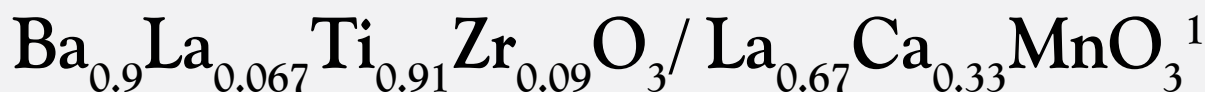


Producción y caracterización de nuevos materiales multiferróicos basados en el sistema LCMO/BLZT



Jorge Andrés Cardona Vásquez^{2,3} | María Elena Gómez² | David A. Landínez Téllez³ | Jairo Roa Rojas³

Recibido:
Julio 19 de 2012

Aceptado:
Noviembre 28 de 2012

Resumen

Reportamos los detalles de síntesis y caracterización estructural eléctrica y magnética del sistema multiferroico $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.067}\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.09}\text{O}_3 / \text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Se han preparado mediante la técnica de reacción de estado sólido mezclas con diferentes porcentajes de masa de la manganita de lantano y calcio $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO), en su fase ferromagnética, y el titanatozirconato de bario y lantano $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.067}\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.09}\text{O}_3$ (BLZT) el cual ha sido reportado como ferroeléctrico. Patrones de difracción de rayos X muestran que los materiales han reaccionado dando lugar a nuevos materiales con estructura tipo perovskita con simetría tetragonal, grupo espacial $P4mm$ (#99), la estructura de los materiales fue refinada usando el método de Rietveld. Curvas de magnetización FC y ZFC muestran dos transiciones de fase, una de ellas por arriba de 200 K y la otra por debajo de 50 K, dichas transiciones han sido asociadas con dos diferentes regímenes magnéticos en los cuales se han medido curvas de histéresis confirmando que la relación entre el campo aplicado y la magnetización no tiene un comportamiento lineal. Medidas de espectroscopía de impedancias muestran un carácter ferroeléctrico con pérdida dieléctrica, comportamiento que es confirmado mediante curvas de polarización en los materiales sintetizados.

Palabras clave: Perovskitas, multiferróico, superparamagnetismo, refinamiento rietveld.

Abstract

We report the details of synthesis and structural, electrical and magnetic characterization of $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.067}\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.09}\text{O}_3 / \text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ multiferroic system. Were prepared by the solid state reaction technique, mixtures with different percentages of the mass of lanthanum calcium manganite $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO) in its ferromagnetic phase, and barium-lanthanumzirconatetitanate, $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.067}\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.09}\text{O}_3$ (BLZT) which has been reported as ferroelectric. Patterns

¹Este trabajo tuvo apoyos parciales de Colciencias, a través del Programa Jóvenes Investigadores e Innovadores “Virginia Gutiérrez de Pineda”.

²Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali. Correo electrónico: Jacardonav@unal.edu.co

³Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá DC. Correo electrónico: Megomez@univalle.edu.co Dalandinez@unal.edu.co Jroar@unal.edu.co

of X-ray diffraction showed that the materials have reacted resulting in new materials perovskite like structure with $P4mm$ (# 99) tetragonal symmetry space group. The structure of the material was refined using the Rietveld method. FC and ZFC magnetization curves show two phase transitions, one of them above 200 K and the other below 50 K, such transitions has been associated with two different magnetic regimes. Hysteresis curves measured confirm that the relationship between the applied field and the magnetization does not have a linear behavior. Impedance spectroscopy measurements show a ferroelectric character with dielectric loss, this behavior is confirmed by polarization curves performed in the synthesized materials.

Keywords: Perovskite, multiferroic, ferroelectric, superparamagnetism, rietveld refinement.

1. Introducción

Los materiales ferromagnéticos [1] se caracterizan, por estar compuestos de un gran número de dominios magnéticos en cuyo interior la magnetización a nivel microscópico está saturada. Sin embargo la dirección de magnetización en cada uno de los dominios no tiene por qué ser la misma provocando una magnetización macroscópica nula. Es necesario aplicar un campo magnético exterior para provocar la magnetización de la muestra y alcanzar la saturación, alineando la magnetización de todos los dominios. En muchos de los ferroeléctricos [2], en la fase paraeléctrica no existen dipolos eléctricos y por lo tanto la polarización es cero. Si aplicamos un campo eléctrico, las cargas en el material se desplazan de su posición de equilibrio y los momentos dipolares locales son creados. Los materiales ferroeléctricos se distinguen de los dieléctricos normales por sus altos valores de permitividad y porque después de aplicarse un voltaje determinado, tienen la posibilidad de retener en algún grado la polarización eléctrica una vez el campo se ha retirado.

Los materiales multiferróicos por su parte, son aquellos que exhiben simultáneamente

las dos propiedades antes mencionadas, es decir, ferromagnetismo y ferroelectricidad. Es posible producir este tipo de materiales siguiendo dos métodos, el primero es partir de una fase ferroeléctrica, la cual es dopada con un elemento con propiedades magnéticas para formar un nuevo compuesto con ambas propiedades. El segundo corresponde en fabricar un composito resultante de una mezcla, con presencia de fases independientes de un material ferroeléctrico y uno ferromagnético [3].

En nuestro trabajo hemos tomado como punto de partida al $Ba_{0.9}La_{0.067}Ti_{0.91}Zr_{0.09}O_3/La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ (BLZT), material ferroeléctrico estudiado actualmente como posible candidato para sustituir al $Pb(Ti,Zr)O_3$ (PZT), gracias a sus altos valores de permitividad relativa sumado al hecho de ser un compuesto acorde a las actuales normativas ambientales al no incluir elementos pesados como el plomo en su estructura [2]. Para obtener la contribución ferromagnética en los materiales fabricados se ha utilizado la manganita de lantano y calcio $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ (LCMO) en su fase ferromagnética, a partir de estos dos materiales se han preparado mezclas homogéneas en diferentes porcentajes de masa, mediante la técnica de reacción de estado sólido.

2. Detalles Experimentales

Por el método de reacción de estado sólido convencional fueron sinterizados los compuestos LCMO y BLZT. Para la obtención de dichos compuestos, se partió de los óxidos precursores La_2O_3 , CaO , MnO_2 , BaCO_3 , ZrO_2 y TiO_2 de alta pureza (99.9%) disponibles comercialmente. Con el fin de evaluar el acople estructural y las propiedades magnetoeléctricas del sistema estudiado, se prepararon mezclas de los compuestos LCMO y BLZT en dos distintos porcentajes de masa (25% BLZT + 75% LCMO y 50% BLZT + 50% LCMO), pesando en balanza digital las cantidades necesarias para producir 1.5 g de cada configuración. A continuación nos referiremos a cada configuración indicando sus porcentajes es decir, 25% BLZT + 75% LCMO: 25-75 y 50% BLZT + 50% LCMO: 50-50.

Los materiales precursores (LCMO y BLZT), fueron molidos manualmente en un mortero de ágata y secados a 160°C durante dos horas y posteriormente pesadas las cantidades necesarias de cada compuesto para obtener los distintos porcentajes propuestos. Cada muestra se maceró hasta conseguir una mezcla homogénea (aproximadamente durante dos horas); los materiales en forma de polvo fueron prensados a 5 Ton/cm^2 usando una prensa hidráulica, las pastillas resultantes recibieron un tratamiento térmico a 1150°C durante doce horas buscando el acople entre las estructuras cristalinas.

Se hicieron medidas de Difracción de Rayos X usando la configuración Bragg-Brentano entre 20° y 70° usando un difractómetro Phillips PW1710 con ánodo de cobre ($\text{Cu}_{K\alpha} = 1.54056\text{ \AA}$) con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo por paso de 2 segundos. A partir de los patrones DRX obtenidos se realizó el refinamiento Rietveld de las estructuras cristalinas de los materiales iniciales (LCMO, BLZT) y de las diferentes configuraciones

del sistema LCMO/BLZT, utilizando los programas PowderCell2.4 y GSAS+EXPGUI [4, 5].

Las muestras en forma de pastillas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido, micrografías SEM, y los microanálisis EDX fueron obtenidos, usando un Microscopio FEI Quanta en modo de alto vacío. Dichos análisis fueron realizados a temperatura ambiente y para tal fin la configuración 50-50 fue metalizada con Oro-Paladio mediante Sputtering debido a su baja conductividad.

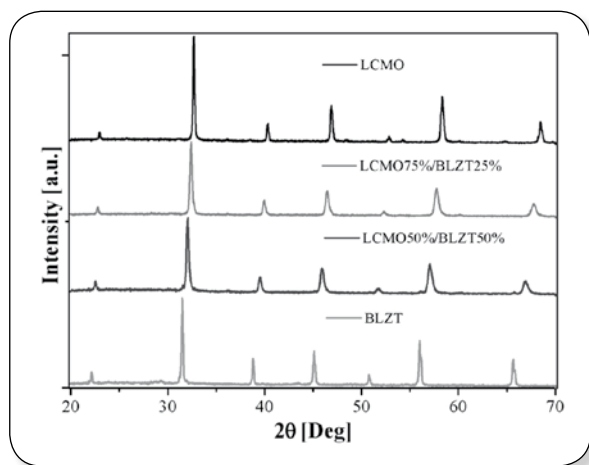
Sobre cada configuración se realizaron medidas de histéresis magnética, a 150 K y a 10 K y curvas Field Cooling y Zero Field Cooling, con un campo aplicado de 20 Oe, estas medidas de caracterización magnética se realizaron sobre el sistema LCMO/BLZT en forma de pastilla en el Sistema de Medida de Propiedades Físicas (PPMS). Complementariamente se aplicaron medidas de resistencia en función de temperatura realizadas sobre la configuración 25-75 utilizando el método de cuatro puntas para medir la resistencia de la muestra y calculando el valor de la resistividad mediante el modelo de Van Der Pauw. Debido a la alta resistividad de la configuración 50-50 no fue posible aplicar esta técnica sobre ella.

Para conocer la respuesta eléctrica del sistema se realizaron análisis por espectroscopia de impedancias. Esta medida fue aplicada al sistema LCMO/BLZT en forma de pastilla cilíndricas, utilizando una celda de acero inoxidable conectada a un sistema de electrodos controlado por el software GamryEchemAnalyst, en el cual se midió el espectro de impedancias de las dos configuraciones estudiadas en un rango de frecuencia de 10 MHz a 100 KHz. Además fueron realizadas medidas de polarización eléctrica sobre los materiales para verificar su carácter ferroeléctrico.

3. Resultados y Discusión

Medidas de difracción de rayos X efectuadas sobre los materiales precursores y los sintetizados a partir de estos, muestran reacción química entre los materiales precursores dando lugar a aleaciones como se observa en la figura 1.

Figura 1. Patrón de difracción de rayos X del sistema LCMO/BLZT.



Una forma en la que podríamos analizar la figura 1, sería asumir una correspondencia entre los picos de mayor intensidad para cada material. Teniendo en cuenta dicha correspondencia, podemos notar que para cada par de picos en los materiales precursores se genera un único pico en cada configuración del BLZT/LCMO ubicado en la region (2θ) intermedia de los picos de los precursores. Este hecho nos indica en primera instancia que los materiales precursores han reaccionado entre sí formando un material que presenta fase única, y podemos observar que los parámetros de red de estos nuevos materiales se ven afectados por el porcentaje de LCMO en la estructura.

Para el análisis de los materiales precursores se utilizó la información estructural reportada en la literatura, y utilizando las herramientas ofrecidas por el software PowderCell (PCW),

se determinaron las estructuras para los materiales obtenidos, asumiendo que estos habían reaccionado completamente manteniendo la estructura perovskita de los materiales originales, se realizó el cálculo estequiométrico de la ocupación atómica, teniendo en cuenta que el oxígeno debería tener una ocupación total de tres en su posición atómica para satisfacer la formula ABO_3 de los óxidos con estructura perovskita, la ocupación total del catión B (Ti, Zr y Mn) sería uno mientras la ocupación del catión A (Ba, La y Ca) estaría por determinarse debido al deficit de La en el BLZT. A partir de las estructuras determinadas con el PCW y utilizando las ocupaciones calculadas mediante el modelo de perovskita ideal ABO_3 se realizó el refinamiento Rietveld del sistema BLZT/LCMO utilizando el software GSAS+EXPGUI [4,5] mostrado en la figura 2. El refinamiento reveló una estructura tetragonal con grupo espacial $P4mm$ (#99), los parámetros de red obtenidos y las posiciones atómicas obtenidas se muestran en las tablas 1 y 2 respectivamente.

Tabla 1. Parámetros de red del sistema LCMO/BLZT.

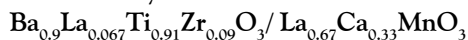
Conf.	χ^2	R_{wp}	a [Å±0.0001]	c [Å±0.0003]
50-50	1.48	10.74%	3.9622	3.9458
25-75	1.54	11.85%	3.9154	3.9189

χ^2 =ajuste de bondad del refinamiento, R_{wp} =residuo del patrón pesado, a,b = constantes cristalográficas del material. 50-50 y 25-75 representan la proporción de LCMO/BLZT en el compuesto.

Tabla 2. Posiciones atómicas refinadas.

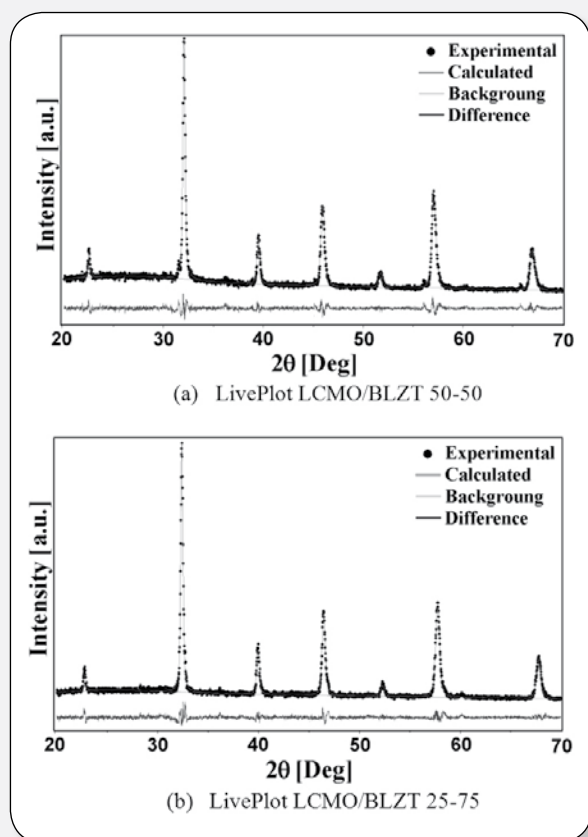
Ión	Sitio (Mult)	x	y	z	Ocup.	
					50-50	25-75
Ba	1 a (1)	0,000	0,000	1,000	0,4326	0,2775
La	1 a (1)	0,000	0,000	1,000	0,3752	0,4877
Ca	1 a (1)	0,000	0,000	1,000	0,1685	0,1500
Ti	1 b (1)	0,500	0,500	0,500	0,4362	0,1945
Zr	1 b (1)	0,500	0,500	0,500	0,0431	0,0212
Mn	1 b (1)	0,500	0,500	0,500	0,5194	0,7653
O	2 c (2)	0,500	0,000	0,500	2,0010	1,9764
O	1 b (1)	0,500	0,500	1,000	0,9863	1,0488

Ion=elemento químico, sitio=punto espacial ocupado por cada ion, x,y,z=posiciones de los átomos en la estructura con respecto a un sistema de coordenadas, Ocup = porcentaje del sitio de red que se encuentra ocupado por los iones del cristal, 50-50 y 25-75 representan la proporción de LCMO/BLZT en el compuesto.



Tras el refinamiento con GSAS presentado en la figura 2, se mantuvo el comportamiento observado por iteración con el PCW donde a mayor contenido de LCMO el parámetro de red del material, resultaba menor. Lo cual podemos asociar al aumento de la presencia del Mn en la estructura cristalina, dado que este es el elemento con menor radio atómico de todos los cationes presentes. Los valores para χ^2 en todos los casos nos permite pensar, que se ha realizado un buen ajuste [4].

Figura 2. LivePlot nos permite observar el difractograma experimental, el calculado y la curva de diferencia alcanzada después de una serie de ciclos de refinamiento.



Como había mostrado el análisis de los patrones de Rayos X, a partir de las imágenes SEM podemos confirmar que los materiales del sistema estudiado han reaccionado entre sí, formando un nuevo material para cada configuración, como se observa en las figuras 3 y 4. En las micrografías observamos la presencia de materiales con fase única cada uno de ellos, ya que no observamos diferencia

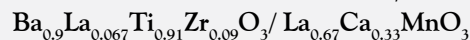
entre la fase conductora y la dieléctrica que caracterizan a los compuestos LCMO y BLZT respectivamente. Esta diferencia se observaría en las micrografías, como un cambio de color entre las fases, más oscuro para el conductor y más claro para el aislante. A pesar de que en las imágenes podemos notar zonas oscuras, éstas obedecen a la presencia de espacios vacíos (huecos en la imagen morfológica) y no a una fase minoritaria conductora, como lo muestra el análisis con la sonda EDX.

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos por el microanálisis EDX (%_{EDX}) sobre las muestras de BLZT/LCMO, estos confirman el hecho de que actualmente nos encontramos estudiando tres materiales con una composición química similar mas no igual, que presentan una única fase, dado que, tras realizar la inspección en distintos sectores de cada muestra, con la sonda EDX encontramos composiciones homogéneas (la columna Desv muestra la desviación en la composición de los diferentes puntos analizados) para cada configuración. También se muestra a modo de comparación los valores calculados (%_{Calc}) siguiendo la hipótesis de una estructura tipo perovskita ideal usada para el análisis por difracción de Rayos X.

Tabla 3. Comparación entre el Porcentaje en Peso medido por la sonda EDX (%_{EDX}) y el calculado mediante el modelo de perovskita ideal ABO₃ (%_{Calc}) para la el sistema LCMO/BLZT.

Con-fig	50-50			25-75		
	(% _{Calc})	(% _{EDX})	Desv	(% _{Calc})	(% _{EDX})	Desv
Ion						
Ba	26.90	33.15	3.61	13.53	8.85	0.64
La	23.90	21.94	4.12	34.05	37.08	4.31
Ca	3.16	2.23	0.24	4.77	3.64	0.34
Ti	9.49	10.06	0.52	4.77	7.10	0.48
Zr	1.79	4.73	0.71	0.90	3.02	0.71
Mn	12.98	13.36	1.23	19.60	20.45	2.34
O	21.79	15.22	1.36	22.38	19.23	2.18

(%Calc)=porcentaje de cada uno de los iones que debe haber en la muestra determinado a partir de la estequiometría de la fórmula química del compuesto, (%EDX)=porcentaje de cada uno de los iones que hay en la muestra determinado experimentalmente mediante dispersión de rayos X por electrones, Desv=error obtenido al comparar los resultados teórico y experimental.



A pesar de que la concordancia entre los valores calculados y los valores obtenidos no es tan buena como quisiéramos, se puede verificar que el modelo seguido anteriormente nos brindaba una aproximación, que teniendo en cuenta los resultados del refinamiento, podemos aceptar como buena, teniendo en cuenta, además, que entre Ba, La y Ti existe una gran dificultad para resolverlos usando esta técnica, ya que la diferencia entre las líneas Ba_L (4.465 eV), Ti_K (4.510 eV) y La_L (4.650 eV) es muy pequeña comparada con la resolución del equipo (0.3 eV), lo que pudo introducir error dentro del cálculo realizado por el software controlador del sistema de medida, además de la dificultad del mismo para detectar elementos livianos (Oxígeno) donde el error puede llegar hasta un 30%, mientras para los demás elementos se encuentra entre el 5% y el 10% [6].

Los resultados obtenidos para cada configuración mediante la técnica de microscopia se muestran en las figuras 3 y 4, respectivamente. En las imágenes 3(a), 3(b), 4(a) y 4(b) puede observarse la homogeneidad mencionada anteriormente, las figuras 3(c) y 4(c) muestran la presencia de cada ion constituyente, estas imágenes corresponden a los resultados mostrados en las tablas 3.

Figura 3. Resultados microscopia electrónica de barrido configuración 50-50.

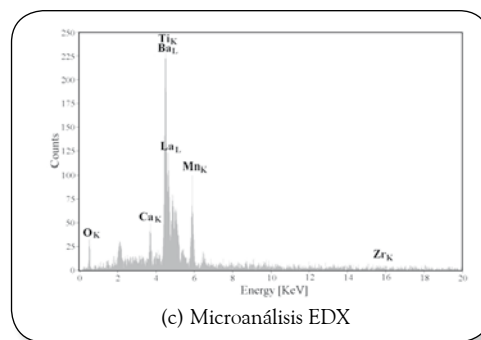
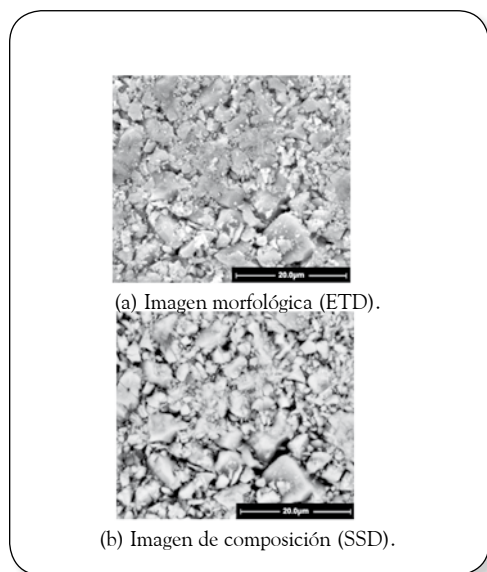
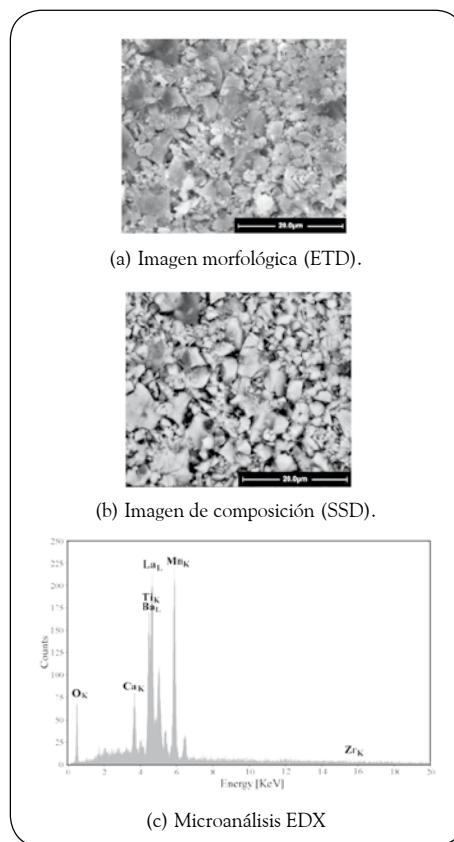


Figura 4. Resultados microscopia electrónica de barrido configuración 25-75.



Para la caracterización magnética de los materiales obtenidos, se realizaron medidas de magnetización en función de la temperatura FC y ZFC usando el sistema de medida de propiedades físicas PPMS. Las curvas de magnetización fueron medidas durante la elevación de temperatura con un campo magnético aplicado de 20 Oe. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5. Es importante señalar que la escala de las gráficas es diferente, ya que estas muestran el comportamiento magnético para cada muestra, evidenciando que hay alrededor de un orden

de magnitud entre las dos configuraciones, siendo mayor la magnetización para la configuración con mayor concentración de manganita, como era de esperarse, al ser este compuesto el responsable de la respuesta magnética del material.

En las curvas de magnetización FC y ZFC (Figura 5) se pueden observar claramente dos zonas donde la magnetización cambia considerablemente. Estas variaciones las podemos asociar con dos transiciones de fase, la primera de estas transiciones por encima de los 200 K temperatura cercana a la temperatura de transición PM-FM de la manganita en bloque ($T_c \sim 251:02K$) [1], esto nos permite pensar, que estos nuevos materiales cuyo punto de partida, fue la mencionada manganita, presentan en esta región de temperatura una transición de fase de naturaleza similar; para verificar si el comportamiento de estos materiales se ajusta al modelo de Curie-Weiss, se graficó el inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} en función de la temperatura en la región de interés obteniendo los ajustes mostrados en la figura 6.

Figura 5. Magnetización en función de la temperatura para el sistema LCMO/BLZT, con un campo aplicado de 20 Oe.

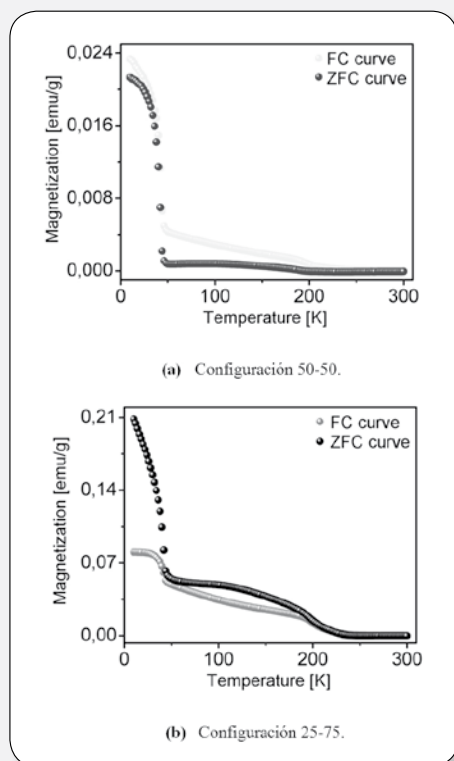
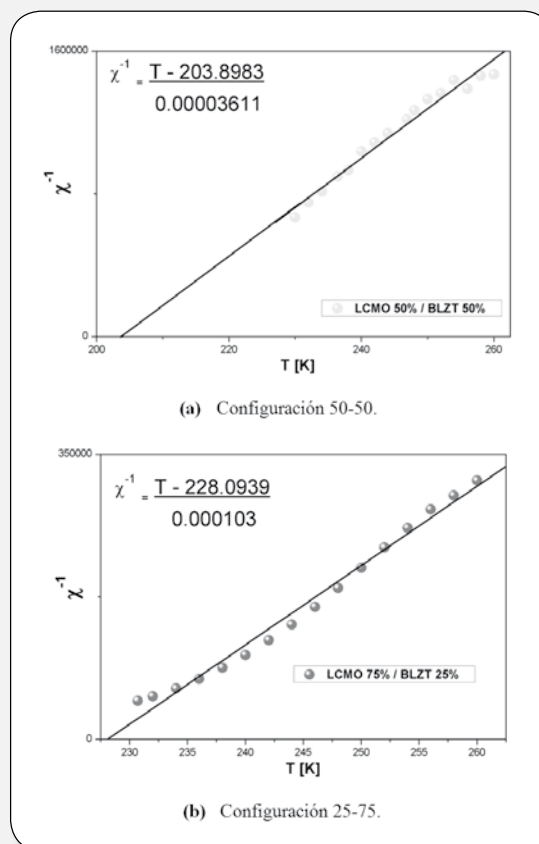


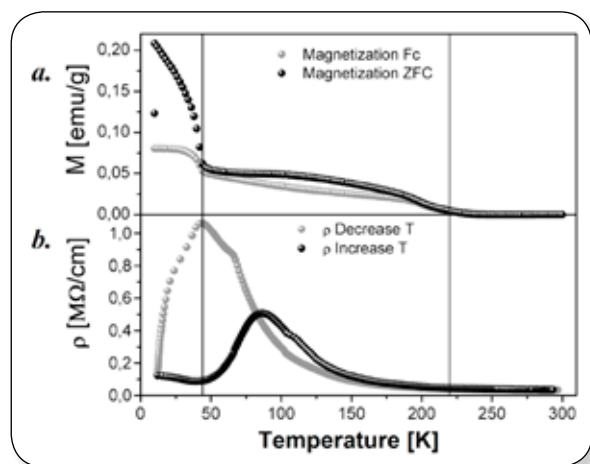
Figura 6. Ajuste al modelo de Curie Weiss para el sistema LCMO/BLZT



En la figura 5 puede notarse una marcada variación en las curvas de magnetización FC y ZFC para las dos configuraciones en la región de bajas temperaturas ($T < 50 K$). Esta variación tiene lugar en ambas configuraciones en un intervalo de temperaturas de 20 a 50 K coincidiendo el punto máximo de estas curvas alrededor de $T \sim 42.25 K$. Esta segunda transición la relacionamos con los resultados de una medida de resistencia en función de la temperatura, realizada sobre la configuración 25-75 (sobre la otra configuración no fue posible realizar medidas de este tipo debido a su alta resistencia) donde también se pueden observar dos transiciones de fase a temperaturas cercanas a las observadas en las medidas de magnetización. En la figura 7b se observa la curva de resistividad en función de la temperatura donde puede verse la primera transición de fase como un brusco aumento de la resistividad del material que pasa del orden de los $K\Omega$ a los $M\Omega$, por otra parte puede observarse una región de alta resistividad

comprendida entre las temperaturas de las dos transiciones observadas en las curvas de magnetización (Figura 7a), es decir, esta región de alta resistividad coincide con la región de la curva de magnetización de la misma configuración (25-75) en la cual se observa un aumento en la magnetización asociado a la primera transición a 228,09 K, en esta región, la magnetización aumenta lentamente hasta la temperatura de la segunda transición de fase a 42,25 K donde crece abruptamente.

Figura 7. Comparación entre la magnetización y la resistividad en función de la temperatura



Lynn et al [7] estudiaron la transición de fase en $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ y encontraron que la transición FM-PM no ocurre de manera continua, como en una transición de segundo orden, sino que se produce de forma abrupta, dando lugar a una transición de fase de primer orden. Estos resultados pueden ser interpretados considerando un sistema no homogéneo, formado por dos fases. La fase estable a baja temperatura es FM con conductividad metálica, mientras que a alta temperatura predomina una fase PM semiconductor. Al aumentar la temperatura y acercarnos a T_c , la fracción de esas dos fases varía a medida que la fase FM se convierte en PM de forma discontinua [7].

En las curvas de resistividad en función de la temperatura para la configuración 25-75, el comportamiento es muy diferente, ya

que la resistividad del material en lugar de caer, aumenta inicialmente de forma lenta y luego abruptamente pasando de los $K\Omega.cm$ a temperaturas cercanas al ambiente hasta los $M\Omega.cm$ a bajas temperaturas, lo cual nos lleva a pensar, que el estado al que pasa el material tras experimentar esta transición no presenta una conductividad metálica, y el mecanismo por el cual se aumenta la magnetización en esta región no es precisamente de carácter ferromagnético, sino más bien un estado superparamagnético que puede asociarse a la presencia del Mn en los compuestos. Ya que el manganeso es un metal de transición que exhibe una estructura cristalina compleja (α -Mn) con ordenamiento antiferromagnético. Debido a sus orbitales atómicos cerrados 4s, la molécula de Mn_2 está enlazada por medio de una interacción de Van der Waals y tiene una distancia interatómica grande, pero convenientemente, también exhibe un comportamiento antiferromagnético [7].

Una de las condiciones necesarias para la existencia del superparamagnetismo es un tamaño de grano inferior a 30 nm, dichos tamaños de grano, no son posibles de obtener a partir del método de síntesis utilizado para estos materiales. Pero existe la posibilidad de que la disposición de los átomos de Mn en los materiales pueda causar este comportamiento, siguiendo un modelo similar a una dilución de clusters magnéticos (clusters de Mn) en un medio no magnético (matriz ferroeléctrica de BLZT). De esta forma, obtendríamos una magnetización, diferente de cero para el material, aunque más baja que la que experimenta tras la segunda transición que ocurre al continuar enfriando el sistema al pasar al estado en el cual su resistividad cae, cumpliendo así con el hecho de tener conducción metálica, y de esta manera observando un comportamiento ferromagnético que podríamos interpretar como el estado superparamagnético bloqueado. Recordemos que en los materiales superparamagnéticos, la temperatura de bloqueo T_b es la temperatura por debajo de la cual, se hacen detectables propiedades cuasiestáticas como en los sistemas

magnéticamente ordenados. La temperatura de bloqueo sería entonces $T_b = 42,25$ K, temperatura a la que se observa la segunda transición de fase del sistema.

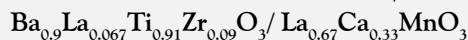
En la figura 7 se puede notar la fuerte influencia de la temperatura, tanto en el comportamiento magnético como en el comportamiento eléctrico, por debajo de T_b . En las curvas FC y ZFC esperaríamos observar un mayor valor para la magnetización FC que para la ZFC cuando $T \sim 0$, bajo la idea de que al bajar la temperatura en presencia del campo, esto favorecería la alineación de los spines en la dirección del campo generando un mayor valor de magnetización que al activar el campo después de haber bajado la temperatura, y en las medidas de resistividad podría esperarse que al comenzar a elevarse la temperatura, el valor de la resistividad empezará a aumentar también. Estas dos situaciones no se observan en las curvas mostradas en la figura 7, por el contrario, se observa que la magnetización ZFC tiene un valor más alto que la FC y en la curva de resistividad la resistividad sigue descendiendo al empezar a elevar la temperatura, hasta llegar a T_b donde los valores para las magnetizaciones FC y ZFC llegan casi a igualarse. Este hecho nos permite pensar, que la temperatura juega un papel fundamental en las propiedades magnetoeléctricas del sistema, generando un fuerte ordenamiento en los clusters magnéticos del material de tal forma que al activar el campo, este responde con mayor facilidad que cuando el ordenamiento magnético ha sido generado inicialmente por el campo. Podemos pensar además que dicho ordenamiento favorece la conducción eléctrica en el material, oponiéndose a la agitación térmica lo que hace que la resistividad continúe descendiendo hasta alcanzar la temperatura de bloqueo donde se rompe la fuerte coordinación entre los clusters magnéticos.

El análisis de las curvas de la figura 7, nos permite pensar en la existencia de acople magnetoeléctrico en este material entre 42.25 K y 208.09 K, ya que en dicho intervalo el material muestra un carácter

magnético con $M \neq 0$ manteniendo una alta resistividad, requisito necesario para la magnetoelectricidad [3], por lo que podríamos asociarlo con la posibilidad de que el material posea propiedades dieléctricas (ferroeléctricas) que mediadas por el efecto de la temperatura y el acople entre los clusters magnéticos nos permitan manipular la respuesta eléctrica mediante campos magnéticos o de manera inversa.

Para la configuración 50-50 podría esperarse un comportamiento similar como la configuración 25-75 ya que el comportamiento magnético de estas configuraciones es bastante similar, variando en la magnitud de la respuesta de la magnetización debido a la disminución en la concentración de Mn en el material, y recordemos que es a este elemento al que le asociamos la respuesta magnética (Superparamagnético y Ferromagnética) por lo cual podemos pensar en una menor cantidad de clusters interactuando entre si para dar lugar a una respuesta magnética mayor. Los parámetros magnéticos son presentados en la tabla 4.

Para observar y comparar el comportamiento magnético del sistema en los dos regímenes magnéticos antes mencionados, se realizaron medidas de histéresis magnética sobre las dos configuraciones del sistema LCMO/BLZT a 10 K y a 150 K, obteniendo los resultados que se muestran en las figuras 8 y 9. En las imágenes se puede notar que hay histéresis, los campos coercitivos y magnetizaciones remanentes se determinaron por extrapolación. En las curvas se observa un comportamiento ferromagnético bastante claro a 10 K, mientras a 150 K puede observarse también que el comportamiento de los materiales no es el paramagnético, sino un estado donde la magnetización del material depende de la historia del mismo como sucede en el ferromagnetismo, pero con una memoria magnética más corta, es decir, los materiales pierden con mayor facilidad la magnetización al invertir el campo mostrando una curva de histéresis mucho mas cerrada en comparación con las mismas curvas medidas a 10 K. Las



curvas de histéresis mostradas en las figuras 8 y 9 dan clara evidencia de la existencia de un ordenamiento magnético en los materiales sintetizados.

Figura 8. M en función de H para el sistema LCMO/BLZT a 10 K.

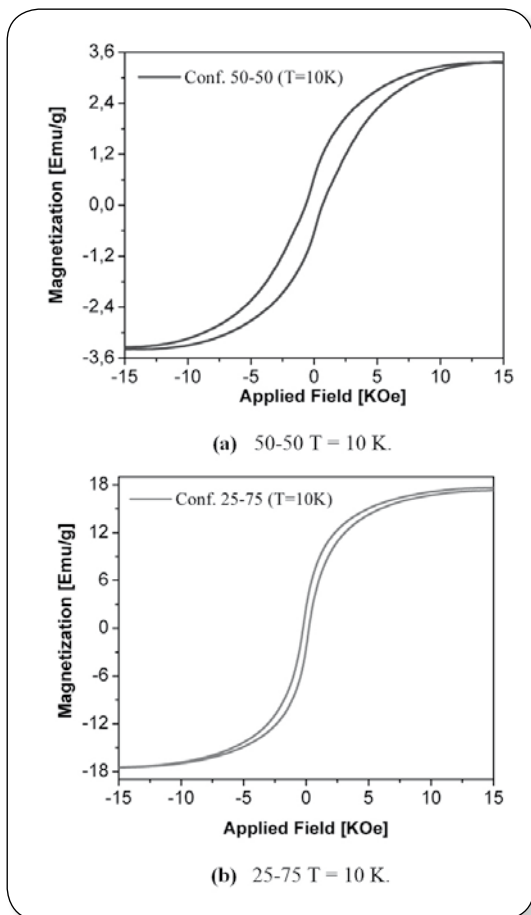


Figura 9. M en función de H para el sistema LCMO/BLZT a 150 K.

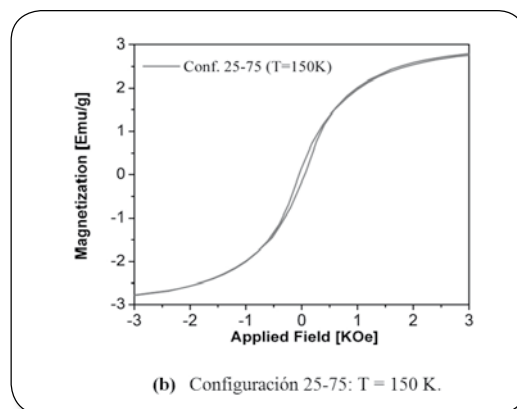
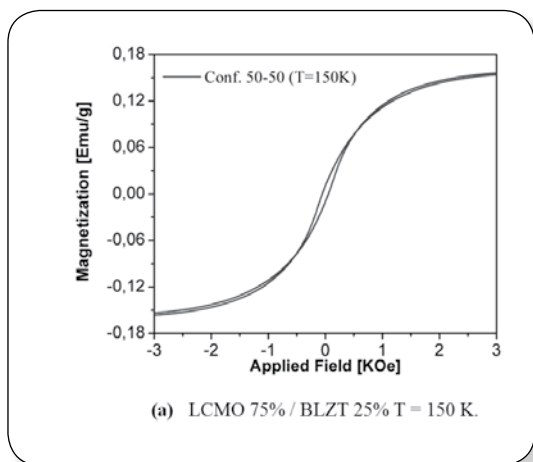


Tabla 4. Caracterización magnética del sistema BLZT/LCMO.

Conf.	50-50		25-75	
	T =10K	T =150K	T =10K	T =150K
Var.				
M_s [emu/g]	3.38	0.16	17.17	2.78
M_r [emu/g]	0.52	0.02	2.46	0.18
H_c [Oe]	624.45	64.21	237.12	51.74
μ_{eff}	0.13	0.01	0.66	0.09

Var.=parámetro magnético en estudio, M_s =magnetización de saturación, M_r [emu/g]=magnetización remanente, H_c =campo coercitivo, μ_{eff} =momento magnético efectivo, T=temperatura. 50-50 y 25-75 representan la proporción de LCMO/BLZT en el compuesto.

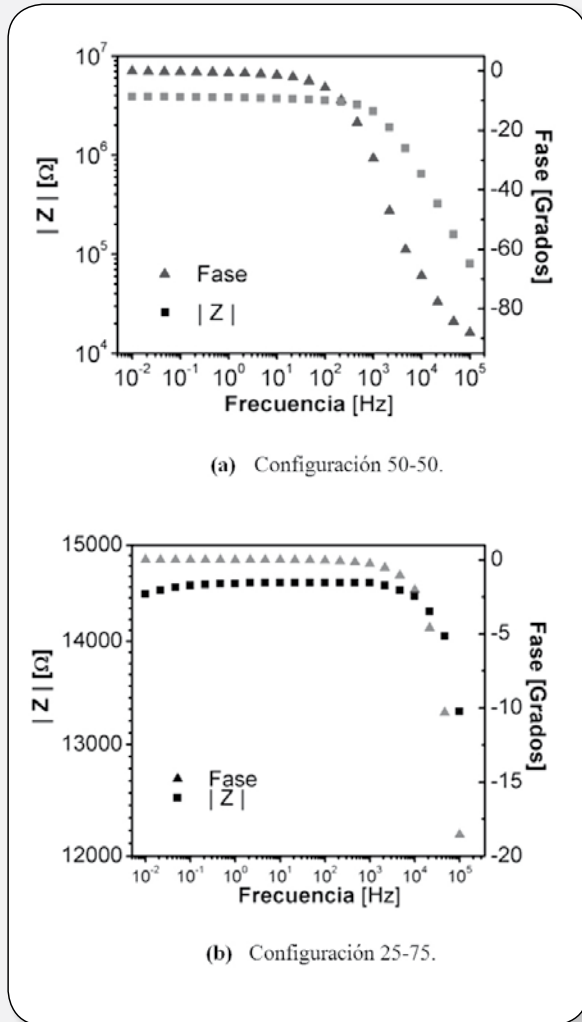
En la búsqueda de información acerca del comportamiento eléctrico de los materiales sintetizados, se realizaron medidas de espectroscopía de impedancias sobre los mismos, los resultados obtenidos mediante esta técnica se muestran en la figura 10. Por otra parte, para constatar el carácter ferroeléctrico de los materiales estudiados, se calcularon los valores de permitividad relativa (ϵ') y el factor de pérdida del dieléctrico ($\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$) para una frecuencia de 100 KHz. Se calcula el valor de permitividad para esta frecuencia ya que de acuerdo con la literatura [5], a bajas frecuencia se tendrían en cuenta contribuciones a la polarización del material por parte de otros mecanismos que no son relevantes para este estudio.

Tabla 5. Comportamiento de la permitividad en el sistema LCMO/BLZT.

Configuración	Permitividad eléctrica	Factor de pérdida dieléctrico
50-50	$\epsilon' = 53.8$	$\tan \delta = 0.03$
25-75	$\epsilon' = 119.2$	$\tan \delta = 2.98$

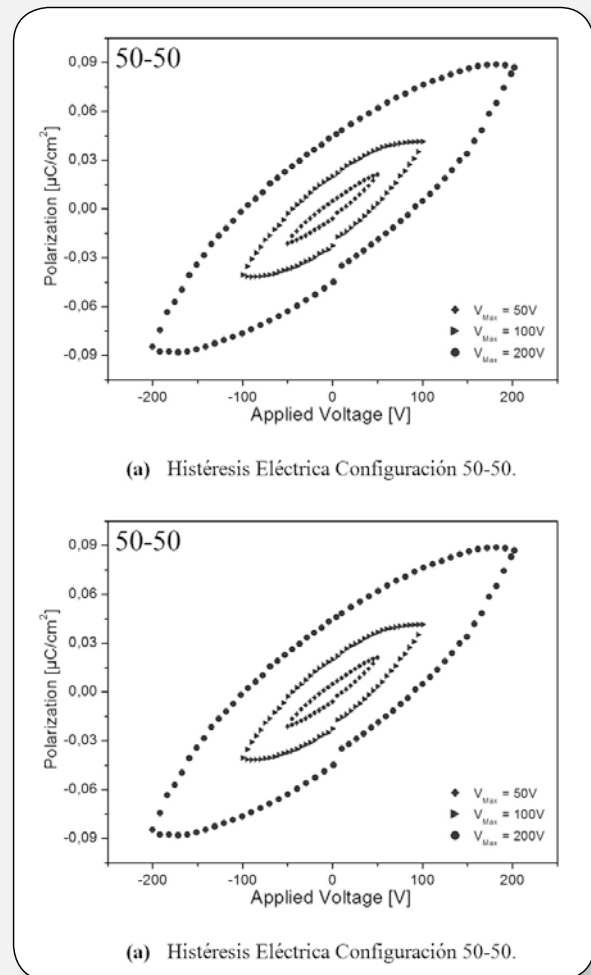
50-50 y 25-75 representan la proporción de LCMO/BLZT en el compuesto

Figura 10. Diagrama de Bode, Impedancia (amplitud y fase) como función de la frecuencia para el sistema LCMO/BLZT.



Podemos observar que ambos materiales presentan altos valores de permitividad relativa, confirmando su carácter ferroeléctrico, más al observar los valores obtenidos para el factor de pérdida dieléctrica podemos notar una gran ventaja por parte de la configuración con igual contenido de ferroeléctrico y ferromagnético. Este resultado, lo podemos asociar con el hecho de que este material sea mas resistivo (aislante) mientras la configuración con mayor contenido de LCMO tiene una impedancia de varios ordenes de magnitud menor, siendo esta diferencia en la conductividad la que podría generar este elevado valor para factor de pérdida dieléctrica.

Figura 11. Curvas de polarización en función del voltaje aplicado.



En la figura 11 se confirma lo expuesto en la tabla 5, donde observamos valores de permitividad relativamas elevados para la configuración 25-75, lo que se nota comparando a y b en la figura 11 donde para la configuración mencionada, los valores de polarización son más elevados, pero también se puede evidenciar el comportamiento que muestra la tercera columna de la tabla 5 donde el factor de pérdida dieléctrica de esta configuración es dos órdenes de magnitud mayor lo que se observa en los extremos de la curva mostrada en la figura 11 b, donde podemos notar que al empezar a disminuir el voltaje, la polarización sigue aumentando, esto lo podemos asociar con corrientes que logran atravesar el material generando valores de polarización que no corresponden

propiamente al carácter ferroeléctrico del material, mientras en la configuración 50-50 se observa que dicha pérdida es menor, en concordancia con el pequeño valor de pérdida dieléctrica mostrado en la tabla 5.

Conclusiones

Se han producido nuevos materiales a partir del sistema LCMO/BLZT cuya caracterización estructural revela una estructura de perovskitas de alta simetría con grupo espacial $P4mm$.

Se han obtenido materiales multiferróicos en los que puede observarse características magnéticas y eléctricas que pueden asociarse con ferroelectricidad en los materiales.

Es posible que exista acople magnetoeléctrico en los materiales a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente, gracias a su carácter ferromagnético asociado a la alta resistividad de los mismos.

Referencias bibliográficas

- [1] G. Campillo, A. Hoffmann, M. E. Gómez, P. Prieto. *Revista Colombiana de Física*, Vol. 37, No. 1. 2005.
- [2] C. Ostos, M. L. Martínez-Sarrión, L. Mestres, P. Prieto, A. Cortés, E. Delgado. *Revista Colombiana de Física*, Vol. 38, No. 3. 2006.
- [3] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott,.: *Nature* 442, 759 (2006)
- [4] A.C. Larson and R.B. Von Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2000).
- [5] B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.* 34, 210-213 (2001).
- [6] A.J.Garratt-Reed, D.C.Bell. *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*. Taylor & Francis e-Library, 2005.
- [7] J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, Q. Huang, A. Santoro, J-L. Peng, Z. Y. Li. *Phys. Rev. Lett.* 21, 4046 (1996).