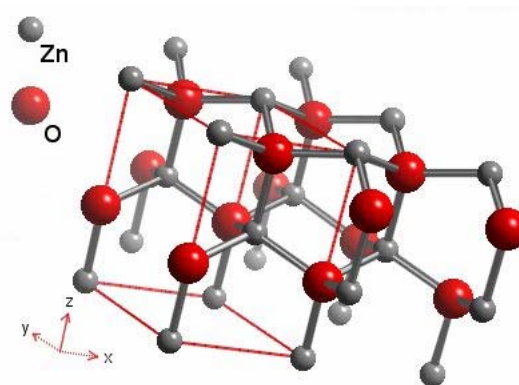


Figura III.1.3: Esquema que muestra la estructura cristalina de tipo wurtzita característica del ZnO

### III.1.3.1 ZnO dopado con Mn

El límite de solubilidad del Mn en el ZnO, en condiciones de equilibrio es de aproximadamente un 13% [14], aunque éste límite puede ser mayor si se utilizan métodos de fabricación fuera del equilibrio. Según Fukurama et al. [15], en el caso de capas delgadas fabricadas por medio de depósito por láser pulsado (PLD), la solubilidad puede

alcanzar valores de hasta un 35%, mientras que Jin et al. [16] indica un valor del 20% para capas depositadas mediante *molecular beam epitaxy* (MBE). Distintos estudios en capas delgadas de  $Mn_xZn_{1-x}O$  fabricadas por PLD, MBE o *RF-sputtering* sugieren comportamientos magnéticos divergentes: mientras en algunos casos se reporta ferromagnetismo [17-24], otros indican estados paramagnéticos [25,26] o de vidrios de espines [27]. En el caso de las capas ferromagnéticas -con la excepción de la Ref. [23], donde se reporta una  $M_S \sim 4.8 \mu_B/Mn$ -, las magnetizaciones de saturación observadas son generalmente pequeñas ( $< 0.15 \mu_B/Mn$  [19,21,22,24]), mientras que las temperaturas de Curie oscilan entre 30K [19] y  $> 425K$  [21]. El momento magnético parece decrecer al aumentar la concentración de Mn [23,18], lo que refleja la presencia creciente de interacciones antiferromagnéticas Mn-Mn al aumentar el contenido de Mn. Si bien se puede establecer que temperaturas de crecimiento bajas ( $< 400^\circ C$ ) parecen favorecer la aparición de interacciones ferromagnéticas [21,23,19,24], no se ha encontrado una correlación general entre el ferromagnetismo y la presión parcial de  $O_2$  utilizada durante el crecimiento. Tampoco se ha encontrado una correlación entre el comportamiento magnético y la técnica de fabricación de las capas; por ejemplo, en el caso de capas fabricadas por PLD se reportan tanto casos en los que se observa ferromagnetismo [19,21,22] como paramagnetismo [23] o vidrio de espines [25].

Una dispersión similar de resultados se observa en el caso de muestras policristalinas. Kolesnik et al. [28] reportaron un comportamiento de tipo Curie-Weiss, con presencia de interacciones antiferromagnéticas, en muestras de  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x=0.05-0.20$ ) preparadas en aire, a alta temperatura ( $T_S=1350^\circ C$ ), por medio de reacciones de estado sólido. Al tratar las mismas muestras en oxígeno a 600 bar, se observa un comportamiento de vidrio de espines, asociado a la segregación de  $ZnMnO_3$ . Posteriormente, Sharma et al. [21] encontraron ferromagnetismo a temperatura ambiente ( $M_S=0.16 \mu_B$ ) en muestras de  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x=0.01-0.1$ ) preparadas a bajas temperaturas ( $\sim 500^\circ C$ ), utilizando  $ZnO$  y  $MnO_2$  como precursores. Para temperaturas de síntesis mayores a  $600^\circ C$ , se observa la presencia de *clusters* de Mn y la desaparición del ferromagnetismo. Un reporte posterior de Kundaliya et al. [29], donde se estudian muestras preparadas mediante un protocolo idéntico al utilizado por Sharma, sugiere que el ferromagnetismo observado en las muestras tratadas a baja temperatura no tendría un carácter intrínseco, sino que estaría asociado a la segregación de una fase metaestable de  $Mn_{2-x}Zn_xO_{3-\delta}$  deficiente en oxígeno. Reportes posteriores [30,31] sugieren un escenario similar al propuesto por Kundaliya et al. Hernando et al. [32,33] han propuesto otro

mecanismo extrínseco para el ferromagnetismo observado a temperatura ambiente, relacionado con una interacción de doble intercambio asociada a la coexistencia de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  en la interfase del frente de difusión del Zn en los granos de  $MnO_2$ , como se aprecia en la Figura III.1.4. El bajo momento de saturación observado por estos autores - de aproximadamente  $4 \times 10^{-4} \text{emu/gr}$ - es compatible con un efecto de superficie. Otros estudios en muestras policristalinas de  $Zn_{1-x}Mn_xO$  fabricadas por medio de reacciones de estado sólido reportan la existencia de ferromagnetismo débil a bajas temperaturas, de carácter extrínseco, asociado a la presencia de  $Zn_xMn_{3-x}O_4$  ( $T_C \sim 30K$ ) [34], o de transiciones antiferromagnéticas relacionadas con la presencia de  $MnO_2$  ( $T_N \sim 90K$ ) [35] o  $Mn_2O_3$  ( $T_N \sim 75K$ ) [35], mientras que un estudio de Alaria et al. [36] muestra un comportamiento paramagnético en todo el rango de temperaturas medidas. También es posible encontrar en la literatura algunos estudios en materiales policristalinos nanométricos. Luo et al. [37] caracterizaron nanocristales ( $\sim 40nm$ ) fabricados por el método de combustión, encontrando un comportamiento de tipo Curie-Weiss con interacciones antiferromagnéticas; mientras que Cong et al. [38] reportaron ferromagnetismo a temperatura ambiente ( $M_S \sim 0.15 \text{ emu/gr}$ ) en cristales ( $\sim 10nm$ ) preparados por medio de química “blanda” utilizando oxalatos como precursores. Liu et [39] al. caracterizaron nanohilos de  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , preparados por *chemical vapor deposition* sobre sustratos de  $ZnO$ , encontrando un ferromagnetismo débil a bajas temperaturas ( $T_C = 44K$ ).

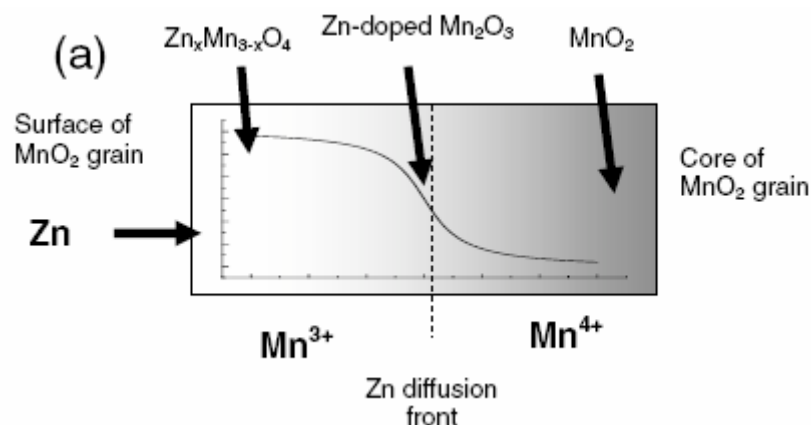


Figura III.1.4: Diagrama, extraído de la Ref. [32], que muestra el mecanismo de difusión del Zn en el  $MnO_2$ , formando en primera instancia  $Mn_2O_3$  rico en Zn y posteriormente la espinela  $Zn_xMn_{3-x}O_4$ . La coexistencia de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  en el frente de difusión induciría una interacción ferromagnética de superficie, de tipo doble intercambio.

El trabajo experimental más sólido que sugiere la posibilidad de obtener ferromagnetismo intrínseco en  $Zn_{1-x}Mn_xO$  a temperatura ambiente ha sido reportado por Gamelin et al. [40,41,42]. Estos autores parten de una dispersión coloidal de nanocristales ( $\sim 5\text{nm}$ ) de ZnO con un 0.20% de Mn, los que, luego de ser recubiertos con trioctilamina  $((C_8H_{17})_3N)$  o dodecilamina  $(C_{12}H_{25}NH_2)$  se depositan mediante *spin-coating* sobre substratos de silicio y se calcinan en aire a  $500^\circ\text{C}$  durante 2 minutos. Las capas obtenidas presentan ferromagnetismo a temperatura ambiente, con una magnetización de saturación considerable, de  $\sim 1.3 \mu_B/\text{Mn}$ . Según los autores, la calcinación en presencia de aminas – compuestos ricos en nitrógeno- provoca la incorporación de  $N^{3-}$  en el ZnO, induciendo un dopaje de tipo *p* al reemplazar al  $O^{2-}$ . Por otra parte, si la calcinación de los nanocristales se realiza en presencia de óxido de trioctilfosfina  $((C_8H_{17})_3PO)$  o acetatos  $(CH_3COO^-)$  – ricos en oxígeno-, las capas obtenidas son paramagnéticas. Estos resultados indican que, en concordancia con algunas predicciones teóricas [3,43,44], el dopaje de tipo *p* parece ser una condición necesaria para la estabilización de ferromagnetismo en ZnO dopado con  $Mn^{2+}$ . Adicionalmente, estos autores demuestran que es posible controlar el ferromagnetismo mediante perturbaciones *ex-situ* [42]: si sobre las capas ya fabricadas se deposita una solución rica en moléculas con nitrógeno y luego se realiza una calcinación breve ( $2'$ ) a  $500^\circ\text{C}$ , el momento magnético se triplica; por otra parte, si las capas se exponen a vapor de Zn –lo que genera un aumento en los zincs intersticiales ( $Zn_i$ ), un defecto de tipo *n*- la magnetización disminuye notablemente, como consecuencia de un mecanismo de compensación de defectos. Finalmente, hay que mencionar que recientemente se ha reportado [45] la fabricación -por medio de *RF-sputtering* en una atmósfera rica en  $N_2$ - de capas delgadas de  $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ . Los autores demuestran mediante fotoemisión la incorporación de N en la estructura del ZnO, y observan que las capas son ferromagnéticas a temperatura ambiente, mostrando una magnetización de  $\sim 1 \mu_B/\text{Mn}$ .

### III.1.3.2 ZnO dopado con Co

Al igual que en el caso del  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , en los últimos años se han reportado numerosos trabajos explorando las propiedades estructurales y magnéticas de muestras de ZnO dopadas con Co. La observación de ferromagnetismo en  $Zn_{1-x}Co_xO$  fue reportada por primera vez por Ueda et al. [46] en capas finas (con composiciones entre  $x=0.05$ -

0.25) depositadas en sustratos de zafiro por PLD, aunque la reproducibilidad encontrada fue del orden de un 10%. Posteriormente, se han publicado numerosos trabajos estudiando las propiedades magnéticas de este material en capas delgadas depositadas por diversas técnicas, como PLD [47,48,49], *chemical vapor deposition* [50,51], recubrimientos con *sol-gel* [52,53] o *magnetron sputtering* [54,55]. Las solubilidades del Co en el ZnO halladas dependen de la técnica utilizada, encontrándose, por ejemplo, valores de un 40% para capas crecidas por PLD [47], o del 20% para capas fabricadas a partir de recubrimientos *sol-gel* [52]. Si bien se han observado con frecuencia propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente, en algunos casos esto tiene un carácter extrínseco, relacionado con la segregación de *clusters* de Co metálico [47,52,56]. Esto constituye uno de los problemas más graves asociados al estudio de semiconductores dopados con Co, ya que una segregación marginal de Co metálico – indetectable por medio de técnicas de caracterización usuales como la XRD- puede producir una señal magnética considerable. En los casos restantes, los autores atribuyen al ferromagnetismo observado un carácter intrínseco [48-51,53-55], encontrándose magnetizaciones de saturación de  $<0.1\mu_B/\text{Co}$  [50],  $0.56\mu_B/\text{Co}$  [53],  $0.7\mu_B/\text{Co}$  [48] o  $0.78\mu_B/\text{Co}$  [54]. Hay que destacar que en algunos casos se ha reportado la observación, en capas delgadas ferromagnéticas con concentraciones de Co menores al 5% [49,55], de momentos de saturación gigantes de alrededor de  $6\mu_B/\text{Co}$ , lo que podría relacionarse con la presencia de dos tipos de contribuciones al momento magnético total: una de espín – como es usual- y la otra de momento orbital [55]. Se ha indicado que el ferromagnetismo se optimiza para temperatura de crecimiento bajas (lo que evita la segregación del Co fuera de la estructura del ZnO) [47], bajas presiones parciales de oxígeno (lo que genera vacantes de oxígeno y aporta portadores de tipo *n*) [49,50] y bajas concentraciones de Co (lo que evita la creación de pares antiferromagnéticos Co-O-Co) [49]. La importancia del dopaje de tipo *n* en la estabilización del ferromagnetismo del  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  –señalada en primera instancia en algunos trabajos teóricos [4]- ha sido experimentalmente confirmada por Gamelin et al. [41,42,57], quienes demostraron que la exposición de capas paramagnéticas a vapor de Zn induce la aparición de ferromagnetismo a temperatura ambiente ( $M_S \sim 0.04\mu_B/\text{Co}$ ), debido a la generación de defectos de zinc intersticiales (de tipo *n*). Este efecto puede ser revertido mediante una calcinación posterior en  $\text{O}_2$ , lo que cancela vacantes de oxígeno y por lo tanto disminuye el carácter *n* del material, observándose nuevamente un comportamiento paramagnético.

Pasaremos ahora a describir los resultados observados en materiales policristalinos. Kolesnik et al. [58], Lawes et al. [59], Risbud et al. [60], y Bouloudenine et al. [61] reportaron la síntesis de muestras policristalinas de  $Zn_{1-x}Co_xO$  por medio de reacciones de estado sólido [58,59], descomposición de precursores [60] o coprecipitación [61]. En todos los casos, se concluyó que cuando las muestras están libres de impurezas su comportamiento es paramagnético. Adicionalmente, la evolución de la susceptibilidad con la temperatura muestra un comportamiento de tipo Curie-Weiss con una temperatura interpolada negativa, lo que indica la presencia de interacciones antiferromagnéticas asociadas a la interacción entre cationes de Co primeros vecinos. Deka et al. [62] obtuvieron muestras de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0-0.15$ ) nanométricas mediante el método de autocombustión, observando la presencia de ferromagnetismo hasta temperaturas de alrededor de 750K. La magnetización de saturación a temperatura ambiente fue de  $0.025\mu_B/Co$ . Sin embargo, en una publicación posterior [63] los mismos autores sugieren que dicho ferromagnetismo podría proceder de precipitados de Co metálico. Martínez et al. [64,65] obtuvieron tetrápodos nanométricos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  mediante un método de vaporización-condensación en un horno solar. Aquellas muestras crecidas a bajas presiones presentan un ferromagnetismo marginal con  $M_S \sim 0.004\mu_B/Co$ , mientras que las obtenidas a más altas presiones son completamente paramagnéticas. Análisis de TEM muestran que las primeras presentan una microestructura homogénea, con el Co uniformemente distribuido en la matriz de ZnO, mientras que las segundas muestran numerosos defectos microestructurales, incluyendo la presencia de zonas ricas en Co. Los autores concluyen que una distribución homogénea de Co optimiza el espaciado Co-Co y permite un acople ferromagnético.

Finalmente, hay que mencionar que aun no se ha llegado a un consenso general acerca del carácter intrínseco del ferromagnetismo observado en el Co:ZnO. La dispersión de resultados debidos a distintos grupos, los bajos momentos de saturación observados en la mayoría de los casos, y la posible existencia de precipitados de Co metálico han permitido sostener un escepticismo razonable hasta la fecha. Sin embargo, los resultados publicados recientemente por los grupos de Coey [12,49] y Gamelin [42,57] -previamente discutidos en esta Sección- permiten mantener una posición optimista, la que se ve reforzada, por ejemplo, por experimentos de dicroísmo magnético en capas de  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  [66] donde se sugiere la existencia de una señal ferromagnética asociada a átomos de  $Co^{2+}$  en coordinación tetraédrica disueltos en la matriz de ZnO. Por otra parte, la observación mediante medidas magnéticas [49,67] y espectroscópicas



(resonancia paramagnética de electrones) [67] de una inusual anisotropía magnética en capas de Co:ZnO brinda indicios adicionales acerca del carácter intrínseco del ferromagnetismo detectado, renovando el interés existente en el estudio de esta clase de semiconductores magnéticos diluidos.

### III.1.3.3 Ferromagnetismo *polar* en ZnO

Como se expuso en las Secciones III.1.3.1 y III.1.3.2, algunos resultados tanto teóricos [3,4] como experimentales [12,41,42] sugieren que la estabilización de ferromagnetismo en ZnO dopado con Mn o Co tiene lugar en presencia de defectos de tipo *p* y *n*, respectivamente. La Figura III.1.5 –tomada de la Ref. [68]– ilustra dicho comportamiento.

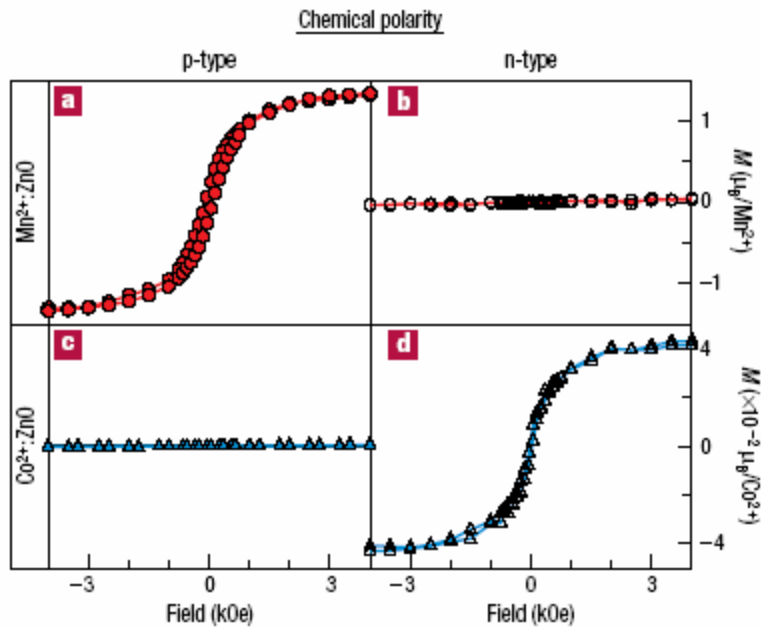
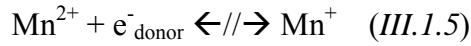
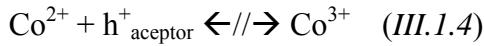
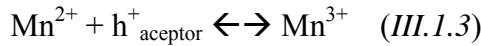
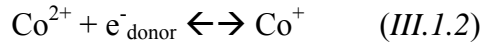


Figura III.1.5: Ciclos de histéresis a temperatura ambiente correspondientes a Co:ZnO y Mn:ZnO de tipo *n* y *p*. Se observa que el ZnO dopado con Co es ferromagnético en presencia de defectos de tipo *n* y paramagnético en presencia de defectos de tipo *p*, observándose la fenomenología inversa para el ZnO dopado con Mn. La Figura se extrajo de la Ref. [68].

Cabe entonces preguntarse la razón física que provoca este *ferromagnetismo polar*. Los distintos modelos teóricos desarrollados sugieren que la interacción de intercambio entre los iones magnéticos y los portadores de carga existentes (ya sean electrones o agujeros) es un ingrediente clave en el mecanismo de interacción magnética

de sistemas DMS. Dado que tanto el  $\text{Co}^{2+}$  como el  $\text{Mn}^{2+}$  son isovalentes al  $\text{Zn}^{2+}$ , la presencia de portadores de carga debe estar asociada a la existencia de defectos donores o aceptores. Desde un punto de vista microscópico, el intercambio magnético entre iones localizados y portadores implica una mezcla o hibridación de los correspondientes niveles electrónicos relevantes (s,p, y d para electrones, agujeros y metales de transición, respectivamente), lo que permite una deslocalización parcial de los portadores en las cercanías de los iones magnéticos. Las diferencias observadas entre el Co:ZnO y el Mn:ZnO sugieren que la capacidad de deslocalización de los agujeros o electrones depende fuertemente de la estructura electrónica de los cationes magnéticos. La fenomenología resumida en la Figura III.1.5 indica que de las siguientes resonancias solo las dos primeras son posibles, mientras que las dos restantes no son operativas [68].



La ecuación (III.1.2) describe la transferencia de un electrón asociado a un defecto donador hacia un átomo de  $\text{Co}^{2+}$ , formando  $\text{Co}^+$ , mientras que la ecuación (III.1.3) indica la transferencia de un agujero asociado a un defecto aceptor hacia un átomo de  $\text{Mn}^{2+}$ , formando  $\text{Mn}^{3+}$ . De acuerdo a Coey. et al. [12], una transferencia electrónica de apenas 1-2% sería suficiente para producir un intercambio s-d ( $J_{sd}$ ) capaz de estabilizar un estado ferromagnético con una  $T_C \sim 500\text{K}$ , indicando un fuerte desequilibrio de la ecuación (III.1.2) hacia la izquierda. Según Gamelin et al. [68] las condiciones necesarias para una deslocalización de carga efectiva son: 1) la separación entre los niveles de energía del dopante magnético y los defectos  $-\Delta E_{DD}$ , con ambos niveles localizados en el *gap* semiconductor- debe ser pequeña. Esto posibilita una transferencia de carga entre defectos y dopantes magnéticos. Este es el caso del Co:ZnO de tipo *n* ( $\Delta E_{DD} \sim 0.027\text{eV}$  [68], con zincs intersticiales como defectos donores), y del Mn:ZnO de tipo *p* ( $\Delta E_{DD} \sim 0.2\text{eV}$  [68], con átomos de nitrógeno en posiciones de oxígeno como defectos aceptores), mientras que para el Co:ZnO de tipo *p* y Mn:ZnO de tipo *n* los valores de  $\Delta E_{DD}$  correspondientes son mucho mayores, de  $\sim 1.5\text{eV}$  y  $\sim 2.7\text{eV}$ , respectivamente [68]; 2) los niveles energéticos asociados a los iones magnéticos oxidados o reducidos

(miembro derecho de las ecuaciones (III.1.2)- (III.1.5)) deben ser cercanos al borde de la banda de valencia o conducción del semiconductor. Estudios espectroscópicos realizados por Gamelin et al. [68] muestran que los niveles correspondientes al  $\text{Co}^+$  se ubican  $\sim 0.3\text{eV}$  por debajo de la banda de conducción, mientras que los correspondientes al  $\text{Mn}^{3+}$  lo hacen  $\sim 0.4\text{eV}$  por encima de la banda de valencia. En cambio, los niveles de energía asociados a  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Mn}^+$  se localizan a energías más lejanas ( $\sim 1.7$  y  $\sim 2.7\text{eV}$ , respectivamente) de los bordes de las bandas del ZnO. La Figura III.1.6 muestra un esquema de lo descrito anteriormente.

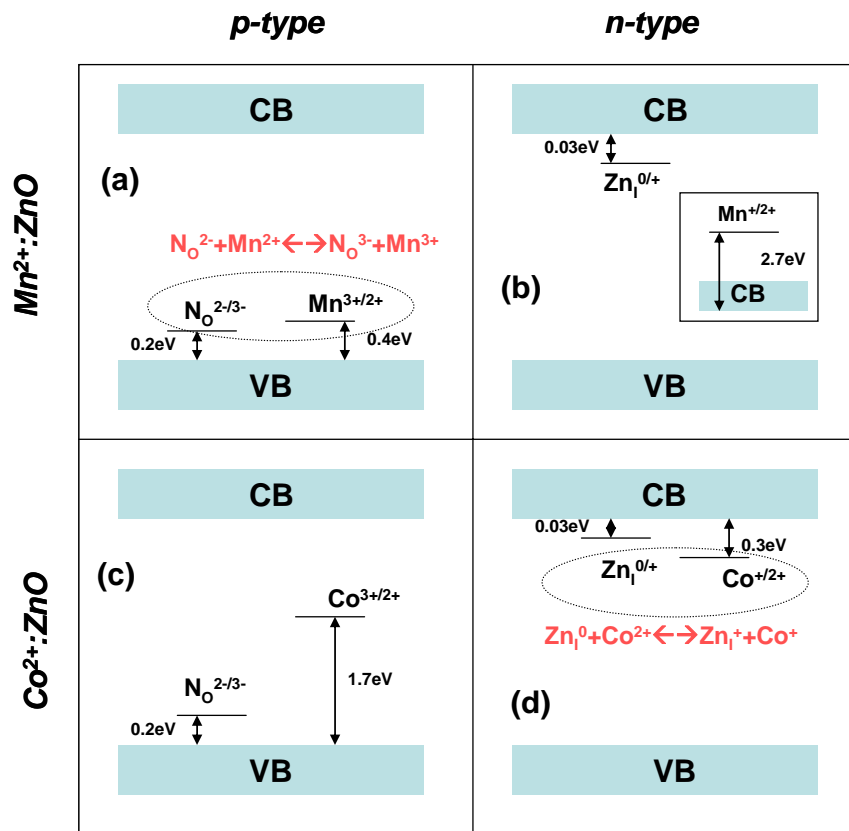


Figura III.1.6: Esquema que muestra las posibles resonancias entre iones magnéticos y donores/aceptores, a partir del análisis espectroscópico de la Ref. [68] y de las energías de enlace de  $\text{Zn}_I$  (zinc intersticial, dopante tipo n) y  $\text{N}_O$  (nitrógeno en sitios cristalográficos de oxígeno, dopante de tipo p). Dichas resonancias –que estabilizan el acople ferromagnético de los cationes magnéticos- solo son posibles en los casos de  $\text{Co}^{2+}:\text{ZnO}$  de tipo n y  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnO}$  de tipo p. CB y VB indican “banda de conducción” y “banda de valencia”, respectivamente. La transición  $\text{Mn}^{+/2+}$  se localiza a  $2.7\text{eV}$  por sobre el fondo de la banda de conducción, como se indica en el inserto de (b).

Por lo tanto, la posición de los niveles electrónicos de las impurezas magnéticas con respecto a la estructura de bandas del ZnO y a los niveles asociados a los defectos determina la posibilidad de hibridación entre los dopantes magnéticos y los defectos, siendo esta hibridación condición necesaria para el establecimiento de orden ferromagnético. Esto permite explicar de manera sencilla el *magnetismo polar* observado en el ZnO al ser dopado con Co y Mn.

## III.2

### *Síntesis y caracterización de muestras policristalinas de*

### *$TM_{0.1}Zn_{0.9}O$ ( $TM=Co, Mn$ )*

---

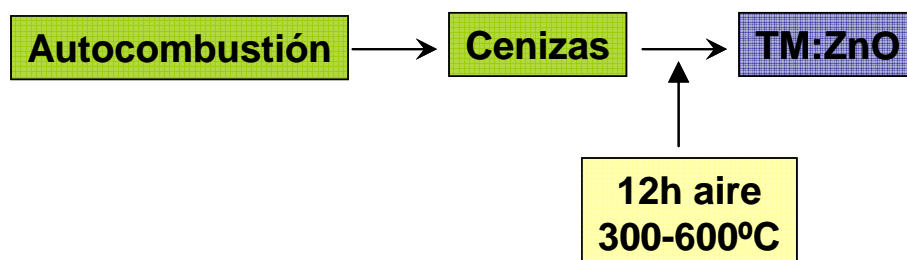
#### III.2.1 Motivación

En este Capítulo se describirá el trabajo realizado en la fabricación y caracterización de polvos nanométricos de  $Mn_{0.1}Zn_{0.9}O$  y  $Co_{0.1}Zn_{0.9}O$ . Este trabajo, realizado en colaboración con la empresa Quality Chemicals, tuvo por objetivo principal la obtención de polvos magnéticos basados en ZnO por medio de técnicas simples, económicas, y de fácil escalabilidad. La caracterización realizada indica que aquellas muestras procesadas a más alta temperatura son paramagnéticas, mientras que las tratadas a más bajas temperaturas presentan también una contribución ferromagnética, que puede ser “sintonizada” mediante tratamientos posteriores a bajas temperaturas y en atmósferas adecuadas. La fenomenología observada sugiere una correlación entre el ferromagnetismo y la existencia de defectos, en concordancia con el mecanismo de *ferromagnetismo polar* propuesto por Gamelin et al. [42] para el ZnO dopado con Co y Mn.

#### III.2.2 Síntesis

La fabricación de las muestras estudiadas en este Capítulo fue realizada por A. Calleja, de la empresa Quality Chemicals, por medio de un método de polimerización de acrilamida (AA) [69]. Se utilizaron como precursores ZnO,  $Co(NO_3) \cdot 6H_2O$  y  $MnO_2$ , en todos los casos con una pureza mínima del 99.9%. El proceso de síntesis se inicia mediante la disolución de los precursores. El ZnO se ataca en caliente con ácido nítrico, el  $MnO_2$  se ataca –también en caliente- con ácido nítrico y agua oxigenada ( $H_2O_2$ ), mientras que el  $Co(NO_3) \cdot 6H_2O$  se disuelve en un medio acuoso. Posteriormente se agrega EDTA. El *pH* se ajusta a valores entre 3 y 10, neutralizando con una disolución de amoníaco concentrado. De esta forma, el  $Co^{2+}$  y el  $Mn^{2+}$  son complejados con el objeto de evitar la inhibición de la polimerización posterior. A continuación, se agrega una solución acuosa de acrilamida al 50%, se comienza el calentamiento de la solución y se agregan los agentes reticulantes (BisAA) y polimerizantes (AIBN). La cantidad

adecuada de acrilamida para formar un gel lo suficientemente rígido es de aproximadamente un 10% (relación en volumen). Cuando la temperatura alcanza los 80-90°C, la solución *gelifica* espontáneamente; al continuar el calentamiento, se inicia un proceso de autocombustión, obteniéndose finalmente un polvo fino –compuesto por granos nanométricos- al que denominaremos “ceniza”. Finalmente, la ceniza es tratada en aire a temperaturas entre 300°C y 600°C, durante 12 horas. Mediante esta técnica se suelen obtener polvos de reducido tamaño de grano y buena homogeneidad química, debido a que el producto de partida es una solución en la que los distintos aniones y cationes que formarán el material final se encuentran homogéneamente mezclados a nivel atómico. Desde el punto de vista industrial, ofrece la ventaja adicional de evitar los numerosos procesos de calcinación necesarios en las reacciones de estado sólido standard, simplificando el protocolo de fabricación a una única calcinación final. Se obtuvo una serie de muestras de  $Mn_{0.1}Zn_{0.9}O$  (a la que denominaremos ZM1\_ $T_S$ , donde  $T_S$  es la temperatura de calcinación final,  $300^\circ C < T_S < 600^\circ C$ ), y dos series de muestras de  $Co_{0.1}Zn_{0.9}O$  (ZC1\_ $T_S$  y ZC2\_ $T_S$ , con  $300^\circ C < T_S < 600^\circ C$ ). Las muestras dopadas con Mn presentan un color marrón, mientras que las dopadas con Co son verdes. En ambos casos, se observa un oscurecimiento de las muestras al aumentar la temperatura de calcinación final.



*Figura III.2.1: Esquema del proceso de síntesis de las muestras de Mn:ZnO y Co:ZnO estudiadas en este Capítulo.*

### III.2.3 Caracterización Estructural

La caracterización estructural de las muestras obtenidas se realizó por medio de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Estos últimos ensayos se realizaron en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.

### III.2.3.1 Difracción de rayos-X

La Figura III.2.2 muestra los espectros de difracción de rayos-X de alta resolución (potencia de 8kW, tiempo de conteo de 1°/min) obtenidos para las series ZM1 y ZC1. En ambos casos, se observa la presencia de picos correspondientes a la estructura de tipo wurtzita del ZnO, más la existencia de otros picos (indicados con \*) asociados a la presencia de impurezas.

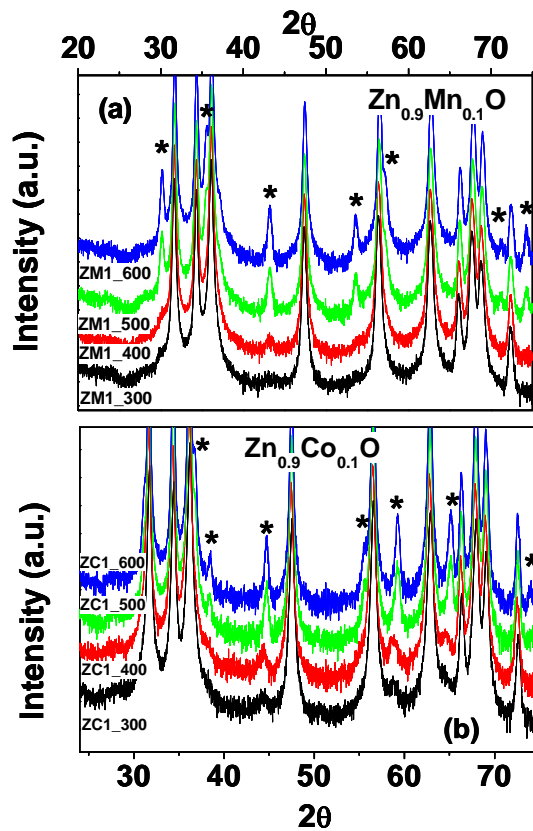


Figura III.2.2: Espectros de difracción correspondientes a muestras de ZnO dopado con un 10% de (a) Mn y (b) Co, calcinadas a distintas temperaturas. Las intensidades se muestran en escala logarítmica. Las reflexiones indicadas con \* corresponden a impurezas de  $ZnMnO_3$  y  $Zn_xCo_{3-x}O_4$ , respectivamente.

La escala logarítmica de la Figura III.2.2 muestra que, para ambas series, la segregación de dichas impurezas aumenta con la temperatura de calcinación. En el caso de las muestras dopadas con Mn, las reflexiones asociadas a la fase segregada podrían corresponder al compuesto  $ZnMnO_3$  (ficha de difracción 19-1461, también observada por Kolesnik en la Ref. [28]), o a la espinela  $ZnMn_2O_4$  (ficha de difracción 24-1133).

En el caso de la serie dopada con Co, la impureza observada se corresponde con una espinela de tipo  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  (ficha de difracción 23-1390, para  $x=1$ ). Los espectros obtenidos se refinaron por el método Rietveld. De acuerdo a lo esperado, la fase tipo wurtzita se refinó correctamente proponiendo una estructura hexagonal (grupo de simetría  $P6_3mc$ ), mientras que la espinela  $Zn_xCo_{3-x}O_4$  se refinó proponiendo una estructura cúbica centrada en las caras (grupo de espacio  $Fd3m$ ).

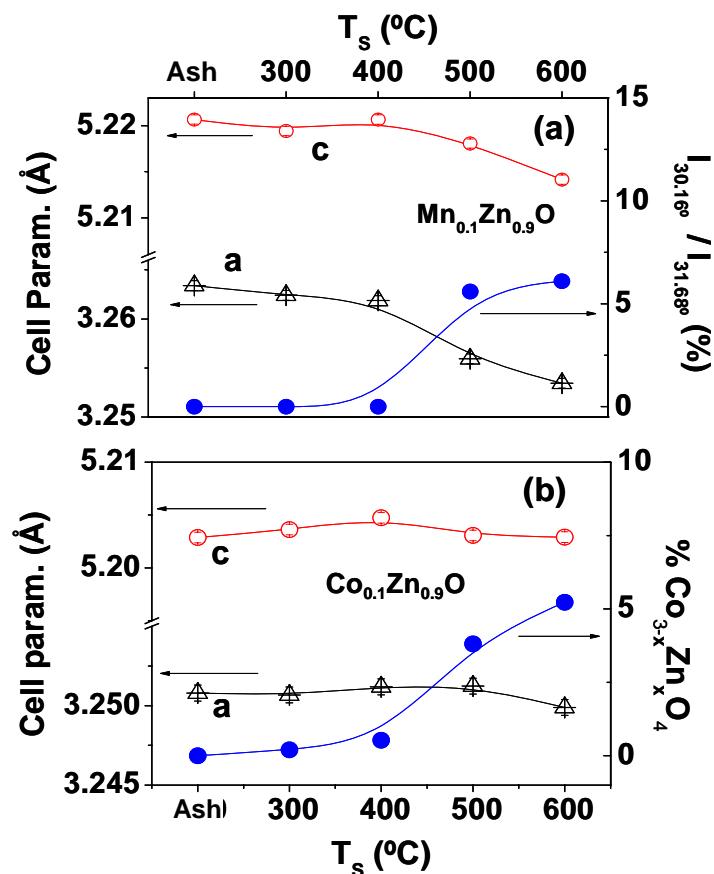


Figura III.2.3: Parámetros de celda correspondientes a muestras de (a)  $Mn_{0.1}Zn_{0.9}O$  y (b)  $Co_{0.1}Zn_{0.9}O$  calcinadas a distintas temperaturas. También se muestra la evolución de la cantidad de impurezas de  $ZnMnO_3$  y  $Zn_xCo_{3-x}O_4$ , respectivamente, de acuerdo a las cuantificaciones realizadas según se indica en el texto.

En el caso de la serie ZM1, no fue posible ajustar la fase segregada a partir de una estructura similar a la de la espinela  $ZnMn_2O_4$  (tetragonal centrada en las caras, con grupo de espacio  $I4_1/amd$ ), lo que sugiere identificar a la impureza observada con el  $ZnMnO_3$ , compuesto cúbico centrado en las caras cuyo grupo de espacio permanece indeterminado. En la Figuras III.2.3(a) y (b) se muestran los parámetros de celda de la



fase de wurtzita, extraídos a partir de los refinamientos realizados. En el caso de las muestras dopadas con Mn, se encuentra que los parámetros de celda son mayores que los correspondientes a ZnO puro ( $a \sim 3.25 \text{ \AA}$  y  $c \sim 5.21 \text{ \AA}$ ), lo que refleja la incorporación de  $\text{Mn}^{2+}$  en la matriz de ZnO. Se recuerda que los correspondientes radios iónicos son  $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.60 \text{ \AA}$  y  $r_{\text{Mn}^{2+}} = 0.66 \text{ \AA}$ . Al aumentar la temperatura de calcinación, los parámetros de celda disminuyen, acercándose a los valores característicos del ZnO. Esto refleja la migración de los iones de Mn de la estructura del ZnO y la consecuente formación de  $\text{ZnMnO}_3$ . En el caso de las muestras dopadas con Co, la similitud entre los radios iónicos del  $\text{Zn}^{2+}$  y del  $\text{Co}^{2+}$  ( $0.60 \text{ \AA}$  y  $0.58 \text{ \AA}$ , respectivamente) provoca que la estructura del ZnO sea insensible a la incorporación (o a la segregación) de Co, observándose en todos los casos parámetros de celda similares a los del ZnO puro. El parámetro de celda refinado para la fase  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  (muestra ZC1\_600) es de  $8.091(5) \text{ \AA}$ , valor que indica, de acuerdo a la Ref. [70], una estequiometría aproximada de  $\text{Zn}_{0.65}\text{Co}_{2.35}\text{O}_4$ .

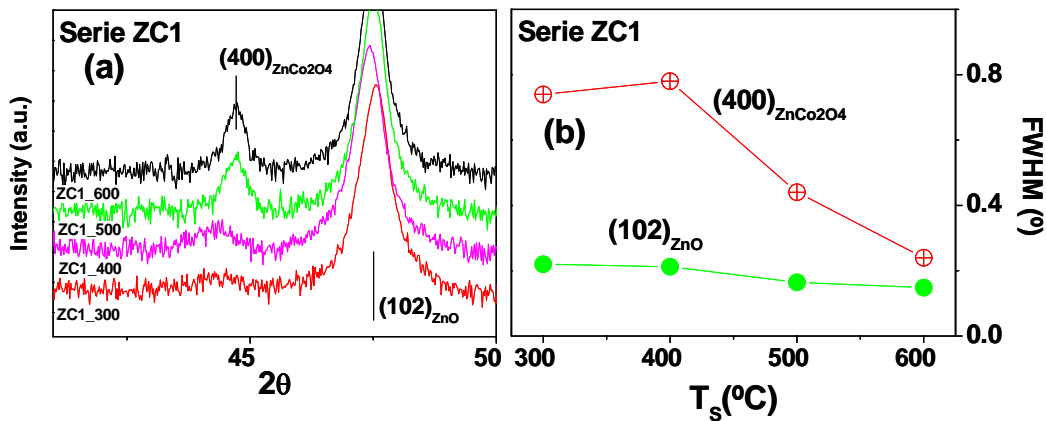


Figura III.2.4: (a) Detalle de los difractogramas de la serie ZC1, en los que se aprecia la evolución con la temperatura de calcinación de las reflexiones (102) del ZnO y la (400) de la impureza  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ; (b) Anchos a mitad de altura (FWHM) correspondientes a dichos picos. La mejor cristalización de la impureza  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  al aumentar la temperatura de calcinación se refleja en la disminución del FWHM de sus picos de difracción.

Como se observa en la Figura III.2.4 para la serie ZC1, las reflexiones correspondientes a las impurezas detectadas ( $\text{ZnMnO}_3$  y  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ) reducen su intensidad y aumentan su anchura al reducirse la temperatura de calcinación, lo que indica una disminución con  $T_s$  del número y tamaño y/o cristalinidad de las partículas

correspondientes. Adicionalmente, dichos picos de difracción se desplazan ligeramente hacia ángulos menores, reflejando expansiones de las celdas cristalográficas posiblemente asociadas a variaciones en la estequiometría de las impurezas. La Figura III.2.3 también muestra la evolución de la cantidad de impurezas como función de la temperatura de calcinación. En el caso de la serie ZC1, dicha cuantificación se realizó a partir de los refinamientos de Rietveld, mientras que en el caso de la serie ZM1, simplemente se calculó el cociente entre el pico a  $30.16^\circ$  de la impureza de  $\text{ZnMnO}_3$  y el pico a  $31.68^\circ$  del  $\text{ZnO}$ . En ambos casos se observa la tendencia mencionada anteriormente, de mayor segregación para temperaturas de calcinación más altas. El comportamiento observado para la serie ZC2 es cualitativamente idéntico al observado para la serie ZC1; sin embargo, y como se aprecia en la Figura III.2.5, la cantidad de impurezas de  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  segregadas en la serie ZC2 es sistemáticamente mayor. Esto indica cierta irreproducibilidad asociada al método de autocombustión usado en la preparación de las muestras.

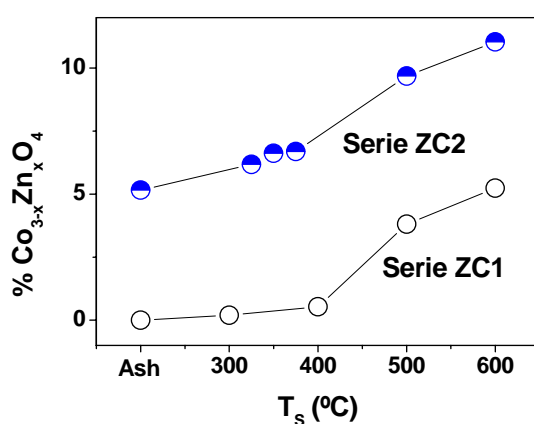


Figura III.2.5: Porcentaje de impurezas como función de la temperatura de calcinación, para las series ZC1 y ZC2 de  $\text{ZnO}$  dopado con  $\text{Co}$ .

En resumen, los datos de DRX presentados en este apartado indican que tanto el Mn como el Co se incorporan mayormente a la estructura del  $\text{ZnO}$  en aquellas muestras calcinadas a bajas temperaturas ( $300^\circ\text{C}$ ), mientras que tratamientos a temperaturas más altas ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ) favorece la segregación de fases parásitas de  $\text{ZnMnO}_3$  y  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ .

### III.2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión

Las Figuras III.2.6(a) y (b) muestran dos imágenes de TEM correspondientes a la muestra ZC1\_300, apreciándose la presencia de aglomerados de partículas nanométricas con una distribución importante de tamaños de grano: desde ~5-10nm las más pequeñas, y hasta ~100nm las más grandes. Esto se relaciona con el método de síntesis utilizado; dado que la autocombustión no se realiza en equilibrio térmico sino que la temperatura local en distintos puntos de la muestra puede presentar diferencias considerables, la distribución de tamaños de grano del material obtenido poseerá cierta dispersión. Las imágenes de TEM correspondientes a las muestras ZM1\_300 y ZM1\_600 (no mostradas aquí) muestran una microestructura similar a la observada en la Figura III.2.6, sin apreciarse una variación importante del tamaño (o distribución de tamaños) de grano al aumentar  $T_S$  hasta 600°C. Esto es consistente con los tamaños de cristalitos promedio determinados a partir de los anchos a mitad de altura (FWHM) de las reflexiones de los espectros de XRD (Figura III.2.2) mediante la fórmula de Scherrer; por ejemplo, para las muestras pertenecientes a la serie ZC1, calcinadas a 300°C, 400°C, 500°C y 600°C, se obtienen tamaños medios de cristalito de 39nm, 41nm, 44nm y 50nm, respectivamente.

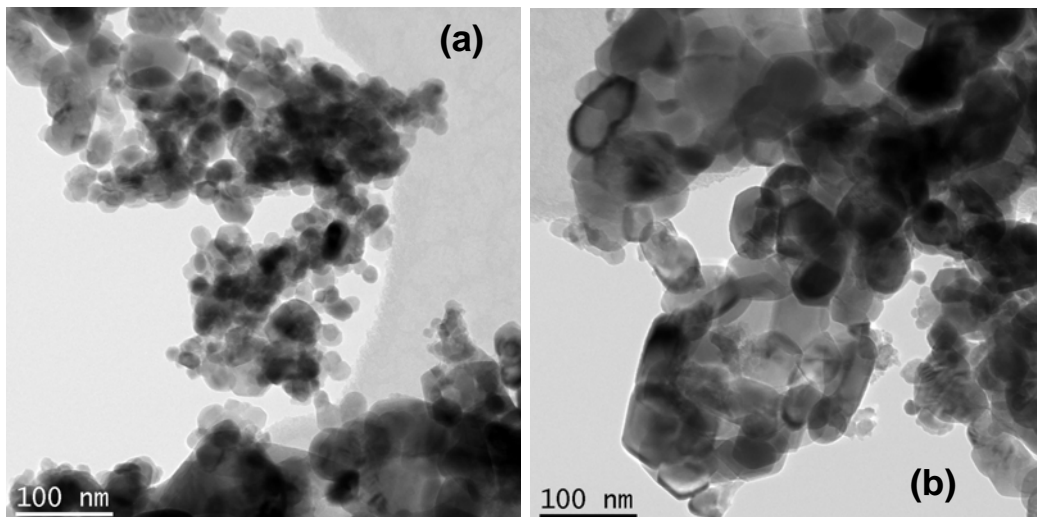


Figura III.2.6: Imágenes de TEM correspondientes a distintas zonas de la muestra ZC1\_300

La Figura III.2.7 muestra una imagen de alta resolución (HRTEM) correspondiente a la muestra ZC1\_300, apreciándose la existencia de dos partículas con distinto tamaño y contraste, lo que sugiere que podría tratarse de zonas con

composiciones distintas. Las transformadas de Fourier rápidas (FFT) de ambas zonas (mostradas en los insertos) muestran *spots* correspondientes a separaciones entre planos atómicos de  $d_1=2.7\text{\AA}$ ,  $d_2=2.8\text{\AA}$  (a  $60^\circ$ ) y  $d_3=2.73\text{\AA}$  (a  $58^\circ$  de  $d_1$ ) para la partícula mas grande, y de  $d_1=2.88\text{\AA}$  y  $d_2=2.48\text{\AA}$  (a  $90^\circ$ ) para la partícula más pequeña ( $\sim 10\text{nm}$ ). El primer caso es consistente con una estructura de tipo ZnO (eje de zona  $[0,0,1]$ ), y el segundo con una estructura tipo  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  (eje de zona  $[2,3,3]$ ). El mismo análisis se repitió en distintos puntos de la muestra ( $\sim 10$  puntos), encontrándose resultados similares. Hay que destacar que en ningún caso se logró identificar zonas que podrían corresponder a Co metálico, ya sea con estructura hexagonal (ficha de difracción 5-727) o cúbica (ficha de difracción 15-806). Por lo tanto, el análisis efectuado en la muestra ZC1\_300 indica la existencia de zonas mayoritarias con una estructura similar a la del ZnO, más la presencia de partículas pequeñas ( $\sim 5\text{-}10\text{nm}$ ; probablemente poco cristalizadas, de acuerdo al espectro de XRD de la Figura III.2.4) de la espinela  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ .

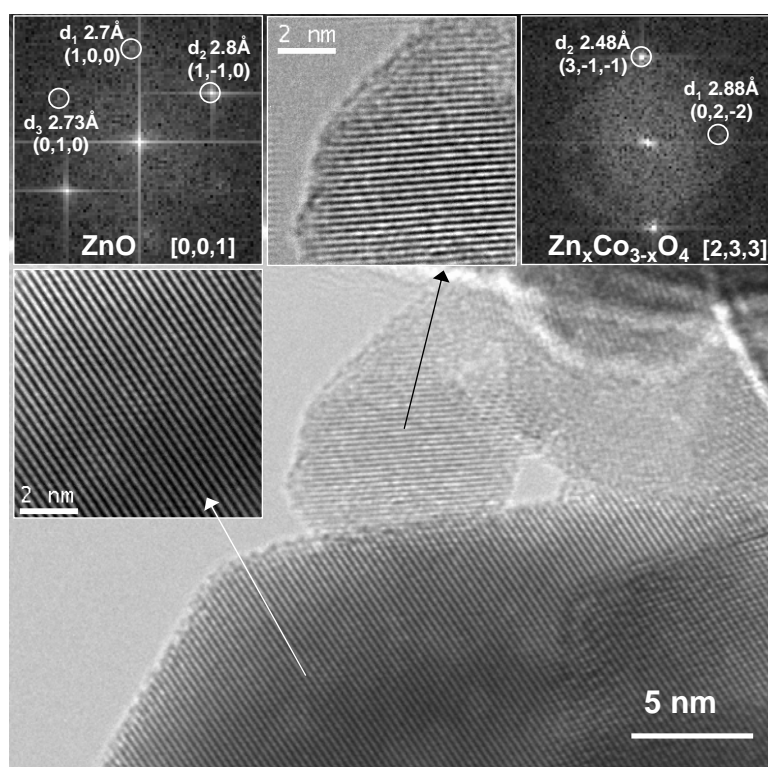


Figura III.2.7: Imagen de TEM de alta resolución de la muestra ZC1\_300. Los insertos muestran detalles de la estructura y transformadas rápidas de Fourier (FFT) de las zonas indicadas con flechas.

El análisis de las imágenes de HRTEM de las muestras dopadas con Mn muestra también la presencia mayoritaria de la estructura hexagonal del ZnO. En la Figura III.2.8(a) se aprecia una imagen de alta resolución correspondiente a la muestra ZM1\_600. La FFT de la zona recuadrada muestra separaciones entre planos atómicos de  $d_1=2.86\text{Å}$  y  $d_2=2.43\text{Å}$  (a  $64^\circ$ ) y  $d_3=2.52\text{Å}$  (a  $63^\circ$  de  $d_1$ ), lo que indica la presencia de una estructura de tipo wurtzita. La Figura III.2.8(b) muestran una imagen de alta resolución de otra zona de la misma muestra. La FFT correspondiente señala planos atómicos separados por distancias  $d_1=2.54\text{Å}$ ,  $d_2=2.95\text{Å}$  (a  $31^\circ$ ),  $d_3=2.54\text{Å}$  (a  $62^\circ$  de  $d_1$ ), y  $d_4=4.91\text{Å}$  (a  $59^\circ$  de  $d_1$ ). Esto es consistente con una estructura cúbica, lo que indicaría la presencia de granos de la impureza  $\text{ZnMnO}_3$ , aunque hay que notar que dichos espaciados atómicos también podrían corresponder a la estructura tetragonal centrada en el cuerpo de la espinela  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ . Tanto en el caso de la serie ZC1 como en el de la serie ZM1 se observa que los tamaños de las partículas de impurezas son de  $\sim 5\text{-}10\text{nm}$  en las muestras calcinadas a  $300^\circ\text{C}$ , y de algunas decenas de nanómetros en las muestras tratadas a  $600^\circ\text{C}$ . Esto indica que la segregación de impurezas se ve favorecida al aumentar la temperatura de calcinación, confirmando los resultados observados previamente mediante XRD (recordar la discusión de la Sección III.2.3.1).

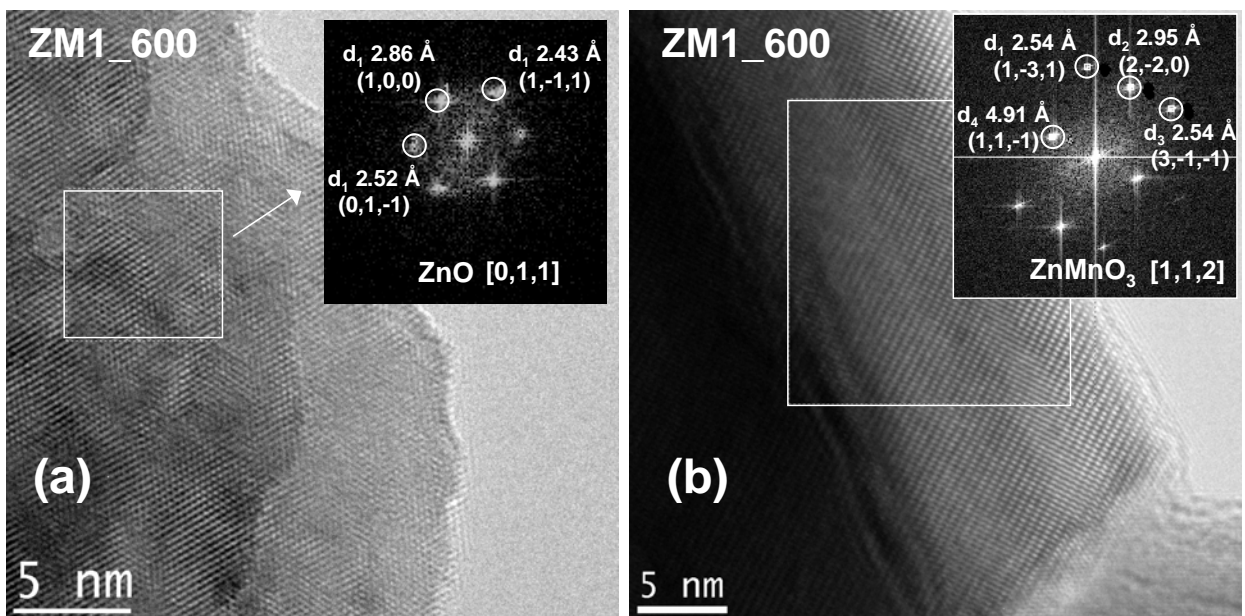


Figura III.2.8: Imágenes de TEM de alta resolución correspondientes a distintas zonas de la muestra ZM1\_600. Las FFT correspondientes a las zonas recuadradas sugieren la presencia de (a) una estructura de tipo ZnO; y (b) de segregados de la impureza  $\text{ZnMnO}_3$ .

### III.2.4 Determinación espectroscópica de los estados de valencia del Mn y Co

Con el objeto de obtener información acerca de los estados de valencia de los iones de Mn y Co presentes en los compuestos estudiados, se hicieron experimentos de transmisión óptica y fotoemisión.

Los experimentos de transmisión óptica se realizaron a temperatura ambiente, en el rango ultravioleta-visible, mediante un espectrofotómetro Varian-Cary UV-Vis-NIR. Para esto, se mezcló el material a estudiar con polvo de KBr (material transparente en el rango de longitudes de onda estudiadas), en proporciones 1%/99% en peso, y luego de homogeneizar la mezcla en un mortero de ágata durante algunos minutos, se prepararon pastillas de 1.5 cm de diámetro y 1mm de espesor.

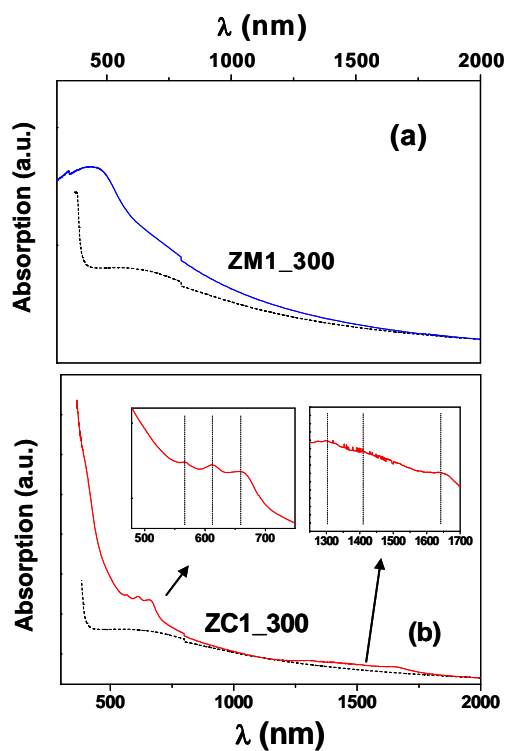


Figura III.2.9: Espectros de absorción óptica correspondientes a las muestras (a) ZM1\_300 y (b) ZC1\_300. Las líneas punteadas corresponden a una muestra de ZnO puro. Los insertos en (b) muestran detalles del espectro de la muestra ZC1\_300.

En la Figura III.2.9 se muestran los espectros de absorción obtenidos para las muestras ZM1\_300 y ZC1\_300, así como también para una referencia de ZnO puro (líneas punteadas). El espectro correspondiente al ZnO muestra un borde de absorción

bien definido, a una energía de aproximadamente 395nm (3.14eV), lo que se identifica con el *band-gap* del material; al dopar tanto con Mn como con Co se observa que dicho borde de absorción se desplaza hacia longitudes de onda mayores, en lo que se conoce como *red-shift*. Esto ha sido previamente observado por otros grupos [63,71,72] y se ha atribuido a la interacción de intercambio *sp-d* entre electrones de las bandas de valencia y conducción y electrones *d* localizados, pertenecientes a cationes de Mn o Co ocupando posiciones de Zn en la matriz de ZnO. Las interacciones s-d y p-d dan lugar a desplazamientos negativos y positivos de las bandas de conducción y valencia, respectivamente, originando una disminución del *band-gap* del ZnO, tal cual se observa en la Figura III.2.9. Adicionalmente, la Figura III.2.9(b) muestra, en el caso de la muestra ZC1\_300, la presencia de dos conjuntos de tres bandas adicionales, situadas aproximadamente a 565,610 y 650nm, y a 1310, 1405, y 1645nm, respectivamente. Los insertos de la Figura III.2.9(b) muestran dichas zonas en una escala ampliada. Estas bandas reflejan transiciones intra-atómicas *d-d* ( $T_1(P) \leftarrow A_2(F)$  y  $T_1(F) \leftarrow A_2(F)$ , en notación espectroscópica) y son características de cationes  $Co^{2+}$  (configuración electrónica  $3d^7$ ) con entornos tetraédricos [63,71], lo que indica que los iones de Co que sustituyen al  $Zn^{2+}$  en la estructura del ZnO poseen una valencia de +2. Las transiciones intra-atómicas correspondientes a los átomos de  $Mn^{2+}$  (situadas a 387nm, 415nm, 446nm, y 496nm, según la Ref. [81]) no se suelen resolver en los experimentos de absorción como el de la Figura III.2.9(a), siendo su observación posible mediante otras técnicas como la catodoluminiscencia [81].

Los experimentos de fotoemisión se realizaron en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona, mediante un espectrómetro PHI ESCA-5500, con radiación monocromática de Al  $K\alpha$  ( $h\nu=1486.6$  eV). Para cada muestra, los espectros se adquirieron antes y después de remover una capa superficial de ~5-10nm de espesor mediante un decapado *in-situ* por plasma de  $Ar^+$ , durante 1 minuto y aplicando una tensión de 4kV. Debido al carácter aislante de las muestras estudiadas, se debió aplicar un neutralizador de carga durante las medidas, lo que provoca una pérdida de calibración en la escala de energías de los espectros adquiridos. En consecuencia, dichos espectros se recalibraron a partir de la posición del pico 1s del C (285eV), elemento que se suele encontrar en pequeñas cantidades contaminando la superficie de cualquier material expuesto a la atmósfera. La Figura III.2.10 (derecha) muestra los espectros correspondientes a los niveles  $2p_{1/2}$ - $2p_{3/2}$  del Co de la muestra ZC1\_300, antes y después de realizar el decapado. Se observa la presencia, antes del decapado, de picos

asociados a los niveles  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  a energías de  $\sim 779\text{eV}$  y  $\sim 793.9\text{eV}$ , respectivamente. Luego del decaído, dichos niveles se desplazan hacia energías de  $\sim 780.2\text{eV}$  y  $\sim 795.7\text{eV}$ , observándose además la presencia de dos satélites (usualmente denominados picos de *shake-up*) a  $\sim 785.4\text{eV}$  y  $\sim 801.3\text{eV}$ . En primer lugar, hay que mencionar que los espectros no evidencian la presencia de impurezas de Co metálico, cuyo nivel  $2p_{3/2}$  posee energías de enlace entre  $777.8\text{--}778.2\text{eV}$  [73]. En el caso del espectro correspondiente a la muestra decaída, tanto la diferencia de energías entre los niveles  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  ( $15.5\text{eV}$ ) [63,53] como la existencia de picos de *shake-up* con intensidades de aproximadamente un 50% con respecto a los picos principales [74], sugieren – consistentemente con los datos de absorción óptica mostrados anteriormente – un estado de valencia  $\text{Co}^{2+}$ . En el caso del espectro correspondiente a la muestra antes del decaído, la presencia de picos de *shake-up* considerablemente atenuados, más la observación de una energía de enlace ( $779\text{eV}$ ) cercana a la reportada para el  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $779.2\text{eV}$  [73]) sugiere la existencia superficial de átomos de  $\text{Co}^{3+}$  con entornos octaédricos. Hay que notar que – en contra del mecanismo usual de *chemical shift* – la energía de enlace atribuida al  $\text{Co}^{3+}$  (en superficie) es menor que la correspondiente al  $\text{Co}^{2+}$  (en *bulk*), lo que apoya la existencia de distintos entornos cristalográficos en cada caso: octaédrico para el  $\text{Co}^{3+}$  y tetraédrico para el  $\text{Co}^{2+}$ . Por otra parte, la proporción entre las áreas integradas de los niveles  $2p$  del Co y  $2p_{3/2}$  del Zn (no mostrados aquí) es similar antes y después del *sputtering* de  $\text{Ar}^+$ , indicando en ambos casos una proporción Zn/Co de  $\sim 85\%/15\%$ , cercana a la estequiometría nominal de  $90\%/10\%$ .

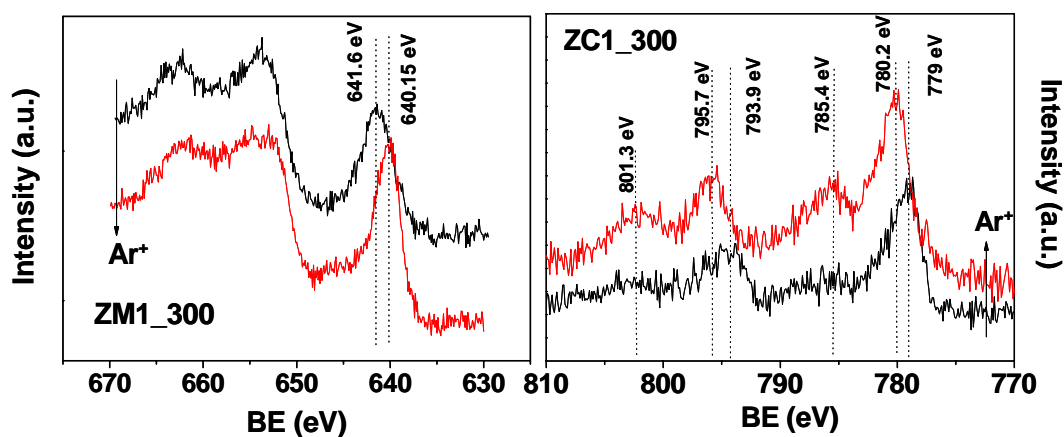


Figura III.2.10: Espectros de fotoemisión correspondientes a las muestras ZM1\_300 (izquierda) y ZC1\_300 (derecha), antes y después de realizar un decaído por plasma de  $\text{Ar}^+$ , según se explica en el texto.



La Figura III.2.10 (izquierda) muestra los espectros correspondiente al doblete  $2p_{1/2}$ - $2p_{3/2}$  del Mn en la muestra ZM1\_300. Se observa que el pico  $2p_{3/2}$  posee -antes y después del decajado- energías de enlace de  $\sim 641.6\text{eV}$  y  $\sim 640.15\text{eV}$ , respectivamente. La estructura observada en el rango de energías 650-670eV está formada por los picos Auger  $L_2M_{23}M_{23}$  (652eV) y  $L_3M_{23}M_{23}$  (660eV) del Zn, solapados con el nivel  $2p_{1/2}$  del Mn ( $\sim 650\text{eV}$ ) [75]. La energía de enlace observada en la muestra decajada (640.15eV) es intermedia a los valores reportados para manganeso metálico ( $\text{Mn}^0$ , 638.6-638.8eV [73]) y  $\text{Mn}^{2+}$  con entorno octaédrico ( $\text{MnO}$ , 641eV [73]), lo que sugiere la presencia en el *bulk* de átomos de  $\text{Mn}^{2+}$  con entornos tetraédricos. Este resultado es consistente con lo reportado por Gu et al. [45] en capas delgadas de  $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ . Por otra parte, la mayor energía de enlace observada antes del decajado (641.6eV) indica la presencia de iones de Mn con distinta valencia y/o entorno. Dicha energía de enlace es cercana a las energías reportadas para  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{MnO}_2$ , 642-642.4eV [73]) y  $\text{Mn}^{3+}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 641.1-641.4eV [73]) con entornos octaédricos. Nuevamente, las cuantificaciones realizadas a partir de las áreas de los picos  $2p_{3/2}$  del Zn y del Co sugieren una relación Mn/Zn de  $\sim 87\%/13\%$ , tanto antes como después del decajado.

Por lo tanto, los datos espectroscópicos presentados en este apartado sugieren que tanto el Mn como el Co sustituyen al Zn en la matriz de ZnO, presentando estados de oxidación +2 y coordinación tetraédrica. Adicionalmente, en ambos casos se observa la presencia superficial de átomos de Co y Mn con distinta valencia y/o entorno cristalográfico.

### III.2.5 Caracterización magnética

La Figura III.2.11 muestra las medidas de magnetización como función del campo realizadas a temperatura ambiente en las series ZM1 y ZC1. En ambos casos se observa una fenomenología similar: mientras que las cenizas presentan un aumento de la magnetización lineal con el campo (sugiriendo un comportamiento paramagnético), las muestras ZM1\_300 y ZC1\_300, calcinadas en aire a  $300^\circ\text{C}$  durante 12 horas, muestran además una evolución no lineal para bajos campos, indicando la presencia de una componente ferromagnética. Para temperaturas de calcinación mayores, el comportamiento vuelve a ser en todos los casos completamente lineal. La magnetización de saturación ( $M_S$ ) correspondiente a la componente ferromagnética de

la muestra ZM1\_300 es de  $M_S \sim 0.002\mu_B/\text{Mn}$ , mientras que la correspondiente a la muestra ZC1\_300 es de  $M_S \sim 0.01\mu_B/\text{Co}$ . Estos valores son sensiblemente menores a los esperables para cationes de  $\text{Mn}^{2+}$  (configuración electrónica  $3d^5$ ) o  $\text{Co}^{2+}$  (configuración electrónica  $3d^7$ ) en entornos tetraédricos de alto espín ( $5\mu_B/\text{Mn}$  y  $3\mu_B/\text{Co}$ , respectivamente), lo que indica que solo una pequeña porción de los átomos de Mn o Co disponibles se acopla ferromagnéticamente.

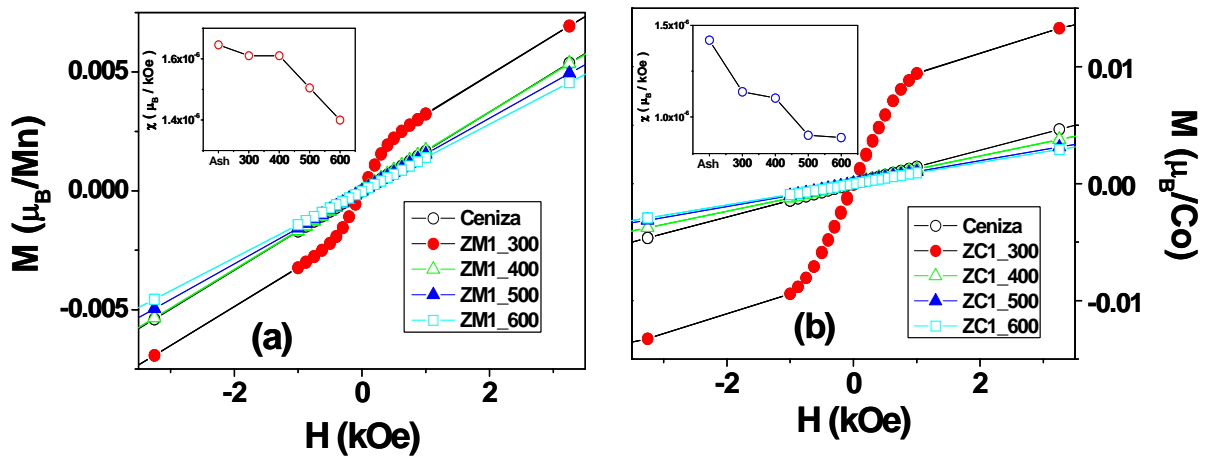


Figura III.2.11: Ciclos de histéresis a temperatura ambiente correspondientes a las series (a) ZM1 y (b) ZC1. Los insertos muestran la evolución de la susceptibilidad diferencial de alto campo para las mismas series.

La Figura III.2.12 muestra los ciclos de histéresis a temperatura ambiente correspondientes a la serie ZC2, observándose un comportamiento cualitativamente similar al de la serie ZC1; sin embargo, hay que notar que en esta serie la componente ferromagnética está presente en un rango de temperaturas de calcinación más amplio que en el caso de la serie ZC1. Esto brinda un indicio adicional acerca de la irreproducibilidad existente entre *batch* y *batch*. En la Figura III.2.13 se comparan la evolución de la  $M_S$  a temperatura ambiente con la temperatura de calcinación para las series ZM1, ZC1, y ZC2, observándose como tendencia general la presencia de ferromagnetismo en aquellas muestras tratadas a más bajas temperaturas.

Hay que resaltar que las impurezas de  $\text{ZnMnO}_3$  y  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  segregadas (recordar la discusión de la Sección anterior) no pueden ser responsables del ferromagnetismo observado. En primer lugar, hay que recordar que la cantidad de impurezas aumenta con la temperatura de calcinación (recordar las Figuras III.2.2 y

III.2.3), mientras que el ferromagnetismo exhibe un comportamiento inverso (ver Figura III.2.13); en segundo lugar, se ha reportado que el  $\text{ZnMnO}_3$  no es ferromagnético, sino que presenta un comportamiento de vidrio de espines a bajas temperaturas, con una temperatura de bloqueo de  $\sim 15\text{K}$  [28]. Por otra parte, es conocido que la espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es un antiferromagneto con una temperatura de Néel de  $\sim 40\text{K}$ , mientras que Kim et al. [76] reportaron para capas delgadas de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  (de tipo  $p$ ) ferromagnetismo débil a bajas temperaturas ( $T_C < 50\text{K}$ ). De acuerdo a esto, es claro que el  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  - isoestructural al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y al  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ - observado en nuestras muestras difícilmente pueda presentar ferromagnetismo a temperatura ambiente.

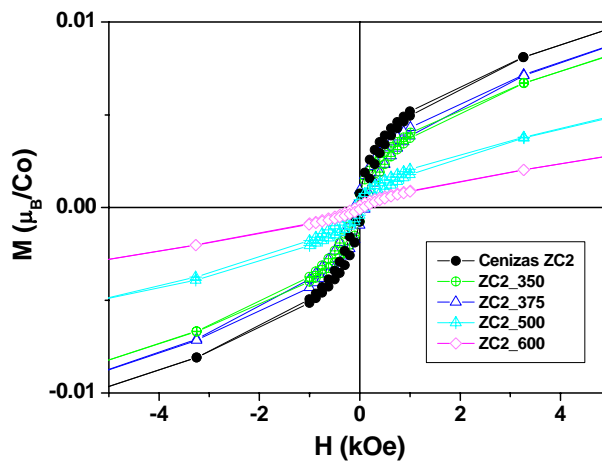


Figura III.2.12: Ciclos de histéresis a temperatura ambiente correspondientes a la serie ZC2.

En los insertos de las Figuras III.2.14(a) y (b) se aprecia la evolución de la susceptibilidad diferencial de alto campo para ambas series, observándose una disminución con la temperatura de calcinación. Como se explicará a continuación, esta disminución sí se relaciona con la segregación de  $\text{ZnMnO}_3$  y  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  observada en las series dopadas con Mn y Co, respectivamente. Los cationes de  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  disueltos en la matriz de ZnO poseen (asumiendo estados de alto espín, como es característico en entornos tetraédricos) espines  $S=5/2$  y  $S=3/2$ , respectivamente. En el caso del  $\text{ZnMnO}_3$ , los iones de Mn presentan entornos octaédricos y poseen estados de valencia  $4+$  (configuración electrónica  $3d^3$ ), lo cual equivale a un espín  $S=3/2$ . En el caso del  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , los iones de  $\text{Co}^{3+}$  ocupando posiciones de la espinela con entornos octaédricos no tienen carácter magnético (configuración electrónica  $3d^6$  de bajo espín,  $S=0$ ), mientras que los cationes  $\text{Co}^{2+}$  ocupando posiciones tetraédricas tienen espín

$S=3/2$ . Por lo tanto, al producirse la segregación de fases los cationes de Mn pasan de poseer  $S=5/2$  a tener  $S=3/2$ ; mientras que una fracción de los cationes de Co pasan de  $S=3/2$  a  $S=0$ . En ambos casos, esto se traduce en una disminución del momento efectivo paramagnético, como se observa en los insertos de las Figuras III.2.14(a) y (b).

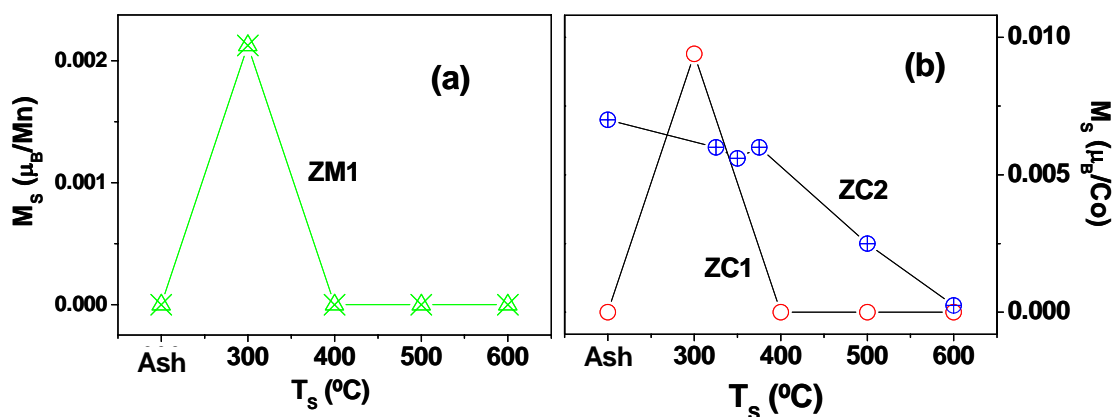


Figura III.2.13: Magnetización de saturación como función de la temperatura de calcinación para las series (a) ZM1, y (b) ZC1 y ZC2.

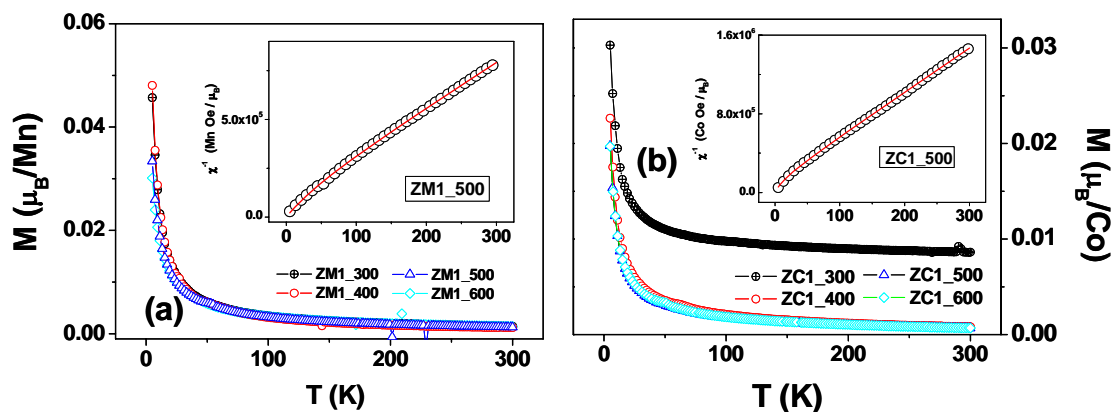


Figura III.2.14: Evolución de la magnetización como función de la temperatura para las series (a) ZM1 y (b) ZC1. Las medidas se realizaron aplicando un campo de 1kOe. Los insertos muestran la inversa de la susceptibilidad como función de la temperatura de las muestras ZM1\_500 y ZC1\_500, respectivamente, junto a los ajustes realizados según de explica en el texto.

La Figura III.2.14 muestra las medidas de magnetización como función de la temperatura, bajo un campo de 1kOe, correspondientes a las series ZM1 y ZC1. En el

caso de la serie ZM1, el comportamiento de todas las muestras es similar, observándose una evolución en temperatura de tipo Curie-Weiss, característica de materiales paramagnéticos. Algo parecido ocurre en el caso de la serie ZC1 con la excepción de la muestra ZC1\_300, cuya señal se encuentra desplazada en aproximadamente  $0.01\mu_B/\text{Co}$ , debido a la contribución ferromagnética existente en esta muestra (recordar Figura III.2.11). En el caso de la muestra ZM1\_300, la contribución ferromagnética no es lo suficientemente intensa como para producir un desplazamiento de la magnetización como función de la temperatura observable a simple vista. En los insertos de la Figura III.2.14(a) y (b) se muestra la evolución de la inversa de la susceptibilidad ( $\chi^{-1}$ ) con la temperatura, para las muestras ZM1\_500 y ZC1\_500. El análisis de dichos insertos indica que el comportamiento de  $\chi^{-1}$  no es lineal con la temperatura, lo que sugiere que los datos experimentales no pueden ser descritos en términos de un único conjunto de espines, de acuerdo a una ley de Curie-Weiss ( $\chi^{-1} = C / T - \theta$ ). Sin embargo, y según fue propuesto en primera instancia por Ramirez et al. [59], sí es posible reproducir correctamente los datos experimentales asumiendo la existencia de dos conjuntos de espines, unos presentando un comportamiento 100% paramagnético ( $\chi_1 = C_1/T$ ), y los otros presentando cierta interacción antiferromagnética ( $\chi_2 = C_2 / T - \theta$ ,  $\theta < 0$ ), de acuerdo a la siguiente relación

$$\chi^{-1} = (C_1/T + C_2 / T - \theta + m/H)^{-1} \quad (III.2.1)$$

donde el término  $m/H$  –presente solo en las muestras ZC1\_300 y ZM1\_300- es la contribución a la susceptibilidad de la componente ferromagnética. Los insertos de la Figura III.2.14 muestran que los datos experimentales pueden ser correctamente ajustados por medio de la expresión anterior. En el caso de la serie ZM1, la temperatura  $\theta$  extrapolada está en el rango  $\sim -120/-190\text{K}$ , mientras que en el caso de la serie ZC1 ésta toman valores entre  $-25/-50\text{K}$ . Los cocientes  $C_1/C_2$  son de aproximadamente 40-50% y 25-35% para las series ZM1 y ZC1, respectivamente. En ningún caso se observa una dependencia monótona de  $\theta$  o  $C_1/C_2$  con la temperatura de calcinación. Es razonable suponer que la presencia de dos conjuntos de espines se relaciona con una distribución no-homogénea de los cationes magnéticos en la matriz de ZnO; aquellos que estén “aislados” serán puramente paramagnéticos, mientras que aquellos ubicados en las cercanías de otros cationes magnéticos presentarán, además, un canje

antiferromagnético asociado a las interacciones de superintercambio de los enlaces TM-O-TM (TM: Mn,Co). Adicionalmente, hay que notar que el mayor valor de  $\theta$  obtenido en los ajustes de la serie ZC1 indica que el acople antiferromagnético de los enlaces Co-O-Co es más intenso que el de los Mn-O-Mn. Esto es consistente con el hecho de que la temperatura de Néel del CoO ( $T_N \sim 290\text{K}$ ) es mayor que la del MnO ( $T_N \sim 116\text{K}$ ).

En resumen, los datos presentados anteriormente sugieren un rico escenario de interacciones magnéticas coexistentes (paramagnetismo, antiferromagnetismo y ferromagnetismo). Hay que destacar que el ferromagnetismo observado –presente en las muestras calcinadas a bajas temperaturas- no se asocia a la presencia de impurezas de  $\text{ZnMnO}_3$  o  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , y su naturaleza intentará ser esclarecida en los apartados subsecuentes.

### **III.2.6 Envejecimiento de las muestras**

La Figura III.2.15 muestra medidas de magnetización como función del campo, a temperatura ambiente, realizadas en las muestras ZM1\_300 y ZC1\_300 –almacenadas a temperatura ambiente, en aire- con un intervalo de aproximadamente dos meses. En ambos casos, se observa que la componente ferromagnética observada inicialmente “desaparece” con el tiempo, dando lugar a un comportamiento totalmente paramagnético. La comparación de los correspondientes espectros de rayos-X no muestra ninguna diferencia entre la muestra “fresca” y la “envejecida”. Este hecho, sumado a que tampoco se aprecian variaciones en la susceptibilidad diferencial de alto campo, sugiere que el cambio de las propiedades magnéticas no está asociado ni a segregaciones de fases ni a variaciones en la distribución de cationes de Mn o Co en la matriz de ZnO. Por lo tanto, es razonable suponer que dicho cambio se debe a modificaciones en la estructura de defectos de los materiales estudiados, fenómeno que sí puede ocurrir plausiblemente a temperatura ambiente y en un período de tiempo del orden del observado. Esto brinda un indicio importante acerca del carácter intrínseco que podría tener el ferromagnetismo presente en nuestras muestras, indicando además la importancia de los defectos en la estabilización de la interacción ferromagnética de estos materiales.

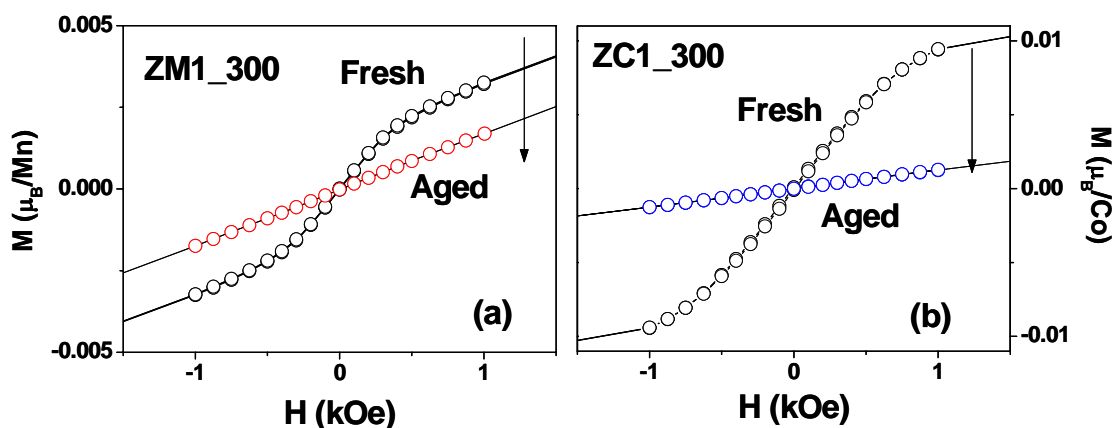


Figura III.2.15: Envejecimiento magnético de las muestras (a) ZM1\_300 y (b) ZC1\_300. Las medidas se realizaron con una diferencia de aproximadamente dos meses.

### III.2.7 Control del ferromagnetismo mediante tratamientos *post-síntesis*

Habiéndose observado que el ferromagnetismo desaparece espontáneamente en las muestras ZM1\_300 y ZC1\_300 al cabo de algunos meses, se procedió entonces a tratar dichas muestras en diversas atmósferas, a bajas temperaturas, con el objeto de estudiar el efecto de estos tratamientos (capaces de modificar el tipo y concentración de defectos) en las propiedades magnéticas de estos materiales. Se realizaron calcinaciones en aire, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>-Ar (5%). La temperatura se fijó en todos los casos a 300°C, y los tiempos de tratamiento variaron entre 2h y 40h.

La Figura III.2.16 muestra las medidas de magnetización como función de la temperatura correspondientes a la muestra ZM1\_300 luego de distintos tratamientos en O<sub>2</sub> puro. Se observa que, para tiempos de tratamiento de entre 10 y 20h, la señal ferromagnética se regenera. De acuerdo a la Figura anterior, el tratamiento óptimo es para tiempos de tratamiento de 12h, obteniéndose una magnetización de saturación de  $\sim 0.0026 \mu_B/\text{Mn}$ , valor levemente superior al observado en la muestra “fresca” ( $0.002 \mu_B/\text{Mn}$ ). Para tiempos de tratamientos superiores a 20h no se observa la presencia de ferromagnetismo. La Figura III.2.17 muestra que los espectros de difracción correspondientes a la muestra ZM1\_300, antes y después del tratamiento en O<sub>2</sub> (12h), son idénticos. El pico indicado con (\*), que indica la existencia de trazas de ZnMnO<sub>3</sub>, posee igual intensidad en ambos espectros, lo que sugiere que la composición química del material no varía al realizar el tratamiento.

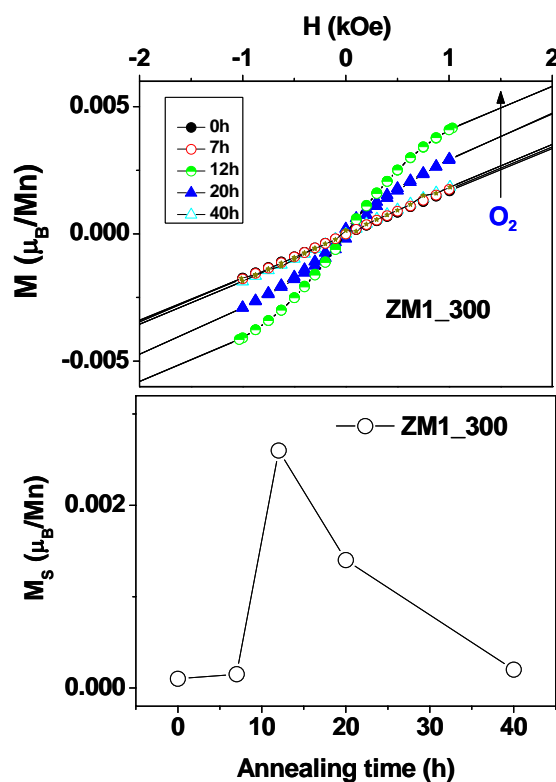


Figura III.2.16: Magnetización como función del campo, a temperatura ambiente, para la muestra ZM1\_300 envejecida luego de ser tratada a 300°C en atmósfera de  $O_2$  durante distintos tiempos. El panel inferior muestra las correspondientes magnetizaciones de saturación extraídas.

Desde el punto de vista microestructural se observa, en algunas zonas de la muestra tratada, una mejor sinterización inter-granular, como se puede apreciar en la imagen de TEM de la Figura III.2.18(a). La Figura III.2.18(b) muestra una imagen de alta resolución de una zona cercana a una frontera de grano, observándose, a partir de la FFT mostrada en el inserto, que la estructura de dicha zona corresponde a una estructura de tipo wurtzita. Por otra parte, el análisis efectuado en otras zonas del material permite detectar pequeñas partículas de  $ZnMnO_3$  (o eventualmente  $Zn_xMn_{3-x}O_4$ ); sin embargo, el tamaño y concentración de dichas partículas no parecen presentar variaciones con respecto a lo observado en el análisis de la misma muestra antes del tratamiento en  $O_2$ .

Notablemente, el paramagnetismo de la muestra ZM1\_300 envejecida *no* se modifica al realizar tratamientos similares en las otras atmósferas ensayadas ( $N_2$ , Ar, aire y  $H_2$ -Ar).



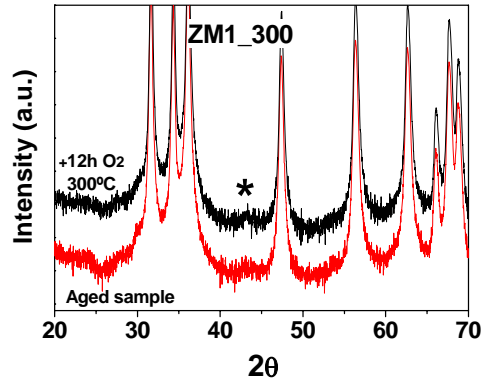


Figura III.2.17: Diagramas de difracción correspondientes a la muestra ZM1\_300, antes y después de ser tratada a 300°C en O<sub>2</sub> durante 12 horas. Las intensidades se muestran en escalas logarítmicas.

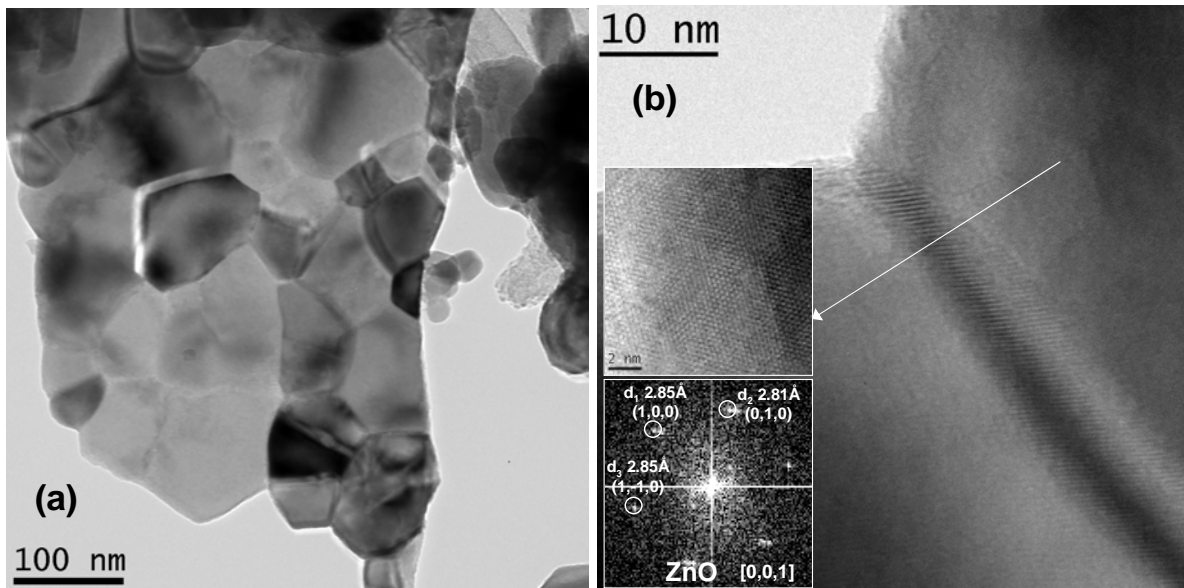


Figura III.2.18: (a) Imagen de TEM de la muestras ZM1\_300, luego de ser tratada en O<sub>2</sub> a 300°C. Se aprecia que el tratamiento mejora la sinterización entre granos adyacentes, produciendo una estructura tipo “mosaico”; (b) Imagen de TEM de alta resolución de la misma muestra. En el inserto se muestra la FFT de la zona señalada (adyacente a una frontera de grano), con spots que indican separaciones entre planos atómicos de  $d_1=2.85\text{Å}$ ,  $d_2=2.81\text{Å}$  (a 59°) y  $d_3=2.85\text{Å}$  (a 61° de  $d_1$ ), lo cual es consistente con una estructura de tipo wurtzita.

También es importante señalar que la sistemática sintetizada en la Figura III.2.16 (tratamientos en O<sub>2</sub> durante distintos tiempos) se realizó también en las muestras ZM1\_400, ZM1\_500, y ZM1\_600, encontrándose que el paramagnetismo medido inicialmente no se modifica en ningún caso. Esto refuerza la idea de que solo es posible

obtener ferromagnetismo en las muestras tratadas a más bajas temperatura, donde la disolución de los cationes magnéticos en el ZnO es máxima y el porcentaje de impurezas segregadas es mínimo.

En el caso de las muestras dopadas con Co, el comportamiento observado es diferente. Mientras que los tratamientos realizados en atmósferas de O<sub>2</sub>, Ar, aire o H<sub>2</sub>-Ar no modifican el comportamiento magnético de la muestra ZC1\_300, la Figura III.2.19 muestra que la calcinación a 300°C en atmósfera de N<sub>2</sub> regenera cierto ferromagnetismo, observándose un aumento monótono de la magnetización de saturación con el tiempo de tratamiento. La muestra tratada durante 40h presenta una magnetización de saturación de ~0.0017  $\mu_B/\text{Co}$ , valor menor al observado inicialmente –antes del envejecimiento– en la misma muestra (~0.01  $\mu_B/\text{Co}$ ). Al realizar un tratamiento similar en la ceniza ZC2 también se observa un aumento en la magnetización de saturación, lo que indica la reproducibilidad del fenómeno observado.

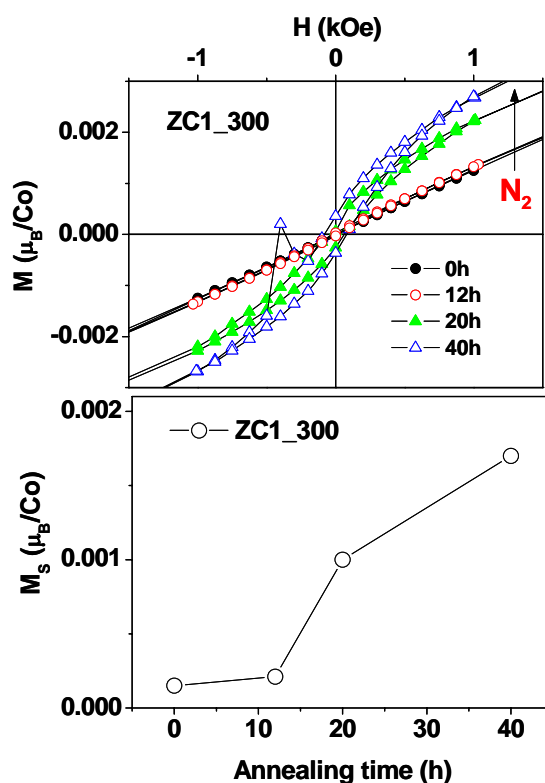


Figura III.2.19: Ciclos de histéresis a temperatura ambiente correspondientes a la muestra ZC1\_300 envejecida, luego de ser tratada a 300°C, en atmósfera de N<sub>2</sub> durante distintos tiempos. El panel inferior muestra las correspondientes magnetizaciones de saturación extraídas.

Nuevamente, el análisis realizado tanto por DRX como por TEM no evidencia la existencia de una segregación de fases inducida por el tratamiento. Por otra parte, si se tratan en  $N_2$  las muestras de la serie ZC1 calcinadas a  $T_s \geq 400^\circ C$  en ningún caso se observa una modificación del paramagnetismo observado inicialmente.

Por lo tanto, hemos observado que las muestras ZM1\_300 y ZC1\_300 presentan un comportamiento opuesto: mientras que en el primer caso es posible inducir cierto ferromagnetismo mediante un tratamiento a baja temperatura en atmósfera de  $O_2$ , en el segundo caso es necesario realizar dicho tratamiento en  $N_2$ . Hay que destacar que si se somete a dichas muestras (tratadas en  $O_2$  y  $N_2$ , respectivamente) a calcinaciones posteriores “invirtiendo” las atmósferas ( $N_2$  y  $O_2$ , respectivamente), el comportamiento vuelve a ser, en ambos casos, completamente paramagnético. La Figura III.2.20 ilustra dicha fenomenología. Estos resultados muestran que es posible “sintonizar” el ferromagnetismo del ZnO mediante tratamientos sucesivos en las atmósferas adecuadas, y sugieren que las calcinaciones en  $O_2$  y  $N_2$  modifican de manera opuesta la estructura de defectos del material, recordando el mecanismo de *ferromagnetismo polar* propuesto recientemente por Gamelin et al. [42].

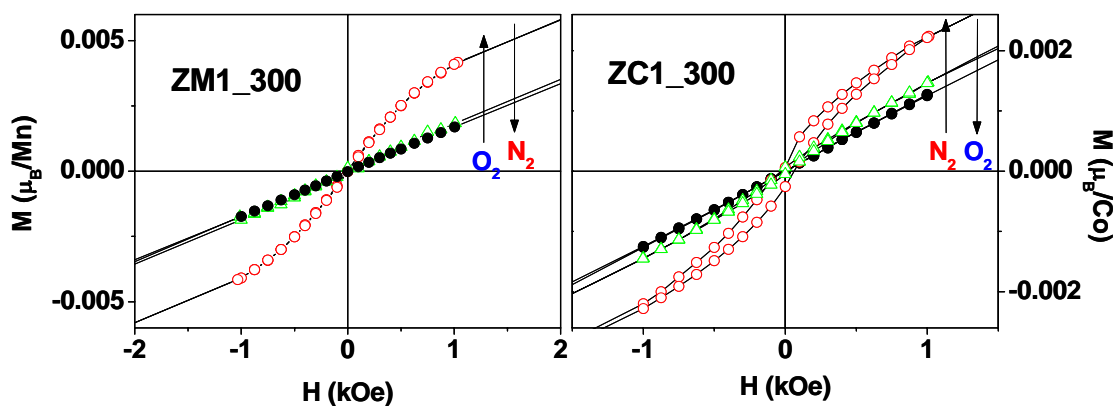


Figura III.2.20: Ciclos de histéresis a temperatura ambiente, correspondientes a las muestras ZM1\_300 y ZC1\_300 sometidas a tratamientos sucesivos en  $O_2$  y  $N_2$ . En el caso de la muestra dopada con Mn, un tratamiento en  $O_2$  a  $300^\circ C$  regenera el ferromagnetismo, mientras que un tratamiento posterior en  $N_2$  lo suprime. En el caso de la muestra dopada con Co se observa la fenomenología inversa.

### III.2.8 Discusión

A continuación se integrarán y discutirán los resultados presentados a lo largo de esta Sección. En primer lugar, indagaremos acerca del origen del comportamiento

magnético observado en las muestras ZM1\_300 y ZC1\_300. Recordamos que dichas muestras, luego de ser preparadas, mostraban ferromagnetismo a temperatura ambiente con magnetizaciones de saturación de  $M_S \sim 0.002\mu_B/\text{Mn}$  y  $\sim 0.01\mu_B/\text{Co}$ , respectivamente. Éste desaparecía luego de un período de algunos meses, y podía ser regenerado mediante tratamientos a 300°C en atmósferas de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, respectivamente. Como se discutió en la Sección III.2.5, las impurezas detectadas (ZnMnO<sub>3</sub> y Zn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) no podían ser responsables del ferromagnetismo observado. En el caso de la muestra ZC1\_300, la caracterización realizada no evidencia la presencia de *clusters* de Co metálico, mientras que el ferromagnetismo de la muestra ZM1\_300 tampoco parece estar relacionado con los mecanismos extrínsecos propuestos por Kundaliya et al. [29] y Hernando et al. [32] (recordar Sección III.1.3.1). En el primer caso, se sugiere que la señal magnética proviene de una fase de Mn<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> deficiente en oxígeno, y en el segundo caso de un mecanismo tipo doble intercambio presente en la interfase del frente de difusión del Zn en el MnO<sub>2</sub>, donde coexisten los óxidos MnO<sub>2</sub> (Mn<sup>4+</sup>) y (ZnMn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mn<sup>3+</sup>). En ambos casos, el ferromagnetismo está asociado a la presencia de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rico en Zn, fase que en ningún caso hemos detectado –ni por XRD ni por TEM– en nuestras muestras. En base a lo discutido hasta aquí, es razonable proponer entonces que el ferromagnetismo medido en las muestras ZM1\_300 y ZC1\_300 posee carácter intrínseco. La fenomenología observada –en particular, la posibilidad de “sintonizar” el magnetismo mediante tratamientos a baja temperatura en las atmósferas adecuadas– sugiere que la existencia de defectos juega un papel fundamental en la estabilización de dicho ferromagnetismo. De hecho, nuestros resultados presentan una sugestiva similitud con los experimentos reportados por Gamelin et al. [42,57,68], donde se propone la existencia de un mecanismo de *ferromagnetismo polar*, de acuerdo al cual el Co:ZnO y el Mn:ZnO son ferromagnéticos en presencia de defectos de tipo *n* y *p*, respectivamente, y paramagnéticos en la situación inversa. Adicionalmente, estos autores muestran la posibilidad de controlar la naturaleza de los defectos dominantes mediante distintas perturbaciones *ex-situ*.

En la Figura III.2.21 se muestra un paralelo entre las fenomenologías observadas tanto por el grupo de Gamelin como por nosotros. De acuerdo a la comparación anterior, es natural proponer que ambos *sets* de experimentos reflejan el mismo mecanismo de *ferromagnetismo polar* [42,68]. Esto implica, en nuestro caso, que las calcinaciones realizadas a 300°C en atmósfera de O<sub>2</sub> aumentan el carácter *p* del

material, mientras que las realizadas en  $N_2$  incrementan el carácter  $n$  de éste, como se discutirá a continuación.

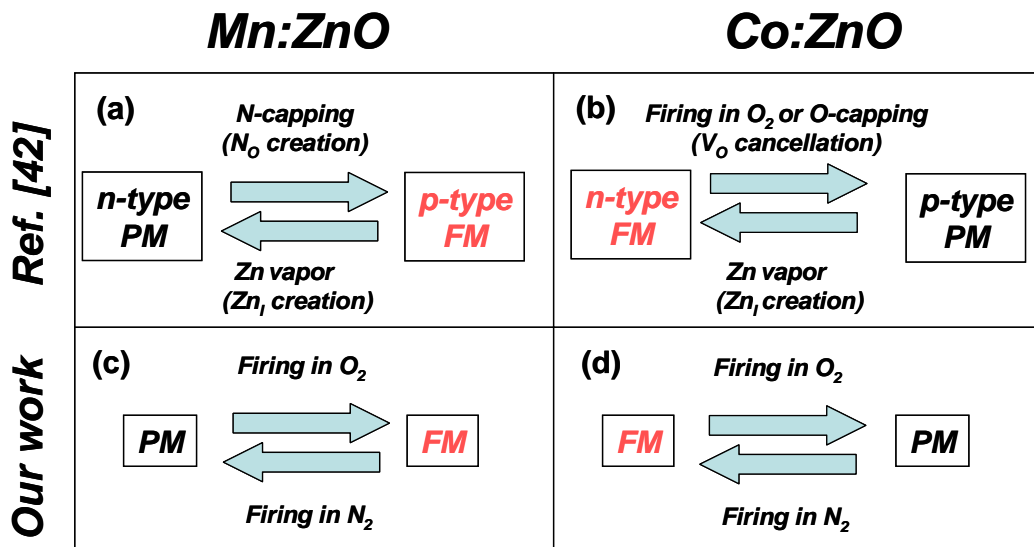


Figura III.2.21: (a), (b) Mecanismo de ferromagnetismo polar propuesto en las Refs. [42,57]. El Mn:ZnO es ferromagnético en presencia de defectos de tipo p, mientras que el Co:ZnO lo es en presencia de defectos de tipo n. Los defectos de tipo p (átomos de nitrógeno reemplazando oxígenos,  $N_O$ ) se crean al calcinar el material en presencia de aminas, mientras que los defectos de tipo n se forman al exponer el material a vapor de zinc (creación de zincs intersticiales,  $Zn_i$ ). La calcinación en presencia de  $O_2$  cancela vacantes de oxígeno ( $V_O$ , de tipo n), lo que incrementa el carácter p del material; (c), (d) Fenomenología observada en este trabajo. Se obtiene Co:ZnO ferromagnético al calcinar el material en atmósfera de  $N_2$ , mientras que una calcinación posterior en atmósfera de  $O_2$  revierte dicho comportamiento. En el caso del Mn:ZnO se observa la fenomenología inversa.

- *Aumento del carácter p mediante tratamientos en  $O_2$* : Lo más razonable es suponer que dichos tratamientos cancelan vacantes de oxígeno ( $V_O$ , defectos de tipo n), lo que permite “liberar” aceptores (A, defectos tipo p) que se encontraban -previo al tratamiento- compensados por las vacantes de oxígeno. Luego del tratamiento, dichos aceptores pueden crear agujeros en la banda de valencia, y en el caso del Mn:ZnO hibridizarse con los cationes de Mn, generando el ferromagnetismo observado experimentalmente. En la Figura III.2.22 se muestra un esquema del mecanismo descrito. Hay que notar que el escenario propuesto requiere necesariamente la existencia previa de aceptores, los que podrían estar asociados a la presencia de impurezas de algún metal monovalente como K, Na o Li. Si bien algunos experimentos espectroscópicos

muestran la presencia de trazas de Na, una determinación más exacta de la composición química del material estudiado es necesaria. Dicho trabajo se encuentra en progreso.

- *Aumento del carácter  $n$  mediante tratamientos en  $N_2$* : En primera instancia, dado el carácter inerte de la atmósfera de  $N_2$ , podría pensarse que la cantidad de defectos de tipo  $n$  del material aumenta como consecuencia de la generación de vacantes de oxígeno ( $V_O$ ), efecto que también debería presentarse al realizar tratamientos en otras atmósferas inertes como el Ar. Sin embargo, en la Sección III.2.7 se señaló que los tratamientos en Ar no modifican el comportamiento magnético de la muestra ZC1\_300, lo que sugiere que la atmósfera de  $N_2$  debe tener un papel activo en la generación de defectos  $n$ . Dada la baja temperatura empleada en el tratamiento ( $300^\circ\text{C}$ ), sumado a la elevada energía de disociación que posee la molécula de  $N_2$  ( $9.9\text{eV}$ , producto de su triple enlace covalente), es razonable suponer que la incorporación de nitrógeno al ZnO se produzca como  $N_2$  molecular. Hay que notar que esta suposición descarta la posibilidad de que el tratamiento genere defectos aceptores  $N_O$ . Una posibilidad es que moléculas de  $N_2$  ocupen posiciones de oxígeno en la estructura del ZnO (defecto notado como  $(N_2)_O$ ), en lo que sería un *shallow donor* doblemente ionizado ( $(N_2)_O \rightarrow (N_2)_O^{2+} + 2e^-$ ), según ha sido sugerido teóricamente por Zhang et al. [77]. Previamente, Cheong et al. [79] habían propuesto la existencia de un defecto equivalente  $((N_2)_{Se})$  en el ZnSe. Los cálculos teóricos de la Ref. [77] indican que la formación del  $(N_2)_O$  es favorable (energía de formación  $E_f \sim 0$ ) en presencia de un plasma de  $N_2$ . Esto permite explicar el carácter  $n$  del ZnO obtenido por Joseph et al. [78] en un plasma de  $N_2$ . Sin embargo, dichos cálculos también predicen que la formación de estos defectos no es favorable en una atmósfera normal de  $N_2$  ( $E_f \sim 3\text{eV}$ ). Esto sugiere que en nuestro caso (muestras tratadas a  $300^\circ\text{C}$  en una atmósfera normal de  $N_2$ ) la existencia de defectos  $(N_2)_O$  puede estar vinculada a que la presencia de Co en la estructura del ZnO reduzca  $E_f$  [80], o bien a que su formación se limite a la superficie del material, donde  $E_f$  pueda verse sensiblemente disminuida. Esta última posibilidad explicaría el reducido valor de la magnetización de saturación “regenerada” ( $0.0017 \mu_B/\text{Co}$ , tratamiento en  $N_2$  durante 40h), más de cinco veces menor que la medida inicialmente en la muestra *as-grown* ( $0.01 \mu_B/\text{Co}$ ).

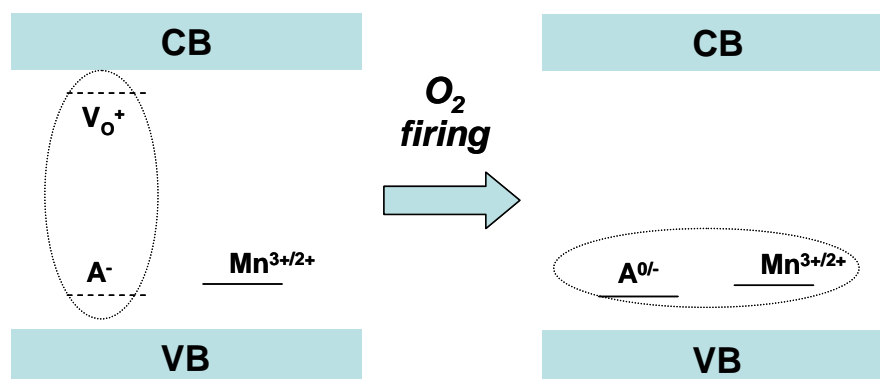


Figura III.2.22: Esquema que muestra el efecto de la calcinación en  $O_2$  en la estructura de defectos del  $Mn:ZnO$ . Pevio al tratamiento, las vacantes de oxígeno  $V_O$  y los aceptores  $A$  se compensan. El tratamiento cancela  $V_O$ , quedando los aceptores “liberados” para crear agujeros en la banda de valencia e hibridarse con los iones de  $Mn$ . De esta forma aumenta el carácter  $p$  del material, y se genera el ferromagnetismo.

Por último, es pertinente recordar que los valores máximos de magnetizaciones de saturación observadas ( $M_S \sim 0.002\mu_B/Mn$  y  $\sim 0.01\mu_B/Co$ ) son sensiblemente menores a los esperables para cationes de  $Mn^{2+}$  o  $Co^{2+}$  con alto espín ( $5\mu_B$  y  $3\mu_B$ , respectivamente). Una posible causa es que el nivel de sustitución catiónica utilizado (10% tanto para el  $Mn$  como para el  $Co$ ) es más alto que el óptimo, lo que genera la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre átomos de  $Fe$  o  $Mn$  primeros vecinos que reducen la magnetización del sistema. Recordando la discusión de la Sección III.2.5, si se supone que solo aquellos cationes 100% paramagnéticos (un  $\sim 25\%$  y  $\sim 40\%$  del total en la series  $ZC1$  y  $ZM1$ , respectivamente, según los ajustes realizados a partir de la ecuación III.2.1) son capaces de acoplarse ferromagnéticamente, las magnetizaciones de saturación corregidas resultan  $M_S \sim 0.04\mu_B/Co$  y  $\sim 0.005\mu_B/Mn$ , valores que siguen siendo considerablemente menores que los esperados. Por lo tanto, un motivo adicional debe ser tenido en cuenta. Una posibilidad razonable es suponer que los defectos necesarios para mediar la interacción ferromagnética se concentren en una zona cercana a la superficie. En el caso de las muestras dopadas con  $Co$ , por ejemplo, si se consideran partículas de  $40nm$  de diámetro con el  $Co$  homogéneamente distribuido en todo su volumen, un momento magnético por átomo de  $Co$  de  $3\mu_B$ , y se supone que la magnetización  $-0.04\mu_B/Co-$  proviene de una zona superficial, un cálculo sencillo muestra que dicha zona debería ser de unos  $\sim 5nm$ . Este valor es razonable, y

cumple la condición de ser mayor que el tamaño del polarón magnético -  $\sim 1$  nm según Coey et al. [12]-.

A partir de la comparación de los distintos trabajos existentes en la literatura, se observa que solo se reportan magnetizaciones de saturación elevadas en epitaxias crecidas por métodos fuera del equilibrio como PLD o *sputtering* [23,45,49,55,67], o en nanocristales ( $\sim 5$ nm) fabricados mediante rutas directas de síntesis química a partir de soluciones coloidales de TM:ZnO (Refs. [40-42]). En el caso de muestras policristalinas (ya sea nano o micrométricas) fabricadas por métodos tales como reacciones de estado sólido [28,35,36,58,59], coprecipitación [61], autocombustión [37,62,63] o descomposición de precursores [38,60], en ningún caso se ha observado un ferromagnetismo robusto, lo que indica que no se ha logrado obtener muestras que combinen una distribución homogénea de iones magnéticos con la presencia (y distribución homogénea) de los defectos necesarios para mediar la interacción magnética. En consecuencia, la realización de un intenso esfuerzo en el control y optimización de las condiciones de fabricación de estos materiales –recurriendo en paralelo a técnicas específicas de identificación de defectos, como la fotoluminiscencia– parece ser una condición necesaria para la obtención de muestras policristalinas con magnetizaciones de saturación cercanas a las teóricas.



### III.3

#### *Resumen y Valoración General*

---

En el trabajo descrito en esta tercera parte, se han caracterizado muestras policristalinas de  $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$  y  $\text{Mn}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$  fabricadas a partir de un proceso de autocombustión, y posteriormente calcinadas en aire a temperaturas entre 300-600°C. La caracterización estructural muestra un tamaño de grano promedio de ~40-50nm, encontrándose que una mayor temperatura de calcinación favorece la segregación de fases secundarias de  $\text{ZnMnO}_3$  y  $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ . Experimentos espectroscópicos sugieren que tanto el Co como el Mn disueltos en la matriz de ZnO poseen un estado de valencia +2. La caracterización magnética muestra la presencia de ferromagnetismo –no atribuible a la presencia de impurezas– en aquellas muestras calcinadas a bajas temperaturas (300°C), mientras que las tratadas a temperaturas mayores son totalmente paramagnéticas. Dicho ferromagnetismo desaparece con el tiempo, y puede ser regenerado posteriormente mediante tratamientos a 300°C en atmósfera de  $\text{N}_2$  para el  $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ , y de  $\text{O}_2$  para el  $\text{Mn}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ . Esta fenomenología presenta una sugestiva similitud con el mecanismo de *ferromagnetismo polar* propuesto previamente en la literatura, donde se sugiere que el ZnO dopado con Co y Mn se estabiliza en presencia de defectos de tipo *n* y *p*, respectivamente. Por lo tanto, se ha propuesto que los tratamientos en  $\text{N}_2$  aumentan el carácter *n* de nuestro material mediante la generación de defectos donores ( $\text{N}_2$ )<sub>O</sub>, mientras que los tratamientos en  $\text{O}_2$  aumentan el carácter *p* al liberar defectos aceptores previamente compensados por vacantes de oxígeno. Hay que destacar que una fenomenología similar a la observada –la que permite “sintonizar” el ferromagnetismo del ZnO mediante sencillas perturbaciones *ex-situ*– solo había sido reportada previamente por un grupo de investigación, por lo que el trabajo aquí descrito posee una relevancia importante desde el punto de vista del procesamiento y control de esta compleja e interesante familia de materiales. Con respecto a las perspectivas a futuro, parece ser necesario un intenso esfuerzo en la fabricación, caracterización y control de las propiedades físicas de estos sistemas DMS, con el objeto de lograr materiales estables, con elevadas magnetizaciones de saturación, y aptos para ser funcionalizados en dispositivos.

### III.4

#### *Bibliografía*

---

1. J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988)
2. H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998)
3. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000)
4. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L334 (2000)
5. ver por ejemplo, “Theory of Magnetism”, K. Yosida (Berlin: Springer, 1996)
6. C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951)
7. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951)
8. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L555 (2000)
9. H. Akai, and P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **47**, 8739 (1993)
10. H. Akai, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3002 (1998)
11. J. Torrance, M. Shafer, and T. McGuire, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1168 (1972)
12. J.M.D. Coey, M. Venkatesan, and C.B. Fitzgerald, *Nature Materials* **4**, 173 (2005)
13. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nat. Mater.* **4**, 42 (2005)
14. C.H. Bates, W.B. White, and R. Roy, *J. Inorg. Nucl. Chem* **28**, 397 (1966)
15. T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3366 (1999)
16. Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y.Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Haesegawa, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824 (2001)
17. C. Liu, F. Yun, B. Xiao, S.-J. Cho, Y.-T. Moon, H. Morkoc, M. Abouzaid, P. Ruterana, K.M. Yu, and W. Walukiewicz, *J. Appl. Phys.* **97**, 126107 (2005)
18. S. Lim, M. Jeong, M. Ham, and J Myoung, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L280 (2004)
19. S.W. Jung, S.-J. An, G.-C. Yi, C.U. Jung, S.-I. Lee, and S. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4561 (2002)
20. Y.M. Kim, M. Yoon, I.-W. Park, Y.J. Park, and Jong H. Lyou, *Solid State Commun.* **129**, 175 (2004)

21. P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M. Osorio Guillen, B. Johansson, and G.A. Gehring, *Nat. Mater.* **2**, 673 (2003)
22. N. Hong, V. Brize, and J. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 082505 (2005)
23. N. Theodoropoulou, V. Misra J. Philip, P. LeClair, G.P. Berera, J.S. Moodera, B. Satpati, and T. Som, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 407 (2006)
24. M. Diaconu H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, G. Benndorf, J. Lenzner, D. Spemann, A. Setzer, K.-W. Nielsen, P. Esquinazi, and M. Grundmann, *Thin Solid Films* **486**, 117 (2005)
25. A. Tiwari, C. Jin, A. Kvit, D. Kumar, J.F. Muth, and J. Narayan, *Solid State Commun.* **121**, 371 (2002)
26. X.M. Cheng and C.L. Chien, *J. Appl. Phys.* **93**, 7876 (2003)
27. T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 958 (2001)
28. S. Kolesnik, B. Dabrowski, and J. Mais, *J. Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism* **15**, 251 (2002)
29. Darshan C. Kundaliya, S.B. Ogale, S.E. Lofland, S. Dhar, C.J. Meeting, S.R. Shinde, Z. Ma, B. Varughese, K.V. Ramanujachary, L. Salamanca-Riba, and T. Venkatesan, *Nat. Mater.* **3**, 709 (2004)
30. Kanwal Preet Bhatti, Sujeet Chaudhary, Dinesh K. Pandya, Subhash C. Kashyap, *Solid State Commun.* **136**, 384 (2005)
31. Jun Zhang, R. Skomski, and D.J. Selimyer, *J. Appl. Phys.* **97**, 10D303 (2005)
32. M.A. García, M.L. Ruiz-González, A. Quesada, J.L. Costa-Krämer, J.F. Fernández, S.J. Khatib, A. Wennberg, A.C. Caballero, M.S. Martín-González, M. Villegas, F. Briones, J.M. González-Calbet, and A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217206 (2005)
33. J.L. Costa-Krämer, F. Briones, J.F. Fernández, A.C. Caballero, M. Villegas, M. Díaz, M.A. García, and A. Hernando, *Nanotechnology* **16**, 214 (2005)
34. S-J. Han, T.-H. Jang, Y.B. Kim, B.-G. Park, J.-H. Park, and Y.H. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 920 (2003)
35. S. Kolesnik and B. Dabrowski, *J. Appl. Phys.* **96**, 5379 (2004)
36. J. Alaria, P. Turek, M. Bernard, M. Bouloudenine, A. Berbadj, N. Brihi, G. Schmerber, S. Colis, and A. Dinia, *Chem. Phys. Lett.* **415**, 337 (2005)
37. J. Luo, J.K. Liang, Q.L. Liu, F.S. Liu, Y. Zhang, B.J. Sun, and G.H. Rao, *J. Appl. Phys.* **97**, 086106 (2005)

38. C.J. Cong, L. Liao, J.C. Li, L.X. Fan, and K.L. Zhang, *Nanotechnology* **16**, 981 (2005)
39. J.J. Liu, M.H. Yu, and W.L. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 172505 (2005)
40. N.S. Norberg, K.R. Kittilstved, J.E. Amonette, R.K. Kukkadapu, D.A. Schwartz, and D.R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9387 (2004)
41. K.R. Kittilstved and D.R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5292 (2005)
42. K.R. Kittilstved, N.S. Norberg, and D.R. Gamelin, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147209 (2005)
43. Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **70**, 052408 (2004)
44. L. Petit, T.C. Schulthess, A. Svane, Z. Szotek, W.M. Temmerman, and A. Janotti, *Phys. Rev. B* **73**, 045107 (2005)
45. Zheng-Bin Gu, Ming-Hui Lu, Ping Wang, Di Wu, Shan-Tao Zhang, Xiang-Kang Meng, Yong-Yuan Zhu, Shi-Ning Zhu, and Yan-Feng Chen, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 082111 (2006)
46. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001)
47. J.H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y.E. Ihm, and W.K. Choo, *J. Appl. Phys.* **92**, 6066 (2002)
48. A. Fouchet, W. Prellier, P. Padhan, Ch. Simon, B. Mercey, V.N. Kulkarni, and T. Venkatesan, *J. Appl. Phys.* **95**, 7187 (2004)
49. M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.G. Lunney, and J.M.D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177206 (2004)
50. A.C. Tuan, J.D. Bryan, A.B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D.E. McCready, D. Gaspar, M.H. Engelhard, J.W. Rogers, K. Krishnan, D.R. Gamelin, and S.A. Chambers, *Phys. Rev. B* **70**, 054424 (2004)
51. A.B. Pakhomov, B.K. Roberts, A. Tuan, V. Shutthanandan, D. McCready, S. Thevuthasan, S.A. Chambers, and Kannan M. Krishnan, *J. Appl. Phys.* **95**, 7393 (2004)
52. J.H. Park, M.G. Kim, H. M. Jang, S. Ryu, and Y.M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1338 (2004)
53. H.J. Lee, S.Y. Jeong, C.R. Cho, C.H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4020 (2002)
54. Shi-shen Yan, C. Ren, X. Wang, Y. Xin, Z.X. Zhou, L.M. Mei, M.J. Ren, Y.X. Chen, Y.H. Liu, and H. Garmestani, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2376 (2004)
55. C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, X.B. Wang, Y.X. Shen, F. Pan, Y.N. Xie, T. Liu, H.T. Zhou, and Z. Fan, *Phys. Rev. B* **73**, 024405 (2006)

56. D.P. Norton, M.E. Overberg, S.J. Pearton, K. Pruessner, J.D. Budai, L.A. Boatner, M.F. Chisholm, J.S. Lee, Z.G. Khim, Y.D. Park, and R.G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5488 (2003)
57. D.A. Schwartz and D.R. Gamelin, *Adv. Mater.* **16**, 2115 (2004)
58. S. Kolesnik, B. Dabrowski, and J. Mais, *Phys. Stat. Sol. C* **4**, 900 (2004)
59. G. Lawes, A.S. Risbud, A.P. Ramirez, and R. Seshadri, *Phys. Rev. B* **71**, 045201 (2005)
60. A.S. Risbud, N.A. Spaldin, Z.Q. Chen, S. Stemmer, and R. Seshadri, *Phys. Rev. B* **68**, 205202 (2003)
61. M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis, J. Kortus, and A. Dinia, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 052501 (2005)
62. S. Deka, R. Pasricha, and P.A. Joy, *Chem. Mater.* **16**, 1168 (2004)
63. S. Deka and P.A. Joy, *Solid State Commun.* **134**, 665 (2005)
64. B. Martínez, F. Sandiumenge, Ll. Balcells, J. Arbiol, F. Sibiude, and C. Monty, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 103113 (2005)
65. B. Martínez, F. Sandiumenge, Ll. Balcells, J. Arbiol, F. Sibiude, and C. Monty, *Phys. Rev. B* **72**, 165202 (2005)
66. M. Kobayashi, Y. Ishida, J.I. Hwang, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Mamiya, J. Okamoto, Y. Takeda, T. Okane, Y. Sayito, Y. Muramatsu, A. Tanaka, H. Saeki, H. Tabata, and T. Hawaii, *Phys. Rev. B* **72**, 201201(R) (2005)
67. P. Sati, R. Hayn, R. Kuzian, S. Régnier, S. Schäfer, A. Stepanov, C. Morhain, C. Deparis, M. Laüght, M. Goiran, and Z. Golacki, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017203 (2006)
68. K.R. Kittilsved, W.K. Liu, and D.R. Gamelin, *Nat. Mater.* **5**, 291 (2006)
69. A. Calleja, X. Casa, I.G. Serradilla, M. Segarra, A. Sin, P. Odier, and F. Espiell, *Phys. C* **372**, 1115 (2002)
70. K. Krezhov and P. Konstantinov, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 9287 (1993)
71. M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis, and A. Dinia, *Chem. Phys. Lett.* **397**, 73 (2004)
72. S. Venkataprasad Bhat and F.L. Deepak, *Solid State Commun.* **135**, 345 (2005)
73. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
74. H.A.E. Hagelin-Weaver, G.B. Hoflund, D.M. Minahan, and G.N. Salaita, *Appl. Surf. Sci.* **235**, **420** (2004)

75. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoemission Spectroscopy (Physical Electronics, Minnesota, 1995)
76. H.J. Kim, I.C. Song, J.H. Sim, H. Kim, D. Kim, Y.E. Ihm, and W.K. Choo, Phys. Stat. Sol. B **241**, 1553 (2004)
77. Yanfa Yan, S.B. Zhang, and S.T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **86**, 5723 (2001)
78. M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L1205 (1999)
79. Byoung-Ho Cheong, C.H. Park, and K.J. Chang, Phys. Rev. B **51**, 10610 (1995)
80. A. Klein, Private Commun.
81. Zheng-Wu Jin, Y.-Z. Yoo, T. Sekiguchi, T. Chikyow, H. Ofuchi, H. Fujioka, M. Oshima, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **83**, 39 (2003)

## *Apéndices*

# *Apéndice 1*

## *Equipos y Técnicas Experimentales*

---

### **A1.1 Hornos para síntesis y tratamientos de materiales**

La fabricación (o tratamientos *post-síntesis*) de los distintos materiales estudiados en esta Tesis se realizó en dos hornos tubulares (Hobersal ST-16, y Chesa s/n). Estos hornos permiten alcanzar temperaturas de trabajo de hasta 1500° (resistencias calefactoras de carburo de silicio), siendo además de atmósfera controlada. Esto se logra mediante un sistema de circulación de gases (Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-Ar, N<sub>2</sub>), que ingresan y salen del horno a través de las tapas que sellan ambos extremos de este. Cada horno también cuenta con un fluxómetro (100ml/s) que permite el mezclado de dos gases, otorgando la posibilidad de trabajar en atmósferas combinadas.

Adicionalmente, también se utilizó una mufla Hobersal PR-300, la que permite realizar tratamientos térmicos en aire, a temperaturas de hasta 1200°C.

### **A1.2 Caracterización estructural**

#### **A1.2.1 Difracción de rayos-X en polvo (XRD)**

La XRD se utilizó como técnica de rutina para la caracterización de los materiales obtenidos. Esta técnica permite evaluar rápidamente tanto la existencia de impurezas como los parámetros estructurales básicos (parámetros de celda, nivel de desorden catiónico) del material estudiado. Se utilizaron dos difractómetros: un Rigaku Ru-200B con radiación Cu K<sub>α1</sub>, K<sub>α2</sub>, en configuración Bragg-Brentano; y un Siemens D-5000, con características similares.

#### **A1.2.2 Difracción de neutrones en polvo (NPD)**

Si bien la XRD es una técnica rápida y barata para un análisis rutinario de los materiales obtenidos, presenta ciertas limitaciones que la tornan inviable a la hora de determinar, por ejemplo, las posiciones de átomos ligeros como el oxígeno. Por lo tanto, para obtener este tipo de información es necesario recurrir a la NPD. Otra ventaja de



esta técnica es su sensibilidad a estructuras magnéticas, por lo que constituye una técnica útil a la hora de estudiar el orden magnético de largo rango, distinguiéndose de las medidas magnetométricas standard por ser experimentos a campo magnético nulo.

Las medidas de NPD se realizaron en el Institute Laue-Langevin de Grenoble en las líneas D20, D2B y D1B. La línea D20 es un difractor de alto flujo y mediana resolución, equipado con un detector de gran área sensible a la posición (rango angular de  $-30^\circ < 2\theta < 160^\circ$ ). Si bien es operativo en diversas longitudes de onda (las que se seleccionan mediante sendos monocromadores de grafito pirolítico HOPG (002) y Cu (200)), los resultados presentados en este trabajo se realizaron a  $\lambda = 2.42 \text{ \AA}$ . Es posible situar la muestra en un crióstato u horno para realizar medidas entre 1.7K y 800 °C. La línea D1B es de alto flujo, con un haz incidente de  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ , obtenido mediante un monocromador de grafito pirolítico HOPG (002). Posee un rango angular de  $2^\circ < 2\theta < 160^\circ$ , y mediante un sistema crióstato-horno es posible realizar medidas entre 1.7K y 800°C. Tanto las líneas D20 como D1B se utilizaron para seguir la evolución en temperatura de picos de difracción de origen magnético. El difractor D2B es de alta resolución, y se utilizó para el análisis estructural de las muestras. Posee un monocromador de Ge (115), que permite elegir entre varias longitudes de onda de trabajo. En particular, las medidas aquí presentadas se realizaron a  $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$ . Su rango angular es de  $5^\circ < 2\theta < 165^\circ$ . Un sistema crióstato-horno permite realizar medidas entre 1.5K y 525°C.

### **A1.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM)**

La microestructura (básicamente distribución y tamaño de partículas) de las muestras policristalinas estudiadas se determinó mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6300, perteneciente a los Servicios de Microscopía Electrónica de la Universidad Autónoma de Barcelona. Adicionalmente, este aparato cuenta con un espectrómetro de energía dispersiva (EDX), lo que permite determinar y cuantificar composiciones. En todos los casos, las muestras a medir se metalizaron previamente con una capa de oro.

También se realizaron ensayos de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en polvos, mediante un microscopio FEG TEM Jeol 2010F perteneciente a los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Barcelona. El microscopio se

opera a 200kV, posee una resolución punto a punto de 0.19nm, y tiene además la opción de realizar ensayos de *electron energy loss spectroscopy* (EELS), lo que permite cuantificar composiciones a escala nanométrica. La preparación del material es, al contrario de lo que ocurre en el caso de capas delgadas, sumamente sencilla: se suspende una pequeña cantidad de polvo en *n-hexano*, se homogeniza la suspensión durante unos minutos en una limpiadora ultrasónica, se depositan algunas gotas sobre una rejilla o *grid*, y se espera unos minutos hasta que evapore el solvente.

### **A1.3 Magnetometría**

#### **A1.3.1 SQUID**

Las medidas de magnetización como función del campo aplicado (M vs. H) se realizaron por medio de un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), manufacturado por Quantum Design. Este sistema posee un crióstato que permite realizar medidas entre 5K y 380K, aplicando campos de hasta 5.5T, por medio de bobinas superconductoras.

#### **A1.3.2 VSM**

Los experimentos de magnetización como función de la temperatura (M vs. T) se realizaron utilizando un dispositivo VSM (Vibrating Simple Magnetization) comercial (Oxford Instruments), propiedad del Departamento de Física de la Universidad Autónoma de Barcelona. Dicho dispositivo cuenta con un electroimán que permite aplicar campos magnéticos de hasta 1.2T, y un sistema crióstato-horno que permite trabajar en un rango de temperaturas entre 80K y 900K, en atmósferas de N<sub>2</sub> o Ar. La capacidad de alcanzar temperaturas superiores a la temperatura ambiente justifica el uso de este equipo.

#### **A1.3.3 ATG**

Como alternativa al uso del VSM, algunas de los experimentos de M vs. T se realizaron por medio de una balanza termogravimétrica Perkin Elmer TGA 7 adaptada para mediciones magnéticas. Si bien el uso habitual de una termobalanza es para

detectar pequeños cambios en la masa de una muestra al variar la temperatura, al acoplar al dispositivo un imán, el “peso” detectado por la balanza será la suma de la contribución gravimétrica más la magnética (siempre que el material estudiado sea ferromagnético). Por lo tanto, y siempre que la variación del peso de la muestra con la temperatura sea despreciable con respecto a la variación de la fuerza magnética, esta configuración resulta útil seguir la evolución de la magnetización como función de la temperatura y, en particular, para la determinación de la temperatura de Curie. Adicionalmente, y para evitar la oxidación a alta temperatura de las muestras, es posible trabajar en atmósfera controlada por medio de flujo de argón.

#### **A2.4 Caracterización eléctrica**

La medición de las propiedades de transporte (resistencia como función de la temperatura y campo magnético) se realizó por medio de un dispositivo PPMS (Physical Properties Measurement System), de la firma Quantum Design. Este permite realizar barridos en temperatura entre 5K y 300K, contando además con bobinas superconductoras que pueden generar campos de hasta 9T. En todos los casos, la resistividad se midió utilizando el método de 4 puntas, con el objeto de minimizar el efecto debido a la resistencia de los contactos (los que se realizaron utilizando alambre de platino y pintura de plata comercial).

#### **A2.5 Espectroscopía**

##### **A2.5.1 Fotoemisión (XPS)**

La espectroscopia de fotoemisión es una poderosa técnica a la hora de determinar la naturaleza de la estructura electrónica, enlaces atómicos y composición química de los materiales. Se basa en el efecto fotoeléctrico, donde fotones monocromáticos con energía  $h\nu$  inciden sobre la muestra y arrancan electrones del material. En la Figura A2.1 se muestra un esquema de dicho proceso.

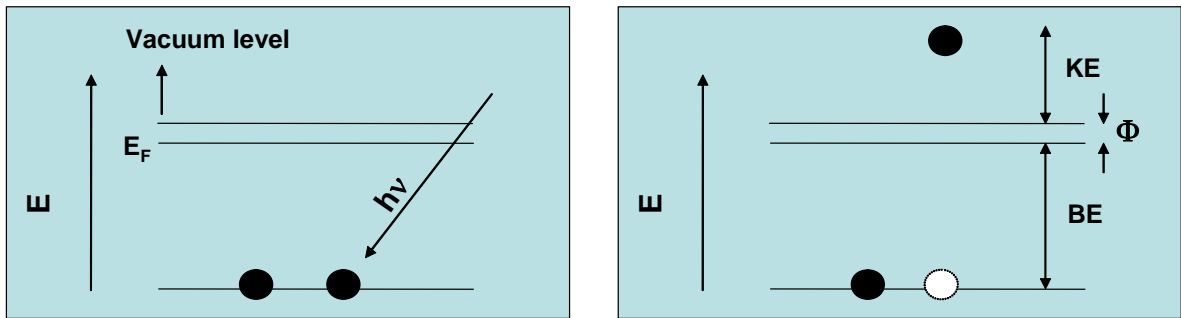


Figura A2.1: Esquema que muestra proceso de fotoemisión, según se describe en el texto

El balance de energía entre el fotón incidente, la energía inicial de enlace BE del electrón eyectado y la energía cinética KE con la que sale está dado por

$$KE = h\nu - BE - \Phi \quad (A1.2)$$

donde  $\Phi$  es la función trabajo del material estudiado. Si la frecuencia  $\nu$  de la radiación incidente es fija, la distribución de energías cinéticas de los electrones expulsados permite obtener información acerca de la estructura de bandas del material estudiado. Para el estudio de los niveles electrónicos profundos se suelen utilizar energías entre 200-2000 eV (rayos-X blandos), mientras que para la banda de valencia el rango de energías es de 10-100eV (UV). Es bueno resaltar que si bien la longitud de penetración de los rayos-X es del orden de algunas micras, el camino libre medio de los fotoelectrones es de  $\sim 10\text{nm}$ , por lo que la fotoemisión es una técnica básicamente de superficies. Para poder realizar estudios de *bulk*, es necesario trabajar en condiciones de ultra-alto vacío ( $<10^{-10}$  Torr), limando la muestra *in-situ* hasta dejar expuesta una superficie “fresca”. Por último, hay que destacar que no todos los picos de un espectro de fotoemisión corresponden al mecanismo descrito anteriormente, sino que existen picos debidos a mecanismo de emisión secundarios, debidos a electrones Auger. Estos se distinguen fácilmente de los picos “normales” debido a que son independientes de la frecuencia de la radiación incidente.

Algunas de las medidas de fotoemisión se realizaron en la línea SU8 del Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnetique (LURE), situado en Orsay (Francia). El sistema consta de un anillo de almacenamiento Super-Aco que

proporciona una corriente de positrones inyectados desde un acelerador lineal, y que puede producir radiación de frecuencias entre el infrarrojo y los rayos-x. La radiación sincrotrón se produce acelerando los positrones mediante campos magnéticos, producidos por imanes permanentes situados en el anillo. Tanto la intensidad como el espectro en frecuencias de la radiación depende de la configuración en la que se ubican dichos imanes. El sistema de medidas está situado en una cámara de ultra-alto vacío y consta de un manipulador de muestras, un analizador de energías para los electrones emitidos, una lámpara de He y dos líneas de gases, entre otros. El soporte sobre el que se monta la muestra se encuentra en equilibrio electroquímico con una placa de Cu conectada a tierra, de manera que el nivel de Fermi permanezca invariante para todas las muestras.

Las medidas de fotoemisión restantes se realizaron en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona, mediante un espectrómetro Physical Electronics PHI ESCA-5500. En todos los casos se trabajó con radiación monocromática de Al  $K\alpha$  ( $h\nu=1486.6$  eV), lo que permite una resolución experimental mínima de  $\sim 400$  meV.

### **A2.5.2 Mössbauer**

La espectroscopia Mössbauer, basada en el efecto descubierto por Rudolph Mössbauer en 1958, es una técnica versátil que permite obtener información precisa acerca de las propiedades químicas, estructurales y magnéticas de los materiales. Las interacciones hiperfinas existentes entre los núcleos atómicos y sus entornos electrónicos provocan pequeñas variaciones en las energías asociadas a las transiciones nucleares. Dichas variaciones dependen, entre otros factores, del estado de valencia y del entorno cristalográfico del elemento estudiado. Los espectros Mössbauer se adquieren haciendo incidir una fuente móvil de rayos gamma sobre una delgada capa del material a estudiar, midiendo la intensidad del haz transmitido. Si la fuente describe una oscilación con respecto a la muestra fija (con velocidades del orden de algunos mm/s), los fotones que inciden sobre la muestra presentarán, debido al efecto Doppler, pequeñas variaciones en energía. Esto permite la existencia de resonancias entre la radiación gamma y los niveles nucleares (lo que se traduce en máximos de absorción), pudiéndose detectar de esta manera la estructura de las interacciones hiperfinas de los núcleos estudiados. Los niveles de energía de un núcleo se pueden ser modificados por

su entorno de tres maneras diferentes: el desplazamiento isomético (*isomer shift*), el desdoblamiento cuadrupolar (*quadrupole splitting*) y el desdoblamiento magnético (*magnetic splitting*). El *isomer shift* se produce como consecuencia de la existencia de densidad de carga asociada a electrones *s* en el núcleo. Esto genera una interacción monopolar (tipo Coulomb) y modifica los niveles de energía nucleares, desplazando de forma rígida todo el espectro hacia energías mayores o menores, dependiendo de la densidad de electrones *s* del material estudiado. Dado que no es posible medir directamente dicho desplazamiento, este se determina en relación a un absorbente conocido, normalmente  $\alpha$ -Fe a temperatura ambiente. El *isomer shift* es útil para determinar estados de valencia y efectos de apantallamiento electrónico. El *quadrupole splitting* se asocia a la presencia de núcleos con una distribución de carga no esférica. Esto genera un momento cuadrupolar nuclear neto que, en presencia de un campo eléctrico asimétrico (asociado a una distribución de carga electrónica asimétrica), produce una separación ( $\Delta$ ) entre niveles nucleares con distinto número cuántico  $m_I$ . La magnitud de dicho desdoblamiento se relaciona con el momento cuadrupolar ( $Q$ ) y con la componente  $V_{zz}$  del llamado gradiente de campo eléctrico (EFG, que caracteriza la distribución de carga electrónica) mediante la relación  $\Delta = eQV_{zz}/2$ . Por último, el *magnetic splitting* se produce como consecuencia del desdoblamiento Zeeman de los niveles nucleares ante la presencia de un campo magnético. Si el núcleo posee espín  $I$ , los niveles de energía se desdoblarán en  $(2I+1)$  estados. En el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , con espín nuclear  $I=1/2$ , se tienen  $(2 \cdot 1/2 + 1) = 2$  estados para el nivel fundamental, y  $(2 \cdot 3/2 + 1) = 4$  estados para primer nivel excitado. Las reglas de selección indican que solo serán posibles aquellas transiciones en las que  $\Delta m_I = 0, 1$ , por lo que el espectro correspondiente al  $^{57}\text{Fe}$  consistirá en un sexteto de resonancias, con relaciones de intensidad –en el caso de muestras policristalinas- de 3:2:1:1:2:3. El desdoblamiento de los niveles es proporcional a la intensidad del campo hiperfino, el cual, en materiales ferromagnéticos en ausencia de campo externo, es a su vez proporcional al campo molecular de Weiss.

Los experimentos de Mössbauer se realizaron mediante un espectrómetro convencional de transmisión adosado a un crióstato standard, lo que permite trabajar en un rango de temperaturas entre 80K y 300K. La fuente utilizada es de  $^{57}\text{Co/Rh}$ , y se trabajó en modo de aceleración constante. La calibración en velocidades se realizó

utilizando una hoja de Fe metálico de  $25\mu\text{m}$  de espesor. Los valores de *isomer shift* determinados se refieren en todos los casos a este patrón.

## Apéndice 2

### *Estimación de la valencia media del Fe como función del desorden catiónico*

---

Las dobles perovskitas se caracterizan por presentar sub-redes B/B' parcialmente desordenadas, debido a la existencia de *antisites*. Dada una estructura de tipo  $A_2FeMoO_6$ , los átomos de Fe en posiciones normales poseen una configuración de primeros vecinos de 6 Mo, mientras que aquellos en posición irregular (*antisites*) tienen como primeros vecinos a 6 átomos de Fe. Entre estos extremos, existen otras 5 configuraciones intermedias de primeros vecinos, éstas son: 5Mo+1Fe, 4Mo+2Fe, 3Mo+3Fe, 2Mo+4Fe y 1Mo+5Fe.

Es fácil demostrar que dado el desorden catiónico (AS) de una muestra, la probabilidad que tiene cada átomo de Fe de poseer cada una de las configuraciones de primeros vecinos mencionadas anteriormente está dada por

$$P(n) = \binom{6}{n} AS^n (1 - AS)^{7-n} + \binom{6}{n} AS^{7-n} (1 - AS)^n \quad (A2.1)$$

donde  $n$  se corresponde con el número de primeros vecinos de Fe ( $n=0-6$ ). A partir de dicha distribución de probabilidades, es posible calcular la dependencia de la valencia media del Fe con el nivel de desorden catiónico.

Si se supone una valencia  $m = +2.7$  para los Fe regulares (ver la Ref. [30] de la Parte I), de  $m = +3$  para los Fe en *antisites* (Ref. [25] de la Parte I), y las valencias de las distintas configuraciones intermedias se extrapolan linealmente con estos extremos, la valencia media  $\langle m^+ \rangle_{(AS)}$  de los átomos de Fe estará dada por

$$\langle m^+ \rangle = \sum_n P(n) m_n \quad (A2.2)$$

donde  $P(n)$  es la distribución de probabilidades definida anteriormente.

Adicionalmente, es posible calcular la varianza  $\sigma_{m+(AS)}$  de la valencia media por medio de la ecuación



$$\langle \sigma_{m^+} \rangle = \sum_n P(n) m_n^2 - \left[ \sum_n P(n) m_n \right]^2 \quad (A2.3)$$

La Figura A2.1 muestra la evolución de ambos parámetros como función del desorden catiónico, desde una muestra con orden perfecto hasta una completamente desordenada (AS=50%). Es claro que la valencia media aumenta monótonamente con el desorden catiónico, alcanzando un valor, para una muestra completamente desordenada, de  $\sim +2.85$ . Por otra parte, la varianza de la valencia media muestra una evolución no monótona, alcanzando un máximo para AS $\sim$ 20%, lo que se relaciona con la modificación de los pesos relativos de los distintos entornos posibles al variar el desorden catiónico: para AS $\sim$ 0%, el entorno dominante será aquel con  $n=0$ , mientras que al aumentar el desorden catiónico los otros entornos posibles tendrán un peso no nulo, encontrándose una dispersión máxima para AS $\sim$ 20%.

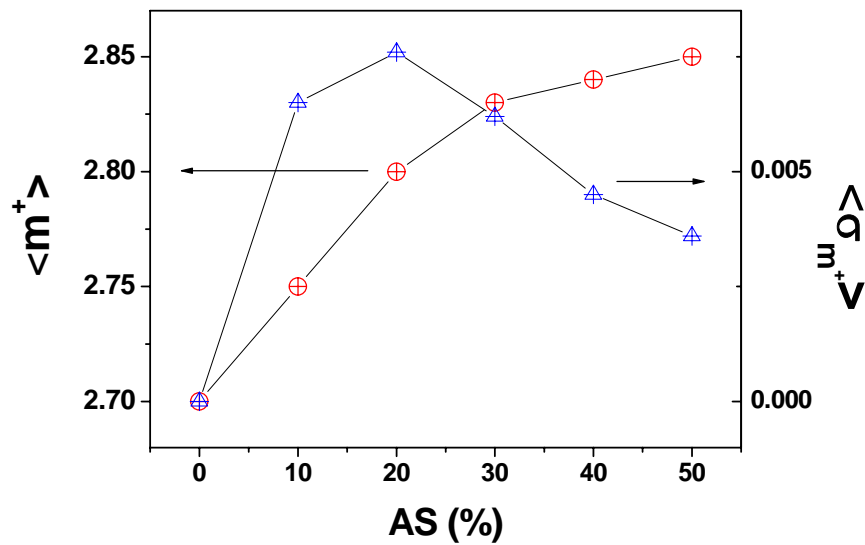


Figura A2.1: Evolución de la valencia media  $\langle m^+ \rangle$  y de su varianza  $\sigma_{m^+}$  como función de la concentración de antisites.

## Apéndice 3

### Publicaciones y Presentaciones a Congresos

---

#### A3.1 Publicaciones

1. “Structural and magnetic properties of ZnO:TM (TM: Co,Mn) nanopowders”  
**D. Rubi**, A. Calleja, J. Arbiol, X.G. Capdevila, M. Segarra, Ll. Aragonès and J. Fontcuberta  
Submitted
2. “Disclosing the origin of the reduced spin polarization in electron-doped double perovskites”  
**D. Rubi** and J. Fontcuberta  
Submitted
3. “Increasing the Curie temperature of  $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$  double perovskite by introducing near-neighbour antiferromagnetic interactions”  
**D. Rubi**, C. Frontera, A. Roig, J. Noguès, J.S. Muñoz and J. Fontcuberta  
J. Phys.: Cond. Matter **17** (2005) 8037-8047
4. “Ferromagnetic coupling in  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  double perovskites: Dominant band-filling effects”  
**D. Rubi**, C. Frontera, J. Fontcuberta, M. Wojcik and E. Jedryka.  
Phys. Rev. B **70**, 094405 (2004)
5. “Enhanced ferromagnetic interactions in electron doped  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  double perovskites”  
**D. Rubi**, C. Frontera, J. Nogués and J. Fontcuberta.  
J. Phys.: Cond. Matter **16** (2004) 3173-3182
6. “Effect of band-filling and structural distortions on the Curie temperature of Fe-Mo double perovskites”  
C. Frontera, **D. Rubi**, J. Navarro, J.L. García-Muñoz, J. Fontcuberta and C. Ritter.  
Phys. Rev. B **68**, 012412 (2003)
7. “Electronic self-doping of Mo-states in  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  (A=Ca, Sr and Ba) half-metallic ferromagnets – a Nuclear Magnetic Resonance study”  
M. Wojcik, E. Jedryka, S. Nadolsky, **D. Rubi**, C. Frontera, J. Fontcuberta, B. Jurca, N. Dragoe and P. Berthet  
Phys. Rev. B **71**, 104410 (2005)
8. “NMR evidence for selective enhancement of Mo magnetic moment by electron doping in  $\text{Sr}_x\text{La}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ”  
M. Wojcik, E. Jedryka, S. Nadolsky, J. Navarro, **D. Rubi** and J. Fontcuberta.  
Phys. Rev. B **69**, 100407(R) (2004)
9. “Aging of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  and related oxides”  
J. Navarro, C. Frontera, **D. Rubi**, N. Mestres and J. Fontcuberta.  
Mat. Res. Bull. **38** (2003) 1477-1486

10. “On-off magnetoresistive sensor based on screen-printed  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  manganite films”  
**D. Rubi**, J. Fontcuberta, M. Lacaba, A.M. González, J. Baztán, A. Calleja, Ll. Aragonés, X.G. Capdevila and M. Segarra  
 Sensors and Actuators A, in press
11. “A new approach to increase the Curie temperature of Fe-Mo double perovskites”  
**D. Rubi**, C. Frontera, A. Roig, J. Nogués, J.S. Muñoz and J. Fontcuberta  
 Mater. Sci. Eng. B **126**, 1-3 (2006), 139-142
12. “Spin polarized itinerant electrons in  $Ca_2FeMoO_6$  double perovskite”  
**D. Rubi**, J. Nogués, J.S. Muñoz and J. Fontcuberta  
 Mater. Sci. Eng. B **126**, 1-3 (2006), 279-282
13. “Spectroscopic investigation of AS defects on the electronic structure of  $Sr_2FeMoO_6$ ”  
**D. Rubi**, J. Navarro, J. Fontcuberta, M. Izquierdo, J. Avila and M.C. Asensio  
 J. Phys. Chem. Solids **67**, 575 (2006)
14. “Band filling versus bond bending in substituted  $L_xSr_{2-x}FeMoO_6$  ( $L=Ca, La, Nd$ ) compounds”  
**D. Rubi**, C. Frontera, G. Herranz, J.L. García Muñoz, C. Ritter and J. Fontcuberta.  
 J. Appl. Phys. **95**, 11 (2004)
15. “Ferromagnetic coupling strength and electron-doping effects in double perovskites”  
 J. Fontcuberta, **D. Rubi**, C. Frontera, J.L. García-Muñoz, M. Wojcik, E. Jedryka, S. Nadolski, M. Izquierdo, J. Avila and M.C. Asensio  
 J. Magn. Magn. Mater. **290-291** (2005) 974-980
16. “Magnetisation and neutron diffraction studies on  $Sr_{2-x}Ca_xFeMoO_6$ ”  
 C. Ritter, **D. Rubi**, J. Navarro, C. Frontera, J.L. García Muñoz and J. Fontcuberta.  
 J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) 852-854
17. “Magnetoresistive Ceramics. Recent Progress: from basic understanding to applications”  
 J. Fontcuberta, Ll. Balcells, J. Navarro, **D. Rubi**, B. Martinez , C. Frontera, J.L. Garcia-Muñoz, M. Lacaba, A.M. Gonzalez, C. Fornies, A. Calleja and Ll. Aragones  
 Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio **43** (3), 627-633 (2004)
18. “Mechanism for Curie temperature variation in  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$  and  $Ca_xSr_{2-x}FeMoO_6$ ”  
 C. Frontera, **D. Rubi**, J. Navarro, J.L. García Muñoz and J. Fontcuberta.  
 Phys. B **350** (2004) e285-e288

### A3.2 Presentaciones Orales

1. “A new approach to increase the Curie temperature of Fe-Mo double perovskites”  
**D. Rubi**, C. Frontera, A. Roig, J. Nogués, J.S. Muñoz and J. Fontcuberta  
**European Materials Research Society (EMRS) Spring Meeting, Strasbourg, France (June 2005)**

### A3.3 Contribuciones a Congresos (Posters)

1. *“Preparation and characterization of Co:ZnO bulk and thin films”*  
**D. Rubi**, J. Fontcuberta, A. Klein, A. Calleja, X.G. Capdevila and M. Segarra Presented  
**Workshop on Oxides at the Nanoscale, Zaragoza, Spain (November 2005)**
2. *“On-off magnetoresistive sensor based on screen-printed  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  manganite films”*  
**D. Rubi**, J. Fontcuberta, M. Lacaba, A.M. González, J. Baztán, A. Calleja, Ll. Aragonés, X.G. Capdevila and M. Segarra  
**Eurosensors XIX, Barcelona, Spain (September 2005)**
3. *“Spin polarized itinerant electrons in  $Ca_2FeMoO_6$  double perovskite”*  
**D. Rubi**, J. Nogués, J.S. Muñoz and J. Fontcuberta  
**European Materials Research Society (EMRS) Spring Meeting, Strasbourg, France (June 2005)**
4. *“Spectroscopic investigation of AS defects on the electronic structure of  $Sr_2FeMoO_6$ ”*  
**D. Rubi**, J. Navarro, J. Fontcuberta, M. Izquierdo, J. Avila and M.C. Asensio  
**Spectroscopies in Novel Superconductors 2004, Sitges, Spain (July 2004)**
5. *“Electronic effects in Fe-Mo double perovskites”*  
**D. Rubi**, C. Frontera, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, S. Nadolski, M. Izquierdo, J. Avila and M.C. Asensio  
**III Reunión Nacional de Física del Estado Sólido, San Sebastián, Spain (June 2004)**