



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Ciencia de la Tierra y Materiales

**“Síntesis de multiferroicos bifásicos con
características magnetoeléctricas”**

Para obtener el título en Maestría en:

Ciencias de los Materiales

Presenta:

I.C.M. Juan Pablo Martínez Pérez

Dr. Félix Sánchez de Jesús (Director)

Febrero 2020

Mineral de la Reforma, Hgo., a 2 de marzo de 2020

Número de control: ICBI-D/395/2020

Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al C. Juan Pablo Martínez Pérez, alumno de la Maestría en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 287150, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Síntesis de multiferroicos bifásicos con características magnetoeléctricas" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTA	Dra. Marissa Vargas Ramírez
SECRETARIO	Dra. María Isabel Reyes Valderrama
VOCAL	Dr. Félix Sánchez de Jesús
SUPLENTE	Dr. Juan Hernández Ávila



UAEH
BIBLIOTECA

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI

OAAS/IBO



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carbonera
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion: icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos

El presente trabajo no habría sido posible sin la guía de los doctores Félix Sánchez y Ana Bolarín cuyos consejos y “fuetazos” me ayudaron a aclarar algunas ideas y a combatir la procrastinación. También agradezco la compañía y colaboración de mis compañeros de posgrado: Chrstian, Omar, Fernando y Luis quienes proveían de discusiones y diferentes puntos de vista, así como de la distracción y diversión necesaria para mantener la cabeza despejada. Por ultimo agradezco a mis amigos y personas cercanas que estuvieron conmigo durante este tiempo, Jorge, Raúl, los tertulios, y en especial a mi madre Carmen y mis sobrinos Luis y Nayeli.

Resumen

Los materiales multiferroicos ofrecen la posibilidad de fabricar nuevos dispositivos utilizando la combinación del orden ferroeléctrico y el ferromagnético. Los materiales multiferroicos se conocen desde la década de los cincuenta, sin embargo hasta ahora los materiales multiferroicos monofásicos tienen dificultades para utilizarse a temperatura ambiente, esto se debe a que usualmente la combinación de sus propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas originadas a partir de su estructura, son dependientes de la temperatura y la combinación de ambas propiedades suele darse a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. En el presente trabajo se aborda la síntesis de materiales multiferroicos bifásicos los cuales lidian con el problema de la estabilidad de los órdenes ferromagnéticos mediante el uso de dos fases una ferroeléctrica y otra ferromagnética, las cuales presentan sus propiedades a temperatura ambiente, además debido a que el reordenamiento ferroeléctrico y ferromagnético van acompañados por una deformación elástica, es posible que los compósitos desarrollen un acoplamiento magnetoeléctrico como una propiedad producto de la interacción mecánica entre las fases. La presente tesis reporta la síntesis de una serie de compósitos multiferroicos bifásicos de ferrita de cobalto-titanato de bario. Los resultados demuestran que todos los compósitos presentan propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas, además la muestra con un contenido de 30% en peso de ferrita de cobalto presenta un acoplamiento magnetodieléctrico el cual puede ser utilizado para la fabricación de sensores de campo y filtros de radiofrecuencias.

Contenido

Resumen	I
Índice de Figuras	IV
Índice de Tablas	VI
Capítulo I. Introducción	1
1.1 Justificación	3
1.2 Hipótesis	5
1.3 Objetivos	6
Objetivo General	6
Objetivos Específicos	6
1.4 Antecedentes	7
Capítulo 2. Marco Teórico	10
2.1 Multiferroicos	10
2.2 Orden ferromagnético	12
2.2.1 Fundamentos del ferromagnetismo.	15
2.3 Ferroeléctricos	18
2.3.1 Fundamentos de la ferroelectricidad	19
2.4 Métodos de síntesis	20
2.4.1 Reacción en estado sólido	20
2.4.2 Mecanosíntesis	22
2.5.3 Sol-gel	23
2.5 Selección de las fases ferroicas	24
2.5.1 Selección del material piezoeléctrico	24
2.5.3 Selección de la fase ferromagnética	27
Capítulo 3. Desarrollo experimental	29
3.1 Diseño experimental	29
3.2 Materiales y reactivos	31
3.3 Instrumentos	31

3.4 Métodos	36
Capítulo 4. Análisis y Discusión de Resultados	39
4.1 Estructura cristalina de compuestos bifásicos.....	39
4.2 Comportamiento magnético de compuestos bifásicos	43
4.3 Comportamiento dieléctrico de compuestos bifásicos.....	46
4.4 Comportamiento microestructural de compuestos bifásicos	52
4.5 Acoplamiento magneto-dieléctrico de compuestos bifásicos	57
Conclusiones	62
Referencias	63

Índice de Figuras

2.1 Acoplamiento magnetoeléctrico.....	11
2.2 Ordenamiento de los momentos magnéticos	13
2.3 Ciclo de histéresis.....	14
2.4 Densidades de estados.....	17
2.5 Densidades de estados “up” y “down”.....	18
2.6 a) Diagrama de fases $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$, b) propiedades eléctricas.....	25
2.7 Diagrama de fases $x\text{KNa}(1-x)\text{NbO}_3$	26
3.1 Diagrama desarrollo experimental.....	30
3.2 Molino de alta energía SPEX 8000D Mixer/Mill.....	33
3.3 Horno tubular de tres zonas Lindberg/Blue.....	34
3.4 Difractómetro Inel Equinox 2000.....	35
3.5 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).....	36
4.1 Difractogramas de los compuestos bifásicos	40
4.2 Ampliación de los difractogramas	41
4.3 Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de compactos	43
4.4 Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de muestras cilíndricas ..	44
4.5 Magnetización de saturación frente a concentración de ferrita de cobalto.....	45
4.6 Permitividad relativa de los compósitos $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{CoFe}_2\text{O}_4$	47
4.7 Pérdidas dieléctricas versus frecuencia de los compósitos	49
4.8 Polarización eléctrica de los compósitos $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{CoFe}_2\text{O}_4$,	50
4.9 Resistividad eléctrica versus frecuencia de los compósitos.....	51
4.10 Micrografías obtenidas mediante microscopía óptica	53

4.11 Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica	55
4.12 Análisis EDS realizado en el compacto con $x=0.5$	56
4.13 Capacitancia vs frecuencia del compuesto $(0.7)(\text{BaTiO}_3)-(0.3)(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$..	58
4.14 Magnetocapacitancia de la muestra con composición $x=0.3$, a diferentes frecuencias.	61

Índice de Tablas

I. Materiales de partida.....	31
II. Equipos utilizados.....	32
III. Parámetros de Refinamiento Rietveld.....	41
IV. Parámetros magnéticos.....	46

Capítulo I. Introducción

Las ciencias de la información han sido uno de los factores más importantes del desarrollo tecnológico en el último siglo y forman parte de la vida cotidiana. Lo anterior ha sido posible mediante el uso de distintos dispositivos tales como: computadoras, teléfonos y demás dispositivos inteligentes. Tres de las características más importantes de los dispositivos mencionados anteriormente son:

- Velocidad de procesamiento
- La capacidad de almacenamiento.
- El consumo de energía

La tecnología de almacenamiento utilizada es un factor que determina en gran medida la eficiencia energética del dispositivo, así como la cantidad de información que este puede almacenar y procesar, por lo tanto su estudio es de gran interés para la comunidad científica.

Los discos duros magnéticos (memorias magnéticas), aún siguen siendo el estándar para almacenar información en computadoras, esto es debido a su buena relación desempeño-precio, gracias a la densidad de almacenamiento que poseen. Sin embargo, debido al desplazamiento mecánico de la cabeza magnética de lectura/escritura y capacidad de ordenamiento de los dipolos magnéticos, esta tecnología se acerca cada vez más a su umbral de miniaturización, lo cual implica que es factible su desuso en la siguiente década.

Las razones citadas anteriormente son una de las principales motivaciones para la investigación y el desarrollo de nuevos dispositivos para almacenar y procesar información. Una de las líneas de investigación con buenas perspectivas es la utilización de materiales multiferroicos, capaces de realizar dichas funciones de un modo más rápido, eficiente y con mayor capacidad de almacenamiento, permitiendo con estos materiales, la miniaturización de los dispositivos con menor gasto energético, lo cual cada vez es más demandado.

Los materiales multiferroicos permitirán escribir la información mediante la aplicación de un campo eléctrico (voltaje), en lugar de la aplicación de inducción magnética, tal como se hace tradicionalmente en los discos duros magnéticos. Esta diferencia en el mecanismo de escritura, se refleja en un menor consumo de energía, así como en una

mayor velocidad de escritura. Por otro lado, la capacidad de almacenamiento se vería aumentada debido a que los materiales multiferroicos pueden alcanzar una densidad de información con una magnitud del orden de 1000 Gb/in².

Se considera que un material es multiferroico cuando en él se presentan, por lo menos, dos de los tres comportamientos ferroicos: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad.

En el caso de los dispositivos para almacenar información los materiales multiferroicos de interés son aquellos que presentan un acoplamiento entre su orden magnético y eléctrico. Dicho acoplamiento es el que permite cambiar el estado magnético de un material mediante la aplicación de un campo eléctrico.

Aunque se tiene conocimiento de los materiales multiferroicos desde la primera mitad del siglo XX, no había sido posible pensar en aplicaciones prácticas para ellos debido a que el comportamiento magnetoeléctrico suele presentarse a temperaturas menores a la temperatura ambiente y la magnitud del acoplamiento magneto-eléctrico es muy pequeña (alrededor de 6.62 mV/cmOe), además algunos de ellos tales como: la ferrita de bismuto (BiFeO₃), la cual es un material monofásico, presentan bajos valores de magnetización remanente lo cual dificultaría la lectura magnética de los datos almacenados [1].

Sin embargo, recientemente se han desarrollado materiales magneto-eléctricos bifásicos, en los cuales el acoplamiento magnetoeléctrico se logra mediante la interacción inducida debida a la deformación, entre una fase piezoeléctrica y otra piezomagnética. La magnitud del acoplamiento magnetoeléctrico de los multiferroicos bifásicos puede adquirir valores masivos (en un rango de 50-90 V/cm Oe). Un incremento en la magnitud del acople magnetoeléctrico conlleva una disminución en el voltaje de campo eléctrico que se requiere para modificar el estado magnético de la fase piezomagnética.

Las ventajas de los multiferroicos bifásicos sobre los multiferroicos monofásicos son:

- Pueden ser desarrollados para operar a temperatura ambiente.
- Cada fase puede ser optimizada individualmente para ajustarse a un conjunto de aplicaciones específicas.
- Su manufactura es barata.
- El acoplamiento magneto-eléctrico es muy grande debido al acoplamiento inducido mediante la deformación.

En esta tesis se describirá el proceso de selección y de síntesis de las fases ferroicas, así como la caracterización magnética, dieléctrica y microestructural de los diferentes compósitos obtenidos.

1.1 Justificación

La necesidad de obtener nuevos materiales multiferroicos con acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente para aplicaciones en el campo de las tecnologías de la información y comunicación, o como sensores/transductores ha propiciado el interés en la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales cerámicos, con mejores propiedades con respecto a los que se emplean actualmente, así como una metodología de síntesis y preparación, sencilla, flexible, de bajo costo y amigable con el medio ambiente. Lo anterior ha generado un crecimiento exponencial del número de investigaciones enfocadas sobre materiales magnetoeléctricos, y en particular en los multiferroicos bifásicos, debido a que la multiferroicidad se origina debido a la presencia e interacción elástica entre dos fases ferroeléctrica y ferromagnética estables a temperatura ambiente; por el contrario en los materiales monofásicos la magneto electricidad suele darse a bajas temperaturas o bien como en el caso de la ferrita de bismuto BiFeO_3 , la cual presenta comportamiento multiferroico a temperatura ambiente, manifestando ferroelectricidad y ferromagnetismo débil, este último puede modificarse para aumentar la magnitud de la magnetización mediante cambios en la estructura cristalina capaces de producir al canteo de los espines (spin canting), o reduciendo el tamaño de cristal por debajo de 64 nm que corresponde con la longitud de cicloide de espín donde la magnetización neta es nula.

Existen muy pocos materiales que por encima de la temperatura ambiente presenten comportamiento multiferroico magnetoeléctrico, debido a la naturaleza de las interacciones físicas que son necesarias para presentar cada uno de los órdenes, es complicado que se produzca este acoplamiento en un sistema monofásico, limitando sus aplicaciones tecnológicas. Los materiales más estudiados, hasta el momento, son monofásicos y presentan muchas dificultades para ser sintetizados sin fases secundarias indeseables. Algunas de las ventajas de la implementación de compuestos bifásicos multiferroicos son las siguientes:

- Se garantiza la presencia de los órdenes ferromagnético y ferroeléctrico a temperatura ambiente.
- Es posible modular las propiedades de cada una de las fases para propiciar un acoplamiento magnetoeléctrico o multiferroicidad.

Con base en lo anterior, en el desarrollo de este trabajo de tesis se reporta el estudio de la obtención de compuestos bifásicos multiferroicos, constituidos por una fase ferroeléctrica y otra ferromagnética. La síntesis de las dos fases requeridas para la producción de los compósitos, se realizará mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico y adicionalmente la metalurgia de polvos como técnica de conformado para la obtención de piezas cilíndricas con elevada densidad. Todos los materiales se caracterizaron estructural y químicamente; además de las propiedades multiferroicas (magnéticas, eléctricas y dieléctricas), incluyendo el acoplamiento magnetoeléctrico.

Los materiales seleccionados para la producción de compósitos multiferroicos son la ferrita de cobalto CoFe_2O_4 (CFO), y el titanato de bario BaTiO_3 (BTO), ambos han sido profundamente estudiados debido a sus propiedades magnetostrictivas y piezoeléctricas respectivamente; la ferrita de cobalto es la ferrita que presenta una mayor magnitud de magnetostricción, además de ser un ferrimagnético suave con elevados valores de magnetización $M_s \approx 80$ emu/g; el titanato de bario por otro lado es uno de los materiales ferroeléctricos más ampliamente estudiados y utilizados, además recientemente se han estudiado métodos para mejorar sus prestaciones piezoeléctricas debido a que es un material libre de plomo a diferencia del cerámico piezoeléctrico PZT.

Evidentemente, existen diversos métodos para la síntesis de materiales multiferroicos, tal como se ha expresado anteriormente, sin embargo, varios de ellos requieren de materiales de partida costosos y de diversas etapas de procesamiento. Por otro lado, la molienda de alta energía asistida con tratamientos térmicos, ha probado ser exitosa en la síntesis de cerámicos avanzados y particularmente materiales multiferroicos monofásicos [2], así como de materiales piezoeléctricos y magnetostrictivos. Entre sus ventajas se puede mencionar que se trata de un método amigable con el medio ambiente (no utiliza solventes), es eficiente y económicamente atractivo para la síntesis de materiales multiferroicos en bulto, con base en ello se considera que puede resultar apropiado para la obtención de multiferroicos bifásicos, tomando las medidas de control pertinentes: cálculos estequiométricos correctos, tiempos de molienda adecuados, el método de sinterización (convencional o sinterización por descarga de plasma, SPS por sus siglas en inglés) dependiente de: la temperatura, el tiempo y la presión aplicada en el caso de sinterización mediante SPS. También es posible que al utilizar molienda de alta energía como método de mezcla de las fases se pueda obtener una estructura con la fase ferromagnética (CFO) uniformemente dispersa en una matriz ferroeléctrica (BTO) que favorezca el acoplamiento magnetoeléctrico y reduzca las pérdidas dieléctricas asilando las regiones de baja resistividad de la ferrita de cobalto.

1.2 Hipótesis

Es posible producir compósitos bifásicos multiferroicos, que presenten acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente, constituidos por una mezcla de dos tipos de materiales, sin interactuar químicamente entre ellos, uno de ellos es una fase ferrimagnética (partículas de ferrita de cobalto, CFO) y el otro una fase ferroeléctrica (partículas de titanato de bario, BTO), se pueden sintetizar utilizando molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, los polvos podrán ser conformados mediante la técnica de metalurgia de polvos para ser consolidados utilizando compactación uniaxial y sinterización.

1.3 Objetivos

Objetivo General

Obtener compósitos bifásicos del tipo $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$, mediante molienda de alta energía utilizando mezclas de polvos de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) y titanato de bario (BaTiO_3), con diferentes proporciones en peso de cada material: ferrita-titanato, asimismo caracterizar sus propiedades multiferroicas (magnéticas, eléctricas y dieléctricas), y estudiar su acoplamiento magnetodieléctrico.

Objetivos Específicos

- Sintetizar polvos de CFO (ferromagnético) mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico y mezclar con polvo de titanato de bario en las proporciones adecuadas.
- Preparar muestras de prueba cilíndricas, con un diámetro de 10 mm y espesor aproximado de 0.5 mm, a partir de mezclas de polvos con composición general $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$, en un rango x desde 0 hasta 0.5, con $\Delta x = 0.1$, mediante compactación y sinterización.
- Evaluar el efecto de las diferentes proporciones en peso, de las fases ferromagnética y ferroeléctrica sobre la composición química, la estructura cristalina, los tamaños y la morfología de las partículas, así como la homogeneidad de los compósitos bifásicos producidos, utilizando las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- Caracterizar magnéticamente las muestras de prueba utilizando magnetometría de muestra vibrante.
- Analizar las propiedades dieléctricas de las muestras de prueba utilizando un medidor LCR.
- Realizar estudios magneto dieléctricos.
- Correlacionar los diferentes parámetros evaluados: constante dieléctrica, pérdidas, permitividad con el comportamiento multiferroico y acoplamiento magnetoeléctrico.

1.4 Antecedentes

En este capítulo se presenta una recopilación de trabajos previos sobre multiferroicos bifásicos, con la finalidad de establecer un marco histórico y referencial.

En 1972 van Suchtelen [3] propuso una teoría para describir una “propiedad” que hasta ese momento no estaba definida a partir de compósitos bifásicos, la cual tiene su origen en el acoplamiento elástico entre dos fases con propiedades diferentes; la magnetoestrictiva y la piezoeléctrica, la interacción entre ambas fases, produce una nueva propiedad, el denominado acoplamiento magnetoeléctrico (ME). Poco tiempo después de ser propuesta esta teoría, científicos en el laboratorio Philips obtuvieron compósitos cerámicos $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ utilizando solidificación unidireccional de composiciones eutécticas en el sistema quinario Fe-Co-Ti-Ba-O [4,5] Posteriormente, el campo de investigación sobre compósitos multiferroicos, estuvo inactivo por casi 20 años. Después en la década de 1990 Newnham y colaboradores [6]; además de un grupo de científicos rusos lograron obtener compósitos cerámicos particulados de ferritas y BaTiO_3 o $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT) mediante un proceso de sinterizado convencional [7].

Durante la década pasada, mediante un control cuidadoso del proceso de sinterización y de la composición, se logró obtener coeficientes magnetoeléctricos en el rango de 10-100 mV/cmOe, los cuales son prometedores. Ryu y colaboradores [8] estudiaron el efecto de la temperatura de sinterización, sobre la microestructura y las propiedades magnetoeléctricas de compósitos de PZT y ferrita de níquel dopada. Se encontró que la temperatura de sinterización tiene un gran efecto sobre el coeficiente ME.

A lo largo de la década pasada, las técnicas de prensado en caliente (hot pressing) [9] y sinterización por corriente eléctrica pulsada (también conocida como Spark Plasma Sintering, SPS por sus siglas en inglés) [10] permitieron alcanzar una elevada densidad en bulto, evitando posibles reacciones entre las fases constituyentes. Ambas técnicas han mostrado una gran mejora sobre el coeficiente de voltaje ME, comparada con las muestras obtenidas mediante sinterización convencional. La síntesis mediante SPS es un método eficiente de sinterización que permite una rápida consolidación a unas temperaturas relativamente bajas lo cual además de ayudar a obtener muestras más densas reduce la posibilidad de la aparición de fases secundarias no deseadas al limitar la difusión interfacial, ya que es un proceso activado térmicamente.

Como ya se mencionó anteriormente una de las formas de obtener un alto acoplamiento magnetoeléctrico es utilizar fases ferroeléctrica y ferromagnética con un alto coeficiente piezoeléctrico y un alto coeficiente magnetostrictivo. De este modo gran parte de las investigaciones se volcaron a estudiar sistemas multiferroicos bifásicos utilizando como fase ferroeléctrica el titanato-zirconato de plomo (PZT por sus siglas en inglés) [32] debido a que es el material ferroeléctrico con mayor coeficiente ferroeléctrico. Sin embargo, debido a la preocupación por el medio ambiente, se ha comenzado a limitar el uso del PZT a causa de su contenido de plomo ya que este elemento es altamente tóxico, por esta razón gran parte de las investigaciones se han centrado en estudiar materiales multiferroicos bifásicos en los cuales la fase ferroeléctrica sea libre de plomo.

A continuación se repasarán algunos de los estudios dirigidos a los multiferroicos bifásicos libres de plomo. Yun Zhou y colaboradores estudiaron el sistema niobato de sodio-potasio (KNN) $(x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3)$. El método utilizado fue síntesis mediante sol-gel para la obtención de la ferrita de cobalto, para posteriormente formular mezclas con KNN, las cuales fueron prensadas y posteriormente sinterizadas. Sus resultados revelan que la constante dieléctrica a altas frecuencias, así como la resistividad de los compósitos disminuyen al aumentar la concentración de la fase ferrita de cobalto, así como un acoplamiento magnetoeléctrico máximo de $15\text{mV/cm}\cdot\text{Oe}$ para la muestra con $x=0.4$ [12]. Otro sistema libre de plomo es la composición $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4-\delta-\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ estudiada por Venakata Ramana [13]. En este trabajo las fases fueron sintetizadas mediante molienda de alta energía en medio húmedo y posteriormente fueron remezcladas, finalmente los pellets se obtuvieron mediante SPS y un recocido posterior a $850\text{ }^\circ\text{C}$. La molienda mostró una influencia sobre la estructura y distribución de las partículas obtenidas, esto puede volverse un medio de control para mejorar las propiedades magnetoeléctricas. Otro sistema libre de plomo es el sistema $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3-\text{NiFe}_2\text{O}_4$. En este sistema las fases se prepararon mediante reacción en estado sólido, la composición del BCZT utilizada es $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ la cual está cerca de una frontera polimórfica en el sistema $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$, esta cercanía con la frontera de fase polimórfica produce altos valores de constante piezoeléctrica d_{33} en el rango de $500-600\text{ pC/N}$ [14].

A continuación, se mencionan algunos trabajos relevantes los cuales tienen en común a la fase ferroeléctrica titanato de bario.

Giorgio Schileo estudio el sistema YIG-BaTiO₃ utilizando como método de síntesis reacción en estado sólido, posterior mezcla de alta energía y compactos mediante presión isostática, finalmente sinterizados a 1300°C durante 2h; este sistema mostró un pequeño acoplamiento magnetoeléctrico máximo de 0.06 mV/cm•Oe lo cual puede atribuirse principalmente debido al bajo coeficiente de magnetostricción del granate de hierro-ytrio $\lambda \approx 3\text{ppm}$ [15]. El trabajo de R. Grigalaitis se enfoca en el sistema BaTiO₃-NiFe₂O₄ [16] en este trabajo se hace evidente la influencia de la fase ferromagnética sobre las propiedades dieléctricas, mostrando un aporte debido a la baja resistividad de la ferrita de nickel respecto a el titanato de bario. El estudio de Yajing Shen y colaboradores en las composiciones (1-x)BaTiO₃-xCoFe₂O₄ reafirma la compatibilidad de las fases ferrita de cobalto y titanato de bario, en este trabajo se utilizó la reacción en estado sólido como método de síntesis, con dos diferentes rutas, la primera mezclando los óxidos y carbonatos precursores (BaCO₃, TiO₂, Fe₂O₃, CoO) y someténdolos a molienda durante 6 h y posteriormente un tratamiento de compactación y sinterización hasta 850°C durante 5 h; el segundo método fue sintetizar las fases por separado para posteriormente obtener los pellets; en ambos casos los difractogramas de rayos X muestran solo la presencia de las fases deseadas[17] confirmando la estabilidad química entre ambas fases.

Capítulo 2. Marco Teórico

En este capítulo se presentan un conjunto de apartados en los cuales se describen los fundamentos de los materiales multiferroicos, así como el origen del ferromagnetismo, la ferroelectricidad y su relación con la microestructura del material. Los fundamentos teóricos son una parte importante en un trabajo de investigación, ya que son la base para la comprensión del tema y la proposición de una o más hipótesis.

2.1 Multiferroicos

Los materiales multiferroicos son aquellos en los cuales coexisten al menos dos propiedades u órdenes ferroicos, los cuales son la ferroelectricidad, el ferromagnetismo y la ferroelasticidad. En los últimos años se ha extendido la clasificación y se han incluido algunos materiales antiferromagnéticos (en los cuales se puede propiciar un ferromagnetismo débil), tal es el caso de la ferrita de bismuto. En los materiales multiferroicos; la coexistencia de ferromagnetismo y ferroelectricidad es altamente deseada para numerosas aplicaciones electrónicas. Sin embargo, que un material multiferroico presente estos dos tipos de orden, no es suficiente. Para su aplicación tecnológica es necesario que se produzca una fuerte interacción de acoplamiento entre los dos órdenes ferroicos (ferroelectricidad y ferromagnetismo), para propiciar un nuevo fenómeno denominado efecto o acoplamiento magnetoeléctrico (ME).

El acoplamiento magnetoeléctrico implica un cambio en la polarización eléctrica (P) al aplicar un campo magnético (H); o bien un cambio en la magnetización (M) al aplicar un campo eléctrico (E), lo cual se puede representar con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta P = \alpha \Delta H ; \Delta E = \alpha \Delta H \quad (1)$$

$$\Delta M = \alpha \Delta E \quad (2)$$

Donde α es el coeficiente magnetoeléctrico, también denominada susceptibilidad magnetoeléctrica. Por lo cual en estos materiales la polarización eléctrica puede ser modificada mediante un campo magnético, o bien puede producirse un voltaje de salida (magnetoeléctrico) debido a la aplicación de un campo magnético. El efecto converso también se presenta, esto es, la aparición de una magnetización M tras aplicar un campo eléctrico E, lo cual hace posible la modulación de la magnetización mediante un campo eléctrico, tal como se muestra en la Figura 2.1.

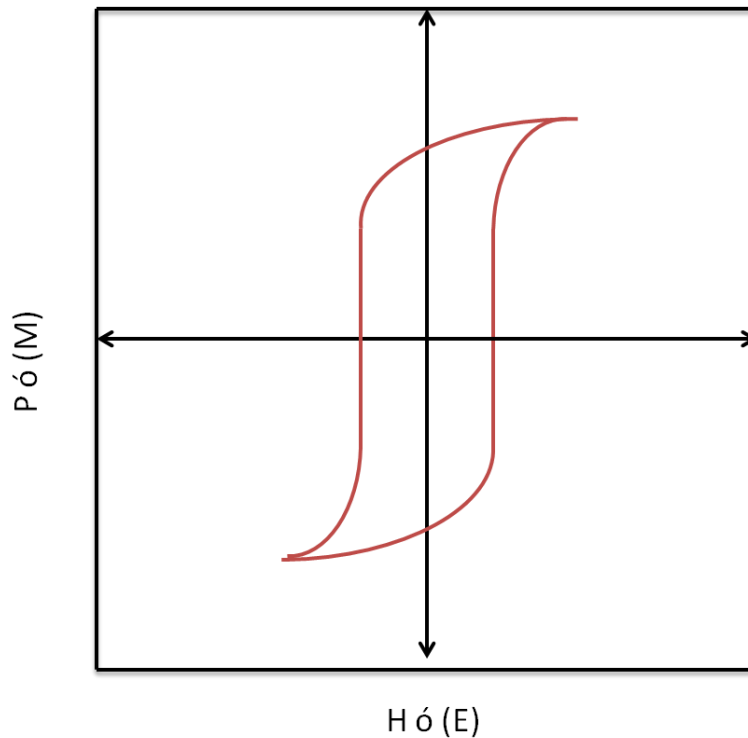


Figura 2.1. Representación esquemática de un acoplamiento magnetoeléctrico ideal, esto es, la aplicación de un campo eléctrico (E) producirá una respuesta magnética (M), y viceversa, la modificación de la polarización eléctrica (P) por un campo magnético (H).

Con base en los constituyentes del material, los materiales multiferroicos pueden clasificarse en dos tipos: monofásicos [18–20] y compósitos [21,22].

El acoplamiento magnetoeléctrico ha sido observado en materiales monofásicos tales como la ferrita de bismuto (BFO) [23], sin embargo, los multiferroicos monofásicos suelen presentar una temperatura de Curie por debajo de la temperatura ambiente y una pequeña magnitud de acoplamiento magnetoeléctrico, lo cual limita sus aplicaciones.

Una alternativa para superar las limitantes de los multiferroicos monofásicos es el diseño de compósitos multiferroicos a partir de la combinación de materiales con orden ferromagnético (FM) y orden ferroeléctrico (FE). Esta combinación elimina las limitantes de la baja temperatura de Curie, presentan una mayor magnitud de efecto magnetoeléctrico, además de que cada fase puede ser individualmente modificada con la finalidad de mejorar el acoplamiento [8,11,24–26].

En los compósitos multiferroicos el acoplamiento magnetoeléctrico es conocido como una propiedad tensorial la cual fue propuesta por primera vez por van Suchtelen en 1972 [3]. De acuerdo a la definición original, el efecto magnetoeléctrico (ME) en un compósito es el producto entre el efecto magnetostrictivo (deformación elástica de un material al ser sometido a la acción de un campo magnético) de la fase magnética, y el efecto piezoeléctrico (generación de una voltaje o campo eléctrico al aplicarse una carga mecánica que deforma elásticamente al material) de la fase ferroeléctrica [25].

$$\text{Efecto ME directo} = \frac{\text{magnético}}{\text{mecánico}} \times \frac{\text{mecánico}}{\text{eléctrico}} \quad (3)$$

$$\text{Efecto ME inverso} = \frac{\text{eléctrico}}{\text{mecánico}} \times \frac{\text{mecánico}}{\text{magnético}} \quad (4)$$

Es decir, se genera un fenómeno eléctrico y magnético acoplado mediante una interacción elástica. Por lo tanto, el efecto ME en compósitos es extrínseco, y está en función de la microestructura, así como de la interacción de acoplamiento entre las interfaces magnéticas-piezoeléctricas[25].

2.2 Orden ferromagnético

Un material ferromagnético es aquel que atraviesa una transición de ordenamiento magnético, partiendo de un orden de alta temperatura, en el cual no posee un momento magnético macroscópico neto, hacia un orden de baja temperatura en el cual presenta una magnetización espontánea, aún sin la acción de un campo magnético. La magnetización macroscópica es causada por los dipolos magnéticos de los átomos (los cuales se encuentran alineados aleatoriamente en la fase paramagnética de alta temperatura, Figura 1.2a).

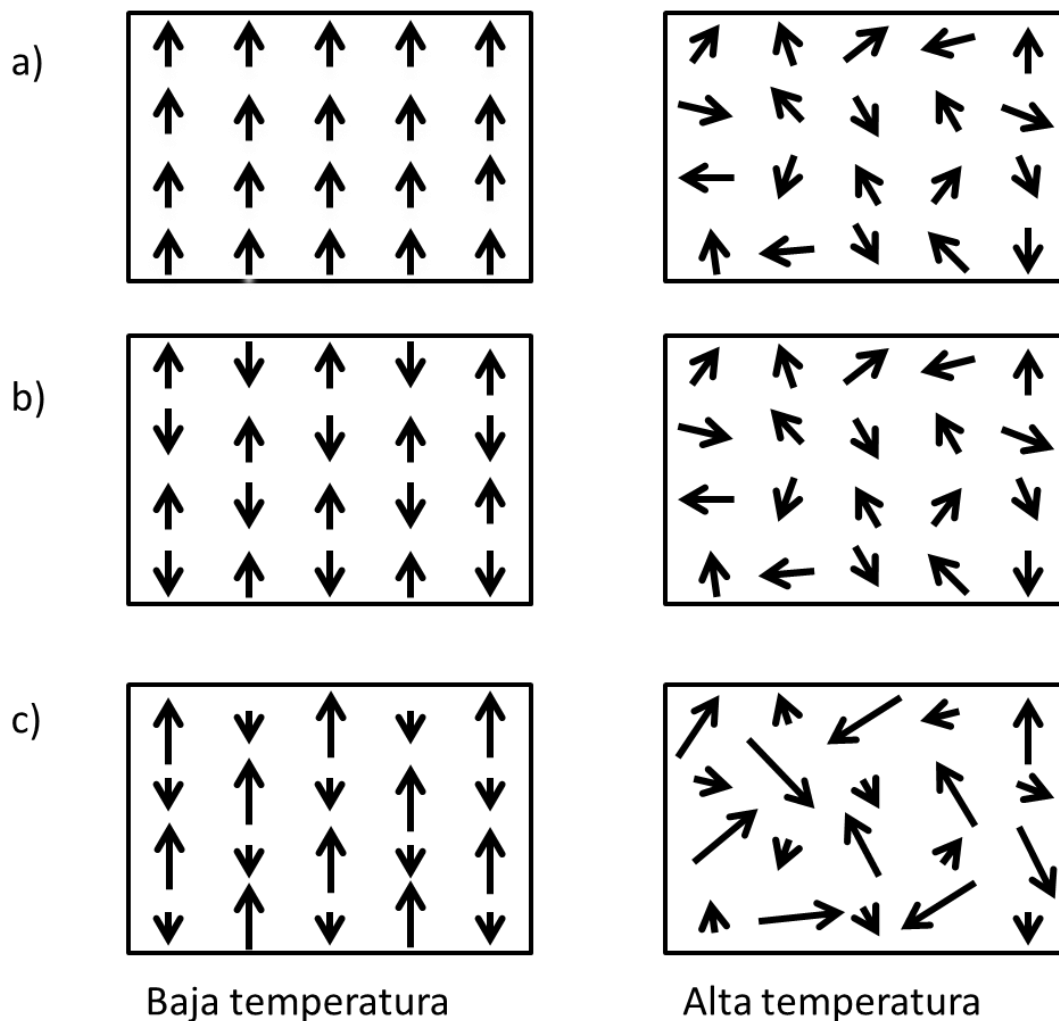


Figura 2.1. Ordenamiento de los momentos magnéticos de los átomos en materiales: a) ferromagnéticos b), antiferromagnéticos y c) ferrimagnéticos. Las imágenes del lado izquierdo corresponden al orden magnético de baja temperatura y las del lado derecho a la orientación aleatoria de los momentos magnéticos también conocido como paramagnético.

Los materiales antiferromagnéticos tienen un orden de baja temperatura en el cual los dipolos magnéticos de los átomos poseen un arreglo antiparalelo, Figura 2.2b, de tal forma que la magnetización macroscópica es cero. Un caso especial de los materiales antiferromagnéticos, es el ferrimagnetismo, en estos materiales los dipolos magnéticos atómicos se encuentran alineados de forma antiparalela tal y como sucede en los antiferromagnéticos, sin embargo debido a que la magnitud o el número de los momentos apuntando en una dirección es mayor a el número o magnitud de los momentos magnéticos orientados en la dirección opuesta; el resultado es una magnetización espontánea del material, tal como se observa en la Figura 2.2 c.

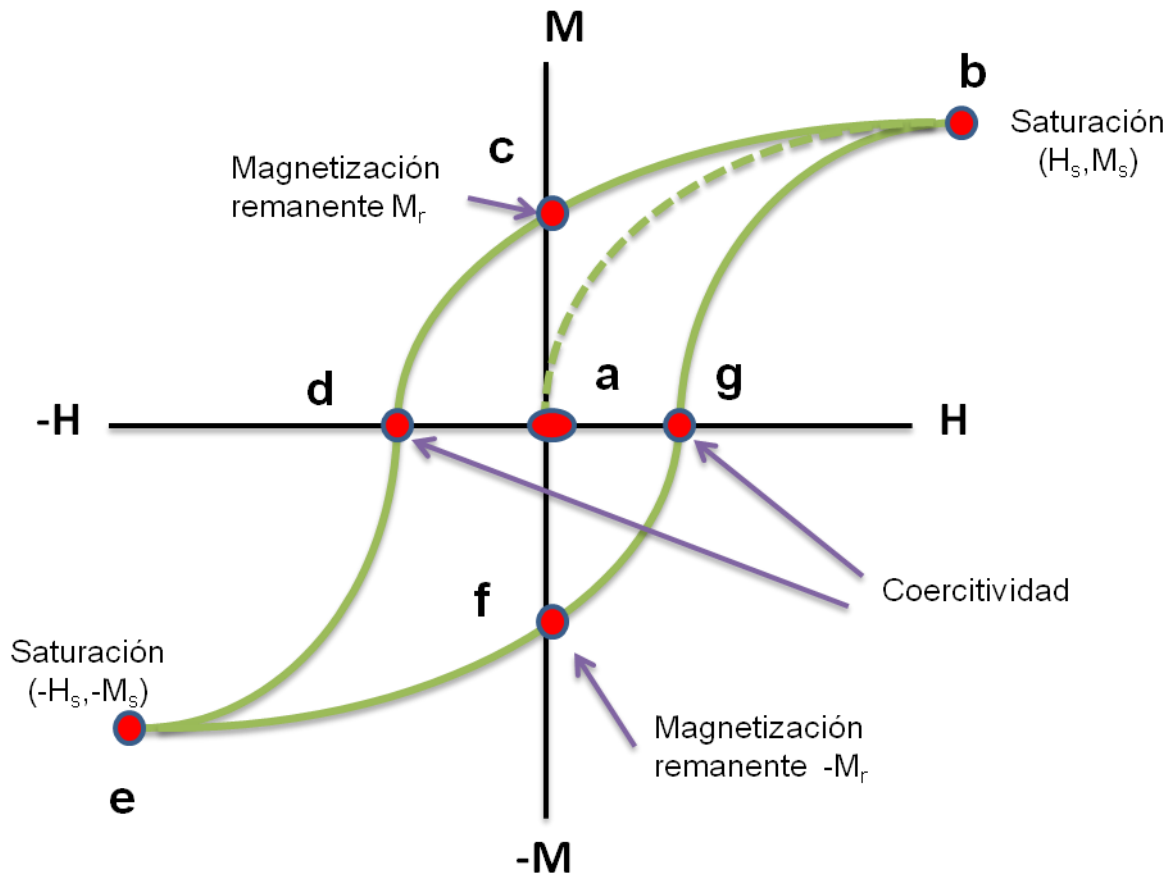


Figura 2.2. Ciclo de histéresis.

Los materiales ferromagnéticos, tal como se obtienen, usualmente carecen de una magnetización macroscópica debido a la presencia de dipolos magnéticos orientados en diferentes direcciones. El alineamiento y reorientación de los dipolos se origina a partir de la aplicación de un campo magnético H en un rango determinado de valores negativos y positivos, dando como resultado el ciclo de histéresis el cual muestra los valores de inducción magnética B o de magnetización M , tal como se indica en la Figura 2.3. El material ferromagnético comienza en un estado desmagnetizado, y mientras el campo es incrementado en la dirección positiva, la magnetización se incrementa a partir de cero hasta alcanzar la magnetización de saturación M_s . Cuando se reduce el valor de campo a cero después de la saturación, la magnetización decrece desde M_s hasta M_r , la magnetización remanente. La magnitud de campo inverso necesaria para reducir la magnetización a cero es llamada coercitividad, H_c .

Las características del ciclo de histéresis de los materiales ferromagnéticos determinan sus aplicaciones. Por ejemplo, un material que presenta ciclo de histéresis cuadrado, con dos estados magnéticos estables, es ideal para el almacenamiento de datos, mientras que un material que presenta un ciclo de histéresis pequeño el cual puede cambiar de estados de forma fácil es ideal para construir núcleos de transformadores con un cambio rápido de dirección de campo, reduciendo las pérdidas por ciclo.

2.2.1 Fundamentos del ferromagnetismo.

Existen dos teorías fenomenológicas que han tenido éxito explicando las propiedades de los ferromagnetos: la teoría Curie-Weiss de momentos-localizados y la teoría de bandas electrónicas de Stoner del ferromagnetismo.

Weiss postuló que en los materiales ferromagnéticos actúa un "campo molecular" interno alineando los momentos magnéticos atómicos de forma paralela entre ellos. Ahora se entiende que el origen de este campo molecular es la energía mecánico-cuántica de intercambio, la cual causa que los electrones con espines paralelos (y por lo tanto momentos magnéticos paralelos) tengan menor energía que los electrones con espines antiparalelos, siendo los demás números cuánticos idénticos. Por debajo de la temperatura de Curie, T_c , el campo molecular es tan fuerte que magnetiza la substancia aún en la ausencia de un campo magnético externo. Cuando la temperatura es lo suficiente alta, la energía térmica, kT (k =constante de Boltzmann), es más grande que la energía de alineamiento del campo molecular, lo cual causa una orientación aleatoria de los momentos magnéticos y en consecuencia un orden paramagnético. La representación de la teoría de momentos-localizados de Weiss explica el comportamiento experimental de acuerdo con la ley de Curie-Weiss para la susceptibilidad, χ , de muchos materiales magnéticos, de acuerdo con la ecuación 5:

$$\chi = \frac{C}{T-T_c} \quad (5)$$

Donde C es la constante de Curie del material, T representa la temperatura y T_c es la temperatura de Curie del material [27].

Existe una divergencia en la susceptibilidad magnética en la temperatura de Curie cuando los momentos se alinean aún en la ausencia de un campo magnético aplicado, lo cual provoca que la susceptibilidad magnética no sea descrita adecuadamente por la ecuación 5 en la temperatura de Curie.

La susceptibilidad de muchos materiales ferrimagnéticos y antiferromagnéticos es bien descrita mediante la representación de los momentos-localizados.

Sin embargo, la teoría de momentos-localizados de Weiss falla en un aspecto importante: es incapaz de explicar los valores medidos del momento magnético atómico en algunos materiales ferromagnéticos, particularmente en los metales ferromagnéticos. Hay dos discrepancias principales. Primero, de acuerdo con la teoría de Weiss, el momento dipolar magnético en cada átomo o ion debería ser el mismo, tanto para el orden ferromagnético como para el paramagnético. Experimentalmente este no es el caso. Segundo, en la teoría de momentos-localizados, el momento magnético dipolar debería corresponder a un número entero de electrones[28]. De nuevo, este no es el caso observado experimentalmente. Para explicar estos datos se utiliza la teoría de bandas electrónicas de Stoner del ferromagnetismo.

En la teoría de Stoner, la fuerza fundamental que produce el ferromagnetismo es de nuevo la energía de intercambio, la cual es mínima cuando todos los electrones tienen el mismo espín. Una alta energía de banda se opone a la transferencia de electrones de los estados de energía menores hacia bandas con estados más energéticos. Esta energía de banda evita que todos los metales sean ferromagnéticos.

En los elementos de transición con orden ferromagnético: Fe, Ni y Co, la energía de Fermi se encuentra en una zona de superposición de las bandas 3d y 4s, Figura 1.4. Por ejemplo, Ni, con 10 electrones en su último nivel de energía, tiene 9.46 electrones en las bandas 3d y 0.54 electrones en las bandas 4s. Las bandas 4s son anchas, con una baja densidad de estados en el nivel de Fermi. Como consecuencia, la energía requerida para promover un electrón 4s a un estado vacante, de tal forma que este puede revertir su espín, es mayor que la energía que se gana debido a la disminución en la energía de intercambio. En contraste la banda 3d es angosta y tiene una mayor densidad de estados en el nivel de Fermi. El gran número de electrones cerca del nivel de Fermi reduce la energía de banda requerida para invertir un espín, y el efecto de intercambio es dominante.

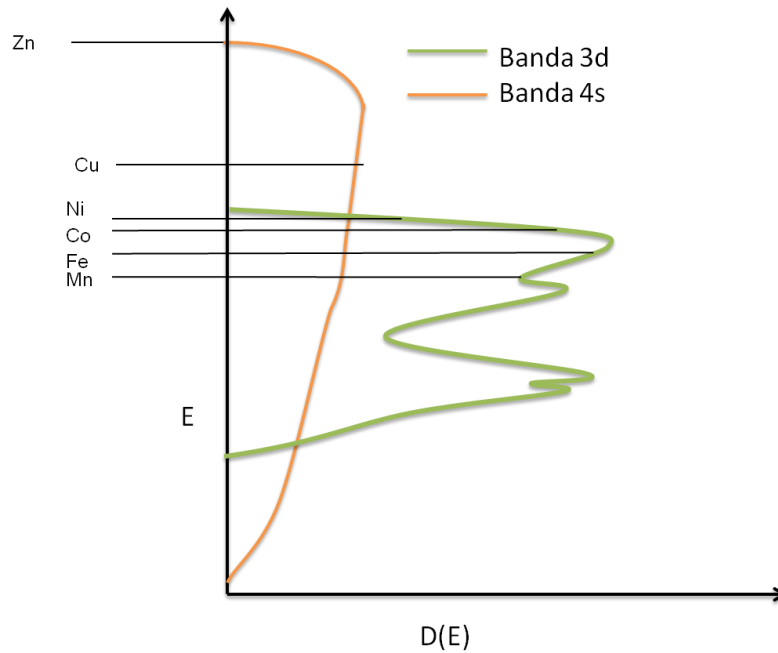


Figura 2.3. Esquema de las densidades de estados, $D(E)$, de las bandas 3d y 4s para algunos metales de transición. Las líneas horizontales representan la localización de los niveles de Fermi en Zn, Cu, Ni, Co, Fe y Mn.

Es útil imaginar la interacción de intercambio como el cambio de energía de la banda 3d para los electrones con una dirección de espín relativa a la energía de banda para los electrones con la dirección de espín opuesta.

Si el nivel de Fermi se encuentra dentro de la banda 3d, entonces el desplazamiento producirá un mayor número de electrones con dirección de espín de energía menor y, por lo tanto, a un momento magnético en el estado basal. En el Ni, por ejemplo, el desplazamiento de la interacción de intercambio es tan fuerte que una sub-banda 3d se encuentra llena con cinco electrones, y la otra contiene todos los 0.54 huecos. Por lo tanto la magnetización de saturación del Ni es $M_s = 0.54 N \mu_B$, donde N es el número total de átomos de Ni en la muestra. Ahora se observa porque los momentos magnéticos de los metales de transición no corresponden con un número entero de electrones. Este modelo también explica porque los siguientes metales de transición, Cu y Zn, no son ferromagnéticos. En el Cu, los niveles de Fermi se encuentran por encima de las bandas 3d. Debido a que ambas bandas 3d se encuentran llenas y el número de spines "up" y "down" son iguales. En el Zn, ambas bandas se encuentran llenas (3d y 4s) y por lo tanto no contribuyen al momento magnético [29].

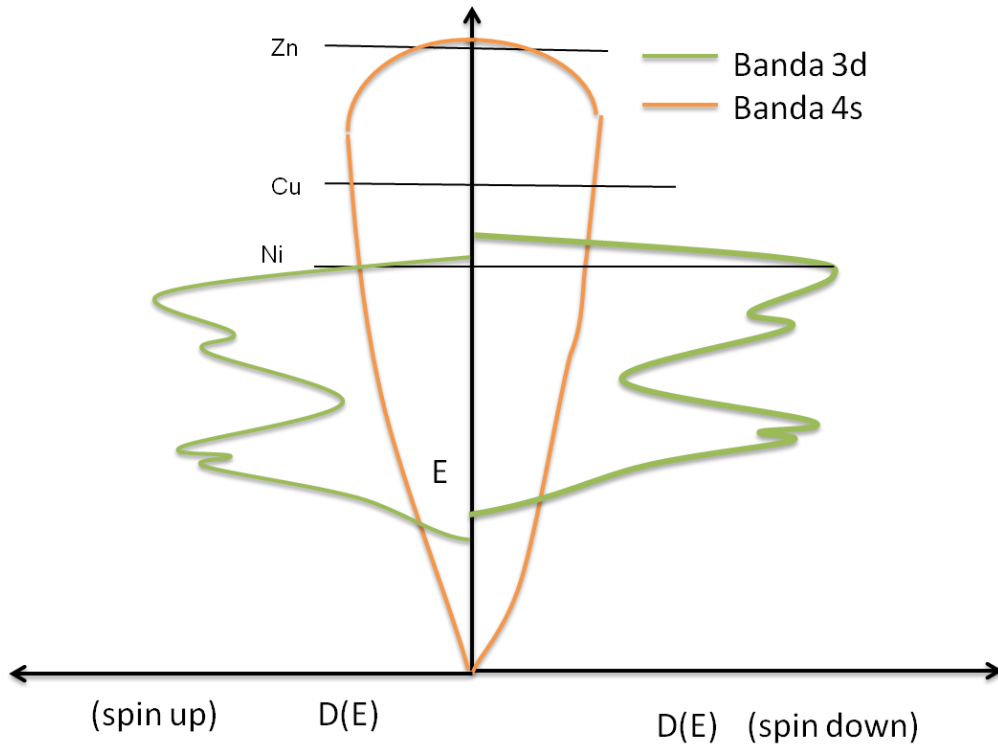


Figura 2. 4. Densidades de estado “spin up” y “spin down” para las bandas 3d y 4s, con interacción de intercambio incluida.

2.3 Ferroeléctricos

Un material ferroeléctrico es aquel que pasa por una transición de orden de momento dipolar o dipolo, partiendo de una fase de alta temperatura la cual se comporta como un dieléctrico ordinario (de tal forma que un campo eléctrico aplicado induce una polarización eléctrica, la cual se reduce a cero cuando el campo es removido) hacia una fase de baja temperatura cuya polarización espontánea puede ser cambiada por un campo eléctrico aplicado. Muchas de las propiedades de los materiales ferroeléctricos son análogas a las de los ferromagnetos; con la polarización eléctrica P , corresponde a la magnetización M ; el campo eléctrico E , al campo magnético H ; y el desplazamiento eléctrico D , corresponde a la densidad de flujo magnético B .

Por ejemplo, los materiales ferroeléctricos también poseen dominios (pequeñas regiones o volúmenes de un material donde se encuentran agrupados los dipolos eléctricos o magnéticos y están orientados en la misma dirección) y presentan histéresis tanto de la polarización como del desplazamiento eléctrico ante la acción de un campo eléctrico cambiante. Como consecuencia, también tienen aplicaciones en dispositivos para el almacenamiento de datos. La aparición de la polarización eléctrica espontánea coincide con una divergencia en la permeabilidad dieléctrica estática ϵ , debido a que a la temperatura de Curie (T_c), un campo eléctrico externo infinitesimalmente pequeño producirá una polarización grande. Los ferroeléctricos encuentran aplicaciones como capacitores y memorias, debido a que su concentración de densidad de flujo eléctrico resulta en elevadas permeabilidades dieléctricas. También son usados en transductores electromecánicos y actuadores, debido a que el cambio de polarización eléctrica va acompañado por un cambio en la forma o geometría del material (deformación).

Los ferroeléctricos más estudiados y utilizados actualmente son óxidos con estructura perovskita, ABO_3 . La estructura cúbica de la perovskita se caracteriza por tener un catión pequeño B, en el centro de un octaedro de aniones de oxígeno, con grandes cationes, A, en las esquinas de la celda unitaria. Por debajo de la temperatura de Curie se presenta una distorsión hacia una estructura cristalina de baja simetría acompañada del desplazamiento del catión pequeño fuera del centro de simetría.

2.3.1 Fundamentos de la ferroelectricidad

Cualquier red cristalina con cargas puntuales de signo opuesto es inherentemente inestable. Los materiales iónicos son estables debido a repulsiones de corto alcance entre las nubes de electrones adyacentes. La existencia o ausencia de ferroelectricidad es determinada por un balance entre estas repulsiones de corto alcance, las cuales favorecen una estructura simétrica no ferroeléctrica, además de otras consideraciones relativas al enlace, las cuales pueden estabilizar la fase ferroeléctrica. Incluso en los materiales ferroeléctricos las repulsiones de corto alcance dominan a altas temperaturas, lo cual produce un estado simétrico no polarizado. Conforme disminuye la temperatura, las fuerzas estabilizantes asociadas con la polarización de los iones al ser desplazados dentro de la red cristalina se vuelven más fuertes que las interacciones de repulsión de corto alcance ión-ión, y entonces el estado polarizado se vuelve estable, aún en la ausencia de un campo aplicado.

Existen dos modelos fenomenológicos para describir la transición de fase, hacia un estado ferroeléctrico. En el modelo de orden-desorden, los cationes B están siempre desplazados a lo largo de las diagonales del cubo. A temperaturas elevadas, todas las posibles direcciones $\langle 111 \rangle$ son permitidas, y a baja temperatura, los desplazamientos adoptan ya sea la misma orientación (produciendo una simetría romboedra) o a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$ o $\langle 110 \rangle$ preferentes (produciendo una simetría tetragonal u ortorrómbica). En el modelo de modo suave, el desplazamiento del catión B es estable sólo a temperaturas bajas. Por encima de la temperatura de Curie, existe una fuerza de restitución que tiende a empujar al catión B de regreso al centro si este está desplazado. Conforme la temperatura disminuye, el fonón asociado con esta fuerza de restitución (también conocido como fonón de "modo suave") se vuelve más débil, hasta que, a la temperatura de Curie, la frecuencia es cero y el desplazamiento ocurre espontáneamente [30].

2.4 Métodos de síntesis

Dada la relevancia de este tipo de cerámicos avanzados, así como el efecto del método de síntesis sobre sus propiedades finales, se han desarrollado en los últimos años numerosos métodos aplicados en la síntesis de cerámicos ferromagnéticos y ferroeléctricos. Se describen a continuación, los que se han considerado más relevantes.

2.4.1 Reacción en estado sólido

Un cambio de fase ocurre cuando un material cambia su composición o su estructura. Esta transformación puede producirse por un aumento en la temperatura de tal forma que el material interactúe o no, con otro material diferente, en el segundo caso es posible que ocurra una reacción entre ambos materiales, la cual es conocida como: reacción en estado sólido.

Los cambios de fase ocurren en las interfaces y requieren que la interface se mueva. Un cambio de fase en estado sólido ocurre cuando la interface entre dos regiones (volúmenes), los cuales son química o estructuralmente diferentes, se mueve. Cuando las regiones son químicamente iguales, pero tienen estructuras cristalinas diferentes, el proceso se denomina como un cambio de fase y los movimientos atómicos pueden inducir el cambio; por otro lado, si los granos tienen composiciones químicas diferentes, debe de ocurrir una difusión de largo alcance y el proceso tiene una alta probabilidad de formar parte de una reacción en estado sólido.

En los cerámicos, las reacciones en estado sólido involucran usualmente el movimiento de dos especies las cuales es probable que estén cargadas (iones) y es necesario mantener una neutralidad de cargas. Por lo tanto, la característica especial en los cerámicos es el movimiento de cargas y la necesidad de mantener una neutralidad electrónica. Al igual que en otros sistemas, la especie con el movimiento más lento es la que controlará la velocidad de reacción.

La razón por la cual las transformaciones de fase son tan importantes en los cerámicos es que los materiales cerámicos son procesados usualmente en estado sólido. Por otro lado, la mayor dificultad en el estudio de estos procesos es que usualmente ocurren a temperaturas elevadas.

Las transformaciones polimórficas pueden ser descritas en dos tipos generales, dependiendo del tipo de cambios que ocurran en el cristal. Las transformaciones de desplazamiento, tal como lo indica su nombre, involucran únicamente el desplazamiento de átomos; no existe un reordenamiento estructural.

Por otro lado, las transformaciones reconstructivas de fase son asociadas con unas energías de activación altas. Frecuentemente las transformaciones de fase son lentas y, consecuentemente, las estructuras formadas a altas temperaturas pueden conservarse aún a temperatura ambiente sin revertir la forma estable termodinámicamente.

Es posible utilizar las reacciones en estado sólido para producir nuevos materiales cerámicos, mediante la mezcla de polvos precursores (usualmente óxidos) seguida de un tratamiento térmico a temperaturas lo suficientemente altas para que se lleven a cabo las reacciones o transformaciones en estado sólido necesarias [31].

2.4.2 Mecanosíntesis

Dentro de la industria de los cerámicos tradicionales, la molienda y/o mezcla, mediante el uso de molinos de bolas es una práctica común para mezclar arcillas, así como para homogenizar los tamaños de partícula con las cuales se fabrican las piezas. Sin embargo, es posible utilizar molinos cuyo suministro de energía es mayor y pueden utilizarse para obtener soluciones sólidas, así como para producir reacciones químicas a temperatura ambiente las cuales de otra manera tendrían que llevarse a cabo a altas temperaturas.

La mecano-síntesis o activación mecánica es un proceso donde se reduce el tamaño de partícula, lo cual aumenta su reactividad superficial, asimismo proporciona energía que puede ser suficiente para producir cambios de fase, soluciones sólidas y reacciones químicas entre los reactivos a temperatura ambiente.

La eficacia y la eficiencia del proceso está en función de variables tales como el diseño del molino, el volumen del vial o recipiente donde se encuentran las bolas y los precursores, la relación bolas/polvo, en masa, el tamaño de las bolas, la relación entre el volumen de bolas, así como del tiempo de molienda.

La relación bolas/polvo, en masa, es un factor importante debido a que una relación alta usualmente propicia una mezcla más homogénea, sin embargo, si la relación bolas/polvo es muy grande se produce una contaminación elevada de la muestra. Otro factor importante a tener en cuenta es el material del cual están fabricados, tanto el vial, como las bolas, es recomendable que el material del cual están fabricadas las bolas sea más duro que los precursores así como del material a sintetizar, para de esta forma prevenir que el desgaste de las bolas y el vial contaminen la muestra, sin embargo, otra práctica común es sintetizar una muestra, retirar toda la muestra que no se haya adherido a las bolas y al molino, para que de esta forma se produzca una capa tanto en las bolas y el molino la cual ayudará a evitar la contaminación en los procesos subsiguientes de síntesis. A pesar de que hay detractores acerca de la pureza de los materiales obtenidos mediante la activación mecánica, es posible obtener soluciones sólidas con una proporción de soluto-solvente de 1:99. En el mecanismo de reacción de la mecano-síntesis, se considera que la temperatura dentro del molino no es lo suficiente elevada para producir difusión, el fenómeno responsable de las reacciones químicas, desde el punto de vista termodinámico, es debido a la energía superficial producida cuando se generan micro grietas debido a la interacción de las bolas con los reactivos.

Sin embargo, la difusión volumétrica se debe de llevar a cabo en algún grado debido a que los reactivos tienen que viajar del interior al exterior de las partículas para que se lleve a cabo la reacción y en el caso de los dopantes los átomos del soluto tienen que viajar de la superficie de la partícula hasta el interior de la red [31].

2.5.3 Sol-gel

La síntesis de polvos cerámicos mediante sol-gel es un método, que presenta importantes ventajas debido a que un adecuado control de la cinética de las reacciones es posible controlar los tamaños de partícula e incluso es posible sintetizar partículas recubiertas. Otra de las ventajas es que una gran cantidad de reactivos pueden encontrarse comercialmente, aun así, ciertos reactivos poco comunes tales como el $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ pueden ser hasta 250 veces más caros que aquellos más comunes tales como el tetraetil ortosilicato TEOS.

Los reactivos utilizados suelen ser alcóxidos, cuya fórmula general es $\text{M}(\text{OR})_z$, donde M es usualmente un metal, pero también puede ser un no metal tal como el Si, mientras R representa un grupo alquilo. Los alcóxidos tienen ciertas ventajas dentro de las cuales se encuentra la facilidad de purificarlos mediante destilación. Cuando los alcóxidos de los metales a utilizar no tienen buena solubilidad o son muy difíciles de sintetizar como en el caso de los metales alcalinos y alcalinotérreos, es conveniente utilizar sales metálicas tales como citratos y nitratos, las cuales son solubles en solventes orgánicos.

El proceso de sol-gel consiste de tres etapas las cuales son:

- 1) Preparación del sol: La preparación del sol se lleva a cabo mediante la disolución de los reactivos en los solventes adecuados, tales como alcoholes o de ser necesario como en el caso de ciertas sales metálicas son diluidos en el agua que se utiliza para que se produzca la hidrólisis.
- 2) Gelificación.
- 3) Secado y calcinación [32].

2.5 Selección de las fases ferroicas

Como se ha explicado con anterioridad en este capítulo (ec 3,4), el acoplamiento magnetoeléctrico en los multiferroicos bifásicos se origina de forma extrínseca mediante una interacción mecánica entre ambas fases, por esta razón las fases elegidas; la ferroeléctrica y la ferromagnética, deben presentar altos valores de constante piezoeléctrica (d) y magnetostricción (λ) respectivamente. Además de los requerimientos, piezoeléctrico y magnetostrictivo, de cada fase, también es necesario que las temperaturas de sinterización sean similares y que las fases no reaccionen entre ellas a altas temperaturas con la finalidad de obtener compósitos densos en los cuales las fases se encuentren firmemente interconectadas.

2.5.1 Selección del material piezoeléctrico

El titanato zirconato de plomo ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, PZT) tiene un fuerte carácter piezoeléctrico donde su coeficiente piezoeléctrico adquiere valores que oscilan en el rango: $200 \text{ pC/N} < d_{33} < 800 \text{ pC/N}$ (el coeficiente piezoeléctrico es una propiedad tensorial, por lo cual su magnitud depende de la dirección del campo aplicado y la de la simetría del material, en el caso de materiales polarizados la dirección convencional de polarización y medición es el eje z (3)) y sus propiedades pueden ser modificadas manipulando su composición, añadiendo agentes dopantes o cambiando las condiciones de procesamiento. La principal característica de los cerámicos PZT es la frontera de fase morfotrópica (FFM) que separa a las fases romboedrales y tetragonales, cuando $x=0.48$, tal como se muestra en la Figura 2.1. El incremento en las propiedades piezoeléctricas en la FFM se debe a la presencia de 14 ejes de polarización, 8 correspondientes a la fase romboedrales (PbZrO_3) y 6 que corresponden a la fase tetraédrica (PbTiO_3)[33].

A pesar de los altos valores de constante piezoeléctrica propios de los PZT es necesario encontrar alternativas debido a la toxicidad del plomo. Las principales familias de cerámicos piezoeléctricos libres de plomo son a) Niobatos alcalinos, b) titanatos alcalinos de bismuto y c) titanato de bario.

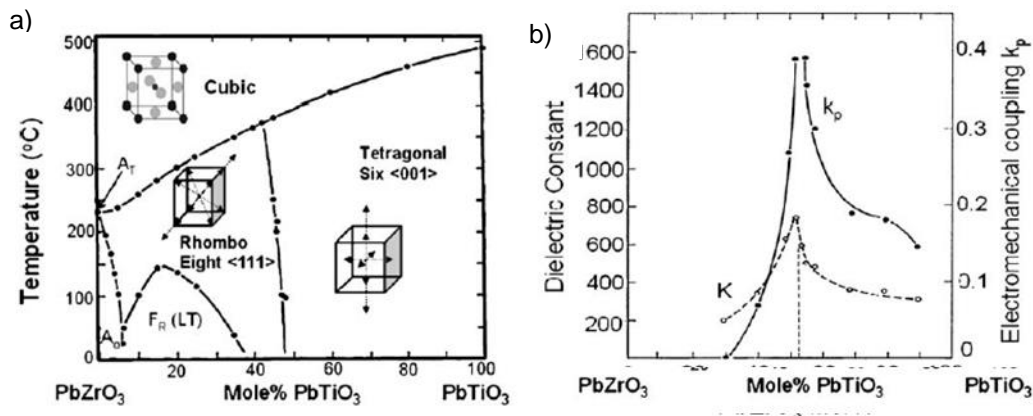


Figura 2.6. a) Diagrama de fases PbZrO₃–PbTiO₃, b) propiedades eléctricas, (constante dieléctrica y acoplamiento electromecánico) versus composición química del sistema PbZrO₃–PbTiO₃ mostrando el incremento de la constante dieléctrica y el factor de acoplamiento electromecánico en la frontera de fase morfotrópica[34].

Los niobatos alcalinos $K_xNa_{1-x}NbO_3$ son cerámicos piezoeléctricos con estructura tipo perovskita, en los cuales las propiedades piezoeléctricas exhiben un máximo cuando la proporción K:Na es de 1:1, $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) este pico en el desempeño es atribuido a la presencia de una FFM Figura 2.2 entre dos fases ortorrómbicas O_1 y O_2 . El coeficiente piezoeléctrico d_{33} del KNN sinterizado en aire es de 80pC/N, el cual puede ser incrementado hasta 100 pC/N modificando las condiciones de procesamiento, incluso es posible alcanzar valores de 150 pC/N para KNN obtenidos mediante SPS o prensado en caliente [10,35,36][33].

Otras alternativas para mejorar el comportamiento piezoeléctrico son; i) el dopaje de KNN con Li, Ta Y Sb [37] $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$; ii) estabilizar la fase romboedral de baja temperatura para obtener una FFM formando soluciones sólidas con otras perovskitas alcalinas tales como $0.92(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.02(Bi_{0.5}Li_{0.5})Ti-0.06BaZrO_3$ obteniendo valores $d_{33}=252$ pC/N y de $d_{33}=490$ para la composición $0.96(K_{0.48}Na_{0.52})(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O_3-0.04Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}ZrO_3$ [38]. Sin embargo ambas alternativas presentan desventajas, en el primer caso, el incremento de la constante piezoeléctrica se debe a una disminución de la temperatura de transición O-T (T_{O-T}), lo cual indica que la mejora se debe a la proximidad con la transición de fase polimórfica (TFP) y no debido a la formación de una FFM, esto es una desventaja debido a que la proximidad con la TFP provoca que las propiedades piezoeléctricas presenten inestabilidad térmica. Por otro lado, la desventaja de formar soluciones sólidas con otras

perovskitas alcalinas las cuales contienen especies volátiles (K, Na, Bi) dificulta el control y la reproducibilidad de las propiedades.

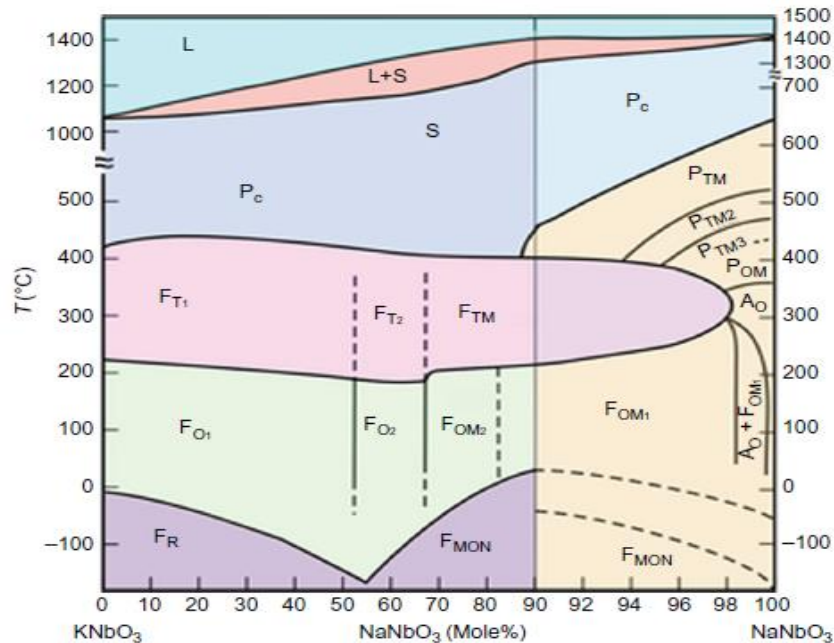


Figura 2.7. Diagrama de fases $x\text{KNa}(1-x)\text{NbO}_3$ [33].

Los titanatos alcalinos de bismuto $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) y $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (KBT) son otra alternativa a los PZT, debido a que el ion Bi^{3+} posee un par de electrones $6s^2$ al igual que el ion Pb^{2+} en los PZT, sin embargo las propiedades de los titanatos alcalinos de bismuto son menores, exhibiendo valores $d_{33}=91\text{pC/N}$ para el KBT puro y de $d_{33}=192\text{pC/N}$ para la solución sólida $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ cuando $x=0.22$ [39].

Las propiedades electromecánicas del BNT puro pueden modificarse mediante el dopaje con K^+ y Li^+ , incrementando el valor de la constante piezoeléctrica hasta $d_{33}=231\text{pC/N}$ [40]. Otra alternativa para incrementar el desempeño del NBT es la formación de soluciones sólidas con BaTiO_3 para obtener una FFM cuando la fracción molar de BaTiO_3 es de 6%, resultando en un valor de $d_{33}=149\text{pC/N}$ [41]. Sin embargo, al igual que en el caso de los niobatos alcalinos, la presencia de átomos volátiles dificulta el control de las propiedades.

El titanato de bario BaTiO_3 (BT) fue el primer ferroeléctrico cerámico policristalino, sin embargo sus propiedades piezoeléctricas $d_{33}=190\text{pC/N}$ fueron superadas por las exhibidas por los PZT, estudios posteriores como el de T. Karaki y colaboradores han demostrado que es posible mejorar la piezoelectricidad en el BT controlando cuidadosamente la microestructura utilizando sinterización de dos pasos, obteniendo así altos valores de constante piezoeléctrica de hasta $d_{33}=460\text{ pC/N}$ [42]. Este método de control/mejora de las propiedades piezoeléctricas no presenta las desventajas que tienen los complejos sistemas de soluciones sólidas utilizados para mejorar las propiedades de los niobatos alcalinos y de los titanatos alcalinos de bismuto mencionados anteriormente (inestabilidad de las propiedades, volatilización de los elementos (K, Na, Li), además dichas desventajas se acentúan cuando el material ferroeléctrico va a ser utilizado en un compuesto multiferroico, en el cual es necesario un proceso de sinterización a altas temperaturas (usualmente mayores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$) lo cual puede promover la formación de fases parásitas. Por lo tanto, el BT es el material elegido como la fase ferroeléctrica de los compósitos multiferroicos magnetoeléctricos en este trabajo debido a la composición libre de plomo del BT y la posibilidad de obtener un buen desempeño piezoeléctrico sin la necesidad de utilizar agentes dopantes que limiten la estabilidad química del BT con la fase ferromagnética durante la sinterización.

2.5.3 Selección de la fase ferromagnética

Los criterios para la selección de la fase ferromagnético son, a) alto coeficiente de magnetostricción b) estabilidad química a altas temperaturas con el titanato de bario.

El primer criterio está relacionado con el fin de producir el acoplamiento magnetoeléctrico, el cual en los materiales compósitos es producto de la interacción elástica entre ambas fases. Un material compatible con el tratamiento térmico del titanato de bario podría ser una ferrita; las ferritas al ser materiales cerámicos al igual que el titanato de bario pueden ser sometidas a tratamiento térmicos a temperaturas de alrededor de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Dos de los principales grupos de materiales magnéticos cerámicos son las hexaferritas y las ferritas cúbicas tipo espinela. El primer grupo, el de las hexaferritas suele presentar los coeficiente de magnetostricción más bajos de alrededor de $\lambda\approx-10\text{ppm}$ [43], por otro lado las ferritas con estructura espinela exhiben un

mayor coeficiente de magnetostricción, las más utilizadas son las ferritas de nickel y las ferritas de cobalto con un coeficiente de magnetostricción desde $\lambda \approx -21$ ppm hasta $\lambda \approx -45$ ppm [44] para las primeras y de hasta $\lambda \approx 400$ ppm [45] dependiendo de tratamiento térmico y la microestructura de las muestras.

La compatibilidad térmica de las tres fases ferrimagnéticas con el titanato de bario ha sido demostrada en otros trabajos [16,46,47], de esta forma la selección se reduce a elegir a la fase con un mayor coeficiente de magnetostricción, la cual es la ferrita de cobalto.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En este apartado se describe el desarrollo experimental que se llevó a cabo para alcanzar cada uno de los objetivos planteados en la presente tesis, y que se engloba en el objetivo general de obtener un material multiferroico bifásico, con diferentes concentraciones de las fases para lograr un acoplamiento magnetoeléctrico de las fases.

3.1 Diseño experimental

Para la obtención de compósitos bifásicos, sin que se produzca interacción química y evaluar el efecto de la composición química de las mezclas sobre las propiedades multiferroicas y el acoplamiento magnetoeléctrico, fue necesario llevar a cabo la síntesis y caracterización de las fases ferroeléctrica y ferromagnética por separado, y posteriormente, analizar los compósitos obtenidos después de realizar la mezcla, prensado y sinterizado. La metodología general que se siguió de acuerdo con el desarrollo experimental de la tesis, que se presenta en la Figura 3.1.

La técnica que se empleó para la síntesis, tal como se ha descrito en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 3.1, es la molienda de alta energía, mientras que, para la obtención de los compósitos, se hizo uso de la metalurgia de polvos tradicional, la cual se basó en mezclado durante 2 minutos en molino de alta energía, prensado uniaxial en prensa hidráulica a 800 MPa, y posterior sinterización a dos pasos con una temperatura $T_1=1200\text{ °C}$ y $T_2=1100\text{ °C}$ durante 2 h, con la finalidad de inhibir el crecimiento de grano del titanato de bario lo cual tiene una influencia positiva en sus propiedades piezoeléctricas.

En lo que hace referencia a la caracterización, la técnica de difracción de rayos X permitió identificar y mediante el uso del método de refinamiento Rietveld se pudo calcular el tipo y la cantidad de las diferentes fases, haciendo posible evaluar los cambios o transformaciones, durante las distintas etapas del proceso de síntesis. La magnetometría de muestra vibrante se utilizó para medir las propiedades magnéticas de la fase ferromagnética y del compósito bifásico, se utilizó un medidor LCR para evaluar las propiedades eléctricas del compósito tales como la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas (tangente delta), y en conjunción con la magnetometría de muestra vibrante permitió evaluar si existe un acoplamiento entre el estado magnético y

ferroeléctrico del material. Adicionalmente la microscopía electrónica de barrido permite observar la morfología y la distribución de las fases de las muestras, siendo estos factores un aspecto crucial en el acoplamiento magnetoeléctrico debido a que este se lleva a cabo mediante una interacción elástica entre ambas fases.

En la Figura 3.1 se muestran las etapas experimentales que se llevarán a cabo, con la finalidad de obtener compósitos bifásicos $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$, que manifiesten acoplamiento magnetoeléctrico.

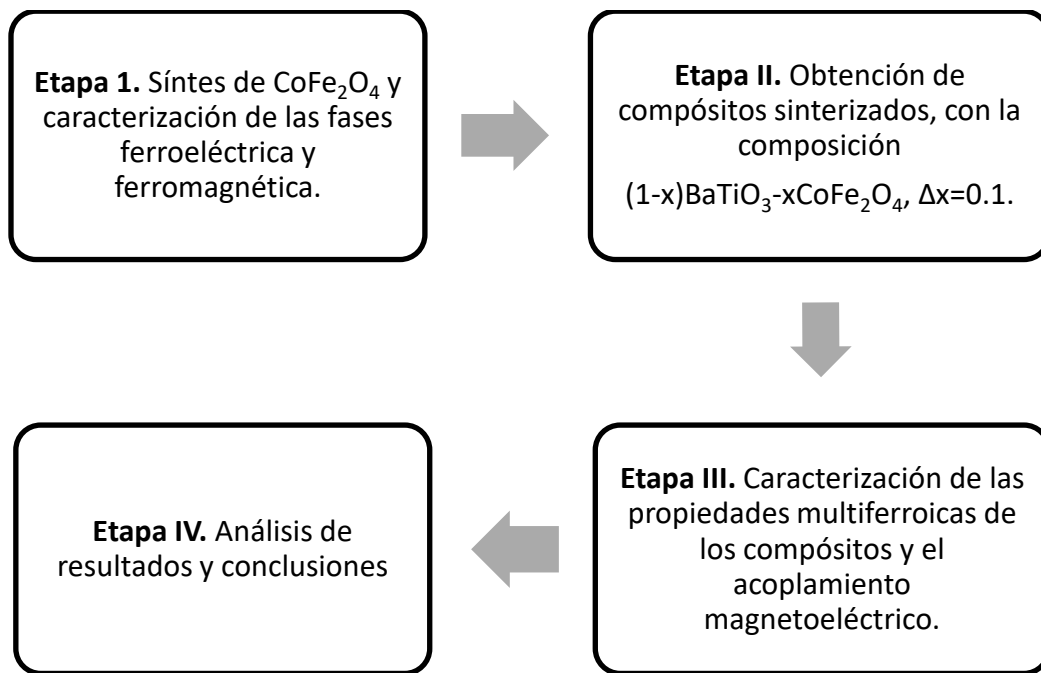


Figura 3.1. Diagrama del desarrollo experimental.

Tal como se aprecia la metodología experimental se dividió en tres etapas, la primera inició con la síntesis de los polvos de CFO y la caracterización de los polvos de CFO y BTO, principalmente se analizó la composición química y la estructura cristalina, para confirmar que las fases sintetizadas corresponden a los óxidos propuestos. Posteriormente en la segunda etapa, se obtuvieron mezclas en las proporciones establecidas para estudiar todo el rango de composiciones, las mezclas se compactaron y se sinterizaron, todos los compactos se caracterizaron desde el punto de vista de composición química y estructura cristalina, con el objetivo de garantizar la obtención de compósitos bifásicos sin interacción química entre ellos, la tercera etapa, se centró en la caracterización de las propiedades multiferroicas de los compósitos, particularmente se analizaron las propiedades magnéticas, eléctricas y dieléctricas.

Esta etapa concluyó con pruebas de acoplamiento magnetodiéctrico, para corroborar la hipótesis planteada al inicio de la tesis. Finalmente, en la última etapa de la tesis, se discutieron y analizaron todos los resultados de una manera conjunta, con la finalidad de comprobar la hipótesis planteada y alcanzar los objetivos.

Para llevar a cabo el desarrollo experimental, se emplearon una serie de reactivos e instrumentos, los cuales se describen detalladamente a continuación.

3.2 Materiales y reactivos

Para la síntesis de polvos de ferrita de cobalto y de los compósitos multiferroicos se utilizaron los reactivos (precursores) mostrados en la Tabla I, en la cual se especifican sus características más relevantes. Tal como se puede observar, se emplearon óxidos que aportan solamente los elementos que conforman el material final, con lo cual se evitó la necesidad de purificar o eliminar elementos o compuestos indeseados, disminuyendo el costo del proceso.

Tabla I. Materiales de Partida.

Reactivo	Pureza %	Peso molecular (g/mol)	Marca
Óxido de hierro (Fe₂O₃)	99.9	159.69	Sigma-Aldrich
Óxido de cobalto (CoO₃)	99.9	74.93	Sigma-Aldrich
Titanato de bario (BaTiO₃)	99.9	233.19	Sigma-Aldrich

3.3 Instrumentos

Se enlistan en la Tabla II los equipos utilizados para la síntesis y caracterización de los compósitos, en la cual se relacionan las características a determinar con el equipo necesario para su caracterización.

A continuación, se hace una breve descripción de cada uno de los equipos utilizados y su función.

Tabla II. Equipos utilizados.

Equipo/Instrumento	Propiedad a determinar
Difractómetro de rayos X	<ul style="list-style-type: none"> • Composición química • Estructura cristalina
Microscopio electrónico de barrido	<ul style="list-style-type: none"> • Morfología y tamaño de partícula
Magnetómetro de muestra vibrante	<ul style="list-style-type: none"> • Propiedades magnéticas • Acoplamiento magnetoeléctrico
Medidor LCR	<ul style="list-style-type: none"> • Propiedades dieléctricas • Acoplamiento magnetoeléctrico
Molino de alta energía	<ul style="list-style-type: none"> • Molienda • Mezcla

3.3.1 Equipos de síntesis

3.3.1.1 Molino de alta energía

Los molinos de alta energía son sistemas electromecánicos constituidos por un motor eléctrico y elementos mecánicos para producir movimientos cíclicos y suministrar energía cinética a los medios de molienda y los reactivos, adicionalmente cuentan con un dispositivo de control que regula el tiempo de molienda. La molienda es un proceso que favorece la activación superficial de las partículas, se realiza en el interior de los viales que contienen las bolas y los reactivos, los viales son sujetados en prensas móviles y son agitados enérgicamente de manera cíclica, describiendo trayectorias en el espacio parecidas a un ocho o el signo infinito durante un intervalo de tiempo determinado.

La energía proporcionada mediante este tipo de molienda es suficiente para lograr ciertas reacciones y transformaciones en estado sólido. Así también, es posible utilizar la molienda de alta energía como un proceso facilitador de la reacción en estado sólido, activando superficialmente las partículas de los precursores, con la finalidad de disminuir la temperatura y/o tiempo requerido para la difusión. El molino empleado, corresponde con el modelo mixer/mill 8000D, marca Spex Sample Prep.



Figura 3.2. Molino de alta energía SPEX 8000D Mixer/Mill.

3.3.1.2 Horno eléctrico de mufla tubular

Un horno eléctrico de mufla tubular es un dispositivo de calentamiento eléctrico, utilizado para realizar tratamientos térmicos, purificación y síntesis de materiales en un laboratorio. Este horno está constituido por: una cavidad cilíndrica o tubo abierto en sus extremos, fabricada con un material refractario, un sistema de calentamiento conformado por resistencias eléctricas en forma de serpentines incrustados en una matriz térmicamente aislante y por un controlador electrónico de temperatura, se utilizó atmósfera oxidante (aire).

El horno tubular se utilizó para tratar térmicamente a las muestras con la finalidad de proporcionar la energía suficiente para obtener la fase espinela inversa de la ferrita de cobalto a partir de los polvos molidos. El horno utilizado fue un horno tubular de tres zonas marca Lindberg/Blue como el que se muestra en la Figura 3.4.



Figura 3.3. Horno tubular de tres zonas Linder/Blue.

3.3.2 Equipos de caracterización

La caracterización es un paso de vital importancia en los trabajos de investigación ya que mediante esta es posible identificar la composición química de los materiales sintetizados, además de permitir caracterizar sus propiedades físicas y de esta forma es posible verificar si las hipótesis que se plantearon fueron acertadas.

3.3.2.1 Difractómetro de Rayos X

El difractómetro de rayos X (de polvo) es un aparato utilizado para identificar muestras cristalinas, cuyo fundamento teórico es la ley de difracción de Bragg.

El principio básico de funcionamiento consta de las siguientes etapas: una muestra en polvo montada en un plato porta muestras es irradiada por un haz monocromático de rayos X, posteriormente un sensor registra los haces de rayos X difractados por la muestra y sus ángulos de difracción, una vez registrados los picos de difracción es posible identificar los planos responsables de la difracción y con ello es posible determinar la estructura cristalina y la composición química de la muestra.

El difractómetro utilizado es un Inel Equinox 2000, el cual se apoya en modernos programas computacionales de búsqueda e identificación de elementos y/o compuestos mediante la base de Datos Internacional JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), se presenta una macrofoto del equipo en la Figura 3.4. El difractómetro consta de:

- Generador de rayos X Siemens K 710H, Potencia 3 kW.
- Tubo de rayos X de Cu tipo FK 60-04 x 12.
- Goniómetro vertical Bragg-Bretano automático con detector de centelleo.
- Monocromador secundario de grafito en entrada del detector.
- Salida digital de datos.



Figura 3.4. Difractómetro Inel Equinox 2000.

3.3.2.2 Magnetómetro de muestra vibrante

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) es un equipo que permite medir y cuantificar las propiedades magnéticas de los materiales con una alta sensibilidad. El principio del funcionamiento de un VSM es medir la fuerza electromotriz inducida en una muestra cualquiera cuando está vibrando a una frecuencia constante, bajo la presencia de un campo magnético estático y uniforme, H , creado entre los polos de un electroimán.

Cuando la muestra vibra con un movimiento sinusoidal se induce una señal eléctrica en el interior de la bobina de detección, que presentará la misma frecuencia de vibración y su amplitud será proporcional al momento magnético [48]. Para el presente trabajo se empleó el magnetómetro de muestra vibrante marca MicroSense EV7, mostrado en la Figura 3.5.



Figura 3.5. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

7.3.2.3 Medidor LCR

El medidor LCR Hioki modelo 3532-50 (inductancia, capacitancia y resistencia) permite medir el comportamiento dieléctrico de compactos en un rango de frecuencias desde 50 Hz hasta 5 MHz. Las mediciones de la constante dieléctrica (permitividad), tangente de delta (pérdidas dieléctricas) y de la impedancia de los compósitos respecto a la frecuencia permiten determinar el comportamiento dieléctrico del material respecto a la frecuencia, permitiendo observar fenómenos de relajación eléctrica en el rango del equipo.

3.4 Métodos

A continuación, se describen los procedimientos que se llevaron a cabo para la síntesis de las muestras en polvo y la posterior preparación de compactos con geometría cilíndrica.

3.4.1 Mecanosíntesis

Para la obtención de la fase ferrimagnética (CFO) se utilizaron mezclas estequiométricas de Fe_2O_3 y CoO para obtener 5 gramos de muestra. Los pesos de óxidos precursores se determinaron a través de las relaciones estequiométricas de óxidos metálicos para obtener el compuesto CFO, de acuerdo a la reacción:



La mezcla de precursores se introdujo en un vial con un volumen de 50 cm^3 , junto con bolas de acero de diferentes diámetros, de tal forma que la relación bolas/polvo sea de 10:1, la cual se ha demostrado eficiente para la síntesis de otros cerámicos avanzados, dentro del grupo de trabajo donde se llevó a cabo esta tesis. Posteriormente, la mezcla se sometió a 5 horas de molienda en 4 intervalos de 90 minutos y un intervalo final de 30 minutos, con pausas entre los intervalos de molienda de 30 minutos con la finalidad de evitar un calentamiento excesivo del contenido de los viales.

3.4.2 Tratamientos térmicos

Una vez terminado el proceso de molienda, los polvos activados mecánicamente se sometieron a un tratamiento térmico, durante 2 horas a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, para completar el proceso de síntesis, debido a que la energía suministrada por la molienda no es suficiente para la obtención de la ferrita de cobalto. Para el caso de los compósitos, el tratamiento térmico se llevó a cabo mediante sinterización de dos pasos [42,45,49–51] en atmósfera oxidante, elevando la temperatura hasta la $T_1=1200 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, una vez alcanzada la T_1 sigue un enfriamiento con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $T_2=1100 \text{ }^\circ\text{C}$, y el proceso de sinterización continuó durante 4 horas a T_2 .

3.4.3 Preparación de los compactos bifásicos

Una vez efectuada la síntesis de las fase ferromagnética, se prepararon compactos cilíndricos de 0.5 g de peso, de acuerdo a las composiciones deseadas; primero utilizando el molino de alta energía para mezclar la ferrita de cobalto y el titanato de

bario con un agregado de 5% en peso de polivinil alcohol como aglutinante durante 2 minutos con una relación de bolas-polvo de 60:1, y posteriormente se introdujeron 0.5 g de las mezclas en un dado de 10 mm de diámetro, al cual se aplicó una presión de 800 MPa durante 20 segundos, finalmente los compactos se sinterizaron utilizando el proceso de sinterización de dos pasos descrito previamente.

Capítulo 4. Análisis y Discusión de Resultados

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el desarrollo experimental de esta tesis, de acuerdo al procedimiento experimental, el cual está descrito en el capítulo III de esta tesis a través del diagrama de flujo general mostrado en la Figura 3.1, y que culminan con la síntesis y caracterización de compactos compósitos a base de dos materiales, uno ferroeléctrico y otro ferromagnético, con la finalidad de promover la obtención de un material multiferroico, y verificar, si se produce el acoplamiento magnetoeléctrico entre las dos fases.

Este capítulo ha sido dividido en cinco apartados de acuerdo desarrollo experimental, en primer lugar, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de la estructura cristalina de los compuestos bifásicos, la cual se determinó mediante difracción de rayos X, posteriormente se analizan las características magnéticas de los compuestos a través de la determinación de los ciclos de histéresis magnéticos. Seguidamente se determinan las propiedades eléctricas y dieléctricas de los compuestos, lo cual se realiza para confirmar el comportamiento ferroico de los compuestos, los resultados anteriores se complementan con un análisis microestructural de los compuestos, el cual se lleva a cabo mediante microscopía óptica y electrónica. Este capítulo concluye con el análisis del acoplamiento magnetoeléctrico de los compósitos en función de la composición.

4.1 Estructura cristalina de compuestos bifásicos

La Figura 4.1 muestra los difractogramas de los compósitos $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$. En los difractogramas es posible apreciar los picos característicos de las fases ferrita de cobalto (ICSD # 98553) y titanato de bario (ICSD # 29147), lo cual confirma la síntesis exitosa de los compósitos, sin embargo, para la concentración $x=0.5$ es apreciable la formación de la fase secundaria $\text{BaCo}_{0.856}\text{Fe}_{10.288}\text{Ti}_{0.856}\text{O}_{19}$ (ICSD #45442). A pesar de lo anterior, las propiedades magnéticas de esta fase son similares a las de la ferrita de cobalto, esto es campo coercitivo de $H_c \approx 1$ kOe y magnetización de saturación $M_s \approx 60$ emu/g [52], por lo que es coherente que no modifique el comportamiento del compósito.

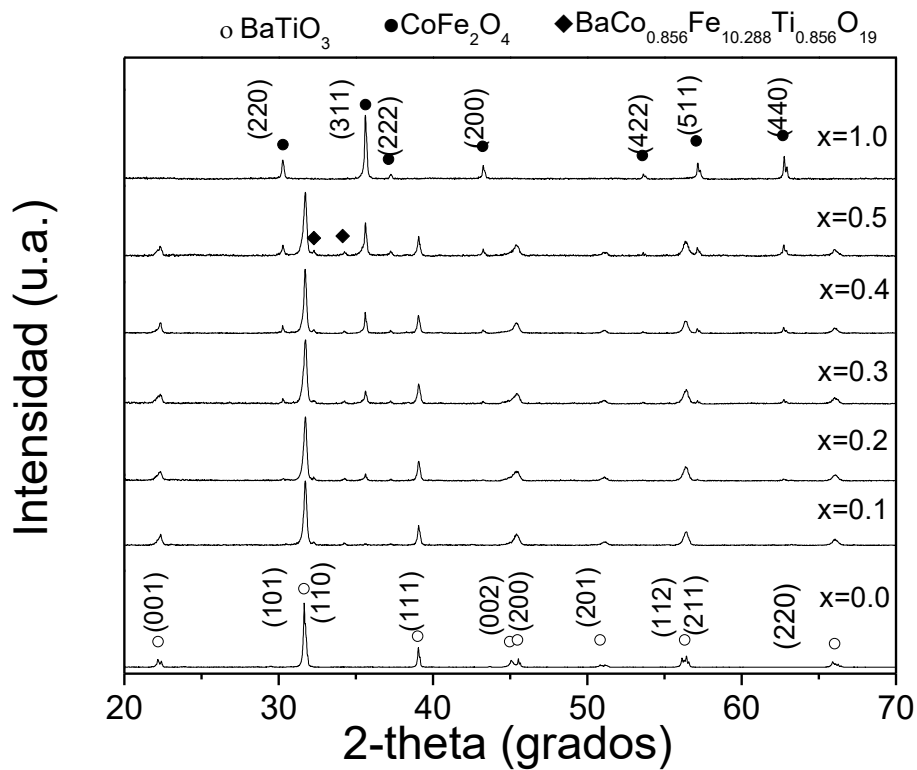


Figura 4.1. Difractogramas de los compuestos bifásicos sinterizados de composición $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ $0.5 \leq x \leq 1.0$.

En el patrón de difracción correspondiente a $x=0.5$, con la misma cantidad en masa de las fases, es evidente que debido a la presencia de bario, el cual tiene un alto número atómico, el pico asociado al titanato de bario difracta con mayor intensidad, lo cual produce que una mayor cantidad de fotones sean dispersados y detectados por el difractómetro. Para visualizar con mayor claridad los picos de difracción de la ferrita de cobalto, que presentan menor intensidad y por lo tanto, se realizó una ampliación de los difractogramas en el rango de 28 a 40 grados de 2-theta, los resultados se muestran en la Figura 4.2, donde se aprecia que aunque de menor intensidad, es posible distinguir en todas las composiciones, los picos correspondientes a la fase de ferrita de cobalto, con lo que se concluye que los compactos están compuestos de dos fases, completamente diferentes, las cuales no interactúan químicamente entre ellas, a excepción de la composición con $x=0.5$, en este caso se llega a formar una fase intermedia, en bajas concentraciones.

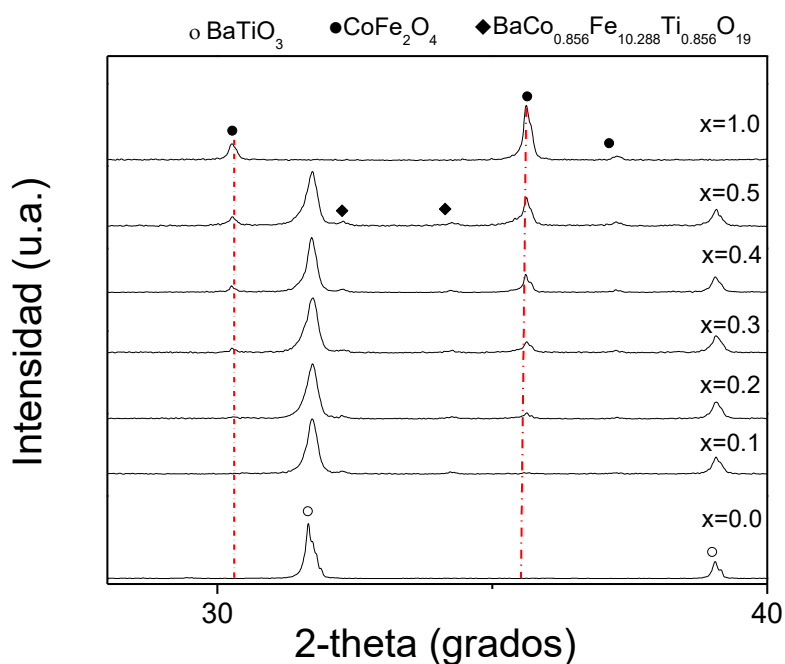


Figura 4.2. Ampliación de los difractogramas de las compuesto bifásicos sinterizados de composición $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ $0.5 \leq x \leq 1.0$.

Con la finalidad de cuantificar las fases presentes en cada compuesto, se realizó un análisis por refinamiento Rietveld, los resultados se presentan en la Tabla III.

Tabla III. Parámetros obtenidos del refinamiento de los difractogramas.

Level doped	Phase	% Phase	χ^2	R_{wp}
(x)	Space group			
0	BaTiO_3	100±0.000	1.87	28.82
	<i>P4mm</i>			
0.1	BaTiO_3	100±0.000	1.44	24.64
	<i>P4mm</i>			
0.2	BaTiO_3	84.64±1.89	1.27	19.82
	<i>P4mm</i>	15.36±1.89		
	CoFe_2O_4			
0.3	BaTiO_3	72.38±1.981	1.16	17.96
	<i>P4mm</i>	27.62±1.981		
	CoFe_2O_4			
0.4	BaTiO_3	62.19±0.0	1.52	19.5
	<i>P4mm</i>	37.81±2.33		
	CoFe_2O_4			
0.5	BaTiO_3	52.01±0.0	1.07	14.52
	<i>P4mm</i>	47.99±0.76		
	CoFe_2O_4			
1	CoFe_2O_4	100.0 ± 0.0	1.12	10.38
	<i>R-3m</i>			

El refinamiento Rietveld confirma que la composición de los compósitos es la esperada, con algunas pequeñas variaciones en lo que respecta a la proporción en peso de las fases, sin embargo esto puede atribuirse a la naturaleza del análisis, así mismo el análisis no muestra una cuantificación de fases secundarias lo cual confirma un método de síntesis adecuado.

4.2 Comportamiento magnético de compuestos bifásicos

Una vez se ha confirmado que el compuesto está conformado por dos fases, las cuales, en términos generales, no interaccionan químicamente entre ellas, los compuestos se analizaron mediante magnetometría de muestra vibrante, particularmente se obtuvo el ciclo de histéresis magnética de cada componente puro mostrado en la Figura 4.3 y los ciclos de los compósitos, presentados en la Figura 4.4.

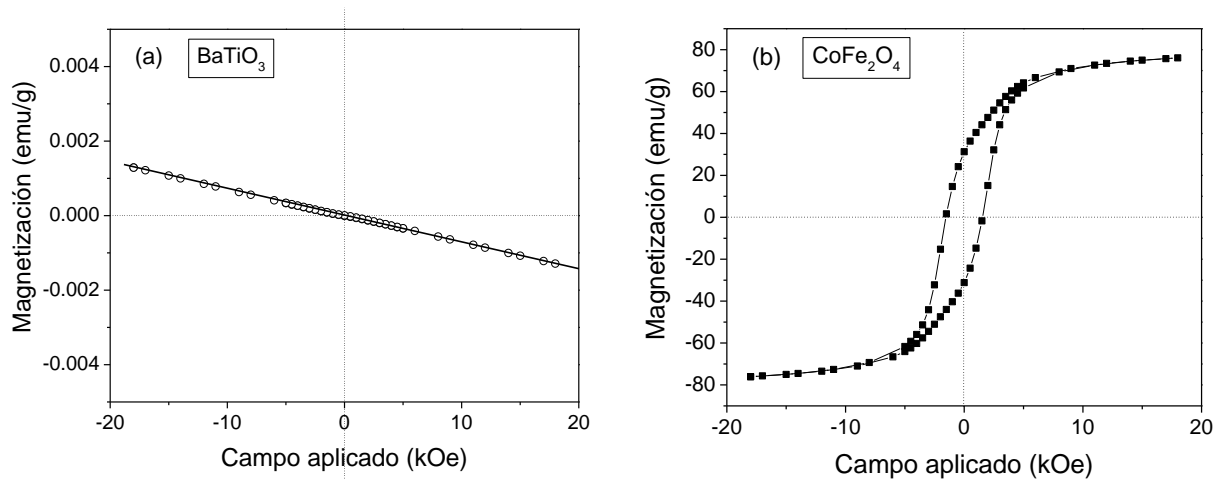


Figura 4.3: Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de compactos de los componentes precursores: (a) BaTiO₃ y (b) CoFe₂O₄.

Tal como se aprecia en la Figura 4.3, las fases puras presentan el comportamiento esperado, ya que como se demostró en el apartado anterior se sintetizaron fases puras. El titanato de bario exhibe un comportamiento diamagnético con una susceptibilidad negativa del orden de $\chi \approx -8.5 \times 10^{-9}$, mientras que la ferrita de cobalto muestra orden ferrimagnético suave, con una magnetización específica a 18 kOe de 76 emu/g, ambos materiales en concordancia con otros autores que sintetizaron el mismo material mediante otros métodos [53,54].

En referencia al comportamiento magnético de los compósitos mostrados en la Figura 4.4, todos los compósitos muestran un comportamiento magnético similar a la ferrita de cobalto, donde sólo se observa variaciones en la magnitud de la magnetización específica, la cual es directamente proporcional a la concentración de la ferrita de cobalto[50]. Para realizar un análisis más preciso, en la Figura 4.5 muestra la relación entre la magnetización de saturación de los compósitos y la concentración de la fase ferrimagnética, es posible apreciar una relación de proporcionalidad lineal (pendiente de la curva) entre la concentración y la magnitud de la magnetización, el comportamiento lineal de la magnetización respecto a la concentración en masa es evidencia de que la magnetización de los compósitos es producida por la fase de ferrita de cobalto.

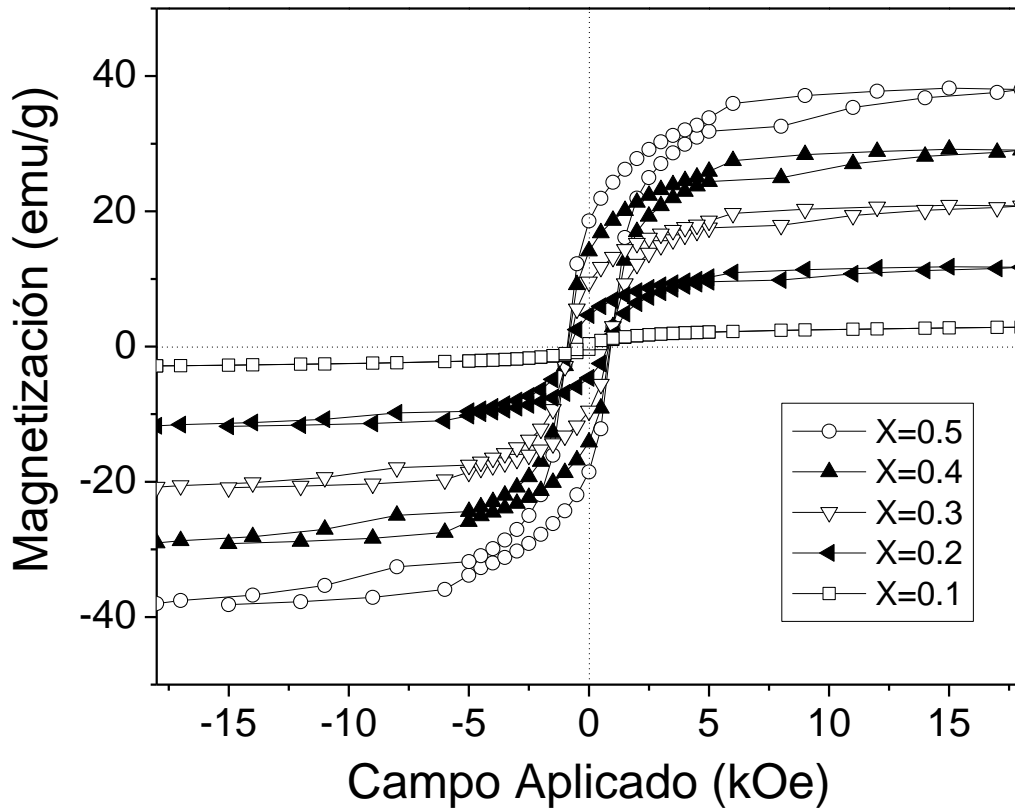


Figure 4.4: Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de muestras cilíndricas de $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $0.5 \leq x < 1.0$.

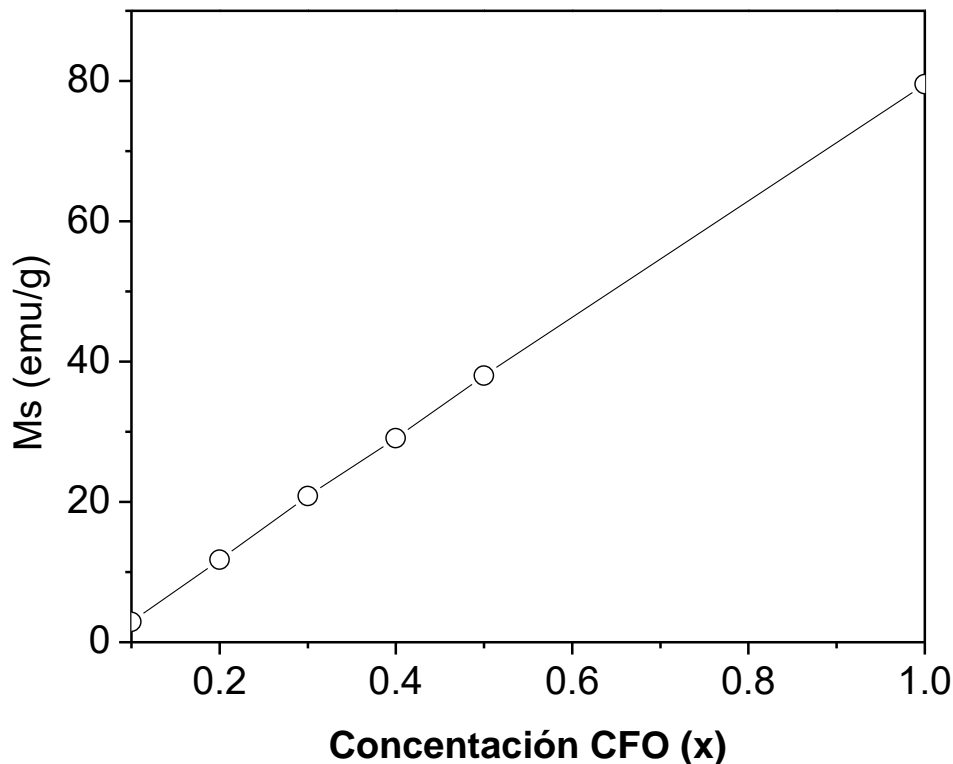


Figura 4.5. Magnetización de saturación frente a concentración de ferrita de cobalto en los compósitos $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$.

En la Tabla IV se enlistan las propiedades o parámetros magnéticos que se extraen del ciclo de histéresis, la tabla corrobora la dependencia de la magnetización de saturación y remanente respecto a la concentración de ferrita de cobalto, adicionalmente es posible observar la variación del campo coercitivo respecto a la concentración de ferrita de cobalto, en este apartado todos los compósitos presentan un campo coercitivo $H_c=500$ Oe, mientras que la fase pura de ferrita de cobalto exhibe un valor de 1 kOe, esto se debe a que en los compósitos las partículas de ferrita de cobalto están separadas y la interacción entre sus dipolos magnéticos es menor lo cual disminuye la energía necesaria para revertir la orientación de los momentos magnéticos, mientras que la fase pura no existen partículas aisladas y los dipolos magnéticos presentan una mayor interacción entre ellos, siendo necesaria la aplicación de una energía mayor para lograr el cambio en la dirección de los momentos magnéticos.

Tabla IV. Parámetros magnéticos, magnetización de saturación (Ms), coercitividad (Hc) y remanencia magnética (Mr) de los compósitos $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

x (adim)	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)
0	0.00122	0.00	0.00
0.1	2.864	500	0.40
0.2	11.8	500	4.64
0.3	20.88	500	9.54
0.4	29.14	500	14.20
0.5	38.18	500	15.54
1	80	500	31.16

4.3 Comportamiento dieléctrico de compuestos bifásicos

El comportamiento dieléctrico de los compósitos es un análisis complicado debido que las propiedades dieléctricas como la permitividad real e imaginaria, son determinadas por más de un fenómeno, por lo cual es necesario conocer los distintos mecanismos de polarización y pérdidas dieléctricas para poder determinar las posibles aplicaciones, así como para identificar cuál de los distintos fenómenos produce los cambios detectados en la caracterización. En el presente apartado se discuten las características de los mecanismos que producen las variaciones en las propiedades dieléctricas.

Tal como se observa en la Figura 4.6, el comportamiento dieléctrico de los compósitos puede ser evaluado estudiando la variación de la permitividad eléctrica con la frecuencia, en la Figura 4.6 se muestra dicha variación, para comprender mejor la gráfica y el comportamiento es necesario observar el comportamiento en los rangos de 50 Hz a 10kHz y de 10 kHz hasta 5MHz. El comportamiento para ambos rangos de frecuencias está relacionado de manera análoga con las propiedades magnéticas, con la proporción de cada una de las fases, a frecuencias por arriba de 10 kHz la magnitud de la permitividad es proporcional con la concentración de titanato de bario, sin embargo, comparando con la magnetización el valor de proporcionalidad es más bajo, poniendo de manifiesto que las propiedades eléctricas son más sensibles, es posible observar que la permitividad para las concentraciones $x=0.1-0.2$; y $x=0.3-0.4$ cambian muy poco; pero los cambios en magnitud son más abruptos para $x=0.2-0.3$ y $x=0.4-0.5$.

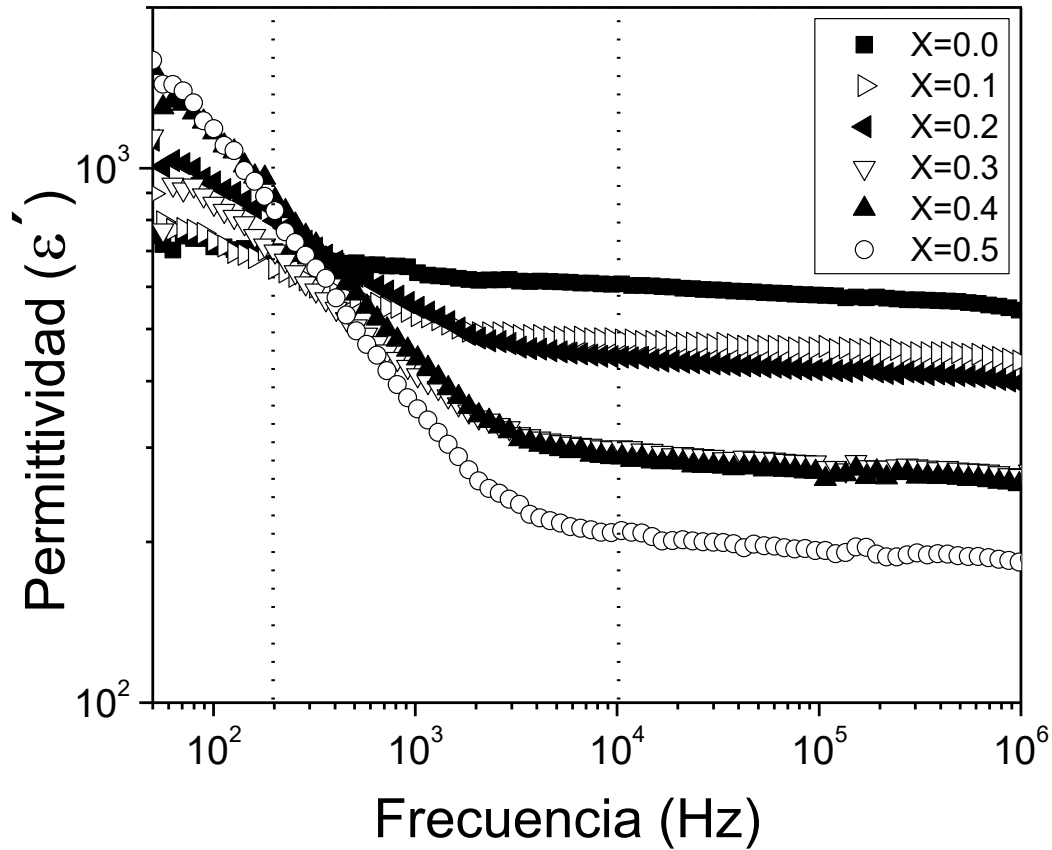


Figura 4.6. Permittividad relativa de los compósitos $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ y de la fase ferroeléctrica BaTiO_3 .

Paralelamente, la permitividad por debajo de 1 kHz, es proporcional a la concentración de ferrita de cobalto, estas diferencias entre frecuencias por abajo o por encima de 10 kHz se deben a dos fenómenos de polarización diferentes, el primero a frecuencias por debajo de 10 kHz corresponde a la polarización interfacial que se origina cuando hay dos fases con diferentes conductividades. En este caso la conductividad de la ferrita de cobalto es mayor y la polarización se produce cuando al aplicar un campo eléctrico, en sus granos se presenta una migración de portadores de carga (polarones) hacia la superficie y se acumulan en la interface con el titanato de bario cuya resistividad es mayor, este fenómeno de polarización es conocido como comportamiento Maxwell-Wagner[55,56] y debido a su naturaleza la relajación de esta polarización se produce a frecuencias en el rango de los kHz. La relajación es el proceso que describe el retardo (tiempo de relajación) del cambio en la polarización dieléctrica respecto a la frecuencia del campo aplicado, en el caso de la polarización interfacial Maxwell-Wagner al

incrementar la frecuencia, la oscilación del campo eléctrico supera la rapidez de movimiento de los portadores de carga y estos no alcanzan a realizar el recorrido de un extremo a otro de los granos, y su contribución a la polarización del material reflejada en la permitividad relativa es anulada.

La Figura 4.7 muestra la variación de las pérdidas eléctricas, tangente de delta ($\tan \delta$) o factor de disipación en función de la frecuencia. Las pérdidas dieléctricas están relacionadas con la energía que no se almacena y se pierde por el flujo de corriente a través del compuesto, así como la energía que requiere mover a los portadores de carga, de esta forma las pérdidas aumentan cuando la concentración de ferrita cobalto es mayor debido a una mayor corriente de fuga a causa de la mayor conductividad de la fase ferrimagnética. El punto donde las pérdidas son máximas define el tiempo de relajación de la polarización interfacial, de este modo es posible observar que la frecuencia del pico de pérdidas máximo se presenta alrededor de los 200 Hz para todas las muestras. La tangente de delta disminuye cuando la frecuencia aumenta debido a que las pérdidas producidas por los procesos de conducción responsables de la pérdidas a abajas frecuencias dejan de responder ante la oscilación del campo eléctrico.

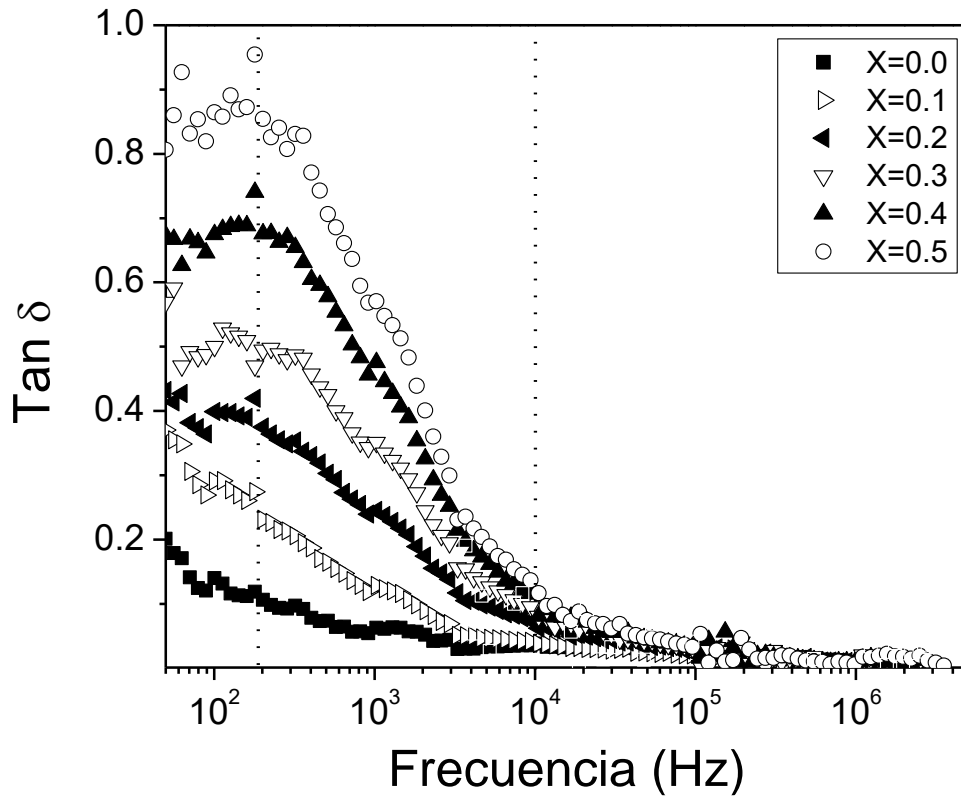


Figura 4.7. Pérdidas dieléctricas versus frecuencia de los compósitos $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$, variando x de 0 a 0.5, $\Delta x=0.1$ ($x=0$ es incluido como referencia).

Las pérdidas dieléctricas graficadas en la figura 4.7 confirman de manera clara que a bajas frecuencias los altos valores de $\tan \delta$ se deben a la conducción y estas se encuentran directamente con la concentración de ferrita de cobalto, la cual es la fase que presenta una mayor conductividad eléctrica. Esto se aprecia de la siguiente forma; la magnitud de las pérdidas aumenta con la concentración de la fase ferrita de cobalto, sin embargo a altas frecuencias, mayores a 100 kHz, convergen en valores cercanos a cero sin importar la concentración de ferrita de cobalto, lo cual es evidencia que a altas frecuencias los fenómenos de pérdidas relativos a la fase de ferrita de cobalto dejan de tener un impacto sobre las pérdidas dieléctricas.

La figura 4.8 muestra la histéresis eléctrica de los compósitos así como de la muestra ferrita de cobalto pura $x=1.0$, no se incluye la muestra de titanato de bario, $x=0.0$ debido a que la muestra se fracturo y las mediciones no se llevaron a cabo, sin embargo es posible observar que la muestra de ferrita de cobalto presenta valores de polarización eléctrica muy bajos debido a que esta no tiene un comportamiento ferroeléctrico y la pequeña acumulación de cargas es un artefacto producido por la polarización interfacial. Por otro lado los compósitos no muestran el comportamiento esperado, esto es, que la polarización sea proporcional a la concentración de titanato de bario de forma análoga con la histéresis magnética, donde la magnetización es proporcional a la concentración de ferrita de cobalto; esto se debe a que a diferencia de las propiedades magnéticas la polarización eléctrica es más sensible a la conectividad o distribución de las fases de los compósitos. En otras palabras, cuando la concentración de ferrita de cobalto es demasiado grande mayor a $x=0.3$ la polarización eléctrica se ve afectada por la interconexión de la fase ferromagnética con mayor conductividad lo cual supone un camino alternativo para la corriente aplicada, la cual en lugar de acumularse en la fase ferroeléctrica se fuga por el “camino” más fácil de la ferrita de cobalto lo cual se ve reflejado en una menor polarización eléctrica.

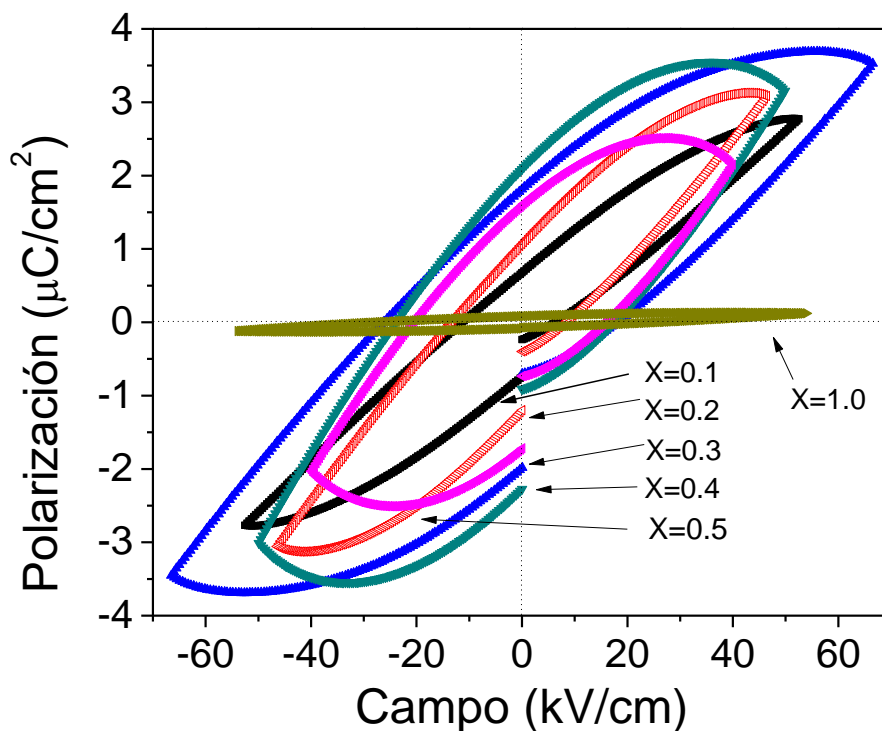


Figura 4.8. Polarización eléctrica de los compósitos $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$, variando x de 0 a 0.5, $\Delta x=0.1$ ($x=1.0$ es incluido como referencia).

La figura 4.9 muestra la variación de la resistividad eléctrica en función de la frecuencia y de la concentración de ferrita de cobalto, es importante mantener en mente que la forma en la cual censa las propiedades el LCR es mediante la impedancia y que la impedancia real es un proporcional a la corriente que circula a través de la muestra por lo cual en la gráfica 4.9 la resistividad aumenta en proporción con la concentración de la ferrita de cobalto a pesar de que la resistividad de esta fase es menor que la de la fase ferroeléctrica de titanato de bario.

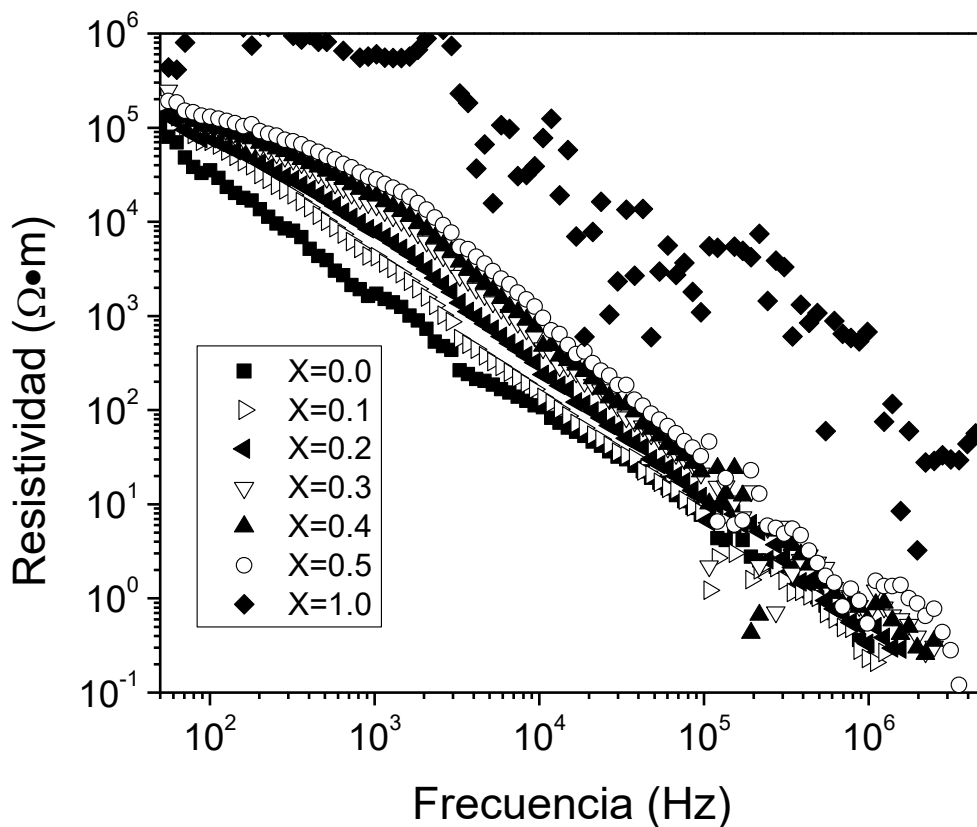


Figura 4.9. Resistividad eléctrica versus frecuencia de los compósitos $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$, variando x de 0 a 0.5, $\Delta x=0.1$ ($x=0$ es incluido como referencia).

Las propiedades dieléctricas muestran una dependencia con la concentración de las fases de los compósitos, en resumen se pueden enumerar de la siguiente forma; a mayor concentración de ferrita de cobalto, las pérdidas y la capacitancia a bajas frecuencias (por debajo de 10 kOe) aumentan debido a la mayor conductividad y a la polarización interfacial, así mismo la polarización eléctrica se ve afectada por la concentración de ferrita de cobalto, cuando la concentración supera el 30% en peso la interconexión de las partículas de ferrita de cobalto limitan la polarización eléctrica.

4.4 Comportamiento microestructural de compuestos bifásicos

Se realizaron análisis mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, con la finalidad de observar la morfología y la distribución de las fases ferroeléctrica-ferromagnética, y adicionalmente, evaluar la calidad de la sinterización de los compactos.

Tal como se aprecia en la Figura 4.10, donde se muestra las micrografías obtenidas mediante microscopía óptica de los compósitos, éstos muestran la presencia de dos fases, una más oscura y una más clara, las cuales se atribuyen a la fase ferromagnética y la ferroeléctrica, respectivamente. Adicionalmente, la microscopía óptica permite observar una distribución bastante homogénea de las fases a lo largo del material, además de confirmar que la fase mayoritaria rodea a las partículas de fase ferromagnética, lo cual es necesario para que se produzca el acoplamiento magneto-eléctrico.

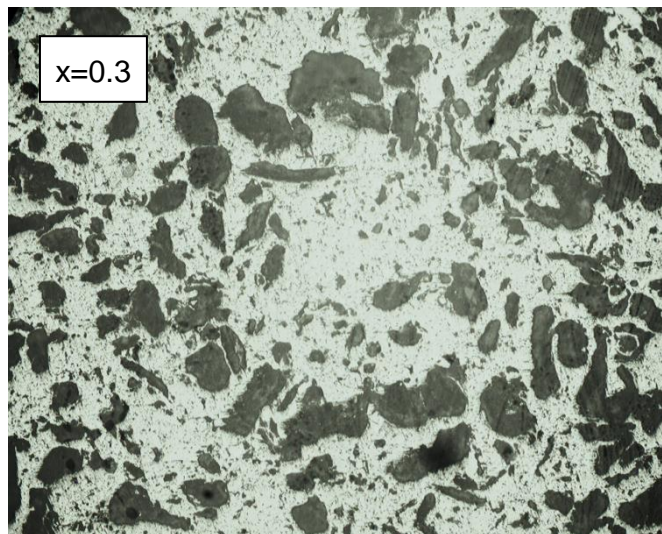
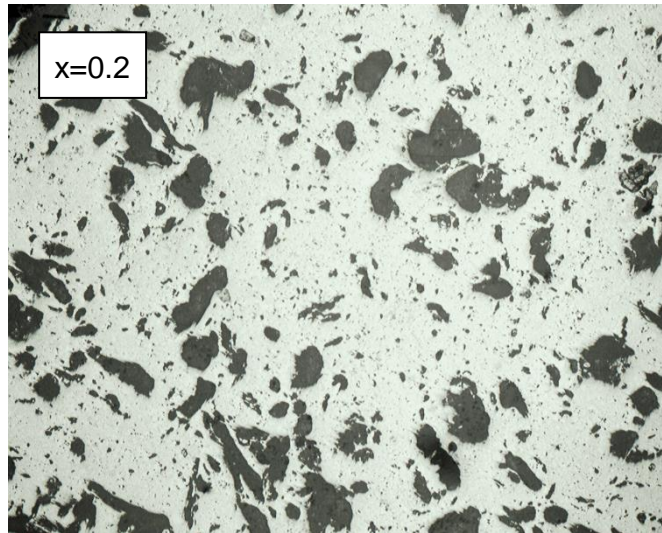
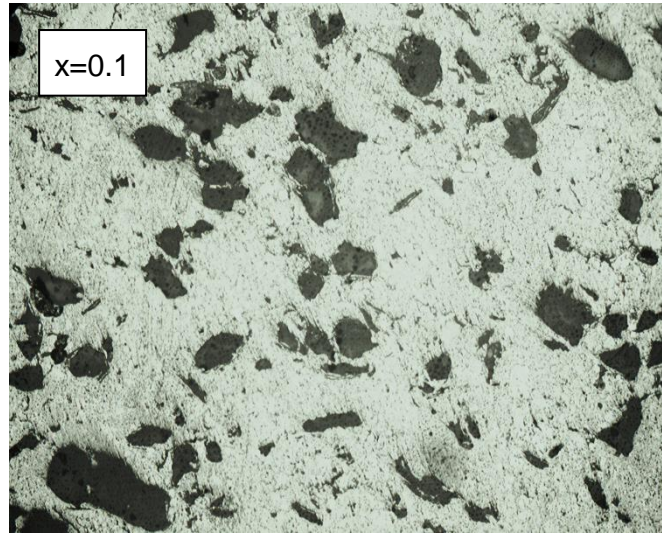


Figura 4.10. Micrografías obtenidas mediante microscopía óptica de los compósitos $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$, para valores de x de: (a) 0.1, (b) 0.3 y (c) 0.5.

Paralelamente, los compactos de las mismas composiciones se observaron mediante microscopía electrónica de barrido, mediante electrones secundarios (SEM) y electrones retrodispersados (BSE), las micrografías se muestran en la figura 4.11. Tal como se aprecia, las imágenes de electrones secundarios permiten observar la morfología y la topografía con detalle, mientras que las imágenes de electrones retrodispersados permiten observar la distribución de las fases, debido a que la intensidad de los electrones retrodispersados es proporcional al número atómico de las fases, de esta forma la fase titanato de bario corresponde a las zonas más brillantes y la fase de ferita de cobalto a las regiones oscuras. Es posible observar en las imágenes de electrones secundarios algunas fases más brillantes, las cuales se asocian a una mala preparación de la superficie mediante el recubrimiento con oro. Como es sabido, la observación con microscopía electrónica precisa que las superficies sean conductoras y una deposición irregular del recubrimiento de oro puede producir un incremento en la cantidad de electrones retrodispersados en las zonas ricas en oro, además el análisis de difracción de rayos x no detecta ninguna fase ajena a la ferrita de cobalto y el titanato de bario; finalmente, en las zonas más brillante es posible apreciar el mismo patrón de distribución de fases con zonas claramente más oscuras que otras y que además tiene coherencia con el patrón de las zonas adyacentes a las líneas brillantes. En referencia al efecto de la composición, de una manera lógica, las fase más oscura, asociadas a la fase ferromagnética, van incrementando en cantidad al incrementar el valor de x. Adicionalmente se observa que no hay interacción química entre las fases, distinguiéndose ambas fases para cualquier composición. Las micrografías de electrones retrodispersados permiten observar un material con baja porosidad, lo cual es evidencia de una buena compatibilidad de las fases seleccionadas debido que tienen temperaturas de sinterización similares lo cual ayuda a que el tratamiento térmico sea efectivo para obtener una alta densidad en ambas fases, otra señal de la compatibilidad es la ausencia de fases secundarias lo cual es evidencia de que a pesar de ser sometidas a alta temperatura, la cual propicia la difusión interfacial necesaria para el crecimiento de fases secundarias en las interfaces. La compatibilidad de las fases es necesaria para la síntesis de compósitos magnetoeléctricos ya que permite que las fases estén firmemente interconectadas lo cual propicia la interacción entre sus órdenes y propiedades, en especial el acoplamiento magnetoeléctrico el cual es el producto de una interacción elástica entre ambas fases.

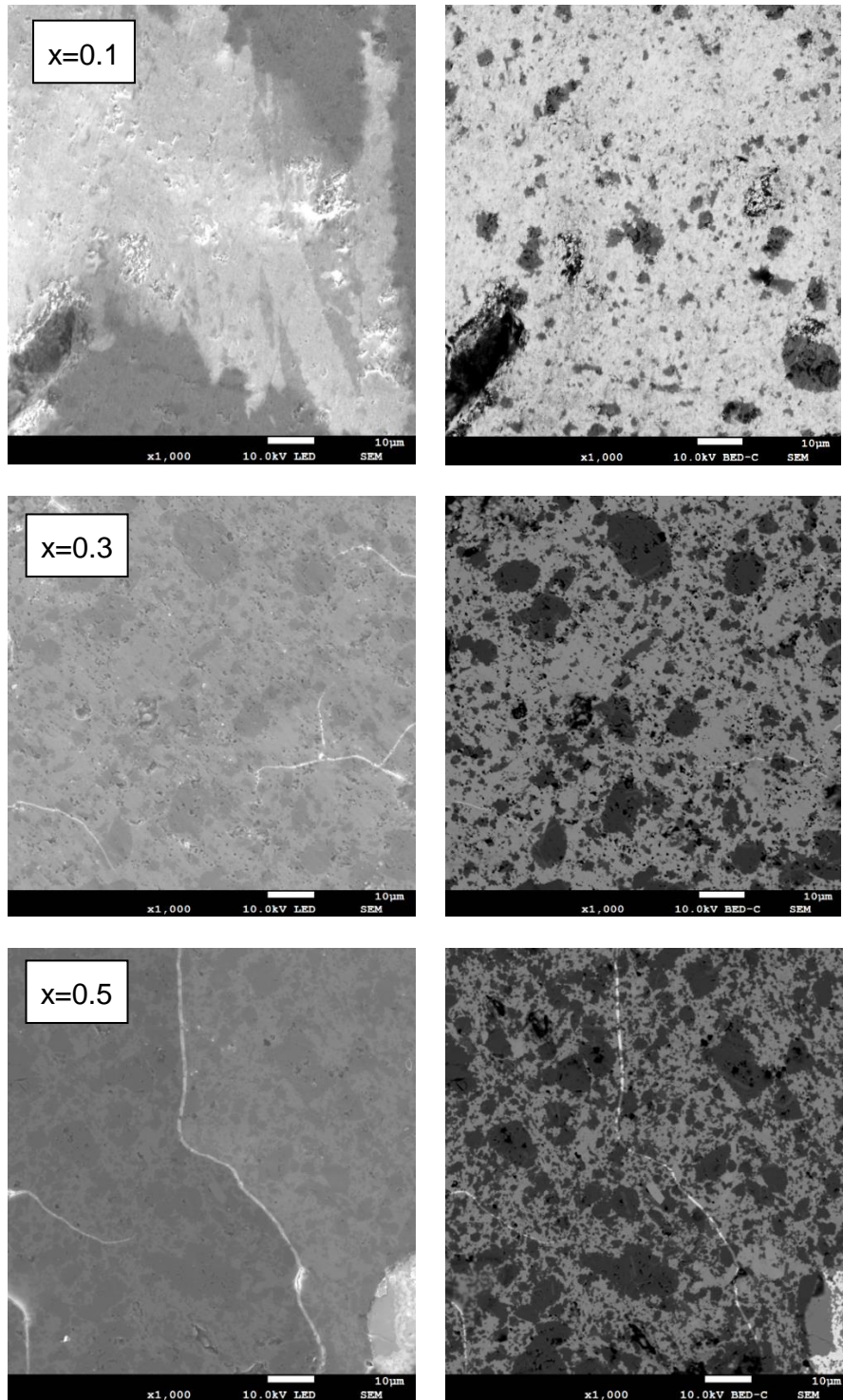


Figura 4.11. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de los compósitos $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$, para valores de x de: (a) 0.1, (b) 0.3 y (c) 0.5, empleando electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha) .

Tal como se observa en las micrográficas correspondientes a las imágenes de electrones retrodispersados, mostradas en la Figura 4.11, muestran que en los tres compósitos las partículas de ferrita de cobalto se encuentran embebidas en una matriz de titanato de bario, esto es un indicio de que la mezcla de las fases mediante molienda de alta energía fue de utilidad para lograr microestructuras uniformes en los compósitos.

Con el fin de confirmar las observaciones extraídas del análisis microestructural en lo que hace referencia a la atribución de las fases, se analizó mediante análisis EDS cada una de las fases, tal como se muestra en la Figura 4.12.

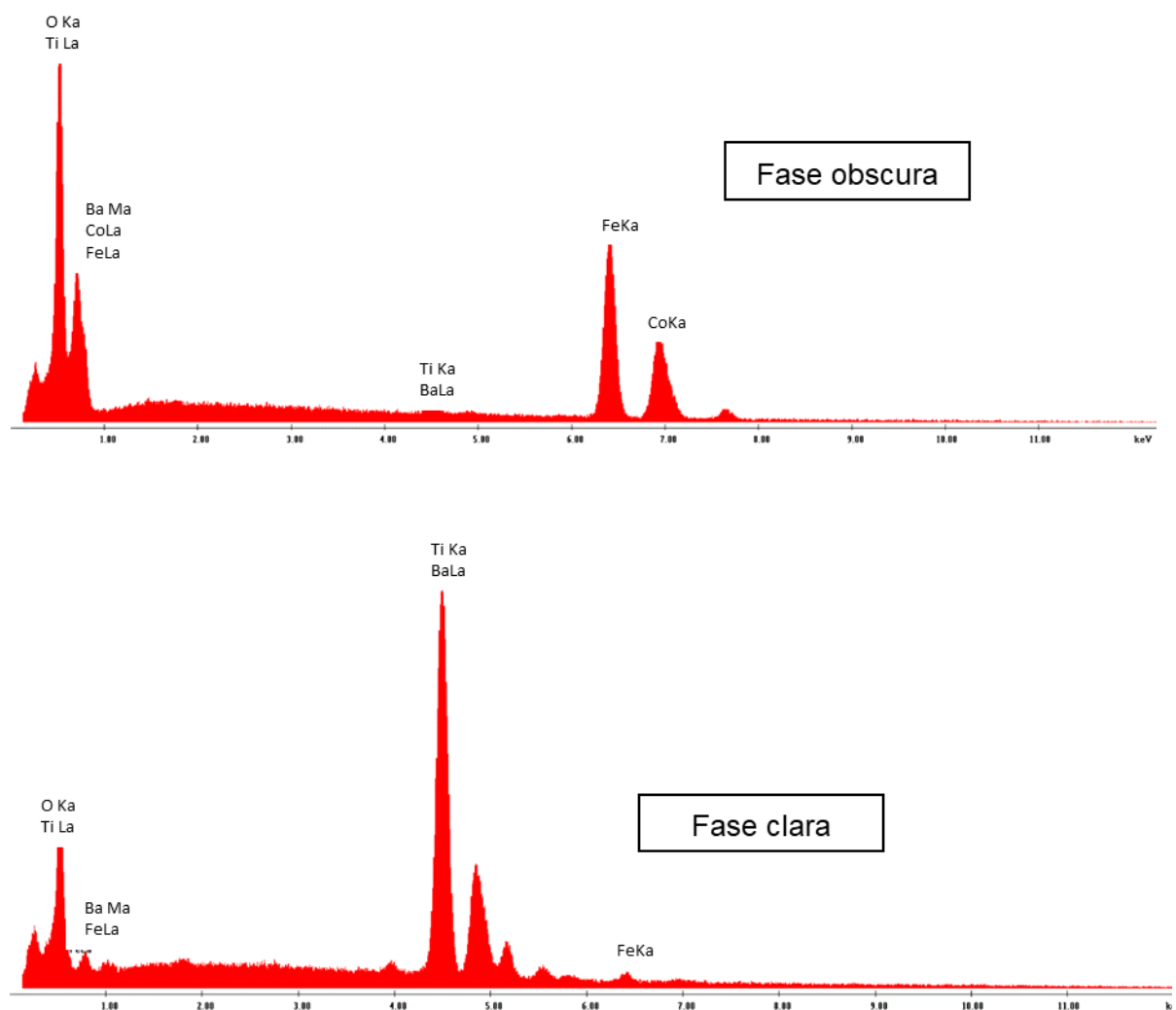


Figura 4.12. Análisis EDS realizado en el compacto con $x=0.5$, determinando cualitativamente la composición atómica de cada una de las diferentes fases que se observan.

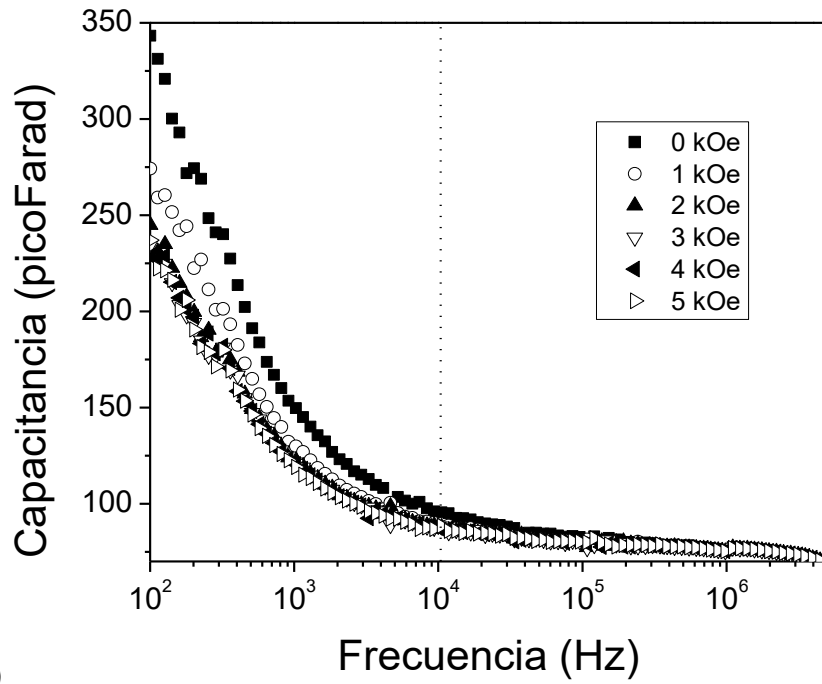
El hecho de tener a una fase embebida en otra ayuda que las interacciones entre ambas fases se produzcan debido a que estas son resultado de la interacción que se da a través de las interfaces, además respecto a las propiedades dieléctricas es de aun de mayor utilidad que las partículas de la fase más conductora se encuentren aisladas por una matriz con mayor resistividad como lo es el titanato de bario, ya que de esta forma se limitan las pérdidas que se originan a causa de las corrientes de fuga, además en el caso de la polarización interfacial ayuda a que las cargas se acumulen en la interface lo cual produce altos valores de capacitancia a frecuencias menores a 10 kHz, la cual además puede ser modulable mediante la aplicación de un campo magnético lo cual se discutirá a detalle en el siguiente apartado.

La figura 4.12 muestra los espectros de EDS de la muestra $x=0.5$, en los espectros es posible observar los picos de emisión característicos de la composición elemental de las fases Fe-Co-O para la ferrita de cobalto y Ba-Ti-O para las regiones de titanato de bario, también es posible apreciar una leve emisión de elementos como el Cobalto y el Hierro en el EDS correspondiente al titanato de bario, esto se puede deber a una pequeña interdifusión debido a que los iones tienen tamaños aproximados y pueden ocupar los mismos sitios en la estructura o bien pueden deberse a que la zona enfocada del haz e electrones excite parcialmente a las zonas de la fase que no es la analizado.

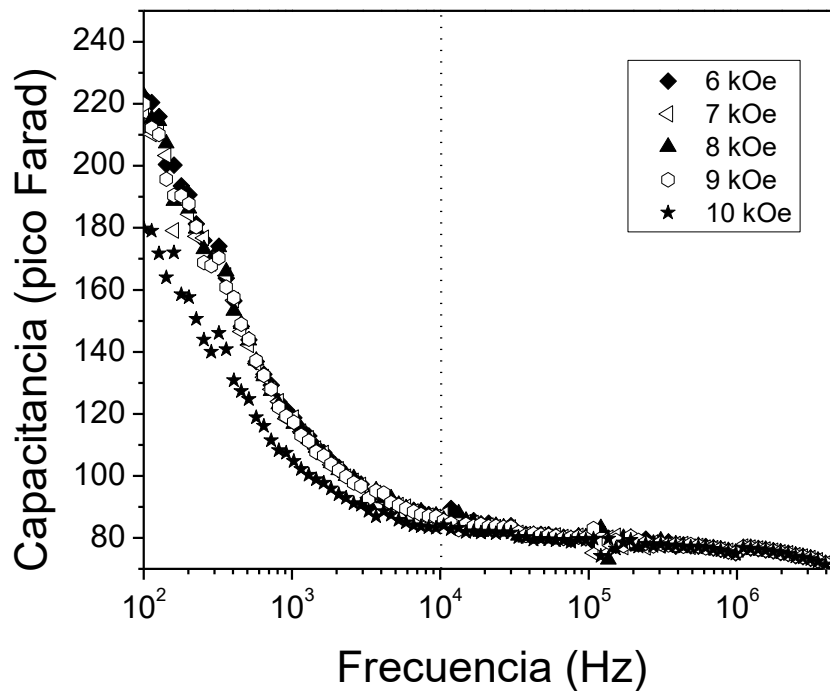
4.5 Acoplamiento magneto-dieléctrico de compuestos bifásicos

El acoplamiento magnetoeléctrico es el principal efecto en cuanto se refiere a los materiales multiferroicos, este efecto es producido por la interacción mecánica entre las fases ferroeléctrica y ferromagnética, sin embargo, este no es el único efecto que se puede producir por la interacción entre ambas fases. En el caso de los compósitos analizados se logró observar un acoplamiento magnetodieléctrico en la muestra con una concentración de ferrita de cobalto $x=0.3$. La presencia de dicho efecto puede ser útil en el desarrollo de dispositivos como filtros ajustables mediante la aplicación de un campo o bien como sensores. En el presente apartado se discute a profundidad los fenómenos que pueden producir este acoplamiento magnetodieléctrico.

La figura 4.13 muestra el cambio en la dispersión de la capacitancia de los compósitos respecto a la frecuencia, en el rango de 100 hasta 5 MHz.



a)



b)

Figura 4.13. Capacitancia vs frecuencia del compuesto $(0.7)(\text{BaTiO}_3)-(0.3)(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ a diferentes campos magnéticos aplicados.

Tal como se aprecia en la figura 4.13 a frecuencias bajas, por debajo de 10 kHz la capacitancia es grande y gradualmente disminuye hasta valores cercano a los 80 pF, el fenómeno detrás de este comportamiento la polarización interfacial tipo Maxwell-Wagner, la cual se presenta cuando en un material existen dos regiones con diferentes conductividades, produciendo una acumulación de cargas en la interfaces entre la fase más conductora y la más resistiva, en este caso la ferrita de cobalto es la fase conductora.

Los cambios en la dispersión causados por la aplicación de campos magnéticos se deben a cambios en los fenómenos de conducción, en este caso se ha elucidado que el fenómeno detrás de la magnetocapacitancia es el fenómeno de tunelamiento[57–62], el cual afecta la cantidad de cargas acumuladas en las interfaces ferrita –titanato.

Los compósitos fueron sometidos a análisis magnetodieléctricos, esto se logró con la ayuda de un porta muestras desarrollado en el laboratorio, el cual permite realizar las mediciones dieléctricas con el LCR y al mismo tiempo aplicar un campo magnético en dirección transversal al campo eléctrico suministrado por el LCR.

En la Figura 4.13 se muestra el comportamiento de la capacitancia del compósito (0.7)(BaTiO₃)-(0.3)(CoFe₂O₄) debido a que esta composición fue la que exhibió un marcado acoplamiento magnetodieléctrico. El hecho de que solo la muestra con $x=0.3$ mostrará un acoplamiento magnetodieléctrico se debe a la distribución de la ferrita de cobalto en los compósitos. Para que se de el tunelamiento es necesario que las dos fases conductores esten separadas por una delgada capa de material aislante.

En el caso de los compósitos la fase conductora es la ferrita de cobalto la cual se encuentra separada por el titanato de bario cuya resistividad es elevada. La condición se da en la muestra con $x=0.3$ debido a que para las concentraciones menores de ferrita las partículas se encuentran muy separadas lo cual impide el tunelamiento, por otro lado para las composiciones con una mayor concentración de ferrita de cobalto, la concentración es tan elevada que se forman cortocircuitos entre las zonas de ferrita de cobalto por donde fluye la corriente en lugar de acumularse en las interfaces y el fenómeno de tunelamiento se ve impedido. En la Figura es posible apreciar que el valor de la capacitancia, en el rango de frecuencias desde 100 Hz hasta 10 kHz es inversamente proporcional al campo magnético (H) aplicado.

El mecanismo que produce la magnetocapacitancia es el tunelamiento, al aplicarse un campo magnético aumenta debido al fenómeno de filtrado de espines, esto es, el tunelamiento solo se da debido a que los electrones que se transportan por el tunelamiento solo pueden pasar a un sitio con una dirección de espín igual, por lo tanto al aplicar campo magnético los momentos se alinean y el filtrado de espines disminuye lo cual produce que las cargas en las interfaces de la ferrita de cobalto disminuyan debido a que aumenta el transporte por tunelamiento en las interfaces ferrita-titanato-ferrita, teniendo como consecuencia una disminución en la polarización producida por el fenómeno Maxwell-Wagner, esta teoría es congruente con los datos de la figura 4.13 en la cual este efecto se ve anulado después de los 10 kHz, frecuencias a las cuales la polarización interfacial deja de aportar a la magnitud de la polarización total, reflejado en el valor de la capacitancia de la muestra, otro indicio es que cuando la resistividad de una de las fases cambia, la frecuencia de relajación lo hace también, sin embargo tal como se observa en la gráfica todas las curvas siguen un proceso similar solo que con una magnitud menor de carga almacenada debido a que parte de los electrones sufren tunelamiento a través de las interfaces que lo permiten.

La figura 4.14 muestra el comportamiento de magnetocapacitancia a diferentes frecuencias, el comportamiento es típico Maxwell-Wagner mostrando una influencia sobre la capacitancia cada vez menor a medida que aumenta la frecuencia del campo eléctrico aplicado, esto es evidencia de que la magnetocapacitancia registrada es debido a un cambio en el transporte de los portadores de carga. Finalmente, este fenómeno no es evidencia de acoplamiento magnetoeléctrico teorizado por Van Suchtelen debido a que no se origina mediante el acoplamiento mecánico de las fases.

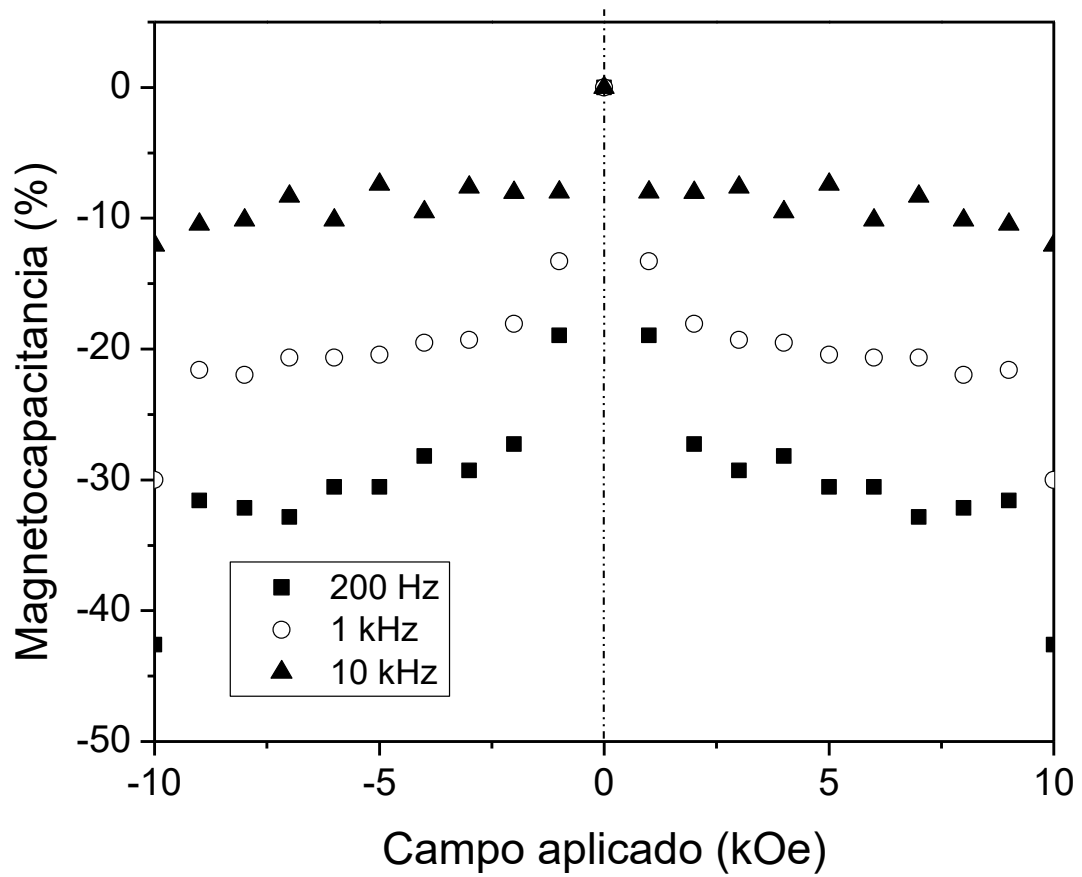


Figura 4.14: Magnetocapacitancia de la muestra con composición $x=0.3$, diferentes frecuencias.

a

Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente compósitos multiferroicos bifásicos en el sistema $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Las micrografías confirman que la molienda de alta energía, como medio de mezcla de las fases, propicia una microestructura con una fase ferromagnética regularmente dispersa en una matriz ferroeléctrica de titanato de bario. Los compósitos muestran evidencias de orden ferromagnético y ferroeléctrico, lo cual confirma que poseen propiedades multiferroicas. Los compósitos muestran buena estabilidad química, observándose la presencia mayoritaria de la fase ferroeléctrica, BaTiO_3 y la fase ferromagnética, CoFe_2O_4 , de manera independiente, sólo para el compósito con una proporción $x=0.5$ de ferrita de cobalto, se formó una fase secundaria $\text{BaCo}_{0.856}\text{Fe}_{10.288}\text{Ti}_{0.856}\text{O}_{19}$ en muy pequeña concentración.

El efecto de magnetocapacitancia registrado en el compósito $(1-0.3)\text{BaTiO}_3-(0.3)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ muestran la potencial capacidad de fabricar dispositivos tales como sensores de campo en los cuales sería posible detectar la intensidad de un campo registrando los cambios en la polarización eléctrica, otra potencial aplicación podría ser el desarrollo de filtros de radiofrecuencia modulables mediante un campo magnético.

El trabajo aquí realizado muestra las capacidades de la molienda de alta energía para desarrollar materiales compósitos en los cuales se requiere un determinado control de la microestructura para obtener nuevas propiedades tales como el acoplamiento magnetodieléctrico, magnetoeléctrico, e incluso podría utilizarse para el desarrollo de materiales que exhiban el fenómeno llamado "Exchange-bias" el cual es de utilidad para desarrollar dispositivos magnetorresistivos.

El trabajo a futuro que podría desarrollarse a partir de lo estudiado en esta tesis podría centrarse en el desarrollo de materiales bifásicos y monofásicos los cuales requieran un control de sus características microestructurales para modular sus propiedades.

Referencias

- [1] M.S. Bernardo, Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: A review, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 53 (2014) 1–14. doi:10.3989/cyv.12014.
- [2] F. Pedro-García, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, A. Barba-Pingarrón, A.M. Bolarín-Miró, Mechanically assisted synthesis of multiferroic BiFeO₃: Effect of synthesis parameters, *J. Alloys Compd.* 711 (2017) 77–84. doi:10.1016/j.jallcom.2017.03.292.
- [3] J. van Suchtelen, Product properties: A new application of composite materials, *Philips Res. Rep.* 27 (1972) 28–37.
- [4] J. van den Boomgaard, R.A.J. Born, A sintered magnetoelectric composite material BaTiO₃-Ni(Co, Mn) Fe₂O₄, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 1538–1548. doi:10.1007/BF00553210.
- [5] J. Van Den Boomgaard, D.R. Terrell, R.A.J. Born, H.F.J.I. Giller, An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 1705–1709. doi:10.1007/BF00540770.
- [6] G. Harshe, J.P. Dougherty, R.E. Newnham, Magnetoelectric effect in composite materials, in: H.T. Banks (Ed.), (1993) 224–235. doi:10.1117/12.148414.
- [7] S. Lopatin, I. Lopatina, I. Lisnevskaya, Magnetoelectric PZT/ferrite composite materials, *Ferroelectrics.* 162 (1994) 63–68. doi:10.1080/00150199408245091.
- [8] J. Ryu, a. V. Carazo, K. Uchino, H.E. Kim, Piezoelectric and magnetoelectric properties of lead zirconate titanate/Ni-ferrite particulate composites, *J. Electroceramics.* 7 (2001) 17–24. doi:10.1023/A:1012210609895.
- [9] G. Srinivasan, C.P. Devreugd, C.S. Flattery, V.M. Laletsin, N. Paddubnaya, Magnetoelectric interactions in hot-pressed nickel zinc ferrite and lead zirconate titanate composites, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 2550–2552. doi:10.1063/1.1795365.

- [10] Q.H. Jiang, Z.J. Shen, J.P. Zhou, Z. Shi, C.W. Nan, Magnetolectric composites of nickel ferrite and lead zirconate titanate prepared by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 279–284. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.02.041.
- [11] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, H.-E. Kim, Magnetolectric Effect in Composites of Magnetostrictive and Piezoelectric Materials, *J. Electroceramics.* 8 (2002) 107–119. doi:10.1023/A:1020599728432.
- [12] Y. Zhou, J. Zhang, L. Li, Y. Su, J. Cheng, S. Cao, Multiferroic composites in nano-microscale with non-solid solution by Co-ferrite and $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ -based ferroelectric matrix, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 535–539. doi:10.1016/j.jallcom.2009.04.154.
- [13] M. Venkata Ramanaa, N. Ramamanohar Reddy, G. Sreenivasulu, K. V. Siva kumar, B.S. Murty, V.R.K. Murthy, Enhanced magnetolectric voltage in multiferroic particulate $Ni_{0.83}Co_{0.15}Cu_{0.02}Fe_{1.9}O_4$ - $\delta/PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ composites - dielectric, piezoelectric and magnetic properties, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 1134–1139. doi:10.1016/j.cap.2009.01.002.
- [14] M. Naveed-Ul-Haq, V. V. Shvartsman, H. Trivedi, S. Salamon, S. Webers, H. Wende, U. Hagemann, J. Schröder, D.C. Lupascu, Strong converse magnetolectric effect in $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ - $NiFe_2O_4$ multiferroics: A relationship between phase-connectivity and interface coupling, *Acta Mater.* 144 (2018) 305–313. doi:10.1016/j.actamat.2017.10.048.
- [15] G. Schileo, C. Pascual-Gonzalez, M. Alguero, I.M. Reaney, P. Postolache, L. Mitoseriu, K. Reichmann, A. Feteira, Yttrium Iron Garnet/Barium Titanate Multiferroic Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1609–1614. doi:10.1111/jace.14131.
- [16] R. Grigalaitis, M.M. Vijatović Petrović, J.D. Bobić, A. Dzunuzovic, R. Sobiestianskas, A. Brilingas, B.D. Stojanović, J. Banys, Dielectric and magnetic properties of $BaTiO_3$ - $NiFe_2O_4$ multiferroic composites, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6165–6170. doi:10.1016/j.ceramint.2013.11.069.
- [17] Y. Shen, J. Sun, L. Li, Y. Yao, C. Zhou, R. Su, Y. Yang, The enhanced

- magnetodielectric interaction of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ multiferroic composites, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 2545–2551. doi:10.1039/c4tc00008k.
- [18] S. V Trukhanov, A. V Trukhanov, V.G. Kostishyn, L. V Panina, A. V Trukhanov, D.A. Vinnik, D. V Karpinsky, Effect of gallium doping on electromagnetic properties of barium hexaferrite, *J. Phys. Chem. Solids.* 111 (2017) 142–152. doi:10.1016/j.jpcs.2017.07.014.
- [19] V.G. Kostishyn, L.V. Panina, A.V. Timofeev, L.V. Kozhitov, A.N. Kovalev, A.K. Zyuzin, Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, *J. Magn. Magn. Mater.* 400 (2016) 327–332. doi:10.1016/j.jmmm.2015.09.011.
- [20] V.G. Kostishyn, L. V Panina, L. V Kozhitov, A. V Timofeev, A.N. Kovalev, Synthesis and multiferroic properties of M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite ceramics, *J. Alloys Compd.* 645 (2015) 297–300. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.024.
- [21] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature.* 442 (2006) 759–765. doi:10.1038/nature05023.
- [22] C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions, *J. Appl. Phys.* 103 (2008). doi:10.1063/1.2836410.
- [23] G. Catalan, J.F. Scott, Physics and applications of bismuth ferrite, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2463–2485. doi:10.1002/adma.200802849.
- [24] S.S. Chougule, B.K. Chougule, Studies on electrical properties and the magnetoelectric effect on ferroelectric-rich $(x)\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4+(1-x)\text{PZT}$ ME composites, *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) 493–497. doi:10.1088/0964-1726/16/2/030.
- [25] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan, Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1062–1087. doi:10.1002/adma.201003636.
- [26] I.V. Lisnevskaya, I.A. Bobrova, T.G. Lupeiko, M.R. Agamirzoeva, K.V. Myagkaya, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Na,Bi,Sr}$ -doped PZT particulate magnetoelectric

- composites, *J. Magn. Magn. Mater.* 405 (2016) 62–65. doi:10.1016/j.jmmm.2015.12.052.
- [27] Y. Takahashi, On the Origin of the Curie-Weiss Law of the Magnetic Susceptibility in Itinerant Electron Ferromagnetism, *J. Phys. Soc. Japan.* 55 (1986) 3553–3573. doi:10.1143/JPSJ.55.3553.
- [28] P.W. Edwards, S. F., & Anderson, Theory of spin glasses, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 (1975) 965–974. doi:10.1088/0953-8984/28/50/501001.
- [29] N. a. Hill, Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 6694–6709. doi:10.1021/jp000114x.
- [30] N.A. Hill, A. Filippetti, Why are there any magnetic ferroelectrics?, *J. Magn. Magn. Mater.* 242–245 (2002) 976–979. doi:10.1016/S0304-8853(01)01078-2.
- [31] C. SURYANARAYANA, *Mechanical Alloying and Milling*, CRC Press, 2004.
- [32] S.K. Burtrand Lee, *Chemical processing of ceramics.*, 2005. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [33] J.F. Li, K. Wang, F.Y. Zhu, L.Q. Cheng, F.Z. Yao, (K, Na) NbO₃-based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3677–3696. doi:10.1111/jace.12715.
- [34] T.R. Shrout, S.J. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?, *J. Electroceramics.* 19 (2007) 111–124. doi:10.1007/s10832-007-9047-0.
- [35] V.R. Mudinepalli, S.H. Song, M. Ravi, J.Q. Li, B.S. Murty, Multiferroic properties of lead-free Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}O₄- δ -Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ composites synthesized by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6882–6888. doi:10.1016/j.ceramint.2015.01.140.
- [36] J.F. Li, K. Wang, B.P. Zhang, L.M. Zhang, Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 706–709.

doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00743.x.

- [37] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, "Lead-free piezoceramics," *Nature*. 432 (2004) 84–87. doi:10.1038/nature03008.1.
- [38] M.H. Zhang, K. Wang, Y.J. Du, G. Dai, W. Sun, G. Li, D. Hu, H.C. Thong, C. Zhao, X.Q. Xi, Z.X. Yue, J.F. Li, High and Temperature-Insensitive Piezoelectric Strain in Alkali Niobate Lead-free Perovskite, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 3889–3895. doi:10.1021/jacs.7b00520.
- [39] V.A. Isupov, Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskites and their solid solutions, *Ferroelectrics*. 315 (2005) 123–147. doi:10.1080/001501990910276.
- [40] Y.R. Zhang, J.F. Li, B.P. Zhang, Enhancing electrical properties in NBT-KBT lead-free piezoelectric ceramics by optimizing sintering temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2716–2719. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02469.x.
- [41] B. Chu, G. Li, Q. Yin, Electrical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2115–2121.
- [42] T. Karaki, K. Yan, T. Miyamoto, M. Adachi, Lead-free piezoelectric ceramics with large dielectric and piezoelectric constants manufactured from BaTiO_3 nano-powder, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 46 (2007) 97–99. doi:10.1143/JJAP.46.L97.
- [43] Y. Zhang, Y.B. Yang, X.G. Chen, S.Q. Liu, C.S. Wang, Y.C. Yang, J.B. Yang, Magnetostrictions and magnetic properties of Nd-Fe-B and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, *Chinese Phys. Lett.* 28 (2011) 077501-1-077501-4. doi:10.1088/0256-307X/28/7/077501.
- [44] A.B. Smith, R. V. Jones, Magnetostriction in Nickel Ferrite and Cobalt—Nickel Ferrite, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 1001–1002. doi:10.1063/1.1708305.
- [45] K. Khaja Mohaideen, P.A. Joy, High magnetostriction parameters for low-temperature sintered cobalt ferrite obtained by two-stage sintering, *J. Magn. Mater.* 371 (2014) 121–129. doi:10.1016/j.jmmm.2014.07.013.

- [46] R.C. Pullar, Combinatorial bulk ceramic magnetoelectric composite libraries of strontium hexaferrite and barium titanate, *ACS Comb. Sci.* 14 (2012) 425–433. doi:10.1021/co300036m.
- [47] S. Lather, A. Gupta, J. Dalal, V. Verma, R. Tripathi, A. Ohlan, Effect of mechanical milling on structural, dielectric and magnetic properties of BaTiO₃–Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ multiferroic nanocomposites, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3246–3251. doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.152.
- [48] E. Legarra Saez, Estibaliz Legarra Saez, Universidad del País Vasco, Euskal Herriko Unibertsitatea, 2010.
- [49] X.H. Wang, P.L. Chen, I.W. Chen, Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 431–437. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00763.x.
- [50] V. Corral-Flores, D. Bueno-Baqués, R.F. Ziolo, Synthesis and characterization of novel CoFe₂O₄-BaTiO₃ multiferroic core-shell-type nanostructures, *Acta Mater.* 58 (2010) 764–769. doi:10.1016/j.actamat.2009.09.054.
- [51] K.K. Mohaideen, P.A. Joy, Enhancement in the magnetostriction of sintered cobalt ferrite by making self-composites from nanocrystalline and bulk powders, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 6421–6425. doi:10.1021/am302053q.
- [52] S.Y. An, I.B. Shim, C.S. Kim, Mössbauer and magnetic properties of Co-Ti substituted barium hexaferrite nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8465–8467. doi:10.1063/1.1452203.
- [53] P.P. Goswami, H.A. Choudhury, S. Chakma, V.S. Moholkar, Sonochemical Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles, *Int. J. Chem. Eng.* 2013 (2013) 1–6. doi:10.1155/2013/934234.
- [54] N. V. Dang, N.T. Dung, P.T. Phong, I.J. Lee, Effect of Fe³⁺ substitution on structural, optical and magnetic properties of barium titanate ceramics, *Phys. B Condens. Matter.* 457 (2015) 103–107. doi:10.1016/j.physb.2014.09.046.
- [55] A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids. 1983, Chelsea Dielectr. London.

12 (1983).

- [56] A.K. Jonscher, Review A new understanding of the dielectric relaxation of solids, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 2037–2060.
- [57] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, Tunnel junctions with multiferroic barriers, *Nat. Mater.* 6 (2007) 296–302. doi:10.1038/nmat1860.
- [58] Y. Yin, Q. Li, A review on all-perovskite multiferroic tunnel junctions, *J. Mater.* 3 (2017) 245–254. doi:10.1016/j.jmat.2017.09.001.
- [59] H.Y. Hwang, S. Cheong, N.P. Ong, B. Batlogg, Spin-Polarized Intergrain Tunneling in LSMO, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 2041–2044. doi:10.1103/PhysRevLett.77.2041.
- [60] S. Matzen, J. Moussy, R. Mattana, K. Bouzehouane, C. Deranlot, S. Matzen, J. Moussy, R. Mattana, K. Bouzehouane, Nanomagnetism of cobalt ferrite-based spin filters probed by spin-polarized tunneling Nanomagnetism of cobalt ferrite-based spin filters probed by spin-polarized tunneling, 042409 (2012). doi:10.1063/1.4738790.
- [61] A. V Ramos, M. Guittet, J. Moussy, R. Mattana, C. Deranlot, F. Petroff, C. Gatel, Room temperature spin filtering in epitaxial cobalt-ferrite tunnel barriers Room temperature spin filtering in epitaxial cobalt-ferrite tunnel barriers, 122107 (2014) 2012–2015. doi:10.1063/1.2787880.
- [62] C. Pettiford, S. Dasgupta, J. Lou, S.D. Yoon, N.X. Sun, Bias field effects on microwave frequency behavior of PZT/YIG magnetoelectric bilayer, *IEEE Trans. Magn.* 43 (2007) 3343–3345. doi:10.1109/TMAG.2007.893790.