

Materiales multiferróicos: una nueva alternativa para la conversión de energías

Ulises Acevedo Salas y Raúl Valenzuela, Instituto
de Investigaciones en Materiales-UNAM

argel@unam.mx

Introducción

Los materiales multiferróicos son aquellos en los cuales se observa la existencia de dos o más ordenamientos ferróicos (como el ferromagnetismo y la ferroelectricidad) acoplados en la misma matriz o estructura. Presentan propiedades como polarización y magnetización espontáneas, que pueden controlarse por medio de la aplicación de campos magnéticos y eléctricos (respectivamente), esto significa múltiples aplicaciones potenciales.

El campo de utilización de estos materiales es cada vez más amplio debido a la constante demanda de dispositivos electrónicos multifuncionales en la industria. Podemos darnos una idea del panorama que se espera en el futuro con sólo pensar en la cantidad de dispositivos electromagnéticos que hay en el mercado actualmente y que podrían ser reemplazados por nuevos dispositivos multiferróicos, como motores, turbinas, generadores, transformadores, antenas, memorias para computadoras, telé-

fonos celulares, audífonos, bocinas, etc. El desempeño de un multiferróico está estrechamente relacionado con la estructura a través de la cual se acoplan sus propiedades; así, es favorable una estructura que permita la transferencia de energía electromagnética con mínimas pérdidas dentro del material; esto ocurre con frecuencia en arreglos micro o nanoestructurados.¹ Actualmente existe un

gran interés en la investigación de nuevas técnicas de obtención y caracterización de materiales multiferróicos nanoestructurados que está dando frutos, sin embargo, es un campo de estudio nuevo y por lo tanto aún afronta grandes desafíos, como las dificultades para escalar a grandes dimensiones los efectos magnetoeléctricos (ME) que se producen en unos cuantos nanómetros y las compli-

103

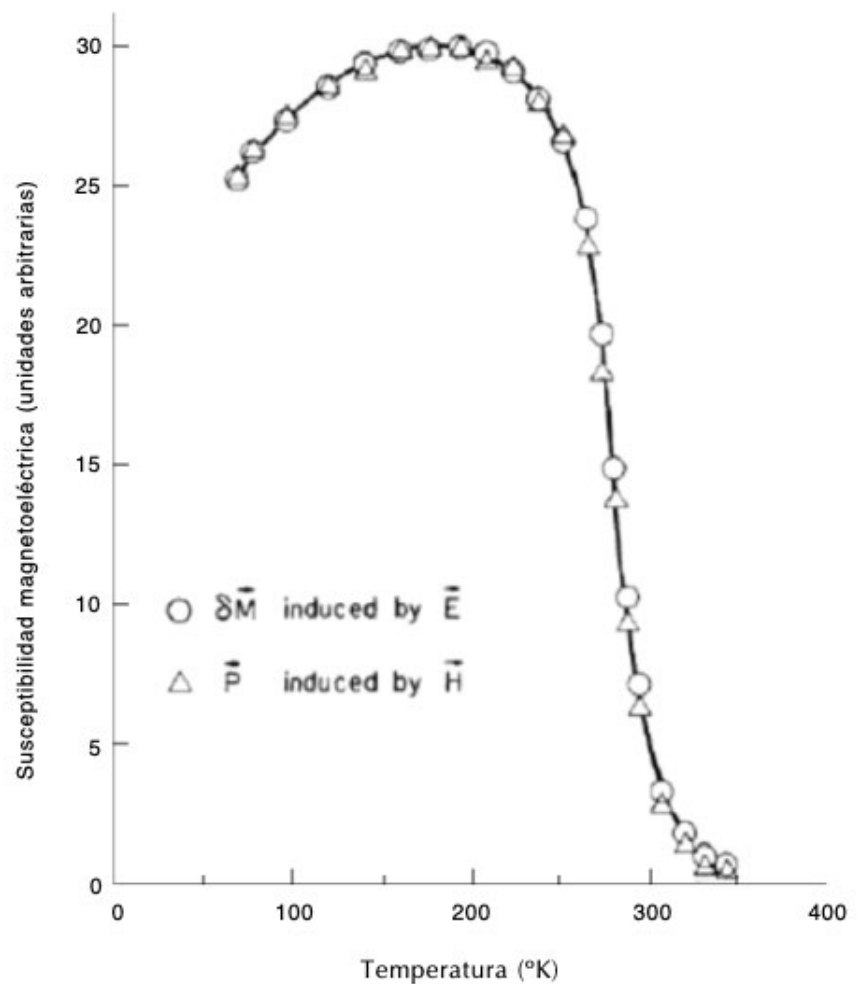


Figura 1. Efectos magnetoeléctricos observados en Cr₂O₃.^{3,4}

caciones involucradas en la caracterización de propiedades en nanoestructuras. El efecto magnetoelectrico (ME) fue demostrado teóricamente por primera vez en 1894, por P. Curie.² Hubo varios intentos para demostrarlo experimentalmente, pero fue en la década de 1960 cuando D. Astrov, siguiendo una predicción hecha por I. Dzyaloshinskii, reportó la observación de efectos me experimentalmente en Cr_2O_3 (figura 1).^{3,4}

En años subsiguientes a la comprobación de la multiferroicidad en Cr_2O_3 , se observó un aumento considerable en el número de publicaciones enfocadas a

la investigación de los materiales multiferróicos (figura 2), pero duró sólo esa década, ya que los materiales estudiados generalmente mostraban efectos magnetoelectricos débiles y fuera de las condiciones de aplicación.⁵ Hasta ese momento se estudiaban solamente multiferróicos de una sola fase. Ahora se sabe que los multiferróicos compuestos por más de una fase o compositos tienden a presentar efectos me mucho más fuertes,⁶ motivo por el cual se observa un repunte en el número de investigaciones relacionadas con el área a finales del siglo pasado y hasta la fecha.

Métodos de caracterización

Los materiales multiferróicos se caracterizan en términos de su acoplamiento ME. Existen diversas formas de estudiar el acoplamiento ME, la más empleada, sin duda, es medir directamente los coeficientes ME:

$$\alpha_{\text{directo}} = \frac{dE}{dH} \quad [1]$$

$$\alpha_{\text{indirecto}} = \frac{dH}{dE} \quad [2]$$

Esto se hace ya sea aplicando un campo magnético y midiendo los cambios en la polarización en la superficie del material, o bien aplicando un campo eléctrico y midiendo los cambios en la magnetización para determinar el efecto inverso.

Otras maneras de estudiar el acoplamiento me se derivan de la observación de cambios en los parámetros de ordenamiento magnético o eléctrico, por efectos de una perturbación eléctrica o magnética, respectivamente. Éstos pueden ser cambios en los ciclos de histéresis, temperaturas de Curie, así como en la permeabilidad magnética y la permitividad eléctrica del material. Una vez que se han observado cambios de este tipo, debe hacerse

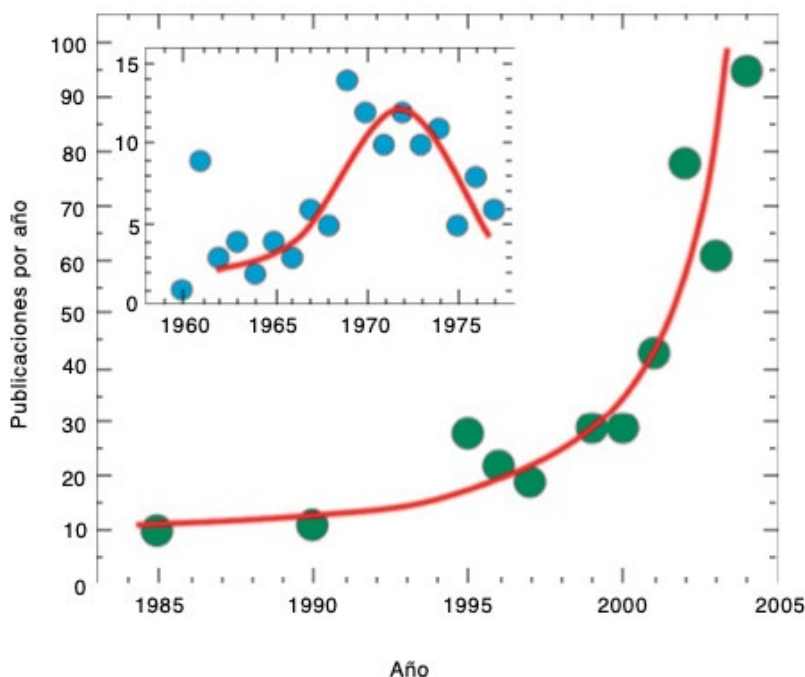


Figura 2. Número de publicaciones al año dedicadas al área de los multiferróicos.¹³

un análisis detallado de la información obtenida para finalmente caracterizar el acoplamiento ME.⁷

Mecanismos me de conversión de energía

En los últimos años se ha producido un gran desarrollo en la caracterización de materiales multiferróicos, con lo cual ha sido posible predecir y comprobar modelos que explican diferentes efectos magnetoeléctricos (ME).^{8,9,11} Al estudiar la información que se ha acumulado hasta el momento, es posible identificar diversos factores que intervienen en el intercambio de energía eléctrica y magnética en estos materiales.

La relación entre la energía magnética y la energía eléctrica se ha estudiado desde hace siglos con la teoría electromagnética clásica, que entiende cada una como un efecto imprescindible de la otra; sin embargo, durante el siglo pasado, con el desarrollo de la física moderna, nos dimos cuenta de que cada una radica en diferentes propiedades y estados de la materia a nivel cuántico y lo que observamos macroscópicamente son manifestaciones trasladadas de interacciones físicas que ocurren en ese nivel.

La aparición de efectos magnetoeléctricos puede involucrar diferentes fenómenos tanto macroscópicos como microscópicos, que contribuyen de distinto modo a la respuesta del material. La contribución que cada uno aporta, cualitativa y cuantitativamente, está estrechamente ligada con el confinamiento de la estructura magnética y la estructura de bandas electrónicas.

El efecto ME en materiales multiferróicos de una sola fase generalmente se explica por medio de perturbaciones en la simetría del ordenamiento ferroeléctrico-ferroelástico o ferro-ferri-antiferromagnético, inducidos por la reorientación de dipolos magnéticos o eléctricos con la aplicación de un campo, respectivamente.³⁻⁶ Esto puede resumirse de forma sencilla suponiendo a la polarización (P) eléctrica y la magnetización (M) del material como una combinación de contribuciones de la siguiente manera:

$$P = \chi_e E + \alpha H \quad [3]$$

$$M = \alpha E + \chi_m H \quad [4]$$

donde E es el campo eléctrico, H el campo magnético, χ_e la susceptibilidad eléctrica, χ_m la susceptibilidad magnética y α el coeficiente

de acoplamiento ME (que se entiende como directo en la ecuación [3] e indirecto en la [4]).

Los cambios inducidos en este tipo de multiferróicos generalmente son pequeños y se dan en condiciones lejanas de las condiciones de aplicación, razón por la cual disminuyó el interés en el área en la década de 1970 (figura 2). Sin embargo, a fines del siglo pasado los multiferróicos recobraron su importancia debido al surgimiento de nuevas técnicas experimentales y a la formulación de nuevos conceptos sobre el acoplamiento ME.⁶ Surgió un nuevo enfoque basado en la combinación y el producto de distintas propiedades ferróicas (como el ferromagnetismo y la ferroelectricidad),⁹ por medio de la mezcla y el acoplamiento de distintas fases en un mismo material.

Los materiales compuestos multiferróicos se forman al combinar y acoplar diferentes fases magnetostriictivas y piezostrictivas, presentan acoplamientos mucho más fuertes y, por lo tanto, efectos ME mucho más grandes que sus predecesores, los multiferróicos de una sola fase. Esto se debe a que el rompimiento de la simetría de los órdenes ferróicos invo-

lucrados no está causado por el reordenamiento de dipolos acoplados en una sola fase multiferrónica, sino por efectos magneto-electro-elásticos acoplados, conocidos como magnetostricción y piezostricción.¹⁰⁻¹⁴ Estos efectos involucran cambios macroscópicos en las dimensiones espaciales de distintas fases (espontáneamente polarizadas o magnetizadas), promovidos por la aplicación de campos eléctricos o magnéticos, que suelen ser mucho más fuertes porque el acoplamiento entre los diferentes ordenamientos ferróricos puede llevarse a cabo a escala macroscópica y es, por naturaleza, un acoplamiento mecánico. El traslape de propiedades que se dan en un material de este tipo se visualiza de forma gráfica en la figura 3.

La relación que hay entre las energías magnética y eléctrica en un composito multiferrórico se puede describir de manera sencilla tomando en cuenta el cambio de dimensiones:

$$\alpha_{ME} = \frac{dE}{dX} \times \frac{dX}{dH} \quad [5]$$

donde dE/dX es el cambio de dimensión longitudinal por unidad de campo eléc-

trico, dX/dH el análogo por unidad de campo magnético y α_{ME} el coeficiente de acoplamiento me (que para este caso es directo).

Multiferróicos nanoestructurados

Una gran mayoría de los dispositivos magnetoeléctricos que se emplean en la industria hoy en día se basan en conceptos descubiertos hace aproximadamente dos siglos. A pesar de su buen desempeño y

el profundo conocimiento que se ha acumulado sobre ellos, sus propiedades se ven severamente afectadas cuando sus dimensiones se reducen varios órdenes de magnitud. Con la tendencia actual de la ciencia y la tecnología hacia la miniaturización esto representa un verdadero desafío; cada vez es más necesario desarrollar dispositivos que sean capaces de convertir energía electromagnética en espacios muy reducidos —los cables y las bobi-

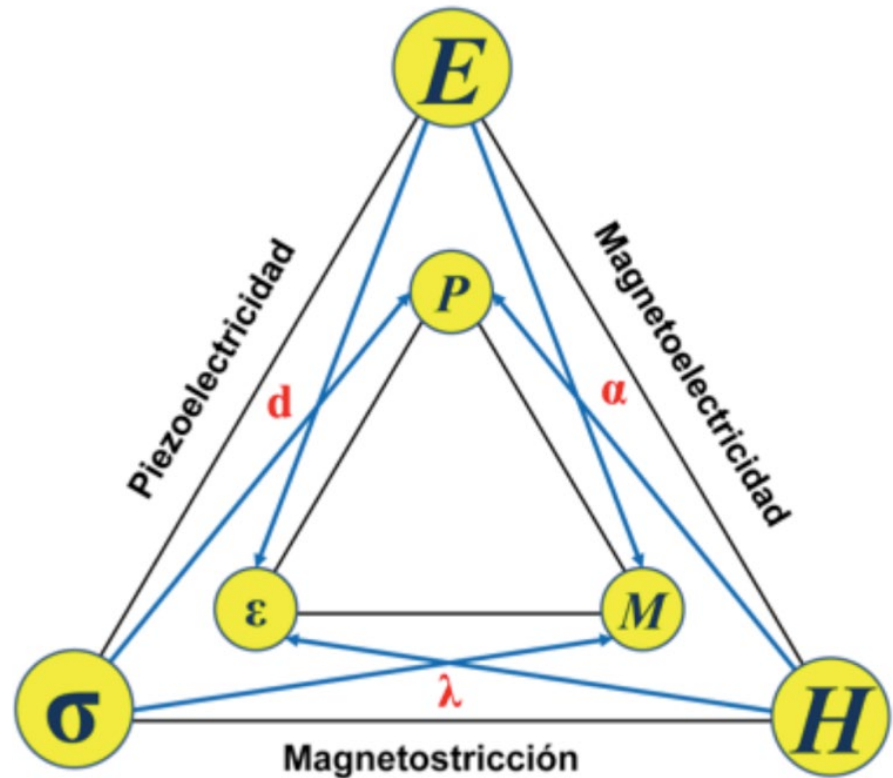


Figura 3. Producto y combinación de propiedades que se presentan en un material multiferrórico. Donde d , λ y α son los coeficientes de acoplamiento de piezostricción, magnetostricción y magnetoeléctrico, respectivamente, E y H el campo eléctrico y magnético aplicados, P la polarización, M la magnetización, σ el esfuerzo mecánico aplicado y ϵ la elongación del material.

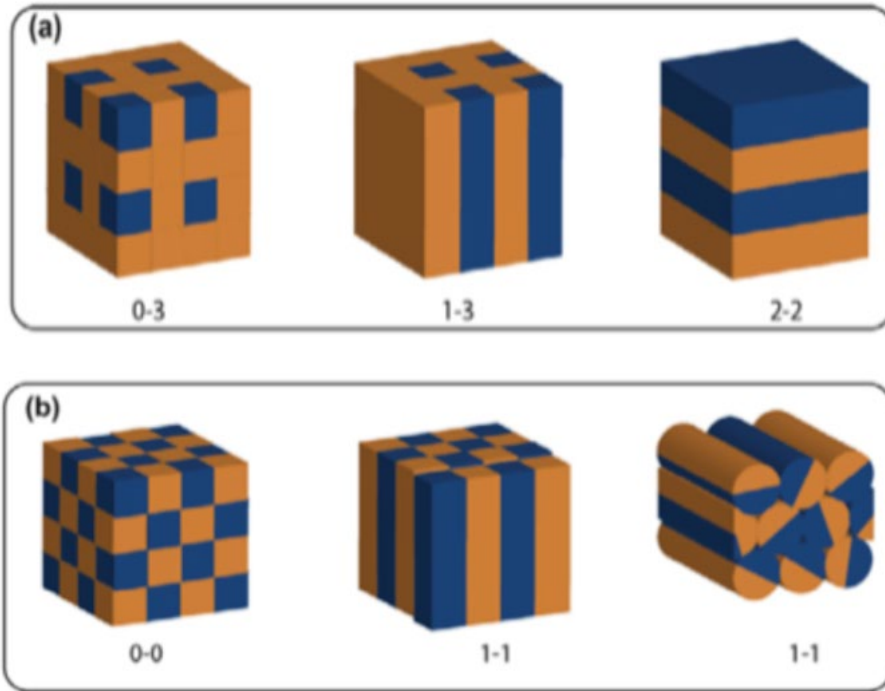


Figura 4.a) Diferentes conectividades y superficies de contacto entre fases que pueden lograrse con técnicas convencionales y b) con técnicas desarrolladas recientemente.^{1,2}

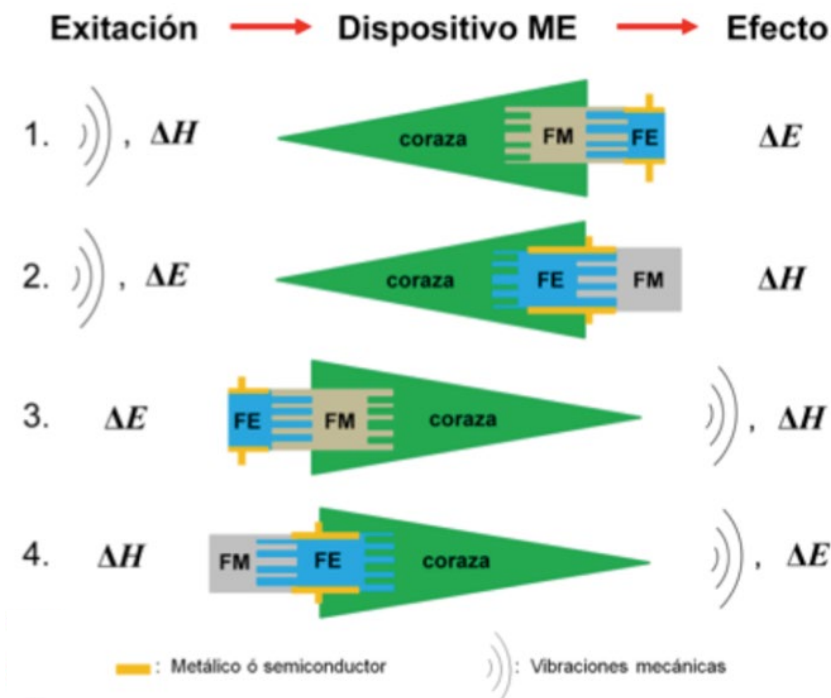


Figura 5. Diferentes diseños de dispositivos magnetoeléctricos multiferróicos, donde FM es un material ferro, ferri o antiferrimagnético y FE un material ferroeléctrico o ferroelástico.

nas clásicas de gran escala quedan fuera de las opciones—; además, en general estos mecanismos involucran grandes pérdidas de energía y están basados en modelos que no contemplan los cambios microscópicos en la estructura de los sistemas involucrados.

Los materiales multiferróicos, en este sentido, representan una alternativa para la conversión de energía en dispositivos cuyas dimensiones y funcionalidades deban desempeñarse a nanoescala, ya que permitirán transformar y manipular diferentes tipos de energía, haciendo uso de impulsos magnéticos, eléctricos o mecánicos, como el interruptor de una lámpara, en espacios reducidos, de forma amigable con el ambiente y sin involucrar cables o partes móviles que representen grandes pérdidas. Hoy es posible acoplar estructuras multiferróicas a nanoescala con diferentes conectividades (figura 4) mediante el uso de nuevas técnicas de fabricación de nanomateriales.¹²⁻¹⁴

En la figura 5 se ilustran diferentes tipos de dispositivos me que podrían fabricarse a macro o nanoescala, cada uno sería capaz de desempeñar múltiples funciones e intercambiar varios

tipos de energía (magnética, eléctrica y mecánica). Actualmente hay mucho interés y financiamiento en proyectos enfocados específicamente a la investigación y desarrollo de dispositivos multiferróicos nanoestructurados, cuya contribución colectiva —proveniente de millones de nanounidades ME— se traduzca en un aumento considerable de sus

propiedades (figura 6).^{15,16} Como resultado se vislumbran todo tipo de aplicaciones en motores, antenas, memorias, computadoras, teléfonos celulares, auriculares, sensores, actuadores, filtros de onda, etcétera.

Recientemente se han perfilado también como buenos candidatos para su empleo en sistemas de captación de energía prove-

niente de fuentes naturales, sin embargo, este tipo de aplicaciones aún presenta ciertas limitantes debido a la gran variabilidad de parámetros que imponen las condiciones ambientales, así como a los altos costos de manufactura que implicaría fabricar y poner a operar un sistema de este tipo. Por fortuna, el número de autores enfocados en el área va en aumento y con esto el número de investigaciones y proyectos dedicados a desarrollar nuevos dispositivos me, cada vez más pequeños, limpios, eficientes e inteligentes (figura 6).¹⁵⁻¹⁸

Desventajas

El desempeño de un material multiferróico involucra la combinación de diversos fenómenos, tanto microscópicos como macroscópicos, que a su vez dependen de variables como el tipo y la frecuencia de la fuente de excitación, así como del tipo de acoplamiento ME involucrado, que es débil en multiferróicos de una sola fase y considerablemente más fuerte en multiferróicos compositos.

A pesar de que se han comprobado experimentalmente diversos modelos teóricos que describen efectos ME, los coeficientes de

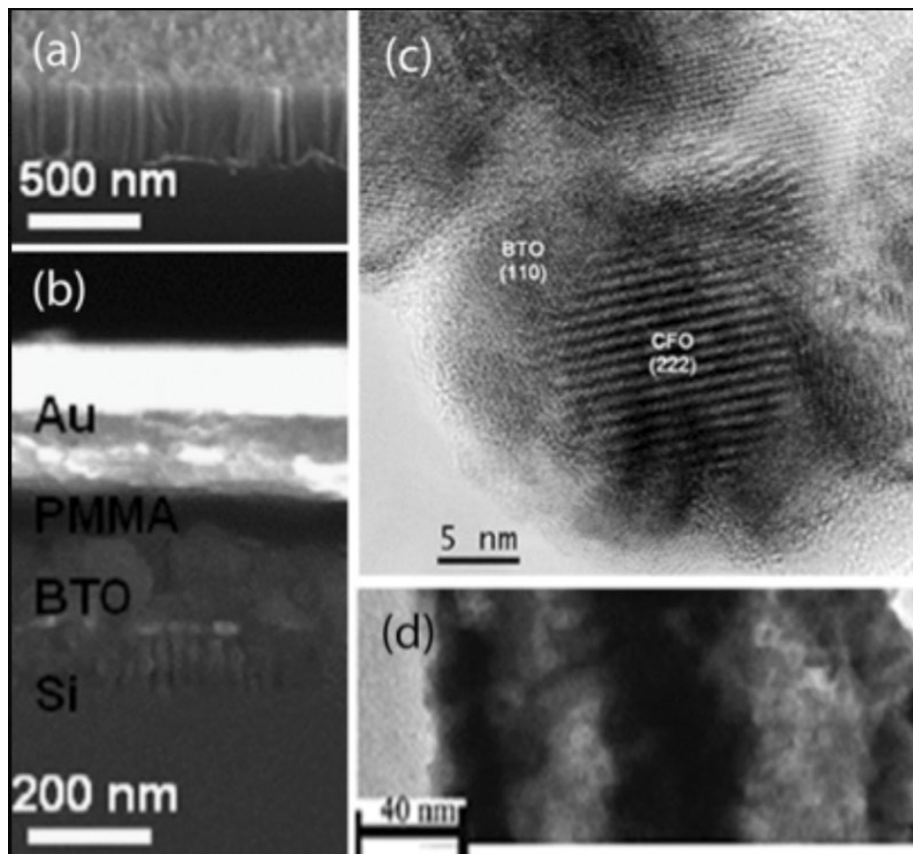


Figura 6. a) Micrografía semde una nanoestructura de hilos de silicio fabricada por ataque químico y b) la misma nanoestructura con una capa de titanato de bario y otras capas más, depositadas por métodos “mac-etch”.¹⁶ c) Micrografía con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (hrtem) de una nanopartícula con núcleo de ferrita de cobalto y una envolvente de titanato de bario.¹⁴ d) Microscopía electrónica de transmisión (tem) de un nanohilo multiferróico con estructura “núcleo-envolvente” (o core-shell).¹²

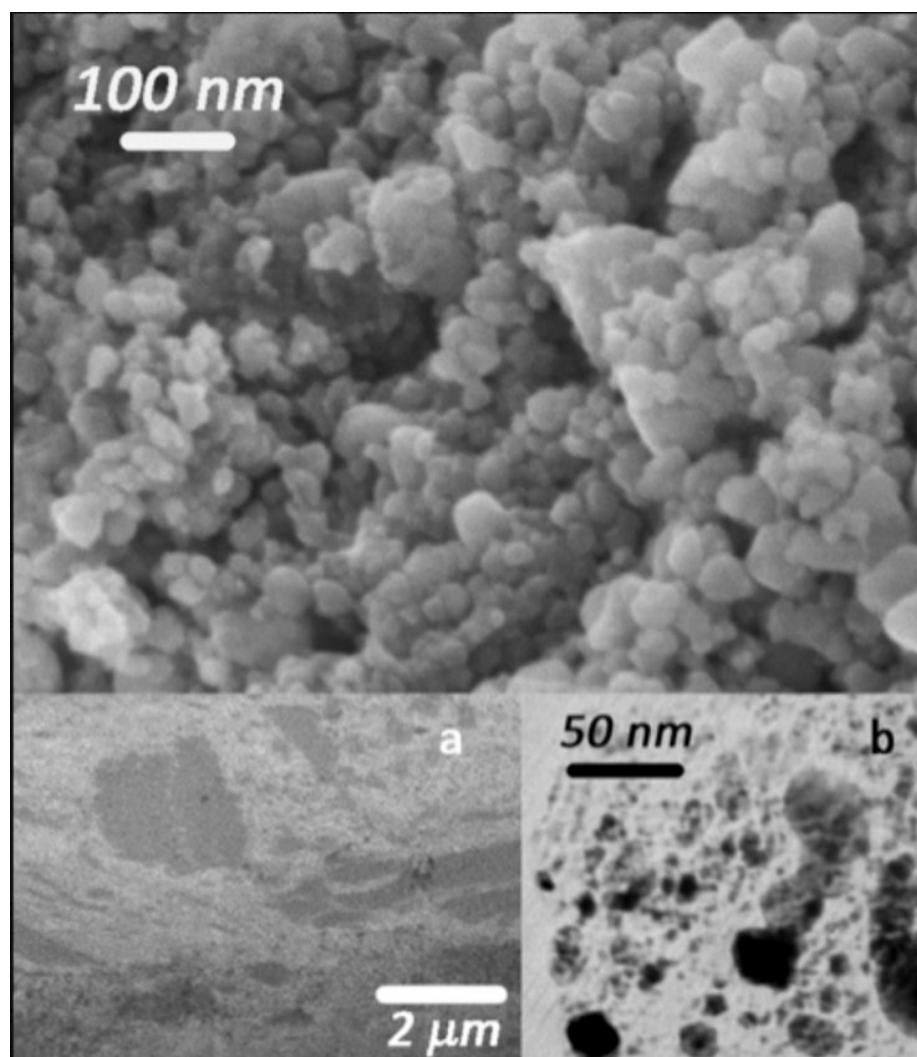
acoplamiento experimentales reportados en diferentes materiales hasta ahora son varios órdenes de magnitud más pequeños que los valores teóricos (alrededor de $1 \times 10^2 \text{ Vcm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$ los más grandes reportados experimentalmente^{19,20}). Esto se debe sobre todo a que los efectos me ocurren en espacios de unos cuantos nanómetros, y las técnicas de obtención y fabricación actuales aún no son capaces de reproducir estos efectos a macroescala. Además, no es fácil caracterizar las propiedades magnetoeléctricas dadas las múltiples complicaciones experimentales que implica medirlas con precisión y de forma confiable, sobre todo en nanoestructuras.¹⁴

Las deficiencias en el acoplamiento mede algunos compositos multiferróicos generalmente están causadas por esfuerzos residuales interfaciales, que se incrementan cuando el espacio efectivo de contacto entre fases magnetostrictivas y piezostrictivas disminuye a escala nanométrica. Es posible superar este inconveniente incrementando la superficie de contacto entre las distintas fases ferróicas, una buena razón para fijar la atención en sistemas nanoparticulados, en los que el área superficial de contacto

entre las partículas es varios órdenes de magnitud mayor que en sistemas en bullo e incluso que en películas delgadas (figura 4).

Otra gran desventaja que puede limitar el desempeño de los dispositivos multiferróicos y, en general, de todos los dispositivos me, son las variaciones en la energía y la frecuencia de

la fuente de excitación; su posible aplicación en sistemas de conversión y captación de energía proveniente de fuentes renovables está muy ligada a este aspecto, ya que es necesario tener perfectamente caracterizadas sus propiedades en un amplio espectro de frecuencias y diferentes condiciones ambientales.



“Figura 7. (Arriba) Micrografía con microscopia electrónica de barrido (fesem) del composito de ferrita de cobalto y titanato de bario sinterizado por sps. a) Micromaquinación de una lamela del mismo composito por medio de FIB (focused ion beam) y b) micrografía tem de una sección de la lamela obtenida.⁷

Contribuciones del grupo

En años recientes nuestro grupo ha contribuido a la investigación en el área de los materiales multiferróicos nanoestructurados. Aquí mencionamos la obtención y caracterización de un compuesto multiferróico nanoestructurado conformado por nanopartículas (NP) ferromagnéticas y ferroeléctricas de CoFe_2O_4 y BaTiO_3 previamente sintetizadas con química suave y posteriormente consolidadas por sinterización controlada SPS (por sus siglas en inglés: *Spark Plasma Sintering*).^{21,22}

Las nanopartículas sintetizadas por química suave (poliol) conservaron sus parámetros dimensionales por debajo de 50 nm después del sinterizado SPS (figura 7). El cuerpo sólido final mostró una densidad cercana a la teórica; el comportamiento se caracterizó por medio de espectroscopia de impedancias con un sistema de aplicación de campo magnético a diferentes temperaturas (figura 8). Con esta técnica es posible obtener información suficiente para separar las diferentes contribuciones al comportamiento eléctrico del material en un amplio intervalo

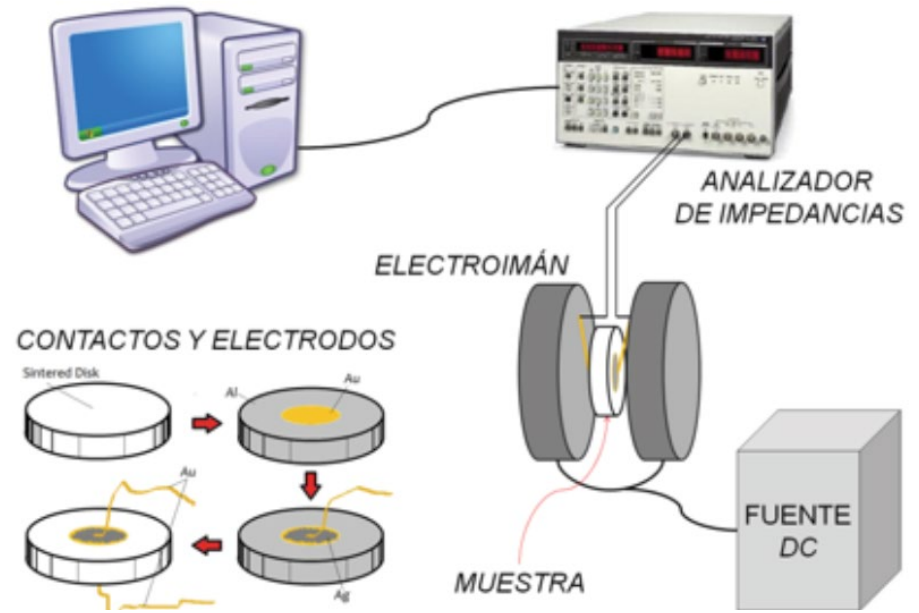


Figura 8. Diagrama de la técnica implementada: espectroscopia de impedancias bajo campo magnético

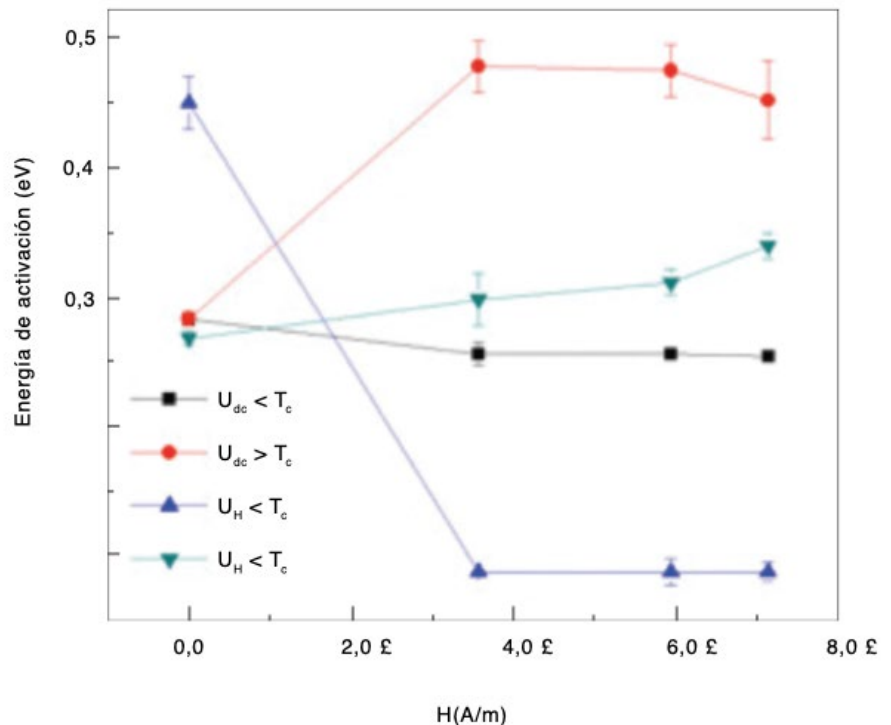


Figura 9. Energías de activación térmica de la conductividad dependiente de la frecuencia, en función del campo magnético aplicado al compuesto, por abajo y por encima de la T_c del titanato de bario.⁷

de frecuencias y bajo distintos campos magnéticos.

El composito estudiado de esta manera mostró diferentes propiedades por debajo y por encima del campo coercitivo de la fase magnética, así como por debajo y por encima de la temperatura de Curie (T_c) de ferroeléctrico. Este comportamiento fue explicado en R. López Noda et al.⁷ Los cambios observados en las energías de activación de los portadores de carga (figura 9) son consecuencia de los cambios drásticos que sufre la estructura magnética del composito al pasar por el campo coercitivo, así como por cambios en la estructura de bandas cuando la fase ferroeléctrica pasa por su T_c .

Es importante puntualizar que, al aplicar al composito un campo magnético mayor al coercitivo y antes de la T_c de la fase ferroeléctrica, la energía de activación térmica para la conducción cambia de forma selectiva y se ven afectados sólo los procesos de conducción por saltos y el tipo de portadores involucrados en éstos. Tal efecto puede representar múltiples ventajas en potenciales aplicaciones ya que, si se modifica la estructura magnética de las partículas de ferrita, se pueden modificar.

Conclusiones

El desempeño de un material multiferróico depende de la combinación de diversos factores, tanto macroscópicos como microscópicos, que pueden aumentar o debilitar la respuesta ME del material. Entre éstos podemos mencionar los más importantes: el tipo de efecto me involucrado (si se trata de una sola fase o un composito), la dimensionalidad del espacio efectivo en el cual se lleva a cabo el intercambio de energía (en compositos esto está determinado por la relación de conectividad entre las fases magnetostriictivas y piezostriictivas), los esfuerzos residuales presentes, así como la intensidad y la frecuencia de la fuente de excitación.

Existe una clara necesidad de desarrollar nuevos métodos y técnicas de caracterización que permitan medir de manera confiable los efectos me a nanoescala. Asimismo, es necesario el desarrollo de nuevas técnicas de obtención de materiales y fabricación de dispositivos que sean capaces de reproducir de forma eficiente estos efectos a diferentes escalas, con distintos tipos de perturbaciones y bajo variadas condiciones termodinámicas.

La técnica implementada: espectroscopia de impedancias bajo campo magnético, permite estudiar los fenómenos de transporte de carga en un amplio intervalo de frecuencias, bajo distintos campos magnéticos y a diferentes temperaturas. El composito analizado de esta manera ofrece la posibilidad de manipular minuciosamente sus procesos de transporte de carga por medio de la aplicación de campos magnéticos, lo cual representa múltiples ventajas para potenciales aplicaciones.

Bibliografía

- 1 Jing Ma, Jiamian Hu, Zheng Li y Ce-Wen Nan, "Recent Progress in Multiferroic Magnetolectric Composites: from Bulk to Thin Films", *Adv. Mater.*, 23(2011), 1062-1087.
- 2 P. Curie, *J. Physique*, 3(1894), 393.
- 3 I.E. Dzyaloshinski, *Sov. Phys. jetp*, 10(1959), 628.
- 4 D.N. Astrov, *Sov. Phys.jetp*, 11 (1960), 708.
- 5 H. Schmid, "Magnetic Ferroelectric Materials", *Bull. Mater. Sci.*, 17-7 (1994), 1411-1414.
- 6 M. Fiebig, "Revival of the Magnetolectric Effect", *Journal of Physics. D, Applied Physics*, 38, 8 (2005), R123-R152.
- 7 R. López Noda, U. Acevedo Salas, T. Gaudisson, F. Calderón Piñar, S. Ammar y R. Valenzuela, "Magnetolectric Coupling in BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanocomposites Studied by Impedance Spectroscopy Under Magnetic Field", *IEEE Trans. Magn.*, 50, 11 (2014), 8002304 (1-4)
- 8 D.A. Filippov, "Theory of the Magnetolectric Effect in Ferromagnetic-Piezoelectric Heterostructures", *Physics of the Solid State*, 47, 6 (2005), 1118-1121.

9 Z. Huang, "Theoretical Modeling on the Magnetization by Electric Field Through Product Property", *Journal of Applied Physics*, 100 (2006), 114104 (1-5).

10 J. Ryu, S. Priya, K. Uchino y H. Kim, "Magnetoelectric Properties in Composites of Piezoelectric and Magnetostrictive Materials", *J. of Electroceramics*, 8 (2002), 107-119.

11 V.M. Petrov, G. Srinivasan, M.I. Bichurin y A. Gupta, "Theory of Magnetoelectric Effects in Ferrite Piezoelectric Nanocomposites", *Phys. Rev. B* V., 75 (2007), 224407 (1-6).

12 S.A. Jennifer, D.S. Justin y A.K. Budi Maeve, "Prospects for Nanostructured Multiferroic Composite Materials", *Scripta Materialia*, 74 (2014), 38-43.

13 R. Ramesh y N. Spaldin, "Multiferroics: Progress and Prospects in Thin Films", *Nature Materials*, 6 (2007), 21-29.

14 G. Schileo, "Recent Developments in Ceramic Multiferroic Composites Based on Core-Shell and other He-

terostructures Obtained by Sol-gel Routes", *Progress in Solid State Chemistry*, 41 (2013), 87-98.

15 Tiberiu-Dan Onuta, Yi Wang, C.J. Long e I. Takeuchi, "Energy Harvesting Properties of All-thin-film Multiferroic Cantilevers", *Applied Physics Letters*, 99 (2011), 203506.

16 M.L. Seol, J.M. Choi, J.Y. Kim, J.H. Ahn, D.I. Moon y Y.K. Choi, "Piezoelectric Nanogenerator with a Nanoforest Structure", *Nano Energy*, 2 (2013), 1142-1148.

17 Mengdi Han, Quan Yuan, Xuming Sun y Haixia Zhang, "Design and Fabrication of Integrated Magnetic mems Energy Harvester for Low Frequency Applications", *J. of Microelectromech. Sys.* 23, 1 (2014), 204-212.

18 H. Chiriac, M. Tibu, N. Lupu, I. Skorvanek y T.A. Óvári, "Nanocrystalline Ribbons for Energy Harvesting Applications", *Journal of Applied Physics*, 115 (2014), 17A320 (1-3).

19 Ce-Wen Nan, G. Liu, Y. Lin y H. Chen "Magnetic-Field-Induced Electric Po-

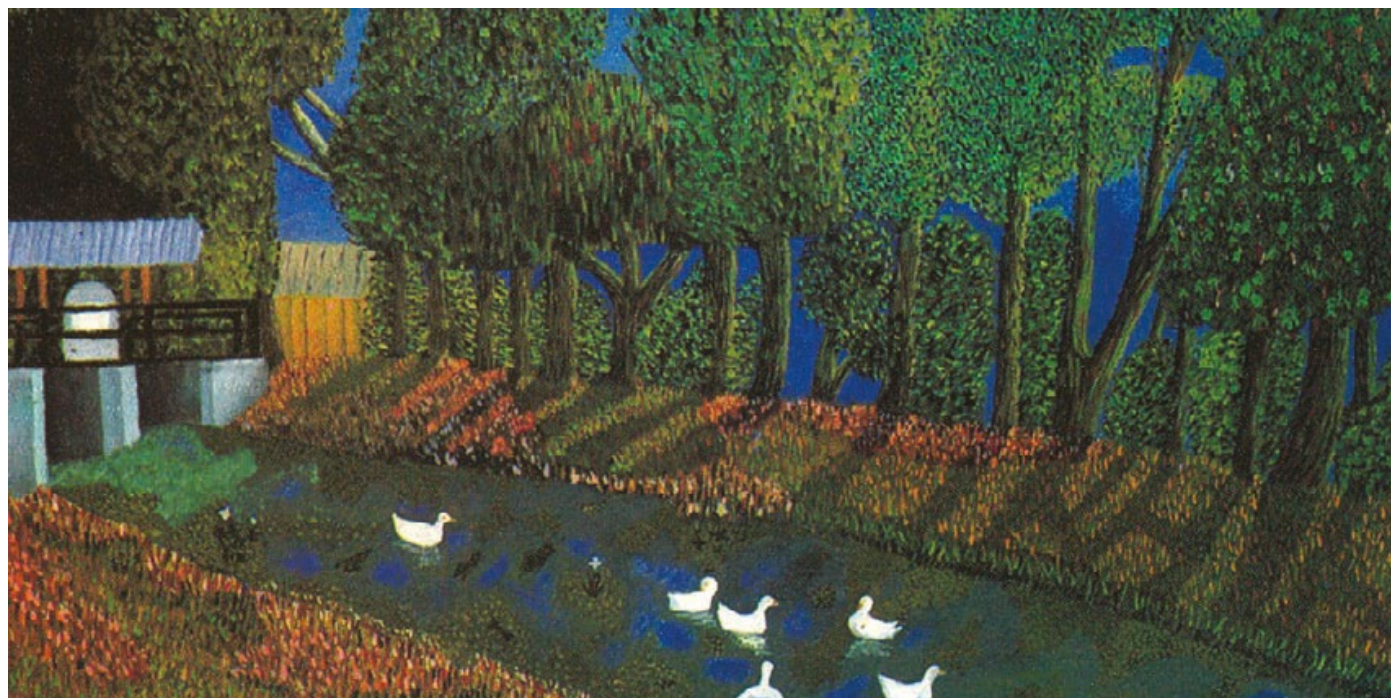
larization in Multiferroic Nanostructures", *Physical Review Letters*, 94, 19 (2005), 197203 (1-4).

20 C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland y G. Srinivasan, "Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions", *Journal of Applied Physics*, 103 (2008), 031101 (1-35).

21 U. Acevedo, T. Gaudisson, R. López-Noda, S. Ammar, S. Nowak y R. Valenzuela, "Electrical Properties of CoFe₂O₄-BaTiO₃ Nanostructured Composites Prepared by a Combination of Chimie Douce and Spark Plasma Sintering", *J. Spintronics Magn. Nanomater.*, 1-2 (2012), 85-90.

22 U. Acevedo, R. Ortega, R. Valenzuela, T. Gaudisson, S. Ammar y S. Nowak, "Magnetic Properties of Ferrite-Titanate Nanostructured Composites Synthesized by the Polyol Method and Consolidated by Spark Plasma Sintering", *J. Appl. Phys.*, 113, 17 (2013), 17B519 (1-3).

112



Fernando Castillo, El puente del Sifón. o/s (detalle). N° 15 MA