

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS DOBLES TIPO $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

por

K. López¹ & A. Mariño²

Resumen

López, K. & A. Mariño: Síntesis y caracterización de perovskitas dobles tipo $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (117): 511-516, 2006. ISSN 0370-3908.

En este trabajo se investigaron las propiedades eléctricas y magnéticas de perovskitas dobles del tipo $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ preparadas por reacción de estado sólido utilizando dos rutinas y diferentes tiempos de síntesis: síntesis en atmósfera reductora y síntesis en Vacío. Las muestras se analizaron en su morfología y estructura mediante microscopía de fuerza atómica y difracción de rayos X respectivamente. La caracterización eléctrica presentó esencialmente un comportamiento semiconductor en el rango de temperaturas medido (160K-320K) y magnetorresistencia a bajas temperaturas. Las mejores características magnetorresistivas se observaron en las muestras producidas en vacío. Las variaciones en las propiedades eléctricas y magnéticas observadas se pueden asociar a factores tales como el desorden catiónico y a las impurezas presentes.

Palabras clave: Perovskitas dobles, Magneto-resistencia colosal (MRC), $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Abstract

Electric and magnetic properties of double perovskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ type were investigated. The samples were prepared by solid state reaction method using two routes and different process time : synthesis in a reducing atmosphere and in vacuum. The structure and morphology of the samples were analyzed by XRD and atomic microscopy. Electric measurements showed mainly both a semiconducting behavior in the temperature range 160K to 320K and magneto-resistance at low temperatures. Samples produced in vacuum displayed the higher magneto-resistance. Cationic disorder and impurities can be responsible for the electric and magnetic behavior observed in the samples.

Key words: Double perovskites, Colossal magnetoresistance (CMR), $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

¹ Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

² Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. Correo electrónico: amarinoca@unal.edu.co

Introducción

El fenómeno físico conocido como Magnetorresistencia colosal (CMR) ha tenido en los últimos años un gran interés investigativo en el área de materiales, tanto por el hecho de que estos nuevos materiales generan un sistema ideal en el cual sus propiedades pueden ser investigadas al igual que en sistemas en los que las interacciones electrón - red juegan un papel fundamental, como debido a la gran utilidad tecnológica que genera el desarrollo de materiales con estas propiedades, entre cuyas aplicaciones se cuenta el desarrollo de sensores y dispositivos de almacenamiento (memorias magnéticas) y más recientemente las relacionadas con la electrónica magnética o spintrónica. La Magneto-resistencia Colosal caracterizada por un marcado decrecimiento de la resistividad eléctrica por efecto de un campo magnético, se determina a partir de la relación: $R(H=O) - R(H) / R(H)$.

Los primeros materiales magnetorresistivos estudiados en los últimos tiempos fueron las manganitas tipo perovskita. Helmolt y colaboradores observaron en 1993 una magnetorresistencia mayor del 60% de su valor sin campo magnético en películas delgadas de $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas epitaxialmente sobre SrTiO_3 ¹, a su vez, Jin y colaboradores en 1994 midieron magnetorresistencia de 93% en películas delgadas de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ con campos de 6T ².

Posteriormente los estudios se orientaron hacia la producción y caracterización de manganitas dopadas en un intento por incrementar las temperaturas de transición y disminuir el campo aplicado, condiciones requeridas para obtener una apreciable respuesta magnetorresistiva en estos materiales^{3,4}.

Recientemente K. I. Kobayashi y colaboradores, reportaron que la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ de fórmula general $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, presenta una Temperatura de Curie (T_c) de 415 K y una pronunciada magnetorresistencia colosal (CMR) a bajos campos magnéticos, en comparación con las manganitas dopadas⁵. Además de estos atributos tecnológicamente deseables en el material, la perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ presenta también un gran interés desde el punto de vista de la investigación básica con el objeto de establecer los aspectos fundamentales a nivel estructural, eléctrico y magnético, que permitan explicar las sorprendentes propiedades de este nuevo tipo de materiales⁶.

En este trabajo se estudian las propiedades eléctricas, magnéticas, estructurales y morfológicas de la perovskita doble de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, en función del método de síntesis (atmósfera reductora y vacío), utilizando técnicas de ca-

racterización como Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía de Fuerza atómica, Difracción de rayos X y Magnetorresistividad con campos aplicados $< 1\text{T}$, perpendiculares a la superficie de las muestras.

Parte experimental

La síntesis del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ se llevó a cabo mediante reacción de estado sólido a partir de óxidos precursores de alta pureza: óxido de estroncio (SrO), óxido férrico (Fe_2O_3) y óxido de molibdeno (VI) (MoO_3) en cantidades estequiométricas. Todos los óxidos fueron macerados por dos horas en un molino de bolas y calentados durante 4 horas en aire a 900°C . Posteriormente fueron molidos nuevamente, calentados por aproximadamente 1 hora en aire a 900°C y compactados en forma de pastillas de un centímetro de diámetro con presiones de aproximadamente 5 toneladas/cm². Estas muestras así preparadas fueron divididas en dos series, las cuales se sometieron a dos tratamientos térmicos diferentes: en atmósfera reductora *Serie 1* y en vacío *Serie 2*. Los resultados experimentales que se presentan en este trabajo corresponden a las muestras M1 y M2 de la serie 1 y la muestra M6 de la serie 2 las cuales presentaron las mejores características magnetorresistivas.

A la muestra M1 se le realizó un tratamiento térmico a 970°C por 5 horas (con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$) en una atmósfera de 5% N_2 - 10% H_2 - Ar y adicionalmente 5 horas a la misma temperatura en atmósfera de Ar. La muestra M4 se sometió a un tratamiento térmico a 970°C por 12 h en una atmósfera de 5% N_2 - 10% H_2 - Ar con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. La muestra preparada en vacío M6 se sinterizó a 970°C por 5 horas en 5% N_2 - 10% H_2 - Ar y posteriormente se encapsulo al vacío en un tubo de cuarzo y se calentó nuevamente a 970°C por 48 horas.

Resultados y discusión

Las Figuras 1, 2 y 3 muestran la resistividad y la magnetorresistencia en función de la temperatura de las muestras M1, M4 y M6 respectivamente. Estas medidas se realizaron por el método de cuatro sondas y con el campo magnético aplicado perpendicular a la superficie de las muestras. El comportamiento de la resistividad versus la temperatura en todas las muestras corresponde a un comportamiento semiconductor en todo el rango de temperatura medido (160K-320 K). Existen sin embargo diferencias en cuanto al valor de la resistividad de las muestras, lo cual aparentemente depende del método de preparación y puede ser atribuido esencialmente a sus diferencias morfológicas (Figuras 4, 5 y 6) y de composición. Como se observa en la Fig.4, la muestra M1 presenta

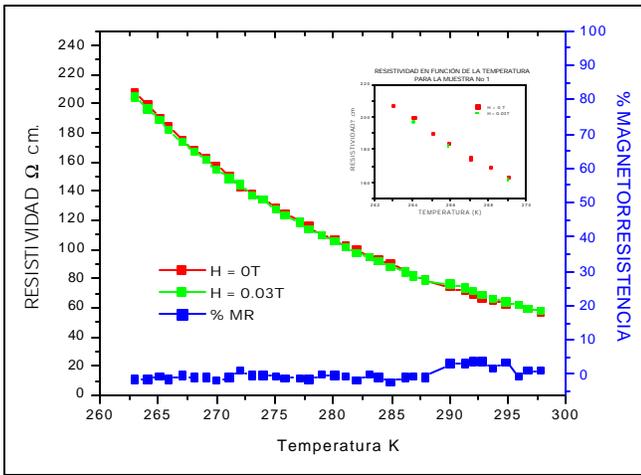


Figura 1. Resistividad y % de Magnetorresistencia en función de la temperatura para M1 con $H = 0.03\text{T}$. La curva insertada es R Vs T para M1 entre 262 y 270.

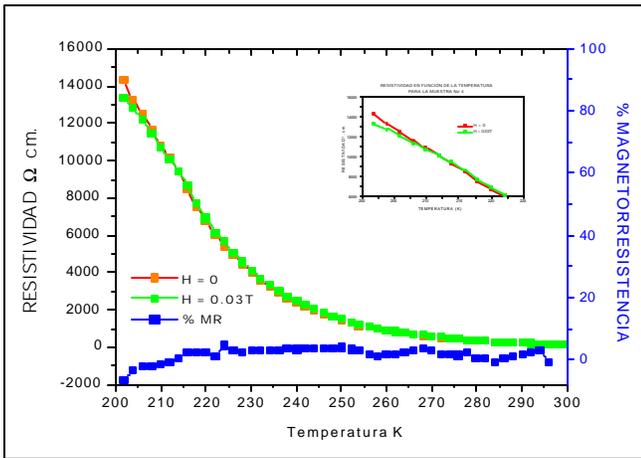


Figura 2. Resistividad y % MR en función de la temperatura para M4 con $H = 0.03\text{T}$. La curva insertada es R Vs T para M4 entre 200 y 225 K.

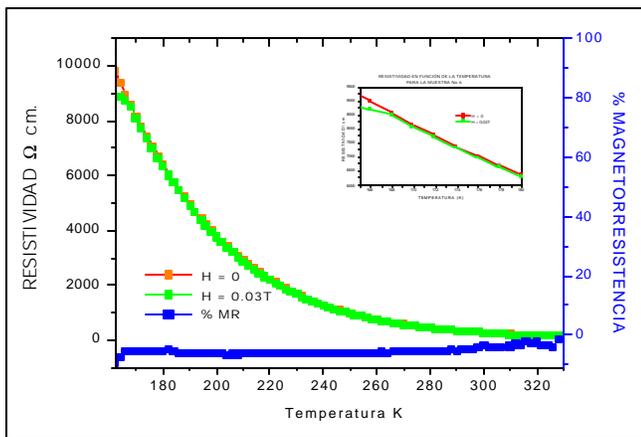


Figura 3. Resistividad y % MR en función de la temperatura para la muestra M6 con $H = 0.03\text{T}$. La curva insertada es R Vs T para M6 entre 165 y 180 K.

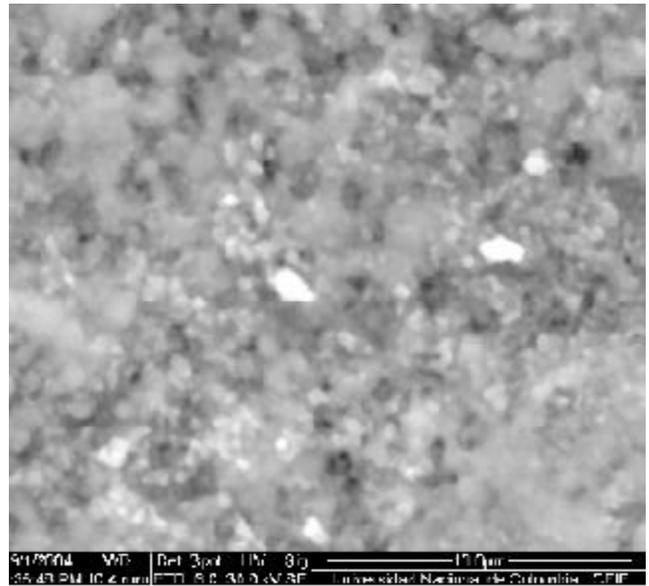


Figura 4. Micrografía SEM para la muestra M1.

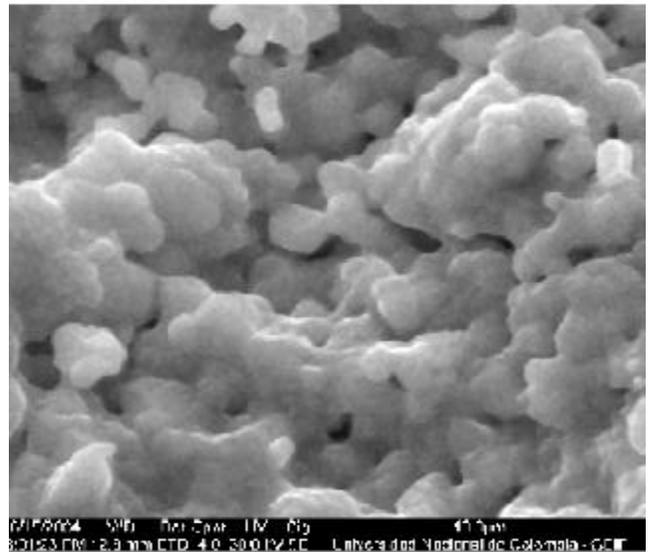


Figura 5. Micrografía SEM para la muestra M4.

una estructura granular inhomogénea, compuesta adicionalmente por zonas oscuras, zonas claras y poros. Los análisis de composición obtenidos por EDX indican que las zonas claras, ricas en O_2 , tienen una composición cercana al compuesto SrMoO_4 , una de las principales impurezas en la síntesis del molibdato de estroncio-hierro, lo cual se correlaciona bien con lo observado por rayos X. Las zonas oscuras presentan una composición que se asemeja más a la composición de la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

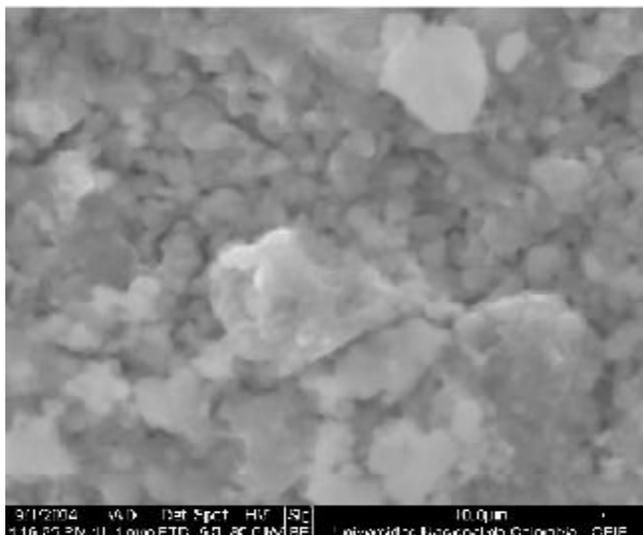


Figura 6. Micrografía SEM para la muestra M6.

La muestra M1 presentó una magnetorresistencia de bajo campo del orden de -1.5%, aproximadamente constante en un rango de temperaturas entre 265 y 285K, para H Aplicado perpendicular a la superficie de la muestra de 0.03 T, para campos magnéticos superiores sólo se observa magnetorresistencia ordinaria, es decir, un incremento de la resistividad con el campo aplicado. Ahora bien, a pesar de que la muestra M4 ostenta una mayor resistividad a temperatura ambiente (aprox. 2 veces la de M1) presenta una mayor magnetorresistencia del orden del -7% y constante en el rango de temperaturas entre 200K y 220K para campos aplicados de 0.03T. Las micrografías SEM de M4 (Fig. 5) presentan una estructura granular más homogénea, poca porosidad y aumento en la conectividad de los granos (Fundido parcial). La microscopía de fuerza atómica (AFM) por otra parte revela tamaños de grano del orden de 1mm ostensiblemente menores que los obtenidos para la muestra M1 de aprox. $1.6\mu\text{m}$. El aumento de la resistividad de M4 puede entonces ser atribuida al incremento en las fronteras de grano y su mayor magnetorresistencia posiblemente debida al porcentaje no tan alto de impurezas presentes en esta muestra, ver tabla 1.

La muestra M6, sintetizada en vacío, presenta una estructura granular relativamente homogénea con tamaños de grano promedio de $0.97\mu\text{m}$ y aglomerados (Fig. 6); aunque presentó una mayor resistividad a temperatura ambiente respecto a M1 y M4, lo cual puede estar relacionado al igual que en M4 con el menor tamaño de grano, mostró a su vez una mayor magnetorresistencia ($\approx -15.0\%$ a $H = 0.03\text{T}$ en un rango de temperaturas de aprox. 160K a

Tabla 1. Parámetros de red y nivel de impurezas ($\text{h}(\text{SrMoO}_4) / \text{h}(\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6)$) para las muestras obtenidas por reacción de estado sólido en atmósfera inerte y vacío.

Muestra	a (Å)	b (Å)	$\text{h}(\text{SrMoO}_4) / \text{h}(\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6)$
M1	5.541/0.002	7.866/0.004	1.6
M4	5.573/0.003	7.911/0.006	0.3
M6	5.5705/0.0007	7.901/0.001	0.5

320K), que persiste a campos aplicados mayores hasta aproximadamente 0.06T. Vale la pena resaltar que la magnetorresistencia de bajo campo en M6 es aproximadamente independiente de la temperatura, como ha sido observado en este tipo de materiales⁷. Ahora bien, el mejoramiento de las propiedades magnetorresistivas observado en esta muestra, podría interpretarse más que como el resultado de un proceso de síntesis, como una manifestación del papel preponderante tanto del tipo de impurezas como de la cantidad de impurezas presente. Algunos autores relacionan las propiedades magnéticas del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con la formación de impurezas tipo SrMoO_4 en las fronteras de grano; esta impureza actuaría aumentando la barrera de tunelamiento intergranular y el transporte de spin polarizado, aumentando sustancialmente la magnetorresistencia de bajo campo⁸.

Los patrones de difracción de Rayos X (Figuras 7, 8 y 9), tomados con un difractómetro D8 Advanced Druker AXS con geometría de haces paralelos y monocromador secundario de grafito, usando como radiación incidente la línea $K\alpha_1$ del cobre ($\lambda = 1.544056\text{Å}$), indican la presen-

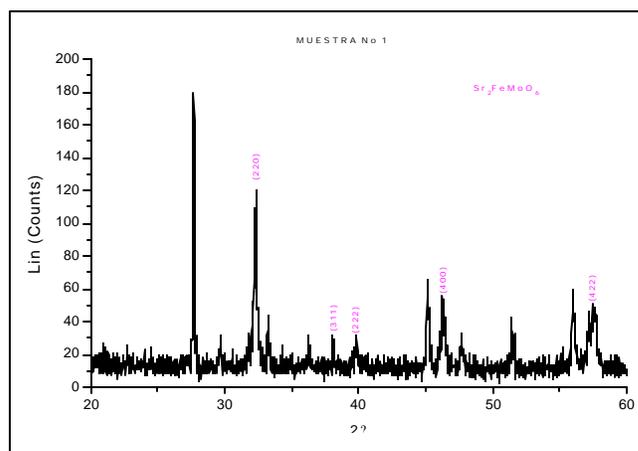


Figura 7. Espectro de difracción de Rayos X para la muestra M1. Los picos marcados corresponden a la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, los no marcados a la impureza SrMoO_4 .

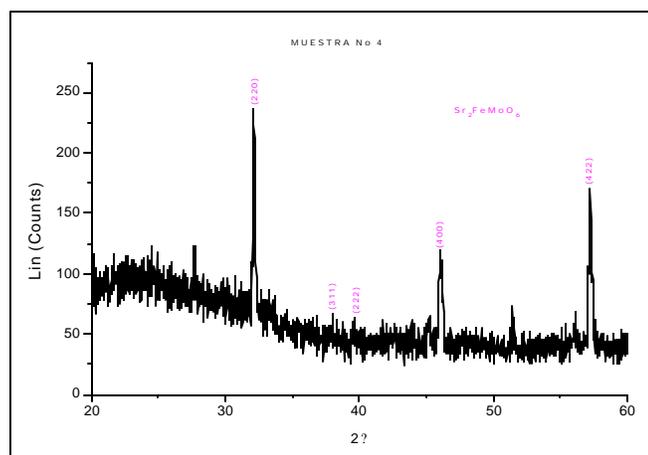


Figura 8. Espectro de difracción de rayos X para la muestra M4. Los picos marcados corresponden a la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, los no marcados a la impureza SrMoO_4 .

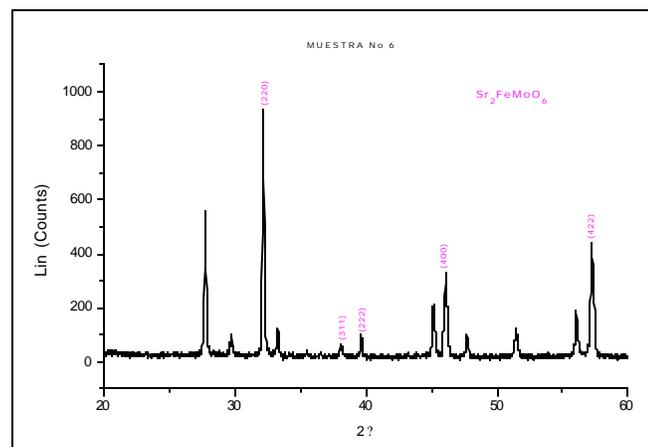


Figura 9. Espectro de difracción de rayos X para la muestra M6. Los picos marcados corresponden a la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, los no marcados a la impureza SrMoO_4 .

cia preponderante de la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y fases impuras del tipo SrMoO_4 principalmente. Cualitativamente la cantidad de impurezas presente en cada muestra se determinó a partir de las relaciones de intensidad de los picos característicos de cada fase, la cual como se observa, depende del método de preparación. Los parámetros de red obtenidos para las tres muestras se presentan en la tabla 1, el grupo espacial determinado para la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ corresponde al $P4/mmm$ (123) tetragonal.

Los valores de los parámetros de red a y c obtenidos en este trabajo variaron con la cantidad de impurezas, obteniéndose los mayores valores en la muestra M4 que presentó el menor porcentaje de impurezas. Tabla 1. El aumento considerable de los parámetros de red ha sido

asociado también con un mayor desorden catiónico, el cual sería a la vez responsable de la disminución de las propiedades magnetorresistivas⁹.

Conclusiones

- Se sintetizaron muestras policristalinas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ por reacción de estado sólido utilizando dos rutinas de síntesis y diferentes tiempos: Atmósfera Reductora y Vacío. Estos diferentes métodos de síntesis produjeron muestras del tipo $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con propiedades magnéticas y estructurales diferentes.
- La diferente granularidad de las muestras, la cual depende marcadamente del proceso de síntesis, se correlaciona bien con los valores y el comportamiento de la resistencia eléctrica.
- Muestras más puras, es decir con una mayor cantidad de la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (como M4) pueden obtenerse a relativamente bajas temperaturas (970°C) con tratamientos térmicos largos en el tiempo.
- El aumento significativo de los parámetro de red, determinado por difracción de rayos X, el cual se correlaciona bien con la disminución de la cantidad de impurezas presentes en las muestras ha sido atribuido a un mayor desorden catiónico.
- El tratamiento en atmósfera reductora parece ser más eficiente que el tratamiento en vacío para la preparación de muestras puras (Menor cantidad de impurezas), lo que sin embargo no conduce a una mayor respuesta magnetorresistiva.
- La cantidad de impurezas del tipo SrMoO_4 presentes en todas las muestras parecen ser un factor determinante de sus propiedades magnetorresistivas. El mayor desorden catiónico asociado con la disminución de la cantidad de impurezas, parece jugar también un papel importante en las propiedades magnéticas del material.

Bibliografía

1. R. Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel and K. Samwer. 1993. Phys. Rev. Lett. **71**: 2331-2333.
2. S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack et al. 1994. Science **264**: 413-415.
3. H.Y. Hwang and S.W. Chong. 1996. Phys. Rev. Lett. **77**: 2041.
4. N.D. Martgor, G. Bunell et al. 1977. Nature, **387**: 266.
5. K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura. 1998. Nature. **395**: 677-680.

6. **D. Sarma**. 2001. *Current Opinion in Solid State & Material Science*. 5: 261-268.
7. **J. Navarro** 2003. Trabajo Doctoral en Física. Universidad Autónoma de Barcelona y referencias internas.
8. **R.D Sánchez., A. Caneiro, D. Niebieskikwiat et al.** 2002. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **226-230**: 895-899.
9. **R.D Sánchez, J. A. Alonso, M. Gándeiz et al.** 2002. *Phys Rev. B*. **65**: 10442.

Recibido el 19 de septiembre de 2005

Aceptado para su publicación el 30 de marzo de 2006