



Universidad De A Coruña

Departamento de Química Fundamental



Universidad de Santiago de Compostela

Departamento de Física Aplicada

Orden de Carga y Segregación de Fases: Propiedades Magneto-Dieléctricas

Beatriz Rivas Murias

UNIVERSIDAD DE A CORUÑA
FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Área de Química Inorgánica



**ORDEN DE CARGA Y SEGREGACIÓN DE
FASES: PROPIEDADES MAGNETO-
DIELÉCTRICAS**

Beatriz Rivas Murias
A Coruña, Julio 2006

*M*emoria presentada en la Facultad de Ciencias de la
Universidad de A Coruña
por Dña. Beatriz Rivas Murias para obtener
el Grado de Doctor en Química
por la Universidad de A Coruña

Julio 2006



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n
15071 A Coruña
Teléfono 34-981-167000
Fax 34-981-167065

D. **JESÚS JOSÉ FERNÁNDEZ SÁNCHEZ**, Profesor Titular de Universidad y Director del Departamento de Química Fundamental de la Universidad de A Coruña,

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada **“ORDEN DE CARGA Y SEGREGACIÓN DE FASES: PROPIEDADES MAGNETO-DIELÉCTRICAS”**, fue realizada por la Graduada en Química Dña. BEATRIZ RIVAS MURIAS bajo la dirección de la Profesora Dra. Dña. MARÍA ANTONIA SEÑARÍS RODRÍGUEZ de la UDC y el Catedrático Dr. D. JOSÉ RIVAS REY de la USC y constituye su Tesis Doctoral.

Para que así conste, expide y firma la presente certificación.

En A Coruña, a 24 de marzo de 2006.

Jesús José Fernández Sánchez



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n
15071 A Coruña
Teléfono 34-981-167000
Fax 34-981-167065

Dña. **MARÍA ANTONIA SEÑARÍS RODRÍGUEZ**, Profesora Titular de Universidad del Área de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de A Coruña y D. **JOSÉ RIVAS REY**, Catedrático de Física Aplicada del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela,

CERTIFICAN:

Que el trabajo descrito en la presente memoria, titulado **“ORDEN DE CARGA Y SEGREGACIÓN DE FASES: PROPIEDADES MAGNETO-DIELÉCTRICAS”**, fue realizado bajo nuestra dirección por Dña. **BEATRIZ RIVAS MURIAS** y, una vez concluido, autorizamos su presentación para optar al Grado de Doctor en Química.

Para que así conste, expedimos y firmamos la presente certificación.
En A Coruña, a 24 de marzo de 2006.

María Antonia Señarís Rodríguez

José Rivas Rey

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada dentro del marco de los Proyectos Coordinados FEDER MAT2001-3749-CO1 y CO2 y FEDER MAT2004-05130-CO1 y CO2 del Ministerio de Educación y Ciencia.

Además Dña. Beatriz Rivas Murias disfrutó durante la realización de este trabajo (2002-2006) de una beca FPI del Ministerio de Ciencia y Tecnología asociada al proyecto MAT2001-3749-CO1 de la Universidad de Santiago de Compostela.

*E*specialmente dedicada a mi padre, a mi madre,
a Naty y a Xesús

*...Paseando xuntos no sešper pola rosaleda de Santiago... Era o final de outono.
Falaban moi animados, sen collérense, pero achegábanse máis un ao outro cando as
sufadas de vento levantaban bandadas de follas secas. Na Alameda fixéronse unha
foto, unha desas que vai enmarcada nun corazón.*

O lápis do carpinteiro-Manuel Rivas

ÍNDICE

Agradecimientos

<i>Motivación y desarrollo de la tesis</i>	1
1. Capítulo 1: Introducción	7
1.1. Fenómeno de orden de carga	7
1.2. Introducción a las propiedades dieléctricas: Conceptos básicos	14
1.2.1. Materiales dieléctricos	14
1.2.2. Condensadores	14
1.2.3. Mecanismos de polarización de un material dieléctrico	18
1.2.4. Modelo de Debye	23
1.2.5. Comportamiento dieléctrico universal	26
1.2.6. Clasificación de los materiales dieléctricos	27
1.2.6.1. Materiales dieléctricos convencionales	27
1.2.6.2. Materiales ferroeléctricos	27
1.2.6.3. Dieléctricos de microondas	33
1.2.7. Búsqueda de nuevos materiales con altas constantes dieléctricas	34
Referencias	40
2. Capítulo 2: Objetivos	45
3. Capítulo 3: Experimental	47
3.1. Síntesis de las muestras	47
3.1.1. Método cerámico	47
3.1.2. Método de química suave: Método Pechini	48
3.2. Caracterización estructural	49
3.2.1. Difracción de RX en polvo cristalino	49
3.2.2. Método Rietveld	50
3.3. Caracterización morfológica: SEM	51
3.4. Contenido en oxígeno	51

3.5. Estudio de las propiedades magnéticas	51
3.5.1. Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, χ_m (T)	52
3.5.2. Medidas de magnetización en función del campo aplicado, M (H)	52
3.6. Estudio de las propiedades de transporte: Resistividad eléctrica y poder termoeléctrico	52
3.6.1. Resistividad eléctrica	52
3.6.2. Coeficiente Seebeck	54
3.7. Resonancia de espín electrónico (ESR)	54
3.8. Estudio de las propiedades dieléctricas	55
Referencias	60
4. Capítulo 4: Serie $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x=0.33$ y 0.50)	61
4.1. Introducción	61
4.2. Síntesis y caracterización de las muestras	68
4.2.1. Síntesis de las muestras	68
4.2.1.1. Método cerámico	68
4.2.1.2. Método Pechini	70
4.2.2. Caracterización morfológica	71
4.2.2.1. Muestras cerámicas	71
4.2.2.2. Muestra Pechini	73
4.2.3. Contenido en oxígeno	73
4.2.4. Caracterización estructural mediante DRX en polvo cristalino	73
4.3. Estudio de propiedades	78
4.3.1. Compuesto $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$	78
4.3.1.1. Propiedades magnéticas	78
4.3.1.2. Propiedades de transporte	80
4.3.1.2.1. Resistencia eléctrica	80
4.3.1.2.2. Coeficiente Seebeck	81
4.3.1.3. Propiedades dieléctricas	82
4.3.1.3.1. Comportamiento general: Muestra cerámica	83

4.3.1.3.2. Influencia del método de síntesis	89
4.3.1.3.3. Influencia del grosor de la muestra	91
4.3.1.3.4. Influencia del grado de compactación	93
4.3.1.3.5. Influencia de la naturaleza de los contactos	94
4.3.1.3.6. Discusión	95
4.3.2. Compuesto $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$	105
4.3.2.1. Propiedades magnéticas	105
4.3.2.2. Propiedades de transporte	106
4.3.2.2.1. Resistencia eléctrica	106
4.3.2.2.2. Coeficiente Seebeck	107
4.3.2.3. Propiedades dieléctricas	108
4.3.2.3.1. Comportamiento general: Muestra cerámica	108
4.3.2.3.2. Influencia del grado de compactación	112
4.3.2.3.3. Influencia de la naturaleza de los contactos	114
4.3.2.3.4. Discusión	114
Referencias	118
5. Capítulo 5: Series $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm};$ $x=0.33$ y 0.50)	123
5.1. Serie $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=0.33$ y 0.50)	123
5.1.1. Introducción	123
5.1.2. Síntesis de las muestras	124
5.1.3. Morfología	124
5.1.4. Contenido en oxígeno	125
5.1.5. Caracterización estructural mediante DRX en polvo cristalino	125
5.1.6. Propiedades magnéticas	127
5.1.7. Propiedades de transporte	129
5.1.7.1. Resistencia eléctrica	129
5.1.7.2. Coeficiente Seebeck	130
5.1.8. Propiedades dieléctricas	131
5.1.8.1. Comportamiento general: Muestra cerámica	131
5.1.8.2. Influencia del grado de sinterización de las muestras	136

5.1.8.3. Discusión	137
5.2. Serie (La_{0.5}B_{0.5})_{1.67}Sr_{0.33}NiO₄ (B=Pr, Nd y Sm)	140
5.2.1. Introducción	140
5.2.2. Síntesis de las muestras	140
5.2.3. Morfología	140
5.2.4. Contenido en oxígeno	141
5.2.5. Caracterización estructural mediante DRX en polvo cristalino	141
5.2.6. Propiedades magnéticas	142
5.2.7. Propiedades de transporte	146
5.2.7.1. Resistencia eléctrica	146
5.2.7.2. Coeficiente Seebeck	147
5.2.8. Propiedades dieléctricas	148
5.2.8.1. Comportamiento general: Muestras cerámicas	148
5.2.8.2. Influencia del grado de sinterización de las muestras	151
5.2.8.3. Discusión	152
Referencias	154
6. Capítulo 6: <i>Sistemas multicapa aislante-niquelato-aislante</i>	155
6.1. Introducción	155
6.2. Sistemas multicapa	155
6.2.1. Sistemas basados en el compuesto La _{1.50} Sr _{0.50} NiO ₄	156
6.2.1.1. Aislante=Mica	156
6.2.1.2. Aislante=Teflon®	158
6.2.2. Sistemas basados en el compuesto La _{1.67} Sr _{0.33} NiO ₄	160
6.2.2.1. Aislante=Mica	160
6.2.2.2. Aislante=Teflon®	162
6.2.3. Valor de la constante dieléctrica intrínseca de los niquelatos: La _{1.50} Sr _{0.50} NiO ₄ y La _{1.67} Sr _{0.33} NiO ₄	164
Referencias	166
7. Capítulo 7: <i>Comportamiento magneto-dieléctrico del compuesto La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃</i>	167
7.1. Preliminares al trabajo	167

7.2. Breve introducción a las propiedades del compuesto	170
La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃	170
7.3. Síntesis	176
7.4. Resultados y discusión	177
7.4.1. Parte real e imaginaria de la constante dieléctrica.	
Tangente de pérdidas	177
7.4.2. Influencia del campo magnético sobre las propiedades dieléctricas	179
Referencias	183
8. Capítulo 8: Oxiboratos M_2OBO_3	187
8.1. Introducción	187
8.2. Síntesis de los compuestos	190
8.3. Caracterización estructural	191
8.4. Propiedades del oxiborato de hierro: Fe_2OBO_3	194
8.4.1. Propiedades magnéticas	194
8.4.2. Propiedades de transporte	198
8.4.2.1. Resistencia eléctrica	198
8.4.2.2. Coeficiente Seebeck	199
8.4.3. Resonancia de Espín Electrónico (ESR)	202
8.4.4. Propiedades dieléctricas	202
8.5. Propiedades del oxiborato de manganeso: Mn_2OBO_3	206
8.5.1. Propiedades magnéticas	206
8.5.2. Propiedades de transporte	207
8.5.2.1. Resistencia eléctrica	207
8.5.2.2. Coeficiente Seebeck	207
8.5.3. Resonancia de Espín Electrónico (ESR)	207
8.5.4. Propiedades dieléctricas	211
8.6. Resumen de los aspectos más importantes	214
Referencias	216
Principales aportaciones	219

Agradecimientos

Este es el momento en el que paso a dar las gracias a todos los que habéis contribuido de alguna manera al desarrollo de esta tesis.

Primeramente, creo que es lo más apropiado, darles las gracias a mis dos directores de tesis, Tona y Pepe, por aceptarme en su grupo de investigación, por ayudarme, aconsejarme en todo momento y por darme la oportunidad de conocer la investigación y otras culturas a través de los congresos. Gracias a los dos y algún día espero devolveros el trato, los buenos consejos y las enseñanzas que me habéis dado durante estos años.

También quiero agradecer a Javier Castro el haberme llevado a la biblioteca de la facultad de Física a recomendarme mis primeros libros de dieléctricos en mis primeros meses en Santiago y por su gran ayuda en mi etapa de "profesora" en las prácticas, si no...pobres alumn@s.

Agradecer a Alfonso Fondado y a Jorge Mira su ayuda en las medidas y en la elaboración de los trabajos. Así como a Rafa, Tono y a Carlos su ayuda diversa y su apoyo en el laboratorio de Física.

A Roberto Caciuffo y Daniele Rinaldi del Dipartimento di Fisica e Ingegneria dei Materiali e del Territorio de la Universidad de Ancona por su ayuda y trato durante mi estancia en el verano de 2003 en Ancona. Grazie per tutto.

Tampoco quiero olvidar el apoyo de los profesores del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de A Coruña en mis primeros años de investigación. Gracias Mayte, Andrés, Antonio, Fernando Vecilla, Marga, Alberto, Jotas, Platas y en especial a Suqui (no me olvido de nuestras risas, buenos ratos y nuestro amigo corso-portugués, gracias por tu inestimable ayuda y ánimos).

Llegados a este punto, toca dar las gracias y saludar a los amiguetes del laboratorio ;;;uffffff!!!! que no son pocos...esto de estar dividida...y llevar tantos años...

Agradecer a todos los que me apoyaron en mis primeros pasos en A Coruña: Dini, Rober, Merino, Sam, Raquel Ares, David, Marta, Raquel R., Tere, Marina y seguro que dejo alguno en el tintero... Gracias a todos por los buenos momentos que disfrutamos dentro del

laboratorio y fuera de él: nuestra aventura de fin de semana en la casa rural y las fiestas que hacíamos... Estos momentos los llevaré siempre en mi "corazoncito".

También dar las gracias al grupo de "The Solids" compuesto por Mari Paz, Carlos, Manolo, Ada y a Susana, la última incorporación aunque ya lleva un par de añitos..., gracias por tu ayuda en los recubrimientos con SiO₂ (cuyos resultados publicaremos algún día...).

Gracias especialmente a Manolo por ser mi maestro en el laboratorio y por las charlas científicas y no tan científicas, por ayudarme siempre y enseñarme un montón de cosas nuevas e útiles.

A Ada agradecerle muchísimo su amistad y su gran apoyo en los post-shocks. Gracias por nuestras charlitas, por los buenos momentos en los congresos y cursos a los que fuimos juntas, por la multitud de anécdotas que nos ocurrieron juntas...siempre nos quedará Sozopol en el recuerdo y el carnet de Miembro Honorífico del Tequila's bar, je,je,je...

También agradecer a mis amigos de entrenamientos en A Coruña: especialmente a Solé, Tracey, Álvaro y Dani, porque para nosotros no sólo era ir a entrenar sino que era el momento del día de olvidarnos de nuestros problemas o de comentarlos entre nosotr@s. Por cierto, Solé, Tracey...yo ya planté el árbol...espero vuestra parte del trato...

También dar las gracias a mis queridos amigos que conocí el primer año en la residencia Monte da Condesa en Santiago. La "tropa argentina": Carlos Ramos, Inés y Graciela. Gracias, gracias...por los buenisimos momentos juntos. Carlos gracias por tus buenos consejos, por tus explicaciones y...esto... Inés, tienes que volver por Santiago a visitar la Oficina de Organismos...te echan de menos. Bueno, Graci, muchísimas gracias por la compañía en las cenas en la resi, por tu alegría y buen humor, por tu apoyo, por tus charlas y risas, por ser mi amiga...

Y queda Pilar, que aunque no es argentina está en la tropa. Si enumero todo por lo que te tengo que dar las gracias ocuparía un montón. Sólo decirte que fuiste un gran apoyo y eres una gran amiga.

Por cierto, Pilar y Graci, no me olvido de nuestros paseos con Xesús por Oporto y del sombrerito fashion...y de muchos otros momentos.

Queda pendiente el reencuentro, ya lo dejé por escrito.

Agradecer a toda la gente del FEDER su apoyo y ayuda científica durante estos años. Especialmente a Fran, gracias por tus explicaciones dadas en cualquier momento, por tu ayuda con los experimentos, tus ideas...A Manolo Bañobre, por ser un apoyo cuando la parte técnica no iba bien... A Marta, por su alegría y ánimos y por escucharme... (este año nos vemos en la

Feria Medieval de Mondoñedo con nuestras creaciones). A Cristina por su ayuda con el DSC, aunque no haya puesto nada en la tesis.

También agradecer a Luis Hueso sus enseñanzas para ser capaz de medir en parte de los equipos antes de irse de Post-Doc. Y a Pablo, nuestra última incorporación, gracias por compartir la mesa de trabajo, por tu música argentina (Babasónicos forever), por aguantar mis rarezas y por hacer que me escuchabas...

Quiero agradecer a Miguel Abel, el dire de mi segunda casa (RUMC), todos los ánimos y los ratos que pasamos entrenando...creo que me voy a volver a pasar al mediofondo...Aquí también debo incluir a David, Uxía y Asun (aunque estas dos últimas ya no nos acompañen en los entrenamientos). Gracias por lograr que desconectase de la tesis y del laboratorio un rato todos los días.

Como no, a mis amig@s Eva, Rober, Carol, Jose y Nito, que siempre me dan una buena razón para quedar con ellos y charlar/disfrutar de nuestras paranoias e inventos.

Gracias a mi familia. Especialmente a mi padre por enseñarme un montón de cosas y por trabajar tanto para que no nos faltase nada, espero que puedas estar orgulloso de mí. Creo que cumplí parte de mi promesa...

A mi madre Doña Gene (como dirían Pilar y Graciela), gracias por enseñarnos con tu ejemplo a ser fuertes en los momentos difíciles.

A Naty, mi hermana preferida je,je,je...es la única, gracias por estar siempre a mi lado, por ayudarme te lo pida o no, por acompañarme en buenos y malos momentos, por aguantar desde que nací mi humorcito (aunque parece que el tiempo lo calma...), y ...por muchísimas otras cosas.

Gracias a Xesús por ser mi columna dórica durante estos últimos años y deseo que sea así siempre. Prepárate que este verano ya surfearé mejor que tú, aunque no practique en las gélidas aguas del invierno, porque ser Doctor@ da un punto extra de estabilidad...Por cierto, moi aussi.

Gracias a todos porque lográis formar un ambiente en el que me es posible compaginar y realizar las cosa que más me gustan...

La vida cruza y descruza los caminos, pero siempre os mantendré en mi recuerdo.

Bea

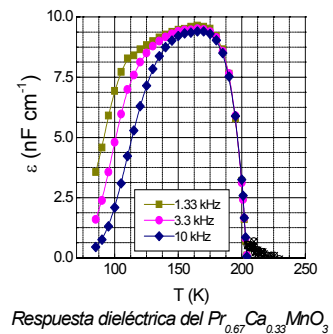
Motivación y desarrollo de la tesis

La idea de esta tesis surge después de analizar detenidamente los resultados obtenidos en 1999 en nuestro grupo de investigación [Rivadulla et al., 1999; Jardón et al., 1999], al descubrir un comportamiento capacitivo anómalo en la perovskita de manganeso $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$.

En estos trabajos se resalta la alta constante dieléctrica encontrada por debajo de la temperatura de orden de carga (CO) de este compuesto, $T_C \sim 225 \text{ K}$ (véase figura). Este hecho fue el fundamento de la idea principal de esta tesis que se puede resumir en explorar las posibilidades de encontrar materiales con alta constante dieléctrica a temperatura ambiente asociada al fenómeno de CO.

Por ello, primeramente buscamos en la bibliografía compuestos que presentasen el fenómeno de orden de carga a temperatura ambiente o superior con el fin de obtener materiales que pudiesen ser una alternativa y/o mejorasen las prestaciones de los dispositivos basados en los materiales ferroeléctricos "clásicos".

La idea inicial era que estos mecanismos electrónicos pueden llevar a la formación de dipolos eléctricos donde estaría implicado fundamentalmente un proceso de repulsión electrónico tipo Mott . Entonces el origen de la elevada constante dieléctrica ya no sería simplemente la distorsión estructural espontánea



Respuesta dieléctrica del $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

que se produce en los materiales ferroeléctricos "clásicos" y que reduce su energía de Madelung, sino que se trataría de un fenómeno completamente diferente.

Cabe destacar que el estudio de las propiedades dieléctricas de los óxidos mixtos derivados de la estructura perovskita ha tenido un gran auge desde la publicación en la revista Science del artículo "Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide" [Homes et al., 2001], en el que reportan un valor de la constante dieléctrica $\sim 10^5$ a temperatura ambiente para el compuesto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Con esta idea, nos pusimos manos a la obra en el laboratorio del grupo de Química de Estado Sólido del Departamento de Química Fundamental de la Universidad de A Coruña y el laboratorio de Magnetismo de Sólidos del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela. Cabe señalar que es en este último laboratorio donde realicé la mayor parte del trabajo porque durante el transcurso de esta tesis disfruté de una beca FPI del Ministerio de Ciencia y Tecnología asociada a este grupo de investigación.

Dicho esto, el siguiente paso fue plantear y poner a punto el equipo de medida de las propiedades dieléctricas, pues el estudio de la respuesta dieléctrica supuso el inicio de una nueva línea de investigación para los dos grupos.

Luego vino la elección de las muestras que habría que estudiar. La primera característica para elegir los compuestos fue que presentasen el fenómeno de orden de carga a temperatura ambiente y/o superior. Esto fue el motivo principal para sintetizar en primer lugar el niquelato $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$. Este compuesto presenta un CO tipo "checkerboard" a $T_{\text{CO}} = 480 \text{ K}$ y a 180 K experimenta un reordenamiento del patrón de CO y pasa a ser tipo "stripe".

Observando que aparecía un máximo en la representación de la constante dieléctrica frente a la temperatura cuando se empezaban a formar las "stripes", la siguiente elección fue el compuesto $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$, de la misma familia que el anterior. Este compuesto tiene la ventaja de presentar la temperatura más alta, $T_{\text{CO}} = 240 \text{ K}$, de formación de "stripes" para la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$.

A estos dos compuestos, le cambiamos la tierra rara para realizar un estudio más sistemático y lograr entender los fenómenos observados, así como encontrar materiales más interesantes desde el punto de vista tecnológico. Para lograr esto último, también realizamos sistemas multicapa con mica y Tefflon®.

Las propiedades dieléctricas de estos niquelatos han sido muy poco o nada estudiadas, por lo que un estudio más detallado y con el enfoque explicado anteriormente puede resultar interesante y útil para el mejor conocimiento de los sólidos en su globalidad.

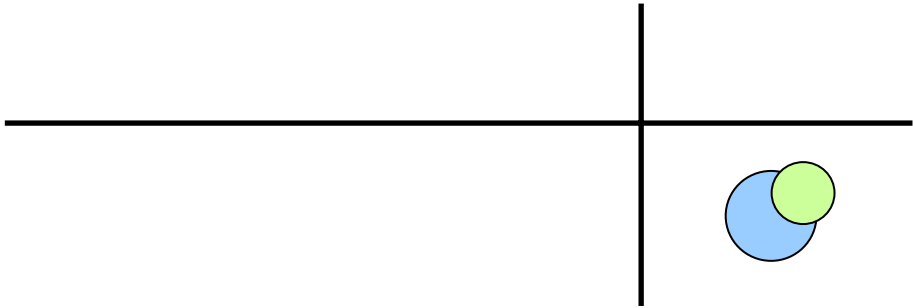
Otra idea surgida durante el transcurso de la tesis fue la de estudiar la influencia del campo magnético sobre las propiedades dieléctricas de un material intrínsecamente inhomogéneo. Para ello el candidato fue el compuesto $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_2$, del cual hay numerosos trabajos y además nuestro grupo de investigación tiene gran experiencia en su síntesis y estudio de sus propiedades.

También nos surgió la idea de tratar de distinguir y caracterizar el estado y origen del CO en los compuestos de estructura warwickita $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{BO}_3$ y $\text{Mn}_2\text{O}_3\cdot\text{BO}_3$, mediante su respuesta dieléctrica, así como de profundizar en el estudio de sus propiedades magnéticas y de transporte.

Al final, quedó la redacción de los resultados más destacados obtenidos durante estos años. En esta memoria dedicamos distintos capítulos a los diferentes compuestos estudiados, donde vamos mostrando la estructura, morfología, propiedades magnéticas, propiedades de transporte y las propiedades dieléctricas de los compuestos.

Referencias

- Homes, C. C., Vogt, J., Shapiro, S. M., Wakimoto, S., Ramirez A. P., "Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide", *Science* 293, 673 (2001).
- Jardón, C., Rivadulla, F., Hueso, L. E., Fondado, A., Rivas, J., López Quintela, M. A., Lysler, R., Causa, M. J., Sande, P., "Experimental Study of Charge Ordering Transition in $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ", *J. Magn. Magn. Mater.* 196-197, 475 (1999).
- Rivadulla, F., López Quintela, M. A., Hueso, L. E., Jardón, C., Fondado, A., Rivas, J., Causa, M. J., Sánchez, R. D., "Strong Ferro-Antiferromagnetic Competition and Charge Ordering in $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ", *Solid State Commun.* 110, 179 (1999).



Capítulo 1: *Introducción*

1.1. FENÓMENO DE ORDEN DE CARGA

Conviene indicar que si bien en esta introducción vamos a realizar una presentación general sobre el fenómeno de orden de carga (CO), a lo largo de los distintos capítulos de la Tesis describiremos en detalle el tipo de CO que presentan los distintos compuestos objeto de nuestro estudio.

Se entiende por orden de carga el proceso de localización-deslocalización de electrones en función de la temperatura en compuestos de valencia mixta. Mientras que por encima de la temperatura de la transición, que se denomina temperatura de orden de carga (T_{CO}), los electrones o parte de ellos se encuentran deslocalizados por todo el sistema, por debajo de dicha temperatura se encuentran localizados y los iones metálicos en distintos estados de oxidación se ordenan en posiciones específicas de la red.

Por tanto, como consecuencia de esta localización electrónica, en la transición de orden de carga ocurre que:

- El grado de localización electrónica varía de forma más o menos abrupta y más o menos completa y, por tanto, el estado de oxidación formal de los iones.

Por ejemplo, en el estado deslocalizado podríamos tener un estado de oxidación formal de todos los cationes de $2.5+$ mientras que para $T < T_{CO}$, se distinguiría ya entre dos tipos de cationes M^{2+} y M^{3+} localizados en posiciones específicas de la red.



- En los sólidos no moleculares la transición se refleja inmediatamente en el cambio de las propiedades eléctricas y muy frecuentemente también de las magnéticas.

- Se observa una variación de las distancias de enlace y con frecuencia se produce un cambio de simetría y volumen (véase figura 1.1).

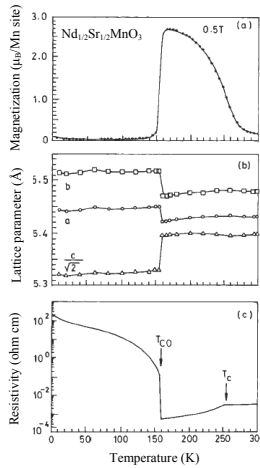


Figura 1.1. Anomalías en la temperatura de orden de carga para el compuesto $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [Kuwahara et al., 1995]

El fenómeno de orden de carga en sólidos fue previsto por primera vez por Eugene Wigner en los años 30. Unos años más tarde, el concepto fue aplicado por E. J. W. Verwey a la transición que ocurría en la magnetita (Fe_3O_4) a 120 K, conocida como transición Verwey, T_V [Verwey, 1939].

La magnetita Fe_3O_4 (piedra imán) es un compuesto ferrimagnético (transición ferrimagnética a ~ 860 K) que presenta estructura espinela inversa, formalmente $Fe_t^{3+}[Fe_o^{2+}Fe_o^{3+}]_4O_{24}$. En la estructura espinela los iones en las posiciones “t” están tetraédricamente coordinados por oxígenos y los cationes en las posiciones “o” están hexacoordinados. Por encima de la temperatura de transición (transición de Verwey), los electrones de los cationes en posiciones

octaédricas pueden saltar de unos a otros y no se puede distinguir entre cationes trivalentes y divalentes, siendo su estado de oxidación promedio $\text{Fe}^{2.5+}$. Pero dichos electrones se congelan y localizan a 125 K, de modo que a partir de dicha temperatura se detectan iones en distintos estados de oxidación (cationes trivalentes y divalentes) en posiciones octaédricas. El estado ordenado de baja temperatura es complejo y da lugar a una baja simetría cristalina (monoclínica o triclínica).

Este orden de carga va acompañado de un gran aumento de la resistividad eléctrica (figura 1.2).

Parece que el orden de carga en la magnetita es más complicado de lo descrito, pues presenta un orden de corto alcance por encima de T_V y además todavía hay aspectos sin esclarecer, como la simetría en la fase ordenada de baja temperatura.

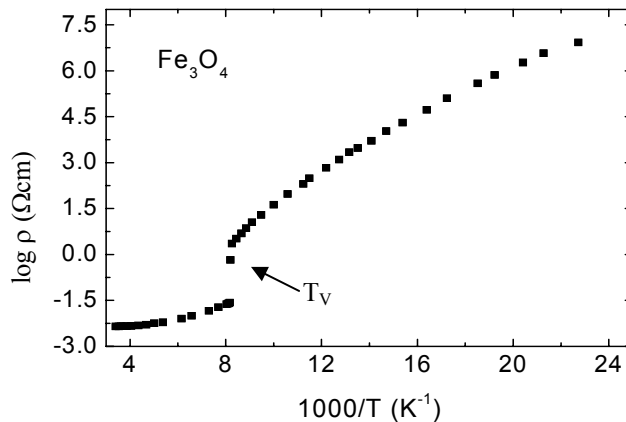


Figura 1.2. Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en la magnetita Fe_3O_4

En la década de los 50, se descubrió el fenómeno de orden de carga en algunos óxidos mixtos de manganeso con valencia mixta (genéricamente $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, Ln= tierra rara y A= catión divalente), las llamadas “manganitas”.

La primera evidencia de orden de carga en manganitas fue observada por Wollan y Koehler [Wollan *et al.*, 1955] mediante estudios de difracción de

neutrones posteriormente revisados por Jiráček *et al.* en compuestos del sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Así, se propusieron distintas disposiciones estructurales y magnéticas asociadas a la localización de carga por debajo de una cierta temperatura [Jiráček *et al.*, 1985].

Este fenómeno de orden de carga se “redescubrió” y adquirió una enorme relevancia en los últimos años a raíz de los numerosísimos estudios realizados en las perovskitas de manganeso con “Magnetorresistencia Colosal” [von Helmolt *et al.*, 1993], muchas de las cuales presentan además el fenómeno de CO.

Así, se encontraron más evidencias de la localización de electrones en determinadas posiciones de la red a partir de una determinada temperatura, por ejemplo utilizando microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones en el compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($T_C \sim 225$ K, $T_N \sim 155$ K) por Chen y Cheong [Chen *et al.*, 1996]. En este sentido las reflexiones satélites observadas por debajo de T_{CO} en los diagramas de difracción de electrones fueron interpretadas como resultado del orden de los octaedros $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$ y $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$. Posteriores estudios de rayos X de sincrotrón y de difracción de neutrones realizados por Radaelli *et al.* [Radaelli *et al.*, 1997] son consistentes con estos resultados.

Además, asociados al CO aparecen otros fenómenos como el orden orbital (OO) y el orden de espín (SO) [Coey *et al.*, 1999]:

- **Orden orbital:** es el orden de los orbitales de los iones. El OO está asociado a la distorsión Jahn-Teller y puede ocurrir a ciertas concentraciones de portadores cuando los electrones *d* ocupan orbitales asimétricos, el OO suscita anisotropía en la interacción de transferencia electrónica. El origen es en parte la repulsión electrostática directa de las nubes de carga, pero además las distorsiones Jahn-Teller asociadas a los octaedros adyacentes estabilizan el efecto. El efecto Jahn-Teller cooperativo induce efectos adicionales como la distorsión de la red y la localización electrónica en el CO
- **Orden de espín:** es la alineación paralela o antiparalela de los espines de los electrones

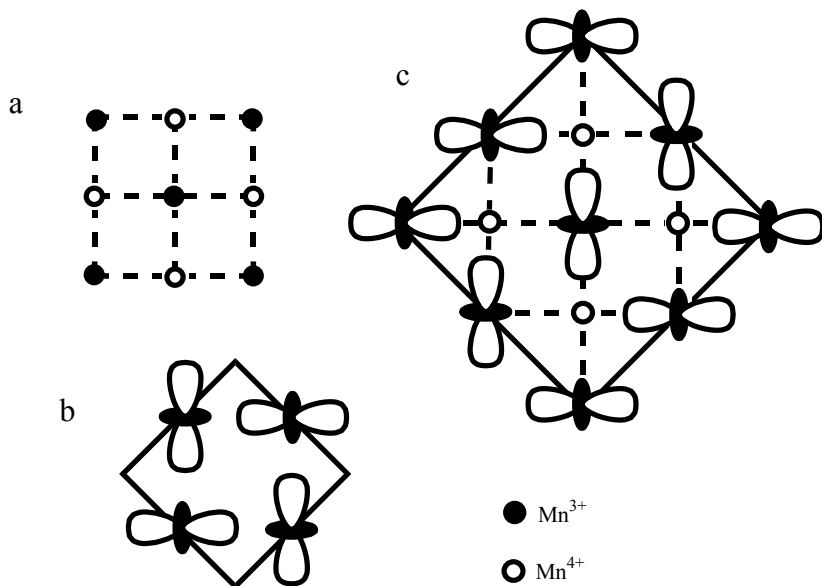


Figura 1.3. (a) CO de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} de un cristal $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ con $x=1/2$. (b) OO de los orbitales d_{z^2} de los iones Mn^{3+} para $x=0$. (c) Combinación de CO y OO para $x=1/2$

En las manganitas el CO, que generalmente está asociado a un comportamiento antiferromagnético y aislante, compete con la interacción de doble intercambio (la cual favorece un comportamiento FM y metálico), dando lugar a una serie de propiedades sensibles a factores como el tamaño de los cationes en la posición A [Rao *et al.*, 1997 y 1998].

Así encontramos dos tipos de comportamiento en función del radio del catión A, r_A :

- Para cationes en posición A de la estructura relativamente grandes ($r_A = 1.22-1.25 \text{ \AA}$), el estado fundamental, que es ferromagnético y metálico, da paso a un estado con orden de carga al descender la temperatura por debajo de T_{CO} . Dicha transición va acompañada de cambios muy bruscos en los parámetros de celda, como en una transición de primer orden. Un ejemplo de esta fenomenología

la presenta el compuesto $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ que es un metal FM con $T_C \sim 250$ K y pasa a un estado de CO aislante a 150 K [Kuwahara *et al.*, 1995].

- Por otro lado, cuando los cationes A son relativamente pequeños ($r_A < 1.17$ Å), el estado fundamental es paramagnético y aislante, y al enfriar experimentan CO y se transforman en AF. Por ejemplo, el compuesto $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, que es paramagnético y aislante a temperatura ambiente, experimenta CO a ~ 230 K y luego se vuelve AF a ~ 140 K [Tomiaka *et al.*, 1996].

En ambos casos el estado con CO de estos óxidos mixtos de manganeso se puede transformar en un estado metálico y ferromagnético por aplicación de un campo magnético, produciéndose una gran variación de la resistencia eléctrica en función del campo magnético (“Magnetorresistencia Colosal”).

Por otro lado conviene señalar que el fenómeno de CO puede ser debido a:

1) Repulsiones electrostáticas tipo Coulomb entre los portadores. Los electrones d itinerantes se pueden localizar en ciertos iones de manera que forman una red regular para una ocupación particular de la banda d, lo que hace que la interacción de Coulomb sea comparable al ancho de banda W.

2) Una fuerte interacción electrón-red, estabilizada por el efecto Jahn-Teller.

Aunque, como hemos visto anteriormente, el orden de carga está extensamente estudiado en las manganitas, este fenómeno aparece en muchos otros tipos de compuestos [Imada *et al.*, 1998; Rao, 2000], como es el caso del ferrato $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_3$, los compuestos laminares de cobre y manganeso $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ [Sternlieb *et al.*, 1996] y $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$, la espinela LiMn_2O_4 , las perovskitas de cobalto deficientes en oxígeno tipo $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ [Vogt *et al.*, 2000], el compuesto Ti_4O_7 [Marezio *et al.*, 1972], distintos tipos de boratos (Fe_2OBO_3 y Mn_2OBO_3) [Attfield *et al.*, 1998] y un largo etcétera.

En las manganitas el CO y OO pueden adoptar distintas disposiciones, pero es muy habitual que den lugar a un orden tipo *stripe*. Las fases con modulación

stripe han sido observadas comúnmente en sistemas bidimensionales y se caracterizan porque presentan la carga ordenada en filas o bandas.

Este tipo de orden *stripe* se observa en otros materiales, por ejemplo cupratos y niquelatos. Así, en el caso de los cupratos las *stripes* son horizontales o verticales y, en términos simples, se pueden entender como una competición entre la interacción de Coulomb y el movimiento de huecos, mientras que en los niquelatos, las *stripes* diagonales se explica mejor como consecuencia de un fuerte acoplamiento electrón-red [Hotta *et al.*, 2004].

Dentro de esta presentación general, cabe destacar también que el CO con modulación *stripe* está asociado a una fuerte tendencia hacia la separación de fases electrónicas cuando los portadores de carga se introducen en una matriz AF y aislante. Así, en algunos materiales que presentan orden de carga, como el $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, se ha encontrado que existe segregación de fases a nivel electrónico y que en ellos coexisten regiones metálicas con regiones aislantes [Anane *et al.*, 1999] y que el efecto magnetorresistivo observado tiene lugar mediante un proceso percolativo.

También hay que señalar que el orden de carga puede ser destruido mediante perturbaciones externas, como es el caso de la aplicación de un campo magnético [Kuwahara *et al.*, 1995], presión externa o interna [Moritomo *et al.*, 1997], rayos X [Kiryukhin *et al.*, 1997], luz visible-IR [Miyano *et al.*, 1997], etc.

Asociado al estado con orden de carga en perovskitas surgen nuevas propiedades entre las que cabe resaltar el novedoso e interesante comportamiento capacitivo que presentan o pueden presentar estos materiales.

Así, en nuestro grupo de investigación realizamos las primeras medidas de capacidad y constante dieléctrica en la manganita $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Este compuesto presenta una transición de CO a 225 K y sorprendentemente se encontró un comportamiento capacitivo de valores muy altos por debajo de esta temperatura. Este hecho probablemente se encuentre asociado a la formación de dipolos

eléctricos de gran momento dipolar que se pueden formar en el estado de orden de carga en este compuesto [Rivadulla *et al.*, 1999; Jardón *et al.*, 1999].

Este resultado abre una posible nueva línea de investigación basada en compuestos que presentan un comportamiento capacitivo anómalo debido a procesos electrónicos.

Ya que vamos a analizar la potencialidad del fenómeno de CO para la obtención de nuevos materiales dieléctricos vamos a describir, a continuación, los conceptos básicos necesarios para el estudio de las propiedades dieléctricas.

1.2. INTRODUCCIÓN A LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS: CONCEPTOS BÁSICOS [Albella *et al.*, 1984]

1.2.1. Materiales dieléctricos

Los materiales dieléctricos son aislantes eléctricos que se emplean principalmente en condensadores. En estos materiales la distribución interna de cargas se modifica en presencia de un campo eléctrico, de manera que las cargas negativas se desplazan con respecto a las positivas dando lugar a una estructura eléctrica dipolar y produciendo, a su vez, la modificación del campo eléctrico.

1.2.2. Condensadores

Un condensador viene marcado por las propiedades del material dieléctrico que se encuentra entre sus placas. Los parámetros más característicos del condensador son su capacidad, la tangente del ángulo de pérdidas, la corriente de fugas, el voltaje de trabajo y el margen de frecuencias en que se puede emplear.

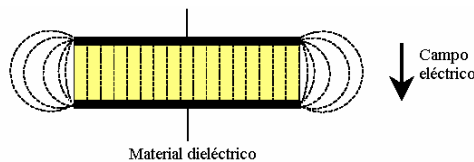
Consideremos un condensador sencillo de placas plano-paralelas de área A y separadas una distancia d , en el cual se desprecian los efectos de borde.

Si el espacio entre las placas es el vacío, cuando se aplica un voltaje entre ellas, una de ellas adquirirá una carga neta $+Q$ y la otra, una carga neta $-Q$. La cantidad de carga eléctrica, Q , almacenada en el condensador está directamente

relacionada con el voltaje, V_0 , aplicado a través de la constante de proporcionalidad denominada capacidad del condensador, C_0 :

$$Q = C_0 V_0 \quad (1.1)$$

Para un condensador cargado y aislado, cuando se introduce un bloque de material eléctrico ocupando todo el espacio del condensador, se observa que el potencial en las placas disminuye a un valor V , el cual depende de las características del dieléctrico.



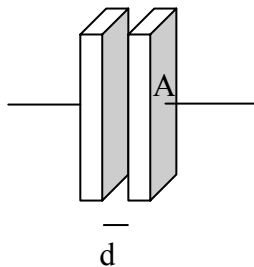
Como consecuencia de ello, la capacidad del condensador se incrementa hasta un cierto valor C . Por tanto, la cantidad de carga almacenada será:

$$Q = C V \quad (1.2)$$

donde $V < V_0$ y $C > C_0$.

- **Capacidad de un condensador**

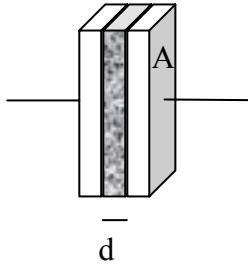
La capacidad en el vacío de un condensador de placas plano-paralelas, en el cual las dimensiones de las placas son más grandes que la distancia de separación entre ellas, d , viene dada por la siguiente expresión:



$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1.3)$$

donde ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío y su valor es de 8.854×10^{-12} F/m.

Al insertar un material dieléctrico entre las placas del condensador, su capacidad se ve incrementada en una cantidad ϵ , denominada constante dieléctrica del material, por lo que la capacidad se expresa como:



$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (1.4)$$

donde ϵ es igual al producto de la constante dieléctrica del vacío por la constante dieléctrica relativa, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, y depende de factores externos tales como la frecuencia, el potencial aplicado, la temperatura, la presión, la humedad, etc.

La constante dieléctrica relativa, $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0}$, representa el aumento en la capacidad de almacenar carga por inserción de un material dieléctrico entre las placas.

Así, el valor de ϵ_r es un aspecto de consideración fundamental a la hora de diseñar un condensador.

Por otro lado, la energía almacenada en el condensador viene dada por la siguiente expresión:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1.5)$$

- **Tangente del ángulo de pérdidas**

Si el voltaje que se utiliza para mantener la carga en el condensador es sinusoidal, tal como el que se genera en una corriente alterna, el voltaje induce la corriente a 90° cuando entre el condensador se encuentra un dieléctrico libre de pérdidas. Sin embargo, cuando se utiliza un condensador real, el voltaje es inducido por una corriente de $90^\circ - \alpha$ debido a los fenómenos de polarización, donde α se llama ángulo de pérdidas dieléctricas.

Este factor es una medida de la energía eléctrica perdida como energía calorífica (efecto Joule) por un condensador en un circuito de corriente alterna.

Por razones prácticas, la permitividad dieléctrica compleja de un material se representa como un número complejo:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (1.6)$$

donde ε' es la parte real, que se denomina constante dieléctrica, y ε'' es la parte imaginaria, que está relacionada con las pérdidas dieléctricas.

Para caracterizar las pérdidas dieléctricas es conveniente usar la tangente del ángulo de pérdidas, $\text{tg } \alpha$, ya que es independiente de la geometría de la muestra. Este parámetro se expresa por la siguiente relación:

$$\text{tg } \alpha = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (1.7)$$

El valor de la tangente es muy útil pues determina el comportamiento del material. Así, si la $\text{tg } \alpha \gg 1$, el material presenta una conductividad apreciable y si $\text{tg } \alpha \ll 1$, su comportamiento es de dieléctrico.

En aplicaciones a altas frecuencias, en la región de microondas, se emplea corrientemente como factor de calidad de un dieléctrico el denominado factor Q, el cual se define como el inverso de la tangente del ángulo de pérdidas:

$$Q = \frac{1}{\text{tg } \alpha} \quad (1.8)$$

- **Corriente de fugas**

Idealmente un dieléctrico debería presentar resistividad infinita, sin embargo, al aplicar una tensión continua y una vez alcanzado el régimen estacionario, circula una corriente continua no nula, esta corriente es a la que se denomina corriente de fugas que depende de la tensión y de la temperatura.

- **Rigidez dieléctrica – campo de ruptura**

Todo dieléctrico es capaz de soportar un determinado valor de campo eléctrico ($E = V/d$) comportándose como aislante, a partir del cual pasa a comportarse como un conductor, este campo se denomina campo de ruptura. El paso de corriente elevada produce el deterioro del dieléctrico.

1.2.3. Mecanismos de polarización de un material dieléctrico

Al aplicar un campo eléctrico sobre un dieléctrico constituido por unidades que pueden ser: átomos, iones, moléculas..., las cargas eléctricas positivas y negativas se desplazan en sentidos contrarios según la dirección del campo eléctrico, creando una polarización.

Esta polarización, P , se define, por tanto, como el valor medio del momento dipolar inducido en la dirección del campo en un volumen unidad y se expresa de la siguiente manera:

$$P = N \alpha E' \quad (1.9)$$

donde N es el número de átomos o moléculas que contribuyen a la polarización por unidad de volumen, E' es el campo eléctrico local que actúa en cada una de las agrupaciones de carga y α representa la polarizabilidad, que nos da información sobre en qué medida un átomo, ion o molécula se polariza bajo la presencia de un campo. Esta última depende de la frecuencia, de la temperatura y del campo eléctrico aplicado.

Para ver la relación existente entre la polarización y la constante dieléctrica hay que introducir el término de desplazamiento eléctrico, D . Al aplicar un campo eléctrico externo a través de un material dieléctrico este responderá reduciendo el campo mediante un desplazamiento eléctrico que se define como:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (1.10)$$

Además la proporcionalidad entre la polarización y el campo eléctrico macroscópico en el interior del dieléctrico, E , viene dada por la susceptibilidad dieléctrica del material según la expresión:

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (1.11)$$

Cabe señalar que esta ecuación presupone que el medio es lineal y que se polariza isotrópicamente en todas las direcciones. Para nuestros propósitos es suficiente la aproximación escalar dada por la ecuación 1.11, que sería sólo válida para gases, líquidos, sólidos amorfos y cristales ópticos.

Sustituyendo la expresión de P dada por la ecuación 1.11 en la ecuación 1.10, se llega a la ecuación:

$$D = \epsilon_0 (1 + \chi) E = \epsilon E \quad (1.12)$$

donde $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi)$.

La permitividad dieléctrica relativa, ϵ_r , se define como la relación entre la constante dieléctrica del material respecto a la constante dieléctrica del vacío:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi \quad (1.13)$$

Visto esto, cabe señalar que la magnitud de ϵ_r va a depender del grado de polarización o desplazamiento de carga que tiene lugar en el material.

Debido a que existen cuatro mecanismos de polarización fundamentales en un material dieléctrico, la polarizabilidad tiene cuatro posibles componentes que pasamos a describir brevemente a continuación (figura 1.4):

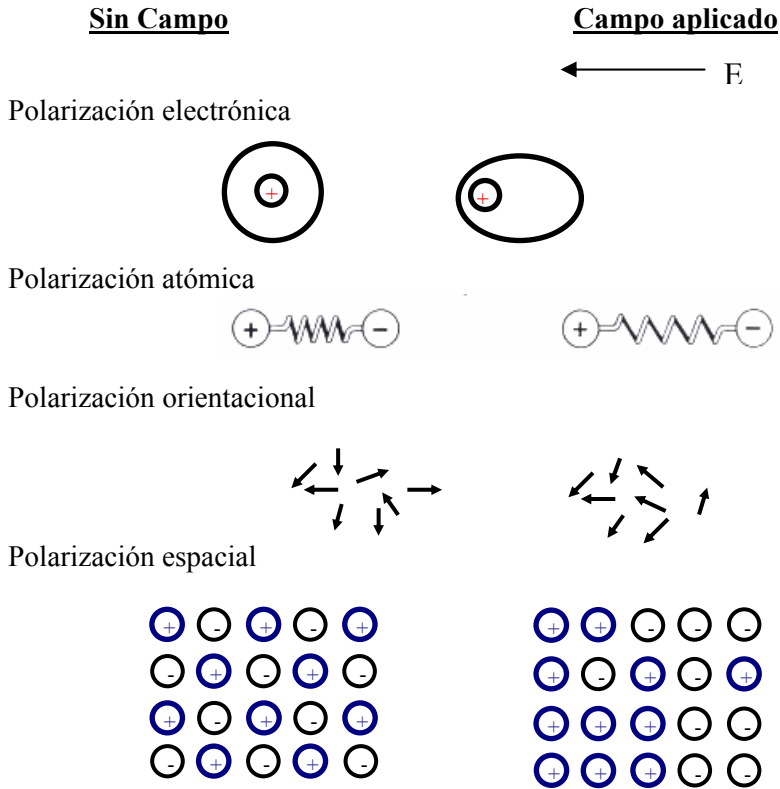


Figura 1.4. Diferentes mecanismos de polarización [von Hippel, 1954]

- $\alpha_e \Rightarrow$ Polarización electrónica

La polarización electrónica surge como consecuencia del desplazamiento y deformación de los orbitales electrónicos por la aplicación de un campo eléctrico externo. Este tipo de polarización tiene lugar en todos los átomos o iones, independientemente de la posibilidad de la presencia de otros tipos de polarización.

- **$\alpha_i \Rightarrow$ Polarización iónica o atómica**

La polarización iónica o atómica ocurre como consecuencia de un ligero desplazamiento en las posiciones de equilibrio de los aniones y cationes o de un grupo de átomos y otro de polaridad opuesta en un sólido.

- **$\alpha_r \Rightarrow$ Polarización orientacional o dipolar**

Este tipo de polarización implica la presencia de momentos dipolares permanentes (moléculas polares) en ausencia de un campo externo. Al aplicar un campo externo, los dipolos tienden a alinearse en la dirección del campo dando origen a la polarización orientacional. Cabe destacar que las vibraciones térmicas se oponen a esta alineación.

- **$\alpha_s \Rightarrow$ Polarización espacial, interfacial o Maxwell-Wagner**

Este tipo de polarización es debida al desplazamiento de la carga acumulada en las regiones límites (interfases) que separan las fases que componen el dieléctrico. Aparece en materiales que no son dieléctricos perfectos sino que presentan cierta migración de carga a largo alcance. Esto, por ejemplo, ocurre en el compuesto NaCl, en el cual los cationes Na^+ migran preferentemente hacia el electrodo negativo a través de los defectos del cristal como vacantes catiónicas. Como consecuencia de ello, se crea una doble capa eléctrica en la interfase electrodo-material.

En general, cuando una corriente eléctrica pasa a través de la interfase entre dos medios de diferente conductividad en los materiales, las cargas superficiales se apilan en la interfase y da lugar a capacidades aparentes del orden de 10^{-6} F, estos valores no tienen significado desde un punto de vista dieléctrico convencional y el material se considera conductor en vez de dieléctrico.

Por tanto, la polarizabilidad total de un material dieléctrico es la suma de las contribuciones de cada uno de los cuatro procesos de polarización descritos anteriormente:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \quad (1.14)$$

α_e = Polarizabilidad electrónica

α_i = Polarizabilidad iónica o atómica

α_d = Polarizabilidad orientacional o dipolar

α_s = Polarizabilidad espacial o interfacial

Cabe señalar que no todos los materiales presentan todos los tipos de polarización descritos.

El comportamiento dinámico de la polarización orientacional y espacial obedece a un proceso de reorientación, también denominado proceso de relajación mientras que el comportamiento dinámico de la polarización inducida (iónica y electrónica) obedece a procesos de resonancia en los cuales se absorbe energía.

Estas cuatro contribuciones a la polarización y, por tanto, a la constante dieléctrica, pueden ser separadas realizando medidas en un campo eléctrico alterno en un gran rango de frecuencias (figura 1.5). Así tenemos que:

- En la región de audiofrecuencias ($\sim 10^3$ Hz), todos los tipos de polarización pueden contribuir a la polarización total.
- En la región de radiofrecuencias ($\sim 10^6$ Hz), la polarizabilidad espacial o interfacial ya no puede contribuir a la constante dieléctrica.
- En la región de microondas ($\sim 10^9$ Hz), los dipolos se encuentran también relajados por no tener tiempo a reorientarse entre ellos.
- A frecuencias superiores ($\sim 10^{12}$ Hz), la única contribución posible a la polarizabilidad total es la electrónica, que no resuena hasta frecuencias del orden de los RX.

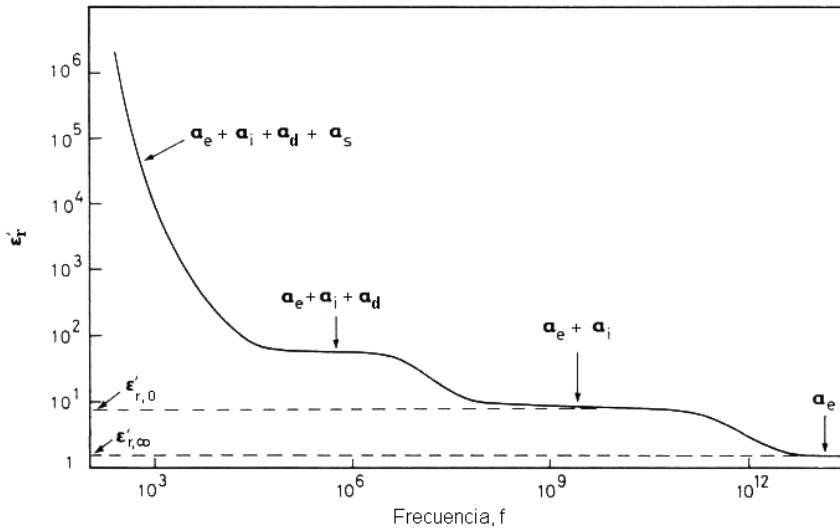


Figura 1.5. Variación de la constante dieléctrica con la frecuencia [West, 1988]

1.2.4. Modelo de Debye [Taréiev, 1978; Albella *et al.*, 1984]

El proceso de polarización dipolar en campos sinusoidales fue estudiado por Debye. El tratamiento de Debye describe cualitativamente y de forma sencilla la respuesta de un dieléctrico cuando las variaciones del campo eléctrico son suficientemente lentas, de forma que puedan ser seguidas por los dipolos permanentes presentes en el material.

El modelo de Debye se refiere a un conjunto de cargas o dipolos idénticos que no interaccionan eléctricamente. La parte real e imaginaria de la constante dieléctrica para campos alternos sinusoidales de frecuencia angular ω vendrá dada por las ecuaciones de Debye:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.15)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (1.16)$$

donde τ es el tiempo de relajación característico, ε_s es la constante dieléctrica “estática” y ε_∞ es la constante dieléctrica “óptica” (a frecuencias muy altas).

Para sistemas que obedecen al modelo de Debye, la representación gráfica que se obtiene al representar $\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty$ y $\varepsilon''(\omega)$ en función de ω es la que se presenta en la figura 1.6.

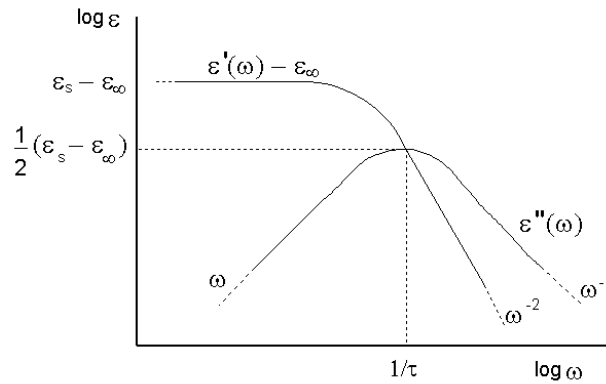


Figura 1.6. Variación con la frecuencia de $\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty$ y $\varepsilon''(\omega)$ en una representación doblemente logarítmica [Albella et al., 1984]

Si representamos también los valores de ε'' en función de ε' para cada una de las frecuencias (representación de Cole-Cole o diagrama de Argand) obtenemos un semicírculo centrado o desplazado por debajo del eje ε' . Esta representación es muy útil y se emplea a menudo para comprobar la adaptación de los resultados experimentales de ε' y ε'' al modelo de Debye y para determinar mediante extrapolación, los valores de ε_s y ε_∞ (figura 1.7).

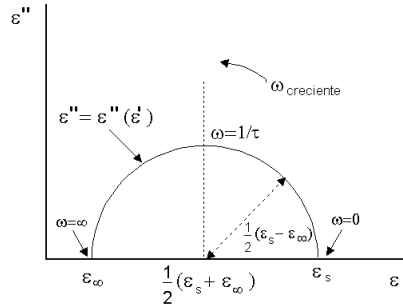


Figura 1.7. Representación de Cole-Cole para un material que sigue el modelo de Debye

- **Correcciones al modelo de Debye** [Albella *et al.*, 1984]

En el tratamiento de Debye no se tiene en cuenta la influencia que puede tener el campo eléctrico local que actúa sobre los dipolos ni la posible existencia de una conducción por cargas libres.

En los materiales dieléctricos que presentan conducción por portadores libres, la parte imaginaria de la constante dieléctrica viene incrementada por un término σ_{dc}/ω debido a la conductividad finita del material. Este término es bastante importante a frecuencias bajas.

Para obtener el verdadero valor de la parte imaginaria es necesario restarle al valor obtenido experimentalmente la cantidad σ_{dc}/ω .

Hay que señalar que el modelo de Debye parte de la hipótesis de que el sistema de dipolos tiene un único tiempo de relajación, lo cual no es siempre cierto [Ross Macdonald, 1987] y, generalmente, nos encontramos con una distribución de tiempos de relajación.

En este caso podemos emplear la relación Cole-Cole que tiene en cuenta, empíricamente, el hecho de que en los diagramas hay un desplazamiento del centro del semicírculo sobre el eje horizontal. Tendríamos que la permitividad dieléctrica compleja es igual a:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (1.17)$$

donde α está comprendida entre 0 y 1.

Otra desviación común consiste en que los diagramas medidos son a menudo asimétricos, en forma de semiperla donde la parte baja de la frecuencia tiende a ser perpendicular al eje ϵ' . En este caso, Davidson y Cole propusieron la siguiente fórmula empírica:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (1.18)$$

donde β está comprendida entre 0 y 1.

Havriliak y Negami combinaron estas dos ecuaciones empíricas en una sola, resultando la siguiente ecuación:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (1.19)$$

siendo τ el tiempo de relajación más probable.

1.2.5. Comportamiento dieléctrico universal [Jonscher, 1977 y 1983; Lunkenheimer *et al.*, 2002]

La conductividad ac de los dieléctricos no ideales puede expresarse de manera compleja por las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_{\text{intrínseca}} = \sigma_i' + i\sigma_i'' \quad (1.20)$$

$$\sigma_i' = \sigma_{\text{dc}} + \sigma(\omega) = \sigma_{\text{dc}} + \sigma_o \omega^s \quad (1.21)$$

$$\sigma_i'' = \text{tg}\left(\frac{s\pi}{2}\right)\sigma_o \omega^s + \omega\epsilon_o \epsilon_\infty \quad (1.22)$$

donde el primer término de la segunda ecuación se corresponde con la conductividad dc del material y es independiente de la frecuencia. El segundo término de dicha ecuación depende de la frecuencia, siendo σ_o un parámetro independiente de la frecuencia pero que sí depende de la temperatura y s es un

número comprendido entre 0 y 1. En esta ecuación, σ_{dc} y $\sigma(\omega)$ son independientes y provienen de mecanismos diferentes. La conductividad dc proviene de portadores de carga a través de todo el material, mientras que la conductividad ac proviene de los movimientos locales de las cargas alrededor de sus posiciones de equilibrio durante un corto tiempo.

Este comportamiento se conoce como *respuesta universal dieléctrica*.

En variedad de materiales se ha observado [Seeger *et al.*, 1999] que cuando se mide a frecuencias suficientemente altas y a bajas temperaturas, la parte real de la conductividad varía de forma lineal con la frecuencia $\sigma \sim \omega$. Este comportamiento fue recientemente denominado *segunda universalidad*.

1.2.6. Clasificación de los materiales dieléctricos [Albella *et al.*, 1984; Yimnirun, curso]

Los materiales dieléctricos se pueden clasificar en función del valor de la permitividad dieléctrica, ϵ_r , en tres grandes grupos:

1.2.6.1. Materiales dieléctricos convencionales

En este grupo están incluidos aquellos dieléctricos que presentan una relación lineal entre la polarización y el campo eléctrico aplicado. Los valores de su constante dieléctrica están comprendidos entre 1 y 10 aproximadamente.

1.2.6.2. Materiales ferroeléctricos (FE)

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que presentan constantes dieléctricas muy elevadas ($\epsilon_r \geq 2000$) y en los cuales la relación entre la polarización y el campo eléctrico aplicado no es lineal y exhiben fenómenos de histéresis (figura 1.8).

Los materiales ferroeléctricos presentan o pueden presentar una polarización eléctrica espontánea, es decir, una polarización en ausencia de un

campo eléctrico externo como consecuencia de las interacciones entre los dipolos eléctricos permanentes.

En general, la dirección de la polarización espontánea no es la misma a través de todo un cristal de material ferroeléctrico sino que hay dominios con polarización en direcciones distintas, lo que hace que la polarización neta del material pueda ser nula aunque existan dipolos eléctricos.

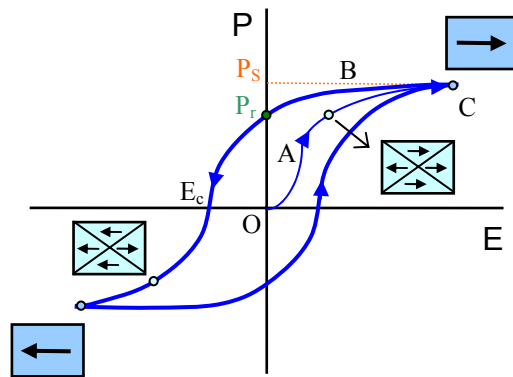


Figura 1.8. Ciclo de histéresis de un ferroeléctrico típico

Consideremos el ciclo de histéresis representado en la figura 1.8 en el que el cristal tiene inicialmente polarización cero como media de todos los dominios. Cuando se aplica un campo eléctrico, los dominios con componentes de polarización a lo largo del campo crecen a expensas de los demás (curva OA). Cuando todos los dominios están alineados en la dirección del campo aplicado, se satura la polarización y el cristal se convierte en un solo dominio (punto B). El subsiguiente aumento de la polarización (parte BC) proviene de los efectos de polarización normales. La extrapolación de la parte lineal a campo cero define la llamada polarización espontánea, P_s . El valor de P_s obtenido será el mismo que la polarización de cada uno de los dominios en el estado inicial. Para un valor del campo igual a cero queda la llamada polarización remanente, P_r , que es característica de todo el cristal. Para que esta se anule, la polarización de

aproximadamente la mitad del cristal debe de cambiarse de dirección, lo cual se consigue aplicando un campo eléctrico en la dirección opuesta. El campo necesario para hacer cero la polarización se denomina campo coercitivo, E_c .

La mayor parte de los ferroeléctricos muestran una temperatura T_c , denominada punto de Curie ferroeléctrico, o también temperatura de transición, por encima de la cual la histéresis desaparece y el material muestra la relación lineal normal entre la polarización y el campo eléctrico. En esta temperatura de transición de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica ocurre un cambio de la estructura de la red cristalina del material, normalmente a una de mayor simetría. Sin embargo, puede ocurrir que algunos ferroeléctricos se descompongan o fundan antes de alcanzar la temperatura de Curie. Por encima del punto de Curie la variación de la constante dieléctrica relativa con la temperatura obedece la ley de Curie-Weiss:

$$\epsilon_r - 1 = \frac{C}{T - T_0} \quad (1.23)$$

donde C es la denominada constante de Curie (con valores comprendidos entre 10^2 K, para ferroeléctricos que contienen agua de cristalización o enlaces de hidrógeno cortos, y 10^4 K, para ferroeléctricos con octaedros $[BO_6]$ [Känzig, 1957]). T_0 es la temperatura de Curie-Weiss. Si la transición de fase es de primer orden, $T_0 < T_c$, y si es de segundo orden, $T_0 = T_c$. Generalmente el término 1 es despreciable ya que cerca de T_0 , $1 \ll \epsilon_r$.

- **Familias de materiales ferroeléctricos**

Los materiales ferroeléctricos se pueden clasificar de acuerdo a su estructura y composición química en tres grandes grupos:

a) Grupo de la sal de Rochelle.

En el año 1921 Joseph Valasek [Valasek, 1921] señaló la analogía existente entre las propiedades de la sal de Rochelle $[NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O]$ y las propiedades magnéticas de los materiales ferromagnéticos, es decir, descubrió el fenómeno de la ferroelectricidad.

Este material tiene la propiedad poco usual de ser solamente ferroeléctrico en un margen relativamente pequeño de temperaturas, desde 24 °C a -18 °C, con un valor de constante dieléctrica entre 2000 y 4000 aproximadamente.

La sal de Rochelle ha sido muy útil en estos estudios iniciales debido a la fácil obtención de monocristales de excelente calidad óptica, pero cayó en desuso debido a su solubilidad en agua.

b) Grupo del fosfato monopotásico (KH_2PO_4).

Este compuesto presenta una temperatura de Curie de sólo -150°C y su constante dieléctrica relativa presenta un valor de 50 a temperatura ambiente y aumenta aproximadamente hasta 30000 cerca de la temperatura de transición.

c) Perovskitas ferroeléctricas.

Este grupo constituye una importante familia de ferroeléctricos ya que debido a sus estructuras químicas y cristalográficas relativamente simples han contribuido significativamente al entendimiento del fenómeno ferroeléctrico y antiferroeléctrico.

Al grupo de perovskitas ferroeléctricas pertenecen $PbTiO_3$ (PT), $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT), $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ dopado con lantano (PLZT) y $BaTiO_3$, que es posiblemente el material ferroeléctrico más investigado. Este último presenta una transición de fase de primer orden y exhibe histéresis térmica.

Dentro de este grupo podemos diferenciar entre *ferroeléctricos normales*, como PZT, y *ferroeléctricos relaxor*, como PMN, cuyas principales propiedades vienen detalladas en la tabla 1.1 [Samara, 2003].

Propiedad	FE Normal	FE Relaxor
Variación de la permitividad con la temperatura	Transición abrupta de 1° o 2° orden sobre T_C	Transición de fase difusa sobre $T_{m\acute{a}x}$
Variación de la permitividad con la frecuencia	Variación débil	Fuerte variación
Tamaño dominios FE	Macro dominios	Nano dominios
Variación $T_{m\acute{a}x}$	No variación con frecuencia	Aumenta con la frecuencia
Comportamiento de la permitividad en la zona paraeléctrica	Sigue la relación Curie-Weiss por encima de T_C	Sigue la relación cuadrada de Curie-Weiss por encima de $T_{m\acute{a}x}$
Polarización remanente	Elevada	Baja
Dispersión de la luz	Fuerte anisotropía	Anisotropía muy débil
Difracción de RX	Desdoblamiento de la línea	No desdoblamiento de la línea

Tabla 1.1. Comparación de los ferroeléctricos “normales” y los tipo “relaxor”

- **Origen de la ferroelectricidad**

El origen de la ferroelectricidad es estructural y radica en que el centro de cargas positivas de la red cristalina no coincide con el centro de las cargas negativas. Por tanto, para que un cristal sea ferroeléctrico y presente polarización espontánea es condición necesaria que su grupo espacial sea no-centrosimétrico.

A continuación se expone el ejemplo de $BaTiO_3$, que fue uno de los primeros materiales en el que se descubrió este comportamiento en los años cuarenta [Thurnauer, 1977].

Este compuesto a 120 °C sufre una distorsión estructural pasando de una simetría cúbica ideal, ($T > 120^\circ C$) que no presenta un momento dipolar neto, a una

simetría tetragonal ($0 < T \text{ (}^\circ\text{C)} < 120$). En este caso los octaedros $[\text{TiO}_6]$ dejan de ser regulares puesto que los iones titanio se desplazan de la posición central hacia uno de los oxígenos apicales (figura 1.9). Este hecho da lugar a una polarización espontánea, que al producirse en toda la red de octaedros, provoca que el sólido presente una polarización neta en este rango de temperatura.

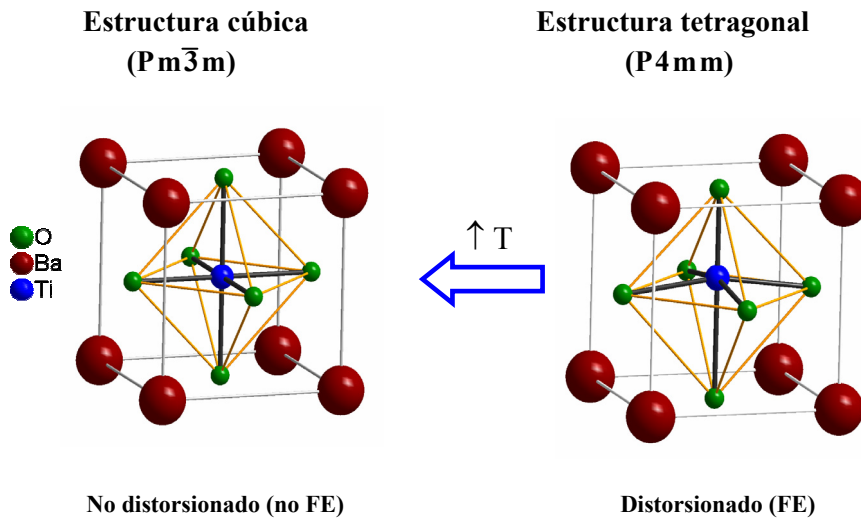


Figura 1.9. Estructura del compuesto BaTiO_3 , en el que se produce una transición estructural de cúbica ($T > 120^\circ\text{C}$) a tetragonal ($0 < T \text{ (}^\circ\text{C)} < 120$) que da lugar a la aparición de una polarización espontánea debida al ligero desplazamiento del ion titanio

- **Aplicaciones**

La búsqueda de materiales que presentan una elevada constante dieléctrica constituye uno de los principales retos de las nuevas tecnologías debido fundamentalmente a sus amplias aplicaciones en el campo de la electrónica y, más recientemente, en la microelectrónica.

Entre las aplicaciones electrónicas más clásicas se encuentran principalmente los condensadores de alta capacidad, empleados como almacenadores de energía. También se emplean en la fabricación de transductores

y actuadores y en aplicaciones de memorias; en estas aplicaciones la alta constante dieléctrica va acompañada de la existencia de piezoelectricidad y ferroelectricidad, respectivamente.

A pesar de todas las ventajas que presentan los materiales ferroeléctricos, también presentan algunos inconvenientes. La principal desventaja es que la constante dieléctrica depende fuertemente de la temperatura y presentan altas pérdidas en la región de microondas.

1.2.6.3. Dieléctricos de microondas [Cava, 2001]

Los progresos en el campo de las comunicaciones sin cable y en el acceso a la información han provocado un aumento de los estudios en el campo de los dieléctricos que operan en la zona de microondas para hacer frente a esta nueva demanda del mercado.

Existe entonces, la necesidad de desarrollar y/o buscar dieléctricos adecuados para utilizar en los dispositivos que operan a estas frecuencias, pues los materiales ferroeléctricos presentan unas elevadas pérdidas en esta región.

Las principales características que deben presentar los dieléctricos para ser empleados en la región de microondas son las que siguen:

- Una constante dieléctrica relativamente elevada pues este factor es el que permite la miniaturización de los componentes.
- Las propiedades dieléctricas deben presentar una gran estabilidad con la temperatura.
- Bajos valores de la tangente de pérdidas. Cabe señalar que hay que evitar los mecanismos de polarización atómica o iónica porque dan lugar a elevadas pérdidas en la región de microondas.

Actualmente, para aplicaciones que requieren constantes dieléctricas del orden de 40 o menos, se conocen materiales que cumplen bien estos requisitos. Pero para aplicaciones donde son necesarios materiales con constantes dieléctricas más altas, existe un conflicto a nivel de la física fundamental de materiales ya que

el proceso de polarización atómico por un lado es necesario para obtener una alta ϵ_r' pero por otro, da unas elevadas pérdidas y dependencia de la temperatura.

En este campo existen estudios sobre una gran cantidad de materiales con diferentes estructuras cristalinas (perovskitas y derivados, bronce, pirocloros...), en los que, en muchos casos, su buen funcionamiento radica en un alto grado de orden iónico.

De momento el material más empleado en la actualidad en microelectrónica como dieléctrico para microondas es SiO_2 , que presenta una constante dieléctrica de tan solo 4, y se está estudiando la posibilidad de sustituirlo por Ta_2O_5 que presenta una mayor constante dieléctrica, del orden de 25, y por soluciones sólidas $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$, que presentan mayor estabilidad térmica.

1.2.7. Búsqueda de nuevos materiales con altas constantes dieléctricas

En este apartado cabe destacar la aparición reciente de materiales con elevadas constantes dieléctricas, denominadas en un primer momento “constantes dieléctricas gigantes”. Este término se empleó para describir los resultados dieléctricos obtenidos en el compuesto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [Subramanian *et al.*, 2000; Ramirez *et al.*, 2000; Homes *et al.*, 2002]. En este material se encontró una elevada constante dieléctrica del orden de 10^4 - 10^5 a temperatura ambiente (figura 1.10) y este valor permanece independiente de la temperatura para $T > 100$ K, decreciendo varios órdenes de magnitud ($\epsilon_r' \sim 100$) al disminuir la temperatura de medida por debajo de 100 K.

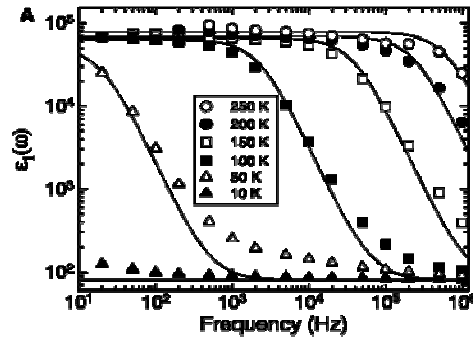


Figura 1.10. Variación de la constante dieléctrica con la frecuencia del compuesto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a diferentes temperaturas [Homes *et al.*, 2002]

Posteriormente este comportamiento fue observado en otros compuestos diferentes, como $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb) [Raevski *et al.*, 2003], $\text{Gd}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [Bobnar *et al.*, 2002], $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ [Iguchi *et al.*, 2004], etc. (figura 1.11).

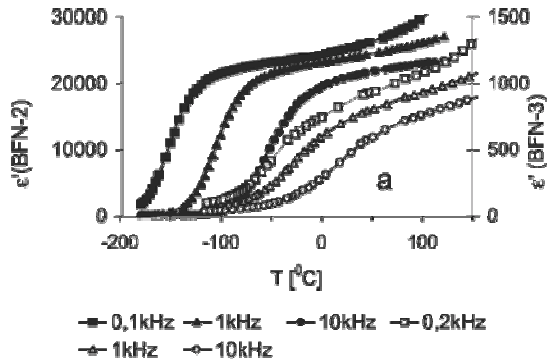


Figura 1.11. Variación de ϵ'_r con la temperatura para el compuesto $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [Raevski *et al.*, 2003]

Estos trabajos despertaron el interés de la comunidad científica especializada en este campo y dieron lugar a una gran discusión en torno al origen intrínseco o extrínseco del fenómeno.

Por origen intrínseco se entiende que las constantes dieléctricas son propias realmente del compuesto y son consecuencia de sus características estructurales y/o electrónicas. Por origen extrínseco, se engloba a los procesos que no provienen del propio material *bulk*, sino que son debidos a factores externos al mismo tales como bordes de grano (en el caso de materiales policristalinos), maclas (en el caso de monocristales), interfase electrodo/muestra (efecto conocido como barreras Schottky), etc. El conjunto de estas causas extrínsecas, se conoce como efectos de polarización interfacial Maxwell-Wagner [Maxwell, 1892].

Estudios de espectroscopía de impedancia [Sinclair *et al.*, 2002; Irvine *et al.*, 1990] realizados en muestras cerámicas del compuesto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mostraron que estos materiales son eléctricamente heterogéneos, constituidos por granos semiconductores y fronteras de grano más aislantes. Así a $T=300\text{ K}$, observaron que el semicírculo obtenido no intercepta el origen (figura 1.12a), lo que puso de manifiesto la contribución no intrínseca a la constante dieléctrica. El valor gigante de ϵ'_r obtenido para este compuesto lo atribuyen, entonces, a la formación de un condensador de barreras internas (*internal barrier layer capacitance*, IBLC) constituido por regiones de diferentes conductividades.

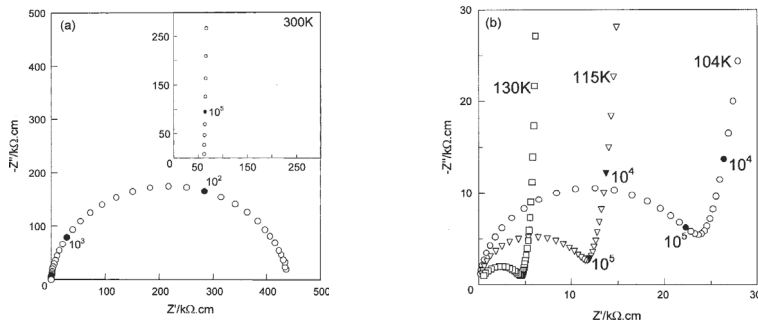


Figura 1.12. Representaciones en el plano de impedancias complejas para (a) 300 K y (b) 104, 105 y 130 K en la muestra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [Sinclair *et al.*, 2002]

Numerosos estudios posteriores, modificando parámetros tales como el tipo de contacto, grosor de la muestra, etc. [Lunkenheimer *et al.*, 2002 y 2004] también confirmaron una importante contribución extrínseca a la respuesta dieléctrica.

Así en estos trabajos realizados sobre el compuesto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ y en otros (figura 1.13), la elevada constante dieléctrica la explican debida a la formación de barreras Schottky en la frontera electrodo-muestra. Estas capas de baja conductividad conectadas en serie a la muestra se comportan como una capacidad grande conectada en paralelo con una resistencia, lo que da lugar a valores anormalmente altos de ϵ_r' . A altas frecuencias se produce un proceso de relajación, pues disminuye la resistencia de los contactos y se puede observar la respuesta intrínseca del material. En estos trabajos, para apoyar esta propuesta, se determinaron los circuitos equivalentes que explicaban lo que ocurre en el material y se ajustaron bastante bien a los datos experimentales. Estos autores atribuyen el comportamiento presente en esta muestra a procesos de polarización debidos al electrodo.

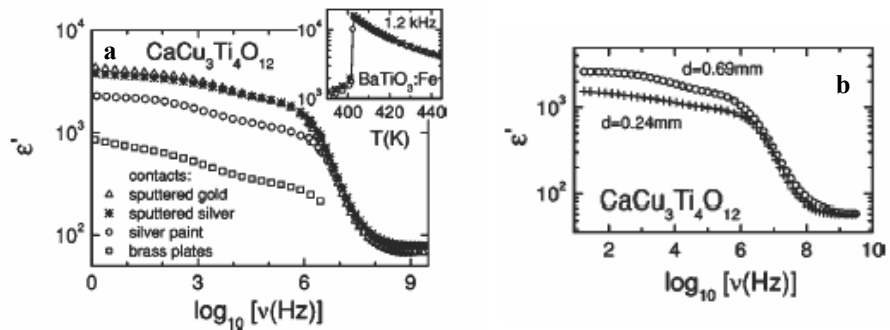


Figura 1.13. Dependencia de ϵ_r' frente a la frecuencia a temperatura ambiente empleando (a) diferentes tipos de contactos y (b) diferentes grosores

En este contexto, la obtención de monocristales podía aclarar las ideas. Sin embargo, las medidas realizadas sobre monocristales del compuesto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [Subramanian *et al.*, 2000] eran muy similares a las de los materiales policristalinos, por lo que el origen del fenómeno parecía ser intrínseco. Cabe

destacar que estos cristales mostraban una gran tendencia a presentar maclas, y se conoce que la composición en las fronteras de maclas puede ser muy diferente a la esperada en una red periódica perfecta. Estas maclas podrían actuar nuevamente como barreras internas, realzando el valor de la constante dieléctrica. Más tarde, en otros estudios [Wu *et al.*, 2005] se ha encontrado que monocristales del compuesto anterior presentaban dislocaciones y defectos planares que podrían actuar también como barreras internas.

Tras ese intenso debate sobre el origen de la elevada constante dieléctrica en el compuesto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, actualmente existe consenso de que es debida a efectos extrínsecos aunque propios de la microestructura del material tipo fronteras de macla, de antifase, así como otros defectos intergranulares en el caso de muestras policristalinas [Li *et al.*, 2004; Fang *et al.*, 2005].

A pesar de este origen extrínseco del fenómeno, los resultados obtenidos son muy interesantes por lo que el estudio de estos materiales y otros similares sigue en auge.

Además de los materiales dieléctricos mencionados anteriormente, se especula sobre la existencia de otros materiales dieléctricos alternativos que presenten una elevada constante dieléctrica en los que el origen de dicha propiedad esté asociado a mecanismos exclusivamente electrónicos [Lunkenheimer *et al.*, 2002]. La posible existencia de este tipo de materiales suele asociarse a:

- Sistemas basados en ondas de densidad de carga

Este tipo de sistemas da lugar a constantes dieléctricas muy altas en la región de audio y radiofrecuencias y presenta además un comportamiento tipo *relaxor*. Un ejemplo de este tipo de sistemas lo constituye el compuesto $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ en el que se encontró una constante dieléctrica muy alta [Cava *et al.*, 1984] que fue explicada posteriormente de forma teórica [Littlewood, 1987].

- Materiales cercanos a una transición metal-aislante

Se predijo que sistemas próximos a este tipo de transición podrían dar lugar a constantes dieléctricas divergentes. Sin embargo, hasta el momento sólo

existen estudios en esta dirección en muestras de silicio dopadas [Aebischer *et al.*, 2001] que dan lugar a constantes dieléctricas del orden de 1000.

- Sistemas electrónicos altamente correlacionados

Según el modelo Falicov-Kimball [Portengen *et al.*, 1996], el fenómeno de “ferroelectricidad electrónica” se puede dar en sistemas con una fuerte interacción coulombica entre electrones localizados e itinerantes en los que la densidad de carga rompe la simetría de inversión de la red cristalina.

Tal y como mencionamos anteriormente, existen algunas evidencias de que el estado de orden de carga puede dar lugar a la posible formación de dipolos eléctricos por debajo de T_{CO} en el compuesto $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ [Rivadulla *et al.*, 1999; Jardón *et al.*, 1999]. Esta evidencia experimental está apoyada muy recientemente por estudios teóricos [Efremov *et al.*, 2004] en los que se propone la formación de un nuevo estado ferroeléctrico que consiste en un estado intermedio entre el estado de CO (*site-centered*) y los denominados polarones de Zener (*bond-centered*). Este nuevo estado daría lugar a una fase que provoca la ruptura de la simetría de inversión del material, provocando un aumento considerable de los momentos dipolares eléctricos y por tanto la polarización neta del sistema. También se indica que este estado intermedio puede darse en manganitas que presenten el fenómeno de CO, aunque se advierte que la relativa alta conductividad de estos materiales puede dificultar su observación.

En este trabajo analizaremos, por tanto, la potencialidad del fenómeno de CO para obtener materiales con alta constante dieléctrica.

Otra línea de investigación muy activa en los últimos años, es la relativa al fenómeno magnetodieléctrico, que se basa en la variación de la constante dieléctrica de un material al aplicar un campo magnético externo, como explicaremos con más detalle en la introducción del capítulo 7, dedicado a este fenómeno.

Referencias

- Aebischer, C., Baeriswyl, D., Noack, R. M., “**Dielectric Catastrophe at the Mott Transition**”, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 468 (2001).
- Albella Martín, J. M., Martínez Duart, J. M., **Física de Dieléctricos**, Marcombo Boixareu Editores, Barcelona (1984).
- Anane, A., Renard, J.-P., Reversat, L., Dupas, C., Veillet, P., Viret, M., Pinsard, L., Revcolevschi, A., “**Colossal Resistive Relaxation Effects in a $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ Single Crystal**”, *Phys. Rev. B*, **59**, 77 (1999).
- Atfield, J. P., Bell, A. M. T., Rodríguez-Martínez, L. M., Greneche, J. M., Cernik, R. J., Clarke, J. F., Perkins, D. A., “**Electrostatically Driven Charge-Ordering in Fe_2OBO_3** ”, *Nature* **396**, 655 (1998).
- Bobnar, V., Lunkenheimer, P., Paraskevopoulos, M., Loidl, A., “**Separation of Grain Boundary Effects and Intrinsic Properties in Perovskite-like $\text{Gd}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ using High-Frequency Dielectric Spectroscopy**”, *Phys. Rev. B* **65**, 184403 (2002).
- Cava, R. J., Fleming, R. M., Littlewood, P., Rietman, E. A., Schneemeyer, L. F., Dunn, R. G., “**Dielectric Response of the Charge-Density Wave in Blue Bronze ($\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$)**”, *Phys. Rev. B*, **30**, 3228 (1984).
- Cava, R. J., “**Dielectric Materials for Applications in Microwave Communications**”, *J. Mater. Chem.* **11**, 54 (2001).
- Chen, C. H., Cheong, S-W., “**Commensurate to Incommensurate Charge Ordering and its Real-Space Images in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$** ”, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4042 (1996).
- Coey, J. M. D., Viret, M., von Molnár, S., “**Mixed-Valence Manganites**”, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- Efremov, D. V., Van den Brink, J., Khomskii, D. I., “**Bond-versus Site-Centred Ordering and Possible Ferroelectricity in Manganites**”, *Nature Mater.* **3**, 853 (2004).
- Fang, T. T., Liu, C. P., “**Evidence of the Internal Domains for Inducing the Anomalously High Dielectric Constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** ”, *Chem. Mater.* **17**, 5167 (2005).

- Homes, C. C., Vogt, T., Shapiro, S. M., Wakimoto, S., Ramirez, A. P., **“Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide”**, *Science* **293**, 673 (2001).
- Hotta, T., Dagotto, E., **“Orbital Ordering, New Phases, and Stripe Formation in Doped Layered Nickelates”**, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 227201 (2004).
- Iguchi, E., Mochizuki, S., **“Electric Conduction and Dielectric Relaxation Processes in Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ”**, *J. Appl. Phys.* **96**, 3889 (2004).
- Imada, M., Fujimori, A., Tokura, Y., **“Metal-Insulator Transitions”**, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C., West, A. R., **“Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy”**, *Adv. Mater.* **2**, 132 (1990).
- Jardón, C., Rivadulla, F., Hueso, L. E., Fondado, A., Rivas, J., López Quintela, M. A., Zysler, R., Causa, M. T., Sande, P., **“Experimental Study of Charge Ordering Transition in $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ”**, *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197**, 475 (1999).
- Jirák, Z., Krupicka, S., Simsa, Z., Dlouhá, M., Vratislav, S., **“Neutron Diffraction Study of Praseodymium Calcium Manganese Oxide ($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) Perovskites”**, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
- Jonscher, A. K., **“The ‘Universal’ Dielectric Response”**, *Nature* **267**, 673 (1977).
- Jonscher, A. K., **Dielectric Relaxation in Solids**, Chelsea Dielectric Press, London (1983).
- Känzig, W., **Ferroelectrics and Antiferroelectrics**, Academic Press Inc, New York (1957).
- Kiryukhin, V., Casa, D., Hill, J. P., Keimer, B., Vigliante, A., Tomioka, Y., Tokura, Y., **“An X-Ray-Induced Insulator-Metal Transition in a Magnetoresistive Manganite”**, *Nature* **386**, 813 (1997).
- Kuwahara, H., Tomioka, Y., Asamitsu, A., Moritomo, Y., Tokura, Y., **“A First-Order Phase Transition Induced by a Magnetic Field”**, *Science* **270**, 961 (1995).

- Li, J., Subramanian, M. A., Rosenfeld, H. D., Jones, C. Y., Toby, B. H., Sleight, A. W., “**Clues to the Giant Dielectric Constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the Defect Structure of $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** ”, *Chem. Mater.* **16**, 5223 (2004).
- Littlewood, P. B., “**Screened Dielectric Response of Sliding Charge-Density Waves**”, *Phys. Rev. B* **36**, 3108 (1987).
- Lunkenheimer, P., Bobnar, V., Pronin, A. V., Ritus, A. I., Volkov, A. A., Loidl, A., “**Origin of Apparent Colossal Dielectric Constants**”, *Phys. Rev. B* **66**, 052105 (2002).
- Lunkenheimer, P., Fichtl, R., Ebbinghaus, S. G., Loidl, A., “**Nonintrinsic Origin of the Colossal Dielectric Constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** ”, *Phys. Rev. B* **70**, 172102 (2004).
- Kuwahara, H., Tomioka, Y., Asamitsu, A., Moritomo, Y., Tokura, Y., “**A First-Order Phase Transition Induced by a Magnetic Field**”, *Science* **270**, 961 (1995).
- Marezio, M., McWhan, D. B., Dernier, P. D., Remeika, J. P., “**Charge Localization at Metal-Insulator Transitions in Ti_4O_7 and V_4O_7** ”, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1390 (1972).
- Maxwell, J. C., **Electricity and Magnetism**, Ed. Clarendon Press, Oxford (1892).
- Miyano, K., Tanaka, T., Tomioka, Y., Tokura, Y., “**Photoinduced Insulator-to-Metal Transition in a Perovskite Manganite**”, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4257 (1997).
- Moritomo, Y., Kuwahara, H., Tokura, Y., “**Pressure Effects on Charge-Ordering Transitions in Perovskite Manganites**”, *Phys. Rev. B* **55**, 7549 (1997).
- Portengen, T., Oestreich, Th., Sham, L. J., “**Linear and Nonlinear Optical Characteristics of the Falicov-Kimball Model**”, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3384 (1996).
- Radaelli, P. G., Cox, D. E., Marezio, M., Cheong, S. W., “**Charge, Orbital, and Magnetic Ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$** ”, *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997).

- Raevski, I. P., Prosandeev, S. A., Bogatin, A. S., Malitskaya, M. A., Jastrabik, L., “**High Dielectric Permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ Nonferroelectric Perovskite Ceramics (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb)**”, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
- Ramirez, A. P., Subramanian, M. A., Gardel, M., Blumberg, G., Li, D., Vogt, T., Shapiro, S. M., “**Giant Dielectric Constant Response in a Copper Titanate**”, *Solid State Comm.* **115**, 217 (2000).
- Rao, C. N. R., Cheetham, A. K., “**Charge-Ordering in Manganates**”, *Science* **276**, 911 (1997).
- Rao, C. N. R., Arulraj, A., Santosh, P. N., Cheetham, A. K., “**Charge-Ordering in Manganates**”, *Chem. Mater.* **10**, 2714 (1998).
- Rao, C. N. R., “**Charge, Spin, and Orbital Ordering in the Perovskite Manganates, $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln= Rare Earth, A= Ca or Sr)**”, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5877 (2000).
- Rivadulla F., López Quintela M. A., Hueso L. E., Jardón C., Fondado A., Rivas J., Causa M. T., Sánchez R. D., “**Strong Ferro-Antiferromagnetic Competition and Charge Ordering in $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$** ”, *Solid State Commun.* **110**, 179 (1999).
- Ross Macdonald, J., **Impedance Spectroscopy**, John Wiley & Sons, New York (1987).
- Samara, G. A., “**The Relaxational Properties of Compositionally Disordered ABO_3 Perovskites**”, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R367 (2003).
- Seeger, A., Lunkenheimer, P., Hemberger, J., Mukhin, A. A., Yu Ivanov, V., Balbashov, A. M., Loidl, A., “**Charge Carrier Localization in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Investigated by ac Conductivity Measurements**”, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 3273 (1999).
- Sinclair, D. C., Adams, T. B., Morrison, F. D., West, A. R., “ **$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-Step Internal Barrier Layer Capacitor**”, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2153 (2002).
- Sternlieb, B. J., Hill, J. P., Wildgruber, U. C., Luke, G. M., Nachumi, B., Moritomo, Y., Tokura, Y., “**Charge and Magnetic Order in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$** ”, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2169 (1996).

- Subramanian, M. A., Li, D., Duan, N., Reisner, B. A., Sleight, A. W., **“High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ Phases”**, *J. Solid State Chem.* **151**, 323 (2000).
- Taréiev, B. M., **Física de los Materiales Dieléctricos**, Ed. MIR, Moscú (1978).
- Tomioka, Y., Asamitsu, A., Kuwahara, H., Moritomo, Y., Tokura, Y., **“Magnetic-Field-Induced Metal-Insulator Phenomena in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with Controlled Charge-Ordering Instability”**, *Phys. Rev. B* **53**, R1689 (1996).
- Thurnauer H., **“Reflections”**, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56**, 861 (1977).
- Valasek, J., **“Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt”**, *Phys. Rev.* **17**, 475 (1921).
- Verwey, E. J. W., **“Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures”**, *Nature* **144**, 327 (1939).
- Vogt, T., Woodward, P. M., Karen, P., Hunter, B. A., Henning, P., Moodenbaugh, A. R., **“Low to High Spin-State Transition Induced by Charge Ordering in Antiferromagnetic YBaCo_2O_5 ”**, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2969 (2000).
- von Helmolt, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L., Samwer, K., **“Giant Negative Magnetoresistance in Perovskite-like Lanthanum Barium Manganese Oxide ($\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$) Ferromagnetic Films”**, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- von Hippel, A., **Dielectrics and Waves**, Ed. Artech House, Boston, cop.1954 (1995 imp.).
- West, A. R., **Basic Solid State Chemistry**, John Wiley & Sons, New York (1988).
- Wollan, E. O., Koehler, W. C., **“Neutron-Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}_x\text{Ca}]_x\text{MnO}_3$ ”**, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- Wu, L., Zhu, Y., Park, S., Shapiro, S., Shirane, G., Taftø, J., **“Defect Structure of the High-Dielectric-Constant Perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”**, *Phys. Rev. B* **71**, 014118 (2005).
- Yimnirun, R., Curso: **“Ferroelectric Materials”**. Lecture notes in <http://physics.science.cmu.ac.th/msrl/rattikorn/210723/notes/>



Capítulo 2: *Objetivos*

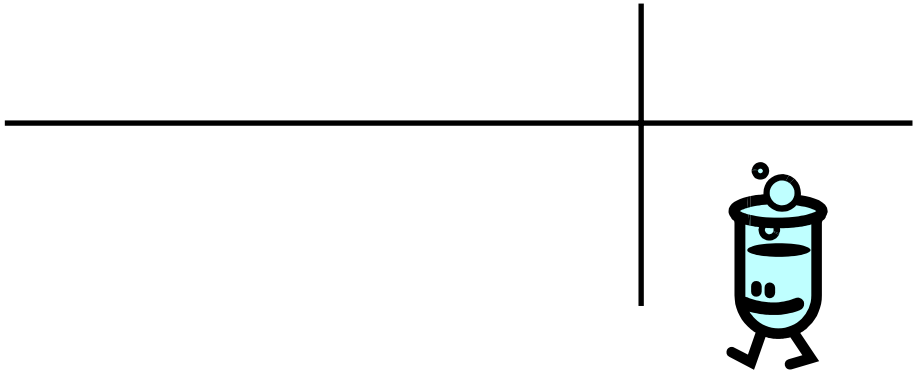
El objetivo principal de este trabajo de investigación es analizar la potencialidad del fenómeno de orden de carga y/o la segregación de fases electrónica que se produce en algunos óxidos mixtos para la obtención de materiales con altos valores de constante dieléctrica que puedan tener interés para aplicaciones magneto-dieléctricas.

La realización de este trabajo ha implicado abordar los siguientes aspectos:

- 1) Selección de compuestos que presenten el fenómeno de orden de carga y/o segregación de fases a temperatura ambiente o superior. En este sentido, se han elegido los siguientes sistemas:
 - $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$
 - $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (Ln=Pr, Nd o Sm)
 - $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$
 - M_2OBO_3 (M=Mn y Fe)
- 2) Síntesis de materiales.
- 3) Caracterización de los compuestos obtenidos: caracterización estructural, estudio de sus propiedades magnéticas y de transporte, en muchos casos, contrastándolas con las encontradas en la bibliografía.

- 4) Principalmente, estudio de sus propiedades dieléctricas con el fin de:
- Realizar la caracterización dieléctrica de estos compuestos.
 - Intentar desvelar el origen de sus destacadas propiedades dieléctricas.
 - Optimizar su respuesta dieléctrica.
 - En el caso del compuesto $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ estudiar la influencia del campo magnético sobre su respuesta dieléctrica.
 - Empleo de las medidas dieléctricas también como una herramienta para tratar de conocer el grado de localización de la carga en los compuestos M_2OBO_3 .

Los resultados más destacados de estos estudios son los que se presentan en el transcurso de esta memoria.



Capítulo 3: *Experimental*

3.1. SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

A continuación nos referiremos brevemente a los fundamentos de los distintos métodos de obtención utilizados para preparar las muestras.

Los detalles concretos de la síntesis de los distintos compuestos objeto de este trabajo, los describiremos individualmente en los capítulos dedicados a cada uno de ellos (véase capítulo 4 en página 68, capítulo 5 en página 124, capítulo 7 en página 176 y capítulo 8 en página 190).

3.1.1. Método cerámico

El método cerámico es el más antiguo, simple y todavía más usado para la obtención de materiales policristalinos pulverulentos. Se parte de las cantidades estequiométricas de los reactivos en estado sólido (vía seca), que se mezclan y muelen hasta su homogeneización. Posteriormente se someten a tratamientos térmicos hasta obtener la fase deseada, lo que requiere generalmente altas temperaturas y tiempos de tratamientos largos.

La principal ventaja de este método es su simplicidad pues sólo consiste en pesar, moler y tratar térmicamente. No obstante, también presenta un gran número de desventajas ya que la reacción ocurre en estado sólido, mediante reacción de los componentes en los puntos de contacto y luego por difusión de los constituyentes a través de la fase producto. Por ello, para acortar el camino de difusión entre granos se deben empastillar las muestras. Además, con el progreso de la reacción, la velocidad de esta va siendo cada vez menor por lo que se necesitan temperaturas

muy elevadas para aumentar la energía de las partículas y conseguir aumentar la velocidad de difusión. También se requieren nuevas moliendas y recocidos para favorecer la formación de un producto monofásico, lo que se traduce en un gran gasto energético y elevados tiempos de síntesis. Hay que añadir que frecuentemente es difícil conseguir un producto monofásico por lo que a menudo se obtienen mezclas de fases, debido a la reacción del producto final con alguno de los reactivos que todavía no ha reaccionado completamente.

3.1.2. Método de química suave: Método Pechini

Esta técnica pertenece a un grupo de métodos de química suave denominados sol-gel.

En los métodos sol-gel [Livage *et al.*, 1992] se aprovecha la capacidad de algunos compuestos de coordinar cationes y formar geles en disolución acuosa. Estos métodos consisten en disolver las sales u óxidos de los cationes metálicos necesarios en un disolvente apropiado para posteriormente complejarlos con un ácido orgánico que actúa como ligando. Luego tiene lugar una serie de reacciones químicas de hidrólisis, condensación y polimerización que producen un gel que contiene los cationes distribuidos de forma homogénea. Por último, se realiza su descomposición térmicamente, que da lugar a un polvo muy fino y reactivo que constituye el material precursor.

El gel se obtiene generalmente por dos vías:

- A partir de los alcóxidos metálicos estabilizados en un medio orgánico anhidro.
- A partir de los quelatos metálicos estables en disolución acuosa.

Dentro de este amplio grupo cabe destacar el **método del precursor “organometálico”**, denominación que no es del todo correcta, pues un compuesto organometálico es aquel que presenta enlaces metal-carbono, formándose en este tipo de síntesis complejos de coordinación donde los átomos dadores de los ligandos orgánicos son los oxígenos y no los carbonos. Otros nombres más apropiados para este tipo de síntesis son técnica de **“liquid-mix”** o **“método**

Pechini". Aunque está englobado dentro del método sol-gel tiene su propio nombre debido a que fue inicialmente establecido con independencia de otros métodos y por otros autores [Licci *et al.*, 1984].

El método Pechini se basa en disolver los reactivos (sales u óxidos de los cationes necesarios), en cantidades estequiométricas, en un medio donde puedan complejarse los distintos tipos de cationes metálicos con un mismo ligando. Este suele ser una disolución concentrada de un ácido orgánico tanto con un número pequeño de átomos de carbono (ácido fórmico, acético, oxálico,...) como uno grande (ácido láctico, tartárico, cítrico,...).

Posteriormente se añade un polialcohol para producir la policondensación entre este y el ácido orgánico. Al calentar la disolución a temperaturas entre 100-200°C se forma un residuo polimérico muy viscoso con la misma composición catiónica y uniformidad que la disolución inicial, y al seguir calentándolo se transforma en una masa solidificada que posee las mismas características.

A continuación se trata a una temperatura de 400°C para destruir la materia orgánica por ignición, obteniéndose un polvo fino y reactivo, el cual se muele y se somete a los tratamientos térmicos adecuados para obtener la fase deseada.

Este proceso tiene la ventaja sobre el método cerámico de conseguir mezclar más homogéneamente los cationes empleando temperaturas y tiempos inferiores y también permite un buen control del tamaño de partícula.

3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.2.1. Difracción de RX en polvo cristalino

La difracción de RX en polvo cristalino nos ha permitido estudiar la formación y evolución de las fases cristalinas durante las distintas etapas de síntesis, así como las características estructurales de los productos obtenidos.

En la mayoría de los casos el equipo empleado fue un difractómetro automático **SIEMENS D-5000** con radiación K_{α} del Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y que está equipado con un monocromador de grafito. Este equipo pertenece a los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña. Dicho

difractómetro fue controlado desde un ordenador equipado con el software de tratamiento DiffractPlus.

Las condiciones de medida fueron: 40 kV, 30 mA, intervalo angular de medida de $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ y se usaron dos velocidades de barrido:

- a) Barrido rápido: $1^\circ/\text{minuto}$ (paso = 0.050° , tiempo= 3s), utilizado para seguir la evolución de la muestra durante los diferentes tratamientos térmicos.
- b) Barrido lento: $0.09^\circ/\text{minuto}$ (paso = 0.015° , tiempo= 10s), utilizado para caracterizar la fase pura mediante el refinamiento Rietveld.

Los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente.

Cabe señalar, que para el caso de la muestra Fe_2O_3 , los difractogramas de RX en polvo cristalino se obtuvieron en un difractómetro PANalytical X'Pert Pro Alpha1 con radiación de cobalto ($K_\alpha = 1.7890 \text{ \AA}$) para evitar la fluorescencia de los iones de hierro. Dicho equipo pertenece al grupo de Química de Estado Sólido, dirigido por el Profesor Matthew J. Rosseinsky del Departamento de Química de la Universidad de Liverpool.

3.2.2. Método Rietveld

Para el ajuste y refinamiento de los difractogramas de RX en polvo cristalino por el método Rietveld [Young, 1993; McCusker *et al.*, 1999] hemos usado la versión 6.6 del programa RIETICA [Hunter *et al.*, 2000] que está basado en un programa de D. B. Wiles y R. A. Young (Programa DBW3.2, Physics and Engineering Experimental Station, Atlanta, Georgia 30332, USA).

La forma de perfil empleada ha sido la función pseudo-voigt asimétrica, que es una combinación lineal de una función gaussiana y una lorentziana, y hemos utilizado un factor térmico global simétrico (B).

El modelo de partida empleado para los refinamientos, así como las posiciones atómicas, las distancias y ángulos de enlace obtenidos se especifican dentro de cada capítulo.

3.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se ha empleado la técnica de microscopía electrónica de barrido para estudiar la morfología, el tamaño de partícula, el grado de homogeneidad y estimar el grado de sinterización de las muestras sintetizadas.

Para dicho estudio se usó un microscopio electrónico de barrido **JEOL**, modelo JSM-6400 de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña.

En todos los casos los estudios se realizaron sobre muestras empastilladas.

3.4. CONTENIDO EN OXÍGENO

En el caso de las muestras de níquel, para conocer su estequiometría en oxígeno se realizaron valoraciones iodométricas: estas se basan en la reducción de los iones Ni^{3+} a Ni^{2+} utilizando yoduro (I^-) como reductor, que se oxida a yodo (I_2), y en la posterior valoración del yodo producido [Kolthoff *et al.*, 1979].

Para ello las muestras se disolvieron en una disolución, previamente desoxigenada, de ácido clorhídrico (0.6 M, [Hui *et al.*, 1998]) a la que se había añadido un exceso de yoduro potásico (de concentración 10%).

Para la titulación iodométrica utilizamos una disolución de tiosulfato sódico (0.01 M). Las iodometrías se realizaron bajo una corriente de argón utilizando almidón como indicador.

3.5. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Las propiedades magnéticas de las muestras fueron medidas en un magnetómetro **SQUID QUANTUM DESIGN** del laboratorio de Magnetismo de

Sólidos y del laboratorio de Bajas Temperaturas y Superconductividad de la Facultad de Física de la Universidad de Santiago de Compostela.

Este equipo permite estudiar la susceptibilidad magnética de las muestras en función de la temperatura, χ_m (T), y la magnetización en función del campo aplicado, M(H), a distintas temperaturas.

3.5.1. Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, χ_m (T)

Las medidas se realizaron en el rango de temperaturas de $5 \leq T$ (K) ≤ 300 y aplicando, en general, un campo magnético de 100 Oe.

Se realizaron medidas en condiciones de enfriamiento sin campo ZFC (Zero Field Cool) y en condiciones de enfriamiento con campo FC (Field Cool), recogándose los datos en intervalos de 5 K.

3.5.2. Medidas de magnetización en función del campo aplicado, M(H)

Para realizar estas medidas, previamente se desimanaron las muestras calentándolas a una temperatura superior a 300 K y enfriándolas seguidamente hasta la temperatura a la que se desea realizar la medida, en nuestro caso 5 K, y en ausencia de campo magnético. Se le aplica entonces un campo magnético cuyo valor se hizo variar según la secuencia:

$$50 \text{ kOe} \rightarrow 0 \text{ Oe} \rightarrow -50 \text{ kOe} \rightarrow 0 \text{ Oe} \rightarrow 50 \text{ kOe}$$

Se registraron los datos en intervalos de 1000 Oe, entre |0 y 10000 Oe|, mientras que entre |10000 y 50000 Oe| se recogieron en intervalos de 5000 Oe.

3.6. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE: RESISTIVIDAD ELÉCTRICA Y PODER TERMOELÉCTRICO

3.6.1. Resistividad eléctrica

Las medidas eléctricas se llevaron a cabo en un equipo de fabricación propia del grupo de Magnetismo de Sólidos que dirige el profesor Dr. José Rivas Rey del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de

Compostela. Este equipo permite medir la resistencia eléctrica en el intervalo $77 < T \text{ (K)} < 350$ y realizar medidas bajo la aplicación de un campo magnético máximo de 0.8 T.

Para la realización de las medidas se utilizó el método estándar de las cuatro puntas, que emplea corriente continua. Su fundamento es el siguiente: mediante dos puntas externas se pasa corriente a través de la muestra y mediante dos puntas internas, se mide el potencial generado por la muestra al pasar la corriente (figura 3.1).

La ventaja de este método reside en que los errores debidos a la resistencia de los contactos son eliminados.

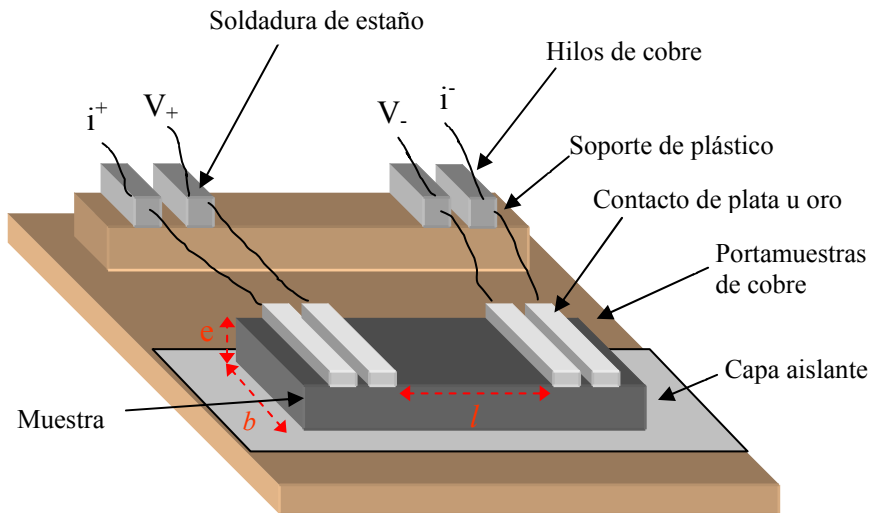


Figura 3.1. Portamuestras de cobre con la muestra montada para realizar las medidas de resistencia eléctrica

Para obtener datos que no dependan de la geometría de las muestras usamos la resistividad (ρ), que está relacionada con la resistencia mediante la expresión:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (3.1)$$

donde l es la distancia entre los dos puntos en que se mide el voltaje y A es el área de la sección perpendicular a la dirección de la corriente.

3.6.2. Poder termoeléctrico o coeficiente Seebeck

Las medidas del poder termoeléctrico (efecto Seebeck) de las muestras se realizaron en un equipo de fabricación propia desarrollado en el grupo de Magnetismo de Sólidos del profesor Dr. José Rivas Rey del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela. Este equipo fue construido por el Dr. Alfonso Fondado a semejanza del equipo del Profesor J. B. Goodenough del Center for Materials Science and Engineering de la Universidad de Texas en Austin (EEUU) [Goodenough *et al.*, 1994].

Este equipo permite realizar medidas en el rango de temperaturas $85 \leq T$ (K) ≤ 450 .

Las medidas en este equipo se realizaron del siguiente modo: las muestras en forma de pastilla se colocaron entre dos placas de cobre cubiertas con oro y se midió la diferencia de potencial generada al aplicar una diferencia de temperatura $\Delta T=1$ entre dichas placas.

Así el coeficiente Seebeck, α , se define como:

$$\alpha = \frac{dV}{dT} \quad (3.2)$$

3.7. RESONANCIA DE ESPÍN ELECTRÓNICO (ESR)

Los espectros de resonancia de espín electrónico se obtuvieron en un espectrómetro Bruker EMX que opera en banda-X (9.4 GHz) en el intervalo de temperaturas $104 \leq T$ (K) ≤ 500 . Este equipo pertenece a la Red de Infraestructuras de Apoyo a la Investigación y al Desarrollo Tecnológico (RIAIDT) de la Universidad de Santiago de Compostela.

3.8. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS

• Equipo de medida

El equipo empleado para realizar la caracterización dieléctrica de las muestras fue diseñado por el profesor Dr. Alfonso Fondado para el laboratorio de Magnetismo de Sólidos de la Universidad de Santiago de Compostela, y fue puesto a punto durante el transcurso de esta Tesis.

El equipo que se esquematiza en la figura 3.2, consta de un condensador de caras plano-paralelas acoplado a un medidor LCR meter Agilent 4284A, con la opción de rango de tensión y corriente aplicada.

El equipo permite realizar medidas en el rango de frecuencias $20 \leq \nu \text{ (Hz)} \leq 10^6$ y en el intervalo de temperaturas $110 \leq T \text{ (K)} \leq 350$.

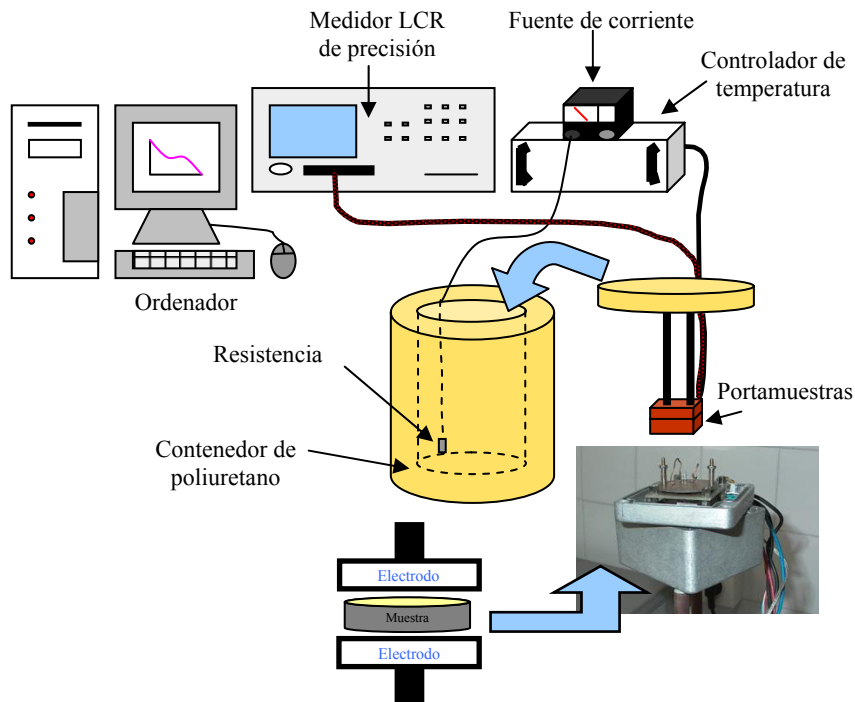


Figura 3.2. Esquema del equipo de medida de propiedades dieléctricas

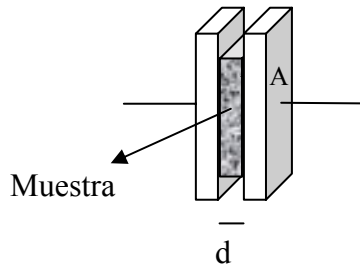
Para poder variar la temperatura en los experimentos, el portamuestras se coloca primeramente en una caja de aluminio, en donde se ha creado una atmósfera inerte de helio gas para evitar la contribución del agua atmosférica a la medida, y, a continuación, se introduce dentro de un recipiente de poliuretano que contiene nitrógeno líquido (figura 3.2). Un mecanismo de termopares y resistencias incorporados a este dispositivo permite ajustar la temperatura mediante un controlador diseñado a tal efecto. Todo el dispositivo está controlado por un sistema informático que permite programar rampas en temperatura y frecuencia, así como seleccionar el formato de salida de los datos.

En el dispositivo experimental utilizado se miden capacidades y resistencias en paralelo, que están relacionadas con la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja $\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - i\epsilon_r''(\omega)$ (véase página 17 de la introducción) mediante las siguientes expresiones:

$$\epsilon_r'(\omega) = \frac{C}{\epsilon_0} \frac{d}{A} \quad \epsilon_r''(\omega) = \frac{1}{\omega R \epsilon_0} \frac{d}{A} \quad (3.3)$$

siendo d , el espesor entre las placas que en nuestro dispositivo coincide con el de la muestra, $\omega = 2\pi\nu$ y A , el área de las placas del condensador.

Por otro lado, si el tamaño de la pastilla que se mide no cubre totalmente las placas del condensador hay que tener en cuenta la contribución del aire, resultando que estrictamente la capacidad total es igual a:



$$C = \varepsilon_r' \varepsilon_o \frac{A}{d} = \varepsilon_r' (\text{muestra}) \varepsilon_o \frac{A_{\text{muestra}}}{d} + \varepsilon_r' (\text{aire}) \varepsilon_o \frac{A_{\text{aire}}}{d} \quad (3.4)$$

En nuestro caso, dado que el área de la muestra, A_{muestra} , es algo menor, pero comparable al área de las placas del condensador, $A \sim A_{\text{muestra}}$, y por otro lado, ε_r' de la muestra es relativamente mayor que la ε_r' del aire, a efectos prácticos el segundo término de la expresión 3.4 es casi despreciable, quedando:

$$\varepsilon_r'(\omega) = \frac{C}{\varepsilon_o} \frac{d}{A_{\text{muestra}}} \quad (3.5)$$

Por su parte, en la parte imaginaria, debido a la gran resistencia del aire también se desprecia la contribución del mismo y la expresión resultante es la indicada a continuación:

$$\varepsilon_r''(\omega) = \frac{1}{\omega R_{\text{muestra}}} \frac{d}{A_{\text{muestra}}} \varepsilon_o \quad (3.6)$$

Estas serían las ecuaciones que empleemos al analizar las medidas de la permitividad dieléctrica.

Por su parte, la tangente de pérdidas viene dada por la siguiente expresión:

$$\text{tg } \alpha = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (3.7)$$

De los experimentos realizados en función de la temperatura y en función de la frecuencia obtenemos, por tanto, la siguiente información: $\varepsilon_r'(\nu)$, $\varepsilon_r'(T)$, $\varepsilon_r''(\nu)$, $\varepsilon_r''(T)$, $\text{tg } \alpha(\nu)$, $\text{tg } \alpha(T)$, $\sigma(\nu)$ y $\sigma(T)$.

El correcto funcionamiento del aparato de medida fue comprobado usando una muestra de SrTiO_3 comercial y los valores obtenidos fueron muy similares a los encontrados en la bibliografía [Takashima *et al.*, 2003].

- **Montaje de las muestras**

Para realizar su caracterización dieléctrica, las muestras se prepararon en forma de pastilla circular con caras planas y aproximadamente paralelas, que se cortaron en cuatro partes o se midieron enteras y su área se calculó con ayuda de un calibre (áreas típicas entre 0.15 y 0.30 cm²).

Para asegurar un buen contacto eléctrico con los electrodos del condensador, se recubrió la superficie de las dos caras de la muestra con sendas capas de oro, depositadas mediante la técnica de *sputtering*.

Por otro lado, para estudiar la influencia de la naturaleza de los contactos sobre los resultados obtenidos se realizaron medidas adicionales utilizando como contactos plata depositada mediante *sputtering*.

También se estudiaron las propiedades dieléctricas de sistemas multicapa aislante-niquelato-aislante (aislante: mica y teflon®), como se describirá en detalle en el capítulo 6.

- **Medidas de la permitividad dieléctrica en presencia de un campo magnético externo**

Para realizar las medidas de la permitividad dieléctrica en presencia de un campo magnético externo se ha adaptado el equipo descrito anteriormente de forma que la celda de medida se ha acoplado entre los dos polos de un electroimán que permite aplicar un campo magnético externo máximo de 5 kOe (véase figura 3.3). Debido a esta modificación del dispositivo, la refrigeración se ha realizado con nitrógeno gas y el rango de temperatura a la cual se puede realizar el experimento está comprendido aproximadamente entre $215 \leq T \text{ (K)} \leq 320$.

De los experimentos realizados en función de la temperatura y en función de la frecuencia en presencia de campo magnético obtenemos la siguiente información: $\epsilon_r'(v)$, $\epsilon_r'(T)$, $\epsilon_r''(v)$, $\epsilon_r''(T)$, $\text{tg } \alpha(v)$, $\text{tg } \alpha(T)$, $\sigma(v)$ y $\sigma(T)$.

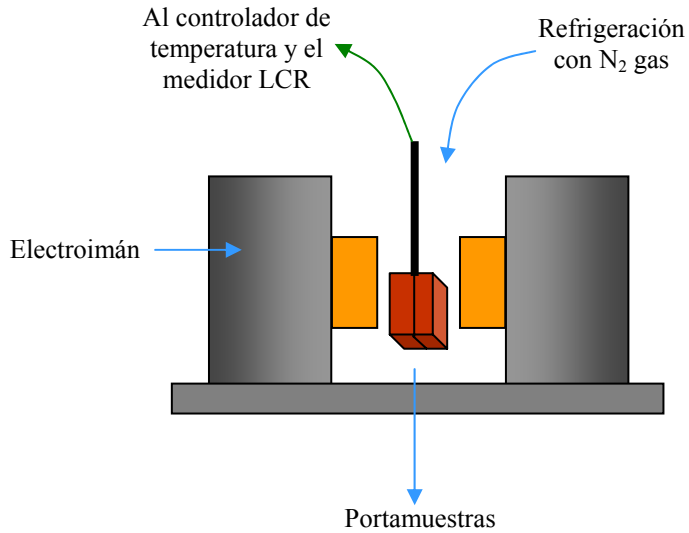
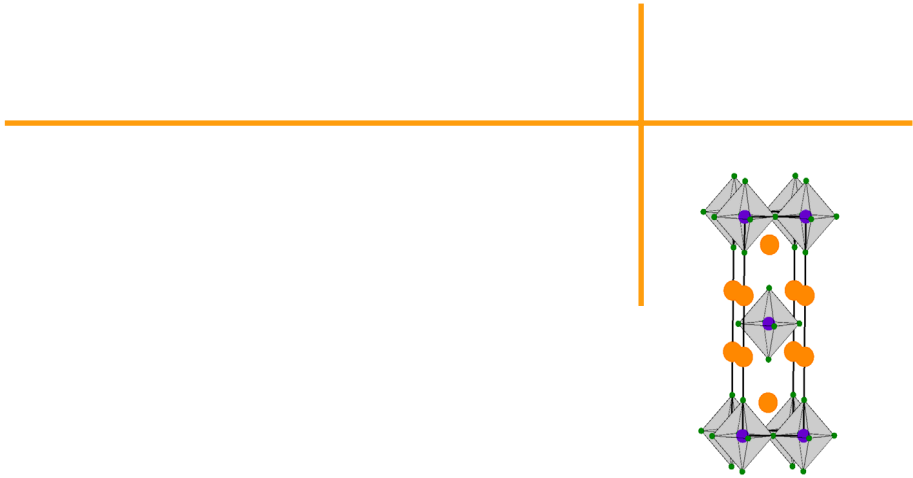


Figura 3.3. Detalle de la modificación introducida en el equipo de medida de propiedades dieléctricas para poder realizar los experimentos aplicando un campo magnético externo

Referencias

- Goodenough, J. B., Zhou, J.-S., Chan, J, “**Copper Oxide Superconductors: A Distinguishable Thermodynamic State**”, *Phys. Rev. B* **47**, 5275 (1993).
- Hui, L., Ping, C., Yuping, G., Yueqing, L., Guanglie, L., Yuanzhe, X., Futai, M., “**Preparation, Crystal Structure, and Reducibility of K_2NiF_4 Type Oxides $Eu_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$** ”, *J. Solid State Chem.* **141**, 99 (1998).
- Hunter, B. A., Howard, C. J., “**LPHM A Computer Program for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns**”, Australian Nuclear Science and Technology Organization, Lucas Heights Research Laboratories (2000).
- Kolthoff, I. M., Sandell, E. B., Meehan, E. J., **Análisis Químico Cuantitativo**, Librería y Editorial Nigar, Buenos Aires (1979).
- Licci, F., Besagni, T., *I. E. E. E. Trans. on Magn.* **MAG-20**, 1639 (1984).
- Livage, J., Sanchez, C., “**Sol-gel Chemistry**”, *J. of Non-Cryst. Solids* **145**, 11 (1992).
- McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louer, D., Scardi, P., “**Rietveld Refinement Guidelines**”, *J. Appl. Cryst.* **32**, 36 (1999).
- Takashima, H., Wang, R., Kasai, N., Shoji, A., Itoh, M., “**Preparation of Parallel Capacitor of Epitaxial $SrTiO_3$ Film with a Single-Crystal-like Behavior**”, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2883 (2003).
- Young, R. A., **The Rietveld Method**, Oxford University Press, New York (1993).



Capítulo 4: Serie $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x=0.33$ y 0.50)

4.1. INTRODUCCIÓN

La serie de niquelatos $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ha sido el centro de continuos y numerosos estudios [Chen *et al.*, 1993; Cheong *et al.*, 1994; Tranquada *et al.*, 1996; Yoshizawa *et al.*, 2000] sobre todo a raíz del descubrimiento del fenómeno de la superconductividad en los compuestos isoestructurales de cobre [Bednorz *et al.*, 1986]. Pero, en contraste con los cupratos, en los niquelatos no se ha encontrado superconductividad en ningún grado de dopaje.

Estos niquelatos pertenecen a la familia de compuestos de estequiometría A_2BO_4 , que es el miembro $n=1$ de las llamadas fases Ruddlesden-Popper [Ruddlesden *et al.*, 1957] de fórmula general $(AO)(ABO_3)_n$, $1 \leq n < \infty$.

La estructura tipo K_2NiF_4 es el equivalente bidimensional de la estructura perovskita tridimensional y se puede describir como constituida por capas de estructura perovskita que se alternan a lo largo del eje c con capas de estructura tipo cloruro de sodio, que son las causantes de la menor dimensionalidad.

En la estructura cristalográfica ideal, la celda unidad es tetragonal y pertenece al grupo espacial $I4/mmm$ (n° 139). Como podemos observar en la figura

4.1, los cationes B se encuentran hexacoordinados y los cationes A nonacoordinados por los aniones oxígeno.

Esta estructura tetragonal, que es más rígida que en el caso de la estructura perovskita, debido a la presencia de bloques con estructura tipo NaCl, puede sufrir distorsiones y variaciones en las esferas de coordinación de los iones A y B. Así, si se produce una rotación cooperativa de los octaedros en la dirección $\langle 110 \rangle$ resulta una celda ortorrómbica de parámetros reticulares $\sim \sqrt{2}a_t \times \sim \sqrt{2}a_t \times \sim c_t$; y también cuando la diferencia de tamaños entre los iones A y B se hace mayor, puede verse favorecida otra estructura tetragonal conocida como estructura tetragonal T', donde los iones A tienen una coordinación ocho (pseudo-cúbica) y los iones B presentan una coordinación cuatro (plano-cuadrada).

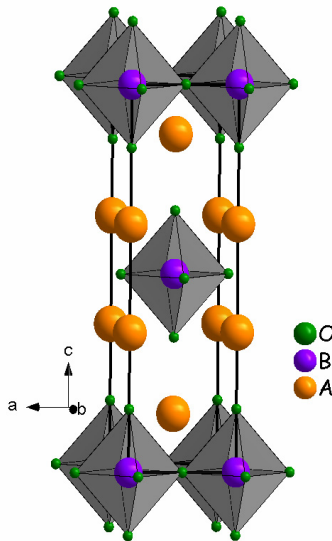


Figura 4.1. Estructura tetragonal tipo K_2NiF_4 para un compuesto de fórmula general AB_2O_4

Las propiedades eléctricas y magnéticas de estos compuestos han sido muy investigadas [Cava *et al.*, 1991; Cheong *et al.*, 1994; Yoshizawa *et al.*, 2000;

Freeman *et al.*, 2006] pero no así sus propiedades dieléctricas de las que hay muy pocos trabajos [Park *et al.*, 2005].

En cuanto a las propiedades electrónicas de los compuestos $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, estas se resumen en el diagrama de fases recogido en la figura 4.2.

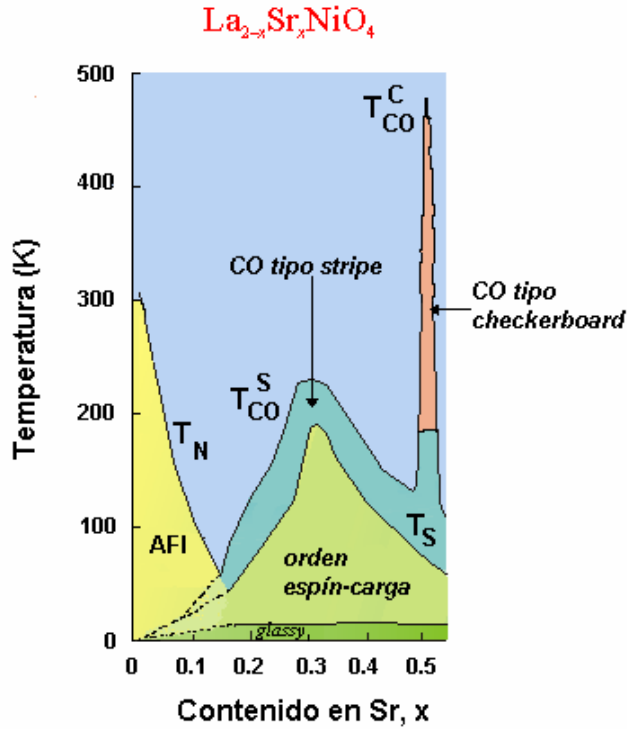


Figura 4.2. Diagrama de fases de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ adaptado del original de A. Boothroyd [Boothroyd, presentación]. CO: orden de carga, AFI: antiferromagnético aislante, T_N : temperatura de Néel, T_S : temperatura de orden de espín, T_{CO}^S : temperatura de orden de carga tipo “stripe”, T_{CO}^C : temperatura de orden de carga tipo “checkerboard”

Así el compuesto La_2NiO_4 ($x=0$), en el que todo el níquel se encuentra en estado de oxidación formal $2+$, presenta un comportamiento antiferromagnético,

con orden de espín de largo alcance a 330 K [Klingeler *et al.*, 2005], y es un compuesto aislante [Chen *et al.*, 1993] como su compuesto isoestructural La_2CuO_4 .

En este compuesto, como en general en todos los niquelatos laminares, el magnetismo tiene un carácter fuertemente bidimensional.

La sustitución de parte del La^{3+} por Sr^{2+} conlleva la introducción de huecos como portadores de carga en los planos NiO_2 . Esta aparición de huecos, y creación de iones formalmente Ni^{3+} con $S=1/2$, causa la supresión del orden AF convencional y provoca un aumento de la conductividad de estos materiales aunque mucho más lentamente que en el caso de los análogos de cobre [Cava *et al.*, 1991]. Así en los niquelatos no se llega al comportamiento metálico hasta cerca de $x \approx 1$, al contrario de lo que ocurre en los cupratos.

Estos huecos introducidos se tienden a ordenar en una estructura periódica que consiste en *stripes* cargadas y paralelas que actúan como paredes de dominio que separan regiones ordenadas antiferromagnéticamente. Este orden tipo *stripe* se observa en un amplio intervalo de concentración de huecos (n_h): $0.135 \leq n_h \leq 1/2$ [Sachan *et al.*, 1995; Yoshizawa *et al.*, 2000]. Así, las disposiciones de *stripes* ideales para las composiciones $x=0.25$, 0.33 y 0.50 vienen detalladas en la figura 4.3. Cabe destacar que el periodo de las *stripes* cargadas varía continuamente con la concentración de huecos y en las composiciones $x=0.33$ y $x=0.50$, el patrón de orden de carga tipo *stripe* es conmensurable con la red [Yoshizawa *et al.*, 2000].

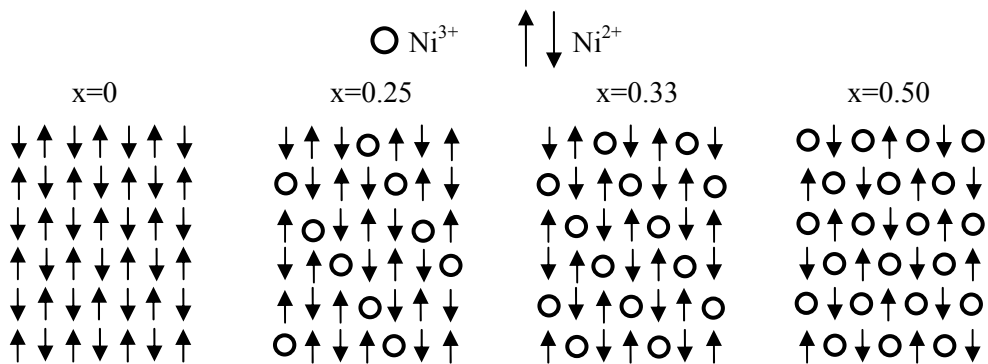


Figura 4.3. Disposición ideal de los momentos magnéticos y de las “stripes” en el plano NiO_2 para las composiciones $x=0, 0.25, 0.33$ y 0.50 de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

Por otro lado, las *stripes* cargadas pueden presentar dos posiciones con respecto a la red. Una de ellas es aquella en la que la pared del dominio está centrada en las filas de los iones níquel (*site-centered stripes*, figura 4.4a), donde todos los momentos de los iones níquel están compensados; y en la otra la pared del dominio está situada en las filas de los oxígenos (*bond-centered stripes*, figura 4.4b), en la que es posible un momento magnético neto [Klingeler *et al.*, 2005; Tranquada *et al.*, 1997].

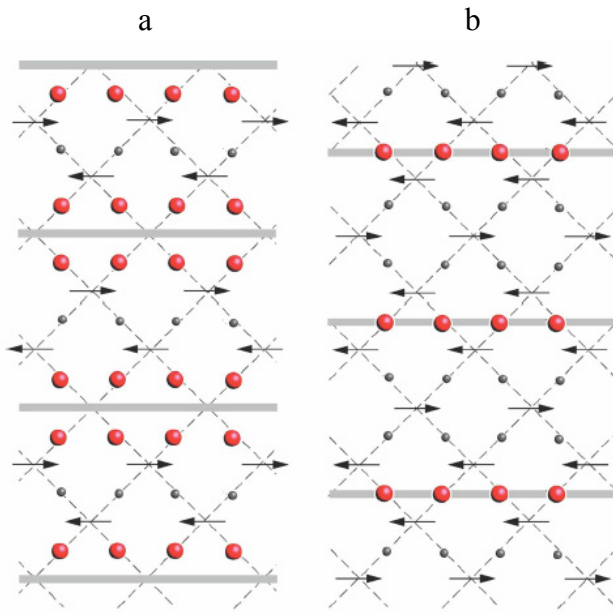


Figura 4.4. Patrón de orden de carga tipo stripes: (a) *site-centered stripes* y (b) *bond-centered stripes*. Las líneas discontinuas muestran la celda tetragonal. Las flechas representan el momento magnético del ion Ni^{2+} y los círculos representan los oxígenos. Los círculos rojos grandes representan una densidad de huecos alta y las líneas grises son las paredes del dominio. Figura tomada de la referencia de Klingeler *et al.* [Klingeler *et al.*, 2005]

Por tanto, el orden de carga que aparece tanto en los niquelatos como en los cupratos es un ejemplo del denominado orden tipo *stripe* pero con diferencias entre ellos. Así, en los niquelatos, las *stripes* son estáticas y tienen lugar a lo largo de la dirección diagonal de la celda tetragonal [Tranquada *et al.*, 1994; Hotta *et al.*, 2004]. En el caso de los cupratos, las *stripes* son dinámicas y existen a lo largo de las direcciones verticales u horizontales [Tranquada *et al.*, 1995].

Como ya hemos mencionado con anterioridad, en términos simples, las *stripes* horizontales o verticales se pueden entender como una competición entre la interacción de Coulomb y el movimiento de huecos, mientras que las *stripes* diagonales se explican mejor como consecuencia de un fuerte acoplamiento electrón-red [Hotta *et al.*, 2004].

Dentro de esta serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, las composiciones $x=0.33$ y 0.50 son, en principio, las más interesantes para nuestros estudios ya que el compuesto con $x=0.50$ es el que presenta dos tipos diferentes de orden de carga en función de la temperatura (pasa de un orden de carga tipo *stripe* a *checkerboard* a 180 K) y la composición $x=0.33$ es la que presenta la temperatura más alta de formación de *stripes* en el estado de orden de carga, como veremos seguidamente.

- **$\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$**

Esta composición ($x=0.33$) presenta una temperatura de orden de carga tipo *stripes* a 240 K, que es la más alta de toda la serie de niquelatos de lantano. Esta transición de CO fue observada en las medidas de resistividad eléctrica, susceptibilidad magnética, velocidad de sonido y de calor específico [Cheong *et al.*, 1994; Ramirez *et al.*, 1996] (figura 4.5). En este compuesto se produce el orden de espín a ~ 190 K [Lee *et al.*, 1997], como se observa en los resultados de difracción de neutrones, y la reorientación de espín en torno a ~ 50 K [Lee *et al.*, 2001]. Estas dos últimas temperaturas varían enormemente con la aplicación de un campo magnético. Así bajo la aplicación de un campo de 14 kOe en la dirección paralela al plano ab, se obtiene una $T_{\text{SO}} \sim 218$ K y $T_{\text{SR}} \sim 37$ K [Klingeler *et al.*, 2005].

Prabhakaran *et al.* en estudios realizados sobre monocristales de este compuesto [Prabhakaran *et al.*, 2002] observan un máximo en la curva ZFC a 15 K, cuya naturaleza no está clara.

En el intervalo de temperatura 300-380 K, la muestra sigue la ley de Curie-Weiss y presenta un momento magnético efectivo de $3.1 \mu_B/\text{ion Ni}$ [Wu *et al.*, 2002].

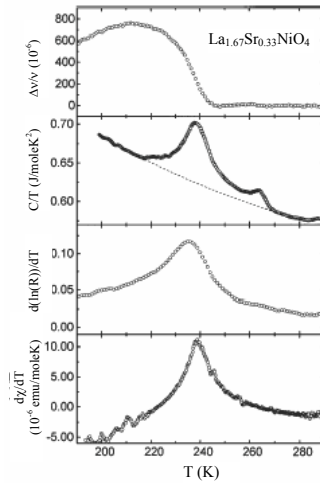


Figura 4.5. Anomalías encontradas a T_{CO} en las propiedades del compuesto $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ extraídas del trabajo de Ramirez *et al.* [Ramirez *et al.*, 1996]

- **$\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$**

Para esta composición se produce a 180 K un reordenamiento espontáneo del patrón del orden de carga: pasa de *stripes* ($T < 180$ K) a *checkerboard* ($T > 180$ K) según se deduce de las medidas de difracción de neutrones [Kajimoto *et al.*, 2003]. El orden tipo *checkerboard* (tablero de ajedrez, figura 4.6), en el que iones formalmente Ni^{2+} y Ni^{3+} alternan a lo largo de los ejes a y b en los planos NiO_2 , se mantiene hasta 480 K según estudios realizados en monocristales [Kajimoto *et al.*, 2003]; aunque en muestras policristalinas, Cheong *et al.* [Cheong *et al.*, 1994] obtienen una T_{CO} alrededor de 340 K. Este compuesto presenta orden

de espín a 80 K, detectado mediante estudios de neutrones, y en él se produce una reorientación de espín a ~ 57 K, según se dedujo de los resultados magnéticos [Freeman *et al.*, 2002]. Además Prabhakaran *et al.* en estudios realizados en monocristales [Prabhakaran *et al.*, 2002] han observado un máximo en el ZFC a 22 K, cuya naturaleza no está todavía clara.

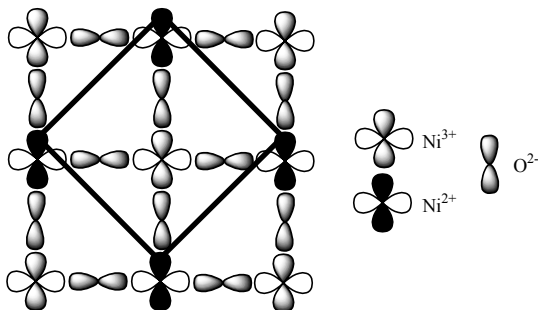


Figura 4.6. Patrón de orden de carga tipo “checkerboard” (site-centered orbital ordering) presente en el compuesto $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$

Antes de empezar con los resultados vamos a explicar como los hemos estructurado. En primer lugar, vamos a realizar una presentación conjunta de la síntesis y caracterización de las muestras de composición $x=0.33$ y 0.50 . A continuación nos centraremos en el estudio individual de las propiedades magnéticas, de transporte (estos dos puntos serán únicamente para identificar los compuestos obtenidos) y fundamentalmente dieléctricas que presentan los compuestos $La_{2-x}Sr_xNiO_4$, presentando en primer lugar los resultados del compuesto $x=0.50$ y después los del compuesto $x=0.33$.

4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

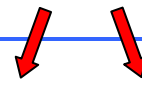
4.2.1. Síntesis de las muestras

4.2.1.1. Método cerámico

En la síntesis por el método cerámico de los compuestos $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ y $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ hemos partido de las cantidades estequiométricas de La_2O_3 (pureza

99.99%), SrCO₃ (98%+) y NiO (99.99%), que hemos molido, prensado y sometido a los tratamientos térmicos detallados en la tabla 4.1. Hay que indicar que el óxido de lantano fue descarbonatado previamente durante más de cuatro horas a 1000°C, debido a la gran tendencia de los óxidos de los lantánidos a carbonatarse.

<u>Tratamiento</u>	1°	2°	3°
Temperatura (°C)	1100	1200	1300
Tiempo (horas)	30	19	72
Velocidad de calentamiento (°C/min)	5	5	5
Velocidad de enfriamiento (°C/min)	10	10	1
Empastillado muestras: presión (Tn/cm²)	2	2	2
			10



Muestra P Muestra CP

Tabla 4.1. *Tratamientos térmicos realizados en la síntesis de las muestras La_{1.50}Sr_{0.50}NiO₄ y La_{1.67}Sr_{0.33}NiO₄ empleando el método cerámico*

Todos los tratamientos térmicos intermedios se hicieron con la muestra compactada en pastillas en una prensa uniaxial y aplicando una presión de 2-3 Tn/cm². Finalmente, esta muestra se dividió en dos partes, que se compactaron a dos presiones distintas:

- a) P=2-3 Tn/ cm² durante un minuto

b) $P=10 \text{ Tn/cm}^2$ durante dos minutos (condiciones *cold-press*)

Las pastillas obtenidas se sometieron al tratamiento térmico final que se realizó a 1300°C durante 72 h, obteniéndose para cada composición dos muestras: **muestra P** y **muestra CP**, respectivamente.

4.2.1.2. Método Pechini

Por otro lado, el compuesto con $x=0.50$ también se sintetizó mediante el método Pechini. Para ello se partió de las cantidades estequiométricas de La_2O_3 (99.99%), que previamente fue descarbonatado, de SrCO_3 (98%+) y de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%+). Dado que el La_2O_3 no es soluble en la disolución de ácido cítrico necesaria para la complejación de los iones La^{3+} y Sr^{2+} , se disolvió primeramente en una disolución de ácido nítrico ($\sim 30\%$) que se evaporó lentamente hasta la formación del nitrato.

Posteriormente se disolvió el nitrato y se añadió a una disolución que contenía 10 mL de ácido cítrico (Aldrich, pureza analítica) 1M, y en la que previamente se disolvieron carbonato de estroncio y nitrato de níquel hidratado.

Luego se añadieron 10 mL de etilenglicol (Probus, pureza analítica) y se llevó a un volumen final de aproximadamente 100 mL. Esta disolución se comenzó a evaporar lentamente a 200°C , hasta la formación de un gel viscoso de color marrón y se continuó evaporando a una temperatura de $\sim 110^\circ\text{C}$ hasta su solidificación.

El sólido formado se trató a 400°C durante una hora para eliminar la materia orgánica. Las cenizas resultantes de este tratamiento se molieron y posteriormente se sometieron a los tratamientos térmicos detallados en la tabla 4.2.

Los tratamientos a mayor temperatura ($T > 900^\circ\text{C}$) se realizaron con la muestra compactada en pastillas en una prensa uniaxial y aplicando una presión de $2\text{-}3 \text{ Tn/cm}^2$ durante aproximadamente un minuto.

Tratamiento	1°	2°	3°	4°	5°
Temperatura (°C)	600	700	800	900	1000
Tiempo (horas)	24	24	48+69	24	24+24
Enfriamiento (°C/min)	10	10	10	0.7	0.7
Polvo/Pastilla	Polvo	Polvo	Polvo	Pastilla	Pastilla

Tabla 4.2. Tratamientos térmicos realizados en la síntesis de la muestra $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ empleando el método Pechini

En ambos métodos, todos los tratamientos térmicos a elevadas temperaturas se efectuaron en hornos de mufla usando navecillas y crisoles de alúmina y después de cada tratamiento térmico se hicieron moliendas intermedias de los productos en un mortero de ágata.

Tras formarse el producto deseado, las muestras se guardaron en desecadores debido a que son higroscópicas y tienen gran tendencia a carbonatarse.

4.2.2. Caracterización morfológica

4.2.2.1. Muestras cerámicas

Las micrografías SEM revelan que la muestra policristalina del compuesto $x=0.50$ prensada a $2-3 \text{ Tn/cm}^2$ presenta un tamaño promedio de partícula $\sim 2-2.5 \mu\text{m}$ bastante heterogéneo pues se observan zonas con partículas más pequeñas rodeadas de zonas donde predominan partículas de mayor tamaño, plaquetas (figura 4.7a). En el caso de la composición $x=0.33$, las partículas siguen siendo heterogéneas (figura 4.8a) y presentan un tamaño promedio mayor, $\sim 3-3.5 \mu\text{m}$. Además en las micrografías SEM de estas muestras se observan las fronteras de grano como zonas más brillantes que indican que estas zonas son menos conductoras que el interior del grano.

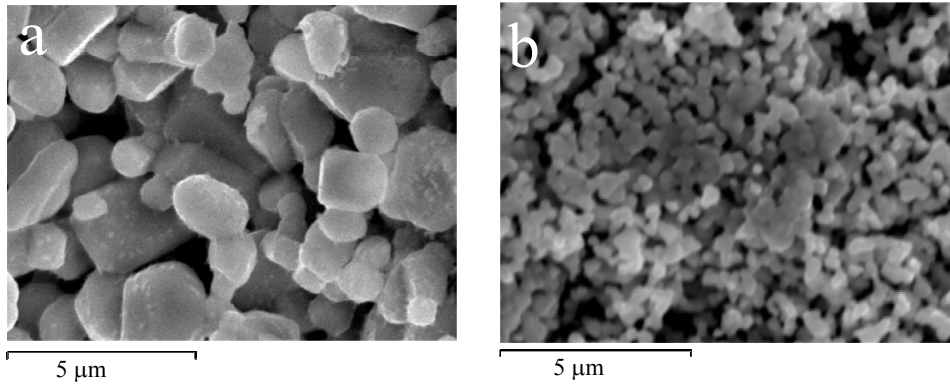


Figura 4.7. Micrografías SEM de la muestra $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ obtenida (a) por el método cerámico (muestra P) y (b) el método Pechini

Por otro lado se observa que en las muestras sometidas a *cold-press* (muestras CP), tanto de composición $x=0.50$ como $x=0.33$, el tamaño de partícula es ligeramente superior y sobre todo que aumenta el grado de sinterización y consecuentemente que disminuye marcadamente la porosidad con respecto a las muestras empastilladas bajo menor presión (muestras P) como se puede ver en las figuras 4.8a y b.

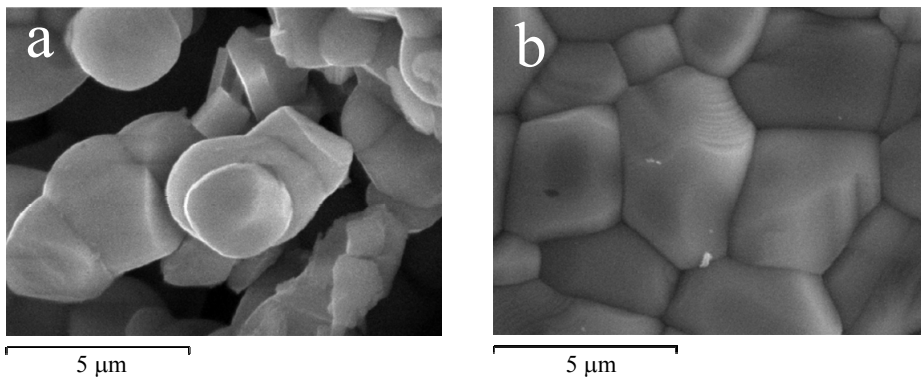


Figura 4.8. Micrografías SEM de la muestra $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ (a) cerámica P y (b) cerámica CP

4.2.2.2. Muestra Pechini

Las micrografías SEM de la muestra con $x=0.50$ sintetizada mediante este método (figura 4.7b) revelan que presenta un tamaño de partícula bastante uniforme y con una distribución homogénea, con un tamaño promedio de partícula de $0.7 \mu\text{m}$.

4.2.3. Contenido en oxígeno

Al realizar las iodometrías en estas muestras, encontramos que son estequiométricas en oxígeno, con un error en la determinación de 0.01. Por ello, por simplicidad, hemos omitido el símbolo $\pm\delta$ en el subíndice del oxígeno en las fórmulas generales de estos compuestos.

4.2.4. Caracterización estructural mediante DRX en polvo cristalino

En los difractogramas de RX de las muestras obtenidas aparecen únicamente los máximos correspondientes a la fase K_2NiF_4 que queríamos obtener, no apareciendo ningún máximo correspondiente a impurezas. Es decir, en todos los casos se ha obtenido la fase pura.

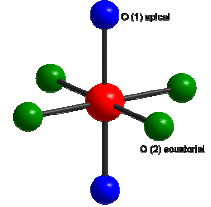
Para obtener información estructural detallada sobre estos compuestos hemos realizado el refinamiento del perfil completo de los difractogramas de RX mediante el método Rietveld.

Para aplicar este método es necesario partir de un modelo estructural inicial (en el que se indique la simetría, posiciones atómicas, grado de ocupación, etc.) que se someterá a refinamiento.

Como modelo estructural de partida para el refinamiento de las muestras utilizamos una estructura tetragonal tipo K_2NiF_4 cuyo grupo espacial es $I4/mmm$ (n° 139) y $Z = 2$, que es la más empleada en la bibliografía [Millburn *et al.*, 1999; Wu *et al.*, 2002].

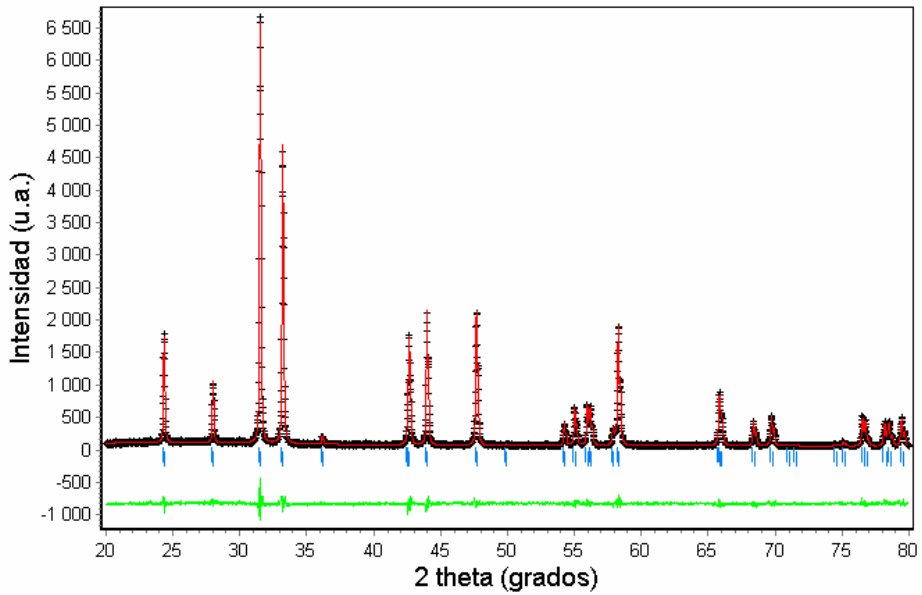
Las posiciones atómicas para este modelo son las que se detallan a continuación:

<i>Ion</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Ocupación</i>
La³⁺/Sr²⁺	0	0	<i>z</i>	2-x/x
Ni³⁺/Ni²⁺	0	0	0	1
O²⁻(1) apical	0	0	<i>z</i>	2
O²⁻(2) ecuatorial	0	0.5	0	2



En la figura 4.9 se muestra a modo de ejemplo el ajuste Rietveld del perfil del difractograma correspondiente a la muestra $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ obtenida por el método Pechini. Por su parte, en la tabla 4.3 se presentan los valores obtenidos del ajuste (parámetros de celda, posiciones atómicas e índices de discrepancia: R_{wp} , R_{p} , R_{B} y χ^2) correspondientes a las muestras con composiciones $x=0.50$ y 0.33 sintetizadas mediante el método cerámico. Los datos de la muestra de composición $x=0.50$ sintetizada por el método Pechini no se indican ya que son prácticamente iguales a los de la muestra cerámica de la misma composición.

Al realizar los ajustes se ha encontrado que las muestras presentan una pequeña orientación preferencial en el eje de zona [013].



- Valores obtenidos mediante el ajuste Rietveld
- Diferencia entre valores experimentales y resultantes del ajuste
- ++++ Valores experimentales
- | Marcan la posición de las reflexiones calculadas por el programa con el modelo estructural de partida

Figura 4.9. Ajuste Rietveld del difractograma en polvo cristalino a temperatura ambiente de la muestra $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ obtenida mediante el método Pechini

	$\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$	$\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$
a (Å)	3.8129 (1)	3.8296 (1)
c (Å)	12.7416 (3)	12.7123 (3)
z (La/Sr)	0.3618 (1)	0.3621 (1)
z (O1)	0.1710 (4)	0.1700 (4)
R_{wp}	11.93	10.61
R_p	8.99	7.80
R_B	3.55	2.61
χ^2	2.51	1.86

Tabla 4.3. Parámetros estructurales e índices de discrepancia a temperatura ambiente para las muestras cerámicas $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ y $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$

Estos datos están en concordancia con los descritos en la bibliografía para estos compuestos [Millburn *et al.*, 1999; Han *et al.*, 1995; Cava *et al.*, 1991].

Los parámetros de celda se verán afectados por el grado de dopaje ya que:

- La sustitución parcial del ion lantano ($r_{\text{La}^{3+}}^{\text{IX}} = 1.216 \text{ \AA}$, [Shannon *et al.*, 1969 y 1970]) por el ion estroncio de mayor tamaño ($r_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{IX}} = 1.30 \text{ \AA}$, [Shannon *et al.*, 1969 y 1970]) provocará que la celda se expanda.
- Por otro lado, al sustituir el ion lantano trivalente por un ion divalente se fuerza la oxidación del níquel divalente a trivalente, de menor tamaño ($r_{\text{Ni}^{2+}}^{\text{VI}} = 0.69 \text{ \AA} > r_{\text{Ni}^{3+}}^{\text{VI}}(\text{LS}) = 0.56 \text{ \AA}$ y $r_{\text{Ni}^{3+}}^{\text{VI}}(\text{HS}) = 0.60 \text{ \AA}$ [Shannon *et al.*, 1969 y 1970]), lo que tenderá a contraer la celda.

La variación de los parámetros de celda dependerá de que predomine uno u otro de estos factores.

En este caso, vemos que el parámetro *a* disminuye al aumentar el grado de dopaje, por lo que el factor predominante será el segundo. Mientras que si

analizamos la variación del parámetro c vemos que este aumenta con el grado de dopaje, lo que nos indica que está predominando el primer factor.

Como cabía esperar, y se deduce de los datos obtenidos, en este compuesto el níquel está en un entorno octaédrico distorsionado tetragonalmente a lo largo del eje c (tabla 4.4 y figura 4.10), de forma que interacciona más fuertemente con los cuatro oxígenos del plano ecuatorial O(2) y más débilmente con los dos oxígenos apicales O(1), lo que resalta el carácter bidimensional de esta estructura.

	$La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$	$La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$
$d_{Ni-O(1)}$ (Å)	2.1783 (1)	2.1613 (1)
$d_{Ni-O(2)}$ (Å)	1.9064 (1)	1.9148 (1)
$\sigma = \frac{d_{B-O(1)}}{d_{B-O(2)}}$	1.1426	1.1287
c/a	3.3417	3.3195

Tabla 4.4. Distancias de enlace Ni-O(1) y Ni-O(2), parámetros de distorsión σ y c/a de las muestras cerámicas $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ y $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$. Cabe señalar que para los compuestos A_2BO_4 σ sería igual a uno y el valor teórico de c/a sería de 3.414 ($c = (2 + \sqrt{2})$) si los octaedros fuesen regulares y las distancias A-O fuesen idénticas [Ganguly et al., 1984].

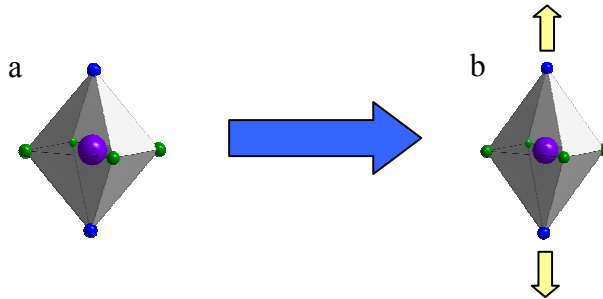


Figura 4.10. (a) Entorno octaédrico y (b) octaédrico con distorsión tetragonal

4.3. ESTUDIO DE PROPIEDADES

4.3.1. Compuesto $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$

4.3.1.1. Propiedades magnéticas

En la figura 4.11 se muestran las curvas de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura de las dos muestras (cerámica P y Pechini) de composición $x=0.50$. El comportamiento observado es similar al descrito en la bibliografía para este compuesto [Freeman *et al.*, 2006], lo que corrobora que tenemos la fase deseada.

Como se puede observar, la susceptibilidad magnética molar decrece al aumentar la temperatura y las curvas ZFC y FC se separan a partir de ~ 150 K.

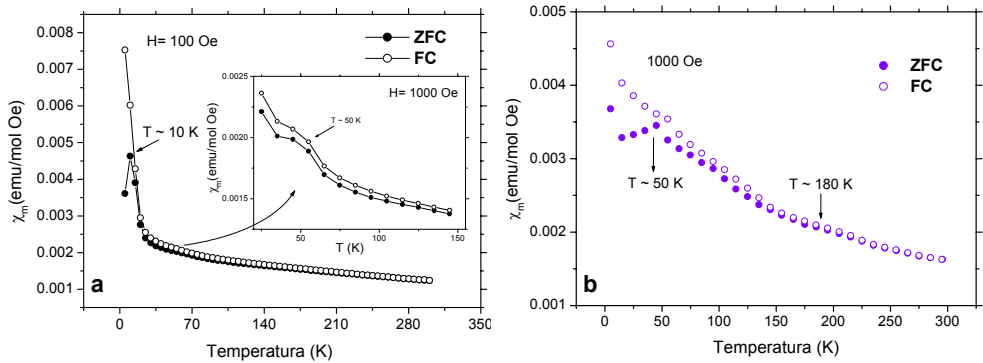


Figura 4.11. Curvas de $\chi_m(T)$ obtenidas en condiciones de ZFC y FC: (a) para la muestra $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ cerámica y (b) la muestra Pechini. Detalle de la figura a: χ_m de la muestra cerámica a 1000 Oe donde se observa mejor la pequeña anomalía existente a 50 K

Cabe destacar que en la muestra Pechini se observa una pequeña anomalía a 180 K, donde se produce el reordenamiento del patrón de orden de carga en este compuesto (figura 4.11b). Además, tanto la muestra cerámica como la muestra Pechini presentan una anomalía sobre 50 K en las curvas de ZFC/FC que en el caso de la muestra cerámica es más pronunciada cuando realizamos la medida a mayor campo. En esta temperatura, según aparece también en la bibliografía, se produce la reorientación de espín [Freeman *et al.*, 2002]. También hay que señalar que la

muestra cerámica presenta un máximo en la curva ZFC a ~ 10 K, a una temperatura un poco inferior a la encontrada en la bibliografía [Prabhakaran *et al.*, 2002].

Si se representa la inversa de χ_m de estas muestras frente a la temperatura, los datos se ajustan a la ley de Curie-Weiss en el intervalo aproximado de 180-300 K, obteniéndose el momento magnético efectivo por ion níquel, μ_{ef-Ni} , y la constante de Weiss, θ , que se recogen en la tabla 4.5. Se observa que la constante de Weiss es negativa lo que nos pone de manifiesto la existencia de interacciones antiferromagnéticas en las muestras.

	μ_{ef-Ni} (μ_B)	θ (K)
x=0.50	Pechini	2.61
	Cerámico	-291

Tabla 4.5. Valores del μ_{ef-Ni} y de θ del compuesto $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ sintetizado mediante el método cerámico y el de Pechini

Por otro lado, si representamos los ciclos de magnetización, $M(H)$, obtenidos a la temperatura de 5 K (figura 4.12), se observa que las muestras no saturan bajo el campo máximo aplicado (50 kOe) y además presentan un campo coercitivo muy pequeño.

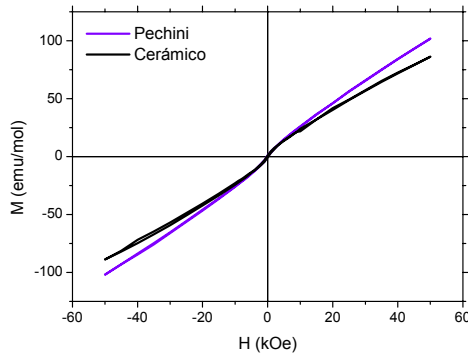


Figura 4.12. Ciclos de histéresis a 5 K del compuesto $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ sintetizado mediante el método cerámico y de Pechini

4.3.1.2. Propiedades de transporte

4.3.1.2.1. Resistencia eléctrica

Según los datos de la bibliografía [Kajimoto *et al.*, 2003], el compuesto $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ es semiconductor, con una resistividad menor a altas temperaturas ($T > 600 \text{ K}$), en las que presenta un comportamiento casi metálico, y que aumenta al disminuir la temperatura. Además, en medidas realizadas en monocristales se observa que a 480 K se produce un cambio en la pendiente en la curva de la resistividad frente a la temperatura debido al proceso de orden de carga [Kajimoto *et al.*, 2003]. Por su parte en las muestras que son policristalinas, otros autores [Cheong *et al.*, 1994] detectan una anomalía a $\sim 340 \text{ K}$ deducida del ancho pico que obtienen de la derivada de la resistividad frente a la temperatura.

En nuestro caso al realizar la medida de resistividad frente a la temperatura en el intervalo 78-350 K en las muestras obtenidas mediante los dos métodos comprobamos en primer lugar que son semiconductoras y que la muestra Pechini presenta mayor resistividad que la muestra cerámica P (figura 4.13). Este resultado se puede explicar teniendo en cuenta el mayor número de fronteras de grano en la primera que se traducirá en una mayor resistencia intergranular y, por tanto, en una mayor resistencia total de dicha muestra.

Por otro lado no se observa un cambio apreciable en la resistencia de las muestras a la temperatura de orden de carga tipo *stripe*, $T_{\text{CO}}=180 \text{ K}$. Y no tenemos acceso a la temperatura a la que se produce el orden de carga tipo *checkerboard*, $T_{\text{CO}}=480 \text{ K}$, ya que cae fuera del rango alcanzable por nuestro equipo de medida.

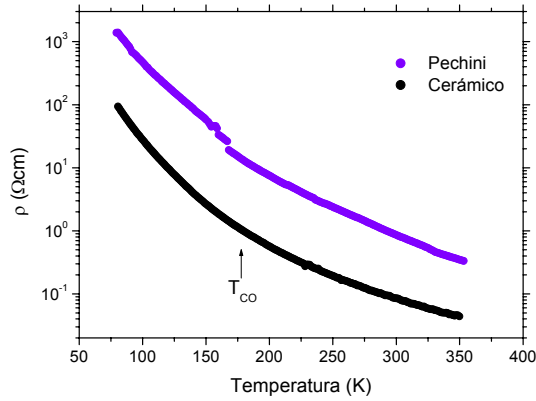


Figura 4.13. Resistividad eléctrica frente la temperatura de las muestras $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ sintetizadas por el método cerámico y de Pechini

4.3.1.2.2. Coefficiente Seebeck

En cuanto al poder termoeléctrico de estas muestras (figura 4.14), cabe destacar que a bajas temperaturas presentan un valor del coeficiente Seebeck, α , positivo que disminuye al aumentar la temperatura pasando por cero a 240 K (muestra cerámica P) y a 280 K (muestra Pechini). A temperaturas superiores se hace negativo y su valor se mantiene aproximadamente constante a partir de 325 K.

El cambio de signo de α , nos indica que cambia la naturaleza del tipo de portadores que predomina. Así a $T < 240$ ó 280 K los portadores de carga son positivos, “huecos”, mientras que para $T > 240$ ó 280 K el valor del coeficiente es negativo y los portadores son “electrones”. Cuando el coeficiente se vuelve constante ($T > 325$ K), la conducción se produce a través de polarones.

El menor coeficiente Seebeck que presenta la muestra cerámica con respecto a la muestra sintetizada por el método Pechini para $T > 325$ K nos indica que presenta un mayor número de portadores.

También cabe señalar, que no se observa ninguna anomalía a la temperatura de orden de carga tipo *stripe*, $T=180$ K. Por otro lado a la temperatura de orden de carga tipo *checkerboard*, $T=480$ K, tampoco es posible llegar con nuestro equipo de medida.

Si comparamos estos resultados obtenidos con muestras monocristalinas de la misma composición [Winkler *et al.*, 2002], estas muestras policristalinas presentan menor valor del coeficiente de Seebeck y α pasa por cero a una temperatura mayor.

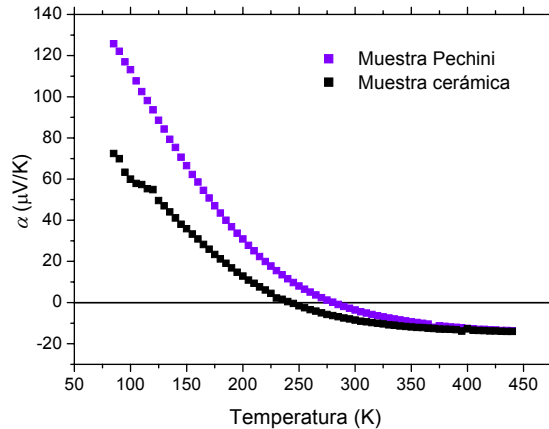


Figura 4.14. Coeficiente Seebeck de las muestras $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ cerámica y Pechini

4.3.1.3. Propiedades dieléctricas

En esta sección vamos a presentar los resultados obtenidos al realizar el estudio de las propiedades dieléctricas de las muestras $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$, sintetizadas mediante el método cerámico y de Pechini, en función de la frecuencia y la temperatura.

Para que la exposición resulte más clara, comenzaremos por los resultados obtenidos para la muestra sintetizada por el método cerámico y prensada a $P=2-3 \text{ Tn/cm}^2$ (muestra P). Posteriormente, mostraremos cómo influye el método de síntesis, el grosor de la pastilla estudiada, su grado de compactación y la naturaleza de los contactos sobre dichas propiedades.

Finalmente, haremos una interpretación conjunta de los resultados obtenidos.

4.3.1.3.1. Comportamiento general: Muestra cerámica

Los resultados que se recogen a continuación corresponden a la muestra cerámica P, siendo el grosor de la pastilla estudiado de 0.80 mm y medida utilizando como contactos oro, depositado por *sputtering*.

En la figura 4.15 se puede ver el comportamiento de la parte real de la permitividad dieléctrica de este material, la constante dieléctrica, en función de la frecuencia a distintas temperaturas.

Como se puede observar, tras un descenso inicial a frecuencias bajas, la constante dieléctrica se mantiene en valores muy altos y constantes durante un amplio rango de frecuencias ($\epsilon_r' \sim 10^6$ para $3 \times 10^2 < \nu$ (Hz) $< 3 \times 10^5$), dando lugar a un *plateau* para luego descender pronunciadamente a medida que aumenta la frecuencia. La extensión del *plateau* se incrementa con el aumento de la temperatura y para frecuencias intermedias ϵ_r' presenta poca dependencia de la temperatura. Cabe destacar que los valores obtenidos son muy elevados para este tipo de materiales. Estos resultados son cualitativamente similares a los que presentan los compuestos con constante dieléctrica “colosal” como $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [Subramanian *et al.*, 2000; Homes *et al.*, 2001], $AFe_{1/2}B_{1/2}O_3$ [Raevski *et al.*, 2003], etc.

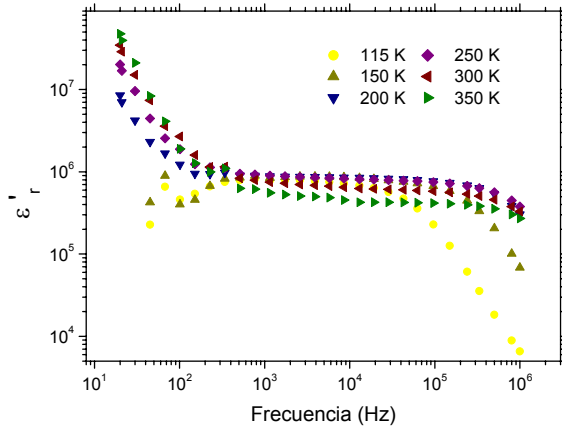


Figura 4.15. Dependencia de ϵ_r' con la frecuencia a distintas temperaturas en la muestra cerámica $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$

En la figura 4.16a se muestra la dependencia con la frecuencia de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica, ϵ_r'' . Se observa que ϵ_r'' presenta valores muy elevados que varían casi linealmente con la frecuencia y aumentan con la temperatura. Por su parte, la tangente de pérdidas, $\text{tg } \alpha$, (figura 4.16b) es también elevada, si bien su valor disminuye al aumentar la frecuencia y disminuir la temperatura. Su valor está comprendido entre 1 y 3000, y este es un importante inconveniente desde el punto de vista de posibles aplicaciones, salvo que estas altas pérdidas se consigan minimizar.

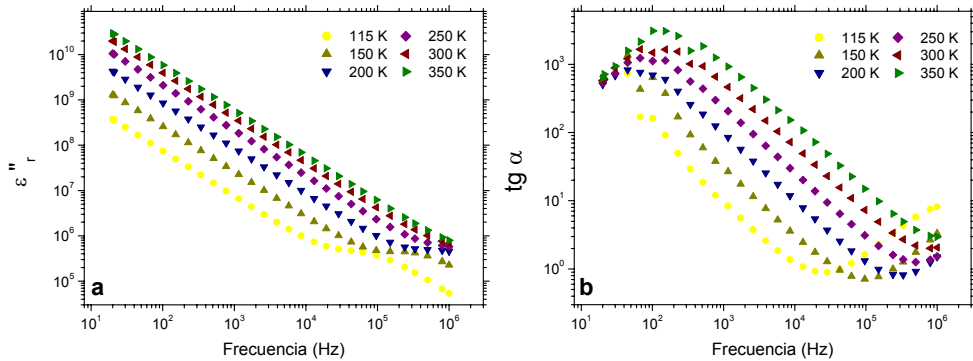


Figura 4.16. (a) Variación de ϵ_r'' y (b) $\text{tg } \alpha$ con la frecuencia, a distintas temperaturas en la muestra cerámica $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$

Por otro lado, la variación de la conductividad ac de esta muestra en función de la frecuencia y la temperatura aparece recogida en la figura 4.17. Como se puede observar, para una temperatura dada, la σ permanece prácticamente constante hasta valores de frecuencia de aproximadamente 10^4 - 10^5 Hz, produciéndose a continuación un aumento que es tanto más acusado cuanto mayor es la temperatura de medida. Además, para una frecuencia dada, la σ_{ac} crece al aumentar la temperatura.

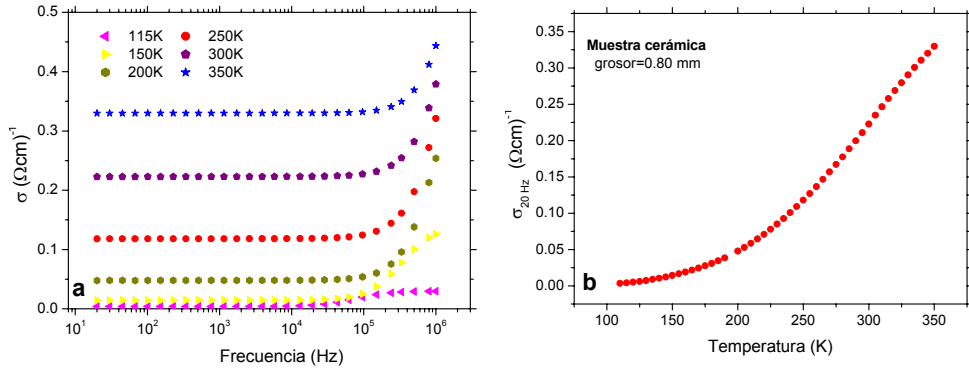


Figura 4.17. (a) Variación de la conductividad ac frente a la frecuencia a diversas temperaturas y (b) conductividad a 20 Hz frente a la temperatura, para la muestra cerámica $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ con contactos de oro

En vista de estos resultados, la conductividad finita del material estudiado (su comportamiento es semiconductor) puede estar jugando un papel destacado en la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica, sobre todo en la región de frecuencias bajas. Por tanto, para intentar comprender el comportamiento dieléctrico de esta muestra, y teniendo en cuenta que no es totalmente aislante, hemos sustraído del valor de ϵ_r'' obtenido la contribución proveniente de los portadores de carga libres, teniendo en cuenta que [Albella *et al.*, 1984]:

$$\epsilon_{r,\text{die}}''(\omega) = \epsilon_r''(\omega) - \frac{\sigma_{\text{dc}}}{\epsilon_0 \omega} \quad (4.1)$$

donde $\epsilon_{r,\text{die}}''$ es la contribución del material dieléctrico propiamente dicho a ϵ_r'' , σ_{dc} es la conductividad eléctrica dc, que se obtiene por extrapolación a bajas frecuencias de la conductividad, $\sigma(\omega)$.

Al realizar la representación de $\epsilon_{r,\text{die}}''$ así obtenido frente a ϵ_r' (figura 4.18) se obtiene un semicírculo algo asimétrico que se adapta al modelo de Debye.

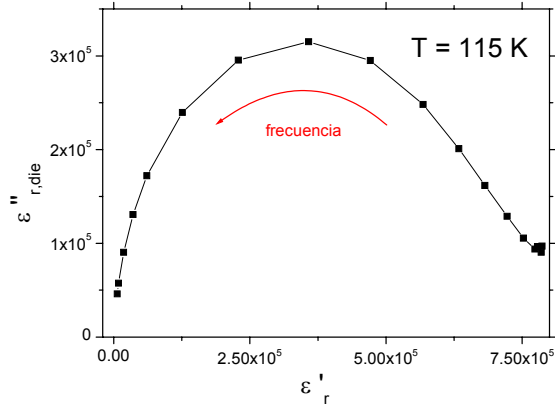


Figura 4.18. Diagrama de Argand, $\epsilon''_{r,die}$ frente a ϵ'_r , de la muestra cerámica $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ a 115 K

Por otro lado, si representamos $\epsilon''_{r,die}$ frente a la frecuencia a distintas temperaturas podemos observar la evolución con estos parámetros de los procesos de relajación dieléctrica y obtener las frecuencias de relajación características. Al hacer esta representación (figura 4.19) encontramos un pico a frecuencias bajas que es típico de procesos de difusión. Pero además, aparece un segundo máximo a frecuencias más altas, que presenta una gran similitud con lo que ocurre en un proceso de relajación dipolar tipo Debye. Esto pone de manifiesto la existencia de algún tipo de dipolo que experimenta procesos de relajación activados térmicamente con tiempos característicos τ , donde $\tau = \frac{1}{\omega}$ y $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia característica de relajación que se obtiene de la posición del máximo del pico.

Como se puede ver en el *inset* de la figura 4.19, el aumento de la temperatura origina el desplazamiento a frecuencias mayores del máximo, lo que produce una notable disminución del tiempo de relajación. Así este pico tipo Debye queda fuera de nuestro rango de medida a partir de 200 K.

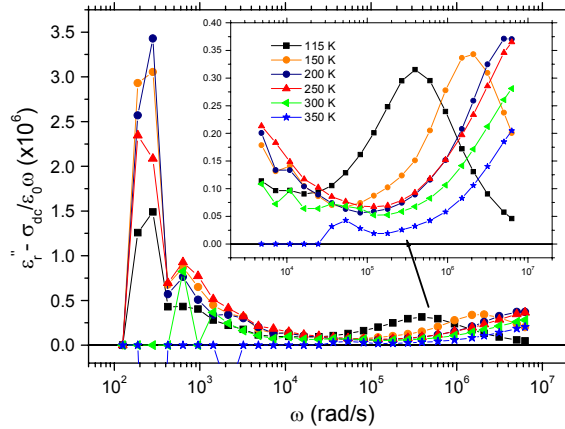


Figura 4.19. Dependencia de $\varepsilon''_{r,die}$ con la frecuencia angular ($\omega=2\pi\nu$) a distintas temperaturas de la muestra $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$. Inset: detalle de la zona donde aparece el pico tipo-Debye

La representación logarítmica de τ frente a la inversa de la temperatura (figura 4.20) muestra que sigue un comportamiento del tiempo de relajación característico tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{k_B T}} \quad (4.2)$$

donde U es la energía de activación y k_B es la constante de Boltzmann.

A partir de este tipo de ajuste obtenemos U y τ_0 de estos procesos que son 61 meV y ~ 5 ns, respectivamente.

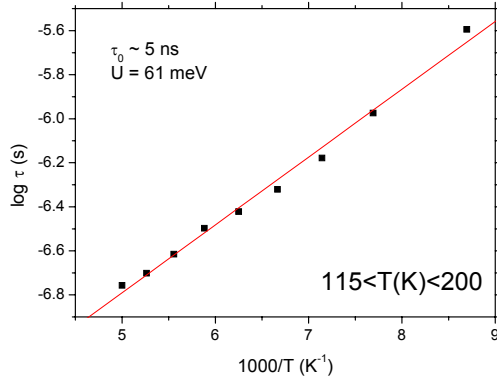


Figura 4.20. Representación del logaritmo de los tiempos de relajación frente al inverso de la temperatura en la muestra cerámica $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$

Ahora, si representamos la parte real de la permitividad dieléctrica de esta muestra cerámica frente a la temperatura a diferentes frecuencias (figura 4.21), observamos que la constante dieléctrica presenta un máximo alrededor de 180 K cuya posición exacta depende de la frecuencia. Cabe destacar que este máximo aparece en la zona donde se produce el reordenamiento espontáneo en el patrón de orden de carga, que pasa de *stripe* (a menores temperaturas) a *checkerboard* (a más altas temperaturas).

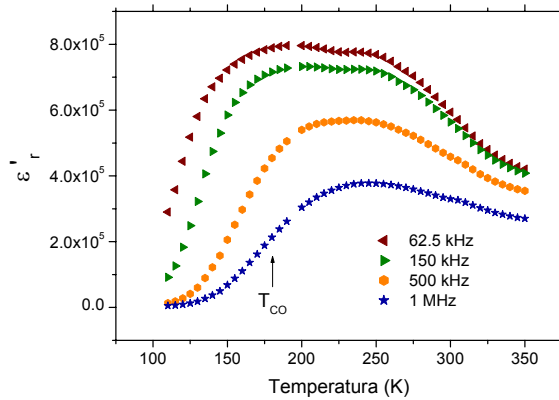


Figura 4.21. Variación de ϵ'_r con la temperatura a distintas frecuencias para la muestra cerámica $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$

4.3.1.3.2. Influencia del método de síntesis

El comportamiento dieléctrico de la muestra preparada por el método Pechini es similar al descrito para la muestra sintetizada por el método cerámico, si bien existen pequeñas diferencias. Así al comparar la muestra Pechini con la cerámica podemos observar que a una temperatura dada el valor de ϵ'_r es ligeramente menor en la muestra Pechini (figura 4.22) y que dicha diferencia crece al aumentar la temperatura; además la extensión del *plateau* es menor en el caso de la muestra Pechini.

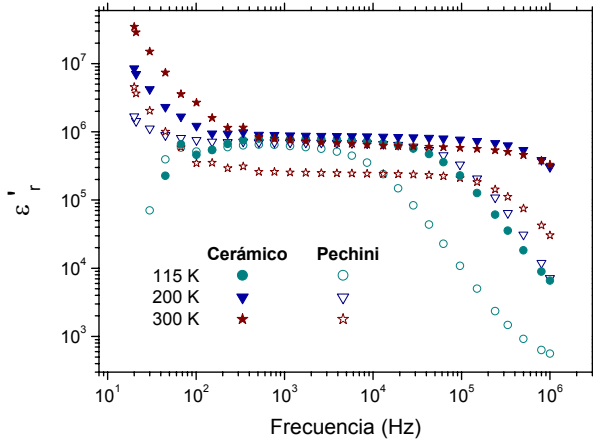


Figura 4.22. Comparación de la dependencia de ϵ'_r con la frecuencia a distintas temperaturas para las muestras $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ cerámica y Pechini

Por otro lado, en la muestra Pechini la parte imaginaria de la permitividad y las pérdidas dieléctricas presentan valores ligeramente inferiores a los de la muestra cerámica (figura 4.23).

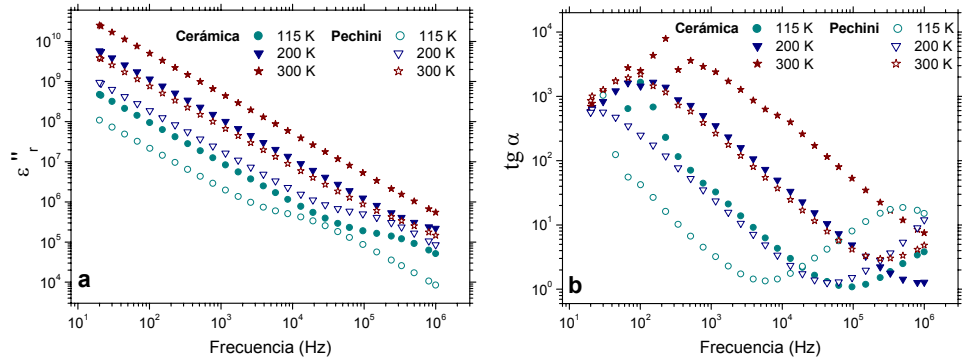


Figura 4.23. Comparación de la dependencia con la frecuencia de: (a) ϵ_r'' y (b) $\text{tg } \alpha$, a distintas temperaturas de las muestras $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ cerámica y Pechini

Si a la parte imaginaria le sustraemos la contribución debida a los portadores de carga libres (figura 4.24) se observa un comportamiento similar al descrito para la muestra cerámica, aunque la frecuencia a la que aparece el segundo máximo se desplaza a frecuencias menores. Así, en el caso de la muestra Pechini obtenemos un valor de U de aproximadamente 73 meV y $\tau_0 \sim 33$ ns para temperaturas altas ($T > 200$ K, y es interesante recordar que cerca de esta temperatura se produce el reordenamiento del patrón de orden de carga) y $U \sim 51$ meV y $\tau_0 \sim 88$ ns para bajas temperaturas ($T < 200$ K).

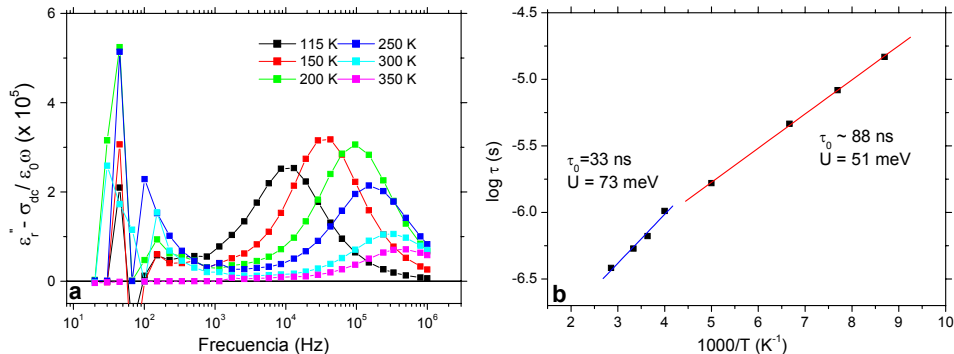


Figura 4.24. (a) Dependencia con la frecuencia de ϵ_r'' , die'' a distintas temperaturas y (b) representación del logaritmo de los tiempos de relajación frente al inverso de la temperatura, para la muestra Pechini $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$

Por otro lado, al representar la parte real de la permitividad dieléctrica de la muestra Pechini frente a la temperatura a diferentes frecuencias (figura 4.25), observamos de nuevo la aparición de un máximo alrededor de 180 K cuya posición varía con la frecuencia. En esta representación podemos observar que por debajo del máximo, ϵ_r' presenta una fuerte dependencia de la frecuencia, mucho mayor que a temperaturas superiores y que es más marcado en el caso de esta muestra sintetizada por el método Pechini que en la muestra cerámica. Esta dispersión y la variación del máximo con la frecuencia es el comportamiento típico presente en los dieléctricos tipo *relaxors* [Samara, 2003].

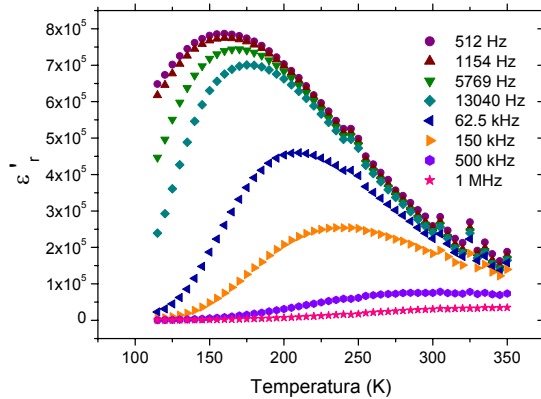


Figura 4.25. Variación de ϵ_r' con la temperatura a distintas frecuencias para la muestra $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ sintetizada mediante el método Pechini

4.3.1.3.3. Influencia del grosor de la muestra

Si ahora comparamos el comportamiento dieléctrico de dos pastillas de la muestra cerámica P que sólo se diferencian en su grosor (la primera de 0.80 mm y la segunda de 1.15 mm) encontramos que la constante dieléctrica presenta un comportamiento similar en función de la frecuencia en ambos casos si bien el valor de ϵ_r' en el *plateau* en la muestra de grosor 1.15 mm desciende casi medio orden de magnitud como podemos observar en la figura 4.26.

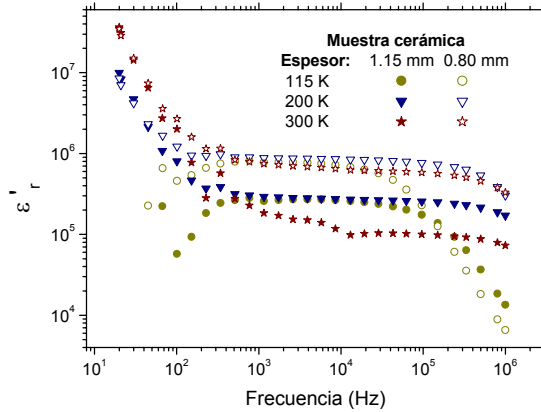


Figura 4.26. Influencia del grosor de la pastilla de la muestra cerámica $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ sobre las curvas $\epsilon_r'(\nu)$ a distintas temperaturas

Por su parte, la parte imaginaria casi no varía al aumentar el grosor de la muestra (figura 4.27a). En cuanto a la tangente de pérdidas, la muestra de mayor grosor presenta valores mayores y la diferencia entre los valores de la tangente de pérdidas para la muestra de grosor 0.80 mm y 1.15 mm aumenta con la temperatura (figura 4.27b).

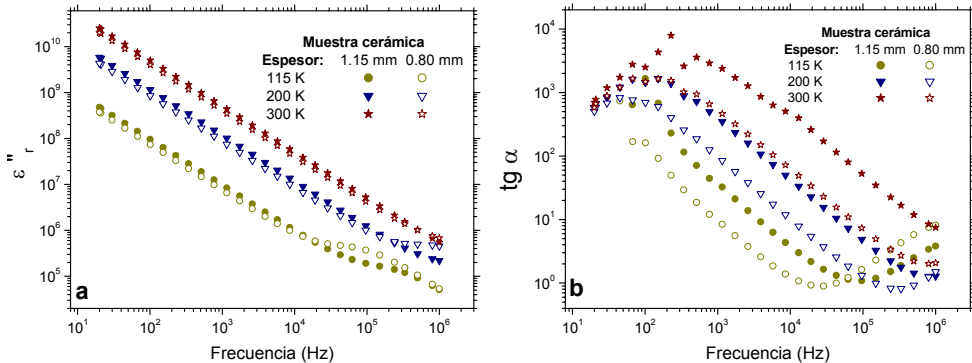


Figura 4.27. Influencia del grosor de la pastilla de la muestra cerámica $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ sobre las curvas (a) $\epsilon_r''(\nu)$ y (b) $tg \alpha(\nu)$, a distintas temperaturas

4.3.1.3.4. Influencia del grado de compactación

Otro estudio realizado es la influencia del grado de compactación sobre las propiedades dieléctricas. Para ello se comparó el comportamiento de la muestra cerámica, en forma de pastilla compactada a $2-3 \text{ Tn/cm}^2$ (muestra P) frente al de la muestra cerámica compactada a 10 Tn/cm^2 (muestra CP). Cabe señalar que estas muestras presentan un grosor similar de $\sim 0.80 \text{ mm}$.

Como podemos observar en la figura 4.28, la parte real de la permitividad dieléctrica presenta en ambos casos un comportamiento similar pero el valor de ϵ_r' se ve afectado por el aumento de la compactación de la muestra. Para bajas temperaturas $T < 150 \text{ K}$, el valor de la constante dieléctrica de la muestra *cold-press* es mayor que el de la muestra de menor compactación; a partir de esta temperatura, ocurre al revés.

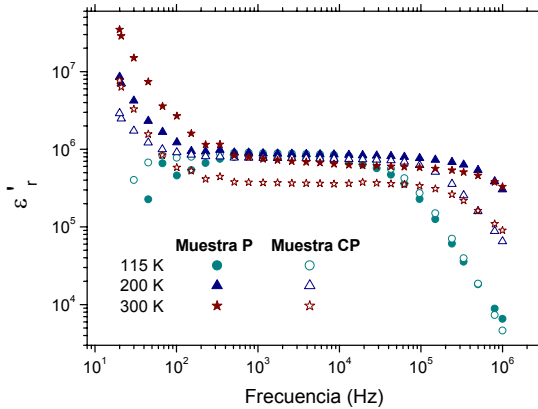


Figura 4.28. Influencia del grado de compactación de la muestra cerámica $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ sobre las curvas ϵ_r' (ν) a distintas temperaturas

En cuanto a la parte imaginaria y la tangente de pérdidas (figura 4.29), la muestra con menor grado de compactación presenta mayores valores en estas dos variables, casi medio orden de magnitud, que la muestra *cold-press* (CP).

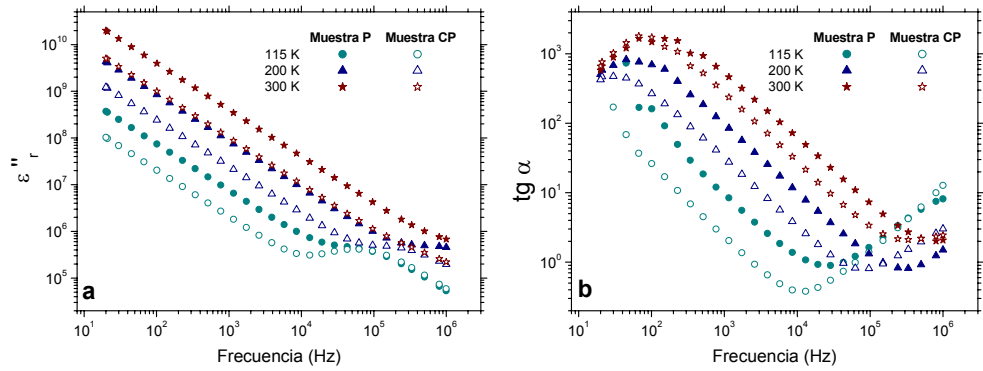


Figura 4.29. Influencia del grado de compactación de la muestra cerámica $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ sobre las curvas (a) $\epsilon''_r(\nu)$ y (b) $\text{tg } \alpha(\nu)$, a distintas temperaturas

4.3.1.3.5. Influencia de la naturaleza de los contactos

Para analizar la influencia de este factor, utilizamos dos trozos de la misma pastilla de la muestra cerámica, de igual grosor (1.15 mm) e igual grado de compactación (muestra P), y sobre los que depositamos dos tipos de contactos distintos: *sputtering* de oro o plata.

Así, al cambiar los contactos de oro por los de plata la forma de la curva $\epsilon''_r(\nu)$ es similar, si bien el valor de constante dieléctrica descende en casi medio orden de magnitud (figura 4.30).

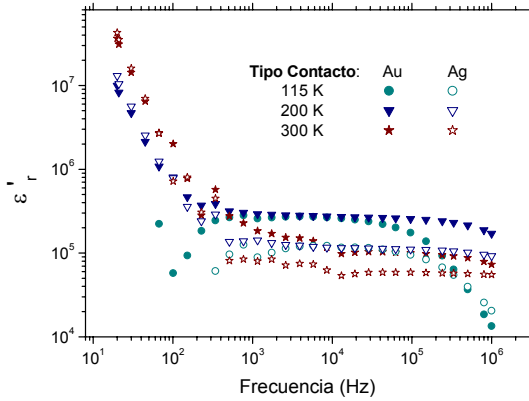


Figura 4.30. Influencia de la naturaleza de los contactos (oro y plata) sobre las curvas $\epsilon''_r(\nu)$ a distintas temperaturas de la muestra cerámica $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ con un grosor de 1.15 mm

La parte imaginaria de la muestra medida con *sputtering* de plata presenta un valor ligerísimamente mayor que la muestra de oro, lo que se traduce en un mayor valor de la tangente de pérdidas.

También cabe señalar que en la representación de ϵ''_r frente a la temperatura aparece un máximo alrededor de 180 K, independientemente del tipo de contacto utilizado.

4.3.1.3.6. Discusión

De los resultados mostrados queda patente la extraordinariamente alta constante dieléctrica que presentan estas muestras. Cabe señalar que estos valores de ϵ'_r son muy atractivos tanto desde el punto de vista teórico como aplicado, aunque presentan el inconveniente importante de sus altas tangentes de pérdidas.

El origen de estas elevadas constantes dieléctricas presenta grandes incógnitas y, por ello, conviene profundizar en este punto.

Al analizar los datos obtenidos de las diferentes muestras, hemos encontrado que la respuesta dieléctrica se adapta bastante bien al modelo de Debye,

lo que nos revela la presencia de dipolos eléctricos en las muestras, que experimentan procesos de relajación a unas determinadas frecuencias características. La aparición de estos dipolos debe estar relacionada con la separación de carga que existe en los compuestos estudiados.

En cuanto a las razones que justificarían las altas constantes dieléctricas observadas y explicarían la aparición de una estructura dipolar, estas pueden tener, en principio, un origen extrínseco y/o intrínseco.

Como ya hemos explicado en el capítulo 1, por origen intrínseco se entiende que las constantes dieléctricas son propias realmente del compuesto *bulk* y son consecuencia de sus características estructurales y/o electrónicas; y por origen extrínseco, se engloba a los procesos que no provienen del propio material *bulk*.

El hecho de que las propiedades dieléctricas varíen con el método de síntesis, el grosor, su grado de compactación y la naturaleza de los contactos, nos está poniendo de manifiesto la presencia de contribuciones extrínsecas a la respuesta dieléctrica.

Para intentar entender y racionalizar este comportamiento, hemos recurrido al modelo de polarización interfacial Maxwell-Wagner [Maxwell, 1892; von Hippel, 1954; Ross Macdonald, 1987].

Cuando una corriente eléctrica pasa a través de la interfase entre dos medios de diferente conductividad en estos materiales, las cargas superficiales se apilan en la interfase y da lugar a capacidades aparentes del orden de 10^{-6} F, estos valores no tienen significado desde un punto de vista dieléctrico convencional y el material se considera conductor en vez de dieléctrico.

En este contexto el dieléctrico Maxwell-Wagner típico consiste en dos capas paralelas de diferentes materiales, 1 y 2 (figura 4.31a), caracterizados por una constante dieléctrica, conductividad y grosor ($\epsilon'_{r,1}$, σ_1 , d_1 y $\epsilon'_{r,2}$, σ_2 , d_2 , respectivamente, siendo $d = d_1 + d_2$).

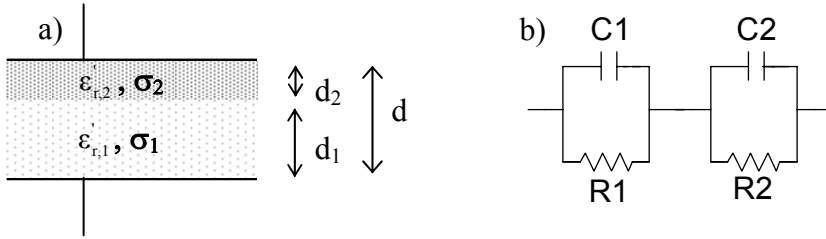


Figura 4.31. Condensador de dos capas Maxwell-Wagner (a) y circuito equivalente (b)

Si aplicamos un voltaje ac al circuito equivalente de este condensador (figura 4.31b), y calculamos la admitancia y la relacionamos con la constante dieléctrica compleja del condensador [von Hippel, 1954], se obtienen las siguientes ecuaciones para la constante dieléctrica “óptica”, $\epsilon'_{r,\infty}$, y “estática”, $\epsilon'_{r,s}$:

$$\epsilon'_{r,\infty} = \frac{d}{\frac{d_1}{\epsilon'_{r,1}} + \frac{d_2}{\epsilon'_{r,2}}} \quad (4.3)$$

$$\epsilon'_{r,s} = \epsilon'_{r,\infty} \left\{ 1 + d_1 d_2 \left[\frac{\frac{1}{\sigma_1} \sqrt{\frac{\epsilon'_{r,1}}{\epsilon'_{r,2}}} - \frac{1}{\sigma_2} \sqrt{\frac{\epsilon'_{r,2}}{\epsilon'_{r,1}}}}{\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2}} \right]^2 \right\} \quad (4.4)$$

Este tipo de condensador da un espectro de relajación indistinguible cualitativamente de la simple polarización orientacional de la teoría de Debye como podemos observar en la figura 4.32.

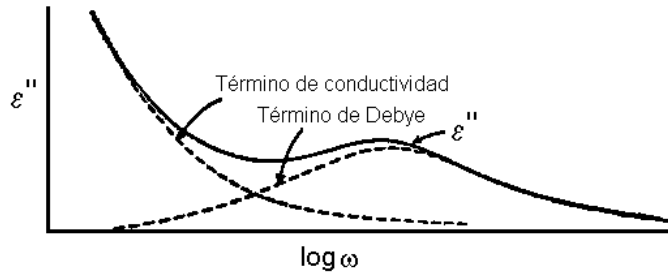


Figura 4.32. Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica frente el logaritmo de la frecuencia en un condensador de dos capas [von Hippel, 1954]

Las ecuaciones que resultan para este modelo pueden ser simplificadas en nuestro caso (donde el subíndice 1 es el *bulk*, es decir, representa el comportamiento intrínseco, y el subíndice 2 incluye factores extrínsecos tales como fronteras de grano, interfases muestra/electrodo, etc.) suponiendo que:

- $d_1 \gg d_2$
- $\epsilon'_{r,1} \cong \epsilon'_{r,2}$
- $\sigma_1 \gg \sigma_2$

Así llegamos a las siguientes ecuaciones simplificadas:

$$\epsilon'_{r,\infty} \cong \epsilon'_{r,1} \frac{d}{d_1 + d_2} \cong \epsilon'_{r,1} \quad (4.5)$$

$$\epsilon'_{r,s} \cong \epsilon'_{r,1} \left\{ 1 + d_1 d_2 \left(\frac{\sigma}{d \sigma_2} \right)^2 \right\} \quad (4.6)$$

donde σ es la conductividad estática de la muestra y se expresa:

$$\sigma = \frac{d}{\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2}} \quad (4.7)$$

Por su parte, el tiempo de relajación característico se puede expresar como:

$$\tau \cong \varepsilon'_{r,1} \varepsilon_o \frac{d}{\sigma_1 \sigma_2 \left(\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2} \right)} \cong \varepsilon'_{r,1} \varepsilon_o \frac{\sigma}{\sigma_1 \sigma_2} \quad (4.8)$$

Basándonos en la expresión 4.6 trataremos de justificar los datos experimentales observados. Así vemos que una disminución del tamaño de partícula (como ocurre con la muestra Pechini), que implica un aumento en las fronteras de grano, d_2 , y un descenso de la conductividad total de la muestra, σ , conlleva que $\varepsilon'_{r,s}$ (valor obtenido en el *plateau*) disminuya, que es lo que observamos experimentalmente.

En el caso de la influencia de la compactación de las muestras, la conductividad total, σ (figura 4.33), de ambas muestras es el factor determinante. Hasta 150 K las conductividades son muy parecidas y por encima de esta temperatura, la conductividad de la muestra *cold-press* (CP) es mucho menor que la de la muestra prensada a 2-3 Tn/cm² (P). La disminución de σ , según la ecuación 4.6, llevará a un menor valor de la constante dieléctrica, que es lo se observa experimentalmente.

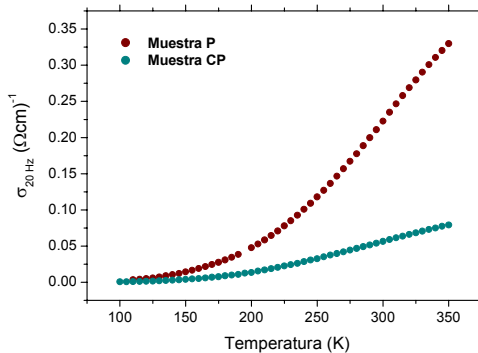


Figura 4.33. Variación de la conductividad a 20 Hz frente a la temperatura para la muestra $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ cerámica sometida a 2-3 Tn/cm² (muestra P) y a 10 Tn/cm² (muestra CP)

Por otro lado, la variación de los valores de la constante dieléctrica en función del grosor de la pastilla medida también se puede racionalizar en base a este modelo. Así según la ecuación 4.6, aumentar el grosor de la muestra, $d=d_1+d_2$, provoca la disminución del valor de $\epsilon'_{r,s}$, lo que también hemos observado experimentalmente y recogido en la sección 4.3.1.3.3.

En el caso de la variación de la naturaleza del contacto hay que tener en cuenta que la formación de barreras Schottky en la interfase muestra-contacto depende, entre otros aspectos, del área de contacto directo metal-semiconductor. Por tanto, la diferencia observada en los valores de ϵ'_r (sección 4.3.1.3.5) con los contactos de oro y plata podrían deberse a que se hayan obtenido distintos tamaños de *cluster* durante la deposición por *sputtering*.

Como podemos observar en la ecuación 4.6, a la hora de medir la constante dieléctrica, el valor del término intrínseco se puede ver aumentado por un factor extrínseco que depende de la conductividad y del espesor de las fases, como hemos visto con los estudios anteriores.

Para tratar de separar en la respuesta dieléctrica total la contribución extrínseca de la intrínseca hemos recurrido al análisis de los diagramas de impedancia compleja (diagramas de Argand o diagramas Cole-Cole), obtenidos al representar la impedancia imaginaria Z'' frente a la impedancia real Z' .

En el caso de una sustancia dieléctrica que presente dos regiones eléctricamente diferentes su respuesta se puede modelar en base a un circuito ideal equivalente de dos elementos RC paralelos en serie. Su representación en el plano de impedancias complejo da lugar a dos semicírculos (figura 4.34). Si el semicírculo intercepta el origen es debido a la respuesta intrínseca del material *bulk* y si no lo hace, pone de manifiesto la existencia de factores extrínsecos como fronteras de grano o electrodos que contribuyen a la respuesta dieléctrica del mismo.

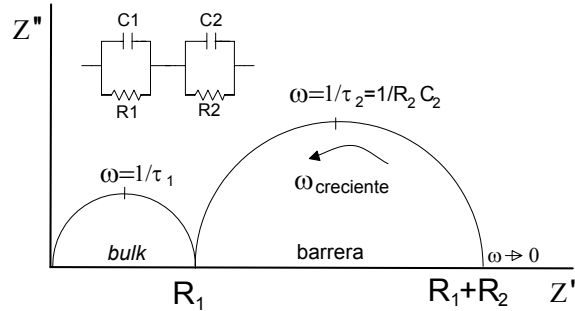


Figura 4.34. Representación de Z'' frente Z' para una sustancia dieléctrica que presente dos regiones diferentes desde el punto de vista eléctrico

Las ecuaciones empleadas para obtener los valores de Z' y Z'' a partir de nuestros datos medidos son:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (4.9)$$

Al representar los diagramas de impedancias de este compuesto, vemos que para todo el rango de temperatura y de frecuencias estudiadas, para los diferentes tipos de contacto y muestras estudiadas, se obtiene un único semicírculo que no intercepta el origen, lo que pone de manifiesto la existencia de fenómenos extrínsecos que contribuyen a la respuesta dieléctrica (figura 4.35).

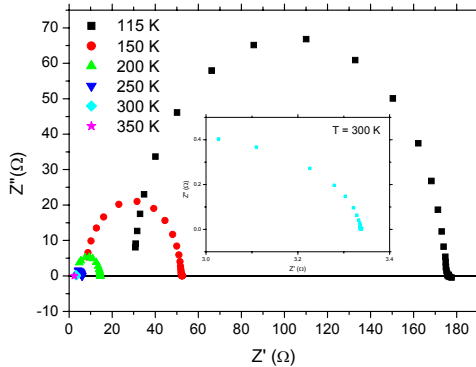


Figura 4.35. Diagramas Cole-Cole para la muestra cerámica $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ de grosor 1.15 mm con contactos de oro a distintas temperaturas

Para llegar a obtener el semicírculo del *bulk* y obtener información de la respuesta intrínseca, tendríamos que realizar las medidas a frecuencias mayores y/o temperaturas más bajas de las que permite nuestro equipo experimental.

En vista de esta limitación, hemos realizado estudios preliminares de la constante dieléctrica a frecuencias más altas y, por extrapolación, hemos estimado que el compuesto $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ presenta un valor de $\epsilon_r' \sim 30-40$ a temperatura ambiente, valor relativamente alto para este tipo de compuestos, sobre todo si tenemos en cuenta que la constante dieléctrica de un óxido aislante típico presenta valores entre 1 y 10 [Shannon, 1993].

Por otro lado, en la búsqueda de evidencias sobre la contribución intrínseca a la respuesta dieléctrica observada, la variación de ϵ_r' con la temperatura es muy reveladora. Como hemos mencionado antes, ϵ_r' presenta un máximo en el intervalo 160-180 K.

Si intentamos ajustar la variación de ϵ_r' en función de la temperatura según la ecuación de Maxwell-Wagner para la parte real de la permitividad dieléctrica [Albella *et al.*, 1984], queda:

$$\epsilon_r' = \epsilon_{r,\infty}' + \frac{\epsilon_{r,s}' - \epsilon_{r,\infty}'}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.10)$$

Presentando como vimos antes el tiempo de relajación, τ , una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura, $\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}}$, observamos (figura 4.36) que aunque este modelo Maxwell-Wagner explica la subida desde bajas temperaturas es incapaz de justificar la presencia del máximo a $T \sim 180$ K.

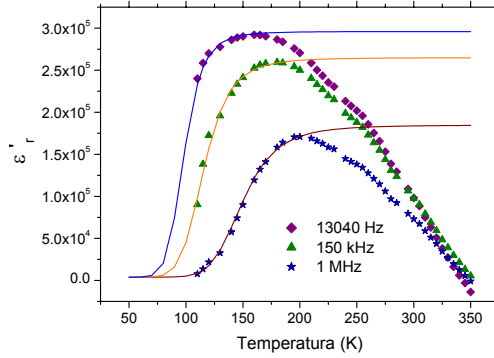


Figura 4.36. Comparación de los datos de ϵ'_r (ν) experimentales (símbolos) y el ajuste a la ecuación de Maxwell-Wagner (líneas) para diferentes frecuencias en el caso de la muestra cerámica de grosor 1.15 mm (el valor de $\epsilon'_{r,\infty}$ se ha fijado pues su valor no se puede observar en los datos experimentales)

Por otro lado, dado que la conductividad de la muestra aumenta monótonamente con la temperatura, como hemos visto en la página 80-81, y la contribución extrínseca a la respuesta dieléctrica también varía monótonamente con la temperatura [von Hippel, 1954], ¿por qué aparece un máximo en la representación de ϵ'_r frente a la temperatura? Nuestra explicación se basa en que la dependencia con la temperatura de ϵ'_r está modelada por el término intrínseco, que presentaría un pico en el intervalo donde aparece el máximo. Lo que ocurre de especial a esta temperatura, como ya mencionamos anteriormente, es la formación de *stripes* en el estado de orden de carga.

Por tanto, esto parece indicar que hay una relación entre el estado electrónico de estos materiales y el comportamiento dieléctrico de este compuesto.

También hay que señalar que en recientes estudios teóricos [Efremov *et al.*, 2004] predicen la aparición de ferroelectricidad en un estado intermedio entre un patrón de orden de carga *site-centered* y *bond-centered* (figura 4.37).

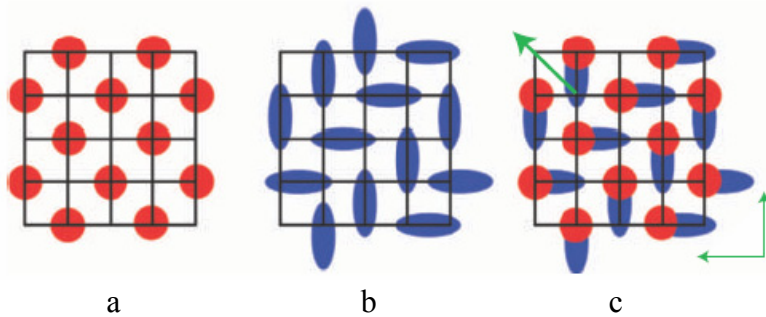


Figura 4.37. (a) *Site-centered ordering*, (b) *bond-centered ordering* y (c) estado ferroeléctrico intermedio. Dibujo tomado de la referencía de Efremov et al. [Efremov et al., 2004]

Estos estudios teóricos corroboran la posible existencia del máximo a esta temperatura, pues en ella se pasa de un estado donde coexisten *site-centered* y *bond-centered stripes* a uno donde solo hay orden tipo *site-centered* (*checkerboard*).

4.3.2. Compuesto $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$

Los dos motivos principales que nos llevaron a centrar nuestros estudios en este compuesto fueron:

1) Su mayor resistencia eléctrica comparada con la del compuesto $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$, por lo que cabría esperar que presentase una menor tangente de pérdidas.

2) La temperatura a la cual se forman *stripes* de orden de carga en el compuesto $x=0.33$ es más alta que en el caso del compuesto $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$, de hecho es la más alta de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. En este caso, a diferencia del anterior, se forman sólo *stripes* y no hay presencia de orden de carga tipo *checkerboard* a mayor temperatura.

4.3.2.1. Propiedades magnéticas

La dependencia de la susceptibilidad magnética molar χ_m con la temperatura de este compuesto se recoge en la figura 4.38.

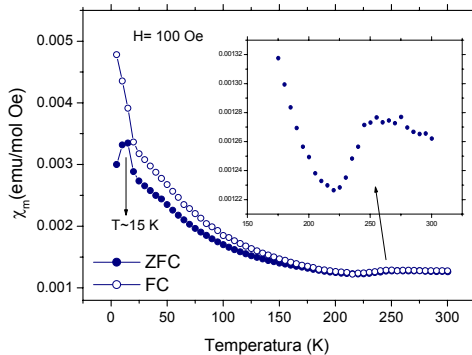


Figura 4.38. Curvas de $\chi_m(T)$ obtenidas para el compuesto $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$

Vemos que se produce una anomalía, tanto en la curva ZFC como en la FC (*inset* figura 4.38) a la temperatura de orden de carga ($T_{\text{CO}}=240$ K) y también se produce un máximo en la curva ZFC a ~ 15 K, que ya había sido observado en otros estudios previos y cuyo origen no está claro [Prabhakaran *et al.*, 2002].

Por otro lado, si representamos el ciclo de magnetización, $M(H)$ de este compuesto, figura 4.39, a la temperatura de 5 K, observamos que la magnetización no alcanza la saturación de la magnetización bajo el campo máximo aplicado y presenta un valor de campo coercitivo pequeño, de ~ 244 Oe.

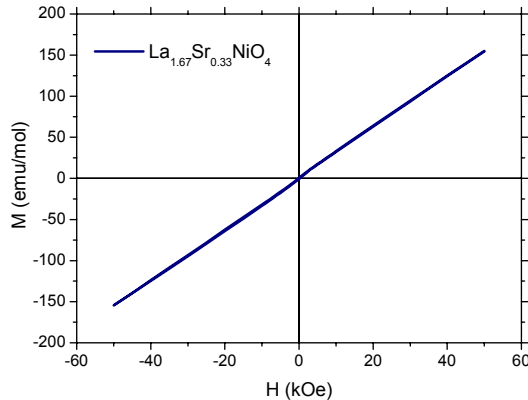


Figura 4.39. Ciclo de histéresis del compuesto $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ a $T=5$ K

4.3.2.2. Propiedades de transporte

4.3.2.2.1. Resistencia eléctrica

Al realizar la medida de la resistencia eléctrica de este compuesto en función de la temperatura (figura 4.40a), se observa claramente un salto a la temperatura de orden de carga, $T_{CO} \sim 240$ K, e histéresis entre la medida en subida y en bajada (figura 4.40b). Es también importante señalar que como ya mencionamos anteriormente a temperaturas bajas ($T \sim 80$ K) el valor de la resistividad de este compuesto es casi dos órdenes de magnitud superior a la del compuesto equivalente de composición $x=0.50$.

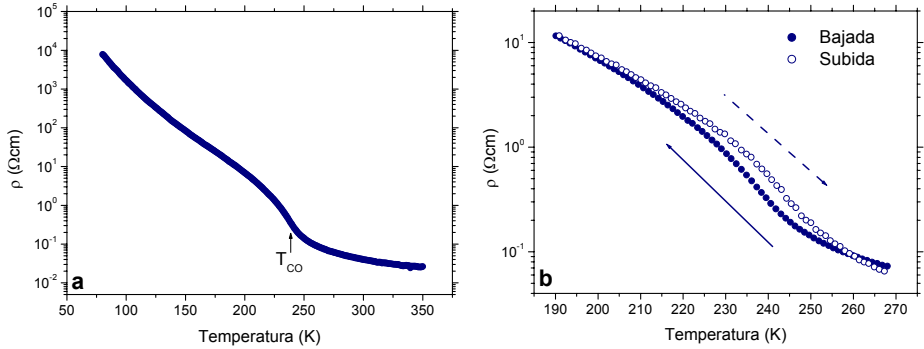


Figura 4.40. (a) Medida de la resistividad eléctrica en el compuesto $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ y (b) detalle de la histéresis que se produce en la temperatura de orden de carga

4.3.2.2.2. Coeficiente Seebeck

En la figura 4.41 se recoge la variación del coeficiente Seebeck en función de la temperatura para este compuesto. Cabe destacar que el coeficiente Seebeck es positivo para $T < 250$ K y negativo para $T > 250$ K. Esto nos indica que los portadores de carga pasan de ser positivos “huecos” ($T < 250$ K) a negativos “electrones” ($T > 250$ K). Además, en la temperatura de orden de carga se produce un aumento brusco en α que indica una mayor localización de la carga (figura 4.41).

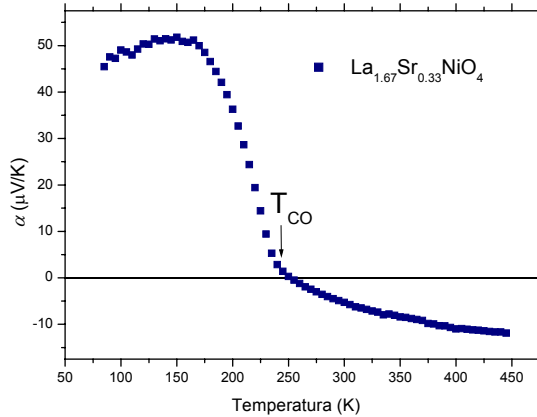


Figura 4.41. Coeficiente Seebeck de la muestra $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$

4.3.2.3. Propiedades dieléctricas

Hemos realizado un estudio detallado de la respuesta dieléctrica de este compuesto, analizando la influencia de factores tales como la naturaleza del contacto muestra-electrodo y el grado de compactación de la muestra.

Los resultados obtenidos son muy parecidos a los de la composición anterior por lo que explicaremos únicamente con más detalle las diferencias más notables.

4.3.2.3.1. Comportamiento general: Muestra cerámica

El comportamiento de ϵ_r' , ϵ_r'' y la tangente de pérdidas de la muestra P en función de la frecuencia es muy similar al descrito para la muestra con composición $x=0.50$. Tras un descenso inicial en ϵ_r' , llegamos a un *plateau* en el que constante dieléctrica mantiene valores altos y casi constantes ($\epsilon_r' \sim 10^5$ para $10^2 < \nu$ (Hz) $< 10^6$ a $T=300$ K) para luego disminuir a medida que aumenta la frecuencia (figura 4.42). La parte imaginaria presenta valores muy altos que casi varían linealmente con la frecuencia y aumentan con la temperatura. En cuanto a los valores de la tangente de pérdidas (figura 4.42b) siguen siendo muy altos, como ocurre en la composición $x=0.50$.

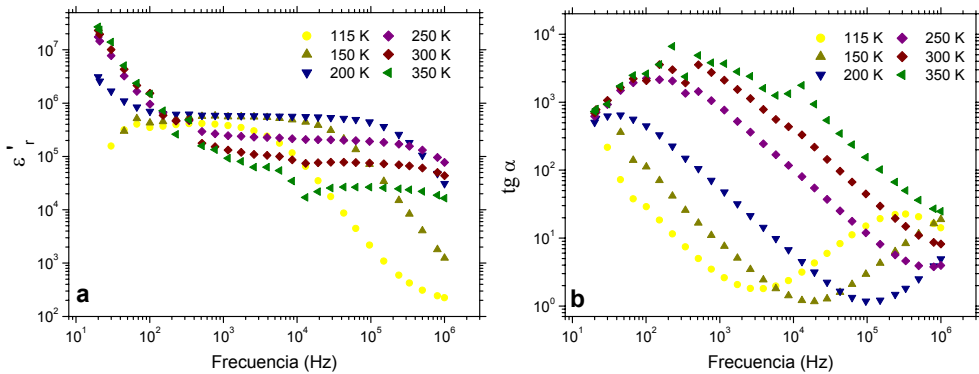


Figura 4.42. Dependencia con la frecuencia de (a) ϵ_r' y (b) $tg \alpha$ a distintas temperaturas para la muestra $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ con contactos de oro

En la figura 4.43, se comparan los valores de ϵ_r' y $\text{tg } \alpha$ para las composiciones $x=0.33$ y 0.50 . Como se puede observar a bajas temperaturas el *plateau* que aparece en la representación de $\epsilon_r'(\nu)$ es mucho más extenso para la composición $x=0.50$ y cabe destacar que la extensión del *plateau* está relacionada con la conductividad eléctrica de la muestra. Sin embargo, a temperaturas más altas, estas muestras presentan un valor similar de ϵ_r' (figura 4.43a). En cuanto a la tangente de pérdidas a temperaturas bajas, la muestra $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ presenta un valor menor que la muestra $x=0.50$, siendo no obstante las pérdidas muy similares a temperatura ambiente (figura 4.43b).

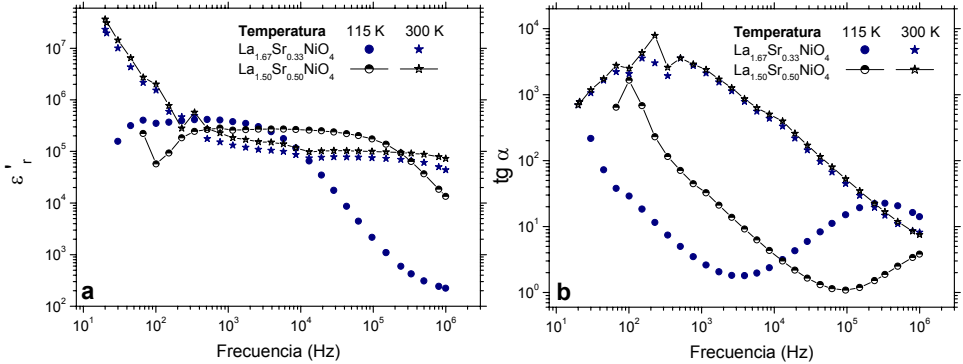


Figura 4.43. Comparación de (a) ϵ_r' y (b) $\text{tg } \alpha$ en función de la frecuencia a distintas temperaturas para las muestras cerámicas $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ y $La_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ medidas con contactos de oro

Por otro lado, la variación de la conductividad ac de esta muestra $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ en función de la frecuencia (figura 4.44) presenta un comportamiento similar al descrito anteriormente para el compuesto $x=0.50$. Tras un valor constante hasta aproximadamente 10^4 Hz, la conductividad aumenta con la frecuencia más acusadamente cuanto mayor es la temperatura.

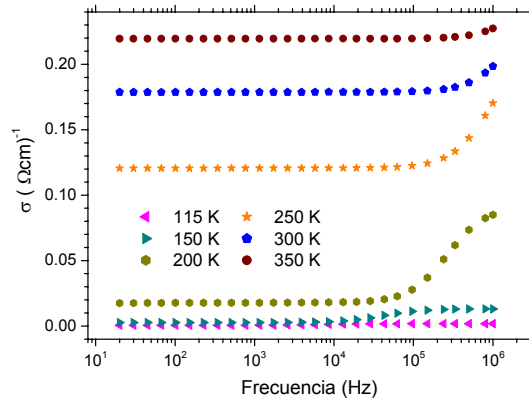


Figura 4.44. Variación de la conductividad ac frente a la frecuencia a diversas temperaturas para la muestra $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ cerámica medida con contactos de oro

De nuevo y en vista a los resultados obtenidos para la conductividad, la conductividad finita del material juega un papel importante en la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica, como en el caso anterior, por lo que es necesario restarle la contribución por portadores de carga libres [Albella *et al.*, 1984]. Al representar $\epsilon''_{r,\text{die}}$ así obtenida frente a ϵ'_r (figura 4.45a) obtenemos un semicírculo que se adapta al modelo de Debye. Por otro lado, al representar $\epsilon''_{r,\text{die}}$ frente a la frecuencia, observamos un pico a bajas frecuencias y otro a frecuencias mayores. De la posición del máximo de este segundo pico obtenemos los tiempos característicos de los procesos de relajación activados térmicamente en función de la temperatura hasta 250 K, porque a temperaturas superiores, este máximo cae fuera del rango de medida (figura 4.45b).

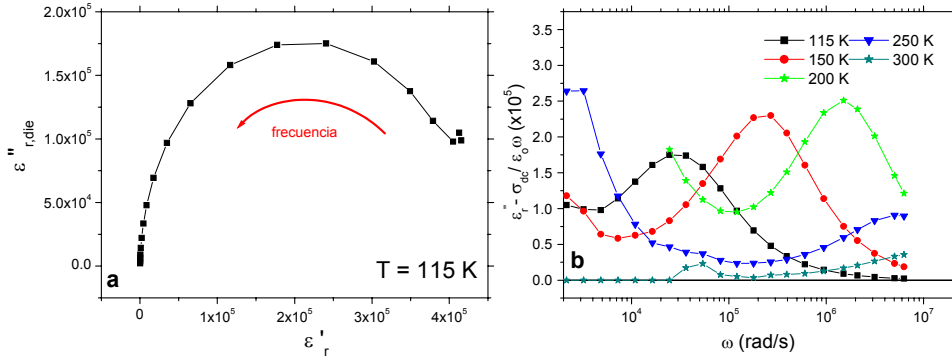


Figura 4.45. (a) Diagrama de Argand, $\epsilon''_{r,die}$ frente a $\epsilon'_{r,die}$ a 115 K y (b) dependencia de la frecuencia angular de $\epsilon''_{r,die}$ a distintas temperaturas de la muestra $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ cerámica

Si representamos ahora ϵ'_r frente a la temperatura a diferentes frecuencias (figura 4.46) vemos que la constante dieléctrica presenta un máximo como en el caso del compuesto $x=0.50$ (figura 4.21), pero que a diferencia de este aparece desplazado hacia temperaturas más altas: aunque su posición exacta depende de la frecuencia, dicho máximo se encuentra en el intervalo 220-240 K, es decir, en las proximidades de la temperatura en la que se establece el orden de carga tipo *stripe* en este compuesto, $T_{CO}=240$ K.

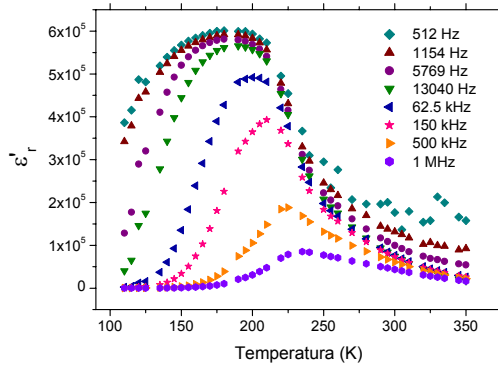


Figura 4.46. Variación de ϵ'_r con la temperatura a distintas frecuencias para la muestra $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ cerámica con contactos de oro

4.3.2.3.2. Influencia del grado de compactación

En este material, vemos que la muestra *cold-press* (muestra CP, prensada a 10 Tn/cm²) presenta un comportamiento similar a la muestra prensada a 2-3 Tn/cm² (muestra P). Las diferencias más destacadas son que los valores en el *plateau* para la muestra *cold-press* no varían tanto con la temperatura y son mayores que para el caso de la muestra P, de mayor porosidad.

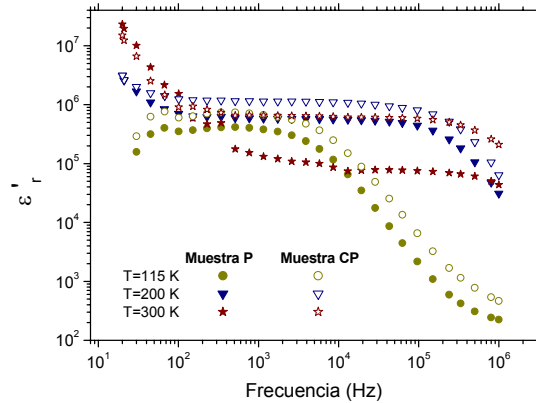


Figura 4.47. Influencia del grado de compactación de la muestra cerámica $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ sobre las curvas $\epsilon''(v)$ a distintas temperaturas

En cuanto a la parte imaginaria, para $T < 200$ K, la muestra *cold-press* presenta un valor ligeramente mayor que la muestra prensada a 2-3 Tn/cm² y a partir de esta temperatura esta tendencia se invierte. En cuanto a la tangente de pérdidas, su valor es mayor para el caso de la muestra prensada a 2-3 Tn/cm² y la diferencia entre los dos valores de las muestras a una frecuencia determinada aumenta con la temperatura (figura 4.48).

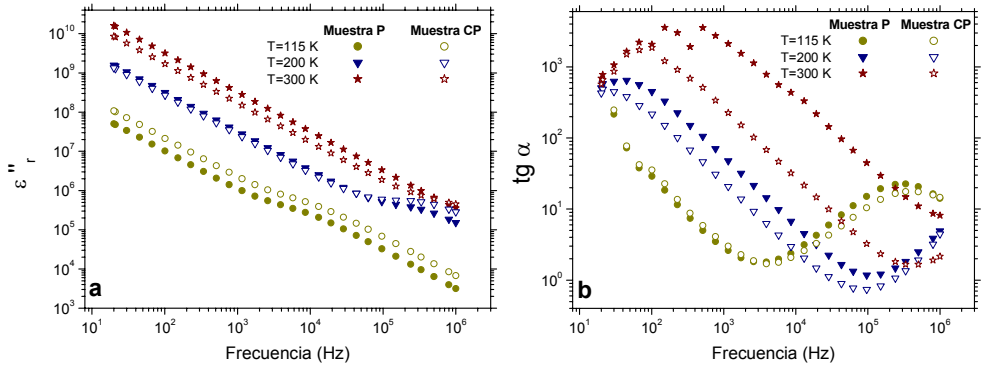


Figura 4.48. Influencia del grado de compactación de la muestra cerámica $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ sobre las curvas (a) $\epsilon''(\nu)$ y (b) $\text{tg } \alpha(\nu)$, a distintas temperaturas

En este caso, cuando representamos ϵ'_r en función de la temperatura a diferentes frecuencias para la muestra *cold-press*, observamos de nuevo la aparición del máximo en la zona ~ 200 - 240 K que está ligeramente desplazado con respecto al máximo obtenido en la muestra prensada a 2-3 Tn/cm² (figura 4.49).

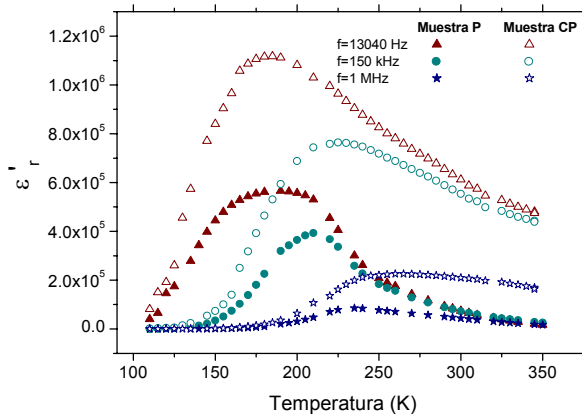


Figura 4.49. Variación de ϵ'_r con la temperatura a diferentes frecuencias para las dos muestras de $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ sintetizadas con distinto grado de compactación

4.3.2.3.3. Influencia de la naturaleza de los contactos

Los resultados mostrados hasta el momento correspondían a muestras medidas utilizando contactos de oro.

Si ahora en la muestra prensada a $2-3 \text{ Tn/cm}^2$ empleamos contactos de plata depositados mediante *sputtering*, se observa que el valor de la parte real de la permitividad dieléctrica desciende casi un orden de magnitud (figura 4.50) y cuando realizamos las medidas a $T > 250 \text{ K}$, el equipo nos da valores negativos de ϵ_r' , es decir, no es capaz de medir correctamente.

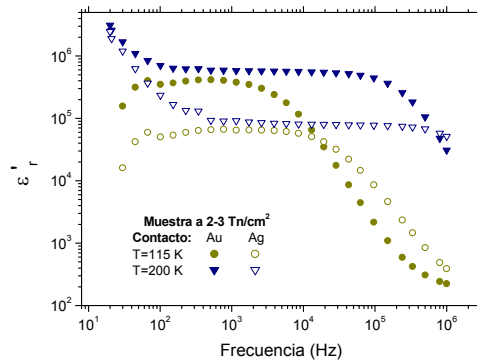


Figura 4.50. Influencia de la naturaleza de los contactos (oro y plata) sobre las curvas $\epsilon_r'(\nu)$ a distintas temperaturas de la muestra cerámica $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$

La parte imaginaria de la permitividad dieléctrica en la muestra con *sputtering* de plata presenta un valor mayor que en la muestra con contactos de oro, para $T > 200 \text{ K}$; por debajo de esta temperatura, su valor es menor. Por su parte, el valor de la tangente de pérdidas para el contacto de plata es mayor que en el caso del contacto por *sputtering* de oro.

4.3.2.3.4. Discusión

De nuevo, a la vista de los elevados valores de la constante dieléctrica y de la influencia de parámetros tales como grado de compactación y naturaleza de los contactos sobre las propiedades dieléctricas del material, deducimos que están

presentes en ellas contribuciones extrínsecas que están amplificando las intrínsecas. Para racionalizarlas recurrimos, por tanto, de nuevo a la polarización interfacial Maxwell-Wagner [Maxwell, 1892; von Hippel, 1954; Ross Macdonald, 1987].

Así en el caso de la influencia de la compactación de las muestras, los resultados experimentales pueden ser explicados mediante la ecuación 4.6. Así, tenemos que la conductividad total de las dos muestras son muy parecidas (figura 4.51), por lo que en este caso hay que tener en cuenta la variación de las fronteras de grano, d_2 , en la muestra. Una disminución de las fronteras de grano (muestra *cold-press*) provoca un aumento en el valor de la constante dieléctrica.

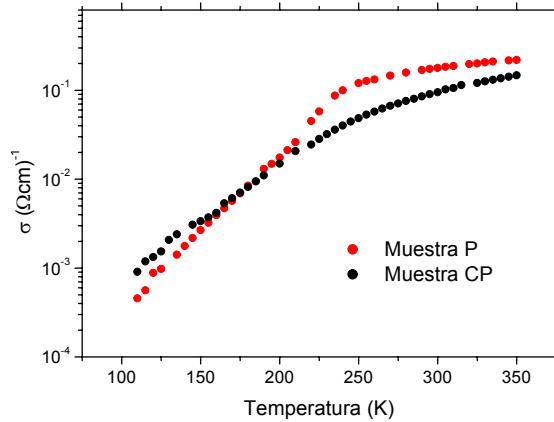


Figura 4.51. Variación de la conductividad a 20 Hz frente a la temperatura para la muestra $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ cerámica prensada a $2-3 \text{ Tn/cm}^2$ (muestra P) y a 10 Tn/cm^2 (muestra CP)

En el caso de la naturaleza del contacto, la explicación sería similar a la planteada en el caso de la muestra $x=0.50$, es decir, los distintos tamaños de *cluster* durante la deposición por *sputtering* influyen en los valores de ϵ_r' .

Como en el caso de la muestra $x=0.50$, para tratar de separar la contribución extrínseca de la intrínseca hemos recurrido al análisis de los diagramas de impedancia compleja. Nuevamente tenemos que tanto para la muestra con contactos de oro como para la muestra de contactos de plata y la

muestra *cold-press*, en estos diagramas aparece un único semicírculo que no intercepta el origen, es decir, sólo vemos la contribución extrínseca a la respuesta dieléctrica en el rango de frecuencia y temperatura alcanzada por el equipo experimental utilizado.

Como en la muestra $x=0.50$, al buscar evidencias sobre la contribución intrínseca en las medidas realizadas, hemos encontrado que la variación de ϵ_r' con la temperatura vuelve a ser muy reveladora. Como hemos mencionado antes, ϵ_r' presenta un máximo en el intervalo 220-240 K, que no se puede justificar con la ecuación 4.10 (figura 4.52).

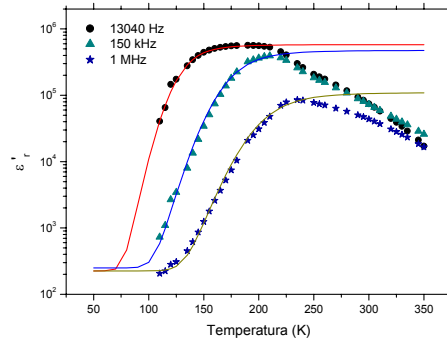


Figura 4.52. Comparación de los datos de ϵ_r' (v) experimentales (símbolos) y el ajuste a la ecuación de Maxwell-Wagner (líneas) para diferentes frecuencias en el caso de la muestra cerámica P (el valor de $\epsilon_{r,\infty}$ se ha fijado, dado que su valor no se puede observar en los datos experimentales)

Dado que la conductividad de la muestra y la contribución extrínseca aumentan monótonamente con la temperatura, aquí nuevamente la dependencia con la temperatura de ϵ_r' está modelada por el término intrínseco (realizado por la contribución extrínseca) que presentaría un máximo en el intervalo donde aparece el máximo en la representación de ϵ_r' en función de la temperatura. La razón de este máximo en la parte real de la permitividad dieléctrica intrínseca sería

nuevamente la coexistencia de *site-centered* y *bond-centered stripes* en el estado de orden de carga ($T < 240$ K) pudiendo formar un estado intermedio ferroeléctrico [Efremov *et al.*, 2004] que desaparecería por encima de T_{CO} .

Con estos resultados para la composición $x=0.33$, similares a los de la composición $x=0.50$, se pone nuevamente de manifiesto la relación entre el estado electrónico y el comportamiento dieléctrico de este compuesto.

Referencias

- Albella Martín, J. M., Martínez Duart, J. M., **Física de Dieléctricos**, Marcombo Boixareu Editores, Barcelona (1984).
- Bednorz, J. G., Mueller, K. A., **“Possible High T_c Superconductivity in the Barium-Lanthanum-Copper-Oxygen System”**, *Z. Phys. B: Condens. Matter.* **64**, 189 (1986).
- Boothroyd, A., presentación: **“Neutron and X-ray Scattering Studies of Spin, Charge and Orbital Order in TM Oxides”** en la web: <http://home.agh.edu/pl/~scootmo>.
- Cava, R. J., Batlogg, B., Palstra, T. T., Krajewski, J. J., Peck, Jr., W. F., Ramirez, A. P., Rupp, Jr., L. W., **“Magnetic and Electrical Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ”**, *Phys. Rev. B* **43**, 1229 (1991).
- Chen, S. C., Ramanujachary, K. V., Greenblatt, M., **“Investigations on the Structural, Electrical and Magnetic Properties of the Sr Substituted Ln_2NiO_4 ”**, *J. Solid State Chem.* **105**, 444 (1993).
- Cheong, S.-W., Hwang, H. Y., Chen, C. H., Batlogg, B., Rupp Jr., L. W., Carter, S. A., **“Charge-Ordered States in $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ for Hole Concentrations $n_h=1/3$ and $1/2$ ”**, *Phys. Rev. B* **49**, 7088 (1994).
- Efremov, D. V., Van den Brink, J., Khomskii, D. I., **“Bond-versus Site-Centred Ordering and Possible Ferroelectricity in Manganites”**, *Nature Mater.* **3**, 853 (2004).
- Freeman, P. G., Boothroyd, A. T., Prabhakaran, D., González, D., Enderle, M., **“Spin Reorientation Transition in the Incommensurate Stripe-Ordered Phase of $\text{La}_{3/2}\text{Sr}_{1/2}\text{NiO}_4$ ”**, *Phys. Rev. B* **66**, 212405 (2002).
- Freeman, P. G., Boothroyd, A. T., Prabhakaran, D., Lorenzana, J., **“Magnetization of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$): Spin-Glass and Memory Effects”**, *Phys. Rev. B* **73**, 014434 (2006).
- Ganguly, P., Shah, N., Phadke, M., Ramaswamy, V., Mulla, I. S., **“Deviation from Vegard’s law: Changes in the c-axis Parameter in**

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-d}$ in Relation to the Insulator-Superconductor-Metal Transition”, *Phys. Rev. B* **47**, 991 (1993).

- Han, S. H., Maple, M. B., “**Structural Aspects of Pressure-Dependent Hole Ordering in $\text{La}_{1.67}\text{M}_{0.33}\text{NiO}_4$ (M=Ca, Sr, or Ba)**”, *Phys. Rev. B* **52**, 1347 (1995).

- Homes, C. C., Vogt, T., Shapiro, S. M., Wakimoto, S., Ramirez, A. P., “**Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide**”, *Science* **293**, 673 (2001).

- Hotta, T., Dagotto, E., “**Orbital Ordering, New Phases, and Stripe Formation in Doped Layered Nickelates**”, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 227201 (2004).

- Kajimoto, R., Ishizaka, K., Yoshizawa, H., Tokura, Y., “**Spontaneous Rearrangement of the Checkerboard Charge Order to Stripe Order in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$** ”, *Phys. Rev. B* **67**, 014511 (2003).

- Klingeler, R., Buechner, B., Cheong, S.-W., Huecker, M., “**Weak ferromagnetic spin and charge stripe order in $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$** ”, *Phys. Rev. B* **72**, 104424 (2005).

- Lee, S.-H., Cheong, S.-W., “**Melting of Quasi-Two-Dimensional Charge Stripes in $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$** ”, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2514 (1997).

- Lee, S.-H., Cheong, S.-W., Yamada, K., Majkrzak, C. F., “**Charge and Canted Spin Order in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=0.275$ and $1/3$)**”, *Phys. Rev. B* **63**, 060405 (2001).

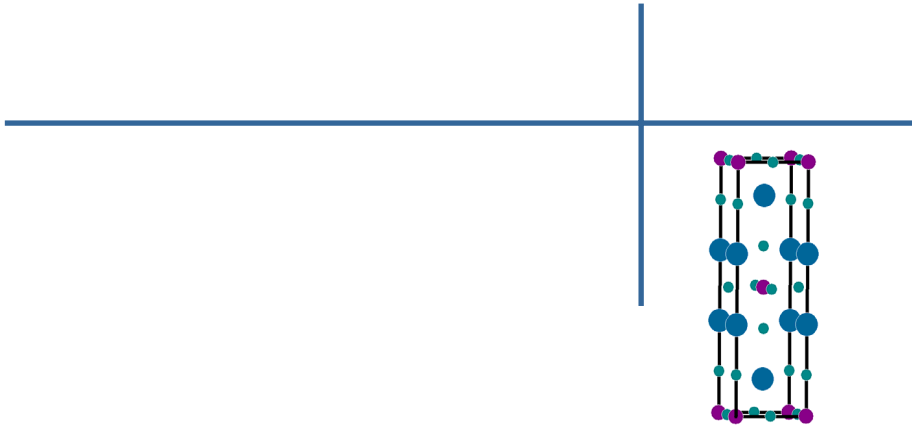
- Maxwell, J. C., **Electricity and Magnetism**, Ed. Clarendon Press, Oxford (1892).

- Millburn, J. E., Grenn, M. A., Neumann, D. A., Rosseinsky, M. J., “**Evolution of the Structure of the K_2NiF_4 Phases $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ with Oxidation State: Octahedral Distorsion and Phase Separation ($0.2 \leq x \leq 1.0$)**”, *J. Solid State Chem.* **145**, 401 (1999).

- Park, T., Nussinov, Z., Hazzard, K. R. A., Sidorov, V. A., Balatsky, A. V., Sarrao, J. L., Cheong, S.-W., Hundley, M. F., Lee, J.-S., Jia, Q. X., Thompson, J. D., “**Novel Dielectric Anomaly in the Hole-Doped $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ Insulators: Signature of an Electronic Glassy State**”, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 017002 (2005).

- Prabhakaran, D., Isla, P., Boothroyd, A. T. “**Growth of Large $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+8}$ Single Crystals by the Floating-Zone Technique**”, *J. Crystal Growth* **237-239**, 815 (2002).
- Raevski, I. P., Prosandeev, S. A., Bogatin, A. S., Malitskaya, M. A., Jastrabik, L., “**High Dielectric Permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ Nonferroelectric Perovskite Ceramics (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb)**”, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
- Ramirez, A. P., Gammel, P. L., Cheong, S-W., Bishop, D. J., Chandra, P., “**Charge Modulation in $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$: A Bulk Thermodynamic Study**”, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 447 (1996).
- Ross Macdonald, J., **Impedance Spectroscopy**, John Wiley & Sons, New York (1987).
- Ruddlesden, S. N., Popper, P., “**New Compounds of the K_2NiF_4 Type**”, *Acta Cryst.* **10**, 538 (1957).
- Sachan, V., Buttrey, D. J., Tranquada, J. M., Lorenzo, J. E., Shirane, G., “**Charge and Spin Ordering in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4.00}$ with $x = 0.135$ and 0.20** ”, *Phys. Rev. B* **51**, 12742 (1995).
- Samara, G. A., “**The Relaxational Properties of Compositionally Disordered ABO_3 Perovskites**”, *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, R367 (2003).
- Shannon, R. D., Prewitt, C. T., “**Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides**”, *Acta Cryst. B* **25**, 925 (1969).
- Shannon, R. D., Prewitt, C. T., “**Revised Values of Effective Ionic Radii**”, *Acta Cryst. B* **26**, 1046 (1970).
- Shannon, R. D., “**Dielectric Polarizabilities of Ions in Oxides and Fluorides**”, *J. Appl. Phys.* **73**, 348 (1993).
- Sinclair, D. C., Adams, T. B., Morrison, F. D., West, A. R., “ **$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-Step Internal Barrier Layer Capacitor**”, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2153 (2002).
- Subramanian, M. A., Dong, L., Duan, N., Reisner, B. A., Sleight, A. W., “**High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ Phases**”, *J. Solid State Chem.* **151**, 323 (2000).

- Takagi, H., Batlogg, B., Kao, H. L., Kwo, J., Cava, R. J., Krajewski, J. J., and Peck, W. F. Jr., “**Systematic Evolution of Temperature-Dependent Resistivity in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$** ”, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2975 (1992).
- Tranquada, J. M., Buttrey, D. J., Sachan, V., “**Simultaneous Ordering of Holes and Spins in $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$** ”, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 7, 1003 (1994).
- Tranquada, J. M., Sternlieb, B. J., Axe, J. D., Nakamura, Y., Uchida, S. “**Evidence for Stripe Correlations of Spins and Holes in Copper Oxide Superconductors**”, *Nature* **375**, 561 (1995).
- Tranquada, J. M., Wochner, P., Moodenbaugh, A. R., Buttrey, D. J., “**Field-Induced Staggered Magnetic Order in $\text{La}_2\text{NiO}_{4.133}$** ”, *Phys. Rev. B* **55**, R6113 (1997).
- von Hippel, A., **Dielectrics and Waves**, Ed. Artech House, Boston, cop.1954 (1995 imp.).
- Winkler, E., Rivadulla, F., Zhou, J.-S., Goodenough, J. B., “**Evolution of Polaron Size in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$** ”, *Phys. Rev. B* **66**, 094418 (2002).
- Wu, G., Neumeier, J. J., Ling, C. D., Argyriou, D. N., “**Temperature Evolution of the Crystal Structure of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=1/4$ and $1/3$) as Revealed through Neutron Powder Diffraction**”, *Phys. Rev. B* **65**, 174113 (2002).
- Yoshizawa, H., Kakeshita, T., Kajimoto, R., Tanabe, T., Katsufuji, T., Tokura, Y., “**Stripe Order at Low Temperatures in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ with $0.289 \leq x \leq 0.5$** ”, *Phys. Rev. B* **61**, R854 (2000).



Capítulo 5: Series $Ln_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($Ln=La, Pr, Nd, Sm; x=0.33$ y 0.50)

A la vista del interesante comportamiento dieléctrico de los compuestos $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x=0.33$ y 0.50) con orden de carga, vamos a explorar otras series de niquelatos que también presenten este fenómeno electrónico.

Para ello hemos elegido las composiciones $x=0.33$ y 0.50 de la serie $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$.

Por otro lado, también nos ha interesado analizar cómo afecta una destrucción progresiva del orden de carga y la variación de la resistencia eléctrica a las propiedades dieléctricas en los compuestos $(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ ($B=Pr, Nd$ y Sm).

5.1. SERIE $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x=0.33$ y 0.50)

5.1.1. Introducción

En esta primera parte del capítulo nos centraremos en el estudio de los compuestos de la serie $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$ de composición $x=0.50$ y $x=0.33$ de los que existen relativamente pocos trabajos en la bibliografía. En cuanto al comportamiento eléctrico del compuesto $Pr_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$, se sabe que es semiconductor y presenta una anomalía a 375 K, que es la temperatura de orden de carga [Carter *et al.*, 1995]. Por medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se ha obtenido una temperatura de transición metal-semiconductor de 228 K [Chen *et al.*, 1993]. Con respecto a sus propiedades magnéticas, este compuesto

sigue la ley de Curie-Weiss en el intervalo de temperatura 100-300 K y presenta una constante de Weiss, θ , de -80.1 K, una constante de Curie, C , igual a 3.138 emu K/mol y un momento magnético efectivo experimental de $5.010 \mu_B$ [Chen *et al.*, 1993].

En el caso del compuesto $x=0.33$, en la bibliografía está descrito que presenta también un comportamiento semiconductor con una anomalía en la resistividad asociada al orden de carga a la temperatura de 170 K [Carter *et al.*, 1995].

A continuación nos referiremos a su caracterización estructural seguida de un estudio de sus propiedades magnéticas, de transporte y, sobre todo, dieléctricas.

5.1.2. Síntesis de las muestras

Estos materiales han sido sintetizados por el método cerámico siguiendo los mismos pasos y tratamientos térmicos que para la obtención de los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=0.33$ y 0.50), preparándose también dos tipos de muestra, P (prensada a $2-3$ Tn/cm²) y CP (prensada a 10 Tn/cm²). Cabe señalar, que el óxido de la tierra rara empleado en su síntesis fue Pr_6O_{11} (pureza 99.99%).

5.1.3. Morfología

Las micrografías SEM revelan que tanto en el caso del material de composición $x=0.50$ como $x=0.33$, las muestras policristalinas están formadas por partículas en forma de plaquetas. El tamaño de partícula promedio de las muestras que habían sido compactadas a una presión de $2-3$ Tn/cm² oscila entre $\sim 3.5-4.5 \mu\text{m}$ ($x=0.50$) y $\sim 5 \mu\text{m}$ (0.33), aumentando un poco el tamaño de grano y, sobre todo, el grado de sinterización entre las partículas en las muestras sometidas a una mayor presión, con un tamaño promedio de partícula de $\sim 5 \mu\text{m}$ para ambas, disminuyendo también la porosidad (figura 5.1).

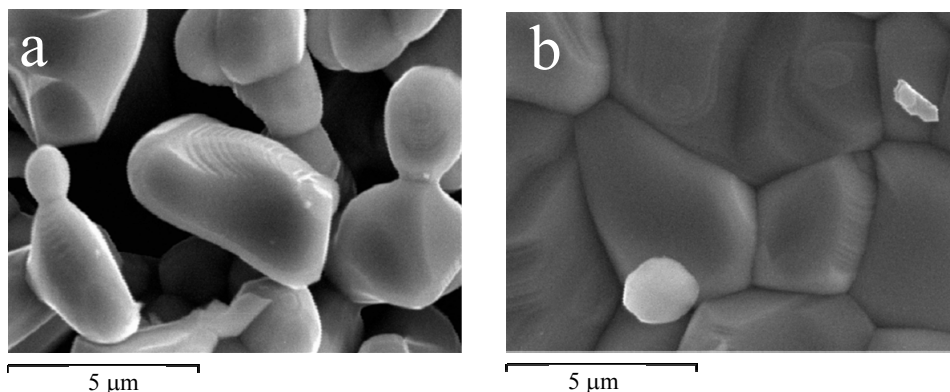


Figura 5.1. Micrografías SEM de la muestra $\text{Pr}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ (a) cerámica P y (b) cerámica CP

5.1.4. Contenido en oxígeno

Los resultados de las valoraciones iodométricas indican que el contenido en oxígeno en estos compuestos es muy próximo al estequiométrico. Así tenemos que la muestra $x=0.50$ presenta un contenido en oxígeno de 3.99 (± 0.01) y la muestra $x=0.33$ de 4.03 (± 0.01).

5.1.5. Caracterización estructural mediante DRX en polvo cristalino

En los difractogramas de RX de las muestras obtenidas aparecen únicamente los máximos correspondientes a la fase K_2NiF_4 que queríamos obtener, es decir, hemos obtenido las fases puras para las composiciones $x=0.50$ y 0.33 de la serie $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$.

Para obtener información estructural detallada sobre estos compuestos hemos realizado el refinamiento del perfil completo de los difractogramas de RX mediante el método Rietveld. Para ello hemos partido del mismo modelo estructural que para el caso de la serie anterior: grupo espacial $I4/mmm$.

En la tabla 5.1 se presentan los valores obtenidos del ajuste a temperatura ambiente: parámetros de celda, posiciones atómicas e índices de discrepancia (R_{wp} , R_p , R_B y χ^2) para estos dos compuestos.

$Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$	x=0.50	x=0.33
a (Å)	3.7861 (1)	3.8030 (1)
c (Å)	12.5452 (5)	12.5086 (3)
z (La/Sr)	0.3611 (1)	0.3613 (1)
z (O1)	0.1707 (2)	0.1702 (5)
R_{wp}	11.31	11.41
R_p	8.61	8.69
R_B	4.21	3.78
χ^2	2.09	1.78

Tabla 5.1. Parámetros estructurales e índices de discrepancia a temperatura ambiente de las muestras $x=0.50$ y 0.33 de la serie $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$

En cuanto a la evolución de los parámetros en esta serie, vemos que el parámetro a disminuye y el parámetro c aumenta con el grado de dopaje. Por otro lado, si comparamos estos valores con los equivalentes de los compuestos de lantano vemos que tanto en la composición $x=0.50$ como en $x=0.30$, los parámetros a y c decrecen al disminuir el radio iónico de la tierra rara ($r_{La^{3+}}^{IX} = 1.216 \text{ \AA}$, $r_{Pr^{3+}}^{IX} = 1.179 \text{ \AA}$ [Shannon *et al.*, 1969 y 1970]).

En la tabla 5.2 se presentan las distancias de enlace entre el catión níquel y el oxígeno, y los parámetros de distorsión del octaedro c/a y σ para estos dos compuestos. Como podemos deducir de los datos obtenidos, estas dos muestras presentan también una distorsión tetragonal del entorno octaédrico del ion níquel.

$Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$	$x=0.50$	$x=0.33$
$d_{Ni-O(1)}$ (Å)	2.1415 (1)	2.1286 (1)
$d_{Ni-O(2)}$ (Å)	1.8930 (1)	1.9015 (1)
σ	1.1313	1.1194
c/a	3.3135	3.2891

Tabla 5.2. Distancias de enlace Ni-O(1) y Ni-O(2), parámetros de distorsión σ y c/a de la serie $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$

Si ahora nos fijamos en el grado de distorsión de los octaedros en las series de lantano y praseodimio, se observa que el compuesto con menor distorsión es $Pr_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ y que las distancias $d_{Ni-O(1)}$ y $d_{Ni-O(2)}$ disminuyen con el radio iónico de la tierra rara.

5.1.6. Propiedades magnéticas

La dependencia de la susceptibilidad molar χ_m con la temperatura de estos compuestos (muestras cerámicas P) se recoge en la figura 5.2. Se puede observar que la magnetización disminuye ligeramente con el grado de dopaje y en el caso de $x=0.50$ no hay prácticamente desdoblamiento de las curvas ZFC/FC.

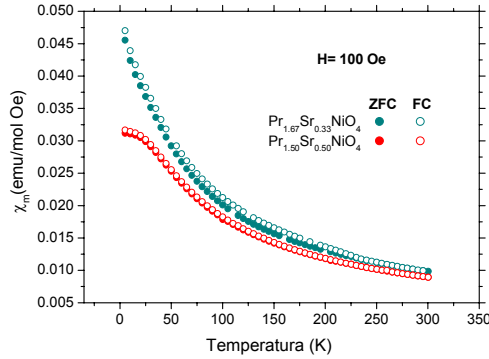


Figura 5.2. Curvas de $\chi_m(T)$ obtenidas en condiciones de ZFC y FC a 100 Oe para las muestras $x=0.50$ y 0.33 de la serie $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

Si representamos la inversa de χ_m de estos compuestos frente a la temperatura, vemos que los datos se ajustan a la ley de Curie-Weiss en el intervalo de temperatura 180-300 K, cuando $x=0.50$, y entre 230-300 K, cuando $x=0.33$. De dichos ajustes podemos determinar la constante de Weiss, θ , y el momento magnético efectivo por ion níquel, $\mu_{\text{ef-Ni}}$, después de substrair la contribución de la tierra rara. Para ello tenemos en cuenta que el momento magnético efectivo se define como:

$$(\mu_{\text{ef-total}})^2 = (\mu_{\text{ef-Ni}})^2 + (2-x)(\mu_{\text{ef-Pr}})^2 \quad (5.1)$$

Y el valor del momento magnético efectivo para el ion Pr^{3+} es de $3.58 \mu_B$ [Morrish, 1965]. Los valores obtenidos quedan reflejados en la tabla 5.3.

x	$\mu_{\text{ef-Ni}} (\mu_B)$	$\theta (\text{K})$
0.50	3.11	-105
0.33	3.05	-91

Tabla 5.3. Valores del $\mu_{\text{ef-Ni}}$ y de θ para las composiciones $x=0.50$ y 0.33 de la serie $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

Por otro lado, si representamos los ciclos de magnetización, $M(H)$ de estos dos compuestos, figura 5.3, a la temperatura de 5 K y bajo un campo magnético máximo de 50 kOe, se observa que:

- 1) Ninguno de los dos compuestos presentan saturación de la magnetización bajo el campo máximo aplicado.
- 2) La magnetización disminuye con el aumento del grado de dopaje.
- 3) La magnetización presenta un comportamiento prácticamente lineal con el campo y un campo coercitivo muy pequeño de ~ 10 Oe.

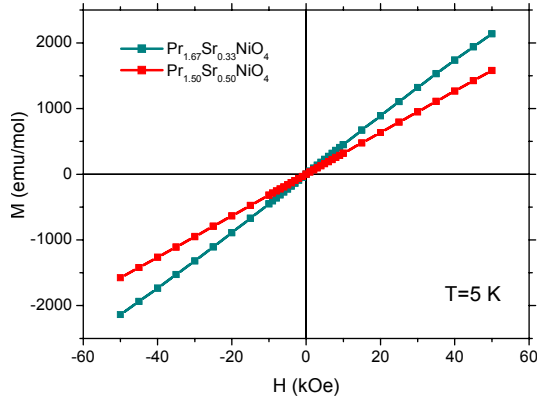


Figura 5.3. Ciclos de histéresis de las muestras de la serie $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x=0.33$ y 0.50)

5.1.7. Propiedades de transporte

5.1.7.1. Resistencia eléctrica

Al medir la resistividad eléctrica en las muestras cerámicas P en función de la temperatura se observa un comportamiento semiconductor en ambos compuestos (figura 5.4). Y también la presencia de cierta histéresis entre las medidas en subida (calentando, $78 \rightarrow 350$ K) y en bajada (enfriando, $350 \rightarrow 78$ K) a la temperatura de ~ 140 K para la muestra $x=0.50$, cuyo origen podría estar relacionado con el cambio en el patrón de orden de carga que puede tener lugar en torno a dichas

temperaturas, y a ~ 170 K para la muestra $x=0.33$, que es la temperatura de orden de carga de este compuesto.

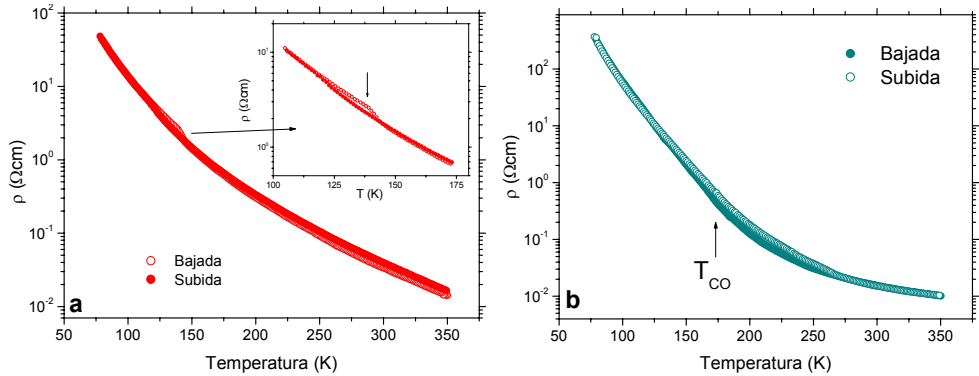


Figura 5.4. Medidas de la resistividad eléctrica en función de la temperatura (a) en el compuesto $\text{Pr}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ y (b) $\text{Pr}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$

5.1.7.2. Coefficiente Seebeck

El poder termoeléctrico de estas muestras prensadas a $2\text{-}3 \text{ Tn/cm}^2$ (figura 5.5) presenta valores positivos a bajas temperaturas y negativos a partir de 215 K, en el caso de la muestra $x=0.50$, y de 265 K, para $x=0.33$. Este cambio de signo nos indica que cambia la naturaleza de los portadores que pasan de ser “huecos” a ser “electrones”.

A partir de 290 y 325 K, para $x=0.50$ y 0.33 , respectivamente, el coeficiente Seebeck se vuelve constante, lo que es indicativo de una conducción polarónica.

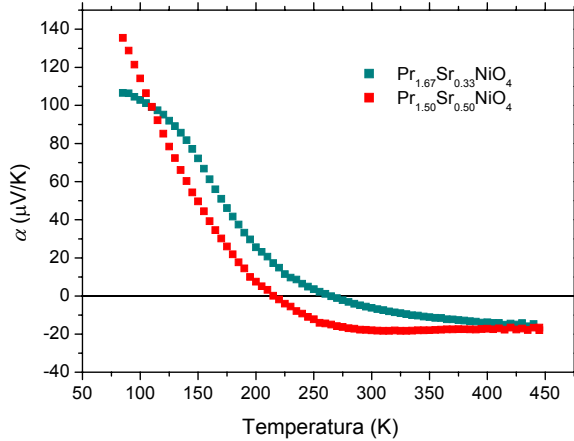


Figura 5.5. Coeficiente Seebeck de las muestras $x=0.33$ y 0.50 de la serie $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$

5.1.8. Propiedades dieléctricas

A continuación mostraremos los resultados más destacados de las propiedades dieléctricas para las dos composiciones de esta serie.

5.1.8.1. Comportamiento general: Muestra cerámica

El comportamiento de ϵ_r' , ϵ_r'' y la tangente de pérdidas de las muestras P en función de la frecuencia es muy similar al descrito para los compuestos $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ por lo que explicaremos únicamente con más detalle las diferencias más notables. En ambas composiciones, tras un descenso inicial en la representación de ϵ_r' , llegamos nuevamente a un valor alto y casi constante (*plateau*) tras el cual se produce un descenso de la constante dieléctrica al aumentar la frecuencia (figura 5.6a).

En cuanto a la parte imaginaria, esta presenta en los dos casos valores muy altos que casi varían linealmente con la frecuencia y aumentan con la temperatura. Por otro lado, la tangente de pérdidas presenta valores que siguen siendo muy altos, comprendidos entre 1 y 10^4 (figura 5.6b).

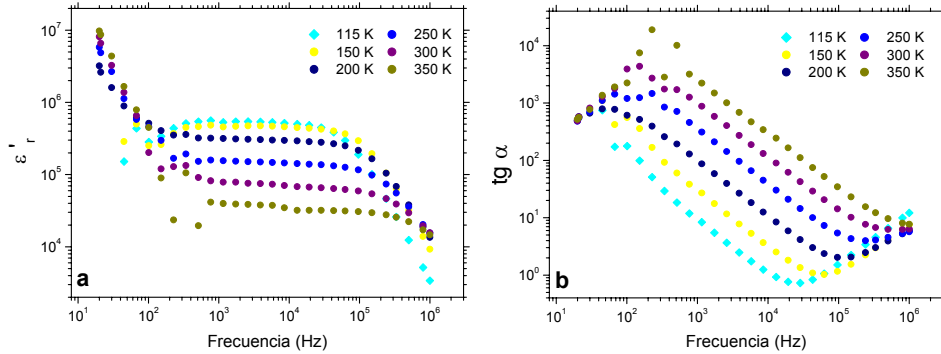


Figura 5.6. Dependencia con la frecuencia de (a) ϵ_r' y (b) $\text{tg } \alpha$ a distintas temperaturas para la muestra $\text{Pr}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ (se obtienen resultados similares para la composición $x=0.33$)

Si se comparan los valores obtenidos de ϵ_r' y de $\text{tg } \alpha$ para las composiciones $x=0.33$ y 0.50 (figura 5.7), se observa que el valor de la constante dieléctrica en la representación de ϵ_r' (ν) es mayor para la composición $x=0.50$, aunque a temperaturas cercanas a la ambiente las dos composiciones presentan un valor muy similar (figura 5.7a). En cuanto a la tangente de pérdidas, las muestras presentan valores muy parecidos en el rango de temperatura estudiado (figura 5.7b).

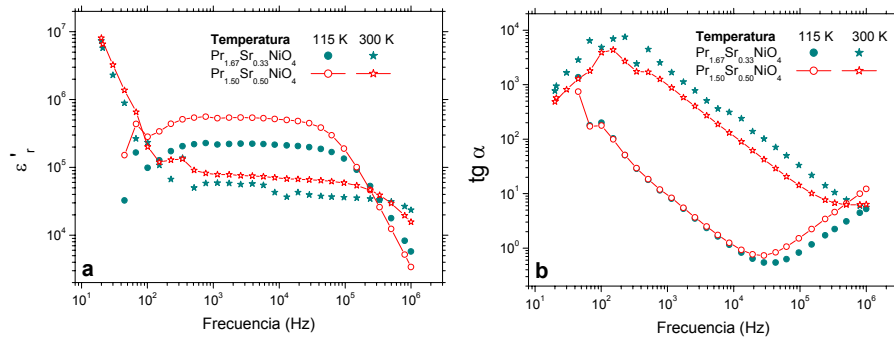


Figura 5.7. Comparación de (a) ϵ_r' (ν) y (b) $\text{tg } \alpha$ (ν), a distintas temperaturas, para las muestras $x=0.50$ y 0.33 de la serie $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (medidas realizadas utilizando contactos de oro)

Si ahora comparamos los valores obtenidos de ϵ_r' y de $\text{tg } \alpha$ para la composición $x=0.50$ de las series de praseodimio y lantano a 115 y 300 K (figura 5.8), se observa que para $T=115$ K el valor en el *plateau* de la constante dieléctrica más alto lo presenta la muestra de praseodimio, en cambio a 300 K, el valor más alto lo presenta la muestra dopada con lantano (figura 5.8a). Como podemos observar en la figura 5.8b, la muestra que presenta un valor más bajo de la tangente de pérdidas es la muestra dopada con praseodimio, aunque es bastante similar en las dos muestras en el rango de temperatura estudiado.

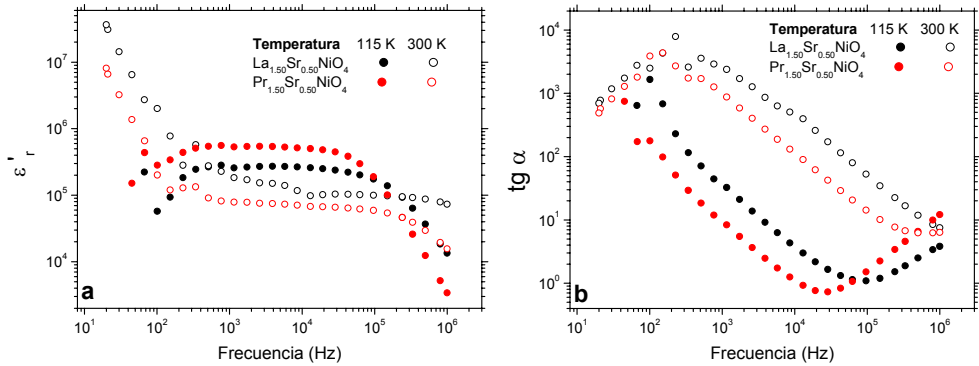


Figura 5.8. Influencia de la tierra rara en las muestras P de la serie $Ln_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$: (a) ϵ_r' (ν) y (b) $\text{tg } \alpha$ (ν) a 115 y 300 K (medidas realizadas utilizando contactos de oro)

Al analizar la influencia de la tierra rara para el caso de la composición $x=0.33$, tenemos que en la representación de ϵ_r' (ν) (figura 5.9a) la muestra de lantano presenta a ambas temperaturas un valor mayor. En cambio, la extensión del *plateau* a bajas temperaturas es mayor para la muestra de praseodimio.

En cuanto a la tangente de pérdidas, se observa que los valores en las dos muestras son muy similares en el rango de temperatura estudiado; aunque cabe señalar que a 115 K y frecuencias superiores a 10^4 Hz, la muestra de lantano experimenta mayores pérdidas con respecto a la muestra de praseodimio, pero al aumentar la frecuencia vuelven a presentar valores similares.

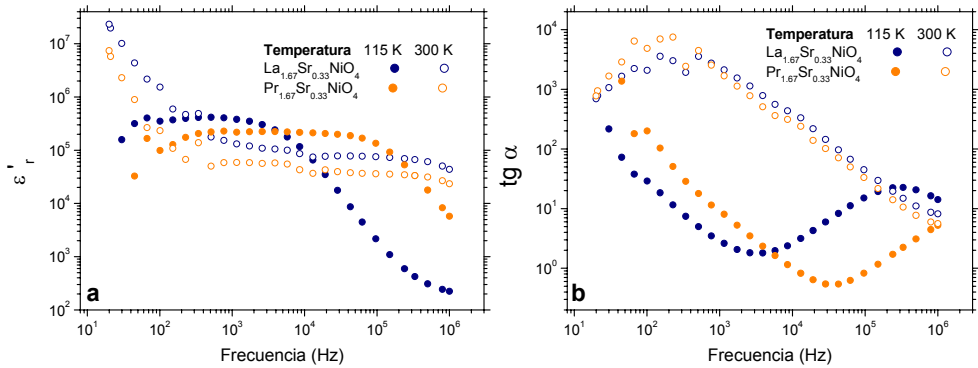


Figura 5.9. Influencia de la tierra rara en las muestras P de la serie $Ln_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$: (a) $\epsilon_r''(\nu)$ y (b) $tg \alpha(\nu)$, a 115 y 300 K (medidas realizadas utilizando contactos de oro)

En vista de que las muestras presentan una cierta conductividad, esta debe jugar un papel importante en la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica, como en las muestras de la serie anterior, por lo que es necesario restarle la contribución por portadores libres de carga [Albella *et al.*, 1984]. Al representar $\epsilon_{r,dié}''$ así obtenida frente a ϵ_r' (figura 5.10a) obtenemos un semicírculo en los dos compuestos estudiados de la serie $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$ que se adapta al modelo de Debye. Por otro lado, al representar $\epsilon_{r,dié}''$ frente a la frecuencia, observamos un pico a bajas frecuencias y otro a frecuencias mayores. De la posición del máximo de este segundo pico obtenemos los tiempos característicos de los procesos de relajación activados térmicamente en función de la temperatura. Su representación en este caso no sigue un comportamiento tipo Arrhenius.

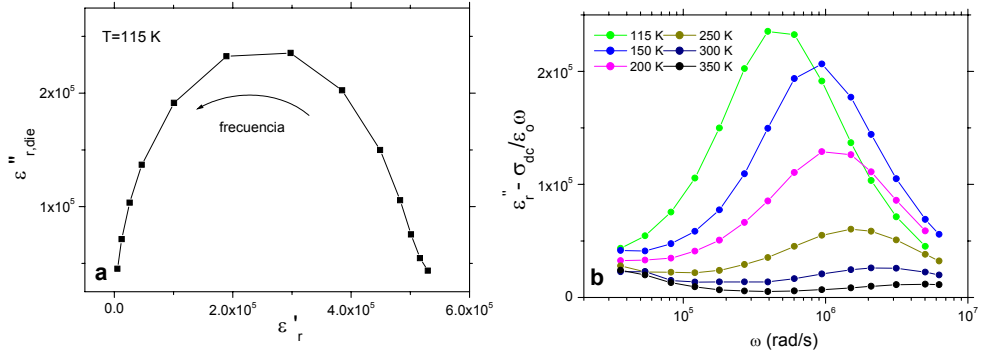


Figura 5.10. (a) Diagrama de Argand, $\epsilon''_{r,die}$ frente a ϵ'_r , a 115 K y (b) detalle de la dependencia con la frecuencia angular de $\epsilon''_{r,die}$ a distintas temperaturas, de la muestra $Pr_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$

Por otro lado, la variación de la conductividad ac de estas muestras en función de la frecuencia (figura 5.11) presenta un valor constante hasta aproximadamente 10^4 Hz y luego la conductividad aumenta con la frecuencia.

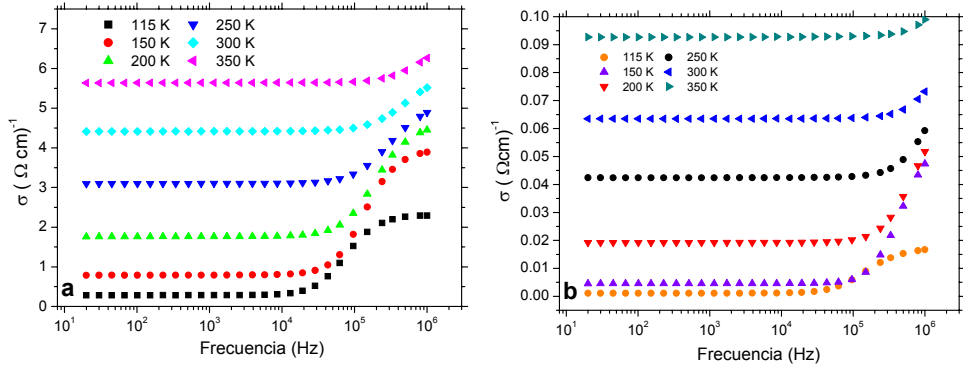


Figura 5.11. Variación de la conductividad frente a la frecuencia a diversas temperaturas para las muestra cerámicas (a) $Pr_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ y (b) $Pr_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$, con contactos de oro

Si representamos ahora ϵ'_r frente a la temperatura a diferentes frecuencias, en la muestra $x=0.50$ observamos la presencia de un máximo alrededor de

140-170 K (figura 5.12a). Esta temperatura del máximo está en las proximidades de la temperatura en la cual observamos histéresis en las medidas de resistividad eléctrica y donde podría estar cambiando el patrón de orden de carga.

Si hacemos esta representación para la composición $x=0.33$, también se observa un máximo a la temperatura ~ 170 K. En este caso esta temperatura coincide con la temperatura en la que se establece el orden de carga tipo *stripe* en el compuesto $\text{Pr}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$, $T_{\text{CO}}=170$ K (figura 5.12b).

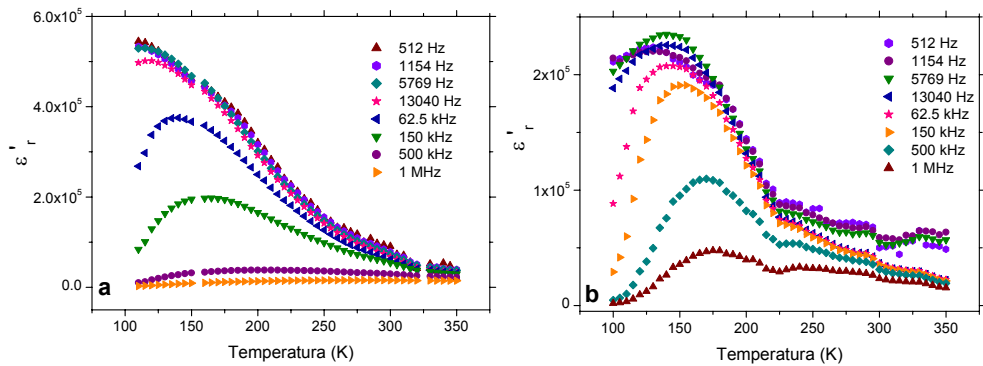


Figura 5.12. Dependencia con la temperatura de ϵ''_L a distintas frecuencias para las muestras cerámicas (a) $\text{Pr}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ y (b) $\text{Pr}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ con contactos de oro

5.1.8.2. Influencia del grado de sinterización de las muestras

Al hacer el estudio de la influencia del grado de sinterización de las muestras sobre sus propiedades dieléctricas, vemos que en los dos materiales de la serie $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, la muestra sometida a *cold-press* (muestra CP) presenta un comportamiento similar a la muestra prensada a 2-3 Tn/cm² (muestra P) pero con valores mayores en el *plateau*, sobre todo al aumentar la temperatura (figuras 5.13a y 5.14a).

En cuanto a la tangente de pérdidas de estas muestras, vemos que las muestras prensadas a 2-3 Tn/cm² presentan un valor mayor que las muestras *cold-press* (figuras 5.13b y 5.14b).

Cabe destacar que las muestras CP presentan en todos los casos un mejor comportamiento dieléctrico que las muestras P.

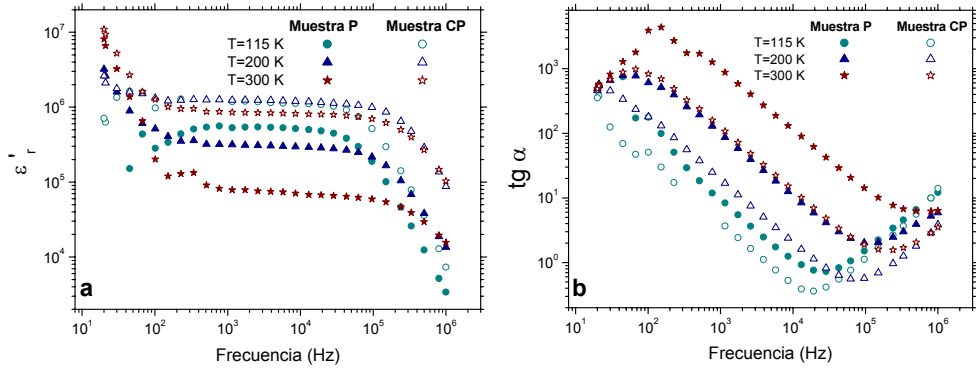


Figura 5.13. Influencia del grado de compactación de la muestra cerámica $Pr_{1.50}Sr_{0.50}NiO_4$ sobre los resultados (a) $\epsilon_r'(\nu)$ y (b) $tg \alpha(\nu)$, a distintas temperaturas

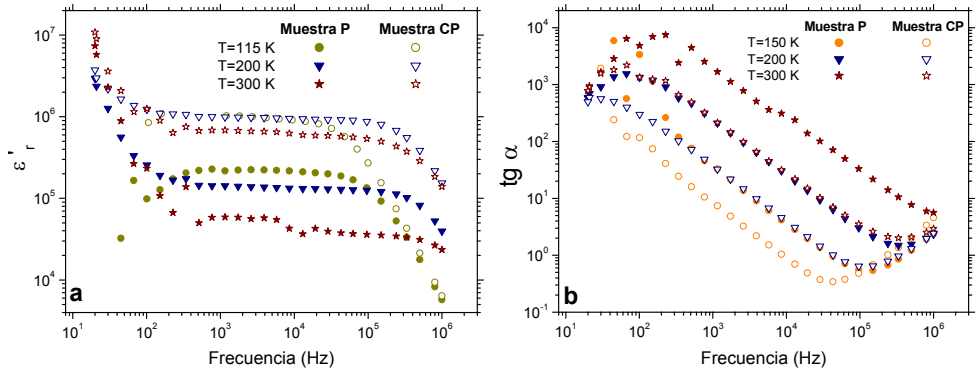


Figura 5.14. Influencia del grado de compactación de la muestra cerámica $Pr_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ sobre los resultados (a) $\epsilon_r'(\nu)$ y (b) $tg \alpha(\nu)$, a distintas temperaturas

5.1.8.3. Discusión

De nuevo para tratar de separar las posibles contribuciones extrínsecas y/o intrínsecas hemos recurrido al análisis de los diagramas de impedancia compleja. Tanto para la muestra prensada a $2-3 \text{ Tn/cm}^2$ como para la muestra *cold-press*, las representaciones de Z'' frente a Z' presentan un único semicírculo que no

intercepta el origen, es decir, sólo vemos la contribución extrínseca a la respuesta dieléctrica en el rango de frecuencias y temperaturas alcanzable por el equipo experimental utilizado.

Los resultados obtenidos al variar el grado de sinterización de las muestras pueden ser racionalizados nuevamente mediante el modelo de polarización interfacial Maxwell-Wagner. Como en este caso la conductividad total de las dos muestras es muy parecida (figura 5.15), hay que tener en cuenta la variación de las fronteras de grano, d_2 , en las muestras. Una disminución de las fronteras de grano (muestra *cold-press*) provocaría un aumento en el valor de la constante dieléctrica según la ecuación 4.6, resultado que también se obtiene experimentalmente.

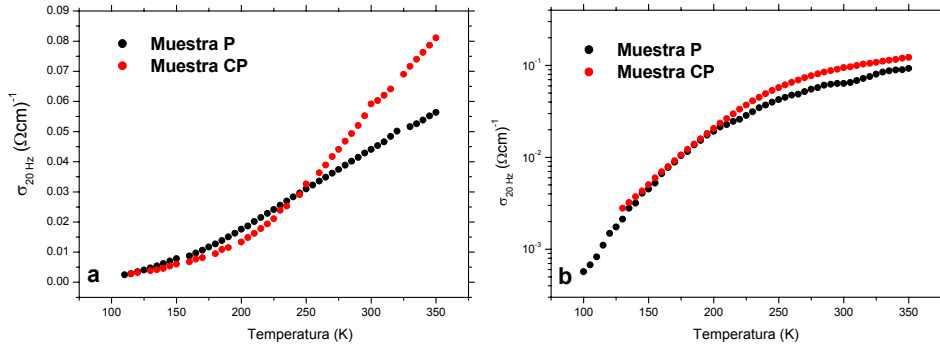


Figura 5.15. Variación de la conductividad a 20 Hz frente a la temperatura para las muestras (a) $\text{Pr}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ y (b) $\text{Pr}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ (muestras P y CP)

Como en los casos anteriores (figura 5.16), el máximo que aparece en la representación de ϵ_r' en función de la temperatura para estos dos compuestos no puede ser justificado con la ecuación de Maxwell-Wagner para la parte real de la permitividad dieléctrica (ecuación 4.10) [Albella *et al.*, 1984].

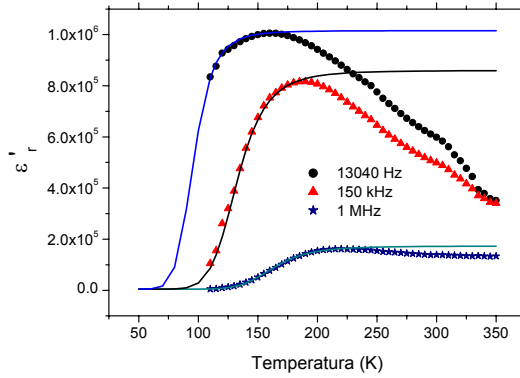


Figura 5.16. Comparación de los datos de ϵ'_r (ν) experimentales (símbolos) y el ajuste a la ecuación de Maxwell-Wagner (líneas) para diferentes frecuencias en el caso de la muestra $\text{Pr}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ cerámica CP (el valor de $\epsilon'_{r,\infty}$ se ha fijado, dado que su valor no se puede observar en los datos experimentales)

Por tanto, aquí nuevamente la dependencia con la temperatura de ϵ'_r está modelada por el término intrínseco que contribuye a la respuesta dieléctrica y que presentaría un máximo en el intervalo donde aparece el máximo en la representación de $\epsilon'_r(T)$, pues tanto las contribuciones extrínsecas como la conductividad varían monótonamente con la temperatura.

En el caso del compuesto $\text{Pr}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$, este máximo en la parte real de la permitividad dieléctrica intrínseca puede ser justificado por la coexistencia de *site-centered* y *bond-centered stripes* en el estado de orden de carga ($T < 170$ K), pudiendo formar un estado intermedio ferroeléctrico [Efremov *et al.*, 2004] que desaparecería por encima de T_{CO} .

En cuanto a la justificación del máximo que aparece en la representación del compuesto $\text{Pr}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$, pensamos que a semejanza de la muestra de lantano, en este intervalo de temperatura hay un reordenamiento del patrón de orden de carga de tipo *stripe* a tipo *checkerboard*, lo que provocaría la desaparición del estado ferroeléctrico intermedio.

5.2. SERIE $(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ (B=Pr, Nd y Sm)

5.2.1. Introducción

Con esta serie hemos intentado estudiar cómo afecta al orden de carga, a la resistencia eléctrica y a las propiedades dieléctricas del material la sustitución parcial del ion lantano en la posición A del compuesto $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ por praseodimio, neodimio o samario.

5.2.2. Síntesis de las muestras

Las muestras han sido sintetizadas por el método cerámico siguiendo los mismos tratamientos térmicos que para la obtención de las muestras P y CP de las series $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ y $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$, pero utilizando entre los reactivos de partida los correspondientes óxidos de tierra rara: La_2O_3 , Pr_6O_{11} y Nd_2O_3 (pureza 99.99%).

5.2.3. Morfología

En esta serie, las micrografías SEM revelan que las partículas de las muestras policristalinas son bastante heterogéneas y su tamaño promedio es del orden de 4-5 μm (figura 5.17).

Al igual que en las series anteriores, se observa que en las muestras *cold-press* aumenta un poco el tamaño de partícula ($\sim 5 \mu m$) y muy marcadamente su grado de sinterización.

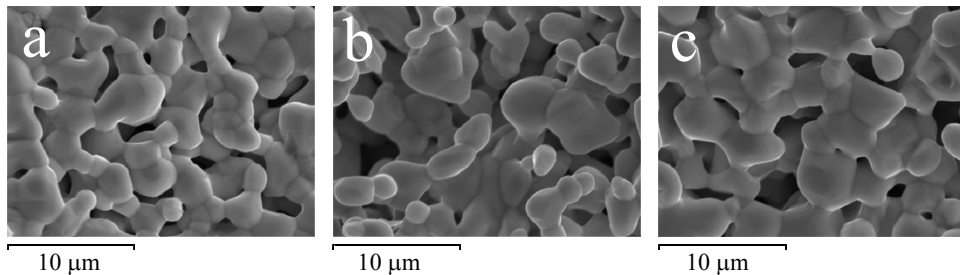


Figura 5.17. Micrografías SEM de la serie $(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$, para las muestras P (a) B=Pr, (b) B=Nd y (c) B=Sm

5.2.4. Contenido en oxígeno

Mediante la realización de valoraciones iodométricas, obtenemos que las muestras con Pr, Nd y Sm presentan un contenido en oxígeno de 4.01, 4.02 y 4.03 (± 0.01), respectivamente; es decir, son casi estequiométricas en oxígeno.

5.2.5. Caracterización estructural mediante DRX en polvo cristalino

En los difractogramas de RX obtenidos para estas muestras aparecen únicamente los máximos correspondientes a la fase K_2NiF_4 que queríamos obtener, es decir, hemos obtenido las fases puras de estos compuestos.

Para obtener información estructural detallada sobre estos materiales hemos realizado el refinamiento del perfil completo de los difractogramas de RX mediante el método Rietveld. El modelo estructural de partida empleado es el grupo espacial $I4/mmm$.

Como en los compuestos anteriores, en la tabla siguiente se presentan los valores obtenidos del ajuste a temperatura ambiente de los parámetros de celda, posiciones atómicas e índices de discrepancia (R_{wp} , R_p , R_B y χ^2).

$(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$	B=Pr	Nd	Sm
a (Å)	3.8148 (1)	3.8105 (1)	3.8066 (1)
c (Å)	12.6135 (3)	12.5774 (3)	12.5140 (4)
z (La/Sr)	0.3616 (1)	0.3620 (1)	0.3611 (1)
z (O1)	0.1714 (5)	0.1720 (4)	0.1713 (5)
R_{wp}	11.37	11.17	12.41
R_p	8.29	7.89	9.20
R_B	1.26	1.88	2.38
χ^2	1.92	1.70	1.86

Tabla 5.4. Parámetros estructurales e índices de discrepancia a temperatura ambiente de las muestras $B=Pr, Nd$ y Sm de la serie $(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$

Si nos fijamos en estos resultados vemos que los parámetros a y c disminuyen (sobre todo este último) al introducir un catión de menor tamaño en la posición del lantano:

$$\text{La}^{3+} ({}^{\text{IX}}r_{\text{La}^{3+}} = 1.216 \text{ \AA}) > \text{Pr}^{3+} ({}^{\text{IX}}r_{\text{Pr}^{3+}} = 1.179 \text{ \AA}) > \text{Nd}^{3+} ({}^{\text{IX}}r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.163 \text{ \AA}) > \text{Sm}^{3+} ({}^{\text{IX}}r_{\text{Sm}^{3+}} = 1.132 \text{ \AA}) \text{ [Shannon } et al., 1969 \text{ y } 1970]$$

En la tabla 5.5 se presentan las distancias de enlace entre el catión níquel y el oxígeno, y los parámetros de distorsión del octaedro c/a y σ . Como podemos observar, estos materiales presentan también una distorsión tetragonal del entorno octaédrico del ion níquel. Además las muestras con B=Pr y Nd, presentan prácticamente el mismo grado de distorsión, mayor que en la muestra con samario.

$(\text{La}_{0.50}\text{B}_{0.50})_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$	B=Pr	Nd	Sm
$d_{\text{Ni-O}(1)} (\text{\AA})$	2.1623 (1)	2.1630 (1)	2.1440 (1)
$d_{\text{Ni-O}(2)} (\text{\AA})$	1.9074 (1)	1.9052 (1)	1.9033 (1)
σ	1.1336	1.1353	1.1265
c/a	3.3064	3.3007	3.2874

Tabla 5.5. Distancias de enlace Ni-O(1) y Ni-O(2), parámetros de distorsión σ y c/a, de la serie $(\text{La}_{0.50}\text{B}_{0.50})_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$

5.2.6. Propiedades magnéticas

En cuanto a las propiedades magnéticas de estos compuestos (muestras P) primero compararemos las muestras de praseodimio y de neodimio porque la muestra de samario presenta un comportamiento inusual de la susceptibilidad magnética. Sus curvas de susceptibilidad molar, χ_m , en función de la temperatura se recogen en la figura 5.18. En ella vemos que ambas muestras presentan un valor

similar de χ_m por encima de ~ 70 K y luego se separan a temperaturas inferiores, presentando mayor susceptibilidad la muestra de neodimio.

Como también ocurría en la muestra de lantano, las muestras de praseodimio y neodimio presentan un máximo a 10 K y a 15 K, respectivamente, cuyo origen no está claro.

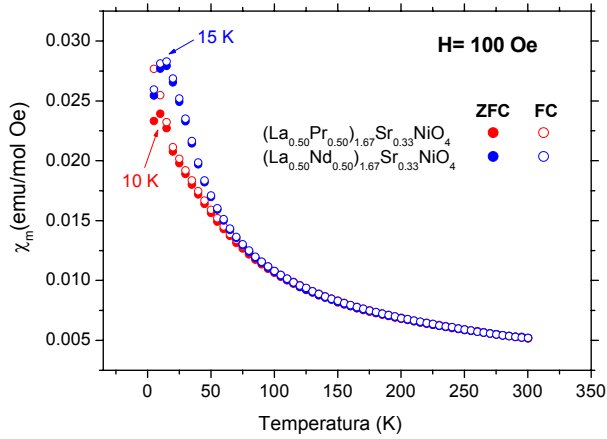


Figura 5.18. Curvas de $\chi_m(T)$ obtenidas en condiciones de ZFC y FC para las muestras $(La_{0.50}Pr_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ y $(La_{0.50}Nd_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$

Si se representa la inversa de χ_m de estos compuestos frente a la temperatura, vemos que los valores se ajustan a la ley de Curie-Weiss en el intervalo 150-300 K. De dichos ajustes se puede determinar el momento magnético efectivo por ion níquel, μ_{ef-Ni} , después de substrair la contribución de la tierra rara, y la constante de Weiss, θ . Estos valores vienen detallados en la tabla 5.6.

B	μ_{ef-Ni} (μ_B)	θ (K)
Pr	2.44	-102
Nd	2.36	-99

Tabla 5.6. Valores del μ_{ef-Ni} y de θ

La constante de Weiss es negativa en ambos casos, lo que nos indica que estos compuestos presentan también interacciones antiferromagnéticas.

Por otro lado, si representamos los ciclos de magnetización, $M(H)$ de estos compuestos, figura 5.19, a la temperatura de 5 K y bajo un campo magnético máximo de 50 kOe, observamos que:

- 1) Ninguno de los compuestos presentan saturación de la magnetización bajo el campo máximo aplicado, 50 kOe.
- 2) La magnetización de las muestras de praseodimio y neodimio aumenta al disminuir el radio de la tierra rara, al tiempo que aumenta su momento magnético.
- 3) Las muestras presentan un comportamiento casi lineal con el campo y un valor de campo coercitivo del orden de 30 Oe.

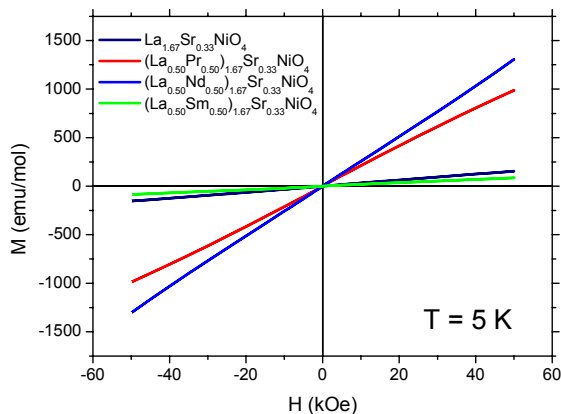


Figura 5.19. Ciclos de histéresis de la muestra $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ y de la serie $(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$

Como ya mencionamos con anterioridad, en la muestra dopada con samario hay que realizar un estudio más detallado puesto que hay que tener en cuenta que la susceptibilidad molar, χ_m , de los cationes Sm^{3+} presenta un comportamiento inusual en función de la temperatura, aumentando rápidamente a temperaturas bajas. Este comportamiento es debido a que este catión puede

presentar población en los niveles energéticos no fundamentales, ya que la diferencia entre ellos es comparable al valor de energía térmica $k_B T$.

En este caso, para restar la contribución de los cationes Sm^{3+} y obtener el valor del μ_{ef} de los cationes níquel, se ha considerado que la susceptibilidad molar de los cationes Sm^{3+} se rige por la siguiente expresión [Frank, 1932]:

$$\chi_m = \frac{0.1241}{xT} \left[\frac{2.14x + 3.67 + (42.9x + 0.82)e^{-7x} + (142x - 0.33)e^{-16x} + \dots}{3 + 4e^{-7x} + 5e^{-16x} + 6e^{-27x} + \dots} \right] \quad (5.2)$$

siendo $x=220/T$

En la figura 5.20 podemos observar las curvas ZFC y FC obtenidas experimentalmente sin restar la contribución del ion Sm^{3+} , y que parecen indicar que no hay orden magnético de largo alcance.

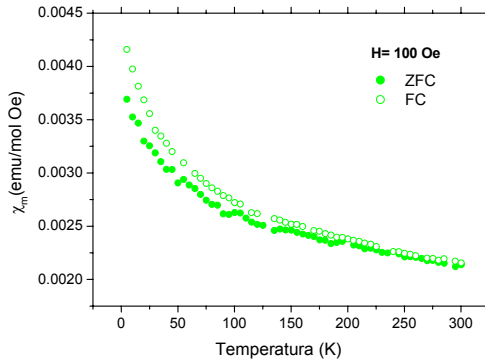


Figura 5.20. Curvas de $\chi_m(T)$ obtenidas en condiciones de ZFC y FC para la muestra $(La_{0.50}Sm_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ sin restar la contribución del ion Sm^{3+}

Restando la contribución de los iones Sm^{3+} se observa que el compuesto cumple la ley de Curie-Weiss en el intervalo 210-300 K. De este ajuste se obtiene un valor del momento magnético efectivo por ion níquel, μ_{efNi} , de $3.47 \mu_B$ y una constante de Weiss, θ , de -850 K.

En cuanto a la magnetización de esta muestra a 5 K (figura 5.19) se observa una importante disminución con respecto a las muestras dopadas con

praseodimio o neodimio, lo que podría estar indicando que a esa temperatura la subred del Sm^{3+} compensa parcialmente a la subred del ion níquel, lo que hace que este compuesto presente un débil ferrimagnetismo.

5.2.7. Propiedades de transporte

5.2.7.1. Resistencia eléctrica

En la figura 5.21 vemos el comportamiento eléctrico de los miembros de esta serie. Lo primero que se observa claramente es que no se produce un cambio brusco en la curva de la resistividad eléctrica frente a la temperatura, como ocurre en la muestra de lantano a la temperatura de ~ 240 K en la que se establece el orden de carga.

Por otro lado, el valor de la resistividad eléctrica en las tres muestras P dopadas con praseodimio, neodimio y samario es bastante próximo entre sí. Cabe señalar que la muestra con neodimio es la que presenta menor resistividad a $T > 175$ K, pero en cambio a bajas temperaturas la muestra de samario es la que se vuelve más resistiva de esta serie.

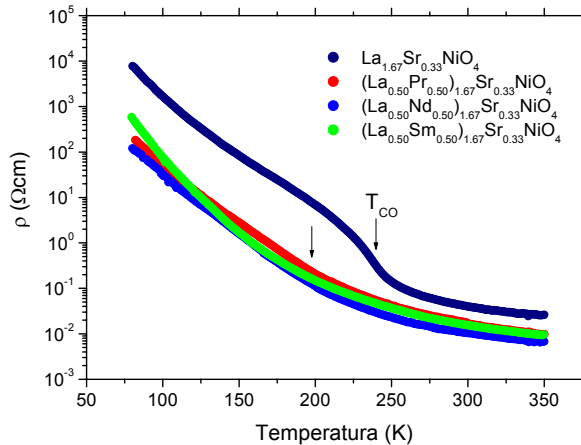


Figura 5.21. Variación de la resistividad eléctrica de la muestra $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ y de las muestras obtenidas al sustituir el ion lantano en la serie $(\text{La}_{0.50}\text{B}_{0.50})_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ por Pr, Nd o Sm

En la figura 5.22 vemos que al realizar las medidas de resistividad en función de la temperatura en bajada y en subida, las muestras dopadas con praseodimio y neodimio presentan una cierta histéresis alrededor de 200 K, aunque en el caso de la muestra de samario esta histéresis es casi inapreciable.

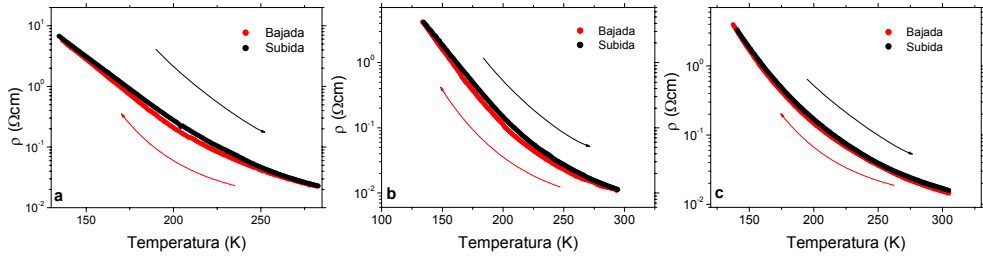


Figura 5.22. Detalle de las medidas de la resistividad eléctrica en función de la temperatura en los compuestos $(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$: (a) $B=Pr$, (b) Nd y (c) Sm , donde se observa histéresis

Estos resultados indican que el orden de carga en estos compuestos no es de largo alcance en toda la muestra, sino que sólo está presente en ciertas regiones, coexistiendo con otras que no lo presentan.

5.2.7.2. Coeficiente Seebeck

Del estudio del coeficiente Seebeck para estos compuestos cabe señalar que nuevamente presentan un valor positivo, para temperaturas inferiores a ~ 295 K en el caso de la muestra de praseodimio y neodimio, y a 260 K en el caso de la de samario (muestras P), y negativo a temperaturas superiores. Esto nos indica que los portadores de carga pasan de ser “huecos” a ser “electrones” al aumentar la temperatura (figura 5.23).

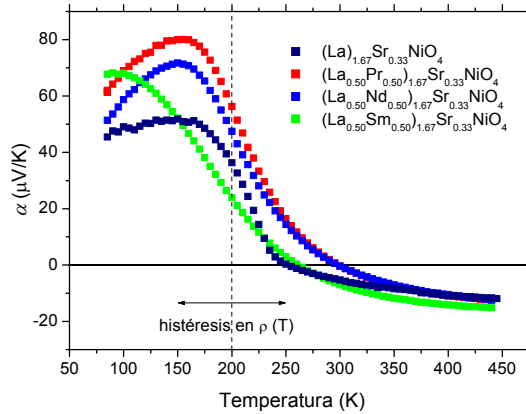


Figura 5.23. Coeficiente Seebeck de las muestras de la serie $(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ y de la muestra $La_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$

El compuesto dopado con praseodimio presenta un mayor coeficiente Seebeck para $T < 295$ K, es decir, la carga se encuentra más localizada, o lo que es lo mismo, presenta un menor número de portadores de carga. También cabe señalar que el cambio de la naturaleza de portadores transcurre de una forma más gradual que en el caso de la muestra que contiene únicamente lantano.

5.2.8. Propiedades dieléctricas

Los resultados obtenidos en esta serie son muy parecidos a los obtenidos en las muestras estudiadas anteriormente, por lo que en esta serie tampoco explicaremos con tanto detalle los datos y analizaremos principalmente los resultados en función de la tierra rara que ocupa la posición B.

5.2.8.1. Comportamiento general: Muestras cerámicas

El comportamiento de ϵ_r' , ϵ_r'' y la tangente de pérdidas de las muestras P en función de la frecuencia es el mismo descrito para las muestras de las series anteriores. Vemos que el valor de la parte real de la permitividad dieléctrica en el *plateau* es mayor para la muestra dopada con praseodimio, mientras que en el caso de las muestras de neodimio y samario su valor es prácticamente el mismo (figura

5.24). La parte imaginaria presenta un comportamiento casi lineal con la frecuencia. En cuanto a los valores de la tangente de pérdidas siguen siendo muy altos y muy próximos entre las muestras de esta serie, aumentando bastante con la temperatura.

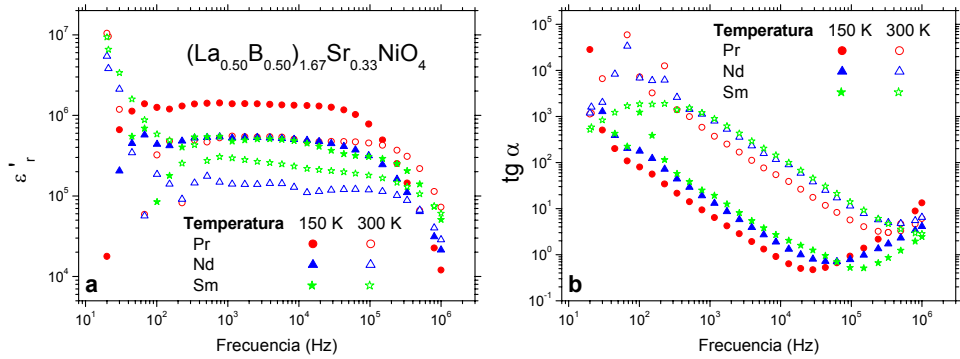


Figura 5.24. Influencia de la tierra rara en la serie $(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ sobre las curvas (a) $\epsilon'_r(\nu)$ y (b) $tg \alpha(\nu)$, a distintas temperaturas

En cuanto al comportamiento de la conductividad ac en función de la frecuencia en esta serie podemos observar el mismo comportamiento que para las muestras anteriores (figura 5.25), presentando un valor constante hasta aproximadamente 10^4 Hz que luego aumenta.

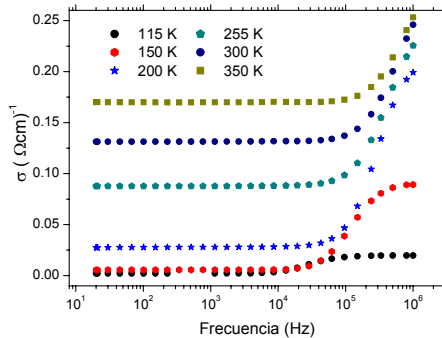


Figura 5.25. Variación de la conductividad frente a la frecuencia a diversas temperaturas para la muestra $(La_{0.50}Pr_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ con contactos de oro (comportamiento similar para las muestras con neodimio y samario)

En vista de los resultados obtenidos para la conductividad y como en los casos anteriores, podemos deducir que la conductividad finita de los materiales juega un papel importante en ϵ_r'' . Como en las muestras anteriores, al restarle la contribución de portadores libres de carga y al representar la parte imaginaria así obtenida, $\epsilon_{r,die}''$, frente a ϵ_r' (figura 5.26a, b y c) obtenemos un semicírculo que se adapta al modelo de Debye. En el caso de la muestra de samario nos aparecen dos semicírculos, uno de los cuales debe estar relacionado con la interfase electrodo-muestra y el otro con las fronteras de grano.

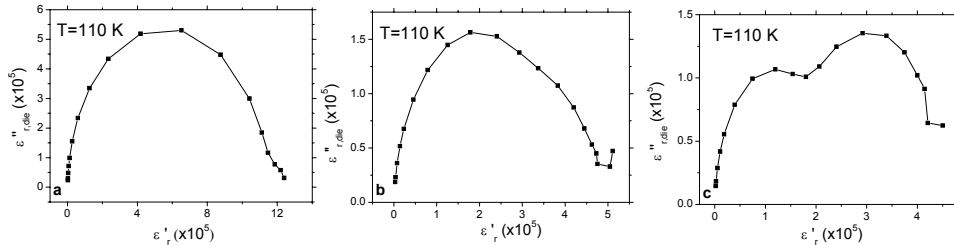


Figura 5.26. Diagrama de Argand, $\epsilon_{r,die}''$ frente a ϵ_r' , a 110 K para las muestras de la serie $(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$: (a) $B=Pr$, (b) $B=Nd$ y (c) $B=Sm$

Por otro lado, al representar $\epsilon_{r,die}''$ frente a la frecuencia, observamos un pico a bajas frecuencias y otro a frecuencias mayores. De la posición del máximo de este pico podemos obtener los tiempos característicos de los procesos de relajación en función de la temperatura, y vemos que en estos tres casos, su representación no sigue un comportamiento tipo Arrhenius.

Si representamos entonces ϵ_r' frente a la temperatura a diferentes frecuencias vemos que las muestras presentan un máximo en la zona 150-220 K (figura 5.27): este intervalo es donde estas muestras tienen una pequeña histéresis en las medidas de resistividad eléctrica y donde persiste el orden de carga en algunas regiones.

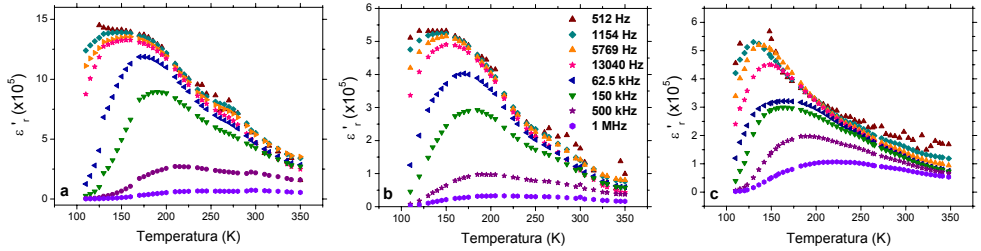


Figura 5.27. Variación de ϵ'_r con la temperatura a distintas frecuencias para las muestras (a) $B=Pr$, (b) $B=Nd$ y (c) $B=Sm$, de la serie $(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ con contactos de oro

5.2.8.2. Influencia del grado de sinterización de las muestras

Se observa que el comportamiento de ϵ'_r frente a la frecuencia al variar el grado de sinterización de los compuestos (figura 5.28) es muy similar al de las muestras estudiadas anteriormente. Podemos destacar que, en general, la muestra de *cold-press* da valores más altos de ϵ'_r en el *plateau* que para el caso de la muestra de mayor porosidad (muestra prensada a $2-3 \text{ Tn/cm}^2$). Además al aumentar la temperatura, la diferencia entre las dos muestras en cada caso es cada vez mayor. También cabe señalar que la muestra de mayor porosidad presenta mayores valores en la parte imaginaria y en la tangente de pérdidas.

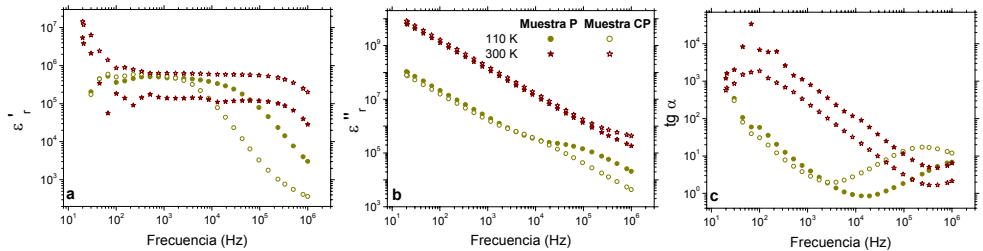


Figura 5.28. (a) ϵ'_r , (b) ϵ''_r y (c) tangente de pérdidas para los distintos grados de sinterización en la muestra cerámica $(La_{0.50}Nd_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ a 110 y 300 K

5.2.8.3. Discusión

De nuevo con el análisis de los diagramas de impedancia compleja, hemos corroborado que para los compuestos de la serie $(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ sólo está presente la contribución extrínseca a la respuesta dieléctrica.

Así en el caso de muestras con distintos grados de compactación cuyo comportamiento puede ser racionalizado nuevamente con el modelo de polarización interfacial Maxwell-Wagner, la conductividad total de los dos tipos de muestras es muy parecida (figura 5.29), por lo que hay que tener en cuenta la variación de las fronteras de grano, d_2 . Una disminución de las fronteras de grano (muestra *cold-press*) provoca un aumento en el valor de la constante dieléctrica (ecuación 4.6).

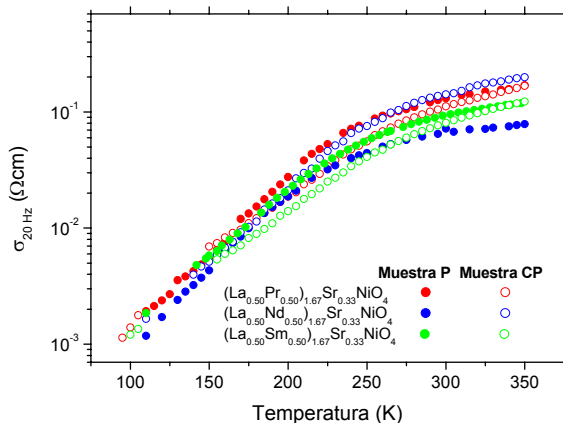


Figura 5.29. Variación de la conductividad a 20 Hz frente a la temperatura para las distintos grados de sinterización en los compuestos de la serie $(La_{0.50}B_{0.50})_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ ($B=Pr, Nd$ y Sm)

La justificación de la presencia de los máximos que aparecen a 150-200 K en las representaciones de ϵ'_T en función de la temperatura en las diferentes muestras de esta serie es muy similar a la de las muestras de la serie $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ y $Pr_{2-x}Sr_xNiO_4$.

En estas muestras, estas representaciones tampoco se logran ajustar a la ecuación de Maxwell-Wagner para la parte real de la permitividad dieléctrica (ecuación 4.10) [Albella *et al.*, 1984].

De nuevo la dependencia de ϵ_r' con la temperatura está modelada por el término intrínseco, que presentaría un máximo en el intervalo donde aparece el máximo en la representación de ϵ_r' en función de la temperatura, y la contribución extrínseca actuaría realizando esta variación.

La razón de la aparición de este máximo en ϵ_r' intrínseca creemos que sería debida nuevamente a la posibilidad de la coexistencia de *site-centered* y *bond-centered stripes* en el estado de orden de carga ($T < 200$ K) pudiendo formar un estado intermedio ferroeléctrico [Efremov *et al.*, 2004] que desaparecería por encima de T_{CO} .

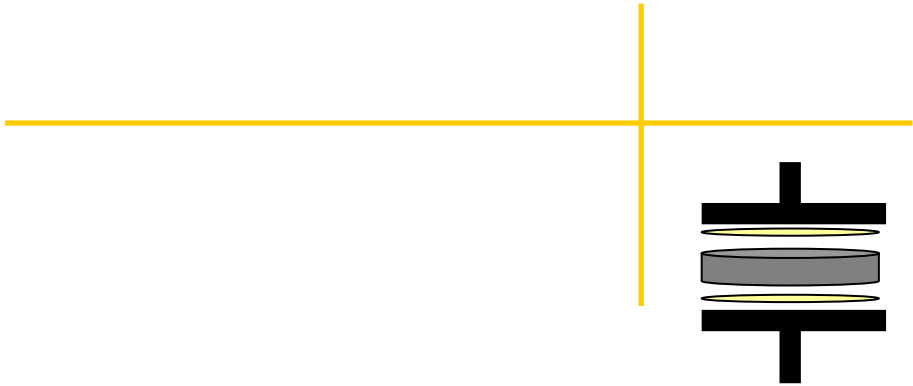
Cabe señalar que en el caso de estas tres muestras la formación del estado de orden de carga no queda totalmente claro a partir de las medidas de transporte y magnéticas realizadas. Se observa una cierta histéresis entre las medidas de resistencia eléctrica realizadas en subida y en bajada, lo que parece indicar que la carga presenta una localización más difusa que en el caso de la muestra inicial de lantano.

Las distorsiones estructurales provocadas al introducir un ion de menor tamaño, pueden provocar un orden local, lo cual se traduciría en la coexistencia de regiones con orden de carga con otras que no lo tienen, es decir, se produciría un orden de carga de corto alcance en regiones, y no en todo el material.

Las medidas dieléctricas, como muestran nuestros resultados, son muy sensibles al orden de carga tipo *stripes* que está presente en estos compuestos, pues se observa un máximo en la representación de $\epsilon_r'(T)$ aunque no existan *stripes* en toda la muestra.

Referencias

- Albella Martín, J. M., Martínez Duart, J. M., **Física de Dieléctricos**, Marcombo Boixareu Editores, Barcelona (1984).
- Carter, S. A., Cheong, S.-W., Batlogg, B., Cava, R. J., Chen, C. H., Krajewski, J. J., Peck Jr., W. F., Rupp Jr., L. W., “**Spin and Charge Dynamics in 2D Metal-Insulator Transition Oxides: (Pr,Sr)₂NiO₄ and Sr₂(Ru,Ir)O₄**”, *Phys. B* **206&207**, 856 (1995).
- Chen, S. C., Ramanujachary, K. V., Greenblatt, M., “**Investigations on the Structural, Electrical and Magnetic Properties of the Sr Substituted Ln₂NiO₄**”, *J. Solid State Chem.* **105**, 444 (1993).
- Efremov, D. V., Van den Brink, J., Khomskii, D. I., “**Bond-versus Site-Centred Ordering and Possible Ferroelectricity in Manganites**”, *Nature Mater.* **3**, 853 (2004).
- Frank, A., “**Temperature Variation of the Magnetic Susceptibility, Gyromagnetic Ratio, and Heat Capacity in Sm⁺⁺⁺ and Eu⁺⁺⁺**”, *Phys. Rev.* **39**, 119 (1932).
- Morrish, A. H., **The Physical Principles of Magnetism**, Ed. John Wiley & Sons, INC. New York (1965).
- Shannon, R. D., Prewitt, C. T., “**Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides**”, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
- Shannon, R. D., Prewitt, C. T., “**Revised Values of Effective Ionic Radii**”, *Acta Cryst. B* **26**, 1046 (1970).



Capítulo 6: *Sistemas multicapa aislante-niquelato-aislante*

6.1. INTRODUCCIÓN

Después de mostrar las interesantes propiedades dieléctricas de los distintos niquelatos que presentan CO, llegamos a la conclusión de que todavía tenemos dos problemas importantes por resolver:

- 1) La obtención del valor intrínseco de la constante dieléctrica de estos materiales.
- 2) La reducción de su tangente de pérdidas para que estos materiales puedan tener interés desde el punto de vista tecnológico.

Para intentar dar respuesta a estos dos puntos, hemos preparado sistemas multicapa, aislante-niquelato-aislante, basados en los compuestos $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ y $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$.

6.2. SISTEMAS MULTICAPA

Para intentar eliminar la contribución a la constante dieléctrica debida a portadores de carga libres, hemos preparado sistemas multicapa aislante-niquelato-aislante. Para ello, hemos empleado como aislantes dos materiales que además presentan un valor bajo de la constante dieléctrica, como es el caso de la mica ($\epsilon_r' \approx 6-8$) y del Teflon® ($\epsilon_r' \approx 2$) [Ritus *et al.*, 2002].

Para “fabricar” estos sistemas multicapa hemos colocado una pastilla del niquelato con orden de carga, bien $x=0.50$ bien 0.33 (preparado por el método cerámico y con alto grado de compactación, muestra CP), entre dos láminas de mica, o entre dos películas de Teflon® (según el caso) a modo de *sandwich*. Tras realizar una deposición de los contactos de oro, mediante *sputtering*, sobre la parte externa de la capa de mica o Teflon®, este conjunto se introdujo entre las caras plano-paralelas del condensador para proceder al estudio de sus propiedades dieléctricas (figura 6.1).

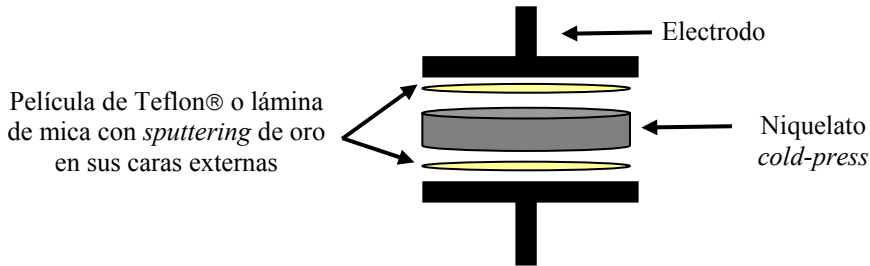


Figura 6.1. Esquema del sistema multicapa aislante-niquelato-aislante

De esta manera estamos impidiendo la formación de barreras tipo Schottky entre los contactos (metálicos) y la muestra con orden de carga (semiconductora).

6.2.1. Sistemas basados en el compuesto $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$

6.2.1.1. Aislante=Mica

En la figura 6.2 se muestran los resultados de las medidas de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para el sistema multicapa mica- $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ -mica. Como se puede observar, ϵ_r' disminuye en varios órdenes de magnitud, con respecto al material de partida, presentando un valor de aproximadamente 21 casi independiente de la frecuencia y de la temperatura. Este valor, aunque mucho más bajo que el inicial, todavía es relativamente elevado para este tipo de compuestos [Shannon, 1993].

En este dispositivo mica- $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ -mica, los valores de tangente de pérdidas son muy pequeños, menores a 0.01, lo que ya lo hace mucho más adecuado para usos tecnológicos.

Debido a su relativamente elevada ϵ_r' , sus bajas pérdidas dieléctricas y su poca dependencia de la temperatura podría ser empleado como dieléctrico para microondas [Cava, 2001], en el caso de que la constante dieléctrica se mantuviese con la misma tendencia a frecuencias superiores.

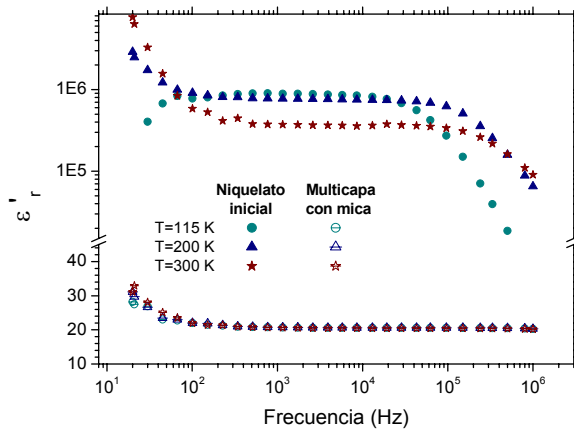


Figura 6.2. Comparación de ϵ_r' a distintas frecuencias y temperaturas, entre la muestra cerámica $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ (cold-press, contactos de oro) y el sistema mica- $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ -mica

Al representar ϵ_r' frente a la temperatura, aunque la variación es pequeña, sí se observa que la constante dieléctrica pasa por un pequeño máximo a la temperatura a la cual se produce el cambio de patrón de orden de carga en esta muestra, especialmente cuando se realizan las medidas utilizando una frecuencia alta, $T_{CO} \sim 180$ K (figura 6.3). La aparición de este máximo, que también hemos observado en el capítulo 4, nos está poniendo de nuevo de manifiesto que se detecta en el comportamiento dieléctrico del compuesto el cambio del patrón de orden de carga tipo *stripe* a orden tipo *checkerboard*.

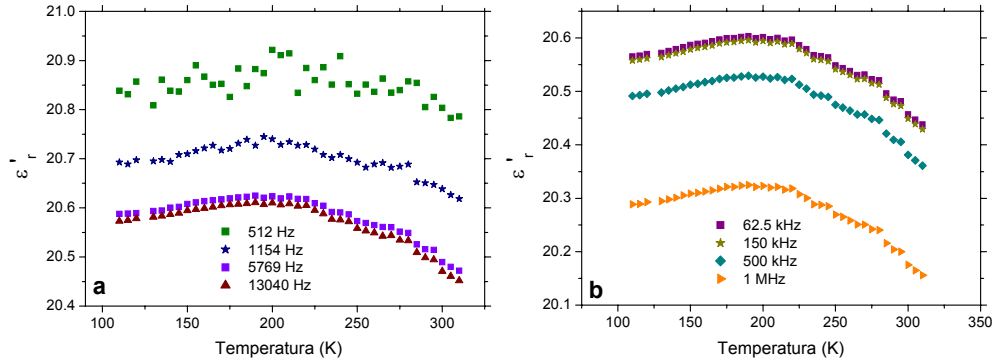


Figura 6.3. Variación de ϵ_r' con la temperatura a distintas frecuencias para el sistema multicapa con mica: (a) a frecuencias menores que 13040 Hz y (b) a frecuencias mayores que este valor

6.2.1.2. Aislante=Teflon®

Cuando realizamos las medidas en este sistema multicapa también se observa que el valor de la parte real de la permitividad dieléctrica disminuye notablemente con respecto a las medidas de la muestra base. Pero, a diferencia del caso anterior, en este sistema el comportamiento no es independiente de la frecuencia y de la temperatura (compárense figuras 6.2 y 6.4a). Por otro lado, la tangente de pérdidas presenta valores entre 300 y 0.01 (figura 6.4b), más altos que en el caso anterior aunque más bajos que en el caso del compuesto base.

Cabe resaltar que a 300 K este sistema multicapa presenta un valor relativamente alto de ϵ_r' , aproximadamente 45, en un amplio rango de frecuencias, $10^2 < \nu \text{ (Hz)} < 10^5$, lo que lo hace interesante desde el punto de vista tecnológico.

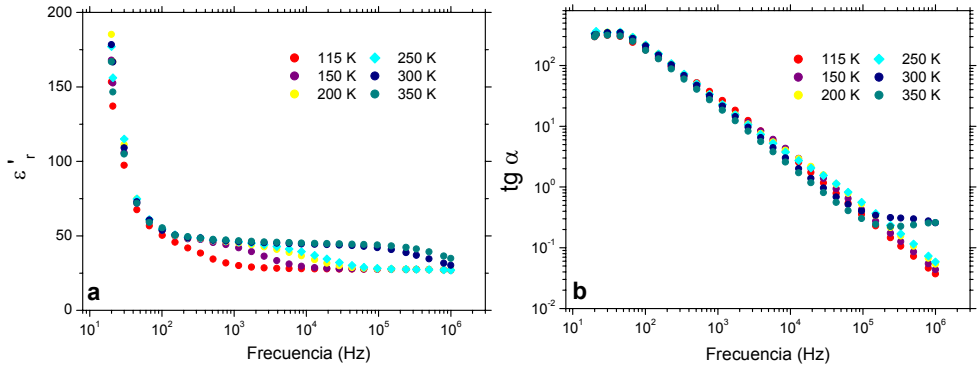


Figura 6.4. Dependencia con la frecuencia de (a) ϵ'_r y (b) $\text{tg } \alpha$ a distintas temperaturas para el sistema formado por Teflon[®]-La_{1.50}Sr_{0.50}NiO₄-Teflon[®]

Si representamos ϵ'_r frente a la temperatura obtenemos los resultados mostrados en la figura 6.5a. Para este sistema también se observa la aparición de un máximo a temperaturas intermedias cuya posición varía con la frecuencia. Así, a altas frecuencias la posición del máximo se sitúa en torno a 200 K (figura 6.5b). A bajas temperaturas y altas frecuencias, el sistema presenta un valor de la constante dieléctrica de aproximadamente 27, un poco mayor que el obtenido para el sistema con mica.

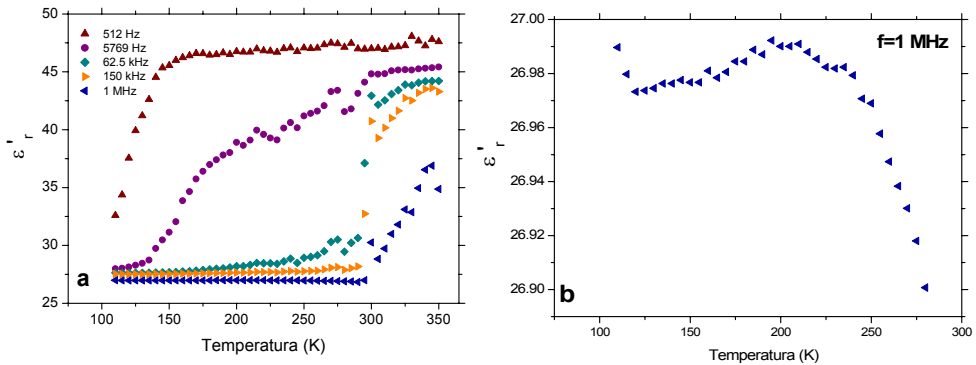


Figura 6.5. (a) Dependencia de ϵ'_r con la temperatura a distintas frecuencias para el sistema Teflon[®]-La_{1.50}Sr_{0.50}NiO₄-Teflon[®] y (b) detalle a $f=1$ MHz

Por otro lado, al intentar ajustar esta representación en función de la temperatura mediante la ecuación de Maxwell-Wagner [Albella *et al.*, 1984] (ecuación 4.9, sección 4.3.1.3.6), se observa que en la zona de 200-250 K (donde se observa la aparición de un hombro) dicha ecuación no es capaz de ajustar bien los datos experimentales, si bien funciona correctamente para el resto de la curva (figura 6.6).

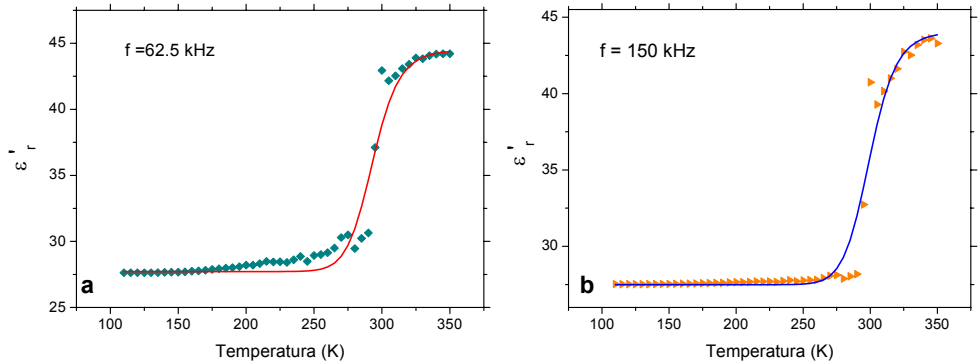


Figura 6.6. Comparación de los datos de $\epsilon'_r(\nu)$ experimentales (símbolos) y el ajuste a la ecuación de Debye (líneas) para (a) $f=62.5$ kHz y (b) 150 kHz, en el caso del sistema multicapa Teflon®- $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ -Teflon®

Para descartar que el Teflon® pueda ser el causante de la aparición de este hombro en la zona de cambio del patrón de orden de carga de *stripes* a *checkerboard*, hemos medido el Teflon® solo y hemos obtenido un valor de ϵ'_r aproximado de 2.5 sin la aparición de máximos en su representación de ϵ'_r frente a la temperatura.

6.2.2. Sistemas basados en el compuesto $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$

6.2.2.1. Aislante=Mica

Como ocurre con el sistema de mica anterior, la constante dieléctrica disminuye varios órdenes de magnitud al realizar el sistema multicapa mica- $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ -mica, llegando a un valor de aproximadamente 24 a

frecuencias altas. Además, la constante dieléctrica depende muy poco de la frecuencia y de la temperatura (figura 6.7). En cuanto a la tangente de pérdidas del sistema mica- $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ -mica, presenta valores muy pequeños, comprendidos entre 0.1 y 0.01, debidos mayoritariamente al carácter aislante de la mica. Estos bajos valores de la tangente de pérdidas hacen que este sistema presente interés como material dieléctrico.

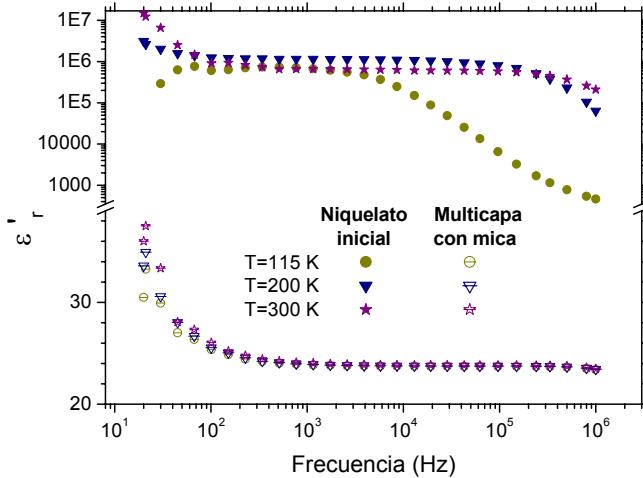


Figura 6.7. Comparación de ϵ_r' a distintas frecuencias y temperaturas, entre la muestra $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ (cold-press, contactos de oro) y el sistema multicapa mica- $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ -mica

Si ahora representamos ϵ_r' frente a la temperatura, no observamos un máximo pero sí un cambio de pendiente en la curva a la temperatura de orden de carga (figura 6.8a). Así, si ajustamos la curva de $\epsilon_r'(T)$ a un polinomio de cuarto grado (veáanse las líneas en la figura 6.8a) y hacemos la derivada de este ajuste (figura 6.8b), observamos un mínimo alrededor de 200 K, temperatura muy próxima a donde se produce el orden de carga en este compuesto.

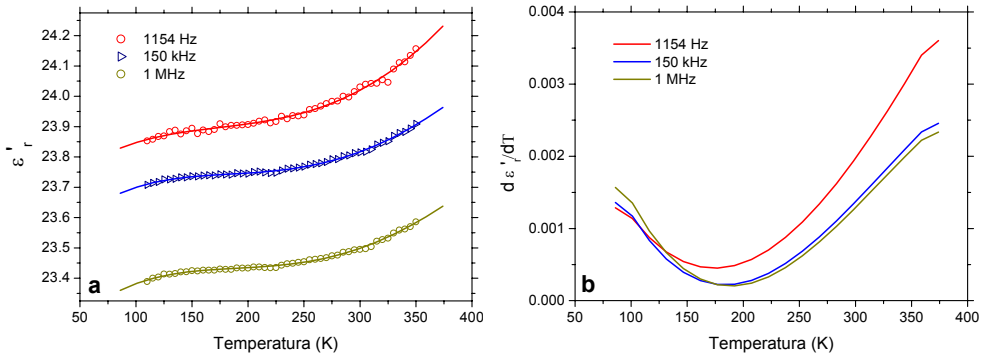


Figura 6.8. (a) Variación de ϵ'_r con la temperatura a distintas frecuencias. Las líneas representan los ajustes de las curvas a un polinomio de cuarto orden. (b) Derivada del ajuste a este polinomio

6.2.2.2. Aislante=Teflon®

Al realizar las medidas en el sistema multicapa Teflon®-La_{1.67}Sr_{0.33}NiO₄-Teflon®, observamos que el valor de la parte real de la permitividad dieléctrica disminuye notablemente con respecto a las medidas de la muestra base, si bien nuevamente es más alto que en el caso del sistema mica-La_{1.67}Sr_{0.33}NiO₄-mica, del orden de 50 en el *plateau* para T>300 K. En este caso, el comportamiento no es independiente de la frecuencia y de la temperatura, como ocurre en el sistema con mica. En cuanto a la tangente de pérdidas presenta unos valores pequeños, comprendidos entre 0.1 y 0.01 (figura 6.9b). Cabe señalar que a bajas temperaturas y altas frecuencias, el sistema presenta un valor de la constante dieléctrica de aproximadamente 27, que concuerda con el obtenido para el sistema de mica.

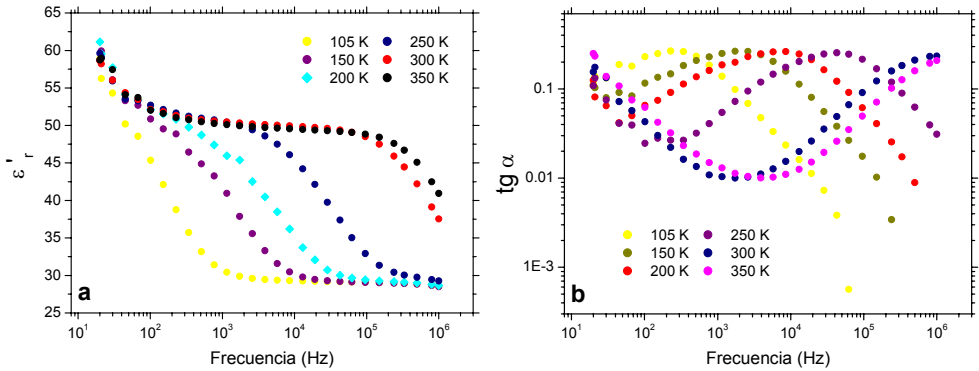


Figura 6.9. Dependencia con la frecuencia de (a) ϵ'_r y (b) $\text{tg } \alpha$ a distintas temperaturas para el sistema formado por Teflon®-La_{1.67}Sr_{0.33}NiO₄-Teflon®

Por otro lado, al representar la ϵ'_r frente a la temperatura en el sistema formado por Teflon®-La_{1.67}Sr_{0.33}NiO₄-Teflon® sí que se observa la aparición de dos máximos (figura 6.10a) que son más evidentes a bajas frecuencias. Uno de ellos aparece en torno a 160 K y el otro sobre 220 K. Teniendo en cuenta las propiedades de este compuesto, el primero de ellos podría corresponderse a la temperatura a la cual se produce el orden de espín ($T_{SO} \sim 190$ K) y el segundo aparece en la temperatura de orden de carga ($T_{CO} \sim 240$ K). Es decir, la constante dieléctrica “siente” el establecimiento del orden de carga y del orden de espín en este niquelato.

Si intentamos ajustar los datos de $\epsilon'_r(T)$ con la ecuación de Maxwell-Wagner (ecuación 4.9) [Albella *et al.*, 1984] (figura 6.10b), observamos que no es capaz de justificar la presencia de estos dos máximos.

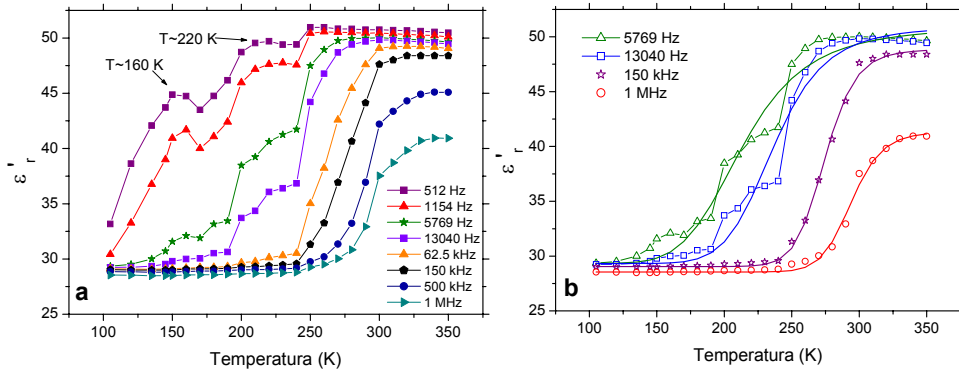


Figura 6.10. (a) Dependencia de ϵ'_r con la temperatura a distintas frecuencias para el sistema Teflon®-muestra-Teflon® y (b) ajuste a la ecuación de Debye (líneas)

6.2.3. Valor de la constante dieléctrica intrínseca de los niquelatos: $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ y $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$

Estos sistemas multicapa podemos considerarlos como un circuito en serie de dos elementos RC en paralelo (figura 6.11): uno de ellos corresponde a las láminas de mica o películas de Teflon® y el otro al niquelato empleado en cada sistema.

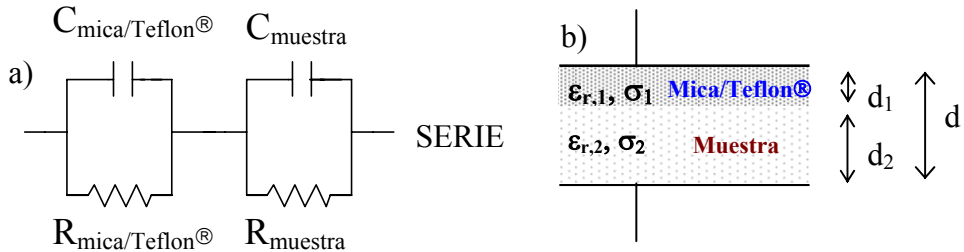


Figura 6.11. (a) Circuito equivalente de los sistemas multicapa y (b) condensador de dos capas

Empleando las ecuaciones 1.15, 4.3 y 4.4 (explicadas con mayor detalle en el tema 31 del libro “Dielectrics and Waves” [von Hippel, 1954]) por un lado y conociendo los siguientes parámetros experimentales por otro:

- Espesor de la lámina total de mica $d_1=0.1$ mm (en el caso de las películas de Teflon® es muy difícil conocer con exactitud su espesor y este es un parámetro muy crítico en los cálculos de la constante dieléctrica, por lo que este tratamiento cuantitativo lo haremos únicamente con los sistemas multicapa de mica).

- Valor de ϵ_r' del sistema multicapa a altas frecuencias y baja temperatura.

- Valor de ϵ_r' de la mica igual a 6-8.

- Conductividad de la mica, $\sigma_1 \sim 10^{-15}$ Ωm .

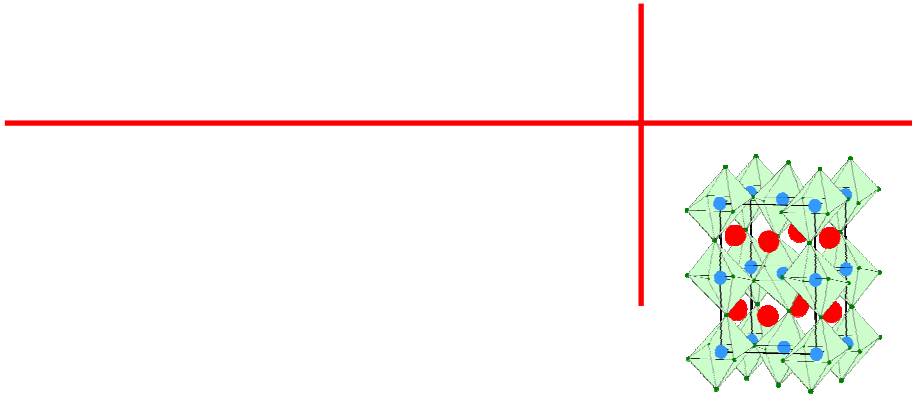
- Conductividad del niquelato inicial, σ_2 , obtenido de la extrapolación de la conductividad ac a bajas frecuencias.

podemos calcular el valor de la constante dieléctrica intrínseca de los niquelatos base.

Así, del análisis de los datos correspondientes a los sistemas multicapa con mica obtenemos que la constante dieléctrica intrínseca de los compuestos $\text{La}_{1.50}\text{Sr}_{0.50}\text{NiO}_4$ y $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ es del orden de 30-40.

Referencias

- Albella Martín, J. M., Martínez Duart, J. M., **Física de Dieléctricos**, Marcombo Boixareu Editores, Barcelona (1984).
- Cava, R. J., **“Dielectric Materials for Applications in Microwave Communications”**, *J. Mater. Chem.* **11**, 54 (2001).
- Ritus, A. I., Pronin, A. V., Volkov, A. A., Lunkenheimer, P., Loidl, A., Shcheulin, A. S., Ryskin, A. I., **“Determination of the Parameters of Semiconducting CdF₂:In with Schottky Barriers from Radio-Frequency Measurements”**, *Phys. Rev. B* **65**, 165209 (2002).
- Shannon, R. D., **“Dielectric Polarizabilities of Ions in Oxides and Fluorides”**, *J. Appl. Phys.* **73**, 348 (1993).
- von Hippel, A., **Dielectrics and Waves**, Ed. Artech House, Boston, cop.1954 (1995 imp.).



Capítulo 7: *Comportamiento magneto-dieléctrico del compuesto $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$*

7.1. PRELIMINARES AL TRABAJO

El efecto magnetoeléctrico (ME) se define, de forma general, como el acoplamiento entre el campo eléctrico y magnético en un material.

Hay dos hechos fundamentales que marcan el nacimiento del fenómeno ME. El primero de ellos, ocurre en 1888 cuando Röntgen [Röntgen, 1888] descubre que un material dieléctrico se magnetiza cuando se coloca dentro de un campo eléctrico. Y el segundo es la posibilidad de efecto ME intrínseca apuntada por Pierre Curie en 1894 [Curie, 1894]. Pero este último hecho no fue demostrado experimentalmente hasta varias décadas más tarde en el óxido de cromo (Cr_2O_3) [Dzyaloshinskii, 1959].

Debido a que el efecto ME es bastante débil, a que existen pocos materiales que lo presentan y a la dificultad del desarrollo de sus posibles aplicaciones, se produjo un declive a finales de la década de los 70 en los estudios sobre este fenómeno.

A pesar de estos inconvenientes, en los últimos años, se ha reavivado el interés por los ferroeléctricos magnéticos debido a su potencial aplicación en dispositivos magnetoeléctricos y magneto-ópticos. De hecho, más del 50% de los trabajos sobre el efecto magnetoeléctrico han sido publicados durante esta última

década, de los cuales, casi el 30 % en los últimos tres años [Spaldin *et al.*, 2005; Fiebig, 2005], lo que demuestra el interés creciente sobre este tema.

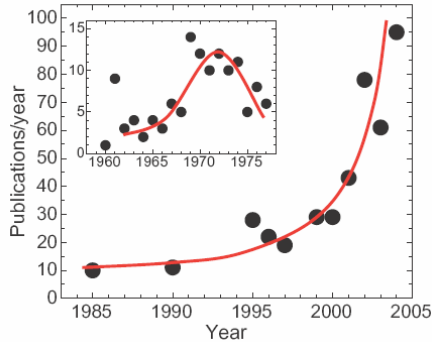


Figura 7.1. Evolución de los trabajos publicados sobre el efecto ME [Fiebig, 2005]

Hasta el momento, el control magnético de la constante dieléctrica ha sido logrado siguiendo dos estrategias diferentes:

1) La primera de ellas consiste en la búsqueda de materiales que presenten un fuerte acoplamiento entre el fenómeno de la ferroelectricidad y el magnetismo cooperativo.

Cabe señalar que hay muy pocos compuestos que pertenezcan a esta categoría y presenten estos dos fenómenos simultáneamente, debido a que el mecanismo convencional para que exista ferroelectricidad en los materiales con estructura perovskita y relacionados requiere que los iones de las posiciones B tengan los orbitales d vacíos, lo que es incompatible con el orden magnético [Hill, 2000]. Por ello, en este grupo se encuentran materiales que presentan ferroelectricidad u orden magnético mediante mecanismos no convencionales.

En esta línea, Kimura *et al.* [Kimura *et al.*, 2003] han encontrado en monocristales del compuesto $TbMnO_3$ variaciones en ϵ_r' , que van desde el 4% al 10%, dependiendo del eje cristalográfico seleccionado y bajo la acción de un campo máximo de 90 kOe y a temperaturas por debajo de 20 K. El origen de este efecto magnetodieléctrico parece estar relacionado con el cambio de la polarización

eléctrica inducida por el campo magnético, por lo que los sistemas con espines frustrados son buenos candidatos a poseer dicho efecto.

Hur *et al.* [Hur *et al.*, 2004] también han encontrado este efecto magnetodieléctrico en el compuesto $DyMn_2O_5$. Las variaciones que observan de ϵ_r' alcanzan valores del 100% a 3 K y con un campo de 70 kOe. En este caso, el origen parece estar ligado al acoplamiento de la transición magnética con la transición dieléctrica.

Recientemente, Hemberger *et al.* [Hemberger *et al.*, 2005] han publicado una variación en la constante dieléctrica del 500% en el compuesto de estructura espinela $CdCr_2S_4$, en el que existe un acoplamiento entre el orden ferromagnético y la ferroelectricidad *relaxor* (estas propiedades *relaxor* se atribuyen a frustraciones geométricas).

2) La segunda estrategia consiste en la fabricación de soluciones sólidas o *composites* de perovskitas ferroeléctricas con materiales que presenten orden magnético, es decir, se utilizan dos fases donde cada una aporta una propiedad diferente al sistema. Dentro de este grupo se encuentra el $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ - $PbTiO_3$ estudiado por Mitoseriu *et al.* [Mitoseriu *et al.*, 2003].

Inspirándonos en esta última situación y considerando experiencias previas en óxidos mixtos, nos imaginamos otro escenario posible para este efecto y es un compuesto que sea inhomogéneo desde el punto de vista electrónico, es decir, que presente fases de diferentes conductividades.

El escenario de segregación de fases en las manganitas nos pareció adecuado para tener el fenómeno de polarización interfacial producido entre regiones metálicas y aislantes segregadas intrínsecamente en el material alrededor de la temperatura de transición magnética. Además estas regiones metálicas pueden variar de tamaño con el campo magnético aplicado [De Teresa *et al.*, 1997].

Por ello nuestra elección fue el compuesto $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, del que hay numerosísimos trabajos en la bibliografía en cuanto a sus propiedades eléctricas y magnéticas, aunque ninguno sobre sus propiedades dieléctricas. Además, nuestro

grupo de investigación tenía gran experiencia en su síntesis y en el estudio de sus propiedades.

7.2. BREVE INTRODUCCIÓN A LAS PROPIEDADES DEL COMPUESTO $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

El compuesto $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ es un óxido mixto de manganeso con estructura perovskita ABO_3 , en el que las posiciones A están ocupadas por los iones La^{3+} y Ca^{2+} mientras que en las posiciones B se sitúan los iones manganeso con valencia mixta 3+ y 4+ (figuras 7.2 y 7.3). Este compuesto no presenta la estructura ideal cúbica sino que presenta distorsión ortorrómbica (grupo espacial Pbnm , nº62, parámetros de celda $a \times b \times c$, con $a \sim b \sim \sqrt{2}a_c$ y $c \sim 2a_c$) debida al giro cooperativo de los octaedros alrededor del eje cúbico [110].

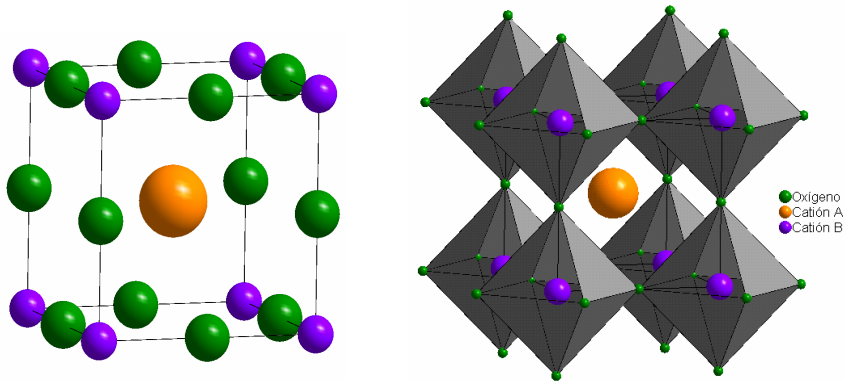


Figura 7.2. Dos representaciones alternativas de la estructura cúbica ideal de la perovskita ABO_3

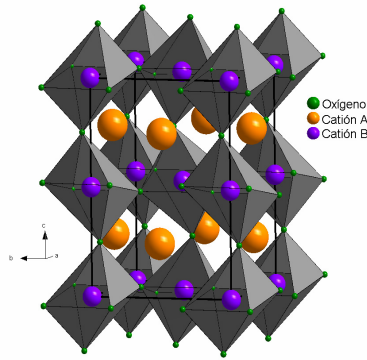


Figura 7.3. Celda ortorrómbica de la perovskita $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$

Esta *manganita* pertenece a la serie de compuestos $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A=cación divalente) que constituyen un grupo de perovskitas con propiedades magnéticas y eléctricas muy destacadas.

Así, desde que a principios de los años 50 los trabajos de Jonker y van Santen [Jonker *et al.*, 1950] y Wollan y Koehler [Wollam *et al.*, 1955] pusieran de manifiesto la riqueza de fases cristalográficas, electrónicas y magnéticas que presentan estos compuestos, y de que científicos tan ilustres como Zener [Zener, 1951], Goodenough [Goodenough *et al.*, 1961], de Gennes [de Gennes, 1960], entre otros, desarrollasen distintos modelos para explicar sus propiedades, estos compuestos han sido objeto de interés continuo por parte de la comunidad científica internacional.

De entre otras muchas de las investigaciones posteriores realizadas sobre manganitas cabe destacar el descubrimiento de la magnetorresistencia colosal (CMR, que es el cambio en la resistencia eléctrica de un material producido por la aplicación de un campo magnético) [von Helmolt *et al.*, 1993; Chahara *et al.*, 1993; Jin *et al.*, 1994], que hizo que se convirtieran en el gran centro de atención de la comunidad científica internacional. Este descubrimiento desencadenó una nueva revolución en el campo de los óxidos mixtos metálicos, comparable probablemente a la que en su día generó la superconductividad de alta temperatura, y demostró,

una vez más, la potencialidad de estos materiales para presentar nuevas propiedades de alto interés tecnológico.

Así, un tiempo después, en las manganitas se diferenciaron dos respuestas magnetorresistivas diferentes: una intrínseca propia del material y otra extrínseca debida al transporte electrónico a través de fronteras de grano en materiales policristalinos o de barreras en estructuras creadas artificialmente, que se conoce como magnetorresistencia intergranular [Hwang *et al.*, 1996].

En cuanto al origen de la magnetorresistencia intrínseca, aunque en un principio se atribuía únicamente a la influencia del campo magnético sobre el proceso de doble intercambio, pronto se vio que la explicación era insuficiente, tanto desde el punto de vista teórico como experimental [Millis *et al.*, 1995], y que en el proceso parecían estar implicados otros mecanismos tales como el efecto Jahn-Teller [Millis *et al.*, 1996] de los iones Mn^{3+} y la formación de polarones magnéticos [De Teresa *et al.*, 1997]. Más recientemente se ha propuesto que el origen de la magnetorresistencia de las perovskitas de manganeso está relacionado con la separación de fases electrónicas que existe en estos materiales [Dagotto *et al.*, 2001].

En concreto, el compuesto objeto de nuestro estudio, $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, pertenece a la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, que es una de las más estudiadas en los últimos años y cuyo diagrama de fases es muy complejo (figura 7.4) [Schiffer *et al.*, 1995; Cheong *et al.*, 1998].

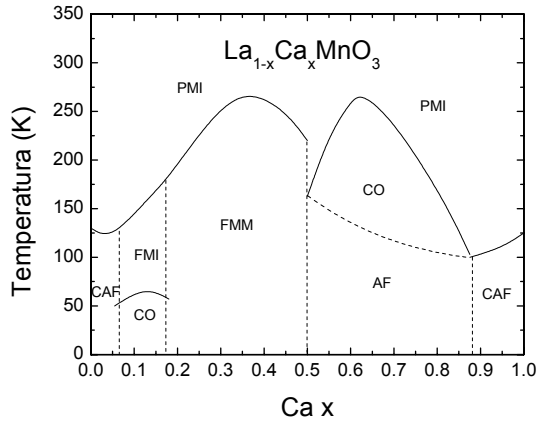


Figura 7.4. Diagrama de fases de la serie $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. FMM: ferromagnético metálico, FMI: ferromagnético aislante, CO: orden de carga, CAF: antiferromagnético cantedo, AF: antiferromagnético, PMI: paramagnético aislante. Tomado de la referencia de Cheong et al. [Cheong et al., 1998]

Así, el compuesto de partida $LaMnO_3$ ($x=0$) es un aislante que sufre una transición magnética desde un estado paramagnético de alta temperatura a un estado antiferromagnético a $T_N=140$ K. Si se sustituye parte del La^{3+} por el Ca^{2+} (y se introduce valencia mixta en el manganeso), se produce un aumento en la conductividad y la aparición de un momento magnético espontáneo a baja temperatura [Goodenough, 1955].

Según el diagrama de fases, en el intervalo de composición $0 < x < 0.2$ existen varias estructuras magnéticas, algunas de las cuales no están todavía perfectamente descritas. A concentraciones intermedias $0.2 \leq x < 0.5$, el material es ferromagnético y metálico por debajo de T_C . A partir del grado de dopaje $x \sim 0.5$, predominan las estructuras antiferromagnéticas, que en muchos casos coexisten con el orden de carga.

En el otro extremo de la serie ($x=1$), el compuesto $CaMnO_3$ es antiferromagnético por debajo de $T_N=131$ K, aunque la ausencia de iones Jahn-

Teller hace que en este caso cada uno de los iones Mn^{4+} establezca una interacción de superintercambio AF con cada uno de sus primeros vecinos (AF tipo G).

Si nos fijamos otra vez en el diagrama de fases de este sistema, vemos que el valor máximo de T_C se obtiene alrededor de $x=3/8$ donde la interacción FM está optimizada. Las anomalías físicas más significativas del diagrama se producen a concentraciones de portadores bien definidas: $x=n/8$ ($n=1, 3, 4, 5, 7$), que se puede entender en términos de simetría de concentración de electrones y huecos.

El estado FMM es el que concentró en un principio la atención debido a que en el entorno de la transición de fase ferro-paramagnética (que es simultánea con la metal-aislante), la aplicación de un campo magnético externo provoca la aparición de CMR.

Para el grado de dopaje en el que nosotros nos vamos a centrar, $x=0.33$, es decir $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, la transición magnética de ferro a paramagnético ocurre en torno a 265 K y viene acompañada de una transición metal-aislante como se puede observar en la figura 7.5. La transición magnética es de primer orden, atendiendo al cambio brusco en el volumen [Ibarra *et al.*, 1995], a la pequeña histéresis térmica que aparece en la resistividad [Hwang *et al.*, 1995] y a las curvas de magnetización frente a la temperatura cerca de T_C [Lynn *et al.*, 1996].

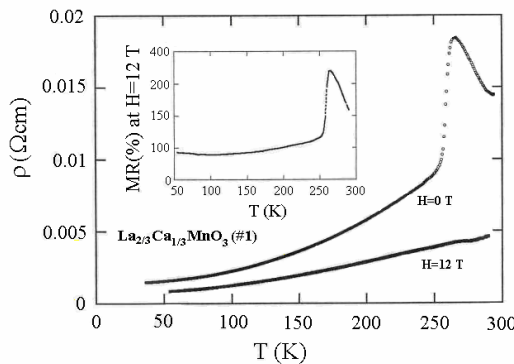


Figura 7.5. Resistividad del compuesto $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ sintetizado por el método sol-gel a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a $H=0$ y 12 T [Ibarra *et al.*, 1998]

Mediante experimentos de dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS) De Teresa *et al.* [De Teresa *et al.*, 1997] observaron la existencia de pequeños *clusters* ferromagnéticos ($\sim 12 \text{ \AA}$) formados por pares Mn^{3+} - Mn^{4+} por encima de T_C . Estos *clusters* crecen en tamaño y disminuyen en número por efecto de la aplicación de un campo magnético. También Uehara *et al.* [Uehara *et al.*, 1999] y Fäth *et al.* [Fäth *et al.*, 1999] comprobaron experimentalmente la existencia simultánea de *clusters* metálicos con otros que presentan orden de carga.

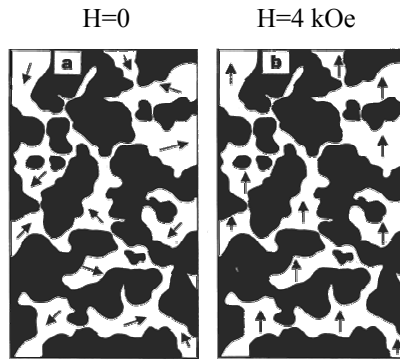


Figura 7.6. Representación esquemática de la coexistencia sub-micrométrica de las regiones aislantes con CO (zonas negras) y FMM (zonas blancas). Las magnetizaciones están orientadas (a) al azar pero pueden ser alineadas (b) por efecto de un campo magnético. Dibujo tomado de la referencia de Uehara *et al.* [Uehara *et al.*, 1999]

Por otro lado cabe destacar el trabajo titulado “Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation” de E. Dagotto [Dagotto *et al.*, 2001] donde se recogen con gran detalle las numerosas evidencias experimentales que ponen de manifiesto la separación de fases existente en estos compuestos encontradas estos últimos años. En particular, los trabajos del grupo de este investigador [Moreo *et al.*, 1999 y 2000] han sido muy importantes ya que, por medio de estudios computacionales y de campo medio, sugieren que el estado base de las manganitas es inhomogéneo debido a la tendencia a la separación de fases entre estados ferromagnéticos metálicos y estados de orden de carga.

7.3. SÍNTESIS

El compuesto $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ha sido sintetizado mediante el método cerámico, empleando como reactivos de partida los indicados en la tabla 7.1 y sometidos a los tratamientos térmicos detallados en la tabla 7.2.

Todos los tratamientos se hicieron con la muestra compactada en pastillas en una prensa uniaxial y aplicando una presión de 10 Tn/cm^2 en el último tratamiento.

Reactivo	La_2O_3	CaO	MnO	MnO_2
Pureza	99.99%	99.99%	99.99%	99.99%

Tabla 7.1. Reactivos empleados en la síntesis de la muestra $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

<u>Tratamiento</u>	1°	2°	3°
Temperatura (°C)	1100	1200	1300
Tiempo (horas)	70	30	48
Velocidad de calentamiento (°C/min)	5	5	5
Velocidad de enfriamiento (°C/min)	10	10	1

Tabla 7.2. Condiciones de síntesis de la muestra $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

7.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.4.1. Parte real e imaginaria de la constante dieléctrica. Tangente de pérdidas

Al representar los datos de la constante dieléctrica de este compuesto frente a la frecuencia (figura 7.7a) vemos que su comportamiento presenta semejanzas con el descrito para los niquelatos estudiados anteriormente. Así, tras un descenso inicial a bajas frecuencias, ϵ_r' llega a un valor casi constante para luego descender al aumentar la frecuencia (la anomalía observada a $\sim 10^4$ Hz es debida al equipo de medida). En cuanto a la parte imaginaria presenta valores muy elevados, debidos principalmente a la relativamente alta conductividad del material, que varían linealmente con la frecuencia y son casi independientes de la temperatura (figura 7.7b). Por consiguiente, la tangente de pérdidas presenta valores elevados (figura 7.7c) y un máximo a frecuencias intermedias seguido de un mínimo a frecuencias altas.

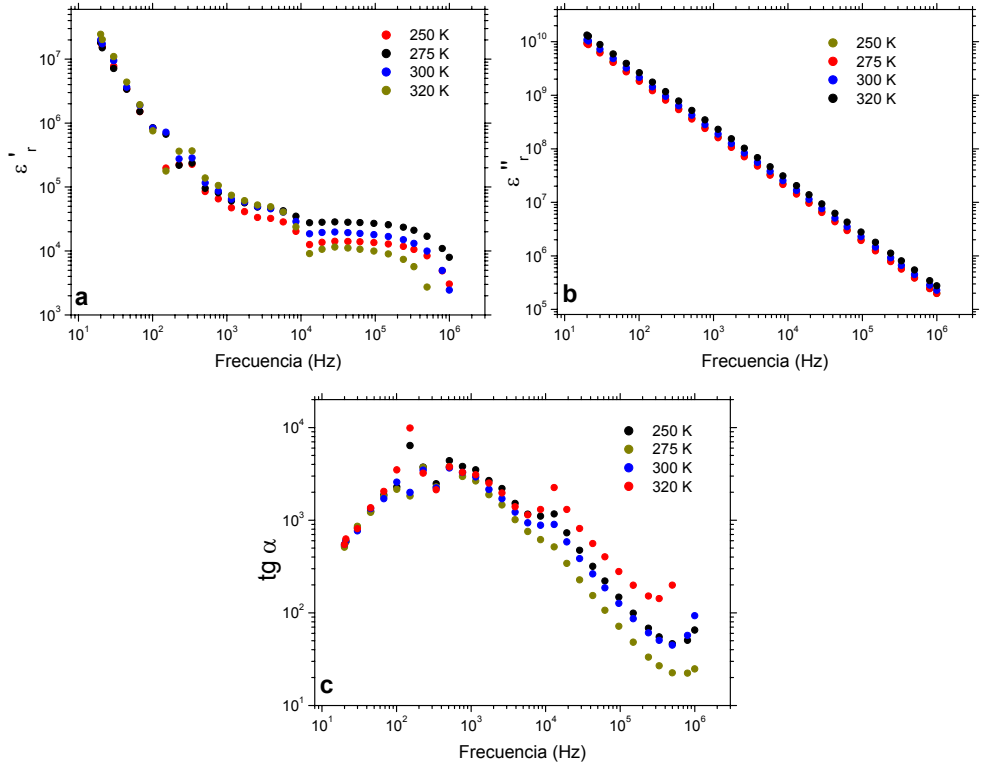


Figura 7.7. Comportamiento dieléctrico del compuesto $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$: (a) $\epsilon'_r(\nu)$, (b) $\epsilon''_r(\nu)$ y (c) $tg \alpha(\nu)$, medido a distintas temperaturas

Cuando representamos la parte real frente a la temperatura a diferentes frecuencias (figura 7.8), observamos que aparece un máximo a la temperatura a la cual se produce la transición magnética de ferro a paramagnético, es decir, sobre ~ 260 K. Además observamos que la temperatura a la que se produce el máximo (T_m) es independiente de la frecuencia. Por otra parte, a diferencia de lo que ocurre en los dieléctricos tipo *relaxor*, ϵ'_r no presenta una fuerte dependencia con la frecuencia por debajo de T_m , aunque sí por encima de ella.

Por otro lado, y tal como pretendíamos, fenómenos de polarización interfacial tipo Maxwell-Wagner están magnificando la respuesta dieléctrica de este material.

Así, si realizamos la representación de Z'' frente a Z' (análisis de los diagramas de impedancia compleja), vemos que el semicírculo no intercepta al origen, lo que nos indica la presencia de factores extrínsecos.

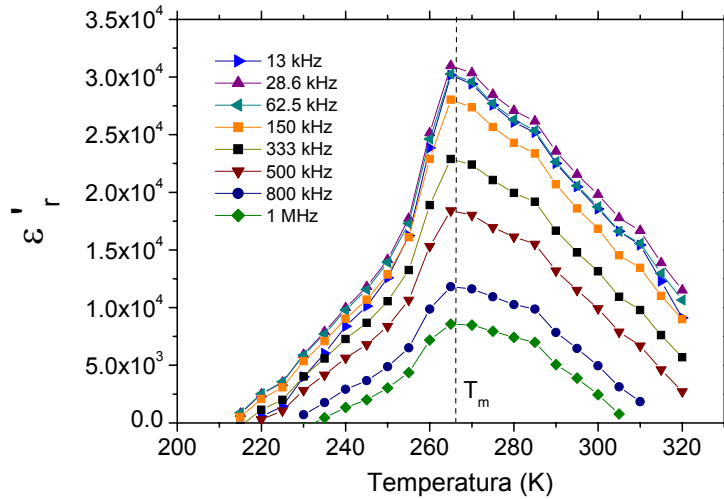


Figura 7.8. Constante dieléctrica del compuesto $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ en función de la temperatura a diversas frecuencias y sin aplicación de campo magnético externo

7.4.2. Influencia del campo magnético sobre las propiedades dieléctricas

La aplicación de un campo magnético externo tiene una importante repercusión sobre las propiedades dieléctricas de este compuesto. Así, incluso para campos magnéticos pequeños ($H=2.5$ y 5 kOe) se produce un aumento máximo de la constante dieléctrica (efecto magnetodieléctrico cuantificado como $\frac{\epsilon'_{r(H)} - \epsilon'_{r(0)}}{\epsilon'_{r(0)}}$) de 35% (para $H=5$ kOe) y de 25 % ($H=2.5$ kOe) en el intervalo de temperaturas 270-300 K, es decir, justo por encima de T_C (figura 7.9).

Para temperaturas superiores, el porcentaje de la variación disminuye y a 320 K la dependencia de ϵ_r' con el campo magnético es ya muy pequeña. En contraste con este comportamiento, para $T < T_m$, ϵ_r' no varía con el campo magnético (figura 7.9).

También es interesante el hecho de que T_m se desplaza hacia temperaturas superiores a medida que el campo magnético se hace más intenso (figura 7.9).

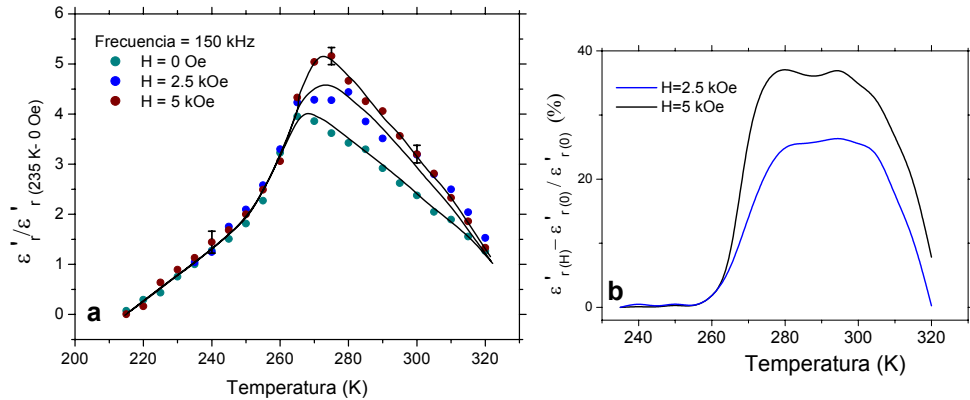


Figura 7.9. (a) Influencia del campo magnético sobre $\epsilon_r'(T)$ del compuesto $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$. (b) Efecto magnetodiéлектриico en este compuesto

Para interpretar esta respuesta, tenemos que tener en cuenta el escenario de segregación de fases presente en esta muestra por encima de T_C , como ya hemos mencionado antes. Esta segregación de fases consiste en regiones ferromagnéticas metálicas y aislantes que pueden provocar la polarización interfacial o carga espacial análoga a la generada por regiones conductoras dentro de una matriz aislante [von Hippel, 1954]. El principio básico es el mismo que el empleado en la fabricación de sistemas dieléctricos “artificiales”, como los *cermets* [Pecharrómán *et al.*, 2001]. La principal diferencia con estos últimos compuestos es que en nuestro caso la segregación de fases se produce de forma espontánea en el material y provoca la existencia de inhomogeneidades electrónicas intrínsecas al material, mientras que en los *composites* o en mezclas de diversos compuestos [Grannan *et al.*, 1981; Dang *et al.*, 2003], la polarización interfacial se crea de manera

extrínseca al material, es decir, se crean inhomogeneidades de fases químicamente diferentes.

Además estas inhomogeneidades intrínsecas tienen la ventaja de que varían en tamaño y número con la aplicación de un campo magnético externo y están presentes en un amplio rango de temperatura por encima de la transición de primer orden $T_C < T < \sim 350$ K [Mira *et al.*, 2001], que es justamente donde observamos el efecto magnetodieléctrico.

Por otra parte, a partir de estudios realizados en este compuesto y en otras perovskitas similares, se sabe que la aplicación de un campo magnético alrededor de T_C hace que estas regiones crezcan, aumentando la conductividad y dando CMR. Es interesante ver la similitud en la variación con la temperatura de la resistividad y ϵ_r' en ausencia y presencia de campo magnético externo (figura 7.10). Este resultado apunta claramente a una relación entre estas dos magnitudes y a un origen físico común. De hecho, en la polarización interfacial ϵ_r' depende de la resistividad como hemos visto en la sección 4.3.1.3.6. Esto nos indica que la dependencia con el campo magnético de la conductividad es la razón fundamental del comportamiento de ϵ_r' observado.

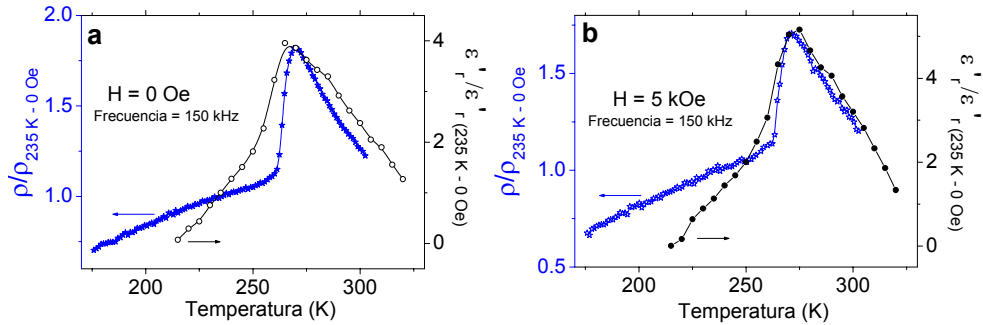


Figura 7.10. Comparación de la variación con la temperatura de la resistividad dc y de la constante dieléctrica del compuesto $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$: (a) sin campo magnético aplicado y (b) en presencia de $H=5$ kOe. (Datos normalizados a $T=235$ K y $H=0$ Oe; $\rho = 0.0028 \Omega\text{cm}$)

Finalmente, cabe mencionar que muy recientemente se ha publicado un estudio teórico [Catalan, 2006] que predice la posibilidad de un efecto magnetocapacitivo elevado, mediante la combinación del fenómeno de magnetorresistencia y del efecto Maxwell-Wagner, que es justamente el fenómeno que nosotros mostramos experimentalmente con este ejemplo.

Por tanto, este estudio sobre la influencia del campo magnético sobre ϵ_r' puede abrir un nuevo campo de investigación en los materiales que presenten segregación de fases para ser empleados como materiales dieléctricos.

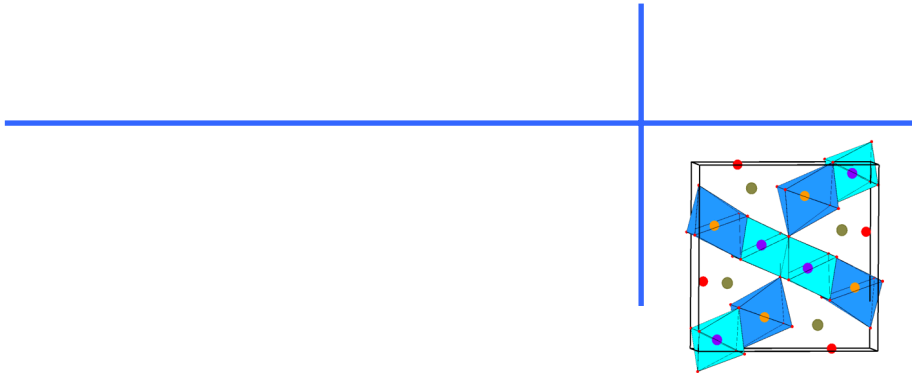
Referencias

- Catalan, G., “**Magnetocapacitance without Magnetoelectric Coupling**”, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 102902 (2006).
- Chahara, K., Ohno, T., Kasai, M., Kozono, Y., “**Magnetoresistance in Magnetic Manganese Oxide with Intrinsic Antiferromagnetic Spin Structure**” *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- Cheong, S.-W., Chen, C. H., “**Striped Charge & Orbital Ordering in Perovskites Manganites**”, capítulo del libro **Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides**, C. N. R. Rao & B. Raveau, eds., World Scientific, Singapore (1998).
- Curie, P., “**Sur la Symétrie dans les Phénomènes Physiques, Symétrie d'un Champ Electrique et d'un Champ Magnétique**”, *J. Physique Théorique et Appliquée* **3**, 393 (1894).
- Dagotto, E., Hotta, T., Moreo, A., “**Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation**”, *Physics Reports* **344**, 1 (2001).
- Dang, Z.-M., Lin, Y.-H., Nan, C.-W., “**Novel Ferroelectric Polymer Composites with High Dielectric Constants**”, *Adv. Mater.* **15**, 1625 (2003).
- de Gennes, P. G., “**Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals**”, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- De Teresa, J. M., Ibarra, M. R., Algarabel, P. A., Ritter, C., Marquina, C., Blasco, J., García, J., del Moral, A., Arnold, Z., “**Evidence for Magnetic Polarons in the Magnetoresistive Perovskites**”, *Nature* **386**, 256 (1997).
- Dzyaloshinskii, I. E., “**On the Magneto-Electrical Effect in Antiferromagnets**”, *Soviet Phys.-JETP* **10**, 628 (1960). Traducción del *J. Exptl. Theoret. Phys.* (U.S.S.R.) **37**, 881 (1959).
- Fäth, M., Freisem, S., Menovsky, A. A., Tomioka, Y., Aarts, J., Mydosh, J. A., “**Spatially Inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites**”, *Science* **285**, 1540 (1999).
- Fiebig, M., “**Revival of the Magnetoelectric Effect**”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R123 (2005).

- Goodenough, J. B., “**Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La,M(II)]MnO₃**”, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- Goodenough, J. B., Wold, A., Arnott, R. J., Menyuk, N., “**Relation between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing Mn³⁺**”, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
- Grannan, D. M., Garland, J. C., Tanner, D. B., “**Critical Behavior of the Dielectric Constant of a Random Composite near the Percolation Threshold**”, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 375 (1981).
- Hemberger, J., Lunkenheimer, P., Fichtl, R., Krug von Nidda, H.-A., Tsurkan, V., Loidl, A., “**Relaxor Ferroelectricity and Colossal Magnetocapacitive Coupling in Ferromagnetic CdCr₂S₄**”, *Nature* **434**, 364 (2005).
- Hill, N. A., “**Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?**”, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
- Hur, N., Park, S., Sharma, P. A., Guha, S., Cheong S.-W., “**Colossal Magnetodielectric Effects in DyMn₂O₅**”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107207 (2004).
- Hwang, H. Y., Cheong, S.-W., Radaelli, P. G., Marezio, M., Batlogg, B., “**Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO₃**”, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- Hwang, H. Y., Cheong, S.-W., Ong, N. P., Batlogg, B., “**Spin-Polarized Intergrain Tunneling in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃**”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996).
- Ibarra, M. R., Algarabel, P. A., Marquina, C., Blasco J., García, J., “**Large Magnetovolume Effect in Yttrium Doped La-Ca-Mn-O Perovskite**”, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3541 (1995).
- Ibarra, M. R., De Teresa, J. M., “**Magnetotransport and Magnetoelastic in Manganese-Oxide Perovskites**”, capítulo del libro **Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides**, C. N. R. Rao & B. Raveau, eds., World Scientific, Singapore (1998).
- Jin, S., Tiefel, T. H., McCormack, M., Fastnacht, R. A., Ramesh, R., Chen, L. H., “**Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films**”, *Science* **264**, 413 (1994).

- Jonker, G. H., van Santen, J. H., **“Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure”**, *Physica* **16**, 337 (1950).
- Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T., Tokura, Y., **“Magnetic Control of Ferroelectric Polarization”**, *Nature* **426**, 55 (2003).
- Lynn, J. W., Erwin, R. W., Borchers, J. A., Huang, Q., Santoro, A., Peng, J.-L., Li, Z. Y., **“Unconventional Ferromagnetic Transition in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ”**, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4046 (1996).
- Millis, A. J., Littlewood, P. B., Shraiman, B. I., **“Double Exchange Alone does not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”**, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- Millis, A. J., Shraiman, B. I., Mueller, R., **“Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”**, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1996).
- Mira, J., Rivas, J., Moreno-Gobbi, A., Pérez Macho, M., Paolini, G., Rivadulla, F., **“Ultrasonic Evidence of an Uncorrelated Cluster Formation Temperature in Manganites with First-Order Magnetic Transition at the Curie Temperature”**, *Phys. Rev. B* **68**, 092404 (2001).
- Mitoseriu, L., Marré, D., Siri, A. S., Nanni, P., **“Magnetic Properties of $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Solid Solutions”**, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5509 (2003).
- Moreo, A., Yunoki, S., Dagotto, E., **“Phase Separation Scenario for Manganese Oxides and Related Materials”**, *Science* **283**, 2034 (1999).
- Moreo, A., Mayr, M., Feiguin, A., Yunoki, S., Dagotto, E., **“Giant Cluster Coexistence in Doped Manganites and Other Compounds”**, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5568 (2000).
- Pecharrómán, C., Esteban-Betegón, F., Bartolomé, J. F., López-Esteban, S., Moya, J. S., **“New Percolative $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}$ Composites with a High and Frequency-Independent Dielectric Constant ($\epsilon_r \approx 80000$)”**, *Adv. Mater.* **13**, 1541 (2001).
- Röntgen, W. C., *Ann. Phys. Chem.* **35**, 264 (1888).
- Schiffer, P., Ramirez, A. P., Bao, W., Cheong, S.-W., **“Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ”**, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).

- Spaldin, N. A., Fiebig, M., “**The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics**”, *Science* **309**, 391 (2005).
- Uehara, M., Mori, S., Chen, C. H., Cheong, S.-W., “**Percolative Phase Separation Underlies Colossal Magnetoresistance in Mixed-Valent Manganites**”, *Nature* **399**, 560 (1999).
- von Helmolt, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L., Samwer, K., “**Giant Negative Magnetoresistance in Perovskite-like Lanthanum Barium Manganese Oxide (La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃) Ferromagnetic Films**”, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- von Hippel A., **Dielectric Materials and Applications**, Ed. Artech House, London (1954) (1995 imp.).
- Wollan, E. O., Koehler, W. C., “**Neutron-Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1-x)La,xCa]MnO₃**”, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- Zener, C., “**Interaction between the *d*-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure**”, *Phys. Rev.* **82**, 402 (1951).



Capítulo 8: Oxiboratos M_2OBO_3

8.1. INTRODUCCIÓN

Además de realizar estudios de las propiedades dieléctricas de compuestos que presentan orden de carga tipo *stripe*, hemos estudiado estas propiedades en compuestos que presentan un tipo de CO diferente. Este es el caso de los oxiboratos Fe_2OBO_3 y Mn_2OBO_3 .

Estos compuestos adoptan la estructura warwickita $M^{2+}M^{3+}OBO_3$ [Bertaut, 1950; Takéuchi *et al.*, 1950], que está relacionada con la espinela inversa $M^{3+}(M^{2+}M^{3+})_6O_4$ en la que los cationes M^{3+} , que ocupan la posición tetraédrica, son remplazados por boro. En cualquier caso, la estructura es diferente porque el boro se enlaza sólo a tres átomos de oxígeno en coordinación trigonal plana. En la estructura warwickita (figura 8.1), los cationes metálicos M^{2+} y M^{3+} tienen una coordinación octaédrica y los octaedros $[MO_6]$ comparten aristas formando un entramado de cadenas infinitas de cuatro octaedros que se unen por los vértices y por grupos BO_3 . En esta estructura existen dos posiciones octaédricas cristalográficamente no equivalentes para los iones metálicos, que se denominan M(1) y M(2) (figura 8.1).

Los oxiboratos M_2OBO_3 (M=Fe o Mn) presentan ambos transiciones de orden de carga, pero como resultado de fenómenos diferentes, como veremos a continuación.

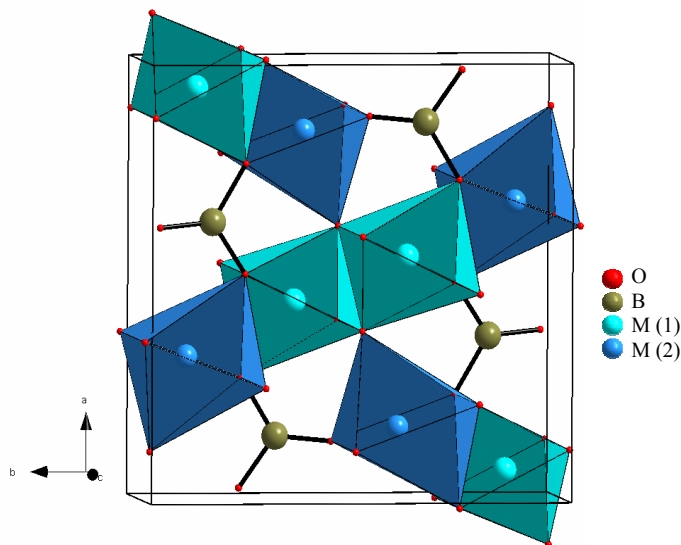


Figura 8.1. Estructura warwickita que presentan los oxiboratos M_2OBO_3 ($M= Fe, Mn$)

a) Oxiborato de hierro: Fe_2OBO_3

Los estudios de difracción de neutrones muestran que este compuesto experimenta una distorsión estructural a 317 K, pasando de simetría ortorrómbica (grupo espacial $Pm\bar{c}n$) a monoclinica (G. E. $P2_1/c$), a temperatura que coincide con la transición de CO debido a repulsiones electrostáticas entre cargas [Attfield *et al.*, 1998; Douvalis *et al.*, 2000 a]. En el estado de CO, los iones divalentes y trivalentes se distribuyen por igual entre las dos posiciones cristalográficas del hierro dando lugar a la fórmula química $Fe^{2+}(1)_{0,5}Fe^{3+}(1)_{0,5}Fe^{2+}(2)_{0,5}Fe^{3+}(2)_{0,5}OBO_3$.

En la transición estructural mencionada anteriormente, se produce un aumento en la resistencia eléctrica del compuesto y los espectros de Mössbauer de ^{57}Fe confirman la localización de carga. Estos dos hechos son las principales evidencias experimentales de CO en este compuesto.

Por otro lado, aunque existen dos tipos de octaedros $[FeO_6]$ en esta estructura, las distancias $Fe(1)-O$ y $Fe(2)-O$ son iguales y ni la difracción de rayos X ni las medidas de neutrones muestran orden de carga de largo alcance. Attfield *et*

al. [Attfield *et al.*, 1998] sugieren la existencia de un orden de corto alcance en dominios de 10-100 Å. Los datos de Mössbauer indican que por encima de 315 K existe un estado de carga deslocalizada, entre 270 y 315 K coexisten estados de localización y deslocalización de carga y por debajo de 270 K toda la carga está localizada [Attfield *et al.*, 1998; Douvalis *et al.*, 2000 a y b].

En cuanto a los estudios de magnetización, este compuesto presenta orden ferrimagnético tipo L por debajo de $T_N=155$ K. Cabe señalar que los momentos magnéticos de los iones Fe(1) y Fe(2) de las cadenas son antiparalelos, pero debido a que estas posiciones no son equivalentes simétricamente se obtiene un pequeño momento de $0.06 \mu_B$ por fórmula unidad [Attfield *et al.*, 1992].

b) Oxiborato de manganeso: Mn_2OBO_3

Los estudios de difracción de RX y de neutrones realizados indican que este compuesto cristaliza en una simetría monoclinica (G. E. $P112_1/n$) que es estable en el intervalo de temperatura 5-300 K, y en la que los cationes Mn^{2+} y Mn^{3+} ocupan distintas posiciones cristalográficas: $Mn^{3+}(1)Mn^{2+}(2)OBO_3$ [Norrestam *et al.*, 1995; Goff *et al.*, 2004]. Además, se detectó una elongación axial pronunciada de los octaedros $[MnO(1)_6]$ [Norrestam *et al.*, 1995] que es típica de las distorsiones Jahn-Teller que experimentan los cationes Mn^{3+} (d^4) con un único electrón en un orbital d_{z^2} .

Sobre esta base, se propuso la existencia de orden de carga/orden orbital (CO/OO) en este compuesto, que tendría su origen en las tensiones que surgirían de las interacciones electrón-red, a diferencia del caso del oxiborato de hierro en el que, como acabamos de mencionar, el CO se produciría por repulsión electrostática entre capas.

Por otro lado, estudios de magnetización y calor específico han mostrado la existencia de una transición AF a 105 K y de ferromagnetismo débil por debajo de 70 K [Continentino *et al.*, 2001]. No obstante, sobre la base de resultados de difracción más recientes, Goff *et al.* [Goff *et al.*, 2004] han propuesto que el orden AF a largo alcance sólo ocurre por debajo de 26 K y que las otras transiciones descritas en la bibliografía se deben a la presencia de impurezas, si bien este punto sigue siendo objeto de controversia.

En el trabajo que mostraremos a continuación presentaremos los nuevos resultados que hemos obtenido sobre las propiedades magnéticas y de transporte de estos sistemas, además de su caracterización dieléctrica.

Cabe señalar que estos compuestos son sistemas muy interesantes para estudiar el papel de los electrones d (t_{2g} y e_g) en sus propiedades físicas. En estos compuestos en los que tanto los cationes Mn^{2+}/Mn^{3+} como los Fe^{2+}/Fe^{3+} están en la configuración de alto espín, los cationes Fe^{3+} y Mn^{2+} presentan la misma configuración electrónica ($t_{2g}^3e_g^2$), mientras que hay un electrón extra en un orbital t_{2g} en el caso de los cationes del Fe^{2+} ($t_{2g}^4e_g^2$) y un hueco en el orbital e_g en el caso de los cationes Mn^{3+} ($t_{2g}^3e_g^1$), que como veremos a continuación provoca importantes diferencias en las propiedades físicas de estos materiales.

8.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

Estos compuestos fueron sintetizados por Ada Castro Couceiro, del grupo de Química de Estado Sólido de la Universidad de A Coruña en el laboratorio de Química de Estado Sólido del profesor Matthew J. Rosseinsky de la Universidad de Liverpool.

La muestra de hierro fue obtenida en forma de polvo cristalino siguiendo los dos pasos empleados inicialmente por Attfield *et al.* [Attfield *et al.*, 1999]. Primeramente se preparó $FeBO_3$ a partir de Fe_2O_3 y H_3BO_3 , mediante síntesis cerámica a $700^\circ C$ y durante 84 horas, en un crisol de platino para evitar la posible reacción entre el boro y la alúmina de los crisoles. Posteriormente se mezclaron en cantidades estequiométricas $FeBO_3$, Fe_2O_3 y Fe metálico y se trató en forma de pastilla en tubos de cuarzo sellados a vacío a $800^\circ C$ durante 120 horas.

El compuesto de manganeso se sintetizó como polvo cristalino por el método cerámico a partir de cantidades estequiométricas de $MnCO_3$ y H_3BO_3 siguiendo el procedimiento descrito por Norrestam *et al.* [Norrestam *et al.*, 1995]. Después de mezclar los reactivos de partida, se trató en aire y en un crisol de platino a $700^\circ C$ durante 60 horas y luego en forma de pastilla a $800^\circ C$ durante 24 horas.

8.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Los diagramas de DRX en polvo confirman la formación de la estructura tipo warwickita. La muestra de hierro es monofásica pero en el caso de la de manganeso aparece una pequeña impureza, menor del 2%, de Mn_2O_3 .

Los difractogramas obtenidos fueron refinados mediante el método Rietveld. En el caso del compuesto de hierro se empleó como modelo estructural de partida el propuesto por Attfield *et al.* [Attfield *et al.*, 1999], estructura monoclinica y grupo espacial $P2_1/c$. Para el compuesto de manganeso, se empleó como modelo el grupo espacial $P2_1/n$, propuesto por Norrestam *et al.* [Norrestam *et al.*, 1995] (figura 8.2).

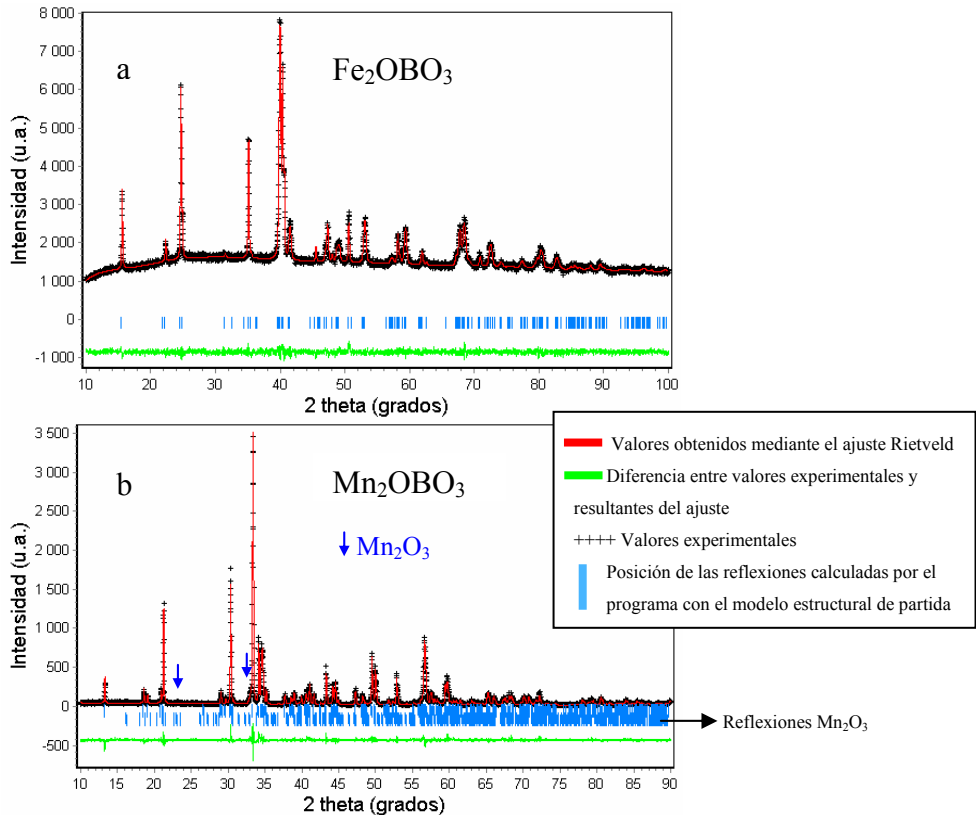


Figura 8.2. Ajuste Rietveld obtenido para las muestras (a) Fe_2OBO_3 y (b) Mn_2OBO_3

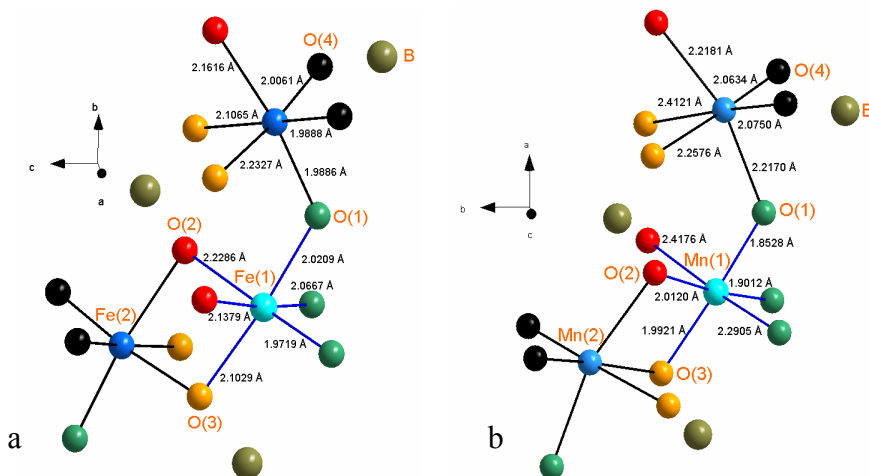


Figura 8.3. Esferas de coordinación y distancias de enlace, detalladas posteriormente en la tabla 8.3, para los átomos en posiciones $M(1)$ y $M(2)$ de los oxiboratos M_2OBO_3 : (a) $M=Fe$ y (b) Mn

En la tabla 8.1 y 8.2 se presentan los valores obtenidos del ajuste Rietveld a temperatura ambiente: parámetros de celda, posiciones atómicas e índices de discrepancia (R_{wp} , R_p , R_B y χ^2) para ambos compuestos.

Compuesto	Fe_2OBO_3	Mn_2OBO_3
a (Å)	3.1737 (1)	9.2860 (2)
b (Å)	9.3823 (3)	9.5363 (2)
c (Å)	9.2418 (4)	3.2475 (1)
β (°)	90.22 (1)	90.76 (1)
R_{wp}	2.86	14.02
R_p	2.27	10.49
R_B	0.74	3.54
χ^2	1.28	1.51

Tabla 8.1. Parámetros estructurales a temperatura ambiente para los compuestos Fe_2OBO_3 y Mn_2OBO_3

<u>Átomo</u>	Fe_2OBO_3			Mn_2OBO_3		
	x	y	z	x	y	z
M(1)	0.7578 (2)	0.0687 (2)	0.1185 (2)	0.5585 (10)	0.3822 (1)	-0.2175 (8)
M(2)	0.2573 (1)	0.1928 (2)	0.3981 (2)	0.1695 (2)	0.4035 (1)	-0.2192 (3)
B	0.7881 (8)	0.3829 (1)	0.1478 (1)	0.8641 (5)	0.3399 (10)	-0.1993 (15)
O(1)	0.2374 (5)	0.1169 (7)	-0.0074 (6)	0.1083 (15)	-0.0114 (10)	-0.2930 (10)
O(2)	0.2398 (5)	0.0027 (5)	0.2662 (6)	-0.0139 (14)	0.2577 (15)	-0.1351 (12)
O(3)	0.7284 (5)	0.2515 (6)	0.2497 (7)	0.7329 (5)	0.2610 (5)	-0.1825 (10)
O(4)	0.7620 (5)	0.3673 (7)	0.0143 (6)	0.8765 (3)	0.4697 (4)	-0.2768 (2)

Tabla 8.2. Posiciones atómicas a temperatura ambiente de Fe_2OBO_3 y Mn_2OBO_3

En la tabla 8.3, se detallan las distancias de enlace obtenidas para estos compuestos, que están de acuerdo con las existentes en la bibliografía [Attfield *et al.*, 1999; Norrestam *et al.*, 1995].

Fe_2OBO_3				Mn_2OBO_3			
	d (Å)		d (Å)		d (Å)		d (Å)
Fe(1)-O(1)	1.9719 (1)	Fe(2)-O(1)	1.9886 (1)	Mn(1)-O(1)	1.8528 (1)	Mn(2)-O(1)	2.2170 (1)
Fe(1)-O(1)	2.0667 (1)	Fe(2)-O(2)	2.1616 (1)	Mn(1)-O(1)	1.9012 (1)	Mn(2)-O(2)	2.2181 (1)
Fe(1)-O(1)	2.0209 (1)	Fe(2)-O(3)	2.1065 (1)	Mn(1)-O(1)	2.2905 (1)	Mn(2)-O(3)	2.4121 (1)
Fe(1)-O(2)	2.1379 (1)	Fe(2)-O(3)	2.2327 (1)	Mn(1)-O(2)	2.4176 (1)	Mn(2)-O(3)	2.2576 (1)
Fe(1)-O(2)	2.2286 (1)	Fe(2)-O(4)	2.0061 (1)	Mn(1)-O(2)	2.0120 (1)	Mn(2)-O(4)	2.0750 (1)
Fe(1)-O(3)	2.1029 (1)	Fe(2)-O(4)	1.9888 (1)	Mn(1)-O(3)	1.9921 (1)	Mn(2)-O(4)	2.0634 (1)

Tabla 8.3. Distancias de enlace M-O obtenidas a temperatura ambiente para los compuestos Fe_2OBO_3 y Mn_2OBO_3

Al comparar las distancias entre el catión metálico y los oxígenos en estos dos compuestos, vemos que en el caso del manganeso hay dos distancias muy largas, $Mn(1)-O(1)=2.2905 \text{ \AA}$ y $Mn(1)-O(2)=2.4176 \text{ \AA}$, que es indicativo de que en este compuesto exista orden orbital d_z^2 en la posición del Mn(1).

8.4. PROPIEDADES DEL OXIBORATO DE HIERRO: Fe_2OBO_3

8.4.1. Propiedades magnéticas

El comportamiento magnético de este compuesto ha resultado muy interesante debido al gran número de interacciones de diferente signo que compiten dentro y entre las cadenas de la estructura, por lo que su estudio magnético ha sido más detallado.

En la figura 8.4, se muestra la variación de la susceptibilidad molar, χ_m , con la temperatura bajo campos magnéticos aplicados $H \geq 1 \text{ kOe}$. A $T \sim 155 \text{ K}$ se produce un aumento notable de la susceptibilidad debido al orden de largo alcance de los momentos magnéticos de las dos subredes del hierro. El orden de los momentos magnéticos es antiparalelo pero debido a la no equivalencia de las dos posiciones que existen en esta estructura da lugar a un orden ferrimagnético tipo L [Attfield *et al.*, 1992].

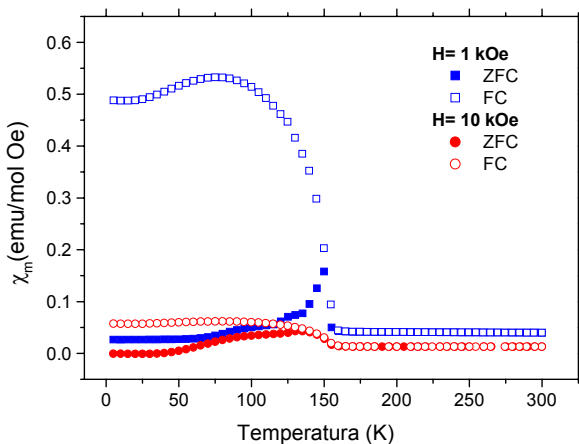


Figura 8.4. Curvas ZFC y FC del compuesto Fe_2OBO_3 para $H \geq 1 \text{ kOe}$

La fuerte irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC (figuras 8.4 y 8.5) apunta a un estado magnético inhomogéneo (*cluster-glass*) por debajo de T_N .

Al analizar las curvas de χ_m obtenidas al medir utilizando campos bajos, encontramos valores negativos de la susceptibilidad por debajo de la temperatura de orden magnético (figura 8.5). Para $H=25$ Oe, tanto la curva ZFC como FC presentan valores negativos, pero al aumentar un poco el campo hasta $H=100$ Oe, sólo la curva ZFC presenta valores negativos.

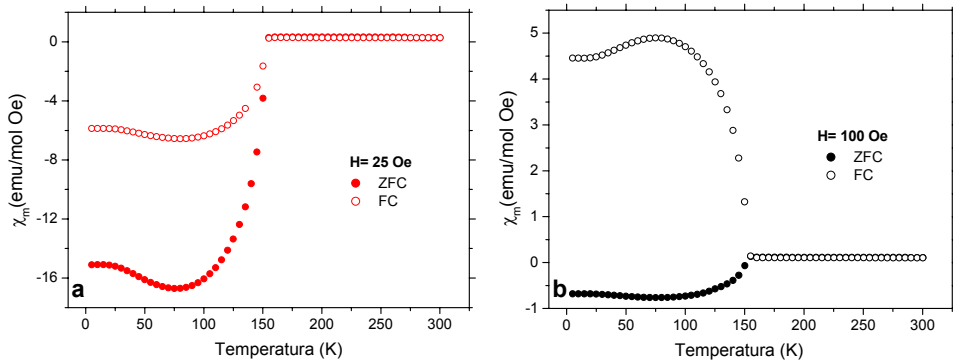


Figura 8.5. Curvas ZFC y FC del oxiborato de hierro para (a) $H=25$ Oe y (b) $H=100$ Oe

Como vemos en la figura 8.6, la existencia de un campo magnético remanente de sólo 9 Oe es suficiente para destruir la magnetización inversa que presenta la muestra. Por tanto, hemos eliminado del magnetómetro los posibles campos remanentes que pudieran existir, midiéndolos con una muestra patrón de paladio.

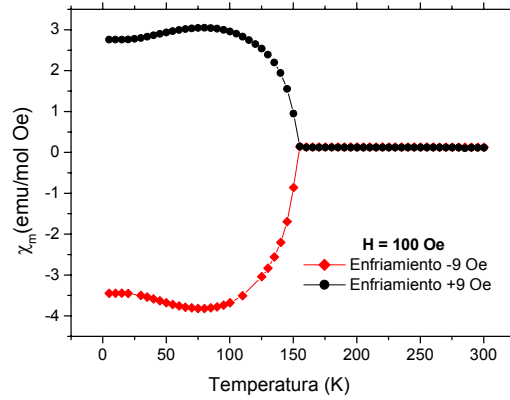


Figura 8.6. Curvas ZFC del compuesto de hierro con un pequeño campo aplicado para ver el efecto del posible campo remanente

Por otro lado, si representamos los ciclos de magnetización, $M(H)$, figura 8.7, a la temperatura de 5, 140 y 170 K bajo un campo magnético máximo de 50 kOe, observamos que:

- 1) Para las temperaturas por debajo de la transición magnética:
 - El ciclo a 140 K presenta un campo coercitivo de 2300 Oe, y la curva de magnetización inicial no se vuelve positiva hasta ~ 1190 Oe (detalle figura 8.7).
 - Lo más llamativo es el ciclo a 5 K, que presenta una gran asimetría a lo largo del eje de magnetización, y no se obtienen valores positivos de magnetización hasta ~ 19300 Oe.
- 2) Además, en ninguna de las tres temperaturas se alcanza la saturación bajo el campo máximo aplicado.
- 3) El ciclo a 170 K ($T > T_N$) es simétrico con un campo coercitivo pequeño de ~ 200 Oe.

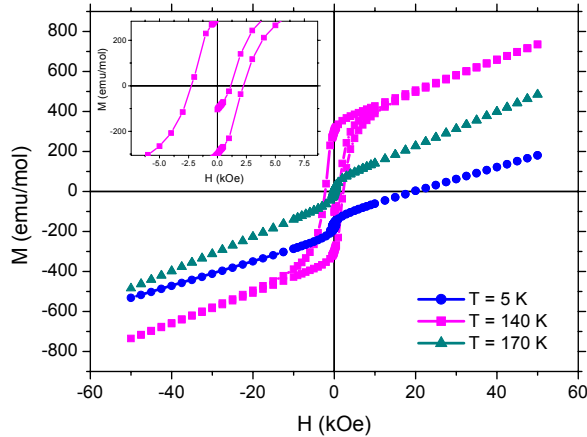


Figura 8.7. Ciclos de histéresis obtenidos para la muestra Fe_2OBO_3 a $T=5$, 140 y 170 K en condiciones ZFC. Inset: detalle del ciclo a 140 K a campos bajos

La magnetización inversa y los ciclos de histéresis asimétricos son comportamientos poco comunes y ambos fenómenos fueron descritos por primera vez por Menyuk *et al.* [Menyuk *et al.*, 1960] para el compuesto VCo_2O_4 . La explicación propuesta para este fenómeno en dicho trabajo es que el momento magnético del vanadio presenta un efecto antiparalelo neto al de los iones cobalto, pero con una dependencia diferente con la temperatura, dando lugar a un efecto de compensación. Para explicar el ciclo de histéresis asimétrico, los autores suponen que el campo aplicado es incapaz de invertir los espines de los iones cobalto una vez enfriados por debajo del punto de Curie con un campo externo debido a la alta anisotropía y dureza magnética de los iones Co^{2+} . La variación de la magnetización a bajos campos es debida a la rotación de los espines de los iones vanadio con respecto a los iones cobalto, mientras que la variación de la magnetización a altos campos puede ser causada por la anisotropía o por la disposición cantada de los espines de los iones cobalto.

En nuestro caso, en el oxiborato de hierro tendríamos competición entre la interacción de intercambio entre las cadenas (intercadenas) y la interacción dentro

de las cadenas (intracadenas), que son de diferente signo y distinta dependencia de la temperatura, lo que estaría provocando la aparición de la magnetización inversa.

Por otro lado, entre 155 y ~ 300 K, hemos observado una fuerte dependencia con el campo de la susceptibilidad magnética, este hecho apunta a la presencia de interacciones de corto alcance en este intervalo de temperatura.

8.4.2. Propiedades de transporte

8.4.2.1. Resistencia eléctrica

Al realizar las medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura (figura 8.8), se observa una alta resistencia y la presencia de histéresis en la zona en la que se produce el orden de carga. Esta curva es muy similar a la curva obtenida por Douvalis *et al.* [Douvalis *et al.*, 2000 a]. Por debajo de 270 K la muestra se hace demasiado resistiva para ser medida en nuestro equipo experimental.

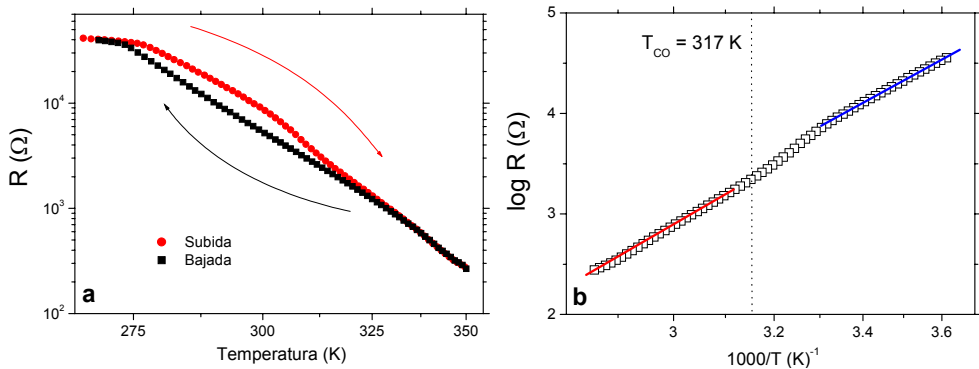


Figura 8.8. (a) Medida de la resistencia eléctrica para el compuesto Fe_2OBO_3 y (b) logaritmo de la resistencia frente al inverso de la temperatura

Cabe señalar que la energía de activación (dada por la pendiente de la recta de ajuste) no cambia significativamente al pasar por T_{CO} (figura 8.8b), lo que indica que la conducción se sigue produciendo mediante el mismo mecanismo y lo que sí varía es el número de portadores de carga (como veremos en el apartado

siguiente), que se reduce progresivamente al descender la temperatura y que lleva a un aumento en la resistividad.

8.4.2.2. Coeficiente Seebeck

El coeficiente Seebeck nos da información sobre el número y naturaleza de los portadores de carga presentes en la muestra, por lo que va a resultar de gran utilidad en el estudio de estos compuestos como herramienta para conocer si la carga está realmente localizada o no.

En la curva obtenida para el coeficiente Seebeck (figura 8.9) para el compuesto de hierro vemos que hay tres regiones diferenciadas:

1) Región de altas temperaturas ($T > T_{CO} = 317$ K): El coeficiente muestra un valor negativo (conducción por electrones) y casi constante, lo que es típico de la conducción polarónica.

A partir del valor del poder termoeléctrico en la región de conducción polarónica ($\alpha \sim$ constante) y empleando la fórmula de Heikes modificada (ecuación 8.1) [Heikes *et al.*, 1961], podemos estimar el tamaño del polarón.

$$\alpha_s = \pm \left(\frac{k_B}{|e|} \right) \ln \left[\beta \frac{1-c}{c} \right] \quad (8.1)$$

En esta ecuación k_B es la constante de Boltzmann, e es la carga del polarón, c es igual a Qx , donde Q es el tamaño del polarón (número de sitios sobre los que el portador de carga está deslocalizado) y x es la densidad nominal de portadores de carga obtenida de la fórmula química. β es el factor de degeneración de espín, en este caso $\beta = 1$ (no hay degeneración de espín) debido al fuerte intercambio intraatómico.

Así el valor obtenido para el tamaño del polarón es aproximadamente 1, valor que se corresponde con la existencia de pequeños polarones. Introduciendo este valor en la ecuación, se calculó un exceso de carga que corresponde al 53% de Fe^{3+} . Esta desviación de la no estequiometría en la muestra podría estar relacionada con la presencia de posibles intercrecimientos de la estructura ludwigita, observados en las imágenes de HREM [Castro-Couceiro *et al.*].

2) Región comprendida entre $150 \leq T \text{ (K)} \leq 317$: En esta región el coeficiente Seebeck disminuye con la temperatura hasta $\sim 250 \text{ K}$, donde presenta un mínimo. A temperaturas inferiores, α aumenta lentamente hasta 175 K y a partir de esta temperatura toma valores positivos (conducción por huecos), aumentando acusadamente al aproximarse a T_N .

3) Región de bajas temperaturas ($T < 150 \text{ K}$): El coeficiente Seebeck presenta valores positivos y muy altos (llegando a saturar la señal en el equipo).

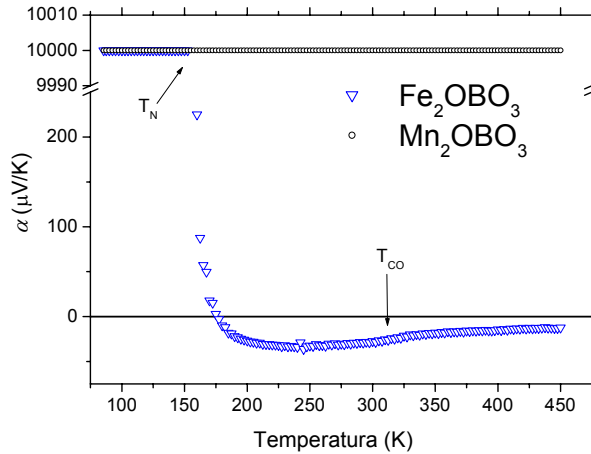


Figura 8.9. Valores del coeficiente Seebeck para los oxiboratos de hierro y de manganeso. El valor de 10000 no tiene sentido físico e indica que el equipo se satura debido a la alta resistencia de la muestra

Cabe señalar que a temperatura ambiente y en la estructura ortorrómbica, la distancia para Fe(1)-Fe(1) es $\sim 2.98 \text{ \AA}$ y $\sim 3.25 \text{ \AA}$ para Fe(1)-Fe(2) (tabla 8.4). En la transición estructural a 317 K , hay una disminución de la distancia Fe(1)-Fe(1) y un aumento en la distancia Fe(1)-Fe(2). Comparando estas distancias con las distancias críticas estimadas para un enlace metal-metal en los óxidos por Goodenough [Goodenough, 1971] (que son $\sim 2.58 \text{ \AA}$ para el caso de $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ y $\sim 2.95 \text{ \AA}$ para el $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$), se observa que la distancia corta, 2.98 \AA , está muy

próxima a la distancia crítica para el enlace $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ y, por tanto, en este compuesto es posible un solapamiento directo de los orbitales t_{2g} , permitiendo el movimiento polarónico de los portadores de carga.

Fe₂OBO₃			
	d (Å)		d (Å)
Intra-cadena			
Fe(1)-Fe(1)	3.0179 (1)	Fe(1)-Fe(2)	3.2542 (1)
Inter-cadena			
Fe(1)-Fe(2)	3.4136 (1)		
Cadena adyacente			
Fe(1)-Fe(1)	2.9750 (1)	Fe(2)-Fe(2)	3.1738 (1)

Tabla 8.4. Distancias de enlace entre los cationes metálicos en los compuestos Fe_2OBO_3

Entre $150 \leq T$ (K) ≤ 317 , todas las cargas se encuentran condensadas en la posición del hierro excepto el exceso de carga presente, donde las regiones de CO van creciendo y la deslocalización va disminuyendo. Este hecho está corroborado por medidas de Mössbauer, pues en la región entre 270-400 K [Douvalis *et al.*, 2000 a] reflejan la coexistencia de dos fases, una fase condensada (CO) y otra deslocalizada.

Por debajo de 150 K, observamos que se produce una localización completa de la carga.

En vista de estos resultados, el material presenta un verdadero estado de CO por debajo de la temperatura de Néel, donde las repulsiones espín-espín impiden el intercambio de carga a través de los orbitales t_{2g} . La repulsión no es lo suficientemente fuerte para provocar la localización completa de la carga y el orden de espín parece ser necesario para lograr el orden completo de la carga en este sistema.

8.4.3. Resonancia de Espín Electrónico (ESR)

Los espectros de ESR en este compuesto presentan una señal muy ancha (figura 8.10), lo que probablemente indica un fuerte acoplamiento espín-órbita. Por este motivo, no podemos extraer información de esta muestra mediante esta técnica.

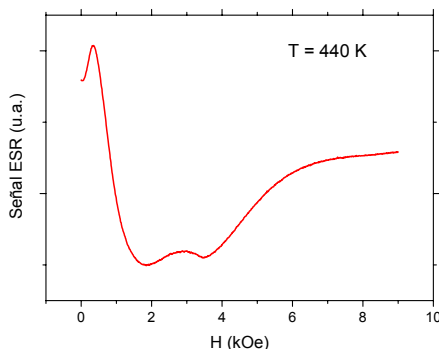


Figura 8.10. Espectro de ESR del oxiborato de hierro obtenido a 440 K, en el que en vez de aparecer la señal de los iones paramagnéticos se observa una señal muy ancha

8.4.4. Propiedades dieléctricas

En cuanto a la medida de las propiedades dieléctricas de este compuesto, observamos en la constante dieléctrica un comportamiento bastante similar al de las muestras estudiadas anteriormente (figura 8.11a). Así tras un descenso inicial en la región de bajas frecuencias, la constante dieléctrica presenta un *plateau* con un valor elevado y casi constante, para luego disminuir a medida que la frecuencia aumenta. Vemos que la extensión del *plateau* aumenta con la temperatura y para bajas temperaturas casi no se observa.

Por otro lado, la parte imaginaria presenta un comportamiento casi lineal con la frecuencia y su valor aumenta con la temperatura (figura 8.11b). En cuanto a la tangente de pérdidas (figura 8.11c), vemos que los valores varían varios órdenes de magnitud en función de la frecuencia y la temperatura. Los valores obtenidos

están comprendidos entre 0.03 y 3000, pero para la temperatura más baja estudiada, los valores de la tangente son pequeños, comprendidos entre 0.03 y 0.3.

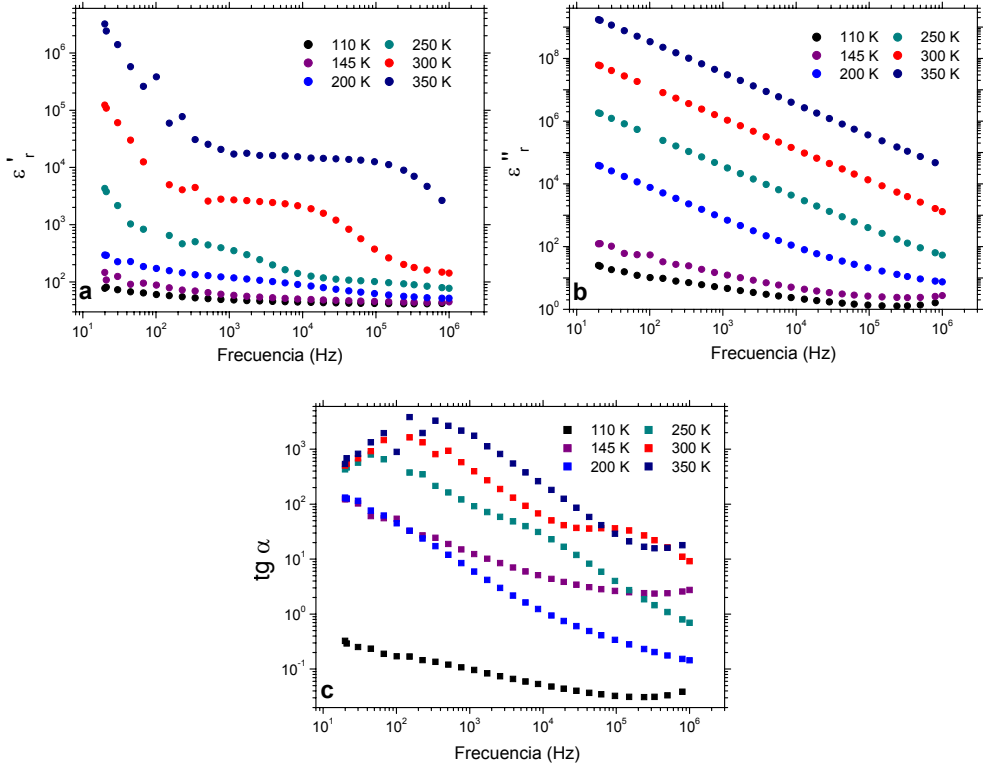


Figura 8.11. Dependencia de (a) ϵ_r' , (b) ϵ_r'' y (c) $\text{tg } \alpha$ con la frecuencia a distintas temperaturas para el compuesto Fe_2OBO_3

En la figura 8.12 representamos el valor de ϵ_r' frente a la temperatura para diferentes frecuencias. Siguiendo la evolución de la curva para una frecuencia dada, vemos que sobre 200 K aparece un hombro y, posteriormente, ϵ_r' aumenta drásticamente varios órdenes de magnitud. Cabe señalar que el hombro se desplaza a temperaturas mayores a medida que aumenta la frecuencia. Como podemos observar, a frecuencias altas y bajas temperaturas, el valor de ϵ_r' es de

aproximadamente 40, un valor relativamente elevado para este tipo de compuestos [Shannon, 1993].

Por otra parte, si intentamos ajustar los datos obtenidos a la ecuación de Maxwell-Wagner para la parte real de la permitividad dieléctrica (ecuación 4.9) [Albella *et al.*, 1984], se observa que, excepto en la zona del hombro, simula bien el resto de la curva. Cabe resaltar que en la zona del hombro es donde se produce la coexistencia de las dos fases: localizada (CO) y deslocalizada.

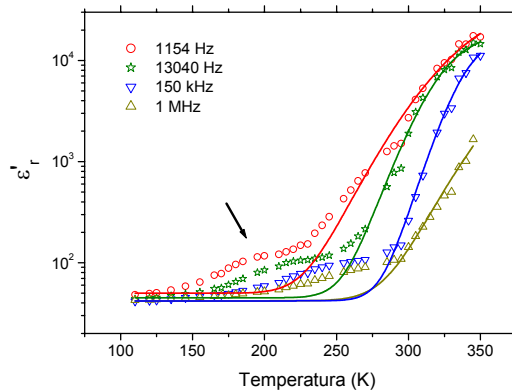


Figura 8.12. Variación ϵ'_a en función de la temperatura y ajustes a la ecuación de Debye (líneas) para diferentes frecuencias de la muestra Fe_2OBO_3

Por otro lado, al realizar el análisis de los diagramas de impedancia compleja de este material para estudiar las contribuciones intrínseca y extrínseca a la respuesta dieléctrica de esta muestra observamos que existen dos tipos diferentes de diagramas Cole-Cole.

A temperaturas inferiores a 200 K el diagrama de impedancias está formado únicamente por parte de un semicírculo que corta al origen de coordenadas, por lo que nos da información del valor de ϵ'_r correspondiente a la parte intrínseca del material (figura 8.13a).

A temperaturas mayores a 200 K empieza a aparecer un nuevo semicírculo en la región de bajas frecuencias, lo que pone de manifiesto que los efectos extrínsecos como fronteras de grano o electrodos empiezan a jugar un papel importante en la respuesta dieléctrica (figura 8.13b).

A estas temperaturas, la conductividad del compuesto de hierro es mayor y, por tanto, la existencia de un mayor número de portadores libres provoca la aparición de efectos de polarización extrínsecos al material.

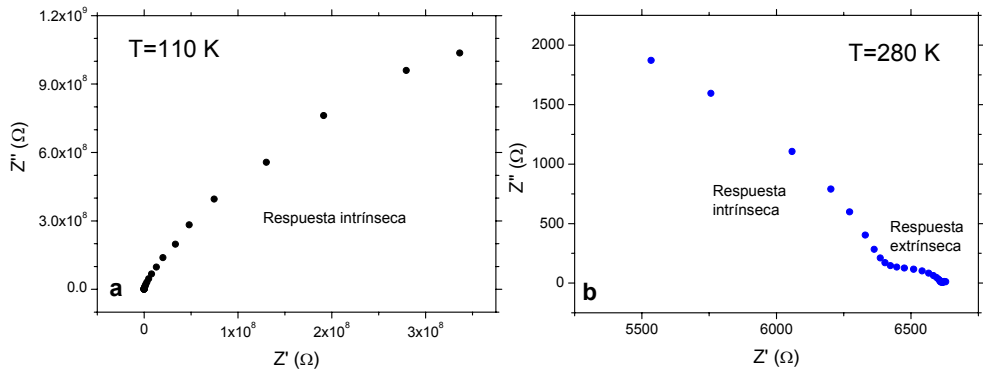


Figura 8.13. Diagramas de impedancia compleja del oxiborato de hierro obtenidos a la temperatura de (a) 110 K y (b) 280 K

Estos resultados estarían reforzando el modelo propuesto: la localización completa de carga no se estaría produciendo a T_{CO} (~317 K) sino a más bajas temperaturas ($T < 200$ K).

8.5. PROPIEDADES DEL OXIBORATO DE MANGANESO:

Mn_2OBO_3

8.5.1. Propiedades magnéticas

En cuanto a los estudios magnéticos realizados en este compuesto, cabe señalar en primer lugar que los resultados obtenidos son muy similares a los obtenidos por Continentino *et al.* [Continentino *et al.*, 2001]. Así en la figura 8.14, se muestran las curvas ZFC y FC para este compuesto obtenidas a $H=3.3$ kOe y 50 kOe, y se puede observar que sobre $T\sim 105$ K, se produce una transición magnética.

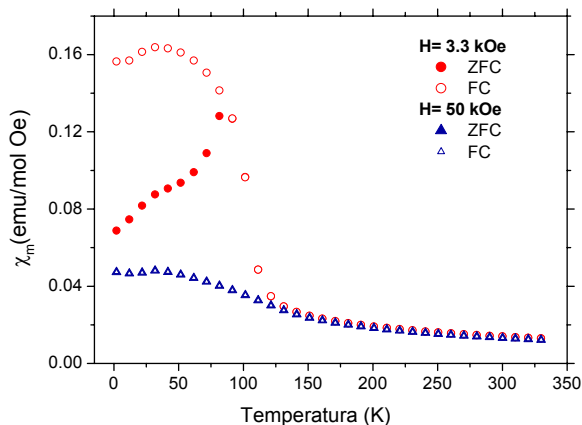


Figura 8.14. Curvas de χ_m del oxiborato de manganeso obtenidas en condiciones ZFC y FC a $H=3.3$ y 50 kOe

También cabe destacar, que en la medida a campos más bajos ($H=3.3$ kOe) se observa un pequeño hombro sobre 42 K, que Goff *et al.* [Goff *et al.*, 2004] sugieren que puede ser debido a pequeñas impurezas de Mn_3O_4 , aunque en nuestros difractogramas de RX no hemos detectado esta impureza. A este campo, las curvas de ZFC y FC divergen por debajo de $T_B\sim 80$ K lo que nos sugiere un comportamiento *glassy* en este material. Sin embargo, a campos altos ($H=50$ kOe), la susceptibilidad molar disminuye y desaparece la divergencia existente entre la curva obtenida en condiciones ZFC y la FC.

Recientemente, mediante difracción de neutrones, Goff *et al.* [Goff *et al.*, 2004] observaron que el orden magnético de largo alcance aparece por debajo de 26 K y que la transición a 105 K, publicada en la bibliografía anteriormente, es debida a impurezas. Sin embargo, Continentino *et al.* [Continentino *et al.*, 2001] realizan medidas de calor específico en estos compuestos y se observa que a ~ 105 K, en el caso de la muestra de manganeso, y a ~ 155 K, en la muestra de hierro, aparece un pico de la misma magnitud en ambos casos. Por tanto, si la transición magnética del manganeso fuese debida a una impureza, este pico debería ser menor, por lo que creemos que el pico a esta temperatura es intrínseco al material.

8.5.2. Propiedades de transporte

8.5.2.1. Resistencia eléctrica

Debido a la alta resistividad que presenta este material, esta no puede ser estudiada con nuestro equipo experimental de medida.

8.5.2.2. Coefficiente Seebeck

A diferencia del oxiborato de hierro y a causa de la alta resistencia del compuesto de manganeso, los valores de α son demasiado grandes para ser medidos con nuestro equipo (figura 8.9). Por tanto, estos altos valores de α confirman, de nuevo, que este compuesto es aislante y las cargas se encuentran totalmente localizadas en todo el intervalo de temperatura estudiado.

8.5.3. Resonancia de Espín Electrónico (ESR)

En el caso del oxiborato de manganeso, los espectros de ESR obtenidos muestran picos bien definidos que varían según la temperatura (figura 8.15). Así podemos distinguir:

1) Espectros obtenidos a $T > T_N$, en los cuales sólo aparece una única línea lorentziana centrada en $g=1.99$.

2) Al acercarnos a T_N desde temperaturas superiores, el pico empieza a desdoblarse a $\sim 110\text{K}$.

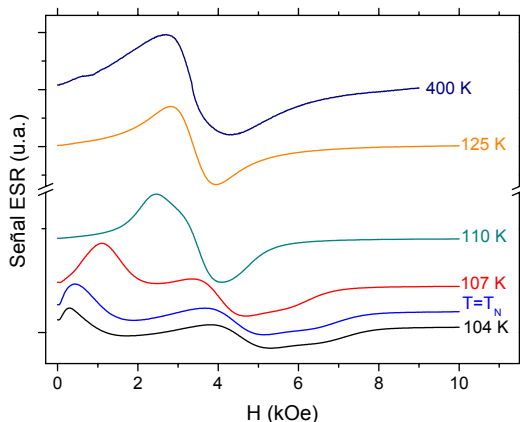


Figura 8.15. Espectros de ESR obtenidos a diferentes temperaturas para el compuesto de manganeso

La intensidad de la línea de ESR, a través del valor absoluto y de la dependencia de χ_{ESR} ($\chi_{\text{ESR}} \propto I$) con la temperatura, es un parámetro importante para identificar la naturaleza de las entidades resonantes [Oseroff *et al.*, 1996] y proporcional a la susceptibilidad magnética [Wertz *et al.*, 1972]. Teniendo esto en cuenta, la intensidad fue determinada a partir del área del pico mediante el producto $[\Delta H_{\text{pp}}(T)]^2 h_{\text{pp}}(T)$, donde $\Delta H_{\text{pp}}(T)$ es el ancho de línea pico a pico y h_{pp} es la amplitud pico a pico de la derivada de la señal.

Los valores absolutos de χ_{ESR} fueron determinados por comparación con la muestra policristalina $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, en la que todos los iones manganeso contribuyen a la señal de ESR y cuyo ancho de línea es similar a la de nuestro compuesto [Causa *et al.*, 1998].

Con el análisis de la intensidad del espectro se puede determinar si los cationes Mn(1) y Mn(2) están contribuyendo al espectro de ESR o si lo hace sólo uno de ellos, es decir, nos da información sobre las entidades resonantes.

Si comparamos los valores obtenidos de χ_{ESR} con los valores medidos para la susceptibilidad dc a 3.3 kOe (en la Banda-X el electrón libre resuena a 3.3 kOe),

vemos que concuerdan razonablemente bien (figura 8.16). Esto indica que todos los iones manganeso de nuestro compuesto están contribuyendo al espectro de ESR.

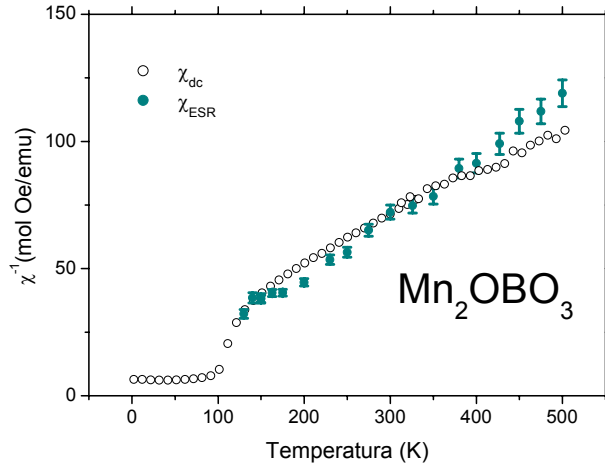


Figura 8.16. Comparación de la dependencia con la temperatura de la inversa de χ_{dc} y de χ_{ESR} . Las medidas de χ_{dc} en el intervalo de 300-500 K fueron realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante VSM, mientras que para $T < 300$ K se utilizó un magnetómetro SQUID

Analizando los resultados obtenidos, vemos que a $T > 105$ K existe únicamente una entidad resonante y que todos los iones manganeso contribuyen a la señal observada. Este resultado no es compatible con la existencia de orden de carga donde los iones Mn^{2+} y Mn^{3+} estarían localizados en posiciones específicas de la red. Teniendo en cuenta los datos de ESR, podemos concluir que hay una transferencia electrónica rápida entre los cationes Mn^{2+} y Mn^{3+} , por lo que apuntamos la posibilidad de un escenario donde existen pares $Mn^{2+}-Mn^{3+}$ que comparten el electrón extra del catión divalente, de manera semejante a los pares de Zener $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ de las manganitas [Causa *et al.*, 1998].

Además del ajuste a la ley de Curie-Weiss a altas temperaturas (hasta ~ 500 K), obtenemos un valor de $\mu_{ef} = 6.6(4) \mu_B$, que es mucho mayor que el valor

del ion libre, lo cual apoya la hipótesis de correlaciones de pares en el estado paramagnético.

La estructura cristalográfica a temperatura ambiente del oxiborato de manganeso presenta las distancias Mn-Mn detalladas en la tabla 8.5. Se puede observar una distancia corta de $\sim 2.86 \text{ \AA}$ (entre Mn^{3+} de una cadena y Mn^{3+} de la cadena adyacente en el eje c) y una larga de $\sim 3.35 \text{ \AA}$ para $\text{Mn}^{2+}\text{-Mn}^{3+}$. Las distancias observadas son demasiado largas para un posible solapamiento de los orbitales t_{2g} de cada catión, así las distancias críticas para un enlace metal-metal son $\sim 2.72 \text{ \AA}$ para el caso de $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ y $\sim 2.66 \text{ \AA}$ para $\text{Mn}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ [Goodenough, 1971].

Por tanto, en este caso las interacciones son entre orbitales e_g a través del anión O^{2-} que comparten. Este electrón extra compartido estaría localizado entre el Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) de una cadena y el Mn^{2+} ($t_{2g}^3 e_g^2$) de otra (figura 8.17), debido a que el orbital d_{z^2} del Mn^{3+} de su misma cadena está ocupado. El electrón estaría compartido entre el orbital $d_{x^2-y^2}$ vacío del catión Mn^{3+} y el orbital e_g medio lleno del catión Mn^{2+} . El sistema $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{2+}$ está en un plano paralelo al plano ab y el ángulo que forman los cationes manganeso es de 125° .

Mn₂OBO₃			
	d (Å)		d (Å)
Intra-cadena			
Mn(1)-Mn (1)	3.0822 (1)	Mn(1)-Mn (2)	3.3542 (1)
Inter-cadena			
Mn(1)-Mn(2)	3.6129 (1)		
Cadena adyacente			
Mn(1)-Mn(1)	2.8606 (1)	Mn(2)-Mn(2)	3.2477 (1)

Tabla 8.5. Distancias de enlace entre los cationes metálicos en los compuestos Mn_2OBO_3

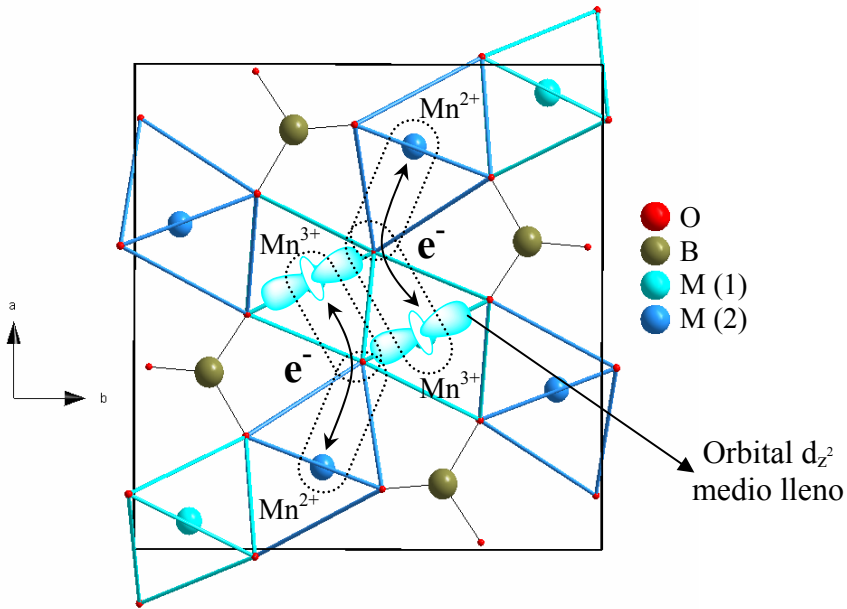


Figura 8.17. Representación de los pares de Zener propuestos para el compuesto Mn_2OBO_3 , que están dispuestos en dos planos diferentes

El hecho de que el espectro de ESR muestre un desdoblamiento de la línea de resonancia por debajo de 105 K es consistente con la transición magnética observada a esta misma temperatura, lo que nos indica de nuevo, que esta transición es intrínseca al material.

8.5.4. Propiedades dieléctricas

El comportamiento dieléctrico del oxiborato de manganeso es muy distinto al observado en el oxiborato de hierro y compuestos estudiados anteriormente. Así, en la figura 8.18, observamos que a partir de 100 Hz, la constante dieléctrica presenta un valor casi independiente de la temperatura y la frecuencia, de aproximadamente 35, valor relativamente alto para este tipo de compuestos [Shannon, 1993]. A frecuencias bajas (<100 Hz) la medida es bastante ruidosa. Se

observa también que a frecuencias cercanas a 1 MHz, hay un ligero aumento de la constante dieléctrica y esto puede ser debido a que el aparato está en su límite de medida en frecuencias.

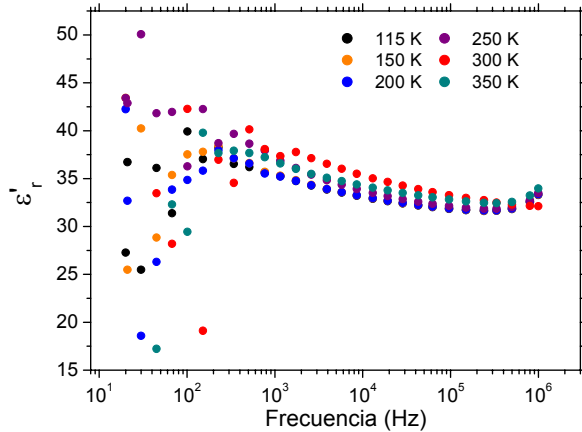


Figura 8.18. Dependencia de la ϵ_r' con la frecuencia a distintas temperaturas para el compuesto Mn_2O_3

La tangente de pérdidas para este compuesto es casi también independiente de la temperatura y presenta valores muchos más bajos que en el oxiborato de hierro, que oscilan entre 0.01-1, como se puede observar en la figura 8.19.

En vista del relativo alto valor de ϵ_r' y las bajas tangentes de pérdidas que presenta este compuesto de manganeso, podría tener interés como dieléctrico en la región de microondas [Cava, 2001].

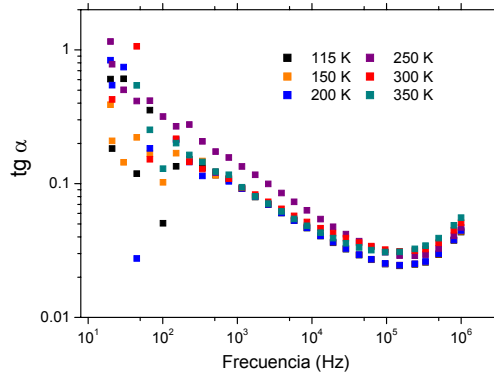


Figura 8.19. Tangente de pérdidas para el compuesto Mn_2OBO_3 a diferentes temperaturas

Cuando realizamos el análisis de los diagramas de impedancia compleja para el compuesto de manganeso vemos que en todo el rango de temperatura estudiado aparece parte de un semicírculo que corta al origen de coordenadas que corresponde, por tanto, a la respuesta intrínseca del material (figura 8.20).

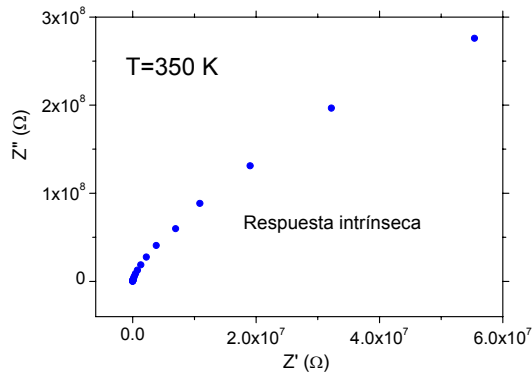


Figura 8.20. Diagrama de impedancias para el compuesto Mn_2OBO_3 a 350 K, que es representativo de lo que ocurre en todo el rango de temperatura

Este resultado corrobora la completa localización de carga en todo el intervalo de temperatura estudiado.

8.6. RESUMEN DE LOS ASPECTOS MÁS IMPORTANTES

A partir de los datos de ESR, de magnetización y del poder termoeléctrico en los compuestos isoestructurales Fe_2OBO_3 y Mn_2OBO_3 , hemos establecido importantes diferencias entre las propiedades magnéticas de estos dos compuestos.

En vista de estos resultados, hemos revisado el diagrama de fases para ambos compuestos y lo mostramos, de forma esquemática en la figura 8.21.

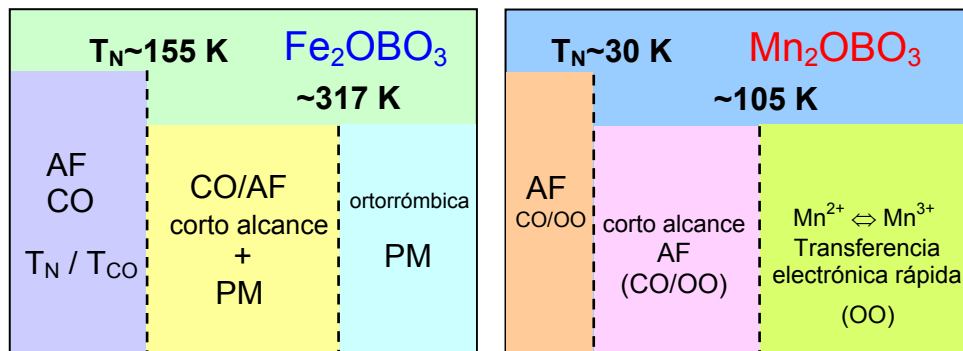


Figura 8.21. Diagramas de fases en función de la temperatura para los compuestos (a) Fe_2OBO_3 y (b) Mn_2OBO_3

Cabe señalar que hemos racionalizado el diferente comportamiento de estos compuestos sobre la base de su diferente configuración electrónica.

Así vemos que el compuesto Mn_2OBO_3 está dominado por una fuerte tendencia hacia el orden orbital que es característico de los compuestos con una configuración electrónica con orbitales e_g degenerados. En este caso, las interacciones Mn-Mn se producen a través de los orbitales e_g vía un oxígeno compartido entre ellos. En este compuesto hemos observado una transferencia electrónica rápida entre los iones Mn^{2+} y Mn^{3+} , formando pares similares a los polarones de Zener encontrados en las manganitas.

Por otro lado, el compuesto de hierro muestra una relación entre el orden de carga/orden orbital y el orden magnético, que es típico de sistemas en los cuales

dominan las interacciones directas entre los orbitales t_{2g} - t_{2g} . En este compuesto hemos observado la coexistencia de orden de carga de corto alcance (probablemente AF) con un estado paramagnético por debajo de 317 K. A $T=155$ K, el sistema se vuelve AF y el orden de carga es de largo alcance.

La observación de magnetización inversa en el compuesto Fe_2OBO_3 es un fenómeno muy interesante y el cual es merecedor de una mayor atención.

Por último, cabe señalar que las interacciones en el compuesto de hierro son más fuertes que en el de manganeso, por ello en el primero la resistencia es menor y el orden magnético de largo alcance tiene lugar a más altas temperaturas que en el compuesto de manganeso.

Referencias

- Atfield, J. P., Clarke, J. F., Perkins, D. A., **“Magnetic and Crystal Structures of Iron Borates”**, *Physica B* **180-181**, 581 (1992).
- Atfield, J. P., Bell, A. M. T., Rodríguez-Martínez, L. M., Greneche, J. M., Cernik, R. J., Clarke, J. F., Perkins, D. A., **“Electrostatically Driven Charge-Ordering in Fe₂OBO₃”**, *Nature* **396**, 655 (1998).
- Atfield, J. P., Bell, A. M. T., Rodríguez-Martínez, L. M., Greneche, J. M., Retoux, R., Leblanc, M., Cernik, R. J., Clarke, J. F., Perkins, D. A., **“Synthesis, Structure and Properties of a Semivalent Iron Oxoborate, Fe₂OBO₃”**, *J. Mater. Chem.* **9**, 205 (1999).
- Bertaut, E. F., **“Structure des Boroferrites”**, *Acta Cryst.* **3**, 473 (1950).
- Castro-Couceiro, A., Sánchez-Andújar, M., Señaris-Rodríguez, M. A., resultados no publicados.
- Causa, M. T., Tovar, M., Caneiro, A., Prado, F., Ibañez, G., Ramos, C. A., Butera, A., Alascio, B., Obradors, X., Piñol, S., Rivadulla, F., Vázquez-Vázquez, C., López-Quintela, M. A., Rivas, J., Tokura, Y., Oseroff, S. B., **“High-Temperature Spin Dynamics in CMR Manganites: ESR and Magnetization”**, *Phys. Rev. B* **58**, 3233 (1998).
- Cava, R. J., **“Dielectric Materials for Applications in Microwave Communications”**, *J. Mater. Chem.* **11**, 54 (2001).
- Continentino, M. A., Pedreira, A. M., Guimarães, R. B., Mir, M., Fernandes, J. C., **“Specific Heat and Magnetization Studies of Fe₂OBO₃, Mn₂OBO₃, and MgScOBO₃”**, *Phys. Rev. B* **64**, 014406 (2001).
- Douvalis, A. P., Papaefthymiou, V., Moukarika, A., Bakas, T., Kallias, G., **“Mössbauer and Magnetization Studies of Fe₂BO₄”**, *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 177 (2000 a).
- Douvalis, A. P., Papaefthymiou, V., Moukarika, A., Bakas, T., **“Electronic and Magnetic Properties of the Iron Borate Fe₂BO₄”**, *Hyperfine Interactions* **126**, 319 (2000 b).
- Heikes, R. R., Ure, R. W. Jr., **Thermoelectricity: Science and Engineering**, Interscience, New York (1961).

- Goff, R., Williams, A. J., Attfield, J. P., “**Spin, Charge, and Orbital Order in Mn_2OBO_3** ”, *Phys. Rev. B* **70**, 014426 (2004).
- Goodenough, John B., “**Metallic Oxides**”, *Progr. Solid State Chem.* **5**, 145 (1971).
- Menyuk, N., Dwight, K., Wickham, D. G., “**Magnetization Reversal and Asymmetry in Cobalt Vanadate (IV)**”, *Phys. Rev. Letters* **4**, 119 (1960).
- Norrestam, R., Kritikos, M., Sjödin, A., “**Manganese (II,III) Oxyborate, Mn_2OBO_3 : a Distorted Homometallic Warwickite - Synthesis, Crystal Structure, Band Calculations, and Magnetic Susceptibility**”, *J. Solid State Chem.* **114**, 311 (1995).
- Oseroff, S. B., Torikachvili, M., Singley, J., Ali, S., Cheong, S.-W., Schultz, S., “**Evidence for Collective Spin Dynamics above the Ordering Temperature in $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$** ”, *Phys. Rev. B* **53**, 6521 (1996).
- Shannon, R. D., “**Dielectric Polarizabilities of Ions in Oxides and Fluorides**”, *J. Appl. Phys.* **73**, 348 (1993).
- Takéuchi, Y., Watanabé, T., Ito, T., “**The Crystal Structures of Warwickite, Ludwigite and Pinakiolite**”, *Acta Cryst.* **3**, 98 (1950).



P rincipales aportaciones

A continuación detallamos las principales aportaciones de los estudios realizados en esta Tesis:

- En los sistemas de níquel estudiados hemos puesto de manifiesto la relación entre sus propiedades dieléctricas y el fenómeno electrónico de orden de carga. Este hecho queda reflejado claramente en la aparición de un máximo en la representación de la constante dieléctrica frente a la temperatura, que coincide relativamente bien con la temperatura a la cual se produce la transición de orden de carga tipo *stripe* en estas muestras. En los sistemas multicapa formados por aislante-La_{1,50}Sr_{0,50}NiO₄/La_{1,67}Sr_{0,33}NiO₄-aislante, siendo el aislante mica o Teflon®, hemos obtenido valores de la constante dieléctrica comprendidos entre 20 y 30 (valores relativamente altos), con unos prometedores valores de tangente de pérdidas, suficientemente bajos, que pueden abrir nuevas posibilidades desde el punto de vista de las aplicaciones.
- En el caso del compuesto La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃, que presenta segregación electrónica de fases intrínseca por encima de T_C~260 K, hemos estudiado el efecto magnetodieléctrico presente debido a la coexistencia del fenómeno intrínseco de polarización interfacial Maxwell-Wagner y a la magnetorresistencia.

Este estudio, en nuestra opinión, es conceptualmente importante ya que abre el camino a la investigación de nuevos materiales dieléctricos que presenten efectos magnetocapacitivos complementarios a los multiferroicos.

- En base a estudios de ESR, magnetización, poder termoeléctrico y medidas dieléctricas, hemos establecido importantes diferencias entre las propiedades electrónicas de los oxiboratos de hierro y de manganeso M_2OBO_3 y hemos propuesto un diagrama de fases revisado.

Hemos racionalizado las diferencias entre ambos teniendo en cuenta su diferente configuración electrónica y los distintos tipos de interacción que predominan en cada uno de ellos.

En el caso del oxiborato de manganeso cabe señalar la aparición de un escenario en el cual existen pares $Mn^{2+}-Mn^{3+}$ que comparten el electrón extra de manera semejante a los pares de Zener $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ observados en algunas manganitas. Y mientras que en este compuesto se observa una localización completa de carga en todo el rango de temperaturas estudiado, en el caso del compuesto de hierro, esta se produce a una temperatura más baja que la temperatura de orden de carga reportada en la bibliografía.

Otro aspecto destacable en el oxiborato de hierro es la aparición de magnetización inversa para campos bajos y ciclos asimétricos, debido a la alta frustración de la subred de hierro.

