

Caracterización dieléctrica de la perovskita laminar $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$

M.P. GUTIÉRREZ^a, B. RIVAS-MURIAS^a, M.A. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ^b, J. RIVAS^a

^aDepartamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, 15782, Santiago de Compostela.

^bDepartamento de Química Fundamental, Universidad da Coruña, 15071, A Coruña.

En este trabajo se estudia el comportamiento de las componentes real e imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja en función de la frecuencia (20 Hz-1 MHz) y la temperatura (115-350 K) de la perovskita laminar $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$. Para realizar este estudio preparamos muestras policristalinas utilizando el método cerámico. El análisis por difracción de rayos X mostró la presencia de la fase deseada y una pequeña impureza de La_2O_3 . Un estudio comparativo de las propiedades eléctricas y magnéticas de este compuesto con orden de carga ($T_{\text{CO}} \sim 750$ K), reveló que básicamente se trata de un material semiconductor con un complejo antiferromagnetismo bidimensional que evoluciona con la temperatura debido a transiciones del estado de espín del Co^{3+} activadas térmicamente. Una investigación detallada de las propiedades dieléctricas de este sistema nos permitió identificar dos fenómenos de relajación superpuestos: uno presente a bajas frecuencias ($f < 10^2$ Hz) que se asocia con los procesos de conducción por "hopping" electrónico en este cristal iónico y otro de tipo dipolar que aparece a más altas frecuencias, que hemos identificado con el orden de carga de este sistema. Ambos fenómenos de relajación, incluida la dispersión de la conductividad frente a la frecuencia, fueron analizados en términos de la "respuesta dieléctrica universal", encontrando buenos ajustes a esta ley de potencias, con exponentes claramente diferenciados para ambos procesos de relajación.

Palabras clave: perovskitas laminares, orden de carga, constantes dieléctricas

Dielectric characterization of the $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ layered perovskite

In this work, the behaviour of the real and imaginary components of the dielectric permittivity of layered perovskite $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ have been studied, in the frequency range 20 Hz-1 MHz and in the temperature range 115-350 K. Polycrystalline samples were prepared by the ceramic method. The powder diffraction results showed the pattern of the desired phase together with a small quantities of La_2O_3 impurities. A comparative study of the electrical and magnetic properties of this charge-ordered compound ($T_{\text{CO}} \sim 750$ K) has revealed a basically semiconductor behaviour with a complex bidimensional antiferromagnetism which can be explained on the basis of a thermally activated evolution of the spin state of the Co^{3+} ions. A detailed investigation of the dielectric properties of this system has allowed us to identify two superimposed relaxation processes: the first one in the low frequency range ($f < 10^2$ Hz), which has been associated with electronic hopping conduction and the second one in the high frequency range due to dipolar processes, which we have associated with the charge order of this system. Both of them, including the conductivity as a function of the frequency, were analyzed in terms of the "universal dielectric response". We have found good fittings to this power law with different exponents for both relaxation processes.

Key words: layered perovskites, charge ordering, dielectric constants

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los óxidos mixtos de metales de transición derivados del tipo perovskita han despertado gran interés tanto desde el punto de vista del conocimiento básico, como desde el punto de vista tecnológico. Dentro de estos materiales, los cobaltatos laminares de lanthanidos substituidos por iones divalentes han atraído la atención de varios grupos de investigación, debido a que su estructura característica les confiere diversas y complicadas propiedades eléctricas y magnéticas (1-3). Recientemente, se ha encontrado que el compuesto $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ con estructura de perovskita laminar de tipo K_2NiF_4 presenta orden de carga para temperaturas inferiores a 750 K (4). La presencia de orden de carga en este sistema lo potencia como buen candidato para presentar propiedades dieléctricas excepcionales (5,6). En este trabajo, se ha realizado una investigación detallada de las propiedades dieléctricas del $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ en función de la frecuencia (20 Hz a 1 MHz) y de la temperatura (115 a 350 K), encontrando un valor relativamente elevado de la constante dieléctrica ($\epsilon' \sim 10^4$) a temperatura ambiente y frecuencias bajas. Los resultados se analizan conjuntamente con los procesos de conducción, en términos de la "respuesta dieléctrica universal", en el intervalo de frecuencias y temperaturas indicado.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La perovskita laminar $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ se preparó mediante reacción directa en estado sólido a partir de La_2O_3 , SrCO_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con una pureza superior al 99%. Los reactivos de partida se molieron en un mortero de ágata y se trataron a 400°C/3 horas para descomponer los nitratos. Las cenizas fueron molidas nuevamente y tratadas a 600°C/48 horas. Posteriormente se hizo una nueva molienda y se realizó un tratamiento a 900°C/24 horas. Finalmente, se llevó a cabo una última molienda con un tratamiento a 1100°C/48 horas. El análisis por difracción de rayos X mostró la presencia de la fase correspondiente a la perovskita laminar con estructura tipo K_2NiF_4 y una pequeña impureza de La_2O_3 . Una vez obtenidas las muestras, se llevaron a cabo medidas de la magnetización, en el intervalo de temperaturas de 5 a 850 K en un magnetómetro SQUID y en un magnetómetro de muestra vibrante. Por otro lado, se obtuvieron los valores de las componentes real e imaginaria de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia (20 Hz-1 MHz), en el intervalo de temperaturas comprendido entre 115 K y 350 K. Los datos se registraron en un medidor LCR de precisión Agilent 4284A.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La dependencia de la susceptibilidad magnética molar del $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ en función de la temperatura se presenta en las figuras 1 y 2. A bajas temperaturas, $5 \leq T(\text{K}) \leq 300$, la magnetización se midió en condiciones de enfriamiento a campo cero (ZFC) y enfriamiento a campo constante de 100 Oe (FC) (Fig. 1). Estos resultados muestran que alrededor de 25 K la curva de ZFC presenta un máximo que concuerda con el ordenamiento de tipo "spin freezing" observado por otros autores (4). Por otro lado, a temperaturas superiores aparece una temperatura de "bloqueo" a 255 K, similar a las asociadas a un sistema de pequeñas partículas ferromagnéticas que se pueden identificar con la superposición de superparamagnetismo en este material, básicamente antiferromagnético. Esta temperatura crítica concuerda con la temperatura de Curie encontrada para soluciones sólidas de $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ con estructura de perovskita tridimensional (7), por lo

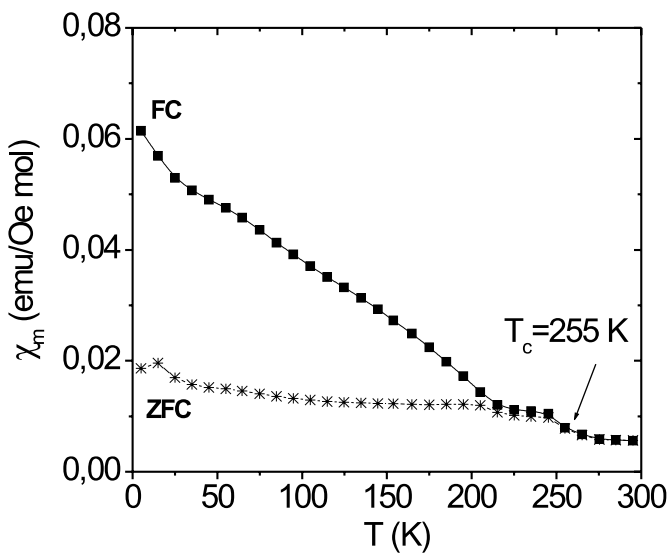


Fig. 1.- Dependencia de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura en condiciones ZFC y FC a un campo aplicado de 100 Oe.

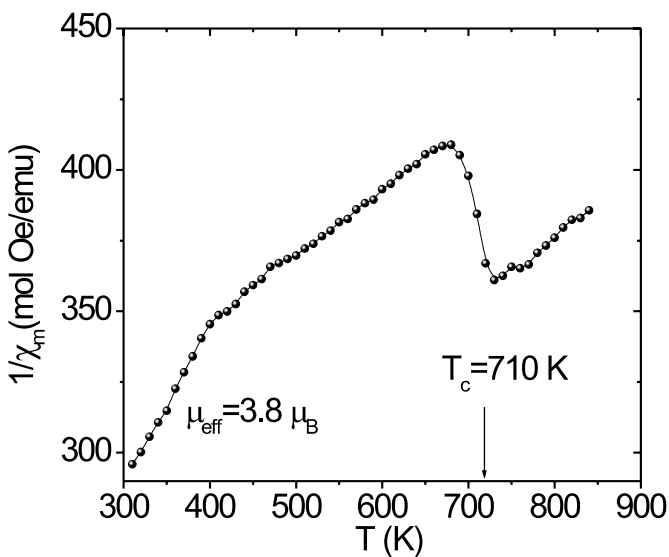


Fig. 2.- Dependencia de la inversa de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura medida a un campo 5 kOe. El valor de $3.8\mu_B$ corresponde al momento magnético calculado en la zona de temperaturas $300 < T(\text{K}) < 400$.

que es posible que se haya producido alguna segregación de esta fase en nuestro compuesto, que es distinguible por medidas magnéticas aunque por su pequeña cantidad no ha sido detectada por difracción de rayos X. A temperaturas superiores, $300 \leq T(\text{K}) \leq 850$, se ha medido la susceptibilidad magnética molar en un campo constante de 5 kOe, obteniendo los resultados experimentales indicados en la Fig. 2. La representación de la inversa de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura muestra tres intervalos bien diferenciados. Para $T < 400$ K, este compuesto se comporta como un material antiferromagnético y sigue la ley de Curie-Weiss con un momento magnético efectivo, $\mu_{\text{eff}} = 3.8\mu_B$. Si admitimos que un 50% de los iones Co^{3+} presentes en este compuesto se encuentran en una configuración electrónica de alto espín (HS) y un 50% en bajo espín (LS) y el Co^{2+} en HS como es habitual, se esperaría para este compuesto un momento magnético efectivo de $3.7\mu_B$, muy próximo al valor experimental encontrado. Entre 400 y 700 K el momento magnético efectivo se incrementa notablemente, recordando más a un comportamiento ferromagnético que a un paramagnético. Esta transición se puede entender suponiendo un cambio de un estado electrónico localizado a otro estado itinerante debido al cambio de estado de espín del Co^{3+} activado térmicamente. De forma similar a lo que sucede en el compuesto LaCoO_3 (8), los iones Co^{3+} en bajo espín ($\mu_{\text{eff}} = 0\mu_B$) pasan gradualmente a espín intermedio ($\mu_{\text{eff}} = 2.85\mu_B$) a altas temperaturas, aumentando claramente el momento magnético efectivo del compuesto y facilitando la posibilidad de que los electrones itinerantes e_g puedan interactuar mediante un mecanismo de doble intercambio con los espines de los iones de cobalto vecinos con una temperatura crítica de 710 K.

En cuanto al comportamiento dieléctrico, en la figura 3 se muestra la evolución de la constante dieléctrica, ϵ_r' , frente a la temperatura a diversas frecuencias. Cabe resaltar que la constante dieléctrica aumenta gradualmente con la temperatura, salvo un pequeño mínimo que aparece a 280 K. Esta disminución de ϵ_r' puede ser identificada con la transición orden-desorden de los pequeños "clusters" ferromagnéticos de solución sólida de perovskita tridimensional, donde la susceptibilidad magnética presenta un máximo y por problemas de dimensionalidad electromagnética, supone una disminución de ϵ_r' (9). Para ver en más detalle la evolución de las características dieléctricas de este sistema,

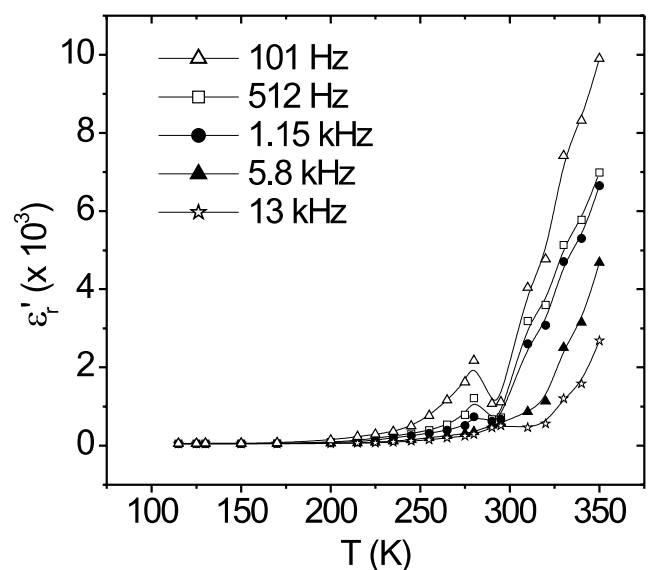


Fig. 3.- Componente real de la permitividad dieléctrica relativa, ϵ_r' , en función de la temperatura, a diferentes frecuencias.

en las figuras 4 y 5 se muestran en representaciones log-log a diferentes temperaturas las componentes real e imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja relativa, $\epsilon_r^* = \epsilon_r'(\omega) - i\epsilon_r''(\omega)$, (donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular e $i = \sqrt{-1}$), frente a la frecuencia. Esta representación es especialmente útil para obtener las funciones dieléctricas asociadas a posibles leyes de potencias de las frecuencias. Para cada proceso, en la región de altas frecuencias, el comportamiento de la permitividad dieléctrica compleja se puede ajustar a la ley "universal" de la respuesta dieléctrica (10,11):

$$[\epsilon_r^*(\omega) - \epsilon_{r,\infty}] \cdot (i\omega)^{n-1} \tag{1}$$

donde $0 < n < 1$ y donde $\epsilon_{r,\infty}$ es el valor límite de la constante dieléctrica a muy alta frecuencia. Para nuestro compuesto se observan dos procesos de relajación superpuestos. Uno presente a muy bajas frecuencias, $f \leq 10^2$ Hz y otro que emerge cuando se aumenta la temperatura, a frecuencias superiores. El proceso de muy bajas frecuencias (BF) no presenta pico de absorción y es común en los conductores iónicos. Su ajuste a la ley de potencias (Ec. 1) conduce a unos valores muy pequeños del exponente $0.0009 < n_{BF} < 0.0141$ en el intervalo de temperaturas $225 < T(K) < 350$. Esto supone que $1-n$ es muy próximo a la unidad, indicando que el comportamiento dieléctrico está controlado fundamentalmente por los procesos de conducción asociados a los movimientos de carga en el conductor iónico. Por otro lado, el proceso presente a altas frecuencias (AF) recuerda a un proceso de tipo Debye con un tiempo de relajación fuertemente dependiente de la temperatura. Este nuevo proceso dipolar también se ajusta a la ley de potencias (Ec.1), con unos valores del exponente $0.024 < n_{AF} < 0.354$ decrecientes con el incremento de temperatura en el intervalo $225 < T(K) < 350$.

Estos fenómenos de dispersión dieléctrica también se pueden identificar con el comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia. Admitiendo la misma respuesta "universal" para la conductividad σ :

$$\sigma = \sigma_{dc} + a\omega^n \text{ con } 0 < n < 1 \tag{2}$$

donde se ha añadido a la conducción por portadores libres, σ_{dc} un término que depende de la frecuencia, en forma de una ley de potencias similar a la ec.1. Respecto a la conductividad σ_{dc} , este compuesto exhibe un comportamiento semiconductor similar al encontrado por Moritomo et al (1) con una energía de activación térmica ~ 425 meV (Fig. 6) mucho mayor que la del compuesto laminar LaSrMnO₄. Además su conductividad es relativamente baja, si se compara con otros compuestos iónicos, como corresponde a un sistema fuertemente anisotrópico y bidimensional. En términos de la frecuencia, los resultados encontrados se muestran en la Fig. 7. Los ajustes de los resultados experimentales a la expresión 2 revelan que este compuesto sigue razonablemente bien la misma ley de la respuesta dieléctrica universal con los mismos valores de los exponentes en la región de bajas frecuencias, n_{BF} y altas frecuencias, n_{AF} encontrados en las medidas de la permitividad dieléctrica (Fig. 8).

4. CONCLUSIONES

Las propiedades magnéticas y de transporte de muestras policristalinas del óxido de cobalto La_{1.5}Sr_{0.5}CoO₄ con estructura de perovskita laminar, se ajustan a una transición activada térmicamente del ion Co³⁺ de un estado de bajo espín, para bajas temperaturas, a una situación de mezcla de bajo y alto espín para temperaturas intermedias, con un cambio gradual de espín bajo a intermedio para altas temperaturas. La situación de espín intermedio propicia la itinerancia del electrón e_g que puede permitir una interacción de doble intercambio y por lo tanto, la presencia de un cierto grado de metalicidad en es-

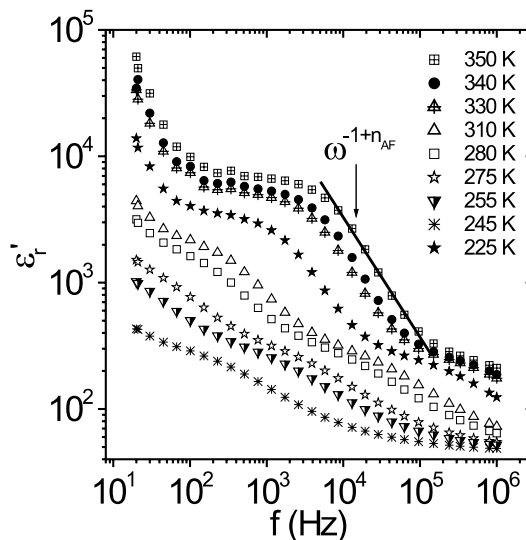


Fig.4.- Componente real de la permitividad dieléctrica relativa, ϵ_r' , en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas.

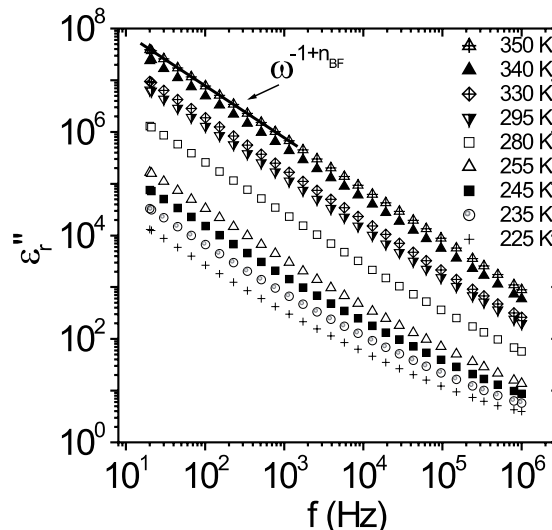


Fig. 5.- Componente imaginaria de la permitividad dieléctrica relativa, ϵ_r'' , en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas.

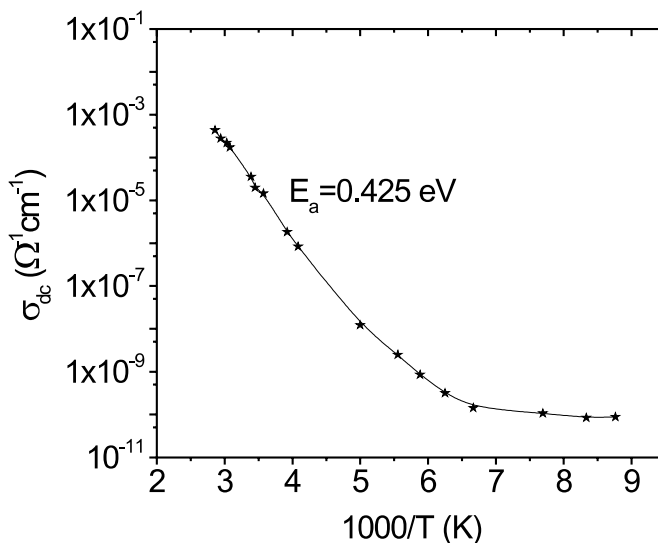


Fig. 6.- Dependencia de la conductividad, σ_{dc} con respecto a la temperatura. v

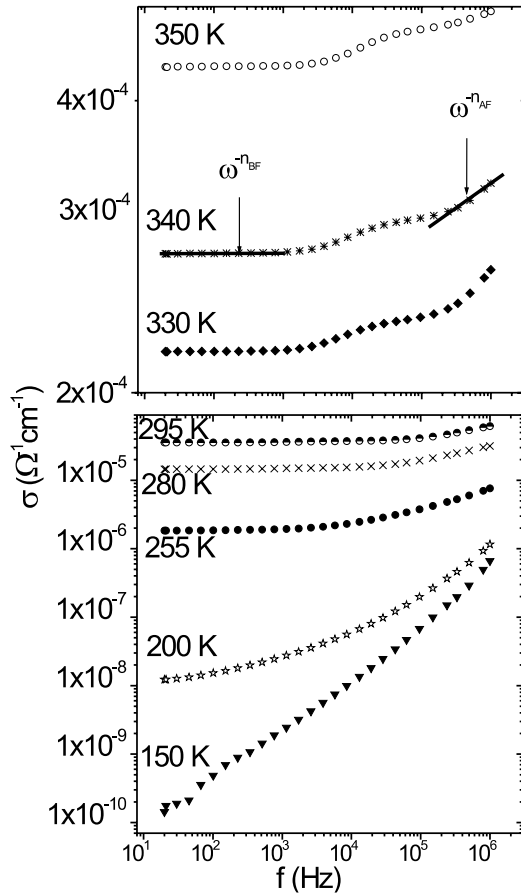


Fig. 7.- Dependencia de la conductividad con la frecuencia, a diferentes temperaturas.

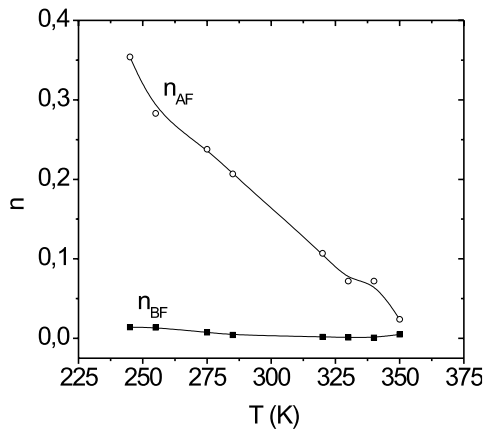


Fig. 8.- Dependencia con la temperatura de los exponentes n característicos de la ley "universal" con la temperatura: n_{BF} (bajas frecuencias) y n_{AF} (altas frecuencias).

tas muestras semiconductoras. A la temperatura $T_c \sim 710$ K se observa una transición abrupta que aproximadamente concuerda con la transición de orden de carga encontrada por medio de la técnica de difracción de neutrones (4). Este orden de carga permite pensar en la posibilidad de encontrar constantes dieléctricas "colosales" asociadas a estos condensados de carga en forma de "tablero de ajedrez" (5, 6). Las medidas de la permeabilidad dieléctrica compleja a frecuencias comprendidas entre $20 < f(\text{Hz}) < 10^6$ revelan que este compuesto exhibe constantes dieléctricas muy elevadas, con dos procesos de relajación que se superponen en los intervalos de temperatura y frecuencia estudiados. Estos procesos de relajación se ajustan a la ley universal de la

respuesta dieléctrica, con exponentes asociados a la ley de potencias, muy diferentes para las regiones de baja y alta frecuencia. Los procesos de bajas frecuencias se pueden identificar con los mecanismos de tipo "hopping" electrónico característicos de estos semiconductores. A más altas frecuencias y más alta temperatura aparece un fenómeno de relajación de carácter dipolar que recuerda a un proceso de relajación tipo Debye. Este nuevo fenómeno de relajación permite mantener los valores de la constante dieléctrica muy elevados hasta frecuencias del orden de 10^3 - 10^4 Hz para temperaturas $300 < T(\text{K}) \leq 350$ que les confiere un gran interés aplicado, si se consiguen reducir las pérdidas. Por experimentos previos realizados en nuestro laboratorio con tamaños de grano diferentes (12) podemos concluir que este nuevo proceso de tipo dipolar es inherente a este tipo de muestras y parece estar más asociado con el orden de carga presente en estos compuestos que con posibles efectos extrínsecos como son las contribuciones de contorno de los granos, contactos, etc., del tipo Maxwell-Wagner, que son usuales en las muestras policristalinas. Actualmente, está en progreso más trabajo para identificar el posible mecanismo responsable de este nuevo fenómeno de relajación dipolar.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación económica de este trabajo al Ministerio de Ciencia y Tecnología, Proyecto FEDER MAT2001-3749-CO2. Asimismo, M. P. Gutiérrez agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México, la concesión de una beca posdoctoral que le ha permitido desarrollar este trabajo. B. Rivas agradece al M. C. T. de España, la concesión de una beca FPI.

BIBLIOGRAFÍA

1. Y. Moritomo, K. Higashi, K. Matsuda, A. Nakamura. "Spin-state transition in layered perovskite cobalt oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$)". *Phys. Rev. B*, **55** [22] 14725-14728 (1997).
2. V.V. Vashook, H. Ullmann, O.P. Olshevskaya, V.P. Kulik, V.E. Lukashovich, L.V. Kokhanovskij. « Composition and electrical conductivity of some cobaltates of the type $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4.5x/2+3}$ ». *J. Solid State Ionics*, **138** 99-104 (2000).
3. M.A. Hayward, M.J. Rosseinsky. "Anion Vacancy distribution and Magnetism in the New Reduced Layered Co (II)/Co(I) Phase $\text{LaSrCoO}_{3.5-x}$ ". *Chem. Mater.* **12** 2182-2195 (2000).
4. I.A. Zaloznyak, J. P. Hill, J. M. Tranquada, R. Erwin, Y. Moritomo. "Independent Freezing of Charge and Spin Dynamics in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ ". *Phys. Rev. Lett.* **85** [20] 4353-4356 (2000).
5. F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, L. E. Hueso, C. Jardon, A. Fondado, J. Rivas, M.T. Causa, C. Ramos, R. D. Sánchez. "Strong ferro-antiferromagnetic competition and charge ordering in $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ". *Solid State Comm.* **110** 179-183 (1999).
6. J. Rivas, M.A. Señarís-Rodríguez, J. Mira, A. Fondado, B. Rivas-Murias. "Nuevos materiales dieléctricos con permitividades colosales basados en óxidos mixtos con orden de carga a temperatura ambiente o superior". *Solicitud de Patente Española*, N P200300702, 25 de marzo de 2003.
7. M. A. Señarís-Rodríguez, J. B. Goodenough. "Magnetic and Transport Properties of the System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.50$)". *J. Solid State Chem.* **118** 323-335 (1995).
8. M. A. Señarís-Rodríguez, J. B. Goodenough. "LaCoO₃ revisited". *J. Solid State Chem.* **116** 224-231 (1995).
9. F. G. Brockman, P.H. Dowling, W. G. Steneck. "Dimensional Effects Resulting from High Dielectric Constant Found in a Ferromagnetic Ferrite". *Phys. Rev.* **77** [1] 85-93 (1950).
10. A.K. Jonscher. "Dielectric Relaxation in Solids". Chelsea Dielectrics Press Ltd., London, 1983.
11. A.K. Jonscher. "Dielectric relaxation in solids". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** R57-R70 (1999).
12. A. Castro-Couceiro, B. Rivas-Murias, S. Yáñez Vilar, A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, M. A. Señarís-Rodríguez. "Particle Size Effects on the Dielectric Properties of $\text{CaMn}_2\text{O}_{12}$ ". *Trends in Nanotechnology*, Salamanca, 15-19 de septiembre del 2003.