

# Introducción al estudio de los Materiales Multiferroicos

JORGE A. SAUCEDA

Universidad Nacional Autónoma de Honduras

jorge.sauceda@gmail.com

## Resumen

*En la naturaleza se pueden encontrar materiales ferromagnéticos así como materiales ferroeléctricos o ferroelásticos, y solamente una cantidad limitada de materiales poseen más de una de estas propiedades de manera simultánea, estos materiales son llamados multiferroicos. Este documento es una breve introducción al estudio de dichos materiales y el origen de sus propiedades físicas, con un enfoque especial hacia los multiferroicos magnetoeléctricos.*

*Palabras clave: Materiales, multiferroicos*

*It is possible to find ferromagnetic materials in nature, as well as ferroelectric and ferroelastic materials. But only a limited quantity of materials show more than one of these properties at the same time, the materials which show this behavior are called multiferroics. This document is an introduction to the study of multiferroic materials and the origin of their physical properties, focusing on the magnetoelectric multiferroics.*

*Keywords: Multiferroics, Materials*

## I. INTRODUCCIÓN

Las ecuaciones de Maxwell describen la dinámica de los campos eléctricos y magnéticos así como sus interacciones. En la materia polarizable existen similitudes llamativas entre la descripción formal de la electrostática y magnetostática, por ejemplo su comportamiento ante campos externos aplicados, anomalías a una temperatura crítica y estructuras con dominios. Estas similitudes se vuelven especialmente interesantes dado que el origen de la ferroelectricidad y el magnetismo en sólidos es debido a distintos mecanismos (las cargas eléctricas de electrones e iones son responsables de los fenómenos eléctricos, mientras que el espín de los electrones gobierna las propiedades magnéticas).

Fraygola, [2], nos explica que el ordenamiento magnético y eléctrico coexisten en materiales llamados magnetoeléctricos, en los cuales, comúnmente la polarización eléctrica y la magnetización son proporcionales. Estos materiales fueron estudiados extensamente a finales del siglo XIX e inicios del siglo XX.

A finales del siglo XX e inicios del siglo XXI surge en la comunidad científica la idea de que deben existir materiales que, además de tener una respuesta magnetoeléctrica a la aplicación de campos externos, posean ordenamientos eléctricos y magnéticos en ausencia de campos externos aplicados. Estos materiales fueron denominados por Schmid “multiferroicos”, que en su definición original incluían un tercer tipo de ordenamiento, la deformación espontánea, conocida como ferroelasticidad. La deformación ferroelástica era considerada como una propiedad ligada al ferromagnetismo o la ferroelectricidad, sin embargo, en la década de los 70 comenzó a ser tratada como una propiedad independiente, controlable a partir de una tensión externa,  $\sigma$ .

La propiedad común de estos tres tipos de ordenamiento es la existencia de ciclos de histéresis, que describen el control de cantidades físicas macroscópicas (magnetización, polarización y deformación) a partir de campos externos aplicados (magnético, eléctrico y mecánico), donde resaltan dos características: la propiedad ma-

microscópica permanece distinta de cero incluso en campos nulos (magnetización, polarización y deformación remanente) y la reversibilidad de las propiedades físicas al invertir los campos. Actualmente se ha extendido la definición de material multiferroico para incluir los ordenamientos antiferroicos: antiferroelectricidad y antiferromagnetismo, y en muchas veces la terminología incluye otros tipos de ordenamientos magnéticos como el ferrimagnetismo o la presencia de múltiples ordenamientos simultáneos, terminando por contemplar todo material que posee más de algún ordenamiento ferroico.

Cheong y Mostovoy, [12], señalan que la búsqueda de materiales multiferroicos magnetoeléctricos es motivada principalmente por la posibilidad que ofrecen de controlar las cargas aplicando campos magnéticos y de controlar el espín aplicando voltajes. Inicialmente las investigaciones en esta área tenían como objetivo encontrar materiales multiferroicos magnetoeléctricos, lo que resultó complicado, mostrando además que no siempre están acoplados los mecanismos que conllevan a la ferroelectricidad y al ferromagnetismo.

Recientemente se logró controlar las propiedades eléctricas a través de campos magnéticos aplicados, y viceversa, utilizando “magnetos frustrados”, como se mostrará posteriormente.

## I. Historia

### I.1. Estudio de los materiales magnéticos

Nicolla Hill, [5], nos da a conocer brevemente la historia reciente del estudio del magnetismo: En los últimos años se ha visto una ráfaga en el estudio de los materiales magnéticos, los cuales no gozaban anteriormente del atractivo actual. Avances significativos en el crecimiento y caracterización a escala atómica y nanométrica nos han permitido la producción de materiales magnéticos que revelan una variedad fascinante de fenómenos.

Estos fenómenos se derivan del hecho de que los electrones poseen espín y carga, lo que conlleva a un nivel extra de complejidad para la física y un grado de libertad extra para el diseño de dispositivos. Hoy la ciencia y la tecnología del magnetismo experimentan un renacimiento motivado tanto por el ansia de entender sus

principios físicos, como por la demanda de mejores materiales para la industria.

El potencial impacto social de los recientes avances en los materiales magnéticos es amplio. Algunos ejemplos tales como los dramáticos aumentos en la densidad de almacenamiento de datos ya son evidentes. El descubrimiento de la gigante y colosal magnetorresistencia en algunos materiales, en los cuales los campos magnéticos causan cambios en el orden de magnitud de la conductividad eléctrica, ha sido particularmente significativo, y los sensores, cabezales lectores, y memorias basadas en capas con magnetorresistividad gigante ya están disponibles en el comercio. Otras tecnologías propuestas continúan en desarrollo. Estas incluyen válvulas magnéticas, que permitirían el paso de corriente solamente cuando capas adyacentes de material ferromagnético se orienten debido a un campo magnético aplicado, y transistores de espín, en los cuales corrientes de espín polarizado son sesgadas y controladas mediante la aplicación de campos magnéticos. Adicionalmente los largos tiempos de relajación y la coherencia persistente del espín de los electrones están siendo investigadas para su uso en computación cuántica.

### I.2. Estudio de la Ferroelectricidad

Nuevamente Nicolla Hill, [5], nos muestra una breve reseña histórica del estudio de la ferroelectricidad: El estudio formal de los materiales ferroeléctricos comenzó hace más de un siglo al observar constantes piezoeléctricas inusualmente altas en el material conocido como la sal de Rochelle. En las décadas posteriores, se reportó histéresis en la polarización, función dieléctrica y la deformación de este material, y emergieron teorías para explicar su comportamiento dieléctrico, piezoeléctrico, elástico y transiciones de fase anómalas.

En los años 30 se descubrió ferroelectricidad en otro grupo de materiales, basados en  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , y se desarrolló una teoría sobre la transición de fase ferroeléctrica. La ferroelectricidad se observó en los años 40 en el  $\text{BaTiO}_3$  y óxidos relacionados con estructuras perovskitas, estimulando la investigación orientada al descubrimiento y caracterización de materiales ferroeléctricos.

Desde la década de los 90 ha habido un gran

avance en la comprensión de la física fundamental de los ferroeléctricos, lo que a su vez ha contribuido a la optimización de materiales para elaborar dispositivos destinados a aplicaciones específicas.

Hoy los ferroeléctricos son utilizados en una variedad de aplicaciones que incluyen transductores y actuadores (debido a sus propiedades piezoeléctricas), capacitores (debido a su alta permitividad eléctrica) y dispositivos de memorias (dado que las propiedades de histéresis resultan en dos estados de polarización opuesta).

### I.3. Estudio de la Ferroelasticidad

Como apunta Wadhawan, [14], la presente comprensión de los materiales ferroelásticos se debe en gran medida a considerarlos el análogo mecánico de los ferroeléctricos y ferromagnéticos. En particular se asocia la histéresis del estrés-deformación con un ferroelástico.

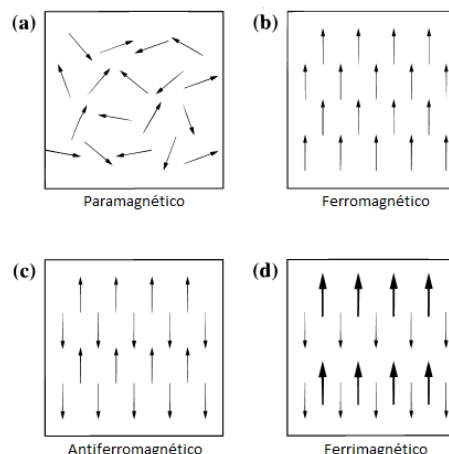
Sin duda el factor más significativo en la comprensión de dichos materiales se debe al enfoque comenzado por Aizu (1970) y desarrollado posteriormente por Janovec *et al* 1975, Tolédano y Tolédano (1976, 1977, 1980, 1982), y muchos más, según el cual las transiciones de fase ferroelásticas forman parte de una clase más amplia de *transiciones de fase ferroicas*: estas son transiciones que resultan en un cambio en la simetría del cristal.

## II. PROPIEDADES FERROICAS

### I. Ferromagnetismo

Un material ferromagnético es aquel que experimenta una transición de fase desde una fase a alta temperatura que no posee un momento magnético macroscópico hacia una fase a baja temperatura con una magnetización espontánea incluso en ausencia de un campo magnético aplicado. La magnetización macroscópica es causada por los momentos dipolares magnéticos de los átomos (los cuales se alinean aleatoriamente en la fase a alta temperatura, véase figura 1a), que tienden a alinearse en la misma dirección como lo muestra la figura 1b. La magnetización espontánea hace que los materiales ferromagnéticos tiendan a concentrar densidad de flujo magnético (poseen

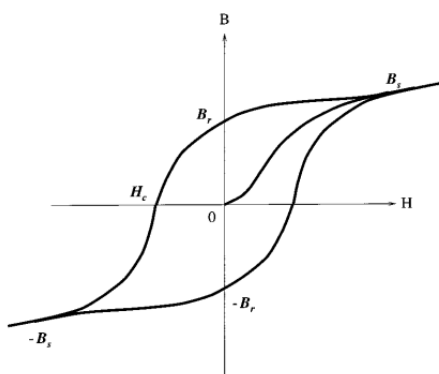
un valor positivo elevado de permeabilidad), lo que conlleva a su amplio uso en aplicaciones como núcleos de transformadores, imanes permanentes, y electroimanes, para los cuales se requieren campos magnéticos fuertes.



**Figura 1:** Ordenamiento de los dipolos magnéticos en materiales magnéticos.

Las muestras preparadas de ferromagnetos suelen carecer de magnetización macroscópica debido a la presencia de dominios de magnetización orientada en diferentes direcciones. El subsecuente alineamiento y reorientación de los dominios por la aplicación de un campo magnético,  $\mathbf{H}$ , resulta en una histéresis en la magnetización y la densidad de flujo,  $\mathbf{B}$ , como lo muestra la figura 2. El material ferromagnético inicia en un estado desmagnetizado, y al incrementar el campo en la dirección positiva, la inducción magnética crece desde cero hasta la inducción de saturación,  $\mathbf{B}_s$ . Cuando el campo se reduce a cero *después* de la saturación, la inducción decrece desde  $\mathbf{B}_s$  hasta  $\mathbf{B}_r$ , la inducción residual, o retentividad. El campo contrario requerido para reducir la inducción a cero es llamado coercitividad,  $\mathbf{H}_c$ .

La aptitud de los materiales ferromagnéticos para una aplicación dada es determinada en gran medida por las características que muestra su ciclo de histéresis. Por ejemplo, un ciclo de histéresis de forma cuadrada, con dos estados magnéticos estables, es apropiado para el almacenamiento magnético de datos, mientras que un ciclo de histéresis pequeño que permita cambiar fácilmente entre estados es apropiado para núcleos de transformadores con una dirección de campo rápidamente cambiante.



**Figura 2:** Ciclo de histéresis para un material ferro- o ferrimagnético.

Aunque este documento está principalmente enfocado en los materiales multiferroicos magnetoeléctricos, es decir ferroeléctricos ferromagnéticos, también consideraremos materiales que muestran otros tipos de orden magnético tales como antiferromagnetismo, ferrimagnetismo o ferromagnetismo débil. En los materiales antiferromagnéticos, los átomos o iones que lo constituyen tienen momentos dipolares magnéticos que se ordenan antiparalelos uno con otro. (Véase la figura 1c). Los antiferromagnetos no encuentran aplicaciones amplias en tecnología dado que carecen de magnetización neta. Los ferrimagnetos son algo parecidos a los antiferromagnetos, en cuanto al alineamiento antiparalelo de sus dipolos; sin embargo, algunos de sus momentos dipolares son mayores que otros, de modo que el material posee un momento magnético neto. Como resultado de esto, los ferrimagnetos, así como los ferromagnetos, tienden a concentrar flujo magnético en sus interiores y, en consecuencia, a tener aplicaciones prácticas. El término “ferromagnetismo débil” se usa para describir antiferromagnetos con una pequeña desviación en sus espines con respecto a la dirección antiparalela. Esto resulta en una pequeña magnetización neta, usualmente a bajas temperaturas.

### 1.1. Teorías sobre la causa del Ferromagnetismo

Existen dos teorías fenomenológicas del ferromagnetismo que han tenido éxito al explicar muchas de las propiedades de los ferromagnetos: la teoría Curie-Weiss del momento local-

zado y la teoría Stoner del ferromagnetismo. En una publicación clásica de 1907, Weiss postuló que un “campo molecular” interno actúa en los materiales ferromagnéticos para alinear los momentos magnéticos paralelos entre si. Ahora comprendemos que el origen de este campo molecular es la energía mecánico cuántica de intercambio, que causa que los electrones con espines paralelos (y por lo tanto momentos magnéticos paralelos) tengan una energía menor que los electrones con espines antiparalelos, mientras los demás factores permanecen iguales. Debajo de la temperatura de Curie,  $T_c$ , el campo molecular es tan fuerte que magnetiza la sustancia incluso en ausencia de un campo externo aplicado. A altas temperaturas, la energía térmica,  $kT$ , es mayor que la energía de alineamiento del campo molecular, lo que resulta en una orientación aleatoria del momento magnético y un comportamiento paramagnético. La imagen del momento localizado explica el comportamiento observado experimentalmente, dado por la ley de Curie-Weiss para la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , de muchos materiales magnéticos, esto es:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (1)$$

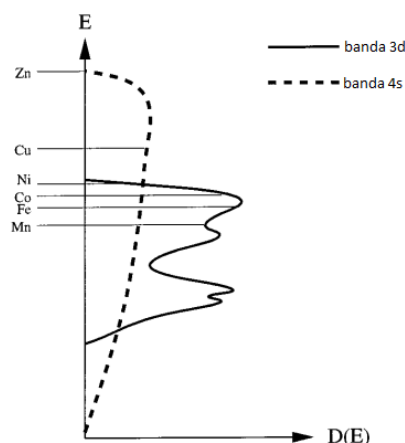
Existe una divergencia en la susceptibilidad magnética a la temperatura de Curie cuando los momentos magnéticos se alinean espontáneamente incluso en ausencia de un campo magnético aplicado. La susceptibilidad de muchos antiferromagnetos y ferrimagnetos también es descrita adecuadamente con la imagen del momento localizado.

Sin embargo, la teoría del momento localizado de Weiss fracasa en un aspecto importante: es incapaz de explicar los valores medidos del momento magnético por átomo en algunos materiales ferromagnéticos, particularmente en metales ferromagnéticos. Existen dos discrepancias significativas. Primero, de acuerdo a la teoría de Weiss, el momento dipolar magnético de cada átomo o ion debe ser el mismo tanto en la fase ferromagnética como en la fase paramagnética. Experimentalmente este no es el caso. Segundo, en la teoría del momento localizado, el momento dipolar magnético en cada átomo o ion debe corresponder a un número entero de electrones. De nuevo, esto no es observado experimentalmente. Para explicar

estos datos es necesario utilizar la teoría de bandas de Stoner del ferromagnetismo.

En la teoría Stoner, la fuerza que motiva el ferromagnetismo es nuevamente la energía de intercambio, que es mínima cuando todos los electrones tienen el mismo espín. Opuesta al alineamiento de los espines está la energía aumentada de bandas (igualmente ocupadas por electrones con espín up y espín down) hacia bandas con mayor energía. Esta energía previene que metales simples sean ferromagnéticos. En los metales ferromagnéticos de transición, Fe, Ni y Co, la energía de Fermi yace en una región en que se superponen las bandas 3d y 4s, como se muestra en la figura 3. Como resultado de la superposición entre las bandas 4s y 3d, los electrones de valencia ocupan parcialmente tanto la banda 3d como la 4s. Por ejemplo, el Ni, con 10 electrones de valencia por átomo, tiene 9.46 electrones en la banda 3d y 0.54 electrones en la banda 4s. La banda 4s es ancha, con una baja densidad de estados en el nivel de Fermi. En consecuencia, la energía que se requiere para promover un electrón 4s a un estado vacante para que su espín cambie, es mayor que la que se ganaría por la disminución resultante de la energía de intercambio. En contraste, la banda 3d es estrecha y tiene una densidad de estados mucho mayor en el nivel de Fermi. El gran número de electrones cerca del nivel de Fermi reduce la energía requerida para cambiar el espín del electrón, y el efecto de intercambio domina.

Es útil imaginar la interacción de intercambio como un desplazamiento de la energía de los electrones de la banda 3d con una dirección del espín relativa a la banda con electrones con el espín en la dirección opuesta. La figura 4 muestra la densidad de estados en 4s y 3d en esta imagen. La magnitud de este desplazamiento es independiente del vector de onda, proporcionando un desplazamiento rígido de los estados en una banda con los espines en una dirección relativa a los estados con espín en la dirección contraria. Si la energía de Fermi yace dentro de la banda 3d, entonces el desplazamiento llevará a más electrones a tener el espín correspondiente a menor energía, y por lo tanto a un momento magnético espontáneo en el estado base. En el Ni, por ejemplo, el desplazamiento de la interacción de intercambio es tan fuerte

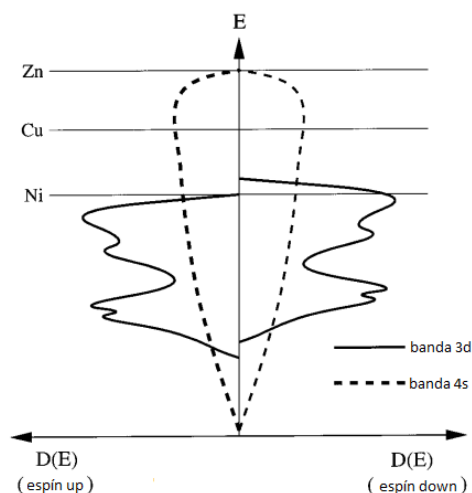


**Figura 3:** Esquema de la densidad de estados 3d y 4s,  $D(E)$ , en metales de transición de la primera fila. Las líneas horizontales muestran las posiciones de los niveles de Fermi en el Zn, Ni, Co, Fe y Mn.

que una sub-banda 3d está llena con cinco electrones, y la otra contiene todos los 0.54 huecos. Así, la magnetización de saturación del Ni es  $M = 0.54N\mu_B$ , donde  $N$  es el número total de átomos de Ni en la muestra. Ahora vemos la razón por la que los momentos magnéticos de los metales de transición no corresponden con un número entero de electrones. Este modelo también explica porque los otros metales de transición, Cu y Zn no son ferromagnéticos. En el Cu, la energía de Fermi yace sobre las bandas 3d. Dado que las dos bandas 3d están llenas y la banda 4s no tiene un intercambio de ruptura, el número de los electrones con espín up y down es igual. En el Zn, las bandas 3d y 4s están llenas y no contribuyen al momento magnético.

## II. Ferroelectricidad

Formalmente hablando, un material ferroeléctrico es aquel que experimenta una transición de fase de una fase de alta temperatura que se comporta como un dieléctrico común (tal que un campo eléctrico aplicado induce una polarización eléctrica, la cual tiende a cero cuando el campo externo es removido) hacia una fase a baja temperatura que posee una polarización espontánea cuya dirección puede modificarse por la acción de un campo aplicado. Muchas propiedades de los materiales ferroeléctricos



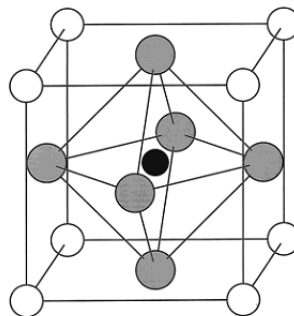
**Figura 4:** Densidades de los estados 3d y 4s con espín up y down en los metales de transición de la primera fila, con la interacción de intercambio incluida.

son análogas a las de los ferromagnéticos, con la polarización,  $\mathbf{P}$ , correspondiente a la magnetización,  $\mathbf{M}$ ; el campo eléctrico,  $\mathbf{E}$ , correspondiente al campo magnético,  $\mathbf{H}$ ; y el desplazamiento eléctrico,  $\mathbf{D}$ , correspondiente a la densidad de flujo magnético,  $\mathbf{B}$ .

Por ejemplo, los materiales ferroeléctricos también tienen dominios y muestran una respuesta histerética en la polarización y desplazamiento eléctrico bajo la acción de un campo eléctrico aplicado. Como resultado, también encuentran aplicaciones en el almacenamiento de datos. El inicio de la polarización eléctrica espontánea coincide con la divergencia en la permeabilidad dieléctrica estática,  $\epsilon$ , porque a  $T_c$ , un campo eléctrico infinitesimal externo causa una gran polarización. Tienen aplicaciones como capacitores porque su concentración de la densidad de flujo eléctrico resulta en una alta permeabilidad dieléctrica. También son utilizados en transductores electromecánicos y en actuadores (debido a que el cambio en la polarización eléctrica es acompañado de un cambio en la forma).

Los primeros trabajos con materiales ferroeléctricos se enfocaron principalmente en la sal de Rochelle,  $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Aunque los estudios de la sal de Rochelle fueron básicos para establecer varias de las propiedades básicas de los materiales ferroeléctricos, su compleja estructura y elevado número de iones por cel-

da unitaria hicieron difícil dilucidar una teoría coherente sobre la ferroelectricidad a partir de los resultados experimentales obtenidos con este material. Los ferroeléctricos más ampliamente estudiados y utilizados en la actualidad son los óxidos de estructura perovskita,  $\text{ABO}_3$ , que tienen la estructura cúbica mostrada en la figura 5. La estructura cúbica perovskita es caracterizada por un catión pequeño, B, en el centro de un octaedro de aniones de oxígeno, con cationes grandes, A, en las esquinas de la celda. Bajo la temperatura de Curie hay una distorsión estructural a una fase de menor simetría acompañado de un desplazamiento del catión pequeño a partir del centro. La polarización espontánea se deriva del momento dipolar eléctrico creado por este desplazamiento. La estructura comparativamente sencilla de la perovskita y el menor número de iones atómicos por celda unitaria han hecho que los estudios teóricos detallados de las perovskitas ferroeléctricas sean posibles y han resultado en una buena comprensión de los fundamentos de la ferroelectricidad.



**Figura 5:** Estructura cúbica de perovskita. El catión pequeño B (en negro) está en el centro de un octaedro formado por los aniones de oxígeno (en gris). El catión grande A (blanco) ocupa las esquinas de la celda unitaria.

## II.1. Teorías sobre la causa de la Ferroelectricidad

Cualquier red con cargas puntuales con signos opuestos es inherentemente inestable. Los materiales iónicos son estables debido a las repulsiones de corto alcance entre las nubes adyacentes de electrones. La existencia o ausencia de la ferroelectricidad es determinada

por el *balance* entre estas repulsiones de corto alcance, que favorecen la estructura simétrica no ferroeléctrica, y consideraciones adicionales de los enlaces, que podrían estabilizar la fase ferroeléctrica. Incluso en materiales ferroeléctricos, las repulsiones de corto alcance dominan a altas temperaturas, resultando en el estado simétrico no polarizado. Al disminuir la temperatura, las fuerzas estabilizadoras asociadas con la polarización de los iones desplazados se vuelven más fuertes que las interacciones de corto alcance entre iones, y el estado polarizado se vuelve estable, incluso en ausencia de un campo aplicado.

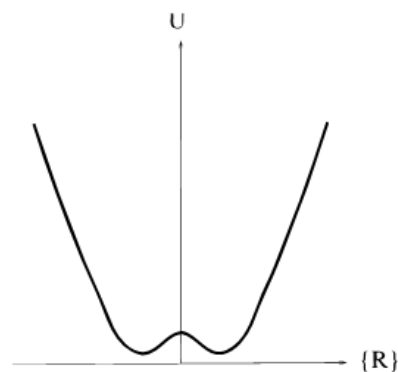
Cálculos basados en los principios de la teoría de densidad funcional han contribuido significativamente a la comprensión actual del origen del comportamiento ferroeléctrico, particularmente en óxidos de estructura perovskita. Resumiendo los principales resultados, en 1992, Cohen y Krakauer usaron la teoría de densidad funcional (DFT por sus siglas en inglés) dentro de la aproximación local de densidad para investigar la ferroelectricidad en dos compuestos relacionados a las estructuras perovskitas:  $\text{PbTiO}_3$  y  $\text{BaTiO}_3$ . Ambos materiales tienen la estructura cúbica a altas temperaturas. El  $\text{PbTiO}_3$  experimenta una transición de fase tetragonal debajo de los 766 K, con polarización a lo largo de la dirección  $[1\ 0\ 0]$ . El  $\text{BaTiO}_3$  experimenta una serie de transiciones de fase de cúbica a tetragonal a ortorómbica a romboédrica, con la polarización a baja temperatura en la dirección  $[1\ 1\ 1]$ . Cohen y Krakauer encontraron que en ambos casos la hibridación  $\text{Ti } 3d\text{-O } 2p$  es esencial para estabilizar la distorsión ferroeléctrica. En el  $\text{BaTiO}_3$ , la interacción  $\text{Ba-O}$  es principalmente de naturaleza iónica. En el  $\text{PbTiO}_3$ , hay hibridación entre los electrones  $6s$  del  $\text{Pb}$  y los electrones  $2s$  del  $\text{O}$ . Esto resulta en una amplia polarización del  $\text{Pb}$  y una deformación que estabiliza la fase tetragonal sobre la fase romboédrica en el  $\text{PbTiO}_3$ .

Dos modelos fenomenológicos complementarios existen para describir la transición de fase al estado ferroeléctrico. El catión pequeño B en los óxidos ferroeléctricos de estructura perovskita deberían ser siempre capaces de disminuir su energía al desplazarse a lo largo de alguna de las direcciones  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  (a menos que la tensión en la red establezca cualquier otro des-

plazamiento). Esto lleva a la energía potencial característica de “doble pozo” para la posición del catión pequeño como función de la posición entre los aniones de oxígeno, como muestra la figura 6.

En el modelo de orden-desorden, los cationes B *siempre* están desplazados a lo largo de las diagonales del cubo. A alta temperatura todas las direcciones posibles  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  son permitidas, y a baja temperatura, todos los desplazamientos adoptan ya sea la misma orientación (produciendo simetría romboédrica) o dos o tres direcciones preferidas (produciendo simetría tetragonal o romboédrica). Este modelo predice un gran cambio en la entropía de la configuración durante la transición de fase, lo que de hecho no se observa, pero el modelo puede aplicarse al régimen de altas temperaturas.

En el modelo de modos suaves, el desplazamiento del catión B es estable solo a bajas temperaturas. Por sobre la temperatura de Curie existe una fuerza de restauración que tiende a empujar al catión hacia el centro si ha sido desplazado. Al disminuir la temperatura, el fonón asociado a esta fuerza de restauración (llamado fonón de modo suave) se debilita, hasta que a la temperatura de Curie, su frecuencia se vuelve cero y el desplazamiento ocurre espontáneamente.



**Figura 6:** Energía potencial de doble pozo característica como función de la posición del catión B entre los aniones de oxígeno en ferroeléctricos de estructura perovskita.

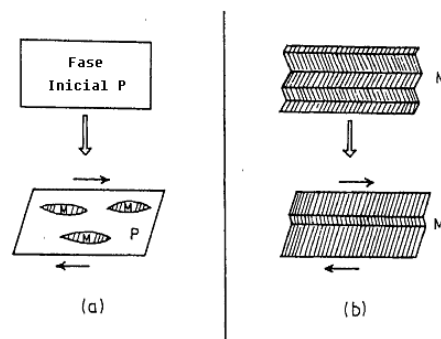
El efecto producido al cambiar el elemento del catión A es significativo para la discusión anterior sobre ferroelectricidad. La tensión introducida por la hibridación del catión A con

los electrones 2p del O es de largo alcance y ayuda a producir el ordenamiento de largo alcance requerido para la transición de fase. Por lo tanto la identidad del catión A puede afectar significativamente la ferroelectricidad del material, aun cuando la polarización ferroeléctrica es resultado principalmente del desplazamiento del catión B relativo a la jaula de oxígeno. También es significativa la observación de que el ion  $Ti^{4+}$  está formalmente en el estado  $d^0$  de forma que los estados de energía no ocupados más bajos tienden a hibridarse con los iones 2p del O. Muchos ferroeléctricos de perovskita también contienen cationes  $d^0$ , como  $Zr^{4+}$  y  $Nb^{5+}$ . En contraste, la ocupación de los orbitales d es un requisito para la existencia de momentos magnéticos y la consecuente existencia de orden magnético.

### III. Ferroelasticidad

El término “ferroelasticidad” ha tenido muchas connotaciones, todas similares pero no exactamente iguales. Fue usado por primera vez en física metalúrgica por Frank a inicios de los años 50 para describir el efecto de la memoria “como de hule” en la aleación de oro-cadmio. Una pieza de  $Au_{1.05}Cd_{0.95}$  o  $InTl$ , al ser severamente deformada (sobre 10% de deformación) a temperatura ambiente, exhibe una recuperación cristalográfica y morfológica casi completa al remover la tensión externa. Es necesario distinguir entre dos situaciones para describir el comportamiento pseudoelástico, dependiendo de si la tensión es aplicada justo sobre la temperatura de transición de fase  $T_c$ , o a temperaturas inferiores a  $T_c$ . La figura 7 ilustra ambos casos. El primer caso ilustra la “ferroelasticidad por transformación” y el segundo la “ferroelasticidad por reorientación”. En el primer caso el cristal, que está en una fase inicial, debido a la aplicación de una tensión deformante, sufre una transición de fase reversible inducida por la tensión. Cuando se remueve la tensión, todo el material se revierte a la fase inicial. Este comportamiento se ha descrito como *superelasticidad* o *termoelasticidad martensítica*. Pero no debe ser llamada ferroelasticidad. La respuesta ferroelástica no implica ninguna transición de fase. La recuperación pseudoelástica por reorientación ilustrada en la parte derecha de la figura, corresponde

a la ferroelasticidad como tal. El material ya se encuentra a baja temperatura, en la fase ferroelástica, donde pueden existir múltiples dominios. El comportamiento pseudoelástico como de hule es el resultado de la migración reversible de las fronteras entre dominios. A esta propiedad se le suele llamar *memoria piezomórfica*. Actualmente la recuperación de la forma o la memoria no son consideradas por los físicos como características esenciales de la ferroelasticidad; la recuperación de la forma a temperaturas debajo de  $T_c$  es resultado de fuerzas de restauración dependientes del volumen, que podrían estar ausentes en un cristal ferroelástico.



**Figura 7:** a) Pseudoelasticidad por transformación (o superelasticidad), y b) pseudoelasticidad por reorientación (o ferroelasticidad).

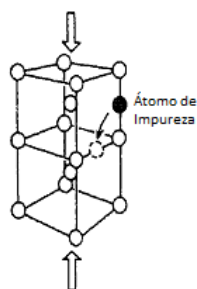
La doble transición de fase asistida por la tensión del  $TiNi$  nos lleva a una respuesta mecánica que se parece a la ferroelasticidad. Sin embargo el término “ferroelástico” no debe ser usado para aquellos fenómenos de cambio que implican una transición de fase asistida por la tensión o de cualquier otro tipo.

El término “ferroelasticidad” se introdujo en 1969 y ha sido utilizado en diferentes contextos. Alefeld y sus colaboradores estudiaban el problema del hidrógeno y otros defectos puntuales en metales como Nb y Pd, mientras que Aizu vio el comportamiento ferroelástico como resultado de la existencia de dominios, sin tomar en cuenta defectos puntuales. Primero consideramos brevemente el problema del hidrógeno y otros defectos intersticiales, seguido por una exposición del enfoque de Aizu y su desarrollo posterior.

El hidrógeno ocupa posiciones intersticiales

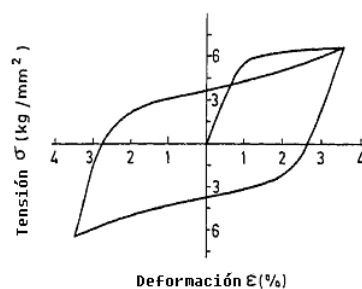


en metales y causa un desplazamiento de los átomos que lo rodean, creando así campos de tensión locales, y a su vez una tensión macroscópica neta. Los defectos puntuales como el hidrógeno que crean una distorsión en la red anfitriona son llamados *dipolos elásticos*. En general la distorsión puede ser anisotrópica y se necesita de un tensor de segundo orden,  $\varepsilon_{ij}^d$ , para describir el campo de tensión alrededor de un defecto. Si se aplica una tensión no axial a un sistema de este tipo, ocurre una difusión de defectos intersticiales a sitios cercanos inducida por la tensión, resultando en una reorientación de los dipolos elásticos anisotrópicos (Figura 8). Esta relajación no elástica dependiente del tiempo es llamada *efecto Snoek*. Como resultado de este proceso se producirá un ciclo de histéresis de tensión-deformación similar a la curva ferroelástica de la figura 9. Si los defectos se mueven fácilmente, se observa la *relajación Gorsky* en la cual la difusión de los defectos a través de distancias de varias veces la constante de la red ocurren bajo un gradiente de tensión. El campo de tensión creado por un dipolo elástico es de largo alcance y percibido por otros dipolos elásticos en el metal. Se cree que esta “interacción elástica” es responsable por la transición de fase  $\alpha \rightarrow \alpha'$  en los sistemas H-Nb y H-Pd.



**Figura 8:** *Difusión de una impureza intersticial inducida por la tensión (Efecto Snoek).*

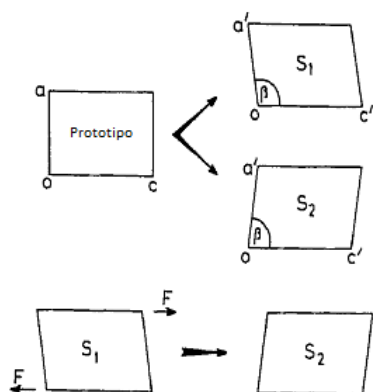
Es evidente que el comportamiento ferro-elástico resultante de la presencia de los defectos puntuales desaparecerá en ausencia de los mismos. Es aquí donde el concepto de ferroelasticidad de Aizu difiere del de Alefeld. En el primero las propiedades ferroelásticas surgen de la pseudosimetría resultante de una transición estructural de fase (hipotética o real)



**Figura 9:** *Curva de histéresis de tensión-deformación para el ferroelástico martensítico  $\beta'$ - $Au_{26}Cu_{30}Zn_{44}$  a 298K.*

y no de la presencia de defectos. El concepto de un prototipo de simetría juega un papel clave aquí. El prototipo es la simetría más alta alcanzable, o concebible para un cristal dado, sin la necesidad de una ruptura o rearrreglo reconstructivo de los enlaces químicos. Una fase ferroelástica (más generalmente una fase ferroica) emerge de un prototipo de simetría debido a una pequeña “distorsión”, espontánea, que rompe la simetría cuando un parámetro de control tal como la temperatura varía. La figura 10 nos brinda una ilustración de esto, donde una simetría ortorómbica  $mmm$  ( $D_{2h}$ ) se asume para el prototipo. Una transición de fase hacia la simetría monoclinica puede resultar en dos *estados de orientación* posibles,  $S_1$  y  $S_2$ , ambos igualmente estables en la ausencia de fuerzas externas. Aunque la simetría actual de la fase ferroelástica es monoclinica, es también pseudo-ortorómbica porque solo difiere levemente de la configuración prototipo. Dado que los estados  $S_1$  y  $S_2$  también difieren levemente uno del otro, debería ser posible pasar de un estado al otro al aplicar una tensión no axial pequeña y convenientemente orientada, como lo muestra la parte baja de la figura. La posibilidad de que ocurra más de un estado de orientación, en otras palabras la estructura de dominios, es responsable por el comportamiento ferroelástico, en particular por la histéresis de tensión-deformación.

Aizu definió un ferroelástico como aquel cristal que tiene dos o más estados de orientación igualmente estables, que pueden cambiar entre si por la acción de una tensión no axial apropiada. Dado que los estados de orientación



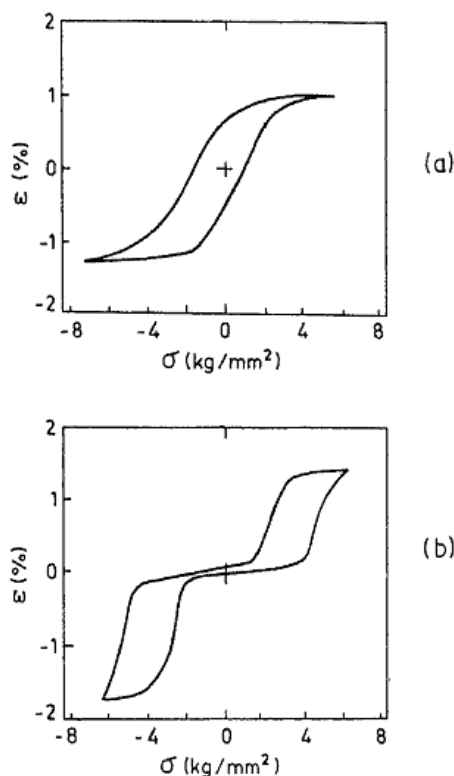
**Figura 10:** Esquema de una transición de fase ferroelástica de ortorómbica a monoclinica, que produce dos estados de orientación equivalentes  $S_1$  y  $S_2$  en la fase de menor simetría.

son igualmente estables, el sistema no puede volver a su estado inicial al remover la tensión. La definición de ferroelasticidad de Aizu concuerda con la de *ferroplasticidad* en física metalúrgica. La diferencia entre ferroelasticidad y ferroplasticidad es ilustrada en la figura 11 para una aleación de oro-cadmio. Usualmente no se hace esta distinción en física porque el término ferroelástico es usado para hacer referencia a “ferromecánico”, en el sentido de que la fuerza motivadora es de naturaleza mecánica o elástica, no eléctrica o magnética.

La definición de Aizu también reemplaza los usos anteriores de esta palabra en física para describir distorsiones magnetorrestrictivas y electrorrestricivas en cristales ferromagnéticos y ferroeléctricos. Es posible que un cristal sea ferroelástico sin que sea a la vez ferroeléctrico o ferromagnético. El concepto actual de ferroelasticidad ha conducido al desarrollo de una clasificación elegante, basada en la simetría de una amplia clase de transiciones de fase.

### III. MULTIFERROICIDAD

¿Por qué es difícil encontrar materiales que sean a la vez ferroeléctricos y magnéticos? Muchos ferroeléctricos son óxidos de metales de transición, en los cuales los iones de transición tienen las capas  $d$  vacías. Estos iones con carga positiva tienden a formar “moléculas” con uno



**Figura 11:** Las curvas ilustran la distinción encontrada en la física metalúrgica entre **a)** el comportamiento ferroplástico y **b)** el comportamiento ferroelástico. Las curvas mostradas corresponden al compuesto  $Au_{1.05}Cd_{0.95}$ .

(o más) de los iones de oxígeno vecinos con carga negativa. El desplazamiento colectivo de aniones y cationes dentro de una red periódica induce una polarización eléctrica neta. El mecanismo del enlace covalente en estas moléculas es el salto virtual de electrones de la capa llena del oxígeno hacia la capa vacía  $d$  del ion del metal de transición. En cambio el magnetismo requiere iones de metales de transición con capas  $d$  parcialmente llenas, dado que la suma del espín de los electrones en una capa totalmente llena es cero y no participan en el ordenamiento magnético. La interacción de intercambio entre espines no compensados en iones distintos, que da origen a ordenamientos magnéticos de largo alcance, también es resultado del salto virtual de electrones entre iones. En este aspecto los dos mecanismos no son tan distintos, pero la diferencia en el llenado de las capas  $d$  requerido para la ferroelectricidad y

el ferromagnetismo hace que estos dos estados ordenados sean mutuamente excluyentes.

Aun así algunos compuestos, tales como el  $\text{BiMnO}_3$  o el  $\text{BiFeO}_3$  con iones magnéticos  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , son ferroeléctricos. Sin embargo aquí es el ion Bi con dos electrones en el orbital 6s el que se aleja de su posición centrosimétrica en los oxígenos a su alrededor. Como los órdenes ferroeléctrico y ferromagnético en estos compuestos están asociados a distintos iones, el acoplamiento entre ellos es débil. Por ejemplo, el  $\text{BiMnO}_3$  muestra una transición ferroeléctrica a  $T_{FE} \approx 800K$  y una transición ferromagnética a  $T_{FM} \approx 110K$ , debajo de la cual ambos órdenes coexisten. El  $\text{BiMnO}_3$  es un material único, en el cual tanto la magnetización como la polarización eléctrica son razonablemente grandes. Sin embargo esto no lo convierte en un multiferroico muy útil. Su constante dieléctrica,  $\epsilon$ , solamente muestra una diminuta anomalía a  $T_{FM}$  y es algo insensible a los campos magnéticos: incluso muy cerca de  $T_{FM}$ , el cambio en  $\epsilon$  producido por un campo de  $9T$  no excede el 0.6 %.

Hasta el momento hemos discutido lo que ocurre en los “ferroeléctricos propios”, cuya inestabilidad en el estado polarizado, asociada al emparejamiento electrónico, es la principal fuerza motivadora de la transición de fase. Por otro lado, si la polarización es solamente parte de una distorsión más compleja de la red o si aparece como producto secundario de otro ordenamiento, se denota a la ferroelectricidad como “impropia” (Véase el cuadro 1). Por ejemplo las manganitas hexagonales  $\text{RMnO}_3$  ( $R=\text{Ho-Lu, Y}$ ) muestran una transición de la red que alarga la celda unitaria. Un momento dipolar eléctrico aparece debajo de esta transición, inducido por un acoplamiento no lineal con distorsiones no polares de la red, tales como la flexión de los planos R-O y las inclinaciones de las bipirámides de manganeso-oxígeno (ferroelectricidad geométrica).

Otro grupo de ferroeléctricos impropios son los aislantes con cargas ordenadas. En varios metales de bandas estrechas con fuertes correlaciones electrónicas, los portadores de carga se localizan formando súper estructuras periódicas. El ejemplo más famoso es la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que experimenta una transición metal-aislante a  $\sim 125K$  (la transición Verwey) con

un patrón complejo de cargas ordenadas de los iones de hierro. Cuando las cargas se ordenan de manera no simétrica, inducen una polarización eléctrica. Se ha sugerido que la existencia de órdenes de cargas centrados en los enlaces y centrados en un sitio en  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  conlleva a una distribución de cargas no centrosimétrica y a una polarización eléctrica neta (Véase la figura 12a). Se ha reportado una distorsión de la red inducida por el ordenamiento de cargas en la magnetita de doble capas  $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , que a su vez muestra una interesante transición de ordenamiento de las franjas de orbitales. El ordenamiento de cargas en el  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , cristalizando en una estructura de doble capa, también parece inducir una polarización eléctrica. El promedio de electrones de valencia de los iones de hierro en el  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  es de 2.5+, y en cada capa estos iones forman una red triangular. Como se ha sugerido, el ordenamiento de las cargas por debajo de  $\sim 350K$  crea capas alternantes con  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  a una razón de 2:1 y 1:2, induciendo una polarización neta.

## I. Multiferroicidad Magnetoeléctrica en Ferroeléctricos Propios

El término multiferroicidad ha sido acuñado para describir materiales en los cuales dos o tres de los ordenamientos ferroicos: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad, ocurren simultáneamente en la misma fase. Esto significa que tienen una magnetización espontánea que puede ser reorientada por la aplicación de un campo magnético, una polarización espontánea que puede ser reorientada por la aplicación de un campo eléctrico, y una deformación espontánea que puede ser reorientada por una tensión aplicada. Se han sugerido aplicaciones en dispositivos específicos para estos materiales multiferroicos incluyendo elementos de memoria de múltiples estados, dispositivos de resonancia magnética controlada mediante campos eléctricos, y transductores con piezoelectricidad modulada magnéticamente. Adicionalmente, la habilidad de acoplar con la polarización eléctrica o magnética ofrece un grado de libertad extra en el diseño de actuadores convencionales, transductores, y dispositivos de almacenamiento. En este documento nos enfocamos en los materiales multiferroicos mag-

**Cuadro 1:** Clasificación de los Ferroeléctricos

Ferroelectricos	Materiales	Mecanismo que rompe la inversión de la simetría
Propios	BaTiO <sub>3</sub>	Enlace covalente entre el metal de transición 3d <sup>0</sup> (Ti) y el oxígeno
	BiMnO <sub>3</sub> , BiFeO <sub>3</sub> , Pb(Fe <sub>2/3</sub> W <sub>1/3</sub> )O <sub>3</sub>	Polarización del par solitario de electrones 6s <sup>2</sup> del Bi o Pi
Impropios	K <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> , Cs <sub>2</sub> CdI <sub>4</sub> , RMnO <sub>3</sub> hexagonales	Transición estructural, “Ferroelectricidad Geométrica”
	LuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ordenamiento de cargas, “Ferroelectricidad electrónica”
	RMnO <sub>3</sub> ortorómbicos, RMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ordenamientos magnéticos, “Ferroeléctricos magnéticos”

netoeléctricos, que son a su vez ferromagnéticos y ferroeléctricos, con o sin ferroelasticidad.

### I.1. Estudio de los multiferroicos magnetoeléctricos

**Boracitas** El primer material ferroeléctrico ferromagnético descubierto fue el Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>I. Seguido por la síntesis de varios compuestos multiferroicos de boracita, todos con estructuras complejas, muchos átomos por fórmula y más de una fórmula por celda unitaria. El amplio número de interacciones entre iones en estos materiales previnieron aislar los factores esenciales que causan la multiferroicidad y la naturaleza del acoplamiento entre la polarización eléctrica y magnética, y parámetros de orden estructural. Puede pensarse en el Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>I como la “Sal de Rochelle” de los ferroeléctricos ferromagnéticos - invaluable para demostrar el concepto, pero con muy poca aplicabilidad y capacidad para aumentar nuestra comprensión del tema.

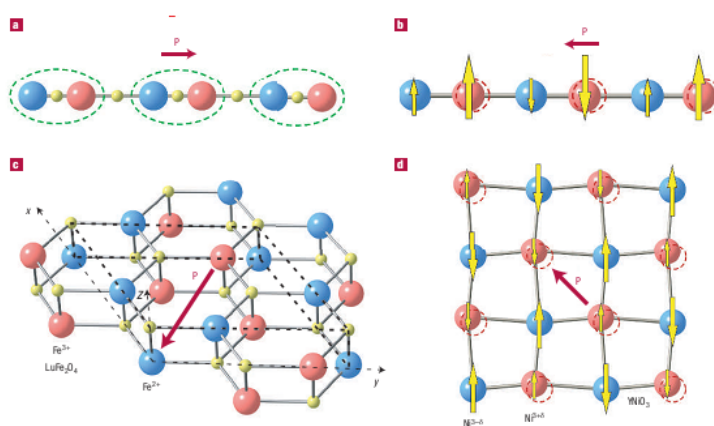
**Perovskitas mixtas** La búsqueda de ferroeléctricos ferromagnéticos comenzó en Rusia en los años 50, con el remplazo de algunos cationes d<sup>0</sup> del B en óxidos ferroeléctricos de perovskita por cationes d<sup>n</sup> magnéticos. El primer material ferroeléctrico ferromagnético sintético, (1-x)Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>, fue producido en los años 60 usando este concepto. Aquí el ion Mg y W son diamagnéticos y causan la ferroelectricidad, y el ion Fe<sup>3+</sup>, formalmente

d<sup>5</sup>, es responsable por el ordenamiento magnético. Otros ejemplos incluyen el Pb<sub>2</sub>(CoW)O<sub>6</sub> ordenado alrededor del B, que es ferroeléctrico y ferromagnético; el Pb<sub>2</sub>(FeTa)O<sub>6</sub>, que es ferroeléctrico y antiferromagnético. Como resultado de la dilución de iones magnéticos, todos estos materiales tienen temperaturas de Curie o Néel bastante bajas.

**Otras perovskitas** Se conocen otros materiales con órdenes ferroeléctricos y magnéticos (principalmente del tipo antiferromagnético). Estos incluyen las manganitas de los elementos pequeños de tierras raras, el itrio, y unos cuantos compuestos en los que el catión grande es el Bi.

### I.2. Requerimientos para la multiferroicidad magnetoeléctrica

Por definición, para que un material sea un multiferroico magnetoeléctrico, debe ser simultáneamente ferromagnético y ferroeléctrico. Por lo tanto, sus propiedades físicas, estructurales y electrónicas son restringidas a las que ocurren tanto en materiales ferromagnéticos como en ferroeléctricos. En este apartado analizaremos una variedad de propiedades y discutiremos como estas limitan nuestra elección de posibles materiales. Discutimos aquellos factores que limitan la existencia simultánea del ferromagnetismo y la ferroelectricidad.



**Figura 12:** *Ferroelectricidad en sistemas de cargas ordenadas. Las esferas rojas/azules corresponden a cationes con mayor/menor carga positiva. a) Ferroelectricidad inducida por la presencia simultánea de cargas centradas en el sitio y en el enlace en una cadena (las cargas centradas en el sitio y los dímeros formados en cada segundo enlace están marcados por líneas punteadas verdes). b) Polarización inducida por la coexistencia de cargas centradas en el sitio y órdenes de espín  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  en una cadena con los acoplamientos entre el vecino más próximo ferromagnético y el siguiente vecino más próximo antiferromagnético. Los iones están desplazados de las posiciones centro simétricas por la constricción de intercambio. c) Ordenamiento de cargas en el  $\text{Lu}(\text{Fe}^{2.5+})_2\text{O}_4$  de doble capa con una red triangular de iones de Fe en cada capa. La transferencia de cargas entre las capas da origen a una polarización eléctrica neta. d) Posible polarización inducida por el ordenamiento de cargas y de espines  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  en el plano a-b de la perovskita  $\text{YNiO}_3$ .*

**Simetría** Un requisito primario para la existencia de la ferroelectricidad es la distorsión estructural de una fase prototipo altamente simétrica que remueve el centro de simetría y permite la polarización eléctrica. Hay 31 grupos puntuales de Shubnikov que permiten una polarización eléctrica espontánea,  $\mathbf{P}$ , y 31 que permiten una polarización magnética espontánea,  $\mathbf{M}$ . Trece grupos puntuales se encuentran en ambos conjuntos, (1, 2, 2',  $m$ ,  $m'$ , 3, 3 $m'$ , 4, 4 $m'$ ,  $m'm'$ ,  $m'm'2'$ ,  $m'm'2'$ , 6, y 6 $m'$ ), permitiendo que las dos propiedades coexistan en la misma fase. Aunque esto representa una reducción considerable del número total de estructuras cristalinas posibles (El total de grupos puntuales de Shubnikov es 122), no es un número insignificante, y de hecho existen en las simetrías permitidas muchos materiales que *no* son ferromagnéticos y ferroeléctricos. Por lo tanto es poco probable que las consideraciones simétricas sean responsables de la escasez de materiales ferroeléctricos ferromagnéticos.

**Propiedades Eléctricas** Por definición, un material ferroeléctrico debe ser aislante (de lo

contrario, un campo eléctrico aplicado induciría el flujo de una corriente eléctrica, en vez de causar una polarización eléctrica). Los ferromagnetos, aunque no requieren propiedades eléctricas específicas, suelen ser metales. Por ejemplo la fuerza impulsora del ferromagnetismo en los ferromagnetos elementales Fe, Co y Ni y en sus compuestos es la alta densidad de estados en el nivel de Fermi, que también es la causa de la metalicidad. Por lo tanto, podríamos asumir que la escasez de la existencia simultánea del ordenamiento magnético y ferroeléctrico se debe a la escasez de aislantes magnéticos. Sin embargo, si extendemos nuestra búsqueda para incluir ferrimagnetos y ferromagnetos débiles (que poseen un ordenamiento antiferromagnético levemente inclinado, que resulta en un momento magnético débil en la dirección de la inclinación), este argumento ya no se sostiene, dado que la mayoría de ferrimagnetos o ferromagnetos débiles son de hecho aislantes. Adicionalmente, también existen unos cuantos ferroeléctricos antiferromagnéticos, aún cuando los antiferromagnetos son usualmente materiales aislantes. Por lo tan-

to, parece que no podemos culpar a la falta de aislantes ordenados magnéticamente por la carencia de ferroeléctricos ordenados magnéticamente.

**Química: Electrones en la capa d** En las teorías sobre la ferroelectricidad, notamos que normalmente los materiales de los óxidos ferroeléctricos de estructura perovskita tienen una carga correspondiente a la configuración electrónica  $d^0$  del catión B. Evidentemente, si no hay electrones de la capa d creando momentos magnéticos localizados, no puede haber ningún tipo de orden magnético, ya sea ferro-, ferri-, o antiferromagnético. Sin embargo parece que, en la mayoría de los casos, al ocupar parcialmente la capa d del catión pequeño, es eliminada su tendencia de crear una distorsión que remueva el centro de simetría. Esto puede ser el resultado de varios factores, incluyendo el tamaño, la tendencia de experimentar otra distorsión más dominante, propiedades eléctricas, propiedades magnéticas, o alguna combinación de los anteriores. Consideremos la posible influencia de cada uno de estos factores.

**Tamaño del catión pequeño** ¿Los iones de los metales de transición con capas d ocupadas son muy grandes para moverse fuera del gran espacio en el centro del octaédro del oxígeno? Aquí comparamos el radio iónico de los cationes  $d^0$  típicos en ferroeléctricos de estructura perovskita con los cationes  $d^n$  típicos en óxidos no ferroeléctricos de estructura perovskita, para determinar si este argumento es correcto.

El Radio iónico de Shannon de algunos cationes pequeños  $d^0$  comúnmente encontrados en óxidos ferroeléctricos de estructura perovskita son:  $Ti^{4+}$ , 74.5 pm;  $Ni^{5+}$ , 78 pm; y  $Zr^{4+}$ , 86 pm. Algunos cationes  $d^n$  representativos que se encuentran como el catión pequeño en óxidos no ferroeléctricos de estructura perovskita incluyen  $Mn^{3+}$   $d^4$ ,  $Ti^{3+}$   $d^1$ , y el  $V^{4+}$   $d^1$  con radios de 78.5, 81, y 72 pm respectivamente. Por tanto los cationes típicos de la posición B cuyas capas d contienen electrones no son sistemáticamente más grandes que los cationes  $d^0$  típicos de la posición B. Concluimos que el tamaño del catión B no es un factor decisivo en la existencia o ausencia de ferroelectricidad.

**Distorsiones Estructurales** Los materiales ferroeléctricos deben experimentar una transición de fase hacia una fase a baja temperatura que no posee un centro de simetría. Esto es frecuentemente alcanzado en los ferroeléctricos convencionales de estructura perovskita mediante un desplazamiento del catión pequeño B hacia fuera del centro del octaédro de oxígeno. Sin embargo, para cationes con cierta cantidad de electrones en los orbitales d, la tendencia a experimentar una distorsión de Jahn-Teller es fuerte y probablemente sea el efecto estructural dominante. La estructura distorsionada de Jahn-Teller podría tener una fuerza impulsora del desplazamiento fuera del centro más débil que en otras estructuras distorsionadas.

Ejemplos de este efecto se han visto en la manganita de lantano,  $LaMnO_3$ , en la cual el ion  $Mn^{3+}$  tiene una configuración  $d^4$ , y el titanato de itrio,  $YTiO_3$ , en la cual el ion  $Ti^{3+}$  es  $d^1$ . Ambos materiales tienen una distorsión Jahn-Teller tipo d, en la cual los ejes elongados del octaédro de oxígeno están orientados uno hacia el otro a lo largo del eje cristalográfico c. Se observa que ocurre un ordenamiento magnético simultáneo al ordenamiento Jahn-Teller.  $LaMnO_3$  es aislante y un antiferromagneto tipo A, en el cual los planos de iones  $Mn^{3+}$  alineados ferromagnéticamente se alinean antiparalelos entre sí. El  $YTiO_3$  es un aislante Mott-Hubbard ferromagnético fuertemente correlacionado. Ninguno de estos materiales es ferroeléctrico.

Nótese la relevancia de la carga formal del catión B aquí. En el  $BaTiO_3$ , los electrones 3d están más cerca de  $d^1$  que de  $d^0$  por la donación de carga desde los enlaces de oxígeno. Un catión  $d^1$  debería experimentar una distorsión de Jahn-Teller. Sin embargo en el  $BaTiO_3$  no observa la distorsión de Jahn-Teller, lo que es consistente con la carga formal de  $d^0$ .

**Magnetismo versus ocupación de los orbitales d** Claramente la existencia de electrones en la capa d del catión B reduce la tendencia de los óxidos de estructura perovskita de mostrar ferroelectricidad. Para determinar si esto se debe a la mera presencia de electrones en la capa d del catión B o a la influencia de la polarización del espín, se realizaron estudios teóricos usando los principios bási-

cos de la teoría de densidad funcional sobre materiales representativos ( $\text{BiMnO}_3$ , el cual es ferroeléctrico y ferromagnético, y  $\text{YMnO}_3$ , que es ferroeléctrico y antiferromagnético). Como resultado de cálculos teóricos en los que se removía artificialmente la polarización del espín, se observó en el caso del  $\text{BiMnO}_3$  que el desplazamiento del ion  $\text{Mn}^{3+}$  es inhibido por los electrones presentes en su capa d, pero muestra ferroelectricidad debido a un desplazamiento inusual del Bi; en el caso del  $\text{YMnO}_3$  se observó que el desplazamiento del ion  $\text{Mn}^{3+}$  también es inhibido por los electrones presentes en su capa d, pero el material posee una inusual estructura perovskita hexagonal estable, promovida por el pequeño tamaño del Y, removiendo el centro de simetría y creando un momento dipolar eléctrico. Por lo tanto se concluye que la reducción en la tendencia de los óxidos de estructura perovskita de mostrar ferroelectricidad se debe a la mera ocupación de electrones en la capa d, y no al magnetismo de estos electrones.

## II. Multiferroicidad Magnetoeléctrica en Magnetos Frustrados

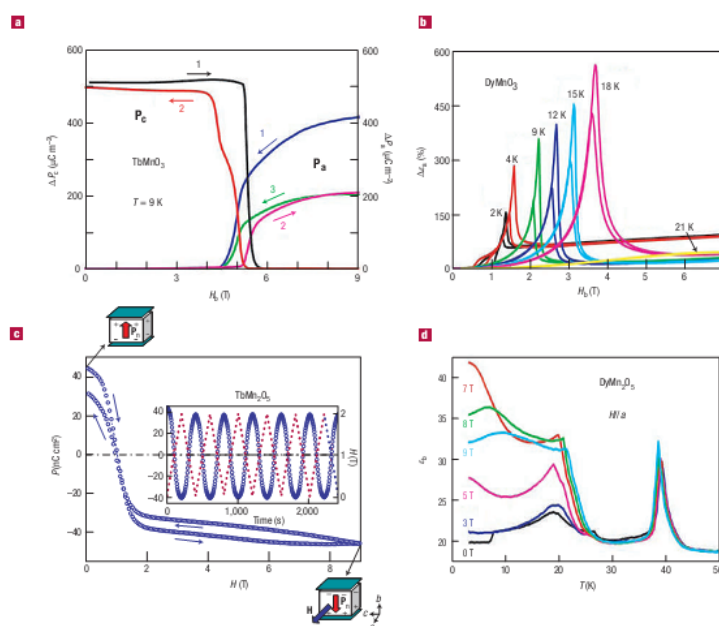
Durante años se ha investigado las propiedades de los materiales multiferroicos en búsqueda de la capacidad para controlar las cargas eléctricas aplicando campos magnéticos y controlar el espín aplicando voltajes, para aplicarlo al diseño de dispositivos multifuncionales. Este control se obtuvo al trabajar con una clase de materiales llamados “magnetos frustrados”, por ejemplo las perovskitas  $\text{RMnO}_3$ ,  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  (donde R representa elementos de tierras raras),  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , delafosita  $\text{CuFeO}_2$ , espinel  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ , y ferrita hexagonal  $(\text{Ba,Sr})_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ . Curiosamente no es la fuerza del acoplamiento magnetoeléctrico o la elevada magnitud de la polarización eléctrica lo que hace únicos a estos materiales; de hecho, el acoplamiento es débil, como es usual, y la polarización eléctrica es dos o tres órdenes de magnitud más pequeña que en ferroeléctricos típicos. La razón para la alta sensibilidad de las propiedades dieléctricas a los campos magnéticos en estos materiales yace en el origen magnético de su ferroelectricidad, la cual es inducida por complejas estructuras de espín, características de los magnetos frustrados.

Naturalmente, la ferroelectricidad impropia impone menos restricciones a la coexistencia con el magnetismo. De hecho, los materiales con dipolos eléctricos inducidos por el ordenamiento magnético son los mejores candidatos para ello, debido a que dichos dipolos son bastante ajustables mediante la aplicación de campos magnéticos. La revolución actual en el campo de los multiferroicos comenzó con el descubrimiento de la alta ajustabilidad magnética de la polarización eléctrica y la constante dieléctrica en las manganitas ortorómbicas de tierras raras  $\text{Tb(Dy)MnO}_3$  y  $\text{Tb(Dy)Mn}_2\text{O}_5$ . El principio de la ferroelectricidad en el  $\text{Tb(Dy)MnO}_3$  se correlaciona con la aparición del ordenamiento magnético espiral a  $\sim 28\text{K}$ . En la presencia de campos magnéticos aplicados, el  $\text{Tb(Dy)MnO}_3$  muestra una transición del espín, en la cual el vector de polarización rota  $90^\circ$  (Véase la figura 13a) y la constante dieléctrica,  $\varepsilon$  (en el  $\text{DyMnO}_3$ ), aumenta en un  $\sim 500\%$ . Este colosal efecto magneto-dieléctrico es ilustrado en la figura 13b  $\text{Tb(Dy)MnO}_3$ .

Muchas de las manganitas de tierras raras  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , donde R denota elementos de tierras raras desde Pr hasta Lu, Bi e Y, muestran cuatro transiciones magnéticas secuenciales: orden senoidal desproporcionado de los espines de Mn a  $T_1 = 42 - 45\text{K}$ , orden antiferromagnético desproporcionado a  $T_2 = 38 - 41\text{K}$ , transición de vuelta al estado senoidal desproporcionado a  $T_3 = 20 - 25\text{K}$ , y finalmente, un orden de los espines de tierras raras debajo de  $T_4 = 10\text{K}$ . La ferroelectricidad se establece a la temperatura  $T_2$  y da origen a un pico en  $\varepsilon$  en esta transición magnética (Véase la figura 14). Adicionalmente,  $\varepsilon$  en el  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  muestra una dependencia notablemente fuerte con los campos magnéticos por debajo de  $T_3$  (Véase la figura 13d).

En todos los multiferroicos que muestran una fuerte interacción entre los fenómenos magnéticos y dieléctricos, se observan estructuras magnéticas y diagramas de fase complejos. Todos estos materiales son “magnetos frustrados” en los que las interacciones entre espines compiten evitando un orden magnético. La fase paramagnética desordenada en los magnetos frustrados se extiende a temperaturas inusualmente bajas. Por ejemplo, la temperatura de Curie,  $T_c$ , del  $\text{YMnO}_5$ , obtenida al ajustar su





**Figura 13:** Alta manejabilidad magnética en los ferroeléctricos magnéticos. **a)** Polarización eléctrica en el  $\text{TbMnO}_3$  versus campo magnético a lo largo del eje b. El campo magnético de  $\sim 5\text{ T}$  cambia la dirección de la polarización eléctrica del eje c al eje a. Los números muestran la secuencia del cambio del campo magnético. **b)** La constante dieléctrica,  $\epsilon$ , a lo largo del eje a versus el campo magnético a lo largo del eje b a varias temperaturas para la perovskita  $\text{DyMnO}_3$ . El pico en  $\epsilon(H)$  acompaña al cambio de dirección de la polarización eléctrica del eje c al eje a. **c)** El cambio de  $180^\circ$  de la polarización eléctrica altamente reversible a lo largo del eje b en el  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  puede ser activado al aplicar un campo eléctrico a lo largo de la dirección del eje a. **d)** La dependencia con respecto a la temperatura de  $\epsilon$  a lo largo del eje b en el  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  bajo la acción de varios campos magnéticos. La magnitud del cambio súbito en  $\epsilon$  debajo de los  $25\text{ K}$  es fuertemente dependiente del campo.

susceptibilidad magnética  $\chi$  con la asíntota a alta temperatura,  $\chi = C/(T + T_c)$ , es  $\sim 250\text{ K}$  (Véase la figura 14b). La temperatura  $T_c$  refleja la fuerza de la interacción entre espines, y en magnetos usuales da una buena estimación de la temperatura de ordenamiento del espín. El hecho de que el orden magnético de largo alcance se establece a una temperatura  $T_1 \approx 45\text{ K}$ , que es unas cinco veces menor que  $T_c$ , es una clara evidencia de una significativa frustración magnética en el  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ .

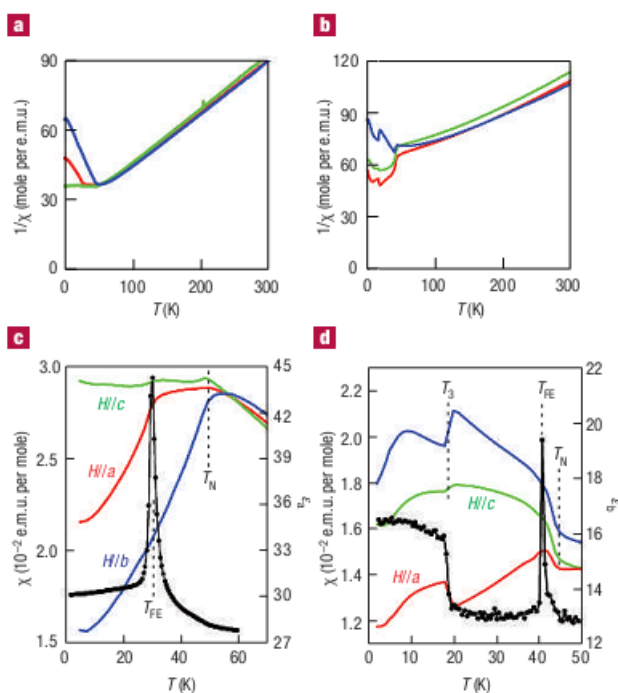
#### IV. SINTETIZACIÓN

En este capítulo nos enfocamos en exponer algunas técnicas de sintetización para obtener perovskitas, debido a su importancia industrial y a que, como mencionan Johnsson y Lemmens [8], las perovskitas probablemente son la familia de óxidos mejor estudiada, lo que puede

deberse a la amplia variedad de interesantes propiedades que poseen.

Muchas perovskitas son sintetizadas mediante reacciones en el estado sólido produciendo muestras policristalinas. Los sustratos frecuentemente son óxidos binarios o elementos puros que reaccionan a temperaturas relativamente altas. Esta técnica de sintetización implica problemas debido a que algunos óxidos (como el  $\text{PbO}$ ) pueden evaporarse. La temperatura de reacción puede disminuir al aplicar técnicas de síntesis asistida por microondas, minimizando así la pérdida de los sustratos volátiles. Se ha aplicado técnicas de síntesis hidrotermales para manufacturar nano polvos como el  $\text{BaTiO}_3$ . Se ha preparado polvos y películas delgadas con niveles controlados de dopantes con la técnica Sol-Gel usando alcóxidos metálicos como precursores. Se ha preparado exitosamente películas delgadas mediante deposición





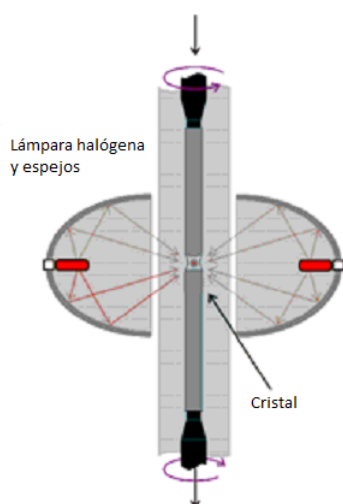
**Figura 14:** Dependencia con la temperatura del inverso de la susceptibilidad magnética en materiales magnéticamente frustrados. **a)**  $(Eu_{0.75}Y_{0.25})MnO_3$  y **b)**  $YMn_2O_5$ , ambos tienen temperaturas de transición magnética considerablemente menores que las temperaturas de Curie-Weiss correspondientes. **c,d)** Susceptibilidad magnética anisotrópica y la constante dieléctrica a lo largo de la dirección de polarización ferroeléctrica para  $(Eu_{0.75}Y_{0.25})MnO_3$  (**c**) y  $YMn_2O_5$  (**d**). El pico en la curva de la constante dieléctrica indica el inicio de la transición ferroeléctrica. Los datos muestran que en el  $(Eu_{0.75}Y_{0.25})MnO_3$ , el estado magnético colineal con el eje  $b$  magnéticamente sencillo es paraeléctrico, mientras que aquél con el plano  $a$ - $b$  (espiral magnético) es ferroeléctrico con la polarización eléctrica a lo largo del eje  $a$ . En el ferroeléctrico  $YMn_2O_5$ , los ejes tienen la tendencia de orientarse a lo largo del eje  $a$ , pero giran ligeramente del eje  $a$  al eje  $b$  al enfriarse a la temperatura en la cual la constante dieléctrica muestra un repentino incremento.

física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) o ablación láser (PLD, por sus siglas en inglés). Recientemente, muchos grupos han tenido éxito al cultivar monocristales de muchas familias de compuestos relacionados a la estructura perovskita a partir de carbonatos de álcali fundido u otros flujos tales como hidróxidos o haluros. Se ha cultivado monocristales grandes ( $> 10cm$  de largo) de manganitas y otros óxidos, usando técnicas de zona flotante calentada ópticamente inyectando oxígeno dentro del horno alrededor de la zona fundida, véase la figura 15.

A continuación damos una breve introducción a algunos de estos métodos de sintetización.

## I. Reacciones de estado sólido

Como señala Albella, [6], las reacciones químicas que tienen lugar exclusivamente en una sola fase sólida, son mucho menos frecuentes que las que transcurren en fase gaseosa o en fase líquida. No obstante, se pueden incluir también dentro de las reacciones que ocurren en estado sólido las que involucran igualmente otras fases, ya sea como reactivos iniciales o como productos de la reacción. En ciencia de materiales poseen un gran interés todo este tipo de procesos en los que interviene al menos un material en estado sólido.



**Figura 15:** Esquema de los principios para un horno de espejos en la zona flotante. El cristal es cultivado al mover barras de polvo sinterizado a través de una zona flotante calentada ópticamente.

### I.1. Reacciones sólido-sólido

Se trata de los métodos denominados “cerámicos”, por precisar de temperaturas relativamente elevadas, que son de gran utilidad para la preparación de materiales sólidos. Los reactivos tienen un acceso limitado entre sí comparado con reacciones en medios fluidos en los que el contacto entre átomos u otros elementos reaccionantes está muy facilitado. La transferencia de los reactivos se efectúa ya sea por *difusión en la masa* de los materiales, como también a lo largo de las zonas de contacto íntimo entre las partículas sólidas (“fronteras de grano”). En este último caso la velocidad de reacción es en general mucho más elevada que en el primero. Los factores cinéticos, además de los termodinámicos son aquí de gran importancia y para que las reacciones transcurran en tiempos razonables se precisan en general tiempos elevados.

En la práctica, los sistemas de reacción sólido-sólido se desvían del caso idealmente hipotético de los materiales monocristalinos sin defectos. Los reactivos generalmente son sólidos finamente divididos (polvos) y el transporte de masa depende de los defectos del sólido, especialmente en superficie, así como del transporte en fase de vapor en las regiones entre las partículas.

Existen numerosas reacciones de síntesis de óxidos, calcogenuros, sales mixtas, silicatos, etc.

## II. Síntesis asistida por microondas

Aunque el fuego no es frecuentemente usado en síntesis química, no fue hasta que Robert Bunsen inventó su mechero en 1855, que la energía de una fuente de calor podía ser aplicada en forma centralizada. Como señala Kappe, [1], recientemente se ha vuelto popular en la comunidad científica calentar reacciones químicas usando energía de microondas. En muchos de los ejemplos publicados, se ha comprobado que el calentamiento por microondas reduce dramáticamente los tiempos de reacción, aumenta el rendimiento de los productos y mejora su pureza al reducir las reacciones secundarias en comparación con métodos convencionales de calentamiento. Las ventajas de esta tecnología han sido recientemente explotadas en el contexto de síntesis en múltiples pasos, descubrimiento de medicinas, síntesis de polímeros, ciencia de materiales, nanotecnología y procesos bioquímicos. El uso de irradiación de microondas en química se ha vuelto una técnica tan popular en la comunidad científica que se asume que, en unos pocos años, probablemente sea usada por la mayoría de químicos para calentar reacciones a escala de laboratorio. La premisa de que, en principio, toda reacción química que requiera calor puede ser realizada bajo condiciones de microondas, ha sido aceptada generalmente como un hecho por parte de la comunidad científica.

Los tiempos cortos de reacción provistos por la síntesis asistida por microondas la hacen ideal para la exploración de reacciones rápidas y la optimización de las condiciones de reacción, permitiendo un progreso muy rápido a través de resultados de iteración “hipótesis-experimento”, resultando en más puntos de decisión por unidad de tiempo. A fin de beneficiarse totalmente de la síntesis asistida por microondas se debe estar preparado a equivocarse con el fin de tener éxito. Mientras que una equivocación puede costar algunos minutos, el éxito puede representar un avance de horas o incluso días. La velocidad a la cual se puede ejecutar múltiples variantes en las condiciones de reacción permiten discutir por la

mañana ¿Qué debemos intentar? y discutir los resultados durante el almuerzo. Por lo tanto, no es una sorpresa que muchos científicos, tanto en el sector académico como en la industria, se hallan vuelto hacia la síntesis asistida por microondas como una metodología de primera línea para sus proyectos.

### III. Síntesis Hidrotermal

Mesa, [10], señala que la técnica hidrotermal ha sido muy popular suscitando el interés de científicos y tecnólogos de diferentes disciplinas particularmente en los últimos 15 años. El término hidrotermal es de origen puramente geológico. Fue empleado por primera vez por el geólogo británico, Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales. La técnica hidrotermal se hizo muy popular al tratar de simular las condiciones existentes en la corteza terrestre para realizar síntesis en el laboratorio. La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar.

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoniaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal.

Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores.

Históricamente el método hidrotermal ha estado arraigado en las ciencias geológicas, pero hoy en día desempeña un importante papel en la química preparativa del estado sólido.

### IV. Síntesis Sol-Gel

Castañeda-Contreras, [7], nos explica que el proceso sol gel es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se pueden obtener nuevos materiales que por los métodos tradicionales de fabricación son muy difíciles de obtener, tales como combinaciones de óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.), además de poder contaminarlos con iones de tierras raras o colorantes orgánicos. Las estructuras únicas, microestructuras y compuestos que pueden hacerse con el proceso de sol-gel abren muchas posibilidades para aplicaciones prácticas, por nombrar algunas tenemos la fabricación de componentes ópticos, preformas para fábricas ópticas, recubrimientos dieléctricos, superconductores, guías de onda, nanopartículas, celdas solares, etc.

La utilidad del proceso sol gel radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se extrae del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. El proceso sol-gel se esquematiza en la figura 16.

### V. Deposición Física de Vapor (PVD)

Groover, [4], nos explica que la deposición física de vapor, DFV (en inglés PVD), se refiere a una familia de procesos en los cuales se convierte un material a su fase de vapor en una cámara de vacío y se condensa sobre una superficie de sustrato como una película muy delgada. La PVD se usa para aplicar una amplia variedad de materiales de recubrimiento: metales, aleacio-

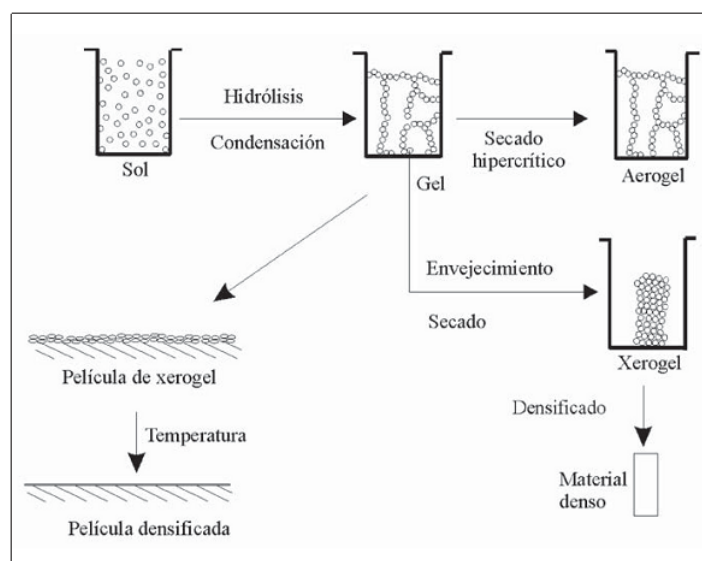


Figura 16: Esquema del proceso sol-gel.

nes, cerámica, compuestos inorgánicos e incluso ciertos polímeros. Los sustratos posibles incluyen metales, vidrio, y plástico. Por tanto, la PVD representa una tecnología de recubrimiento muy versátil aplicable a una combinación casi ilimitada de sustancias de recubrimiento y materiales de sustratos. Todos los procesos de deposición física de vapor consisten en los siguientes pasos:

1. síntesis del vapor de recubrimiento
2. transporte del vapor al sustrato, y
3. condensación de los vapores sobre la superficie del sustrato.

Por lo general, la secuencia anterior se realiza dentro de una cámara de vacío, por esta razón se debe evacuar la cámara antes del proceso de deposición física de vapor real.

La síntesis del vapor del recubrimiento se obtiene mediante diversos métodos, tales como el calentamiento por resistencia eléctrica o el bombardeo con iones para vaporizar un sólido (o líquido) existente. Éstas y otras variables producen varios procesos de deposición física de vapor. Se agrupan en tres tipos posibles: evaporación en vacío, bombardeo de partículas atómicas y recubrimiento iónico. El cuadro 2 presenta un resumen de estos procesos.

## VI. Ablación láser (PLD)

Según Serra, [11], una de las técnicas de depósito de películas delgadas que ha dado notables resultados en los últimos años es la de ablación láser, o depósito por láser pulsado (en inglés Pulsed Laser Deposition o PLD). Inicialmente esta técnica era poco considerada debido a su tendencia de depositar macropartículas junto con átomos y moléculas. Sin embargo, debido al éxito para depositar capas finas de cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica, se despertó un gran interés en el perfeccionamiento de la técnica, utilizándose hoy ya en escala industrial.

Conceptualmente la PLD es extremadamente simple. La configuración experimental más escueta consiste en un portasustrato y un portablancó. Un haz de alta intensidad de láser pulsado se hace incidir sobre el blanco, vaporizándolo y depositando una película delgada sobre el sustrato. Contrastante con su simplicidad conceptual es la complejidad de los procesos físicos que intervienen en la PLD. Las etapas básicas del proceso son:

1. En la superficie del material (blanco), se absorbe la radiación proveniente del láser (Véase la figura 17), provocando estados electrónicos excitados que decaen al estado fundamental mediante la emisión de fotones. En esta rápida conversión electrón-fotón tiene lugar el calen-

**Cuadro 2:** Resumen de procesos por deposición física de vapor (PVD)

Proceso de deposición	Características y materiales de recubrimiento
Evaporación al vacío	Características: El equipo tiene un costo relativamente bajo y es sencillo; la deposición de compuestos es difícil; la adhesión del recubrimiento no es tan buena como para otros procesos de deposición física de vapor. Materiales comunes de recubrimiento: Ag, Al, Au, Cr, Cu, Mo, W.
Bombardamiento de partículas atómicas ( <i>sputtering</i> )	Características: Mejor descarga de energía y adhesión del recubrimiento que la evaporación al vacío, es posible recubrir compuestos, velocidades de deposición más lentas y un control de proceso más difícil que la evaporación al vacío. Materiales comunes de recubrimiento: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Au, Cr, Mo, SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TiC, TiN.
Recubrimiento iónico	Características: La mejor cobertura y adhesión del recubrimiento entre los procesos de deposición física de vapor, control de proceso más complejo, velocidades de deposición más altas que la deposición electrónica. Materiales comunes de recubrimiento: Ag, Au, Cr, Mo, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TiC, TiN.

tamiento del sólido depositándose una gran cantidad de energía en un volumen muy pequeño y durante un tiempo muy corto (6-12 ns), de forma que la temperatura superficial del blanco se eleva y aparece una interfaz sólido-líquido que se mueve hacia el interior. La interfaz entre el material ya fundido y el sólido continúa avanzando mientras el material se vaporiza en forma de pluma.

2. La absorción fotónica por parte del vapor del material da origen a la formación de un plasma constituido por toda una variedad de elementos, como iones, moléculas, otras especies, e incluso pequeñas gotas compuestas por partículas del material constitutivo del blanco, que son arrancadas íntegramente de él. Una vez formada la pluma ésta se va a propagar en dirección normal al blanco.
3. Finalmente, cuando cesa el pulso del láser, la superficie del blanco se solidifica de nuevo, cambiando sus características físicas, en morfología y en algunos casos incluso en composición.

La técnica PLD presenta una serie de ventajas

frente a otras técnicas de depósito de capas delgadas, entre las que podemos destacar:

1. Es posible depositar materiales con altos puntos de fusión, ya que no es necesario fundir el blanco, la única condición es que absorban la radiación láser.
2. La composición del blanco se reproduce en el recubrimiento cuando se trabaja con una densidad de energía adecuada.
3. Disminución de la porosidad y rugosidad de la capa depositada.
4. Altamente reproducible.

## VII. Crecimiento cristalino por zona flotante

Como indica Stefano Meroli, [9], el método de la zona flotante (FZ, por sus siglas en inglés), está basado en el principio de la zona fundida y fue desarrollado por Theuerer en 1962. Se muestra un esquema del proceso en la figura 18. La producción toma lugar en condiciones de vacío o en una atmósfera de gases inertes. El proceso inicia con una barra policristalina de alta pureza y un germen cristalino de un

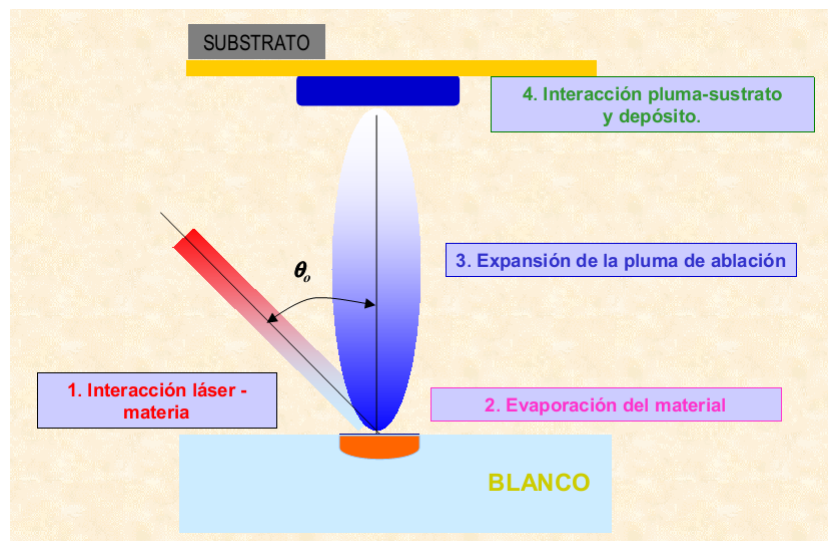


Figura 17: Esquema del proceso de ablación láser.

solo grano que se colocan frente a frente en posición vertical y son rotados.

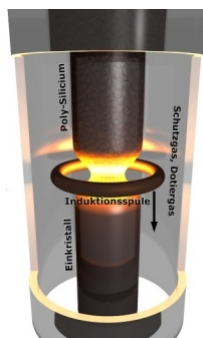


Figura 18: Esquema del método de la zona flotante.

Se derrite ambos usando un campo de radio frecuencia. El germen es levantado hasta hacer contacto con la gota de material derretido, formada en el extremo de la barra policristalina. Se lleva a cabo un proceso de estricción para establecer un cristal libre de dislocaciones, antes que el cuello pueda aumentar su diámetro, para alcanzar el diámetro deseado para el crecimiento en el estado estacionario. Al mover la zona fundida a lo largo de la barra policristalina, el material fundido se solidifica en un cristal monocristalino y, simultáneamente, el material es purificado. Se puede efectuar el refinamiento en múltiples zonas a fin de reducir la concentración de impurezas.

## V. APLICACIONES DE LOS CRISTALES MULTIFERROICOS MAGNETOELÉCTRICOS

Aunque se continúa estudiando los materiales multiferroicos magnetoeléctricos, ya existen propuestas para usarlos en aplicaciones tecnológicas, algunas enumeradas en el cuadro 3. Basados en las ventajas que ofrece el efecto magnetoeléctrico al diseño de dispositivos, Smolenskii y Chupis, [3], proponen algunas aplicaciones prácticas.

Para emplear los multiferroicos magnetoeléctricos con propósitos prácticos, es deseable que estos compuestos tengan bajas pérdidas, baja conductividad eléctrica, un momento magnético y susceptibilidad magnetoeléctrica considerable, así como valores altos de la temperatura de transición eléctrica y magnética (sobre la temperatura ambiente). Por el momento (año 2013) se desconocen multiferroicos magnetoeléctricos que cumplan con todos estos requisitos, aunque algunos compuestos cumplen varias de las condiciones anteriores.

Podemos clasificar los dispositivos que emplean cristales multiferroicos magnetoeléctricos en tres tipos:

1. Dispositivos que emplean sus propiedades ferroeléctricas o magnéticas por separado
2. Dispositivos que emplean sus propieda-

des ferroeléctricas o magnéticas simultáneamente, pero sin interacción magnetoeléctrica

### 3. Dispositivos cuya acción está basada en efectos magnetoeléctricos

No tomaremos el primer tipo de materiales pues su uso ya es conocido. Wood y Austin enumeran detalladamente 15 posibles aplicaciones distintas para los cristales magnetoeléctricos, trabajando en un rango de frecuencias que incluyen desde audio hasta aplicaciones ópticas, incluyendo moduladores, inversores de fase, switches, rectificadores, estabilizadores, etc. Solamente detallaremos algunas de estas propuestas.

El segundo tipo de dispositivos incluye un inversor de fase de Faraday que opera en el rango de las microondas. Su calidad de operación está determinado por la cantidad  $\varepsilon' M / \varepsilon''$ , donde  $M$  es el componente de la magnetización en la dirección de propagación de las ondas electromagnéticas, y  $\varepsilon'$  junto con  $\varepsilon''$  son las componentes real e imaginaria de la permitividad dieléctrica. Los valores pequeños observados experimentalmente de  $M$  puede quedar sin efecto para valores elevados de la permitividad dieléctrica  $\varepsilon'$ . Tales valores de  $\varepsilon'$  son observados, por ejemplo en compuestos de perovskita y soluciones sólidas heterofásicas.

Parece posible emplear multiferroicos magnetoeléctricos para revertir moduladores y procesadores ópticos, cuyos principios de operación están basados en los efectos electro-ópticos y magneto-ópticos de Kerr, Pockels, y Faraday, y la birrefringencia.

En los dispositivos del tercer tipo, el uso de la interacción magnetoeléctrica, por ejemplo al cambiar o modular la polarización eléctrica usando un campo magnético, hace posible obtener un dispositivo óptico controlable magnéticamente en las regiones visibles e infrarrojo del espectro. Su principio de operación consiste en alterar la birrefringencia lineal cambiando la polarización bajo la acción de un campo magnético. El campo magnético requerido para cambiar la polarización no debería ser muy fuerte, por ejemplo, en la boracita Ni-I es del orden de algunos kilo oersteds. Este tipo de cambio de  $P$  requeriría campos eléctricos fuertes del orden de varios kV/cm. Para producirlos, se

necesitan especímenes en la forma de placas finas. Se puede usar muchos de estos especímenes con el método magnético para cambiar la polarización eléctrica. Como muestran algunas estimaciones numéricas, el método magnético para cambiar  $P$  será efectivo para valores del coeficiente de absorción  $K < 10^2 \text{cm}^{-1}$ . El principal obstáculo para obtener estos dispositivos es el requisito de valores bajos del coeficiente de absorción. Los valores del coeficiente de absorción en las boracitas y otros compuestos multiferroicos magnetoeléctricos con iones de transición 3d son del orden de  $10^3 - 10^4 \text{cm}^{-1}$  en la parte visible del espectro. El valor de  $K$  puede ser menor en el infrarrojo y en especímenes más puros.

También se puede aplicar cristales multiferroicos magnetoeléctricos como películas delgadas en óptica integrada y en tecnologías de comunicación por fibra.

El efecto 8 se puede emplear para producir generadores magnetoeléctricos y amplificadores de ondas de espín, y el efecto 5 para generar nuevos tipos de ondas ferroelectromagnéticas acopladas. Se puede usar la interacción magnetoeléctrica no lineal, que se manifiesta particularmente fuerte cerca de las temperaturas de transición, para producir un dispositivos magnetoeléctrico óptico no lineal que conlleven a, por ejemplo duplicación de frecuencia.

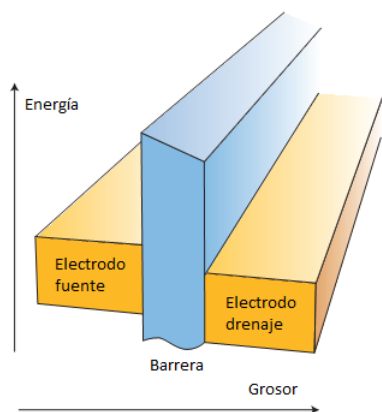
## I. Memorias Multiferroicas

Los materiales multiferroicos que muestran ferromagnetismo y ferroelectricidad acoplados poseen un gran potencial para aplicaciones dado que permiten cambiar el estado ferroeléctrico por la aplicación de un campo magnético y viceversa. Pueden llevarnos a una nueva generación de dispositivos de almacenamiento de datos que pueda ser escrita eléctricamente y leída magnéticamente. Scott, [13], nos muestra los avances significativos de Martin Gajek y sus colaboradores en esta búsqueda.

Ellos demuestran que películas delgadas de manganita de lantano dopado con bismuto (LBMO) conserva su ferromagnetismo y ferroelectricidad hasta un grosor de 2 nm, y al ser usado como una unión de túnel magnético, trabaja como un sistema resistivo de cuatro estados. El dispositivo de filtrado del espín que desarrollaron es un sutil complemento a uniones de



túnel magnético más convencionales (Véase la figura 19), y el comportamiento ferroeléctrico en estas películas ultrafinas ya representa un logro.



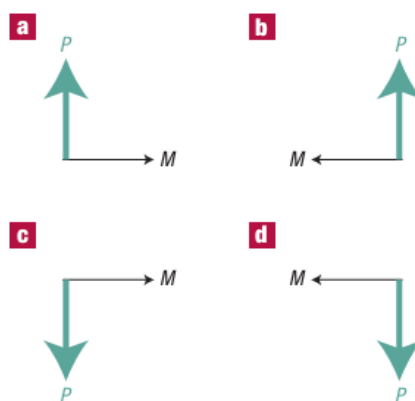
**Figura 19:** Esquema de una unión de túnel. Los electrones provenientes de la fuente del transistor, penetran la barrera, hacia el drenaje.

Recientemente, se ha alcanzado altas velocidades de acceso (5 ns) en memorias ferroeléctricas de acceso aleatorio (FeRAMs), altas densidades (64 Mb) usando muchos materiales (Circonato-titanato de plomo o PZT, tantalato de bismuto estroncio y ferrita de bismuto), pero están limitadas por la necesidad de una operación destructiva de lectura y reinicio. Comparativamente las memorias magnéticas de acceso aleatorio (MRAMs), se han quedado atrás, aunque la Freescale Corporation reportó una producción comercial de pruebas en el 2006 de MRAM pequeñas.

El atractivo de los multiferroicos es que ofrecen la posibilidad de combinar las mejores cualidades de las FeRAMs y MRAMs: operaciones de escritura rápidas y de bajo consumo eléctrico, y operaciones de lectura magnéticas no destructivas. Al nivel de 256 Mbit, estos dispositivos serían revolucionarios y podrían eliminar competencias como las EEPROMs (Memoria programable borrable de solo lectura) para aplicaciones que incluirían memoria para fotos en cámaras digitales o memoria para audio en dispositivos como reproductores mp3.

Los materiales multiferroicos magnetoeléctricos fueron extensamente estudiados por Hans Schmid usando la boracita de níquel-yodo co-

mo material patrón. Uno de sus objetivos fue proporcionar un elemento de memoria con más de los dos estados usados en el álgebra booleana. Una lógica de cuatro estados (Véase la figura 20), o incluso mejor, una lógica octal, permitiría una capacidad computacional ampliamente mayor. Desafortunadamente las uniones de boracitas solamente funcionan a temperaturas muy bajas y generalmente crecen en forma de aguja. El estudio de Schmid nunca se extendió a películas delgadas y nunca se aplicó comercialmente.



**Figura 20:** Los cuatro órdenes de un ferroelectromagneto. **a-d)** La polarización eléctrica  $P$  y la magnetización  $M$  pueden adoptar cuatro estados no colineales en un cristal ferroelectromagnético. Para algunos materiales los espines y las polarizaciones están fuertemente correlacionadas, de modo que solamente pueden adoptar los estados **a** y **d** o alternativamente **b** y **c**.

En su trabajo, Gajek, explota la gran magnetorresistencia en uniones (Véase la figura 19) que tienen un electrodo ferromagnético. Es notable que también existe un efecto electrorresistente influenciado por la polarización  $P$  en la barrera LBMO. La combinación de estos dos efectos - magnetorresistencia y electrorresistencia - conlleva a un elemento de memoria resistiva de cuatro estados.

Muchos otros grupos han enfatizado recientemente el estudio de películas ferroeléctricas como elementos de memoria resistiva más que como capacitores. Los capacitores almacenan información como una polarización  $+P$  o  $-P$ , que puede ser leída por un voltaje aplicado. Las



memorias resistivas, por otro lado, se pueden leer más fácilmente, por ejemplo, monitoreando la corriente fuente-sumidero en un transistor de efecto de campo. En esta área son notables los trabajos de Aachen-Juelich y el trabajo previo de Bednorz y sus colaboradores. Sin embargo, la dependencia de la polarización no surge solamente de mecanismos de túnel, y efectos más comunes suelen ser dominantes. Por lo tanto, se necesitan estudios de túnel a través de barreras de materiales multiferroicos. El estudio de Gajek muestra una razón entre señal y radio adecuada para un sistema real de memoria. La leve histéresis eléctrica en estas uniones de túnel pueden en general ser un artefacto de la electromigración de iones (arrastre) más que de una inversión de polarización, pero esto ya fue evaluado.

Para poder hacer una memoria magnetoelectrónica de múltiples estados, debe ser posible acceder a los cuatro estados formados por la polarización P y la magnetización M (Véase la figura 19): (+P,+M), (+P,-M), (-P,+M), y (-P,-M). Sin embargo, esto no solamente es asunto de simetría, sino también del acoplamiento multiferroico. Si deseamos cambiar de (+P,+M) a (+P,-M) aplicando un campo eléctrico, se requiere un acoplamiento P-M significativo. En el límite en que la polarización y la magnetización están totalmente aplicadas (como en el caso del BaMnF), solamente los estados (+P,+M) y (-P,-M) - o solamente (+P,-M) y (-P,+M) - son accesibles, y esto, por supuesto, no es una memoria de cuatro estados. Por lo tanto, el tipo de correlación polarización-magnetización estudiado por Gajek y sus colaboradores es un tema muy importante.

Desde un punto de vista práctico, los efectos reportados por Gajek ocurren a un voltaje de operación de 2 V, compatible con el estándar del chip de silicio de una lógica al nivel de 5 V. Sin embargo, el dispositivo analizado requeriría enfriamiento con nitrógeno líquido y la búsqueda de un ferroelectromagneto a temperatura ambiente continúa, aunque algunos reportes sugieren que el  $K_3F_5Fe_{15}$  o  $A_3(MF_6)_2$  A=Sr, Pb; y M=Ti, V, Cr, Fe) pueden satisfacer esta necesidad. Es evidente que se debe superar obstáculos prácticos significativos como el anterior para que se pueda comercializar uniones multiferroicas de túnel. No obstante,

el trabajo de Martin Gajek y sus colegas representa un gran avance hacia mejores memorias y será interesante seguir la pista de los nuevos desarrollos en este campo.

## REFERENCIAS

- [1] C. O. Kappe, D. Dallinger, S. Murphree. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*. Wiley-VCH, 2008.
- [2] Bárbara Maraston Fraygola. *Multiferroicos monofásicos a base de  $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$ : acoplamiento magnetoelectrónico intrínseco*. PhD thesis, Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [3] G. A. Smolenskii, I.E. Chupis. Ferroelectromagnets. *Soviet Physics-Uspokhi*, 25:415-448, 1982.
- [4] Mikell P. Groover. *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos Y Sistemas*. Pearson Education, 1997.
- [5] Nicola A. Hill. Why there are so few magnetic ferroelectrics? *Journal of Physical Chemistry*, 104(29):6694-6709, 2000.
- [6] J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratosa. *Introducción a la Ciencia de Materiales*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1993.
- [7] J.Castañeda - Contreras. Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel. *Boletín de la Sociedad Mexicana de Física*, 20:14-16, Enero - Marzo 2006.
- [8] M. Johnsson, P. Lemmens. Crystallography and Chemistry of Perovskites. *eprint arXiv:cond-mat/0506606*, June 2005.
- [9] Stefano Meroli. Two growth techniques for mono-crystalline silicon: Czochralski vs float zone., April 2012.
- [10] José Luis Mesa. Síntesis hidrotermal a presión autógena y presión controlada, 2012.
- [11] Julia Serra Rodríguez. Depósito mediante ablación láser, 2004.

- [12] Sang-Wook Cheong, Maxim Mostovoy. Multiferroics: A magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6:13–20, January 2007.
- [13] J. F. Scott. Multiferroic memories. *Nature Materials*, 6:256–257, April 2007.
- [14] V. K. Wadhawan. Ferroelasticity. *Bulletin of Materials Science*, 6:733–753, September 1984.

**Cuadro 3:** *Efectos magnetoeléctricos en multiferroicos magnetoeléctricos. Nota: Los asteriscos indican efectos que no solamente se pueden observar en multiferroicos magnetoeléctricos.*

Efecto	Notas
1. Cambio en la polarización o inducción debido a la acción de un campo magnético.	Puede ocurrir al cambiar la magnitud o dirección de un campo magnético constante. Cuando los valores de la polarización no son muy altos, o en una transición ferroeléctrica impropia, los campos requeridos no son muy elevados. Observado experimentalmente.
2.* Transición del estado antiferromagnético al ferromagnético al disminuir la temperatura.	
3. Ruptura de la dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica a la temperatura de transición magnética, y de la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética a la temperatura de transición eléctrica.	Se ha observado experimentalmente anomalías en $\epsilon$ .
4.* Cambio de la temperatura de transición magnética en un campo eléctrico, y cambio de la temperatura de transición eléctrica en un campo magnético.	
5. Existencia de ondas ferroelectromagnéticas acopladas.	
6. Existencia de un hueco magnetoeléctrico en el espectro de ondas de espín en ausencia de campos eléctricos y magnéticos externos.	
7.* Duplicación de la frecuencia magnetoeléctrica.	Se ha observado experimentalmente una señal magnetoeléctrica en una frecuencia igual al doble de la correspondiente a un campo eléctrico oscilante.
8.* Excitación en las ondas del espín debido a un campo eléctrico o magnético oscilante.	