

FERROMAGNETISMO A TEMPERATURA AMBIENTE EN MEZCLAS DE PEROVSKITAS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ CON ZnO Y TiO_2

LEONARDO VIVAS¹, JOSE LUIS COSTA-KRAMER², JOULIA LARIONOVA³, PALMINIO RODRIGUEZ⁴, PEDRO SILVA¹

¹ Centro de Física, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) apartado 21827, Caracas 1020, Venezuela.

E-mail: vivasleonard@gmail.com, silva@ivic.gob.ve

² Instituto de Microelectrónica de Madrid, CSIC, Tres Cantos, 28760 Madrid, España.

E-mail: kramer@imm.cnm.csic.es

³ Université Montpellier 2 Place Eugène Bataillon - Case 007 4095 Montpellier Cedex 05.

E-mail: joulia.larionova@univ-montp2.fr

⁴ Laboratorio de Microscopía Electrónica. Instituto de Estudios Científicos y Tecnológicos – IDECYT. Apto. Postal 47925, Caracas 1041A, Venezuela. E-mail: palminio.mochima@gmail.com

Recibido: diciembre 2012

Recibido en forma final revisado: mayo 2014

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta ferromagnetismo a temperatura ambiente y efectos de conducción eléctrica por encima de temperatura ambiente en mezclas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} + (\text{ZnO}$ o $\text{TiO}_2)$. Se obtuvieron los parámetros Campo de Resonancia (H_R) y ancho de línea pico a pico (ΔH_{pp}) del espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) y se estudia la magnetización como función de la temperatura. Se encontró ferromagnetismo débil en cuatro mezclas obtenidas por el método de molienda mecánica, este ferromagnetismo es producto de un doble intercambio magnético propiciado por un efecto de una posible difusión parcial en las intercaras de granos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ y los óxidos (ZnO o TiO_2), esta posible difusión parcial, producto de un íntimo contacto entre las partículas, se observa en micrografías obtenidas de las mezclas por microscopía electrónica de barrido. Se correlaciona el comportamiento del ancho de línea del espectro con la conducción eléctrica alrededor de 400K.

Palabras clave: Resonancia paramagnética electrónica, Materiales multifuncionales, Perovskita, Magnetización, Ferromagnetismo.

FERROMAGNETISM AT ROOM TEMPERATURE IN PEROVSKITES $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ MIXES WITH ZnO AND TiO_2

ABSTRACT

In this work we report ferromagnetism at room temperature and electrical transport effects above room temperature in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} + (\text{ZnO}$ or $\text{TiO}_2)$ mixtures. From the Electron Paramagnetic Resonance (EPR) we derived the spectrum of the resonance field (H_R) and line width peak to peak (H_{pp}). The magnetization of the samples was studied as a function of the temperature. Weak ferromagnetism was found in four blends made by the mechanical milling method. This fact is attributed to a double magnetic exchange enabled by a possible effect of a partial diffusion at the grain interfaces between the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and the oxides (ZnO or TiO_2). This possible partial diffusion, due to a closed contact between the particles, is observed in the mixtures by using scanning electron microscopy. We correlate the behavior of the peak to peak line width with the electrical conduction around 400K.

Keywords: Electron paramagnetic resonance, Multifunctional materials, Perovskita, Magnetization, Ferromagnetism.

INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades de la materia ha sido determinante en el desarrollo humano, se inicia desde las primeras rocas usadas por el hombre como herramientas

hasta multicapas magnéticas presentes en nuestras computadoras. Actualmente la ciencia de materiales tiene como principal interés la obtención, diseño y producción de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas más rápidas, potentes, fiables, eficientes y económicas. En

medio de esta constante búsqueda, la comunidad científica coincide en la enorme importancia que tienen los materiales multifuncionales; es decir, materiales que de manera intrínseca poseen varias funcionalidades como, por ejemplo, aislantes y magnéticos, semiconductores y piezoeléctricos por nombrar solo algunos de los muchos casos que se podrían mencionar. Uno de estos que está acaparando gran parte de la atención y de los trabajos actuales, son los discos duros de las computadoras, en los cuales se utilizan semiconductores y materiales magnéticos por separados para complementarse, los semiconductores para los microprocesadores que gestionan la información que se está utilizando en ese momento y los materiales magnéticos en los discos duros que almacenan la información que no se está usando en ese momento de manera permanente. Por lo que en los dispositivos se tienen dos tipos de elementos que tienen que intercambiar información continuamente. Ahora bien, si se consiguiera un material con las propiedades de los materiales semiconductores y magnéticos simultáneamente, se podría evitar esta transferencia continua de información, lo que permitiría desarrollar dispositivos más rápidos, eficaces y con menor consumo de energía. Desde la década de los noventa, el interés se ha enfocado en encontrar materiales multifuncionales semiconductores y magnéticos para resolver problemas como éste de los discos duros actuales (Ohno, 1998; Seshadri, 2005; Coey & Sanvito, 2004; Von & Read, 2003; Dietl *et al.* 2007; Pearton, 2004).

Los óxidos de metales de transición son uno de los materiales en los que se tienen grandes esperanzas para que se conviertan en los materiales multifuncionales del futuro (Tsuda *et al.* 1991; Cox, 1995). Estos materiales presentan estructuras químicas y configuraciones electrónicas complejas, lo cual da lugar a propiedades físico-químicas muy interesantes (Carlin, 1986). En los últimos años, la investigación se ha centrado principalmente en óxidos dopados con iones magnéticos, los llamados semiconductores magnéticos diluidos. Los recientes resultados (Kittilstved & Gamelin 2005; Kittilstved *et al.* 2005; Coey *et al.* 2005), indican que la aparición de magnetismo en estos óxidos, principalmente ZnO y TiO₂, está relacionada con la presencia de defectos en la superficie y efectos de intercaras, en nanopartículas y películas delgadas de estos materiales (Brinkman *et al.* 2007; Martín-González *et al.* 2008). Es por esto que se tiene interés en estudiar los óxidos dopados con iones magnéticos, y de igual forma se ha prestado particular interés en el estudio de mezclas de óxidos no magnéticos que por separados son aislantes y en conjunto presentan alta conductividad en la interfaz y notables propiedades magnéticas (Coey & Chambers, 2008; Ohtomo *et al.* 2002).

Así mismo los óxidos tipo perovskita forman un extenso

grupo dentro de la familia de las perovskitas y son ampliamente estudiados debido al variado rango de propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas que presentan. Recientemente los materiales con estructura tipo perovskita y formulación CaCu₃Ti₄O₁₂, conocidos por su acrónimo CCTO, han despertado un gran interés debido a que poseen un valor de constante dieléctrica elevado (3,5x10⁵ para monocristales (Homes *et al.* 2001) y 2,5x10⁵ para materiales cerámicos (Adams *et al.* 2002)). La constante dieléctrica es relativamente independiente de la frecuencia en un rango de DC a 106 Hz y posee buena estabilidad térmica en un intervalo de temperaturas entre 100 y 400 K (Fang *et al.* 2006). Además, se ha demostrado que el CaCu₃Ti₄O₁₂ presenta una transición antiferromagnética (AFM) a 25 K (Collomb *et al.* 1977).

En este trabajo se estudia las propiedades magnéticas mediante medidas de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) de mezclas de óxidos de metales de transición, como lo son ZnO y TiO₂, con la perovskita CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO). Se obtuvo ordenamiento magnético en estas mezclas, este ordenamiento puede ser debido a una interacción de doble intercambio descrita por J. L. Costa-Krämer (Costa-Krämer *et al.* 2007), para corroborar el mecanismo que da lugar a la interacción magnética se obtuvieron micrografías mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

METODOLOGIA

Las muestras de partida se molturaron y homogeneizaron durante 2 h en un molino de atrición con bolas de zircona. Para esto se usan polvos los óxidos de metales de transición ZnO y TiO₂ para ser mezclados con polvo de CaCu₄Ti₃O₁₂. Obteniendo de esta forma las siguientes mezclas a estudiar: 100% CCTO, 99% ZnO+1% CCTO, 95% ZnO+5% CCTO, 99% TiO₂+1% CCTO y 95% TiO₂+5% CCTO.

Una vez que se obtuvo las muestras, se realizó un estudio morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), en un Microscopio Electrónico S-4500 Hitachi.

La caracterización magnética se hizo mediante el análisis del campo de resonancia (H_R), que obtiene del espectro de RPE en un rango de temperatura, que va de aproximadamente 100 K hasta 600 K, usando para estas un espectrómetro EPR Bruker, modelo EMX. Con este estudio se obtuvo información del cambio de ancho de línea pico a pico (ΔH_{pp}) y campo de resonancia (H_R) con respecto a la temperatura de los espectros de EPR para cada una de las muestras. Estas últimas se compararon con medidas de magnetización en función a la temperatura, en el rango de 0<T≤300 K para la mezcla 95% TiO₂+5% CCTO, en un

magnetómetro SQUID MPMS-XL7.

Es de destacar que para este estudio se observara el cambio de la señal de CCTO en presencia de los óxidos de metales de transición, para esto se seleccionaron espectros de las mezclas variando la temperatura y de cada espectro se obtienen los parámetros de estudio antes mencionados, solo para la señal que corresponden al CCTO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 1, 2 y 3 se muestran micrografías de CCTO, 95% ZnO+5% CCTO y 95% TiO₂+5% CCTO respectivamente, en la primera se observan granos de CCTO de distintos tamaños por efecto de la molienda, que van desde 1,5 hasta 15 μm aproximadamente. Adicionalmente en todas las micrografías también se observan partículas de distintos tamaños y una aglomeración de éstos en los cuales no se nota en detalle el tamaño y la forma de los granos por la escala en que se tomó la micrografía.

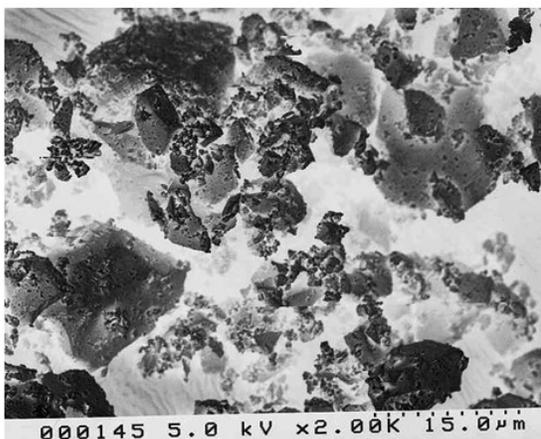


Figura 1. Micrografía por MEB de CCTO, donde se observan partículas de distintos tamaños

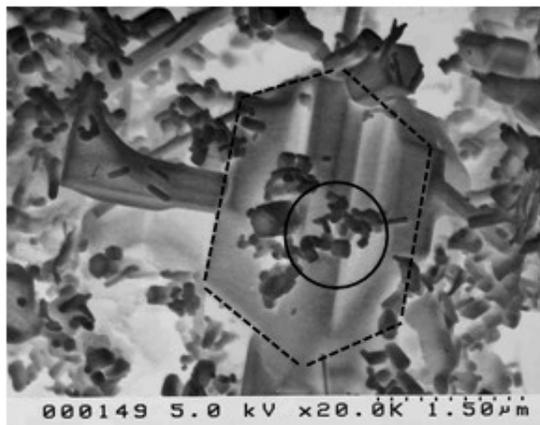


Figura 2. Micrografías de 95% ZnO+5% CCTO. La línea punteada rodea la partícula de CCTO, y dentro del círculo de línea sólida se muestran partículas de ZnO

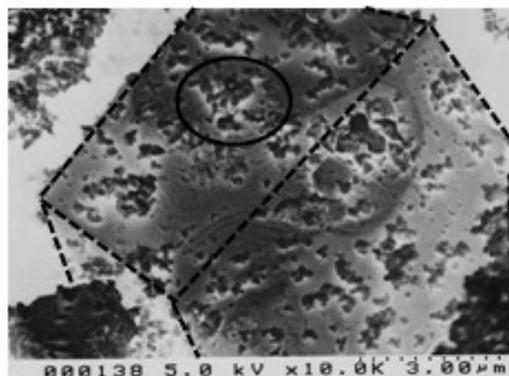


Figura 3. Micrografías de 95% TiO₂+5% CCTO. La línea punteada rodea la partícula de CCTO, y dentro del círculo de línea sólida se muestran partículas de TiO₂

Las Figuras 2 y 3 muestran una partícula grande de CCTO (marcado con una línea punteada) y sobre éste, partículas, marcadas en un círculo, de ZnO y TiO₂ respectivamente. En la Figura 2 se observa una partícula de aproximadamente 3 μm de CCTO e incrustados sobre éste, granos de ZnO de hasta 0,15 μm ; este contacto en las intercaras de las partículas es el responsable de una difusión parcial de un material en otro creándose una nueva fase estructural responsable del ferromagnetismo en la frontera. Es de esperarse este efecto porque el método de fabricación por molienda mecánica se caracteriza por entregar altas energías de impacto que causan un incremento rápido de la temperatura local y esto puede inducir este tipo de fenómenos de superficie. En la Figura 1c también se observa el, al igual que en caso anterior, una difusión parcial de los materiales.

En la Figura 4 se muestra un espectro de RPE para la muestra 95% TiO₂+5% CCTO, a una temperatura de 350 K, en el que se identifican los parámetros H_R y ΔH_{pp}

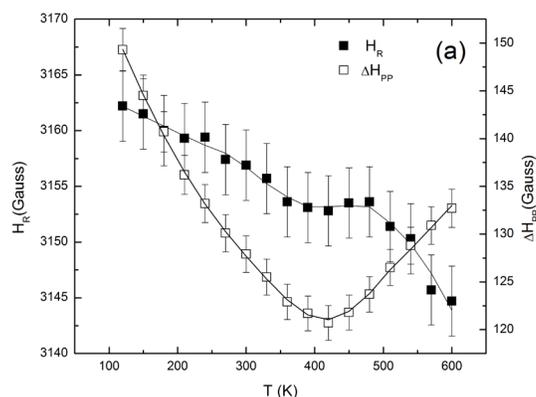


Figura 4. Espectro de EPR de la mezcla 95% TiO₂+5% CCTO, a 350 K

En el espectro de RPE de la Figura 4 se identifican dos señales claras, una perteneciente al TiO_2 y una señal más grande que se atribuye al CCTO. De éste se extraen los parámetros H_R y ΔH_{pp} para la señal correspondiente a CCTO, como fue mencionado en la metodología.

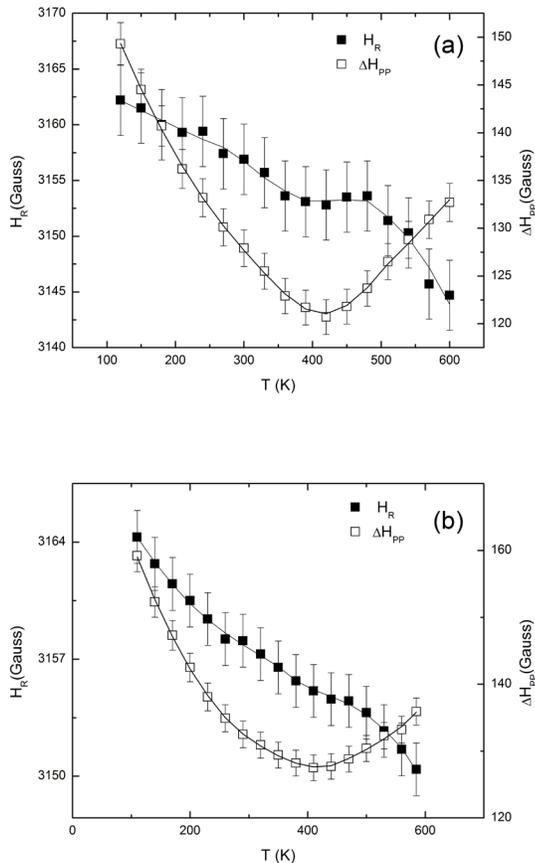


Figura 5. Variación del campo de resonancia (H_R) y ancho de línea pico a pico (ΔH_{pp}) como función de la temperatura (T) para las mezclas (a) 99% TiO_2 +1% CCTO y (b) 95% TiO_2 +5% CCTO

Las Figura 5a y 5b, muestran los gráficos de la variación del campo de resonancia y del ancho de línea pico a pico con la temperatura para las mezclas 99% TiO_2 +1% CCTO y 95% TiO_2 +5% CCTO, respectivamente. En ambos gráficos se observa una disminución del campo de resonancia al aumentar la temperatura, atribuible a un ordenamiento ferromagnético débil debido a un incremento de la interacción dipolar magnética. Este resultado está de acuerdo con las medidas de magnetización en función de la temperatura para la mezcla de 95% TiO_2 +5% CCTO (Figura 6), en la cual se aprecia un incremento sistemático de la magnetización a partir de 100 K, este incremento de magnetización es compatible con la presencia de orden magnético de tipo ferromagnético débil.

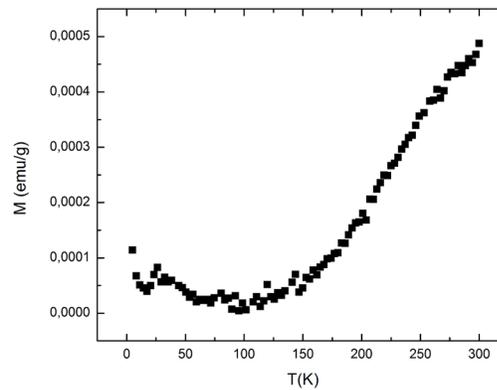


Figura 6. Curva de magnetización en función de la temperatura de la mezclas 95% TiO_2 +5% CCTO

Así mismo, las Figuras 5a y 5b muestran el cambio del ancho de línea pico a pico al variar la temperatura, en ambas se ve una disminución del ΔH_{pp} al aumentar la temperatura, con un mínimo alrededor de 400K, para luego incrementar para temperaturas mayores, de forma sistemática. Este efecto es consistente con el ordenamiento observado en las curvas de campo de resonancia, y es producto de la competencia entre la energía térmica y la energía magnética, donde la energía magnética va adquiriendo mayor importancia a medida de que baja la temperatura y eso hace que aparezcan efectos de ensanchamiento debido a la interacción dipolar. Para temperaturas mayores a los 400 K, aumenta el ancho de línea pico a pico en ambos gráficos, este efecto podría estar relacionado con el hecho de que los electrones en la banda de conducción aumentan e interactúan con los electrones localizados produciéndose un efecto de polarización magnética debido a la interacción entre estos electrones.

La variación del campo de resonancia y del ancho de línea pico a pico en función a la temperatura en las mezclas de CCTO con ZnO, se presentan en las Figuras 7a y 7b, estas gráficas muestran comportamientos similares a los descritos anteriormente para las mezclas de TiO_2 con CCTO, tanto para el campo de resonancia como para el ancho de línea pico a pico.

El ferromagnetismo débil que se ha descrito, se origina en las intercaras que unen los granos de CCTO y los óxidos mezclados, producto de un mecanismo de doble intercambio magnético propiciado por la coexistencia entre Ti^{+3} y Ti^{+4} , esta hipótesis permite explicar el hecho de que el ferromagnetismo sea débil, dado que son pocos los átomos que forman esta interface para contribuir con este ferromagnetismo.

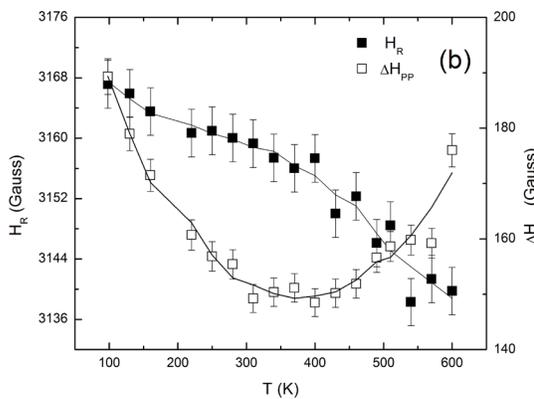
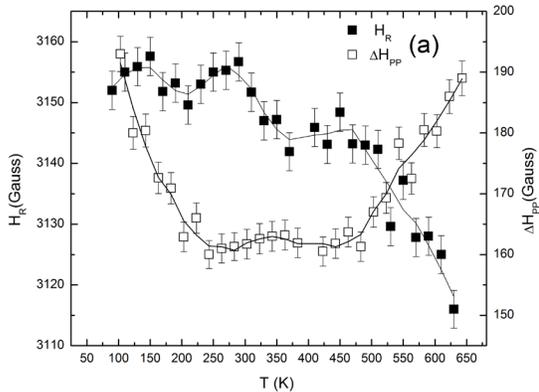


Figura 7. Variación del campo de resonancia (H_R) y ancho de línea pico a pico (ΔH_{PP}) con respecto a la temperatura (T) para las mezclas (a) 99% ZnO+1% CCTO y (b) 95% ZnO+5% CCTO

CONCLUSIONES

Se ha demostrado que al mezclar óxidos de tipo perovskita con ZnO y TiO_2 , se obtiene ferromagnetismo a temperatura ambiente, además se evidencian propiedades de transporte por encima de temperatura ambiente.

En las cuatro mezclas de estudio, se encontró ferromagnetismo débil producto de un doble intercambio magnético en las intercaras de las partículas, aspecto que obedece a un proceso de cooperación entre los granos de CCTO y de los óxidos con los cuales se mezcló.

Aunque el ferromagnetismo es débil, es un indicio de cómo se podrían encontrar materiales multifuncionales, que no necesitan de una compleja técnica de fabricación y que muestren las anheladas propiedades eléctricas y magnéticas a temperatura ambiente, necesarias para la fabricación de nuevos y novedosos aparatos espintrónicos.

REFERENCIAS

- ADAMS, T. B., SINCLAIR, D. C., WEST, A. R. (2002). Giant Barrier Layer Capacitance Effects in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Ceramics. *Advanced Materials*, 14, pp. 1321-1323.
- BRINKMAN, A., HUIJIBEN, M., VAN ZALK, M., HUIJIBEN, J., ZEITLER, U., MAAN, J. C., VAN DER WIEL, W. G., RIJNDERS, G., BLANK, D. H. A., HILGENKAMP, H. (2007). Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides. *Nature Material*, 6, pp.493-496.
- CARLIN, R. (1986). *Magnetochemistry*. Springer Verlag.
- COEY, M. D., VENKATESAN, M., FITZGERALD, C. B. (2005). Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Material*, 4, pp. 173-179.
- COEY, J. M. D. & SANVITO, S. (2004). Magnetic semiconductors and half-metals. *Journal of Physics D: Applied Physics* 37, pp. 988-993
- COEY J. M. D. & CHAMBERS, S. A. (2008). Oxide Dilute Magnetic Semiconductors—Fact or Fiction?. *JMRS Bulletin*, 33, pp. 1053-1058.
- COLLOMB, A., SAMARAS, D., BOCHU, B. JOUBERT, J. C. (1977). PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE MAGNÉTIQUES DE $CaCu_3Ti_4O_{12}$ À STRUCTURE PÉROVSKITE. *PHYSICA STATUS SOLIDI A*, 41, PP. 459-463.
- COSTA-KRÄMER, J. L., FERNÁNDEZ, MARTÍN-GONZÁLEZ, J. F., QUESADA, A., GARCÍA, M. A., HERNANDO, A. (2007). Semiconductores magnéticos diluidos: Materiales para la espintrónica. *Revista Española de Física*, 21, pp. 37-41.
- COX, P. A. (1995). *Transition Metal Oxide*. Clarendon Press Oxford.
- DIETL T., H. OHNO, F. MATSUKARA. (2007). *Electron Devices*. *Proceedings of the IEEE transactions*, 54, pp. 945.
- FANG, M L., SHEN, J. YANG Y Z. LI. (2006). Reduced dielectric loss and leakage current in $CaCu_3Ti_4O_{12}/SiO_2/CaCu_3Ti_4O_{12}$ multilayered films. *Solid State Communications*, 137, pp. 381-386
- HOMES, C. C., VOGT, T., SHAPIRO, S. M., WAKIMOTO, S., RAMIREZ, A. P. (2001). Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide. *Science*, 293, pp. 673-676.

- KITTILSTVED, K. R., NORBERG, N. S., GAMELIN, D. R. (2005). Chemical Manipulation of High-TC Ferromagnetism in ZnO Diluted Magnetic Semiconductors. *Physics Review Letters*. 94, pp. 147209-147212.
- KITTILSTVED, K. R. & GAMELIN, D. R. (2005). Tuning the Potentials of “Extra” Electrons in Colloidal n-Type ZnO Nanocrystals via Mg²⁺ Substitution. *Journal of the American Chemical Society*. 127, pp. 5292 -5293.
- MARTÍN-GONZÁLEZ, M. S., FERNÁNDEZ, J. F., RUBIO-MARCOS, F., LORITE, I., COSTA-KRAMER, J. L., QUESADA, A., BAÑARES, M. A., FIERRO, J. L. G. (2008). Insights into the room temperature magnetism of ZnO/Co₃O₄ mixtures. *Journal Applied Physics*. 103, pp. 083905-1- 083905-4.
- OHNO, H. (1998). Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*. 281, pp. 951-955.
- OHTOMO, A., MULLER, D. A., GRAZUL, J. L., HWANG, H. Y. (2002). Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices. *Nature*. 419, pp. 378-380.
- PEARTON, S. (2004). Magnetic semiconductors: Silicon-based spintronics. *Nature Materials* 3, pp. 203-204.
- SESHADRI, R. (2005). Zinc oxide-based diluted magnetic semiconductors. *Solid State Materials*. 9, pp. 1-7.
- TSUDA, N., NASU, K., FUJIMORI, A., SIRATORI, K. (1991). *Electronic Conduction in Oxides*. Springer.
- VON MOLNAR, S. & READ, D. (2003). New materials for semiconductor spin-electronics. *IEEE* 91, pp. 715-726.