



**Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**

**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**

Área Académica de Ciencia de la Tierra y Materiales

Protocolo

**“Acoplamiento magnetoeléctrico en compósitos  
BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”**

Para obtener el título en Licenciatura en:

**Ingeniería de Materiales**

Presenta:

**ACZAYACATLH GONZÁLEZ MENDOZA**

Directores:

Dra. Ana María Bolarín Miró (Director)

Dr. Félix Sánchez de Jesús (Co-Director)



Mineral de la Reforma, Hgo., a 19 de marzo de 2020

Número de control: ICBI-D/444/2020  
Asunto: Autorización de tesis.

**M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO  
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al pasante de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Aczayacatlh González Mendoza**, quien presenta el trabajo de: **“Acoplamiento magnetoeléctrico en compósitos BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”**, después de revisar el trabajo ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: Dr. Félix Sánchez de Jesús  
PRIMER VOCAL: Dra. Ana María Bolarín Miró  
SEGUNDO VOCAL: Dr. Màrius Ramírez Cardona  
TERCER VOCAL: Dr. Moisés Ocampo Fernández  
SECRETARIO: Dra. Claudia Alicia Cortés Escobedo  
PRIMER SUPLENTE: Dr. Roberto Palomino Reséndiz  
SEGUNDO SUPLENTE: M. C. Omar Rosales González

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente  
“Amor, Orden y Progreso”

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI

OAAS/IVL



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras,  
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

“No existen palabras para escribir el sentimiento que me provoca la realización de éste proyecto, en el que muchos seres queridos estuvieron dispuestos a brindarme su apoyo en todo momento”

Primeramente, a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por abrir las puertas de su seno científico para poder estudiar la licenciatura en Ingeniería de Materiales, también por el apoyo que me brindó en el ámbito deportivo, actividad que desarrollé a la par durante mis estudios. A las personas dentro de ésta institución que compartieron información y conocimientos que fueran necesarios durante mi trayectoria como estudiante universitario.

A Dra. Ana María Bolarín Miró, asesora de Tesis, por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento científico. Igualmente, al Dr. Félix Sánchez de Jesús y al Mtro. Omar Rosales González, quienes me brindaron su conocimiento científico y su apoyo, durante el desarrollo de la parte experimental de éste trabajo de Tesis.

A Elsa Fibi Torres Pantoja, quien ha sido un gran apoyo durante los últimos años; agradezco su desinteresada ayuda, por darme una mano y una palmada siempre que lo necesité, por las significativas aportaciones durante éste proyecto. Agradezco no solo por el apoyo brindado, sino por los buenos momentos en los que convivimos.

Al Director de VINIMED S.A. de C.V. Assael Trujillo Viniegra, así como a los integrantes de VINIMED por sus pláticas sin igual llenas de experiencias y consejos de vida, mismos que fortalecieron mi crecimiento personal.

A mis hermanos, Armando Elías y Alejandra quienes siempre me brindan su apoyo incondicional y con los que eh compartido muchos momentos y experiencias gratos.

En especial para mis padres Adalberto E. y Ana M, por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad; muchos de mis logros se los debo a ellos. Me formaron con reglas y con algunas libertades, pero al final de cuentas me motivaron constantemente para alcanzar mis anhelos.

Y para finalizar, quienes fueron mis compañeros de clase durante la universidad, ya que gracias al compañerismo, la amistad y el apoyo moral hicieron de mi etapa universitaria una experiencia grata.

# Contenido

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>8</b>
1.1 Antecedentes.....	9
1.2 Planteamiento del problema.....	10
1.3. Hipótesis.....	11
1.4. Objetivos.....	11
1.4.1 Objetivo General.....	11
1.4.2 Objetivos Específicos.....	11
<b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>12</b>
2.1 Material ferroeléctrico: $BaTiO_3$ .....	12
2.2 Material ferromagnético: $CoFe_2O_4$ .....	13
2.3 Compósitos FE-FM.....	15
2.4 Propiedades eléctricas (dieléctricas).....	18
2.5 Propiedades magnéticas.....	18
2.6 Acoplamiento magneto-eléctrico en multiferroicos.....	19
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>20</b>
3.1 Diseño experimental.....	20
3.2 Materiales.....	22
3.3 Instrumentos.....	25
3.3.1 Instrumentos de medición.....	25
3.3.1 Instrumentos de procesamiento.....	26
3.3.1 Instrumentos de apoyo.....	29
3.3.1 Instrumentos de caracterización.....	31
3.4 Ensayos.....	34
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>38</b>
4.1 Síntesis y caracterización de precursores: $BaTiO_3$ y $CoFe_2O_4$ .....	38
4.1.1 Estructura cristalina.....	38
4.1.2 Distribución de tamaños de partículas.....	40
4.1.3 Propiedades magnéticas.....	43
4.2 Obtención y caracterización de compactos.....	45
4.2.1 Apariencia Macroscópica.....	45
4.2.2 Densidad.....	46
4.2.3 Estructura cristalina de los compactos (compósitos).....	48
4.2.4 Apariencia superficial de los compactos.....	50
4.2.5 Comportamiento magnético de los compactos.....	53
4.2.6 Comportamiento dieléctrico y eléctrico de los compactos.....	55
4.3 Acoplamiento magnetoeléctrico entre BTO y CFO.....	62
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>68</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>70</b>

## Índice de Figuras

Figura 2. 1 Posiciones iónicas de una perovskita .....	12
Figura 2. 2 Estructura que presenta el BaTiO <sub>3</sub> a temperaturas <185.15 K, > 185.15 K, >273.15 K y >403.15°C (b) [17]. .....	13
Figura 2. 3 Esquema de la estructura de la ferrita. ....	14
Figura 2. 4 Esquema de la estructura de la ferrita de cobalto [22]. ....	15
Figura 2. 5 Acoplamiento magnetoeléctrico en materiales multiferroicos [27].....	19
Figura 3. 1 Diagrama de flujo experimental.....	20
Figura 3. 2 Polvo de BaTiO <sub>3</sub> .....	22
Figura 3. 3 Polvo de CoO.....	23
Figura 3. 4 Polvo de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	23
Figura 3. 5 Macro foto de polvos de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y CoO. ....	23
Figura 3. 6 Macro foto de la mezcla de polvos de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y CoO sometido a molienda de alta energía durante 5 horas para obtener CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	24
Figura 3. 7 Macrofoto de polvo de a) PVA empleado como lubricante para el prensado y la extracción del compacto, b) polvo de BaTiO <sub>3</sub> y c) polvo de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> para la obtención de los compósitos. ....	24
Figura 3. 8 Compactos BTO-xCFO (x=0.25, 0.30 y 0.35). ....	24
Figura 3. 9 Macro Foto de los compactos en horno a 1200 °C. ....	25
Figura 3. 10 Balanza analítica de precisión.....	25
Figura 3. 11 Micrómetro digital. ....	26
Figura 3. 12 Molino de alta energía.....	26
Figura 3. 13 Viales dentro del molino preparados para la síntesis. ....	27
Figura 3. 14 Panel de Control de calentamiento. ....	27
Figura 3. 15 Horno eléctrico de inducción.....	28

Figura 3. 16 Matriz para hacer los compactos. ....	28
Figura 3. 17 Prensa hidráulica. ....	28
Figura 3. 18 Agitador Ultrasónico. ....	29
Figura 3. 19 Pulidora. ....	29
Figura 3. 20 Compacto con acabado espejo. ....	30
Figura 3. 21 Sputter SC7620. ....	30
Figura 3. 22 Bomba de vacío de Sputter SC7620. ....	30
Figura 3. 23 Porta muestras para Sputter SC7620. ....	31
Figura 3. 24 Porta muestras para DRX. ....	31
Figura 3. 25 Difractómetro de Rayos X. ....	31
Figura 3. 26 Analizador de tamaño de partículas por difracción láser. ....	32
Figura 3. 27 Microscopio óptico. ....	32
Figura 3. 28 Medidor LCR. ....	33
Figura 3. 29 Adaptador 4 a 2 para Medidor LCR. ....	33
Figura 3. 30 Porta muestras para Medidor LCR. ....	33
Figura 3. 31 Magnetómetro de muestra vibrante. ....	34
Figura 3. 32 Diagrama Temperatura vs tiempo. ....	36
Figura 4. 1 Difractograma de los polvos precursores: BTO y CFO. ....	39
Figura 4. 2 Celda unitaria de (a) BTO y (b) CFO. ....	39
Figura 4. 3 Difractogramas de las mezclas de polvos (compósitos): BTO-xCFO (x=0.25, 0.30 y 0.35). ....	40
Figura 4. 4 Distribución de tamaños de partículas de los polvos precursores BTO y CFO, expresado en: (a) % diferencial y (b) acumulado. ....	41
Figura 4. 5 Distribución de tamaños de partícula de mezclas para obtener los compósitos BTO-xCFO (x=0.25, 0.30 y 0.35), expresado en: (a) % diferencial y (b) acumulado. ....	42
Figura 4. 6 Ciclo de histéresis magnético delos polvos de partida: BTO. ....	44

Figura 4. 7 Ciclo de histéresis magnético de los polvos de partida: CFO. ....	44
Figura 4. 8 Macro Foto de los compactos sinterizados ( $x=0.3$ ) a diferentes temperaturas, de izquierda a derecha:1000, 1100 y 1200 °C durante 3 horas. ....	46
Figura 4. 9 Densidad de los compactos en verde (sin sinterización), en función de la composición ( $x$ ). ....	46
Figura 4. 10 Densidad de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas, desde 1000 °C hasta 1300 °C durante 3 horas, en función de la composición ( $x$ ).47	
Figura 4. 11 Difractograma de compósitos (compactos) sinterizados a 1000 °C de composición BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$ y $0.35$ ).....	49
Figura 4. 12 Difractograma de compósitos (compactos sinterizados a 1100 °C de composición BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$ y $0.35$ ).....	49
Figura 4. 13 Difractograma de compósitos (compactos) sinterizados a 1200 °C de composición BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$ y $0.35$ ).....	50
Figura 4. 14 Micrografía de compactos sinterizado a 1000°C BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$ y $0.35$ ). ....	51
Figura 4. 15 Micrografía de compacto sinterizado a 1200°C BTO-XCFO para valores de $x$ de 0.25, 0.30 y 0.35.....	52
Figura 4. 16 Ciclo de histéresis magnético de diferentes compósito BTO-XCFO ( $x=0.25, 0.30$ y $0.35$ ) sinterizados a 1000 °C. ....	53
Figura 4. 17 Ciclo de histéresis magnético de diferentes compósito BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$ y $0.35$ ) sinterizados a 1100 °C. ....	54
Figura 4. 18 Ciclo de histéresis magnético de diferentes compósito BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$ y $0.35$ ) sinterizados a 1200 °C. ....	55
Figura 4. 19 Resistividad eléctrica del compósito BTO-XCFO ( $x=0.25, 0.30$ y $0.35$ ) sinterizados a 1000 °C. ....	56
Figura 4. 20 Conductividad eléctrica del compósito BTO-XCFO ( $x=0.25, 0.30$ y $0.35$ ) sinterizados a 1100 °C. ....	57
Figura 4. 21 Conductividad eléctrica del compósito BTO-XCFO ( $x=0.25, 0.30$ y $0.35$ ) sinterizados a 1200 °C. ....	58
Figura 4. 22 Permitividad relativa y factor de pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) del compósito BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$ y $0.35$ ) sinterizados a 1000 °C. ....	59
<i>Figura 4. 23 Permitividad relativa y factor de pérdidas dieléctricas del compósito BTO-xCFO (<math>x=0.25, 0.30</math> y <math>0.35</math>) sinterizados a 1100 °C. ....</i>	<i>60</i>

Figura 4. 24 factor de disipación de pérdidas dieléctricas y permitividad relativa del compuesto BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$ y $0.35$ ) sinterizados a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	61
Figura 4. 25 Conductividad eléctrica del compuesto BTO-0.30CFO sinterizado a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	62
Figura 4. 26 Conductividad eléctrica del compuesto BTO-0.30CFO sinterizado a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	63
Figura 4. 27 Conductividad eléctrica del compuesto BTO-xCFO-0.30 sinterizado a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	63
Figura 4. 28 Permitividad relativa y factor de pérdidas dieléctricas del compuesto BTO-30CFO sinterizado a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	64
Figura 4. 29 Permitividad relativa y factor de pérdidas dieléctricas del compuesto BTO-30CFO sinterizado a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	65
Figura 4. 30 Permitividad relativa y factor de pérdidas dieléctricas del compuesto BTO-30CFO sinterizado a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	66

## Índice de Tablas

Tabla I Dimensiones y pesos de compactos en verde. ....	35
Tabla II Dimensiones y pesos de compactos después de sinterizar. ....	36
Tabla III Dimensiones y pesos de compactos después cubrir con Au-Pt. ....	37

## Capítulo I. Introducción

Los materiales magnetoeléctricos multiferroicos son aquellos materiales que exhiben simultáneamente ferroelectricidad y ferromagnetismo acoplados. En la última década han estimulado mucha actividad de investigación por su interés científico y por ser materiales prometedores para el desarrollo de memorias magnetos eléctricas, que permitirán almacenar mayor cantidad de información en menor espacio, además a una velocidad de transferencia muy superior a la que se dispone en la tecnología actual.

Los compuesto multiferroicos que están formados por una única fase (monofásicos) natural son raros, y sus respuestas magneto eléctricas son relativamente débiles o se producen a temperaturas demasiado bajas para aplicaciones prácticas. Los compósitos multiferroicos que incorporan tanto fases ferroeléctricas como ferri/ferromagnéticas, típicamente producen una respuesta de acoplamiento magnetoeléctrico gigante por encima de la temperatura ambiente, lo que las prepara para aplicaciones tecnológicas [1].

La polarización dieléctrica de un material bajo un campo magnético o una magnetización inducida bajo un campo eléctrico requiere la presencia simultánea de un orden de largo alcance de momentos magnéticos y dipolos eléctricos. El efecto magnetoeléctrico puede lograrse utilizando compósitos que consisten en mezclas de fases piezomagnéticas y piezoeléctricas individuales o fases magnetostrictivas y piezoeléctricas individuales. Una forma es usar la propiedad del producto del efecto piezoeléctrico y magnetostrictivo, que permite disponer de dispositivos de respuesta más rápida y de mayor capacidad [2].

Cuando se aplica un campo magnético al material compósito, el material magnetostrictivo se deforma, como consecuencia del campo magnético. Esta tensión induce una tensión en el piezoeléctrico, que genera el campo eléctrico. El efecto inverso también es posible, en el que el campo eléctrico aplicado al material piezoeléctrico produce tensión, que se transfiere como tensión al material magnetostrictivo. Esto provoca el cambio en la permeabilidad magnética del material [3].

El acoplamiento magnetoeléctrico en los materiales compósitos se basa en una composición óptima, una microestructura homogénea y un contacto antideslizante entre las diferentes fases [4]. El acoplamiento entre los óxidos ferroeléctricos y ferromagnéticos es responsable del efecto magnetoeléctrico, la disponibilidad de compósitos que cumplan estos requerimientos es escaso y cada técnica de confirmado determina el acoplamiento [1].

El efecto de acoplamiento da como resultado los compósitos magneto-dieléctricos por una gran constante piezoeléctrica, una gran magnetostricción y una gran área interfacial entre las fases. El desarrollo microestructural en el compósito a través de diferentes métodos de síntesis juega un papel importante en el efecto resultante, pequeños cambios en los parámetros pueden eventualmente cambiar las propiedades resultantes en esos procesos difíciles. La geometría de las fases individuales en los compuestos juega un papel importante en la decisión de la microestructura final y las propiedades de los compósitos. A partir de la clasificación tradicional de los compósitos, es fácil dar las anotaciones a los compósitos, que dependen de la continuidad de cada fase en espacios tridimensionales [5].

La perovskita,  $\text{BaTiO}_3$ , es el único compuesto ferroeléctrico altamente estudiado que puede estabilizarse en fase tetragonal (ferroeléctrica) a temperatura ambiente y cambia a cúbica (fase paraeléctrica o no polar) por encima de la temperatura de Curie (TC). Se necesita un coeficiente piezoeléctrico grande para obtener un efecto magneto-dieléctrico grande, ya que el coeficiente magneto-dieléctrico es un efecto de acoplamiento mecánico [4].

Por su parte, la ferrita cúbica  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es el material ferromagnético que presenta la mayor magnetostricción, o lo que es lo mismo, es capaz de presentar la mayor deformación al ser sometido a un campo magnético [6]. Es por lo anterior, que la unión de un ferroeléctrico piezoeléctrico y un ferromagnético magnetostrictivo si se unen mecánicamente, sin fomentar la difusión química entre las fases, sólo una perfecta unión entre ellas, promoverá la obtención de un compósito multiferroico magnetoeléctrico, el material compósito en su conjunto se puede considerar macroscópicamente como un material nuevo y homogéneo con un efecto magnetoeléctrico que ninguna de las fases de composición presenta por sí solo.

### **1.1 Antecedentes.**

Los materiales multiferroicos magnetoeléctricos que se caracterizan por mostrar un orden magnético y eléctrico simultáneo, han estimulado recientemente mucho interés científico y tecnológico, debido a las implicaciones que tiene poder controlar un campo eléctrico aplicar un campo magnético y viceversa, para aplicaciones tales como memorias magneto-eléctricas, memorias de estado sólido, las cuales son mucho más rápidas, eficientes y con mayor capacidad de almacenamiento que las actuales [7].

La coexistencia de subsistemas magnéticos y eléctricos genera el material con la propiedad "producto" (es decir, el compósito exhibe respuestas que no están disponibles en las fases de componentes individuales), permitiendo así un grado adicional de libertad en el diseño de actuadores, transductores y dispositivos de almacenamiento.

Este acoplamiento no es normal encontrarlo en sistemas monofásicos, siendo la  $\text{BiFeO}_3$  el único material que la presenta por encima de la temperatura ambiente, sin embargo, presenta muchas dificultades en este acoplamiento [8,9]. Esta dificultad hizo estudiar sistemas bifásicos, en los que cada fase sería la responsable de una propiedad ferroica, particularmente un compuesto integrado por una fase ferromagnética y otra ferroeléctrica.

Van Suchtelen y al. [10] propusieron que los compósitos de fases ferromagnética y otra ferroeléctrica se puedan acoplar electromagnéticamente mediante una mediación de tensión, lo que significa que el acoplamiento entre las propiedades magnética y eléctrica se lleva a cabo a través de una deformación mecánica, por lo tanto, las fases de los compósitos deben ser una piezoeléctrica y otra magnetostrictiva.

Sobre la base de lo descrito por Van Suchtelen y al. Además de otros investigadores [10-11], numerosos estudios se han centrado en estudiar el acoplamiento entre dos fases férricas, a la vez que se han evaluado la interacción física entre ellas (acoplamiento en la obtención del compuesto), concluyendo que cada geometría o unión entre las fases, promoverá un acoplamiento magnetoeléctrico específico, no pudiendo generalizar para los sistemas, aun tratándose de las mismas fases [12-13].

El diagrama de fases del sistema quinario Fe-Co-Ti-Ba-O contiene una región de composiciones con la propiedad de que la solidificación unidireccional de líquidos con estas composiciones da como resultado un material compuesto de dos fases alineado. Una de las fases es una espinela piezomagnética y la otra una perovskita piezoeléctrica. El compuesto resultante es un material magnetoeléctrico, que puede convertir campos magnéticos en campos eléctricos y viceversa [14].

En el sistema quinario Fe-Co-Ti-Ba-O existe un espacio tridimensional curvo que proporciona composiciones líquidas que se solidifican en dos fases sólidas, una fase de espinela piezomagnética S y una fase de perovskita piezoeléctrica [15].

## **1.2 Planteamiento del problema.**

Los sistemas de multiferroicos magnetoeléctricos bifásicos son muy importantes para el desarrollo tecnológico, puesto que permitirán almacenar información más rápida y con mayor capacidad. Sin embargo, estos materiales y la interacción magnetoeléctrica entre ambas fases, ferroeléctrica y ferromagnética, no está claramente descritos, especialmente cuando los compósitos se obtienen mediante molienda de alta energía y metalurgia de polvos convencional, técnica que es muy versátil, económica y permitiría escalar a nivel producción. Existen análisis teóricos que predicen que, si habrá acoplamiento magnetoeléctrico, siempre que la fase ferroeléctrica presente ferroelasticidad y, la fase ferromagnética presente

magnetostricción, incluso ya se ha demostrado experimentalmente que el acoplamiento entre las fases seleccionadas se produce bajo algunas condiciones de obtención del compuesto. Sin embargo, es preciso realizar estudios experimentales más detallados sobre el efecto del método de síntesis y la unión mecánica que se produce entre ambas fases en el compuesto, sobre el acoplamiento magnetoeléctrico.

### **1.3. Hipótesis.**

Se espera que la unión física entre las fases ferroeléctrica y ferromagnética, producida por la compactación convencional a presiones superiores a 800 MPa y la sinterización a alta temperatura, desde 1000 °C hasta 1300 °C, promuevan la interacción suficiente para que se produzca acoplamiento magnetoeléctrico entre las dos fases, la ferroeléctrica y la ferromagnética, pero que, en las condiciones de sinterización seleccionadas no se produzca unión química entre las fases. Adicionalmente, es esperable que el acoplamiento entre el comportamiento ferroeléctrico y ferromagnético (acoplamiento magnetoeléctrico) sea más intenso en los materiales sinterizados a mayor temperatura, relacionado con el incremento de la densidad de los compactos.

### **1.4. Objetivos.**

#### **1.4.1 Objetivo General.**

Evaluar el acoplamiento magnetoeléctrico de compósitos multiferroicos a base de mezclas de titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) y ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), obtenidos mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico y metalurgia de polvos convencional, para su posible aplicación como material multiferroico magnetoeléctrico.

#### **1.4.2 Objetivos Específicos.**

- Sintetizar polvos de ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, y caracterizar su estructura cristalina, composición química y comportamiento magnético
- Caracterizar el polvo de  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) mediante la determinación de su estructura cristalina, composición química y comportamiento magnético.
- Obtener compósitos de composición: BTO-xCFO para valores de  $x=0.25$ ,  $0.30$  y  $0.35$ , mediante mezclado, compactado y sinterizado a temperatura entre 1000 °C y 1300 °C, y caracterizar la interacción entre las fases a través del análisis de la estructura cristalina, propiedades magnéticas y propiedades eléctricas.
- Evaluar el acoplamiento magnetoeléctrico en los compactos sinterizados en función de la composición y la temperatura de sinterización.

## Capítulo II. Marco Teórico

### 2.1 Material ferroeléctrico: $BaTiO_3$ .

El titanato de bario es un compuesto que cristaliza con la estructura del mineral perovskita  $ABO_3$ . Este mineral es pseudo-cúbico, con  $a_0 = 3.82 \text{ \AA}$ , pero su simetría real es ortorrómbica.

El titanato de bario, con fórmula general  $BaTiO_3$ , es un material ferroeléctrico con un efecto fotorrefractivo y propiedades piezoeléctricas. Fue el primer material cerámico desarrollado, fabricado para diversas aplicaciones dentro del mercado de componentes electrónicos. Éste material presenta una estructura cristalina conocida como perovskita  $ABO_3$  donde A es un catión de radio iónico grande y coordinación 8-12 que ocupa los lugares vacíos entre los octaedros de oxígeno y B un catión de radio iónico pequeño y coordinación 6 que se sitúa en el centro del octaedro de oxígeno. En la Figura 2.1 se muestran las posiciones iónicas de una perovskita ideal [16].

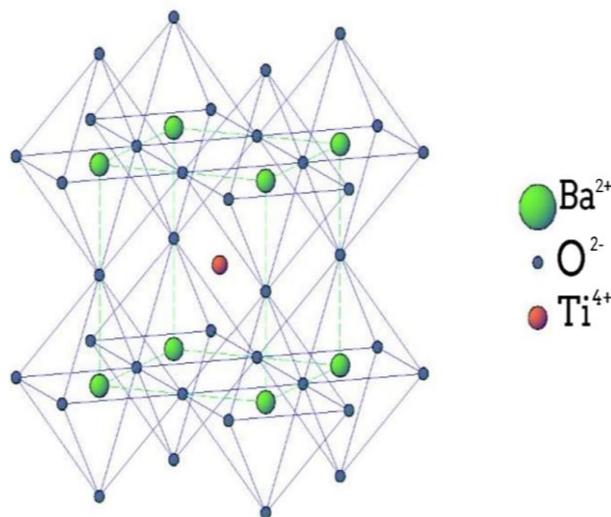


Figura 2. 1 Posiciones iónicas de una perovskita

En el  $BaTiO_3$  podemos encontrar que su simetría cúbica es estable por encima de  $403.15 \text{ K}$  hasta temperaturas muy altas  $\pm 1733.15 \text{ K}$  por encima de dicha temperatura se presenta la estructura hexagonal. Entre los  $273.15 \text{ K}$  y  $403.15 \text{ K}$  los presenta simetría tetragonal y entre  $185.15 \text{ K}$  y  $273.15 \text{ K}$  presenta simetría ortorrómbica y a temperaturas inferiores a  $185.15 \text{ K}$  romboédrica así como se puede apreciar en la figura 2.2.

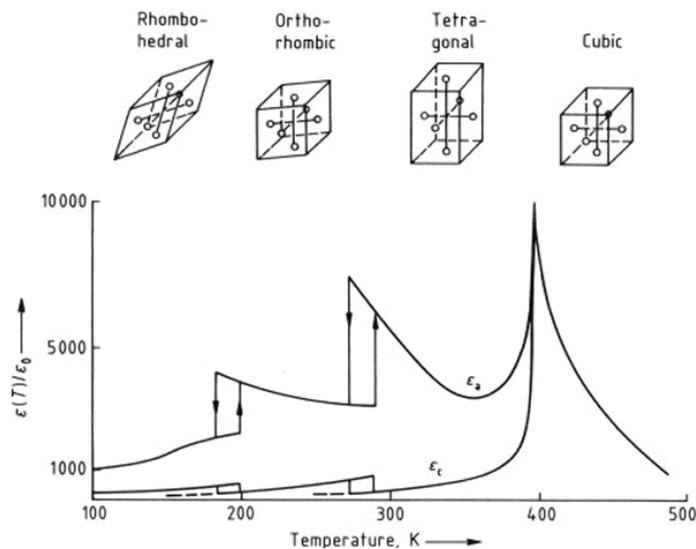


Figura 2. 2 Estructura que presenta el  $\text{BaTiO}_3$  a temperaturas  $< 185.15 \text{ K}$ ,  $> 185.15 \text{ K}$ ,  $> 273.15 \text{ K}$  y  $> 403.15^\circ\text{C}$  (b) [17].

Cuando posee la estructura cristalina tetragonal, el comportamiento ferroeléctrico del  $\text{BaTiO}_3$  se debe a la baja simetría de su estructura, ya que la misma permite que el ión  $\text{Ti}^{4+}$  se desplace respecto al centro del octaedro distorsionando la red, el desplazamiento se produce según ciertas direcciones preferentes que dependen del orden de los ejes. Al variar la posición del  $\text{Ti}^{4+}$  produce una alteración de las fuerzas de enlace interatómicas, aumentando la covalencia de los enlaces Ti-O y aparece un dipolo eléctrico al no coincidir los centros de carga positiva y negativa.

El  $\text{BaTiO}_3$  puro a temperatura ambiente presenta una resistividad entre  $10^9$  y  $10^{12} \Omega/\text{cm}$ , presentando un salto energético entre la banda de valencia y la de conducción de 3 eV. Puede mostrar semiconducción tipo n a temperatura ambiente dependiendo de la variación de la composición la cual se atribuye a la generación de  $\text{Ti}^{3+}$  y vacantes de oxígeno [16].

## 2.2 Material ferromagnético: $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

El ferromagnetismo es un fenómeno físico en el que se produce ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra, en la misma dirección y sentido. Los ferromagnetos están divididos en dominios magnéticos, separados por superficies conocidas como paredes de Bloch. En cada uno de estos dominios, todos los momentos magnéticos están alineados. En las fronteras entre dominios hay cierta energía potencial, pero la formación de dominios está compensada por la ganancia en entropía [18].

La Ferrita es una solución sólida intersticial de carbono en una red cúbica centrada en el cuerpo de hierro. Admite hasta un 0,021 % C en solución a la temperatura eutécticoide [19].

En la figura 2.3 se muestra un esquema de la estructura de la ferrita donde los átomos de hierro ocupan las esquinas y el centro del cubo (BCC). Los pocos átomos que acepta la ferrita encuentran acomodo en los huecos que quedan entre las esferas de hierro. De acuerdo con el tamaño de las esferas de carbono, éstas caben en la ferrita, solamente, en sitios como el que se señala en la figura 2.3 [20].

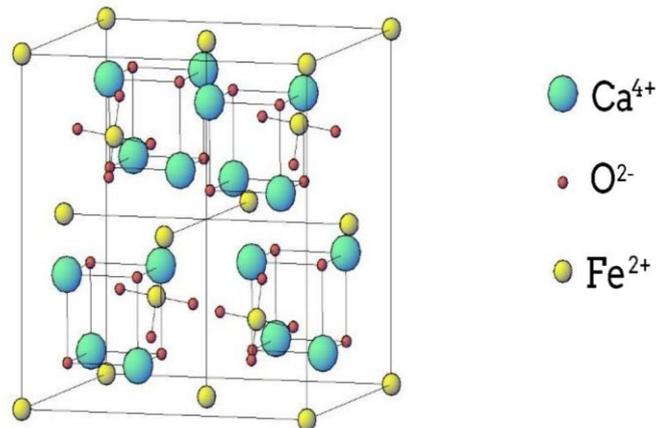


Figura 2. 3 Esquema de la estructura de la ferrita.

Los óxidos ferromagnéticos, son materiales cerámicos compuestos principalmente por óxido de hierro combinados con otros elementos metálicos. Éste tipo de óxidos presentan una elevada resistividad eléctrica, propiedad que evita las corrientes parásitas que implican pérdidas de energía. Resultan, por tanto, útiles en dispositivos que trabajan con elevadas frecuencias. Además, es importante su comercialización para dispositivos de grabación y almacenamiento de información y como pigmentos de elevada estabilidad térmica y química [21].

La Ferrita de cobalto es un material piezo magnético, un óxido doble de hierro (III) y cobalto (II) con una densidad de 5.29 g/cm<sup>3</sup>. Ésta es una ferrita cúbica y magnéticamente dura, presenta elevada anisotropía magnética, moderada magnetización de saturación, buena estabilidad química y dureza mecánica. La CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tiene una estructura tipo espinela inversa del tipo MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> la cual consiste en una red cúbica centrada en las caras (FCC) de aniones oxígeno, en la cual los iones Fe (III) ocupan todos los huecos tetraédricos y la mitad de los octaédricos, mientras que los iones Co (II) ocupan la otra mitad de los huecos octaédricos como se puede apreciar en la figura 2.4

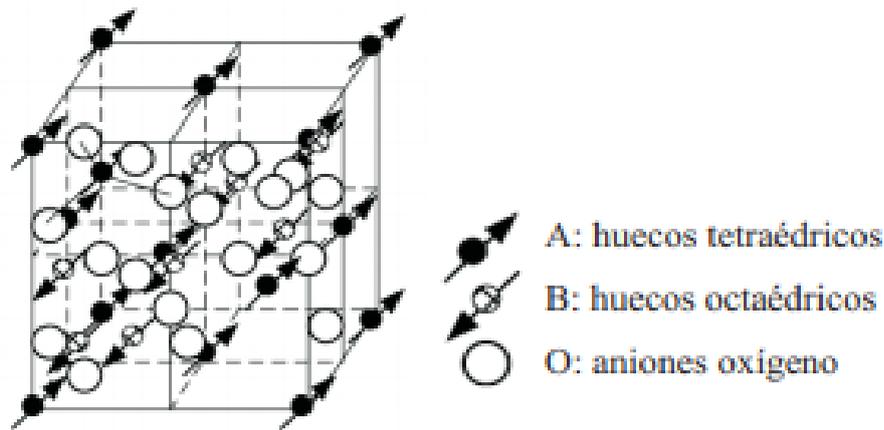


Figura 2. 4 Esquema de la estructura de la ferrita de cobalto [22].

La estructura es compleja, ya que hay ocho unidades de fórmula o un total de 56 iones, por unidad de celda. El ion de oxígeno está empaquetado considerablemente cerca en una disposición cúbica centrada en la cara, y los iones metálicos mucho más pequeños ocupan los espacios entre ellos. Estos espacios son de dos tipos. Uno se llama tetraédrico A, porque se encuentra en el centro de un tetraedro cuyas esquinas están ocupadas por iones de oxígeno. El otro se llama octaédrico B, porque los iones de oxígeno a su alrededor ocupan las esquinas de un octaedro [22].

### 2.3 Compósitos FE-FM.

Tradicionalmente la metalurgia de polvos o pulvimetalurgia trata de la conformación de los metales y aleaciones reducidos a polvo, sin embargo, esta técnica se ha extendido a los materiales cerámicos y para poder prever las características que tendrán las piezas fabricadas partiendo de polvos, deben conocerse las propiedades de los mismos tales como: a) Composición química: naturaleza y estado físico de las impurezas presentes; b) Dimensiones de las partículas: se determina haciendo pasar el polvo por tamices; c) Forma de las partículas: la aptitud para aglomerarse varía si las partículas son esféricas, lenticulares, poliédricas, dendríticas, laminares y mono cristalinas o poli cristalinas; d) Densidad aparente: es la masa de polvo que llena un  $\text{cm}^3$  es necesaria conocerla para prever la cabida de la matriz de comprensión; e) Fluidéz: facilidad para llenar por gravedad los moldes; f) Contracción: experimentaran las piezas en el compactado. La metalurgia de polvos comprende tres operaciones fundamentales: Fabricación de los polvos metálicos, Compresión en frío de los polvos metálicos y Sinterizado [23].

Los procesos empleados para la producción de polvos metálicos son: Atomización: el metal fundido es fragmentado en gotas que solidifican rápidamente, a mayor velocidad, menor tamaño de partículas, las partículas son recocidas en una atmósfera reductora para reblandecerse y eliminar cualquier óxido; Procedimientos

mecánicos como el molino de bolas el cual emplea bolas de material duro, donde al girar el molino las bolas son las encargadas mediante el choque, de romper el material; Reducción de óxidos se producen primero los polvos de los óxidos de los metales. Después se reducen los óxidos a temperaturas inferiores a la de fusión del metal con un reductor, como el hidrógeno o monóxido de carbono; El procedimiento electrolítico se realiza obteniendo un depósito esponjoso por medio de fuertes densidades de corrientes, temperaturas elevadas del baño o adición de coloides; La condensación de los metales puestos en estado de vapor, da polvos muy finos, de forma esférica, cuyo óxido superficial impide su coalescencia en su enfriamiento [23].

Compactado: dentro de la metalurgia de polvos, en ella se introduce la mezcla en un molde de acero o carburo rígido y se compacta bajo presión hasta obtener una pieza con la forma y el tamaño deseado. También se puede realizar el prensado en caliente la cual produce mayor exactitud de la pieza. El objetivo de la presión es unir las partículas, generar enlaces entre los átomos e incrementar la densidad de la mezcla [24].

En la etapa de sinterizado la mezcla comprimida adquiere la resistencia y fuerza definitiva. Las piezas se introducen en un horno con temperatura controlada que no excede el punto de fundición del metal base, esto quiere decir, entre el 60 y 90 por ciento de la temperatura antes de la fusión, con esto se logra la difusión atómica del material y se fortalecen los enlaces metalúrgicos para formar una pieza uniforme con propiedades especiales [24].

Los materiales compósitos, se fabrican por procesos en molde abierto o proceso en molde cerrado. Dentro de los proceso en molde abierto se encuentra: método de contacto manual el cual consiste en colocar el reforzante para después cubrirlas con la matriz; El método de aspersion que consiste en proyectar en un molde preparado matriz y el reforzante para después densificar con un rodillo; En proceso de bolsa de vacío por autoclave, se impregnan capas con fibras, normalmente hojas unidireccionales las cuales se colocan alrededor de la autoclave; Proceso de embobinado de filamentos, hilos continuos de fibra se pasan sobre rodillos y guías para ser enrollado y después cubiertos con una resina; Método de centrifugación, se introducen matriz y reforzante en un molde rotatorio y se dejan curar in situ. Dentro de los proceso en molde cerrado se encuentra: Moldeo por compresión o inyección en el cual las matrices se calientan para agregar el reforzante y luego comprimir, para el caso del moldeo por inyección se agregan el reforzante en la cavidad de un molde; Pultrusión en este proceso se hace pasar las fibras en un baño de resina para después darle forma con un dado de acero caliente; Moldeo por prensado en frío es un proceso en el cual la matriz y el reforzante se mezclan para después aplicarle una carga uniaxial [25].

En los compósitos magnetoeléctricos multiferroicos, las fases ferroeléctricas y ferromagnéticas están conectadas a través de tres configuraciones geométricas principales. Estos son; 0–3 material compuesto particulado, 2-2 material compuesto laminado y 1–3 estructuras compuestas multicapa. Entre los diferentes tipos de compósitos, el compuesto particulado 0-3 tiene muchas ventajas sobre los otros dos debido a los métodos de procesamiento mucho más fáciles. Es posible controlar fácilmente las fracciones de volumen de las fases ferroeléctricas y ferromagnéticas en los compósitos 0-3. Para lograr el acoplamiento ME mediado por la tensión esperada, que involucra los componentes piezomagnéticos y piezoeléctricos, es esencial tener una buena conectividad en la interfaz entre las fases ferromagnética y ferroeléctrica, porque en ello se basa el acoplamiento magnetoeléctrico que es sumamente favorable para la fabricación de dispositivos magnetoeléctricos, tales como memorias.

La característica común de estos tipos de ordenamiento es la posibilidad de control de propiedades físicas macroscópicas, como son la magnetización en el caso de los ferromagnéticos, la polarización en el caso de los ferroeléctricos, a partir de campos eléctricos aplicados. Estas magnitudes permanecen distintas de cero, incluso a campos nulos, y además se produce su reversibilidad al invertir los campos. El interés de este tipo de multiferroicos radica en su potencial para presentar acoplamiento entre la ferroelectricidad y el magnetismo, lo cual puede ser la base de nuevos dispositivos, en los cuales el orden magnético pueda ser controlado mediante un campo eléctrico en vez de un campo magnético [26].

Las principales aplicaciones basadas en materiales magnetoeléctricos y multiferroicos se fundamentan esencialmente en el almacenamiento de información, gracias a la polarización eléctrica y la magnetización del material. La memoria de acceso aleatorio magnetoeléctrica (MeRAM) es posible que la información se escriba magnéticamente, pero que se almacene debido a la polarización eléctrica, de esta forma que se obtenga una memoria ultrarrápida, de bajo consumo eléctrico y no volátil, la cual presenta un gran potencial para ser usada en un futuro en chips de memoria, para: Smartphone, tabletas, ordenadores y microprocesadores en general, así como para el almacenamiento de datos, como discos de estado sólido [26].

Es por lo que en este trabajo de tesis, se emplea la compactación de mezclas obtenidas de molienda de alta energía durante 10 minutos, para garantizar que el material (mezcla) esté homogéneamente repartido y se garantice que no existe segregación de alguno de los compósitos que forman parte de la mezcla.

## **2.4 Propiedades eléctricas (dieléctricas).**

Durante la parte experimental de este trabajo de tesis se llevó a cabo distintas pruebas para medir las propiedades intrínsecas del compuesto que se busca obtener, por tal motivo se presenta la definición de las propiedades dieléctricas que se medirán más adelante.

Se le conoce como constante dieléctrica cuando en un capacitor de placas paralelas un aislador eléctrico llena el espacio entre las placas del capacitor la capacitancia del mismo se incrementa por un factor  $k$ ; Resistencia dieléctrica. Esta cantidad es una medida de la capacidad del material para retener energía a altos voltajes. La resistencia dieléctrica se define como el voltaje por longitud unitaria (campo eléctrico o gradiente de voltaje) a la cual ocurre una falla, es el campo eléctrico máximo que el dieléctrico puede mantener sin ruptura eléctrica. La resistencia dieléctrica se mide en kilovoltios por milímetro. Factor de pérdida dieléctrica, cuando se emplea un dieléctrico real en un capacitor la corriente adelanta al voltaje por 90 grados –  $\delta$ , donde el ángulo  $\delta$  recibe el nombre de ángulo de pérdida dieléctrica. El producto de  $k$  y  $\delta$  se denomina el factor de pérdida y es una medida de la energía eléctrica perdida como energía térmica [25].

## **2.5 Propiedades magnéticas.**

Las propiedades Magnéticas son una parte fundamental en este trabajo de tesis de la misma manera en que las propiedades dieléctricas es por ello que se definirán a continuación.

Inducción magnética o densidad de flujo es la suma del campo aplicado y el campo externo que surge de la magnetización del material. La magnetización es el momento magnético inducido por unidad de volumen debido al material. Se debe advertir para los materiales ferromagnéticos en muchos casos, la magnetización es mayor que el campo magnético, por ello que para materiales ferromagnéticos, las cantidades de inducción magnética y magnetización a veces se usan indistintamente. Permeabilidad magnética se define como el cociente entre la inducción magnética y el campo aplicado, un método alternativo que se utiliza para definir la permeabilidad magnética es la cantidad permeabilidad relativa, que es el cociente de la permeabilidad sobre la permeabilidad en el vacío. La permeabilidad relativa es una medida de la intensidad del campo magnético inducido. La permeabilidad magnética de un material ferromagnético no es una constante sino que cambia cuando se magnetiza el material. Susceptibilidad magnética es un factor de proporcionalidad (un cantidad adimensional) [25].

## 2.6 Acoplamiento magneto-eléctrico en multiferroicos.

El primero en predecir teóricamente el efecto magnetoeléctrico en medios materiales fue el físico Pierre Curie en el año 1894. Pero fue hasta el año 1960 cuando D. Astrov demostró experimentalmente el fenómeno magnetoeléctrico. En los materiales aparecen fenómenos conocidos como la ferroelectricidad y el ferromagnetismo. Su origen microscópico es muy diferente, por un lado, un material ferroeléctrico es aquel que posee una polarización eléctrica espontánea  $P$ , debido al desplazamiento colectivo de cationes y aniones que crean dipolos eléctricos. Los dipolos eléctricos del material pueden alinearse y ser controlados por un campo eléctrico externo. La mayoría de ellos son óxidos de metales de transición aislantes, que presentan capas electrónicas d vacías en el metal de transición. Por el contrario, un material magnético requiere de capas electrónicas semi-llenas que dotan al material de una imanación neta  $M$ . El alineamiento de los momentos magnéticos de espín puede dirigirse mediante campos magnéticos. A pesar de que ambos fenómenos aparenten ser excluyentes, hay casos en los que los grados de libertad eléctricos y magnéticos están acoplados. En algunos materiales es posible controlar su respuesta eléctrica y magnética mediante campos magnéticos y eléctricos respectivamente y se dice que presentan acoplamiento magnetoeléctrico lineal como se muestra en el lado izquierda de la Figura 2.5 [27].

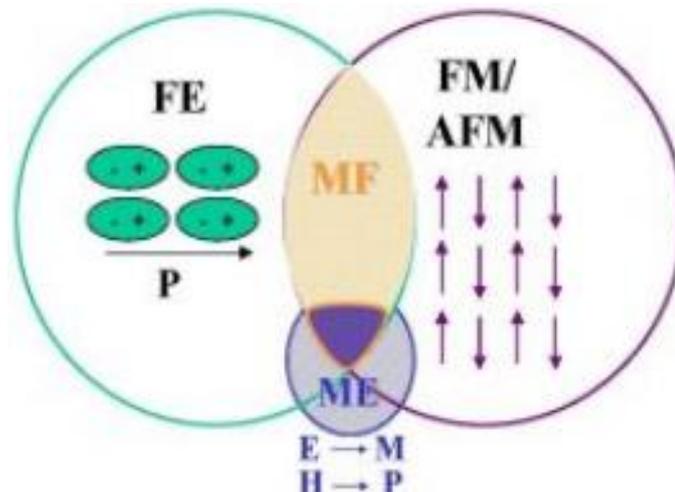


Figura 2. 5 Acoplamiento magnetoeléctrico en materiales multiferroicos [27].

Por ejemplo, un campo magnético aplicado puede inducir tensión a través del efecto magnetostrictivo directo en el componente ferromagnético. Esto, a su vez, conduce a una tensión en el componente piezoeléctrico a través del acoplamiento elástico y, por lo tanto, un campo eléctrico es inducido por el efecto piezoeléctrico directo.

## Capítulo III. Metodología experimental

En este apartado se describe el desarrollo experimental para alcanzar cada uno de los objetivos específicos planteados en la presente tesis, y que se engloba en el objetivo general. Adicionalmente se presentan los materiales, instrumentos y ensayos realizados para la síntesis y la caracterización.

### 3.1 Diseño experimental.

Se plantea dividir el trabajo en tres grandes etapas para poder cubrir los objetivos específicos del presente trabajo de tesis, las cuales se presentan en la Figura 3.1.

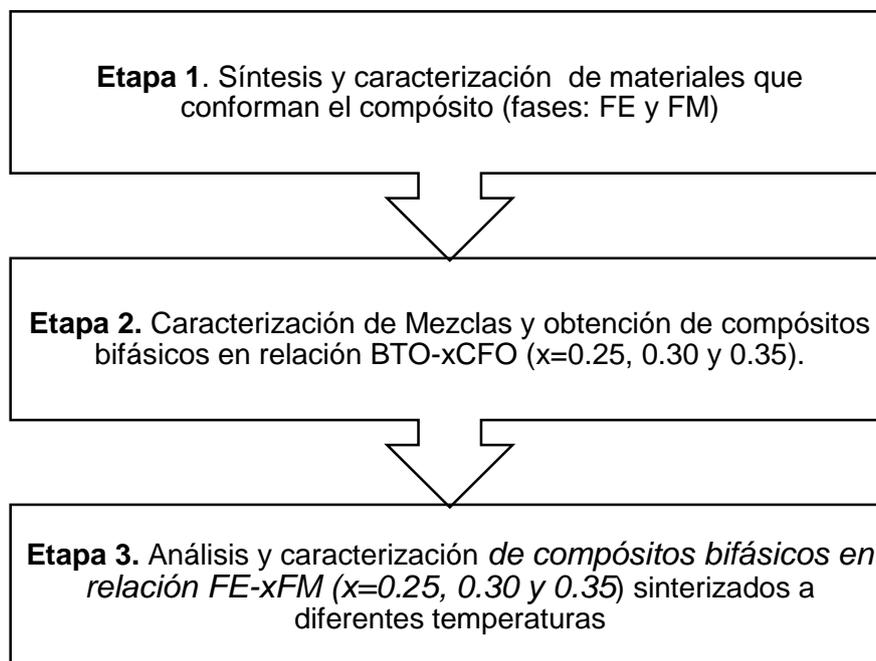


Figura 3. 1 Diagrama de flujo experimental.

Tal como se aprecia en la Figura 3.1, el trabajo de tesis se dividió en tres etapas, las cuales se describen detalladamente a continuación:

#### **Etapa 1: Síntesis y caracterización de los materiales que conforman el compuesto.**

El material ferroeléctrico empleado fue BaTiO<sub>3</sub> comercial comprado a proveedores de reactivos. Por otro lado, el material ferromagnético, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se sintetizó, en el laboratorio de materiales particulados, con base en la experiencia de trabajos previos. Para su síntesis, se empleó molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, por lo que primero se hicieron los cálculos estequiométricos a

partir de los óxidos de los metales que lo forman, CoO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para obtener el peso necesario de los óxidos y así obtener 5 g del ferromagnético.

Para llevar a cabo la síntesis del material ferromagnético se mezclaron los polvos para garantizar la síntesis deseada de la ferrita. Una vez que se dispuso de los dos materiales que conforman el compuesto, el material Ferromagnético (FM) y material Ferroeléctrico (FE), se caracterizó la estructura cristalina, el comportamiento eléctrico, el comportamiento magnético y la distribución del tamaño de partícula, para poder conocer la relación entre las propiedades de los compósitos y las de los materiales de los que se conforman.

***Etapa 2: Caracterización de mezclas y obtención de compósitos bifásicos en relación FE-xFM (x=0.25, 0.30 y 0.35).***

El Compósito bifásico BaTiO<sub>3</sub>-xCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se obtuvo de la mezcla de los polvos, el FM (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) se mezcló con un aglutinante (en éste caso PVA) el cual se agregó 5% con respecto al peso final de la mezcla (2 gramos), se introdujo en los viales con 10 bolas de acero pequeñas y se mezcló durante 1 minuto en un molino de alta energía, para después agregar el FE (BaTiO<sub>3</sub>) y se mezcló durante 2 minutos.

Una vez que se obtuvieron las mezclas se pesó aproximadamente 0.5 gramos para formar los compactos. Los polvos se vertieron en una matriz de aproximadamente 10 mm de diámetro, para ser compactados con una carga de 10 Ton aplicada de manera uniaxial usando un punzón de 10 mm de diámetro.

Para la sinterización de los compactos se aplicó un tratamiento térmico, el cual consistió en calentar con una rapidez de 10 °C/min hasta llegar a 1300°C, se mantuvo la temperatura durante 5 min, para después bajar la temperatura con una rapidez de enfriamiento aproximada de 10°C/min hasta las temperaturas de 1200°C, 1100°C o 1000°C de acuerdo a la temperatura de sinterización programada, se mantuvo la temperatura durante 5 horas para después bajarla hasta la temperatura ambiente a una rapidez de 10°C/min, buscando así llegar a un eutéctico para obtener un compósito con una fase mayoritaria de partículas FE con un segunda fase de partículas FM.

Para conocer la composición y las estructuras cristalinas formadas después de la sinterización, se realizaron análisis mediante difracción de rayos X de los 9 compactos obtenidos. Adicionalmente, se llevaron a cabo análisis de distribución de tamaños de partícula para las mezclas BTO-xCFO (x=0.25, 0.30 y 0.35) sin sinterizar.

***Etapa 3: Análisis de propiedades y caracterización de compósitos bifásicos en relación FE-xFM (x=0.25, 0.30 y 0.35) sinterizados a diferentes temperaturas***

Para la caracterización física de los compactos fue necesario desbastarlos y después pulirlos hasta lograr un acabado lo más cercano a un acabado espejo, para después observarlas en un microscopio óptico y tomar micrografías de la distribución y orden de granos de los compactos con diferentes aumentos 10X y 20X.

Para hacer análisis de propiedades dieléctrica se recubrió la superficie del compacto con Au-Pt para tomar las medidas de impedancia, capacitancia, resistencia y pérdidas dieléctricas con un medidor de LCR, una vez se tuvieron graficados los datos de los compactos que presentan mejores propiedades eléctricas se procedió con el análisis de sus propiedades magneto-dieléctricas, usando el mismo recubrimiento de Au-Pt, se colocó en el porta muestras para acomodarlo en posición dentro del electroimán, y se aplicaron campos magnéticos desde 0 Oe hasta 15 KOe (0, 3, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15), en cada campo magnético aplicado se tomó lecturas con el medidor de LCR.

### 3.2 Materiales.

En este apartado se presentan los materiales que se utilizaron en el desarrollo del compuesto, así como su transformación a lo largo del desarrollo experimental de este trabajo de tesis.

Se utilizaron como precursores  $\text{BaTiO}_3$  (Figura 3.2) el cual es de uso comercial, y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  la cual se sintetizó a partir de polvo de  $\text{CoO}$  (Figura 3.3) y polvo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 3.4).

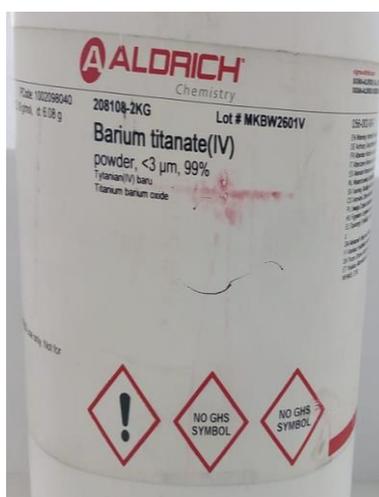


Figura 3. 2 Polvo de  $\text{BaTiO}_3$ .

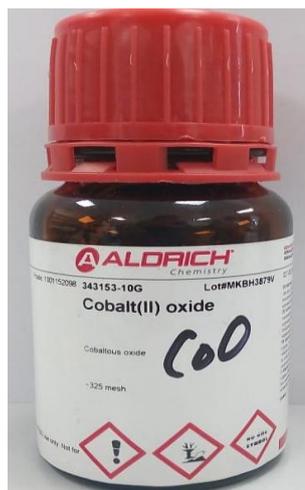


Figura 3. 3 Polvo de  $\text{CoO}$

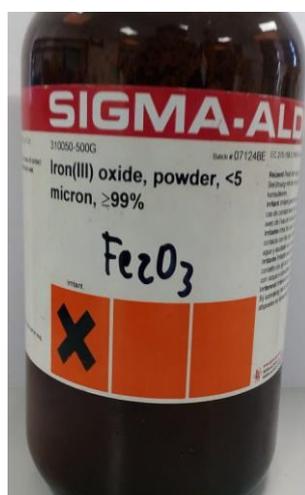


Figura 3. 4 Polvo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Después de haber realizado los cálculos correspondientes para obtener  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Figura 3.6) se pesaron los polvos de  $\text{CoO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 3.5) y se mezclaron en un molino de alta energía durante 5 horas, usando una relación de 10:1 (50 g de bolas 5 g de polvos).



Figura 3. 5 Macro foto de polvos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoO}$ .



Figura 3. 6 Macro foto de la mezcla de polvos de  $Fe_2O_3$  y  $CoO$  sometido a molienda de alta energía durante 5 horas para obtener  $CoFe_2O_4$

Se realizó un tratamiento térmico de 5 horas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  para sintetizar la  $CoFe_2O_4$ . Después para caracterizar y así comprobar que se obtuvo  $CoFe_2O_4$ , se realizaron las mezclas (Figura 3.7) con diferentes porcentajes de  $CoFe_2O_4$ . Para lograr la homogeneidad al mezclar los polvos se ocupó como lubricante Acetato de polivinilo (PVA) el cual se agregó en 5% respecto al peso de cada compacto en este caso 2g (Figura 3.8).

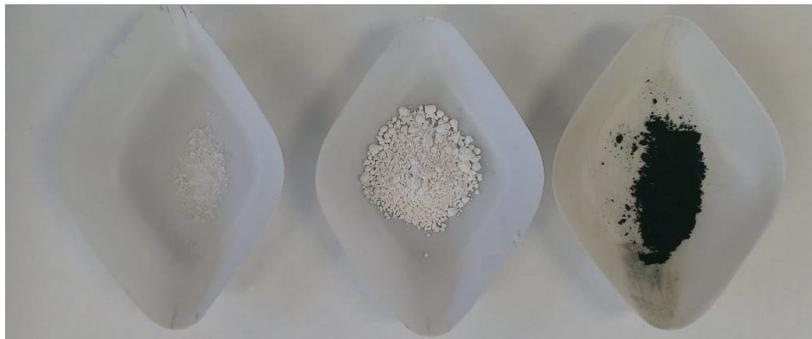


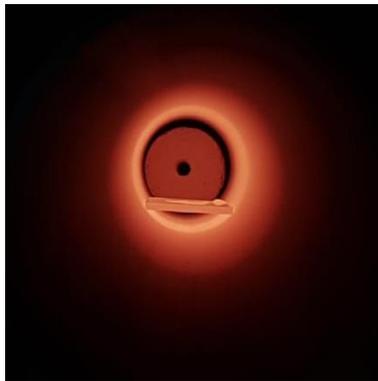
Figura 3. 7 Macrofoto de polvo de a) PVA empleado como lubricante para el prensado y la extracción del compacto, b) polvo de  $BaTiO_3$  y c) polvo de  $CoFe_2O_4$  para la obtención de los compósitos.



Figura 3. 8 Compactos  $BTO-xCFO$  ( $x=0.25, 0.30$  y  $0.35$ ).

Una vez que se formaron los compactos con diferentes concentraciones en porcentaje de  $CoFe_2O_4$ , Se programó el horno para sinterizar los compactos a una

temperatura de 1200°C (Figura 3.9) pero debido a una falla en los termopares del horno la temperatura excedió los 1300°C fundiendo y vitrificando los compactos.



*Figura 3. 9 Macro Foto de los compactos en horno a 1200 °C.*

### **3.3 Instrumentos.**

Para el desarrollo experimental se requirió el apoyo de diferentes instrumentos para: medir, procesar y caracterizar los materiales precursores, así como los compósitos desarrollados. Dichos instrumentos se especifican a continuación de acuerdo al uso que se le dio como: instrumentos medición, instrumentos procesamiento, instrumentos de apoyo e instrumentos de caracterización.

#### **3.3.1 Instrumentos de medición.**

Para realizar las mezclas de manera precisa, se utilizó una balanza analítica de precisión, el modelo Explorer de la marca OHAUS (Figura 3.10), la cual tiene una sensibilidad de 0.0001g. Mismo que utilizó para pesar los polvos después de ser mezclados así como también los compactos antes y después de ser sinterizados.



*Figura 3. 10 Balanza analítica de precisión.*

Después de obtener los compactos en verde se midieron cada uno de los mismos, con un micrómetro digital modelo 293-185 de la marca QuantuMike el cual tiene una precisión 0.001mm (Figura 3.11).

Con este mismo micrómetro digital se midieron los compactos después del sinterizado, del desbaste y del recubrimiento de Au-Pt que se usó para medir sus propiedades dieléctricas.



*Figura 3. 11 Micrómetro digital.*

### **3.3.1 Instrumentos de procesamiento.**

Para llevar a cabo la síntesis de la ferrita de cobalto se utilizó un molino de alta energía para mezclar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoO}$  de forma homogénea, de este mismo modo el molino fue utilizado para mezclar los polvos que forman el compuesto. El modelo que se utilizó fue el 80000 de la marca MIXER/MILL (Figura 3.12), mismo que tiene una capacidad para 2 viales de  $63 \text{ cm}^3$ .



*Figura 3. 12 Molino de alta energía.*



Figura 3. 13 Viales dentro del molino preparados para la síntesis.

Una vez se obtuvieron las mezclas de manera adecuada se realizaron los tratamientos térmicos correspondientes en un horno eléctrico de inducción, mismo que fue usado para asistir la sintetización de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Dicho horno de inducción fue el modelo Tube Furnace de la marca Lindberg/Blue (Figura 3.15), en el cual desde su panel de control (Figura 3.14) se programaron las distintas curvas de calentamiento que fueron utilizadas para los distintos tratamientos térmicos.

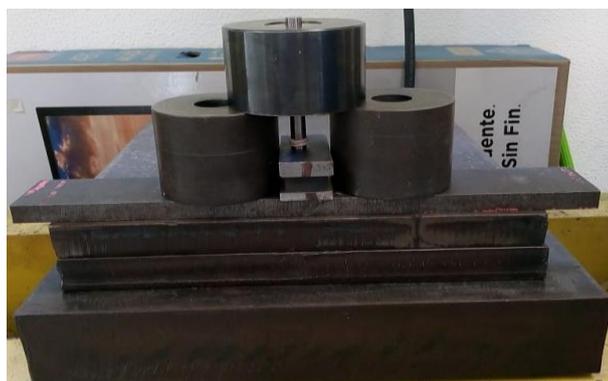


Figura 3. 14 Panel de Control de calentamiento.



*Figura 3. 15 Horno eléctrico de inducción.*

Para la elaboración de los compactos se usó una matriz de acero y un punzón con un diámetro aproximado de 10 mm (Figura 3.16) sobre el cual fue aplicada una carga de 10 toneladas con una prensa hidráulica de la marca ENERPAC (Figura 3.17).



*Figura 3. 16 Matriz para hacer los compactos.*



*Figura 3. 17 Prensa hidráulica.*

### 3.3.1 Instrumentos de apoyo.

Para conocer la distribución de tamaños de partícula de cada una de las mezclas BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$  y  $0.35$ ) se procedió a poner en suspensión 0.2 gramos de cada mezcla en 20 ml de agua des ionizada con ayuda de un agitador ultrasónico modelo 3510 de la marca BRANSON (Figura 3.18).



*Figura 3. 18 Agitador Ultrasónico.*

En el caso de la caracterización física para poder tomar las micrografías de manera adecuada los compactos se desbastaron de una de sus caras de manera manual, esto debido a que el tamaño de los compactos, el cual dificulta el uso de las pulidoras. Para desbastar de manera manual se utilizó un vidrio y lijas de agua grano 800 y grano 1000. Posteriormente para pulir y obtener el acabado espejo (Figura 3.20) se utilizó un paño y alúmina como abrasivo en una pulidora modelo ECOMET 4, de la marca BUEHLER (Figura 3.19)



*Figura 3. 19 Pulidora.*



*Figura 3. 20 Compacto con acabado espejo.*

Para poder realizar la caracterización las propiedades dieléctricas, así como también de las propiedades magnéticas de los compactos, éstos se recubrieron con Au-Pt. Cada compacto se montó en porta muestras (Figura 3.23) para cubrir un área determinada (7.5 mm), y se metieron a un Sputter SC7620 QUÓRUM (3.21) el cual funciona con ayuda de una bomba de vacío EDWARDS (Figura 3.22).



*Figura 3. 21 Sputter SC7620.*



*Figura 3. 22 Bomba de vacío de Sputter SC7620.*



Figura 3. 23 Porta muestras para Sputter SC7620.

### 3.3.1 Instrumentos de caracterización.

Para realizar la caracterización por difracción de rayos x se usó un difractómetro de rayos X modelo EQUINOX 2000 de la marca INEL (Figura 3.25) en el cual se colocó un compacto a la vez sobre los porta muestras (Figura 3.24); en algunos casos se usó una calza en el porta muestra para que el compacto tuviese la misma altura que el porta muestras.



Figura 3. 24 Porta muestras para DRX.



Figura 3. 25 Difractómetro de Rayos X.

Después de haber puesto en suspensión cada una de las mezclas con ayuda del agitador ultrasónico las suspensiones se llevaron al equipo analizador de tamaño de partículas por difracción láser modelo LS 13 320 de la marca BECKMAN COULTER (Figura 3.26).



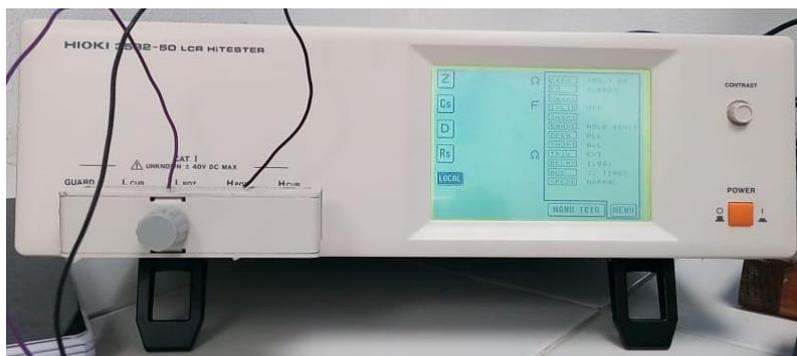
*Figura 3. 26 Analizador de tamaño de partículas por difracción láser.*

Para la caracterización física de los compactos posterior a obtener el acabado espejo con la pulidora se procedió a tomar las micrografías con un microscopio óptico EIPHOT 200 NIKON (Figura 3.27).



*Figura 3. 27 Microscopio óptico.*

Para realizar la caracterización de las propiedades dieléctricas después de haber cubierto los compactos con Au-Pt, se utilizó un medidor HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER (Figura 3.28) en el cual se utilizó un adaptador 4 a 2 (Figura 3.29) que facilitó la medición ya que redujo los puntos de contacto lo que permitió usar el porta muestras (Figura 3.30)



*Figura 3. 28 Medidor LCR.*



*Figura 3. 29 Adaptador 4 a 2 para Medidor LCR.*



*Figura 3. 30 Porta muestras para Medidor LCR*

Posteriormente se realizó la caracterización de sus propiedades magneto dieléctricas usando un magnetómetro de muestra vibrante MicroSense (Figura 3.31)

con el cual se aplican campos magnéticos mientras se medían las propiedades dieléctricas de los compactos con el medidor HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER (Figura 3.28) usándolo de la misma manera en la que se evaluaron las propiedades dieléctricas de los compactos.



Figura 3. 31 Magnetómetro de muestra vibrante.

### 3.4 Ensayos.

Para llevar a cabo la parte experimental de este trabajo de tesis como ya se había mencionado anteriormente se realizó la síntesis del FM en el cual se utilizaron como precursores  $\text{CoO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , para obtener  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , fue necesario hacer cálculos estequiométricos que se presentan a continuación. Ya que se utilizó una escala de 10:1 en relación a la masa de bolas usadas con respecto la masa de los polvos, se utilizaron 50 g de bolas de acero de diferentes tamaños por lo que la masa requerida para la mezcla fue de 5 g. Por tal motivo los cálculos estequiométricos se realizaron para obtener 5 gramos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Como se mencionó anteriormente en éste capítulo que para obtener  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se utilizaron como precursores  $\text{CoO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Una vez decidido los precursores se comenzó con el balanceo de la ecuación:



Posteriormente se calcularon los pesos moleculares de cada óxido:

PM de  $\text{CoO}$  = 74.92 g/mol

PM de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 159.65 g/mol

PM de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 234.57 g/mol

Una vez que se tuvo el peso molecular de cada uno de los óxidos se calculó el número de moles necesarios.

$$n = \frac{M}{PM} = \frac{5g}{234.57g/mol} = 0.0213 \text{ moles} \quad (\text{ec. 3.3})$$

Se encontró que 5g de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 0.0213moles

Y finalmente se realizaron las equivalencias correspondientes para calcular la masa necesaria de cada uno de los óxidos.

$$M=(n) (PM)= (0.0213\text{moles})(74.92\text{g/mol})= 1.5957\text{g}$$

$$0.0213 \text{ moles de Como} = 1.5957\text{g}$$

$$M=(n) (PM)= (0.0213\text{mol})(159.65\text{g/mol})=3.4005\text{g}$$

$$0.0228 \text{ moles de CoFe}_2\text{O}_4 = 3.4005\text{g}$$

Después de realizar las mezclas con las diferentes composiciones se tomaron medidas a los compactos en verde que se generaron aplicando una carga uniaxial de 10 toneladas, las cuales se presentan a continuación en la Tabla I.

*Tabla I Dimensiones y pesos de compactos en verde.*

<b>Composición</b>	<b>Diámetro promedio (mm)</b>	<b>Altura promedio (mm)</b>	<b>Volumen (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad (g/mm<sup>3</sup>)</b>
<b>X=0.25, Para TT 1000</b>	10.2965	1.5635	130.1868	0.0038
<b>X=0.25, Para TT 1100</b>	10.331	1.597	133.8688	0.0037
<b>X=0.25, Para TT 1200</b>	10.308	1.568	130.8533	0.0038
<b>X=0.30, Para TT 1000</b>	10.303	1.6075	134.0196	0.0037
<b>X=0.30, Para TT 1100</b>	10.2785	1.5885	131.8064	0.0037
<b>X=0.30, Para TT 1200</b>	10.2985	1.5815	131.7368	0.0038
<b>X=0.35, Para TT 1000</b>	10.2955	1.622	135.0317	0.0036
<b>X=0.35, Para TT 1100</b>	10.303	1.6125	134.4364	0.0037
<b>X=0.35, Para TT 1200</b>	10.2955	1.576	131.2022	0.0038

Después de que se tomaron las medidas de los compactos en verde, previo a la sinterización de los mismos, para poder programar el horno de inducción se realizó un diagrama Temperatura vs Tiempo usando como variable la temperatura como se muestra en la figura 3.32. Dentro del horno se colocó una muestra de cada composición ( $x=0.25$ ,  $0.30$  y  $0.35$ ).

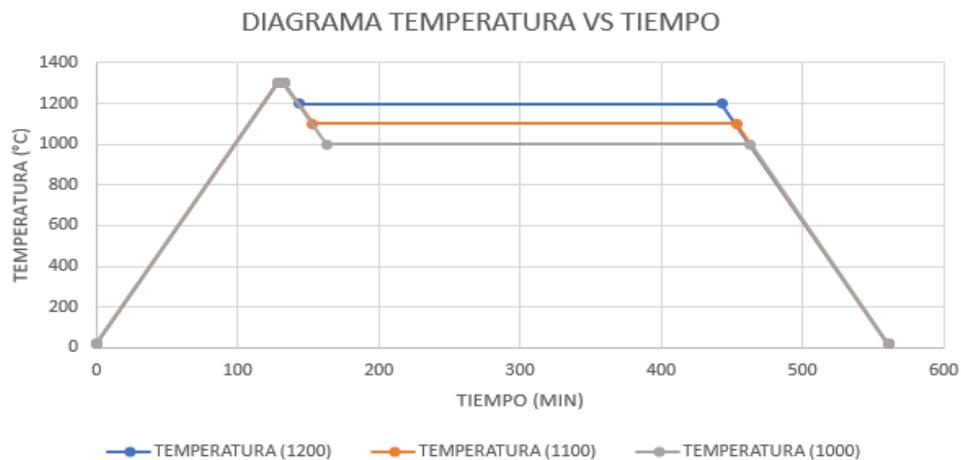


Figura 3. 32 Diagrama Temperatura vs tiempo

Después de realizar la sinterización nuevamente se tomaron medidas de cada uno de los compactos, mismas que se muestran a continuación en la Tabla II.

Tabla II Dimensiones y pesos de compactos después de sinterizar.

Composición	Diámetro promedio (mm)	Altura promedio (mm)	Volumen (mm <sup>3</sup> )	Densidad (g/mm <sup>3</sup> )
X=0.25, TT 1000	10.032	1.52075	120.2051	0.0039
X=0.25, TT 1100	10.0065	1.51325	119.0049	0.0039
X=0.25, TT 1200	9.164	1.436	94.7141	0.0050
X=0.30, TT 1000	10.026	1.561	123.2390	0.0038
X=0.30, TT 1100	9.9095	1.522	117.3838	0.0039
X=0.30, TT 1200	9.133	1.45825	95.5320	0.0050
X=0.35, TT 1000	10.04	1.562	123.6626	0.0038
X=0.35, TT 1100	9.8515	1.54625	117.8621	0.0039
X=0.35, TT 1200	9.1195	1.42475	93.0616	0.0050

Después de que se sinterizaron los compactos y se midieron, se evaluaron sus propiedades dieléctricas, pero debido a que los compactos no cabían en los porta

muestras del Sputter SC7620 se lijaron por lo cual cambiaron sus dimensiones y pesos, así que nuevamente se midieron y pesaron cada uno de los compactos. A continuación, en la Tabla III se muestran dichas medidas.

*Tabla III Dimensiones y pesos de compactos después cubrir con Au-Pt.*

Composición	Diámetro promedio (mm)	Altura promedio (mm)	Volumen (mm <sup>3</sup> )	Densidad (g/mm <sup>3</sup> )	Área (mm <sup>2</sup> )	Área recubierta con Au-Pt (m <sup>2</sup> )
X=0.25. TT 1000	9.4815	1.477	104.2856	0.0039	70.6064	4.42E-05
X=0.25. TT 1100	9.301	1.4865	100.9983	0.0038	67.9437	4.42E-05
X=0.25. TT 1200	9.0935	1.3635	88.5538	0.0052	64.9459	4.42E-05
X=0.30. TT 1000	9.402	1.495	103.7938	0.0038	69.4273	4.42E-05
X=0.30. TT 1100	9.5045	1.48225	105.1647	0.0039	70.9494	4.42E-05
X=0.30. TT 1200	9.0995	1.4	91.0443	0.0051	65.0317	4.42E-05
X=0.35. TT 1000	9.3885	1.49	103.1498	0.0040	69.2281	4.42E-05
X=0.35. TT 1100	9.4415	1.51	105.7180	0.0038	70.0119	4.42E-05
X=0.35. TT 1200	9.0915	1.4085	91.4361	0.0049	64.9174	4.42E-05

Después de medir las propiedades dieléctricas de los compactos se calculó la Permitividad relativa (ec 3.3) y la resistividad (ec 3.4) utilizando las siguientes fórmulas.

Permitividad relativa:

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (\text{ec 3.4})$$

$$\sigma_{ac} = \frac{d}{RA} \quad (\text{ec 3.5})$$

Donde:

- $\epsilon_r$ = Permitividad relativa (adimensional)
- $\epsilon_0$ = Permitividad en el vacío (8.854x10<sup>-12</sup> F/m)
- C= Capacitancia (Faradios)
- D= Espesor (m)
- A= Área (m<sup>2</sup>)
- $\sigma_{ac}$ = Conductividad (Siemen/m)
- R= Resistencia (Ohm)

## Capítulo IV. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en 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.

Este capítulo ha sido dividido en tres apartados de acuerdo al diagrama experimental mostrado en la Figura 3.1, de tal modo que este capítulo se muestra en primer lugar los resultados obtenidos de la caracterización de la estructura cristalina y propiedades magnéticas de los precursores (óxidos metálicos), con la finalidad de reconocer a los materiales de partida y tener las herramientas para justificar los resultados que se obtengan. En este apartado, se presentan todos los resultados relacionados con la síntesis de la ferrita de cobalto, la cual se sintetizó mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a 800 °C. En segundo lugar, se presentan los resultados relacionados con la obtención de compósitos bifásicos de mezclas de BTO y CFO con diferentes proporciones en peso, lo cual se realizará mediante la caracterización de la densidad, estructura cristalina, propiedades magnéticas y propiedades eléctricas. Finalmente, en el tercer apartado se mostrarán los resultados referentes al acoplamiento magnetoeléctrico entre las dos fases según qué nivel lo hace.

### **4.1 Síntesis y caracterización de precursores: $BaTiO_3$ y $CoFe_2O_4$ .**

Los materiales precursores de partida empleado para la obtención de los compósitos multiferroicos, fueron  $BaTiO_3$ , material ferroeléctrico, y  $CoFe_2O_4$ , material ferromagnético. Tal como se ha detallado en apartados anterior, el BTO empleado fue un reactivo comercial, mientras que el CFO, se sintetizó a partir de la mezcla y molienda de los óxidos de partida. Ambos materiales, BTO y CFO, fueron caracterizados para conocer su comportamiento antes de formar el compósito, se muestra la caracterización a continuación.

#### **4.1.1 Estructura cristalina.**

En la Figura 4.1 se muestra el difractograma de los materiales precursores, particularmente del BTO y de la CFO, éste último sintetizado mediante molienda de alta energía en el laboratorio.

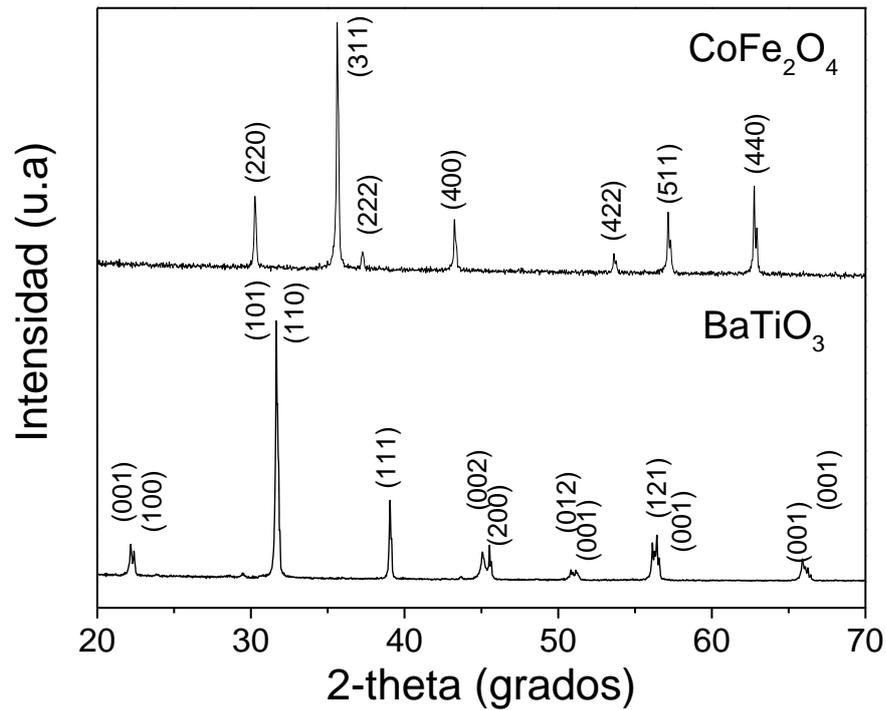


Figura 4. 1 Difractograma de los polvos precursores: BTO y CFO.

Tal como se observa en la Figura 4.1, los resultados revelan que los materiales corresponden a materiales puros, con estructura cristalina correspondiente al material buscado. El difractograma del BTO, indica que se trata de una estructura tipo perovskita. De manera análoga, la CFO presenta una estructura tipo espinela. Para facilitar la comprensión de las estructuras cristalinas, se muestra en la Figura 4.2 la celda unitaria teórica de cada uno de ellos, que corresponde al resultado que ha arrojado la difracción de rayos X.

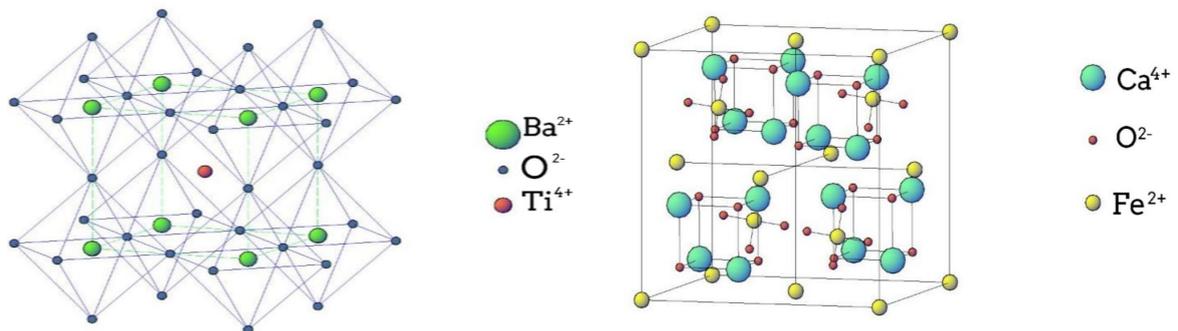


Figura 4. 2 Celda unitaria de (a) BTO y (b) CFO.

Como se puede apreciar en la figura 4.2 los resultados de los DRX demostraron que el BaTiO<sub>3</sub> se presenta con una estructura cristalina tipo perovskita de la forma ABO<sub>3</sub>, particularmente en su forma tetragonal, que de acuerdo con lo expresado en el

marco teórico debe manifestar comportamiento ferroeléctrico, propiedad requerida para producir compósitos con acoplamiento magnetoeléctrico al mezclarse con una fase ferromagnética. Para el caso de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  presenta la fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , lo que significa que tiene una estructura tipo espinela, la cual confiere las propiedades magnéticas que se buscaba en el compósito.

Los materiales de partida se mezclaron en los porcentajes en peso establecidos en el desarrollo experimental, obteniendo las mezclas compuestas de BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$  y  $0.35$ ). Se realizó la caracterización estructural mediante difracción de RX de cada una de las mezclas, los resultados se presentan en la Figura 4.3

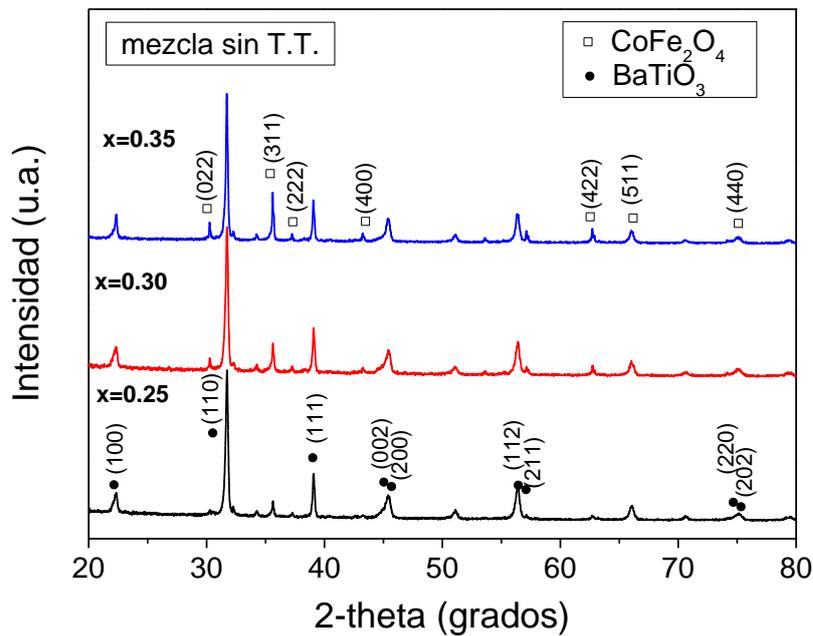


Figura 4. 3 Difractogramas de las mezclas de polvos (compósitos): BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$  y  $0.35$ ).

#### 4.1.2 Distribución de tamaños de partículas.

En la Figura 4.4 se muestran las distribuciones de tamaños de partícula o granulometría, de los polvos que se emplearon como precursores: BTO y CFO, expresados en % acumulado y % diferencial.

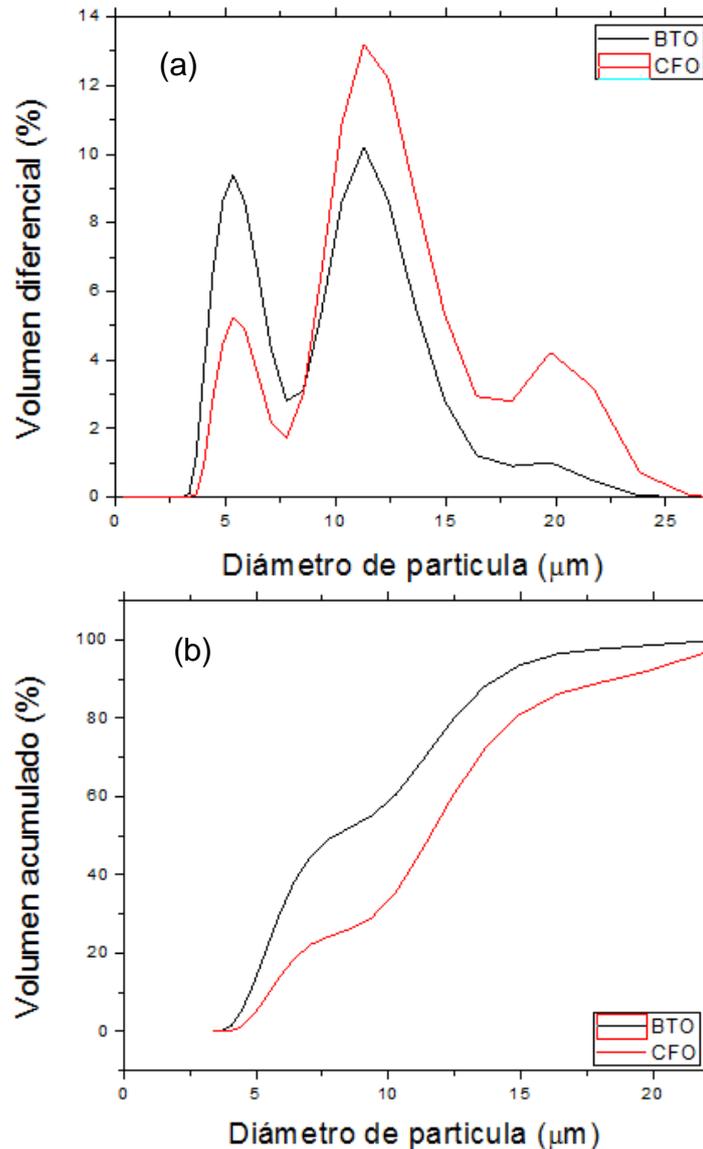


Figura 4. 4 Distribución de tamaños de partículas de los polvos precursores BTO y CFO, expresado en: (a) % diferencial y (b) acumulado.

Tal como se aprecia en la Figura 4.4 en el polvo de BTO existen partículas que van desde  $4.54 \mu\text{m}$  hasta  $13.45 \mu\text{m}$ , de las cuales el 50% es menor a  $7.62 \mu\text{m}$ , y se encuentran en mayor cantidad partículas entre  $4 \mu\text{m}$  y  $6 \mu\text{m}$  y entre  $11 \mu\text{m}$  y  $18 \mu\text{m}$  por lo cual se tiene una distribución homogénea. En la CFO existen partículas que van desde  $5.46 \mu\text{m}$  hasta  $16.36 \mu\text{m}$ , de las cuales el 50% es menor a  $11.22 \mu\text{m}$ . Es posible apreciar que presenta 3 rangos de tamaño de partícula, entre  $5 \mu\text{m}$  y  $6 \mu\text{m}$ , así como partículas entre  $21 \mu\text{m}$  y  $23 \mu\text{m}$  y con mayor presencia entre  $11 \mu\text{m}$  y  $18 \mu\text{m}$ , por lo cual se tiene una distribución parcialmente homogénea.

Los materiales analizados,  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) fueron usados como materiales de partida, éstos se mezclaron en los porcentajes en peso establecidos

en el desarrollo experimental, obteniendo los compósitos del tipo BTO-xCFO, siendo x igual a 25, 30 y 35 % (porcentajes en peso).

De igual modo, se caracterizó la distribución de tamaño de partículas de los polvos mezclados, para analizar el modo en que la distribución de tamaños está afectada por la presencia de los materiales de partida. A continuación, en la Figura 4.5 se muestran las distribuciones de tamaños de partícula de las mezclas obtenidas en el desarrollo experimental.

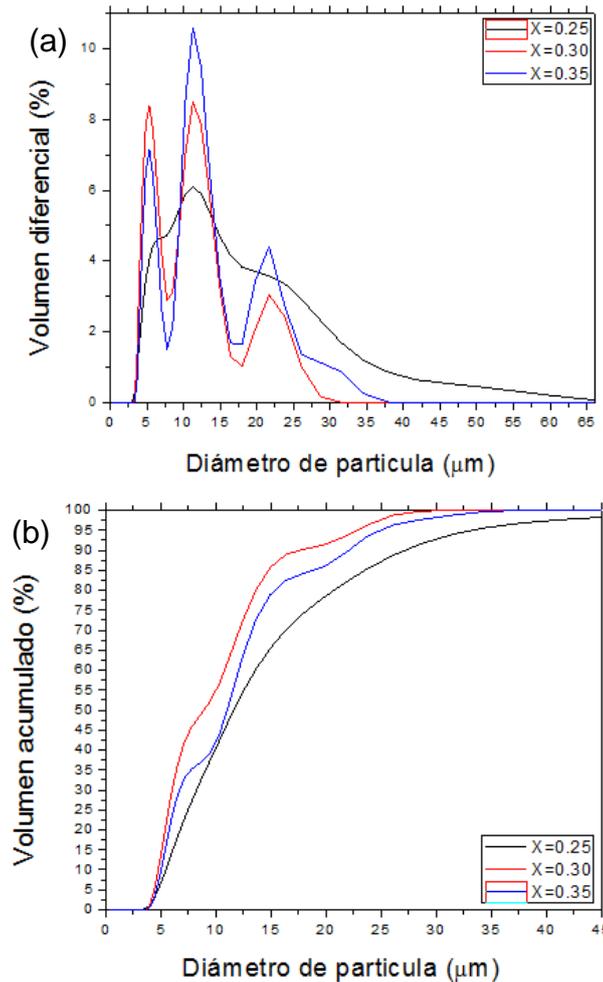


Figura 4. 5 Distribución de tamaños de partícula de mezclas para obtener los compósitos BTO-xCFO ( $x=0.25$ ,  $0.30$  y  $0.35$ ), expresado en: (a) % diferencial y (b) acumulado.

La Figura 4.5 Muestra que en la mezcla de BTO-0.25CFO existen partículas que van desde  $5.20 \mu m$  hasta  $25.98 \mu m$ , de las cuales el 50% es menor a  $11.11 \mu m$ , y se encuentran en mayor cantidad partículas entre  $8 \mu m$  y  $20 \mu m$  por lo cual presenta una distribución con un rango bastante amplio en relación al diámetro central, pero a su vez presenta una distribución homogénea en los tamaños de partícula. En la mezcla de BTO-0.30CFO existen partículas que van desde  $4.54 \mu m$  hasta  $16.85 \mu m$ , de las cuales el 50% es menor a  $8.51 \mu m$ . En este caso se aprecia que el compósito

presenta 3 rangos de partícula, 2 en mayor cantidad los cuales son entre  $5\mu m$  y  $7\mu m$ , entre  $12\mu m$  y  $18\mu m$  y con menor presencia entre  $20\mu m$  y  $25\mu m$ .

En la mezcla de BTO-0.35CFO existen partículas que van desde  $4.79\mu m$  hasta  $21.06\mu m$ , de las cuales el 50% es menor a  $10.51\mu m$ . Como el caso anterior el compuesto BTO-0.35CFO de igual manera presenta 3 rangos diferentes de tamaño de partícula. Se encuentran en mayor cantidad partículas entre  $12\mu m$  y  $16\mu m$ , otro grupo que presenta partículas entre  $5\mu m$  y  $7\mu m$  y un grupo de menor tamaño que presenta partículas de entre  $22\mu m$  y  $30\mu m$ .

Tal como se observa, en términos generales, la diferencia en la distribución de tamaño de partícula aumenta conforme aumenta la concentración de CFO en los compósitos esto es debido a que presenta 3 rangos de tamaño de partícula mismos que se muestran en la figura 4.4.

#### **4.1.3 Propiedades magnéticas.**

Los polvos de partida, así como las mezclas de polvos precursores, se analizaron mediante magnetometría de muestra vibrante, obteniendo los ciclos de histéresis magnéticos mostrados en las Figura 4.6, 4.7 y 4.8.

Tal como se observa en la Figura 4.6, la BTO muestra un comportamiento diamagnético ya que la pendiente de la curva de la magnetización versus el campo aplicado es negativa y además, los valores de magnetización específica (magnetización por unidad de masa) son bastante bajos, particularmente a 18 KOe, que es el máximo campo aplicado, se observa una magnetización específica de  $0.0015 \text{ emu/g}$ .

Para definir el comportamiento lineal de estos materiales, se emplea la susceptibilidad magnética, que representa matemáticamente la pendiente de la curva mostrada en la figura 4.6, en este caso se calculó obteniendo valores de  $-5.56 \times 10^{-5}$ , lo cual es muy congruente con los publicado con diversos autores [28].

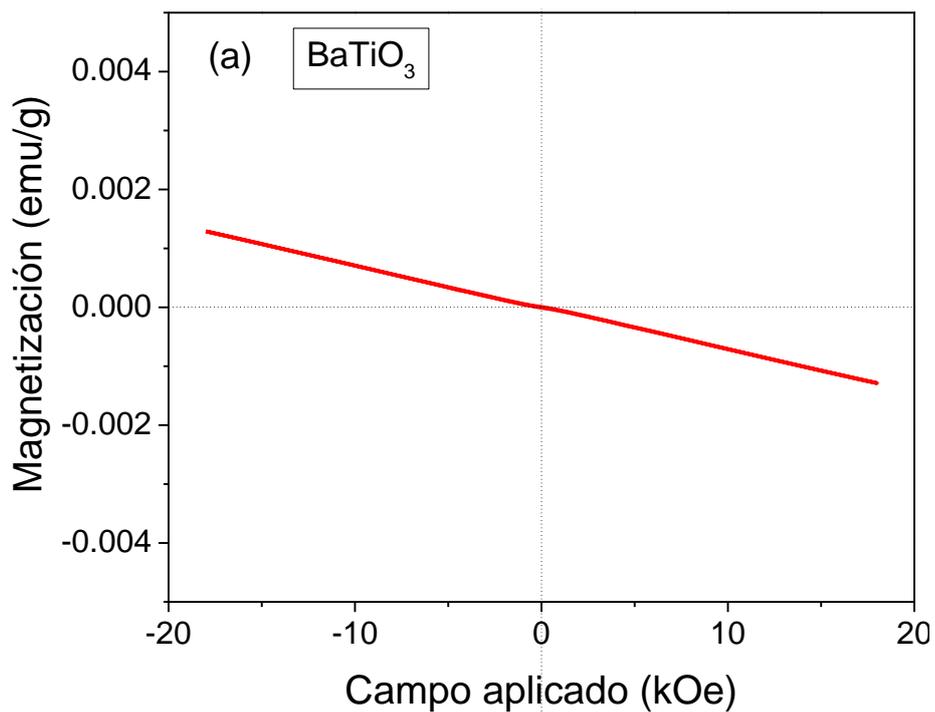


Figura 4. 6 Ciclo de histéresis magnético de los polvos de partida: BTO.

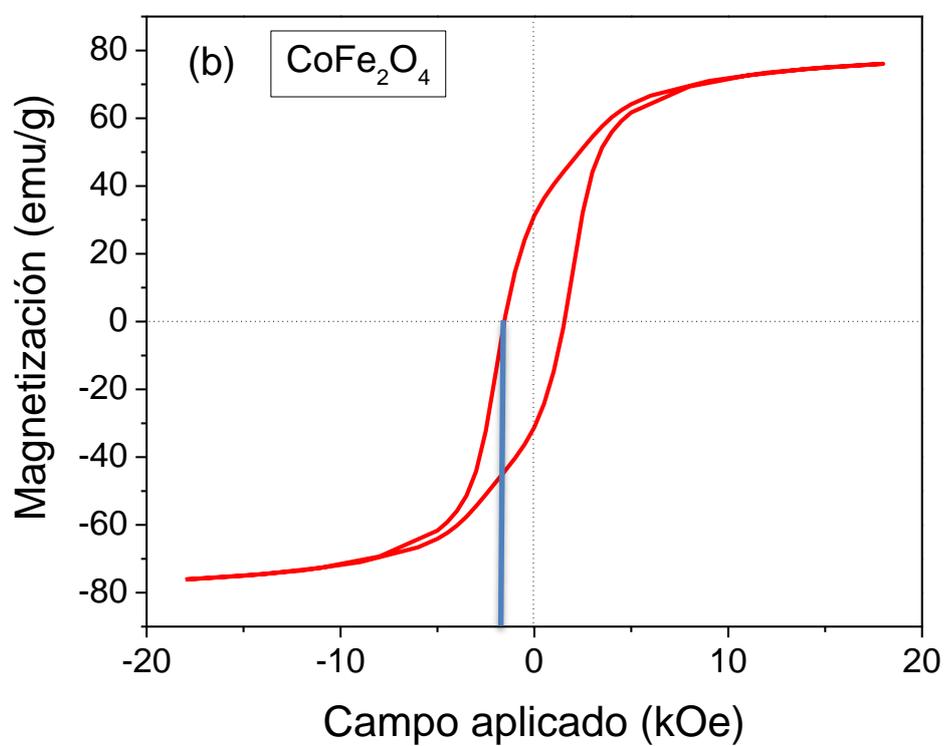


Figura 4. 7 Ciclo de histéresis magnético de los polvos de partida: CFO.

Tal como se observa en la Figura 4.7, la CFO muestra un comportamiento ferromagnético, ya que el comportamiento de la magnetización versus el campo aplicado forma un ciclo de histéresis que no es lineal, mostrando magnetización remanente y coercitividad. En los materiales ferromagnéticos, es posible producir grandes magnetizaciones, que pueden retenerse o eliminarse cuando se deja de aplicar un campo externo, este comportamiento es debido a que los momentos magnéticos de los electrones de los átomos individuales se alinean en dirección paralela con el campo magnético externo. Para el comportamiento observado en la figura 4.7 es importante resaltar que se obtuvieron valores de magnetización elevados respecto al campo magnético aplicado, alcanzando una magnetización de saturación específica cercana a 75 emu/g a 18 kOe, una magnetización remanente de 30 emu/g y un campo coercitivo alrededor de 2 kOe, valores similares con la literatura consultada [25-29].

Las propiedades obtenidas en el BTO así como en el CFO, hasta este apartado son los esperados de acuerdo a lo presentado en el marco teórico. Con base en lo anterior, es posible que los compósitos al menos en una de las composiciones y a una temperatura específica presenten las propiedades magnéticas y eléctricas que se esperan.

## ***4.2 Obtención y caracterización de compactos.***

Una vez mezclados y analizados los polvos y sus mezclas, se compactaron uniaxialmente hasta 800 MPa y se sintetizaron en atmósfera oxidante (aire), durante 3h, se ensayaron tres temperaturas: 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C, con el fin de analizar el efecto este parámetro de procesamiento sobre propiedades tales como: la estructura cristalina, interacción química entre las fases, densidad, la porosidad, así como las propiedades magnéticas, eléctricas y dieléctricas. Se muestran los resultados obtenidos a continuación.

### ***4.2.1 Apariencia Macroscópica.***

En la Figura 4.8 se muestran los compactos obtenidos del proceso de prensado y sinterización, para la composición  $x=0.30$ , de acuerdo al procedimiento experimental descrito en el capítulo 3, tal como se aprecian, los compactos sinterizados, independiente de la temperatura de tratamiento estos presentan buena resistencia mecánica (no se destruyen con la manipulación), y no han perdido su geometría (sólo reducción de sus dimensiones). El color que muestran está relacionado con la composición química y la estructura cristalina, lo cual se analizará en los siguientes apartados.

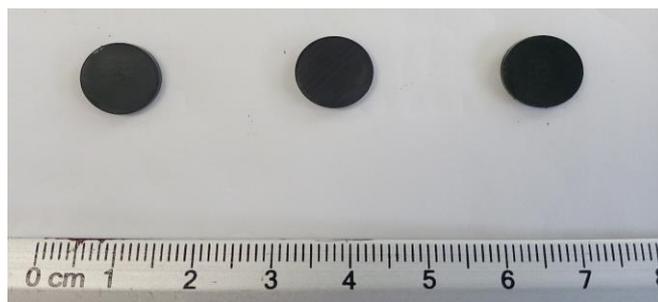


Figura 4. 8 Macro Foto de los compactos sinterizados ( $x=0.3$ ) a diferentes temperaturas, de izquierda a derecha: 1000, 1100 y 1200 °C durante 3 horas.

#### 4.2.2 Densidad.

En este apartado se presenta la densidad de los compactos sinterizados en función de la temperatura de sinterización. Todos los compactos en verde presentan una densidad dentro del rango desde 3.6 hasta 3.7  $\text{g/cm}^3$ , tal como se presenta en la Figura 4.9, la cual se obtuvo como densidad geométrica es decir, a partir de las mediciones correspondientes, descritas en el capítulo 3 de esta tesis.

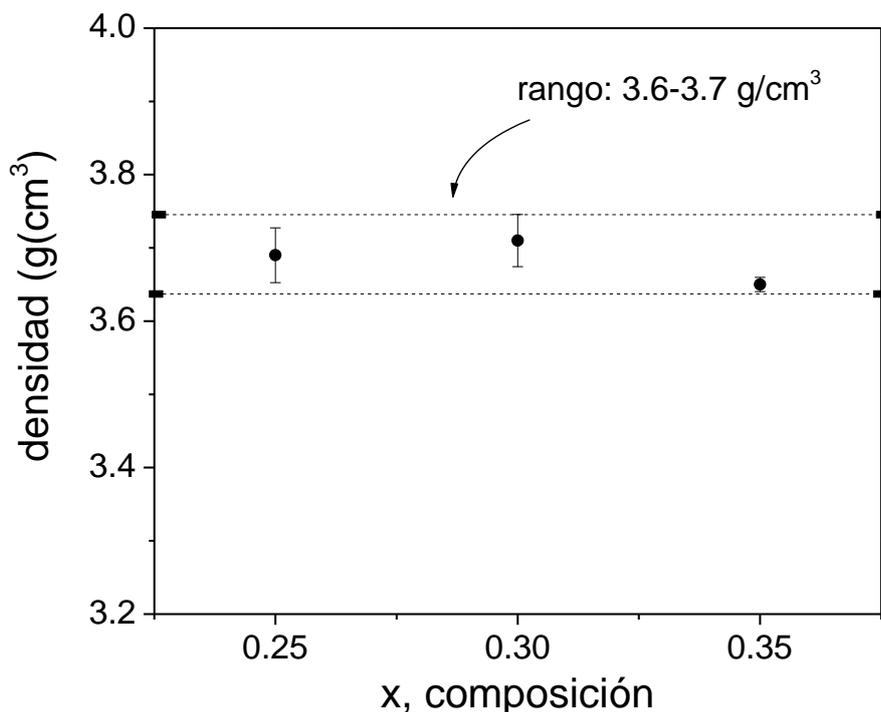


Figura 4. 9 Densidad de los compactos en verde (sin sinterización), en función de la composición (x).

Tal como se observa en la Figura 4.9, los valores de densidad de los compactos en verde, no varían significativamente, lo cual se debe a que no hay cambios importantes en la composición química y además, no se ha producido ninguna

interacción química o difusión entre los materiales, ya que el compacto en verde está constituido por una mezcla de polvos que se ha prensado mecánicamente y sólo se generan uniones físicas entre las partículas, con un alto grado de porosidad por la baja deformación plástica que caracteriza a los materiales cerámicos,

Una vez sinterizados los compactos a temperaturas entre 1000 °C y 1200 °C, se determinó la densidad geométrica del mismo modo que en el caso de compactos en verde, los resultados en forma gráfica se muestran en la Figura 4.10.

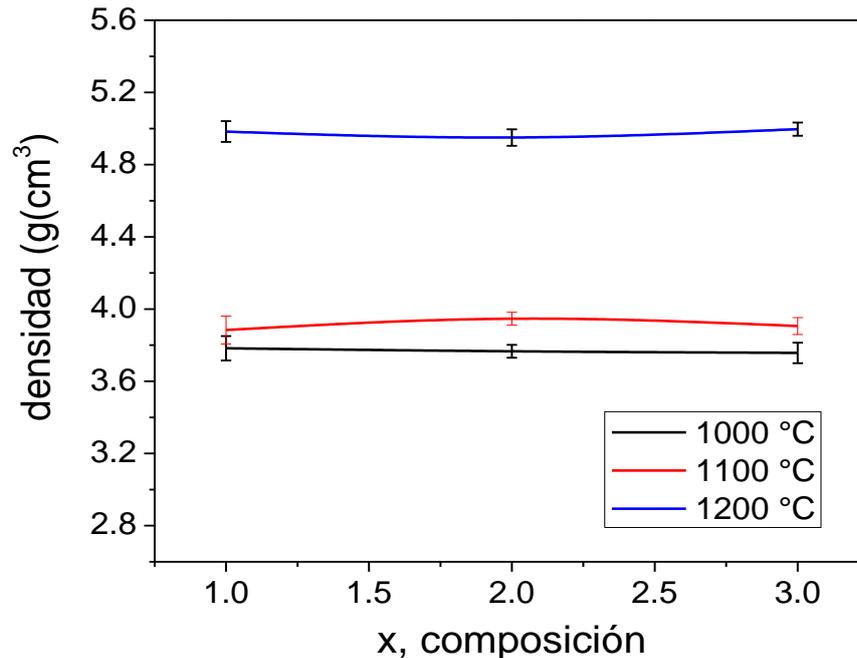


Figura 4. 10 Densidad de los compactos sinterizados a diferentes temperaturas, desde 1000 °C hasta 1300 °C durante 3 horas, en función de la composición (x).

Tal como se observa en la Figura 4.10, la densidad de los compactos sinterizados muestra valores en el rango de 3.7 a 4.9 g/cm<sup>3</sup>, mostrando diferencias importantes, especialmente cuando los compactos, independientemente de la composición, se sinterizan a 1200 °C. Los compactos sinterizados a esta temperatura muestran un incremento de densidad alrededor del 30 %, lo que se atribuye a un proceso de difusión en estado sólido, promovido por la elevada temperatura, formación de cuellos también relacionada con procesos de difusión a alta temperatura y contracción dimensional, por reducción de los espacios o poros formados durante el proceso de prensado. Todo lo anterior es usual en procesos de sinterización a elevada temperatura, siendo esperable que el incremento en la densidad se haga más notable al incrementar las condiciones de sinterización, tiempo y temperatura, en este caso particular, sólo incremento en la temperatura, pero el efecto es el mismo, incrementa la difusión, de acuerdo a las Leyes de Fick. Cuando el proceso de sinterización se lleva a cabo a 1000 °C y 1100 °C, este efecto de incremento de

la densidad respecto al compacto en verde, no es tan notable, lo que se asocia a que la composición estudiada no difunde a estas condiciones, hay que considerar que la energía de activación para el proceso de difusión depende del tipo de átomo que difunde y la estructura en la que difunde [25].

La difusión atómica implica movimientos atómicos, es de esperar que el aumento de la temperatura de un sistema incremente la velocidad de difusión. La difusión se refiere a cualquier flujo de cualquier especie, como es en éste caso los átomos y su magnitud depende de la temperatura, ya que para que un átomo difunda es necesaria la energía de activación. En el caso de la sinterización la energía de activación es consecuencia de la elevada temperatura. El sinterizado abarca diferentes mecanismos de transporte de masa, con el sinterizado los límites de grano y la difusión volumétrica contribuyen a la densificación de los compactos [29].

#### **4.2.3 Estructura cristalina de los compactos (compósitos)**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en la caracterización por difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas que se presentan a continuación están agrupados de acuerdo a la temperatura a la cual fueron sometidos los compactos durante el tratamiento térmico, a 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C, todos durante 2 horas.

Como se observa en la Figura 4.11, donde se presentan los difractogramas de los compósitos sinterizados a 1000 °C, las condiciones de menor difusión, los resultados revelan que los materiales en los compósitos tratados térmicamente a 1000°C presentan únicamente las fases de los dos componentes que lo conforman, particularmente BTO y CFO en las proporciones establecidas en el diseño experimental. Adicionalmente, es posible observar variaciones en la intensidad relativa de los picos de difracción principales, como resultado de los incrementos en la proporción de la fase FM. Se puede asegurar que a 1000°C no existe interacción química entre las fases FE y FM, tal como se planteaba en los objetivos de esta tesis.

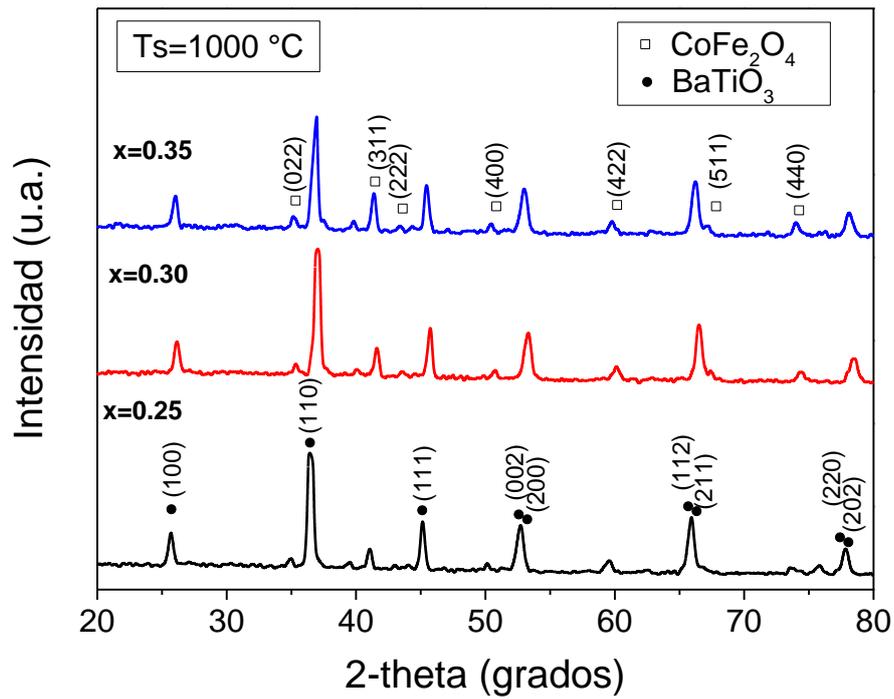


Figura 4. 11 Difractograma de compósitos (compactos) sinterizados a  $1000\text{ °C}$  de composición BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$  y  $0.35$ ).

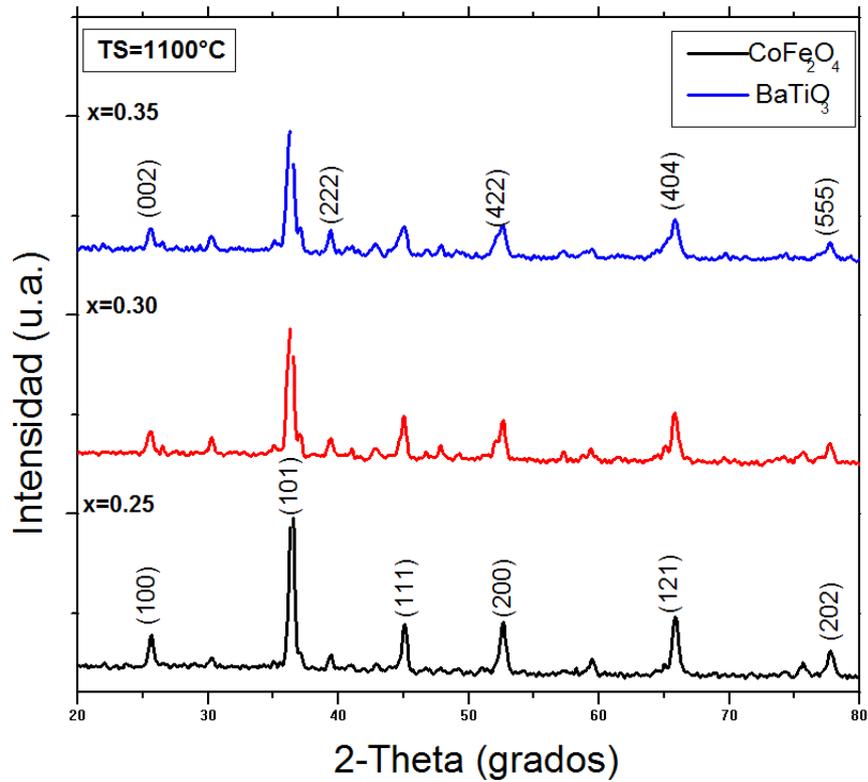


Figura 4. 12 Difractograma de compósitos (compactos sinterizados a  $1100\text{ °C}$  de composición BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$  y  $0.35$ ).

Tal como se observa en la Figura 4.12, al igual que en la figura 4.11 los resultados revelan que los materiales en los compósitos tratados térmicamente a 1100°C corresponden con las fases FE y FM puras, permaneciendo sin interacción química. Sin embargo, en este caso se aprecia cambios en los picos de difracción de la CFO, la cual presenta un desplazamiento hacia la derecha lo cual podría ser causado por el efecto de la temperatura durante el tratamiento térmico.

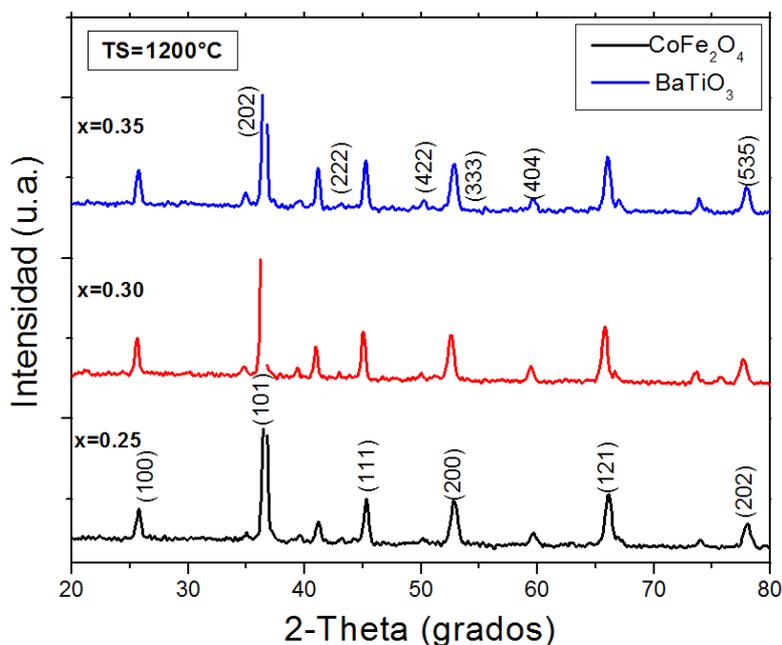


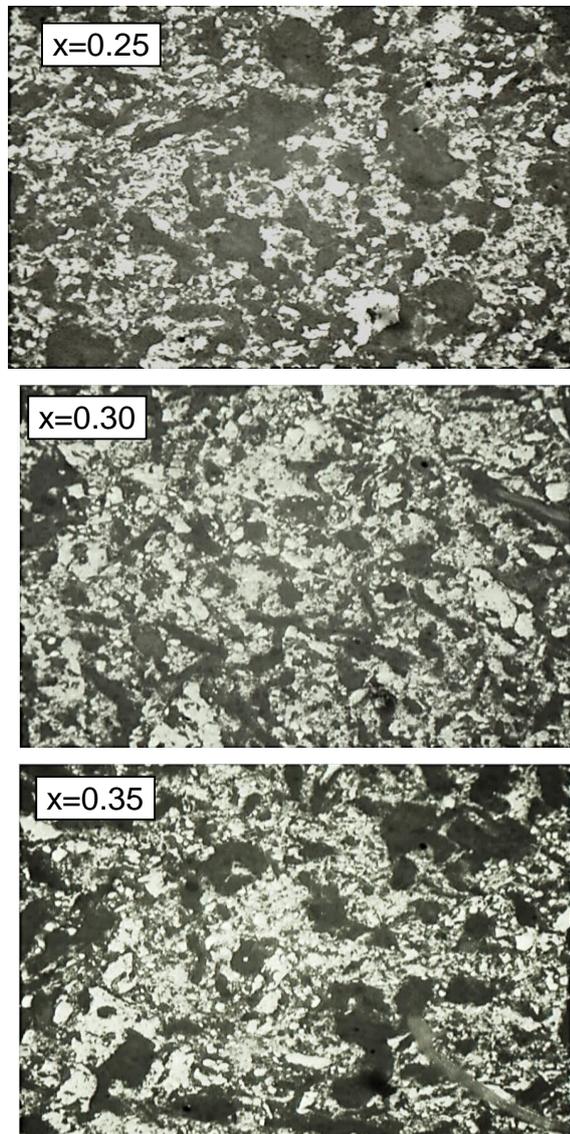
Figura 4. 13 Difractograma de compósitos (compactos) sinterizados a 1200 °C de composición BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$  y  $0.35$ ).

Tal como se observa en la Figura 4.13, los resultados revelan que la fase correspondiente con el BTO se encuentra en estado puro en las 3 mezclas diferentes, aunque el CFO presenta desplazamiento hacia la derecha en los picos después del tratamiento térmico de 1100 ° C. Cabe mencionar que, aunque el CFO presenta un desplazamiento en los picos del difracto grama por efecto de la temperatura de tratamiento térmico, los componentes no interaccionan químicamente, por lo tanto se mantiene como un compósito, tal como se planteaba en los objetivos de esta tesis.

#### 4.2.4 Apariencia superficial de los compactos.

En este apartado se presentan las micrografías de los compactos obtenidos mediante microscopía óptica, dichas micrografías fueron tomadas con un microscopio óptico EPIPHOT 200 NIKON que se describe en el apartado 3.3.1 de este trabajo de tesis. En primer lugar, en la Figura 4.14, se muestran las micrografías de los compósitos con diferentes composiciones, de compactos sinterizados a 1000 °C, donde únicamente se observa la presencia de dos fases,

una clara (BTO) como la matriz y una oscura (CFO) como el reforzante, infiriendo que no se produjo ningún tipo de interacción o reacción química entre los componentes o precursores, tal como se mencionó en los resultados presentados en apartados anteriores. Adicionalmente, se observa una distribución homogénea de fases sin la presencia de aglomerados.

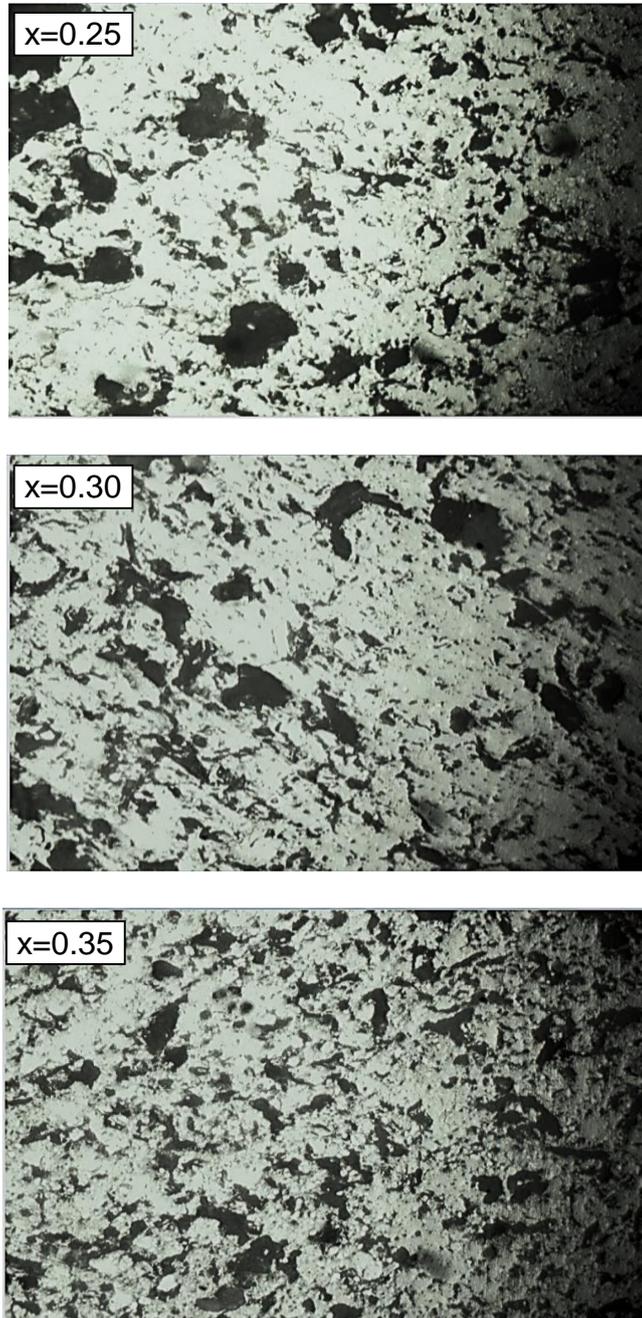


*Figura 4. 14 Micrografía de compactos sinterizado a 1000°C BTO-xCFO (x=0.25, 0.30 y 0.35).*

En la Figura 4.15, se muestran las micrografías de los compósitos con diferentes composiciones, de compactos sinterizados a 1200 °C, donde se observa la presencia de las fases de forma más notoria, y con una distribución más homogénea. Aun sin que se produzca ningún tipo de interacción entre los

componentes, es decir es posible apreciar mejor la diferencia entre la matriz de BTO (fase clara) y el reforzante CFO (fase oscura).

Nota: en estas micrografías la sombra que se aprecia del lado derecho es producida por un desajuste permanente en el objetivo del microscopio óptico.



*Figura 4. 15 Micrografía de compacto sinterizado a 1200°C BTO-XCFO para valores de x de 0.25, 0.30 y 0.35.*

#### 4.2.5 Comportamiento magnético de los compactos.

En éste apartado se presenta el comportamiento magnético de los compósitos, los cuales se analizaron mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM), obteniendo los ciclos de histéresis magnéticos mostrados en las Figuras 4.16, 4.17 y 4.18

En la figura 4.16 se observan el comportamiento magnético de los compósitos tratados térmicamente a  $1000^{\circ}\text{C}$  para las diferentes composiciones químicas estudiadas. Como referencia en la figura, se presentan el comportamiento magnético de los polvos precursores. Es posible observar que debido a la mayor cantidad de CFO en el compósito BTO-0.35CFO los valores de magnetización son más altos, respecto a las proporciones de 0.30 y 0.25. La magnetización de un compósito, sin interacciones químicas entre las fases, puede obedecer a la regla de las mezclas, lo que significa que su valor es directamente proporcional a la magnetización y porcentaje en peso de los componentes que lo constituyen. En el caso estudiado, la mezcla o compósito está formado por un componente diamagnético (BTO) y uno ferromagnético (CFO), dado que el componente diamagnético no aporta magnetización, el valor y comportamiento del compósito será directamente proporcional al comportamiento del material ferromagnético, tal como se aprecia en la figura 4.16.

Nuevamente, el resultado obtenido muestra que a esta temperatura de sinterización, las fases son independiente y entre ellas no existe interacción química, por lo tanto, se trata de un compósito bifásico.

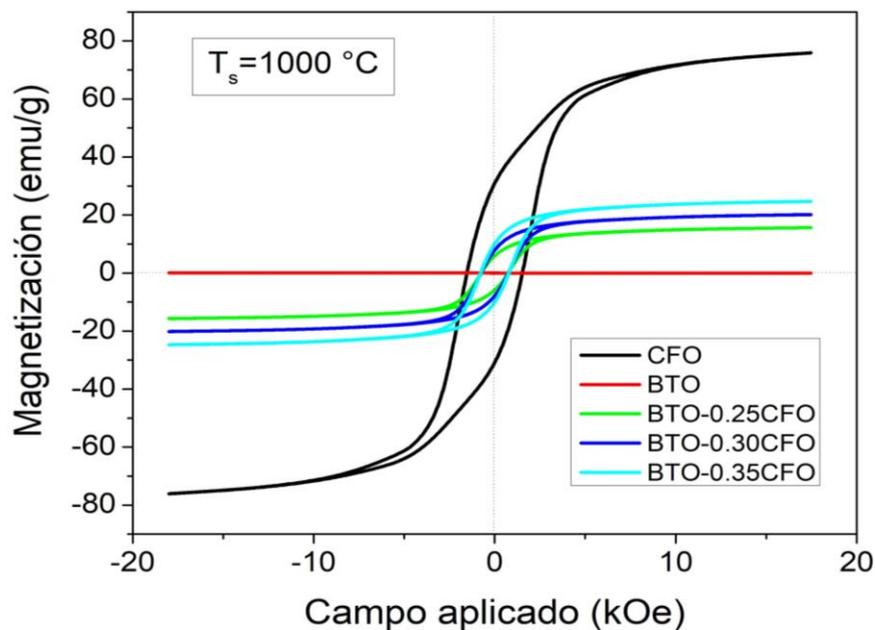


Figura 4. 16 Ciclo de histéresis magnético de diferentes compósito BTO-XCFO ( $x=0.25$ ,  $0.30$  y  $0.35$ ) sinterizados a  $1000^{\circ}\text{C}$ .

En la figura 4.17 se muestran el comportamiento magnético de los compósitos tratados térmicamente a 1100°C. A pesar de la diferencia de la temperatura durante el tratamiento térmico, ninguno de los compósitos presenta cambios significativos respecto al comportamiento mostrado en la figura 4.16, donde se presenta el ciclo de histéresis magnético de los compósitos sinterizados a 1000 °C.

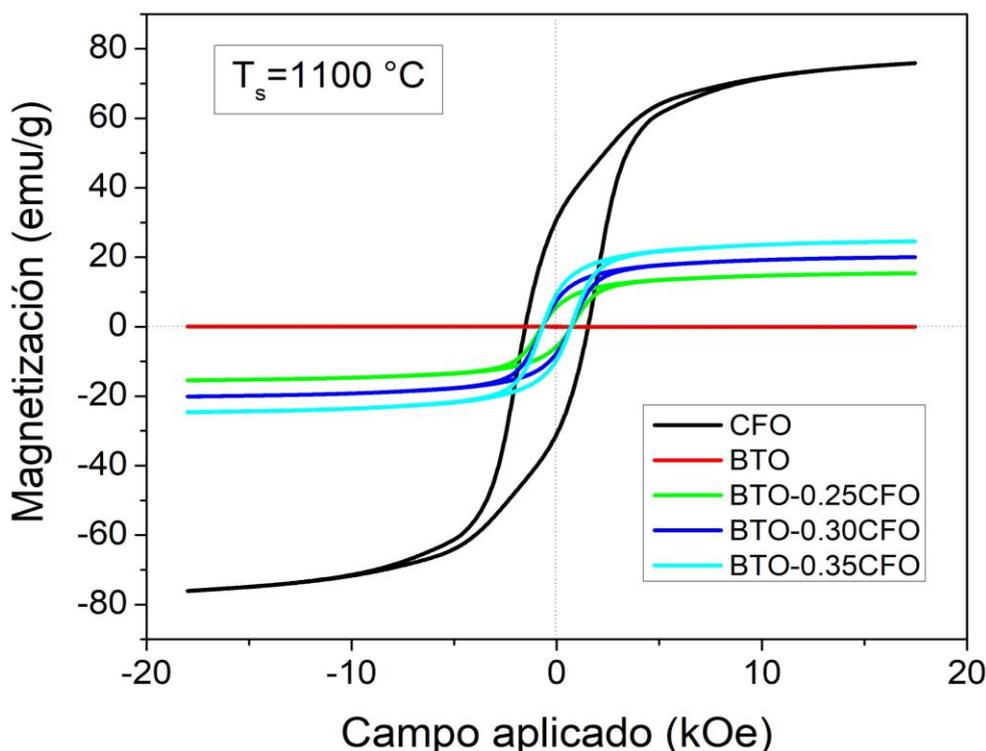


Figura 4. 17 Ciclo de histéresis magnético de diferentes compósito BTO-xCFO ( $x=0.25$ ,  $0.30$  y  $0.35$ ) sinterizados a  $1100\text{ °C}$ .

Finalmente, en la figura 4.18 se presenta el comportamiento magnético de los compósitos tratados térmicamente a  $1200\text{ °C}$ . En este caso es posible observar que se presenta una ligera variación en los ciclos de histéresis de los compósitos, tal como se muestra en la figura 4.18, los compósitos a esta temperatura muestran valores de magnetización más pequeños, respecto a las proporciones anteriores, Lo anterior, se puede asociar a pequeñas variaciones en la composición química como consecuencia de la interacción entre las fases, formación de fases indeseables en pequeña proporción, las cuales es difícil de detectar mediante DRX, ya que el límite de detección de esta técnica es del alrededor del 5 %.

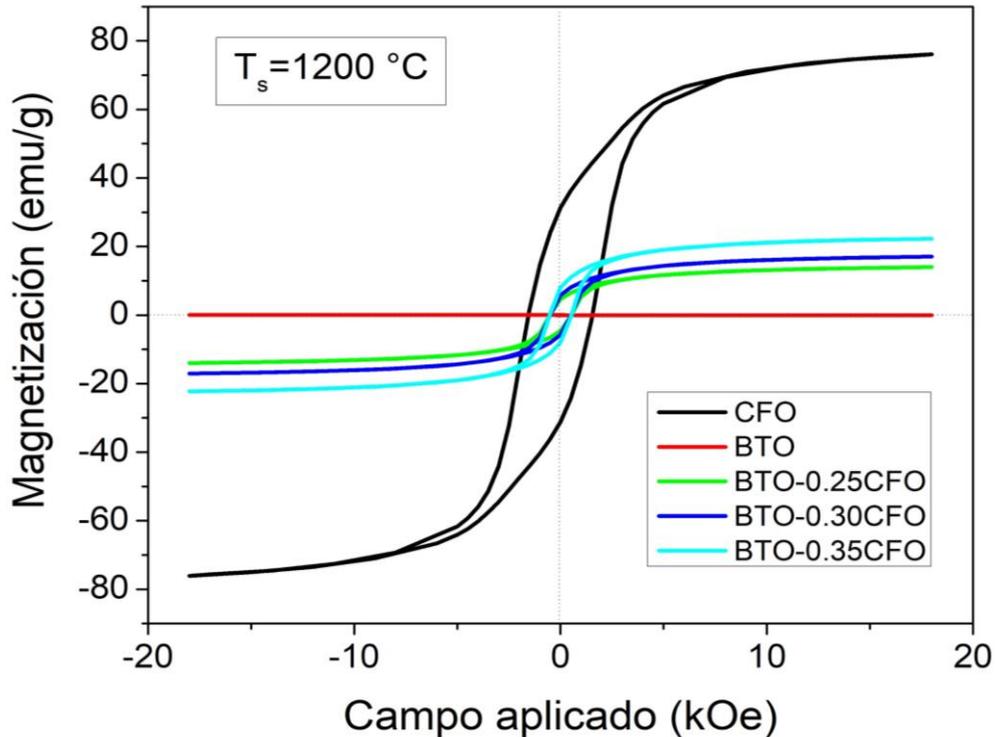


Figura 4. 18 Ciclo de histéresis magnética de diferentes compósito BTO-xCFO ( $x=0.25$ ,  $0.30$  y  $0.35$ ) sinterizados a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Finalmente, es importante mencionar que para las tres temperaturas de sinterización utilizadas, el compósito BTO-0.30CFO presenta un ciclo de histéresis con los mayores valores de magnetización.

#### 4.2.6 Comportamiento dieléctrico y eléctrico de los compactos.

En éste apartado se presentan el comportamiento dieléctrico y eléctrico de los compactos, los cuales se agruparon de acuerdo a la temperatura de tratamiento térmico (sinterización), para que de ésta manera fuese posible comparar el efecto de la concentración de CFO en a la composición de los compactos o compósitos.

En la Figura 4.19 se presentan la variación de la conductividad frente a la frecuencia, para los compactos sinterizados a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tal como se observa, independiente de la composición, a bajas frecuencias todos los compósitos muestran valores de conductividad similares, mostrando curvas con tendencia a incrementarse muy parecidas al aplicar frecuencias más altas, cabe destacar que a frecuencias mayores a  $0.1\text{ MHz}$  se aprecia una separación entre las curvas de tendencia de cada compuesto (pendientes diferentes). Adicionalmente, a pesar de que los compósitos presentan comportamientos muy similares entre sí, el compósito BTO-0.30CFO presenta una trayectoria que registra menos fluctuaciones. Es sabido que, para los materiales dielectricos, las pérdidas en forma de calor ocasionadas por las corrientes de fuga, son función de la frecuencia (altas frecuencias entonces mayores

pérdidas), lo cual queda demostrado con los resultados mostrados para las tres proporciones evaluadas. Cabe señalar que a pesar del incremento de la conductividad con la frecuencia, los valores en los que se encuentra, desde  $10^{-6}$  hasta  $10^{-1}$  S/m son propios de materiales dieléctricos (resistencia eléctrica alta y gran capacidad de polarización eléctrica).

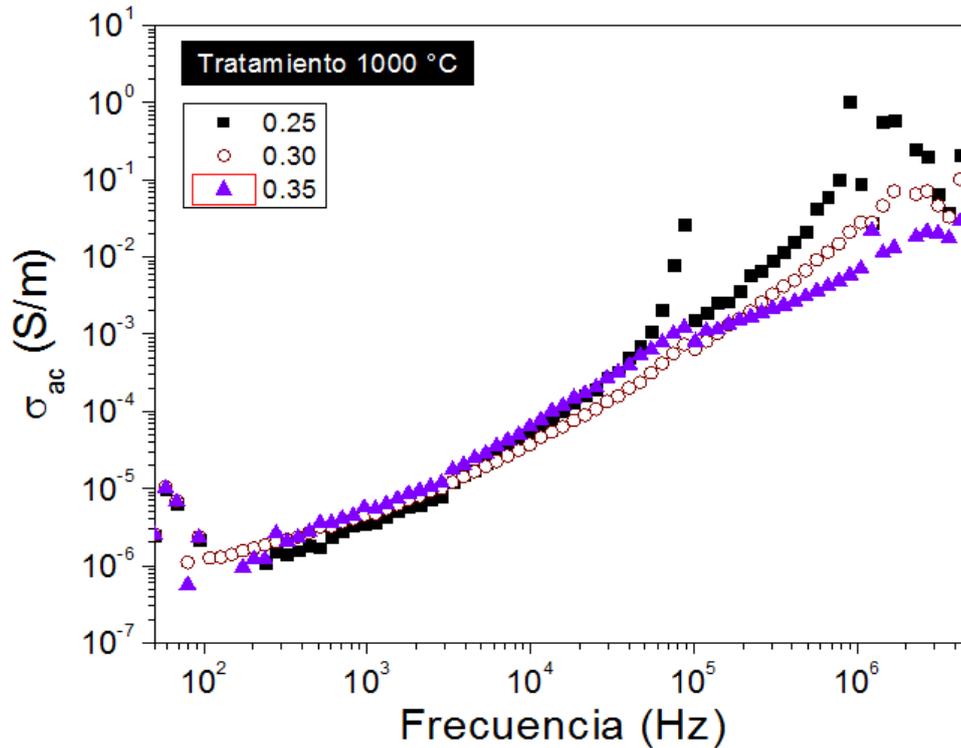


Figura 4. 19 Resistividad eléctrica del compuesto BTO-XCFO ( $x=0.25$ ,  $0.30$  y  $0.35$ ) sinterizados a  $1000$  °C.

El incremento de la temperatura de sinterización produce modificaciones en el comportamiento eléctrico, tal como se observa en la Figura 4.20, donde se presenta la variación de la conductividad eléctrica con la frecuencia de compactos sinterizados a  $1100$  °C. En esta figura es posible observar que la resistividad eléctrica de los compósitos BTO-0.25CFO y BTO-0.35CFO tiene un comportamiento similar excepto a altas frecuencias ya que el compuesto BTO-0.35CFO presenta una variación significativa en la cual su resistividad eléctrica no sigue una trayectoria constante. A diferencia de los compósitos antes mencionados el compuesto BTO-0.30CFO presenta una trayectoria que registra un crecimiento de la conductividad con variaciones poco significativas a altas frecuencias.

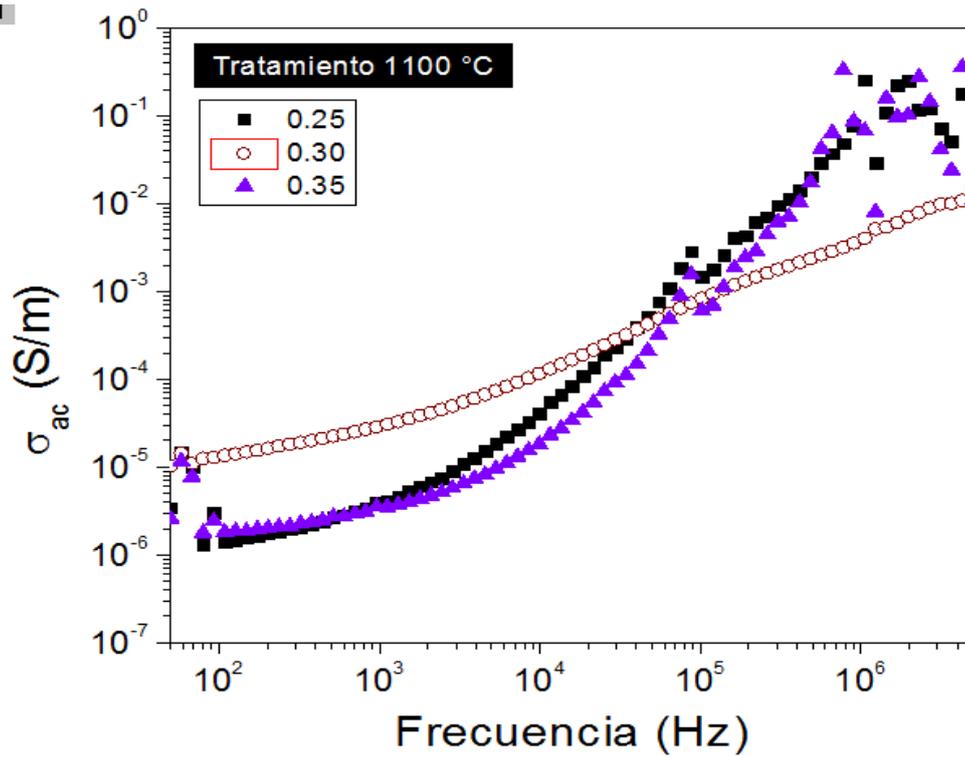


Figura 4. 20 Conductividad eléctrica del compuesto BTO-XCFO ( $x=0.25$ ,  $0.30$  y  $0.35$ ) sinterizados a  $1100$  °C.

Finalmente, tal como es posible observar en la Figura 4.21, el efecto de la posible difusión atómica (producido por la alta temperatura en el tratamiento térmico) causa una variación significativa en la resistividad eléctrica de los compósitos. En este caso el compuesto BTO-0.30CFO presenta una menor variación en la resistividad eléctrica a frecuencias desde  $8 \times 10^2$  hasta  $5 \times 10^4$  Hz.

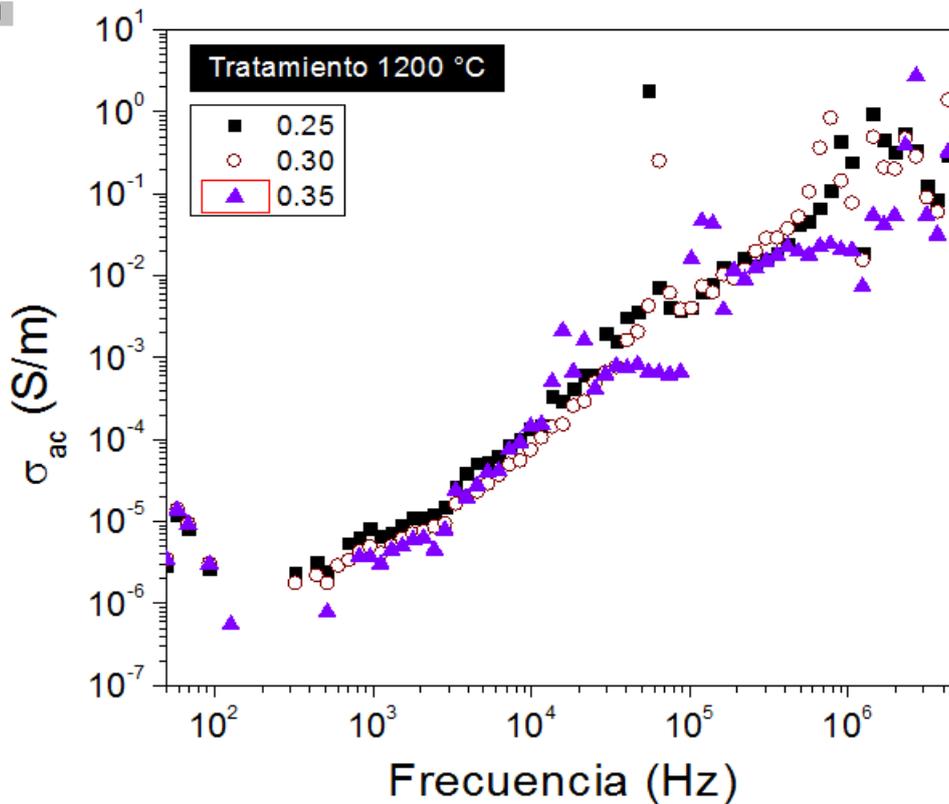


Figura 4. 21 Conductividad eléctrica del compuesto BTO-XCFO ( $x=0.25, 0.30$  y  $0.35$ ) sinterizados a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En las figuras 4.22, 4.23 y 4.24 se presentan las curvas de permitividad relativa y el factor de pérdidas de los compósitos BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$  y  $0.35$ ) sinterizados a temperaturas de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

En la Figura 4.22 es posible observar que el compuesto BTO-0.30CFO presentó mayor permitividad relativa en frecuencias desde  $10^2$  hasta  $5 \times 10^4$  Hz, donde presenta un comportamiento intermedio entre los compósitos BTO-0.25CFO y BTO-0.35CFO. También es posible observar que el compuesto BTO-0.25CFO presenta variaciones en el factor de pérdidas demasiado amplias a altas frecuencias y por el contrario el compuesto BTO-0.35CFO presenta pocas variaciones en el factor de pérdidas conservando un comportamiento asintótico. De igual manera el compuesto BTO-0.30CFO presenta un comportamiento decreciente, pero presentando variaciones poco significativas.

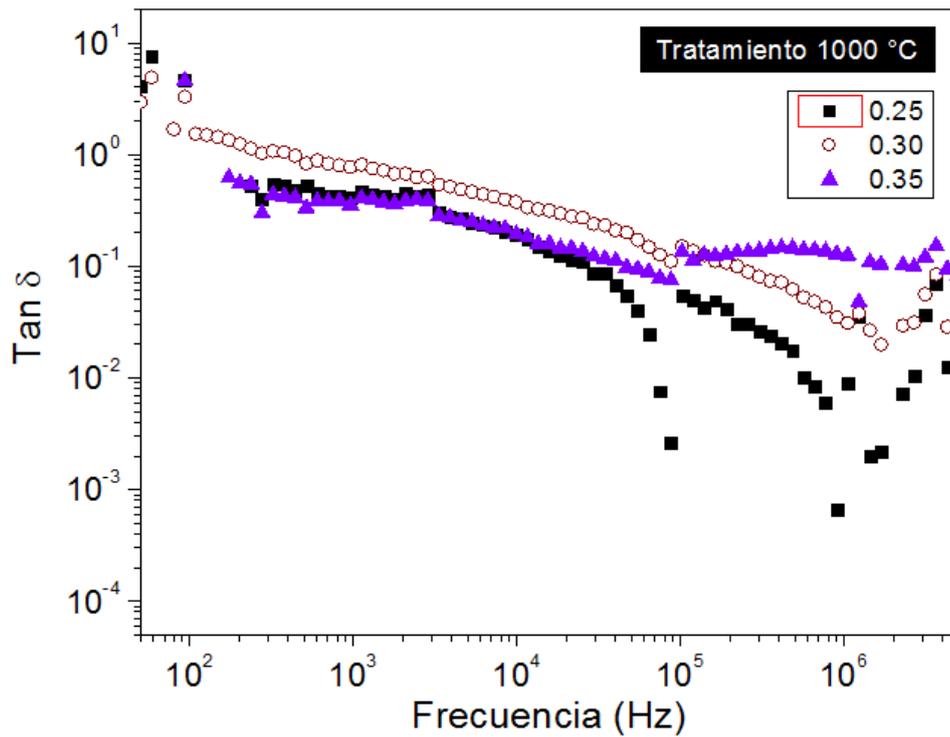
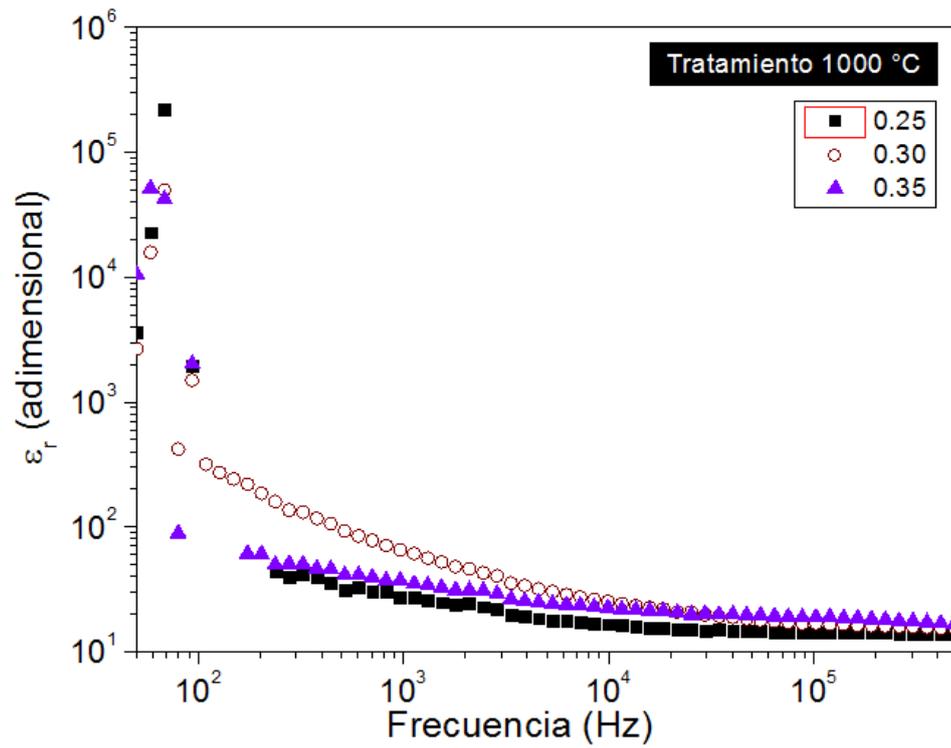


Figura 4. 22 Permitividad relativa y factor de pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) del compuesto BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$  y  $0.35$ ) sinterizados a 1000 °C.

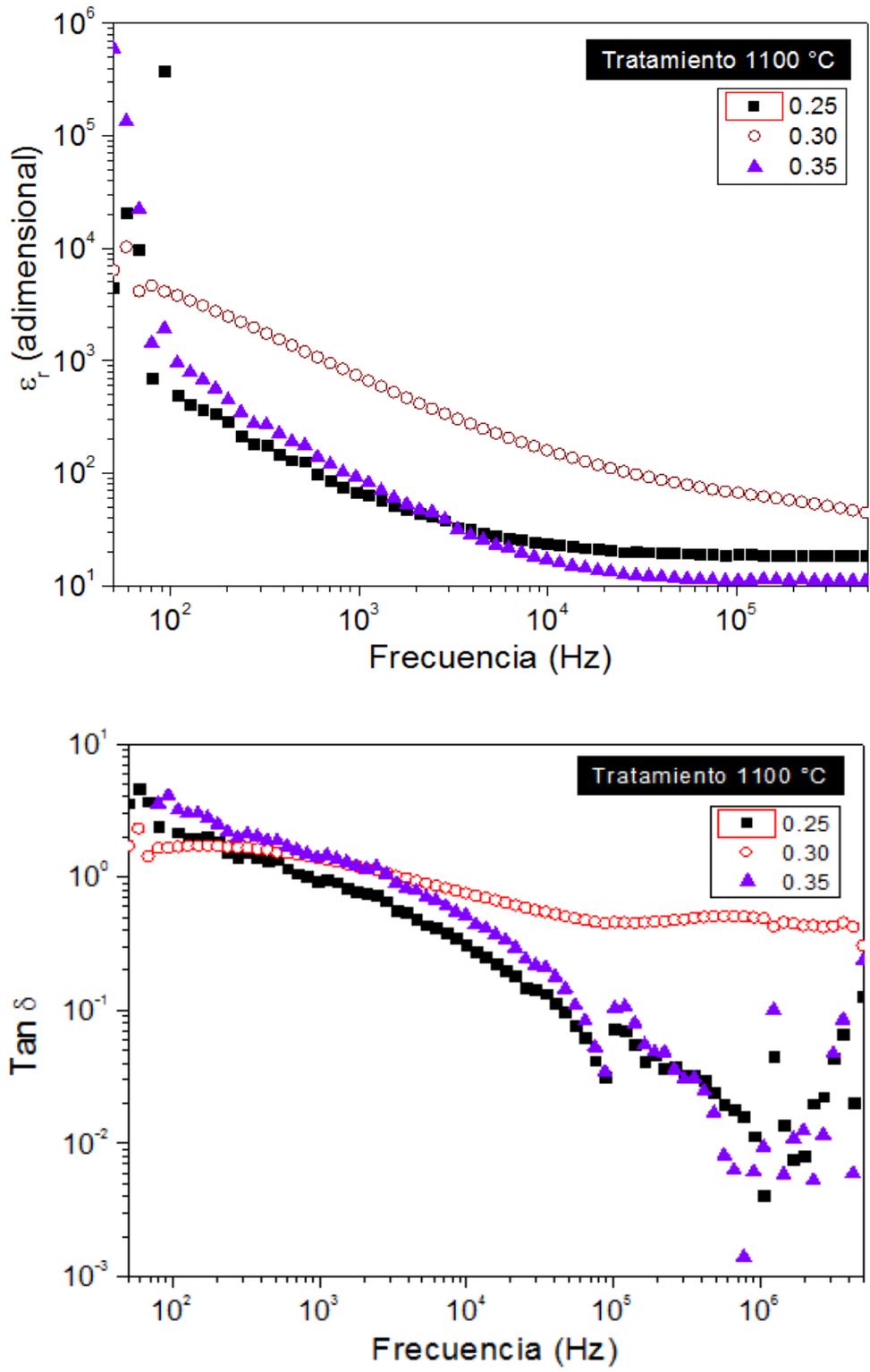


Figura 4. 23 Permitividad relativa y factor de pérdidas dieléctricas del compuesto BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$  y  $0.35$ ) sinterizados a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tal como se presenta en la Figura 4.23 el compuesto BTO-0.30CFO presenta una elevada permitividad relativa ( $10^5$  a bajas frecuencias 50 Hz) y un factor de pérdida constante en el cual se presentan únicamente un par de variaciones poco relevantes. En cambio, en los compósitos de composición BTO-0.25CFO y BTO-0.35CFO, el factor de pérdidas disminuye significativamente a partir de  $5 \times 10^3$  Hz.

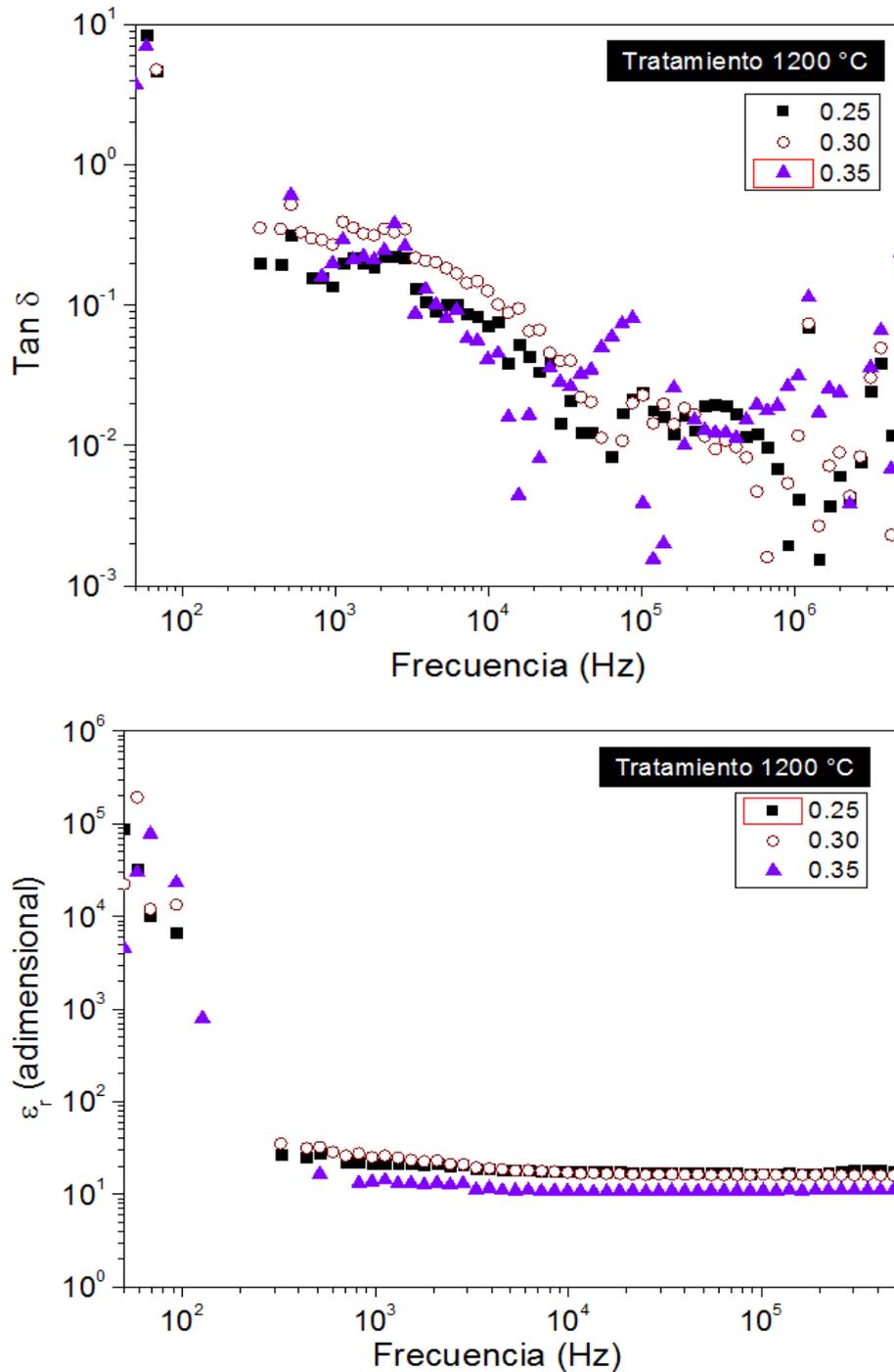


Figura 4. 24 factor de disipación de pérdidas dieléctricas y permitividad relativa del compuesto BTO-xCFO ( $x=0.25, 0.30$  y  $0.35$ ) sinterizados a  $1200$  °C.

En la Figura 4.24 se observa que la permitividad relativa en los compósitos tratados térmicamente a 1200 °C, presenta un comportamiento muy similar a diferentes frecuencias, presentando una pendiente de casi 0 debido a que la permitividad relativa presenta una reducción mínima después de  $10^4$  Hz. En el caso del factor de pérdidas es posible observar que el efecto de la posible difusión atómica (producido por la alta temperatura en el tratamiento térmico) existe una variación significativa en el factor de pérdida de los 3 compósitos. A pesar de ello el compósito BTO-0.30CFO mantiene un comportamiento constante a frecuencias de  $2 \times 10^3$  hasta  $2 \times 10^4$ .

En este apartado concluimos que el compósito BTO-0.30CFO muestra el mejor comportamiento que los compósitos BTO-0.25CFO y BTO-0.35CFO en las diferentes pruebas que se realizaron. Y con los diferentes tratamientos térmicos que se le aplicaron.

### 4.3 Acoplamiento magnetoeléctrico entre BTO y CFO.

En este apartado se presenta el comportamiento magnetoeléctrico entre BTO y CFO, los cuales se analizaron mediante un magnetómetro de muestra vibrante y un medidor LCR. Para medir el comportamiento magnetoeléctrico entre BTO y CFO se utilizaron únicamente los compactos BTO-0.30CFO tratados a distintas temperaturas, esto debido a que en los resultados anteriores mostró menos variaciones en las diferentes pruebas realizadas en el desarrollo experimental de este documento, esto quiere decir, que se obtuvieron mejores propiedades en la concentración antes mencionada.

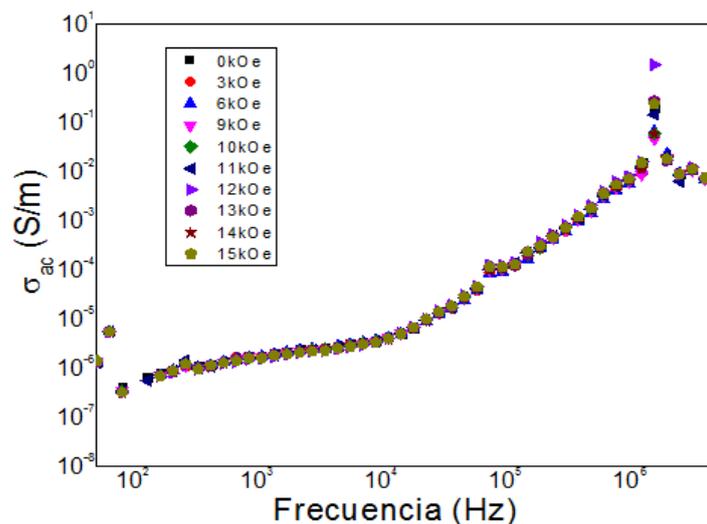


Figura 4. 25 Conductividad eléctrica del compósito BTO-0.30CFO sinterizado a 1000 °C.

Tal como se muestra en la Figura 4.25 a pesar de que se aplicaron diferentes campos magnéticos el compósito mostró una conductividad eléctrica similar entre

los mismos. También es posible observar que no muestra variación respecto al comportamiento sin aplicar campo magnético (Figura 4.26).

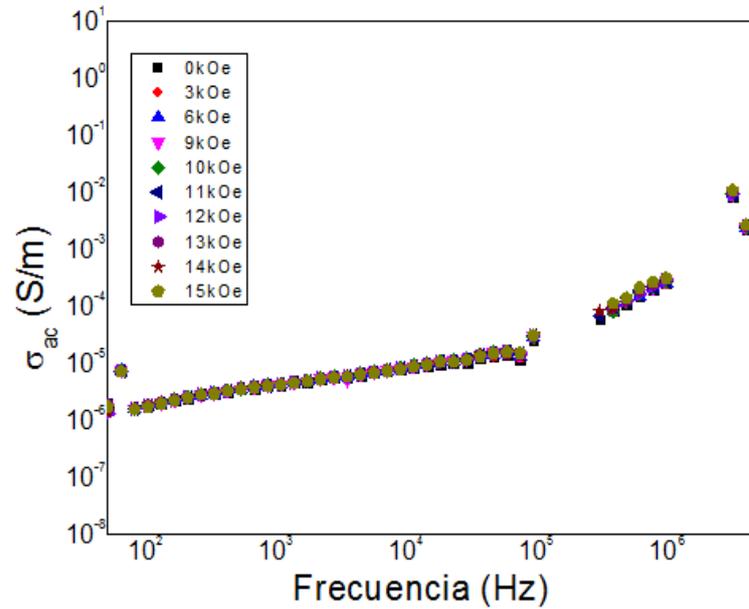


Figura 4. 26 Conductividad eléctrica del compuesto BTO-0.30CFO sinterizado a 1100 °C.

En la Figura 4.26 es posible observar que la conductividad eléctrica del compuesto sinterizado a 1100 °C solo muestra una variación muy ligera en frecuencias cercanas a  $10^6$  Hz.

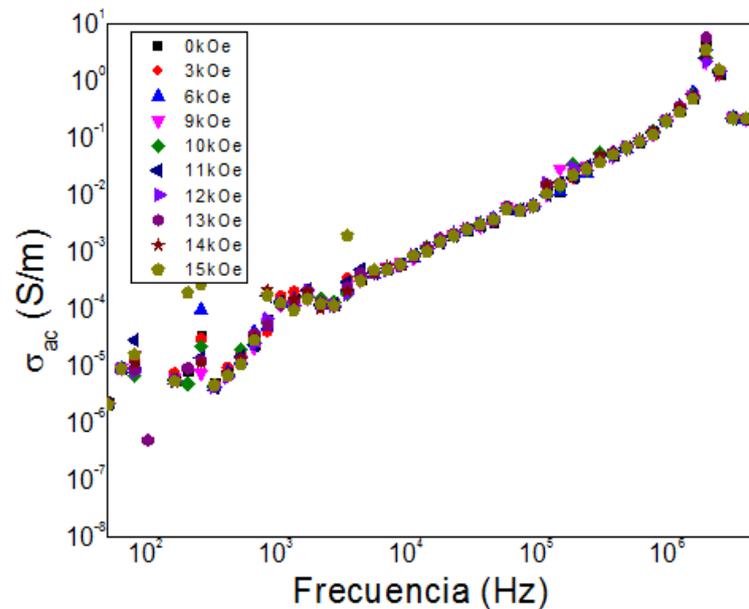


Figura 4. 27 Conductividad eléctrica del compuesto BTO-xCFO-0.30 sinterizado a 1200 °C.

En la Figura 4.27 se observa que las variaciones en la conductividad eléctrica del compuesto solo se presentan a bajas frecuencias sin importar el campo magnético que se aplique.

En las figuras 4.28, 4.29 y 4.30 se presenta la comparación entre la permitividad relativa y el factor de pérdidas del compuesto BTO-0.30CFO agrupados según las diferentes temperaturas a las cuales fue sinterizado.

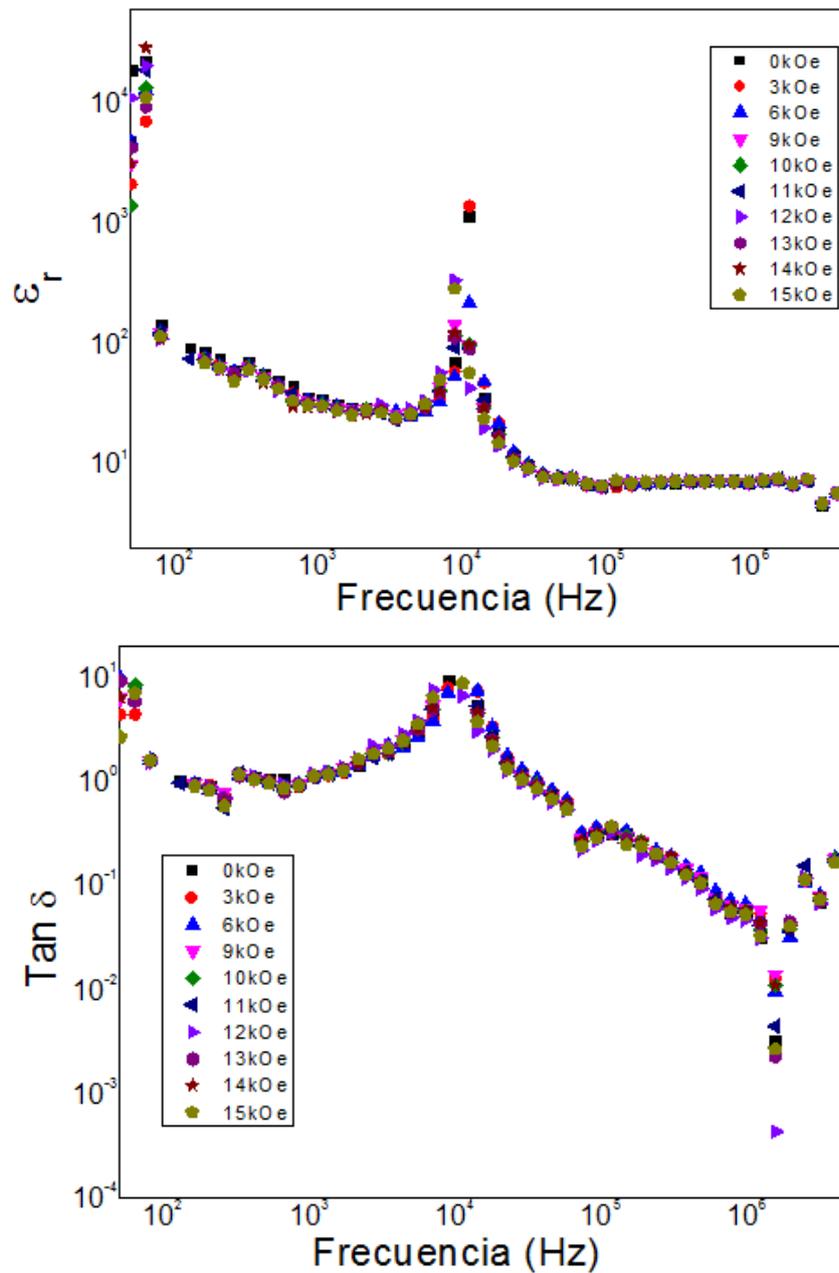


Figura 4. 28 Permitividad relativa y factor de pérdidas dieléctricas del compuesto BTO-30CFO sinterizado a 1000 °C.

En la Figura 4.28 se muestra que la permitividad relativa aumenta al acercarse a los  $10^4$  Hz y al pasar esa frecuencia disminuye. En éste punto la permitividad relativa si se ve afectada por los campos magnéticos, sin embargo, éste comportamiento solo se presentó en las frecuencias cercanas a  $10^4$  Hz. El factor de disipación pérdida es ligeramente mayor cuando se aplica un campo de 6 KOe.

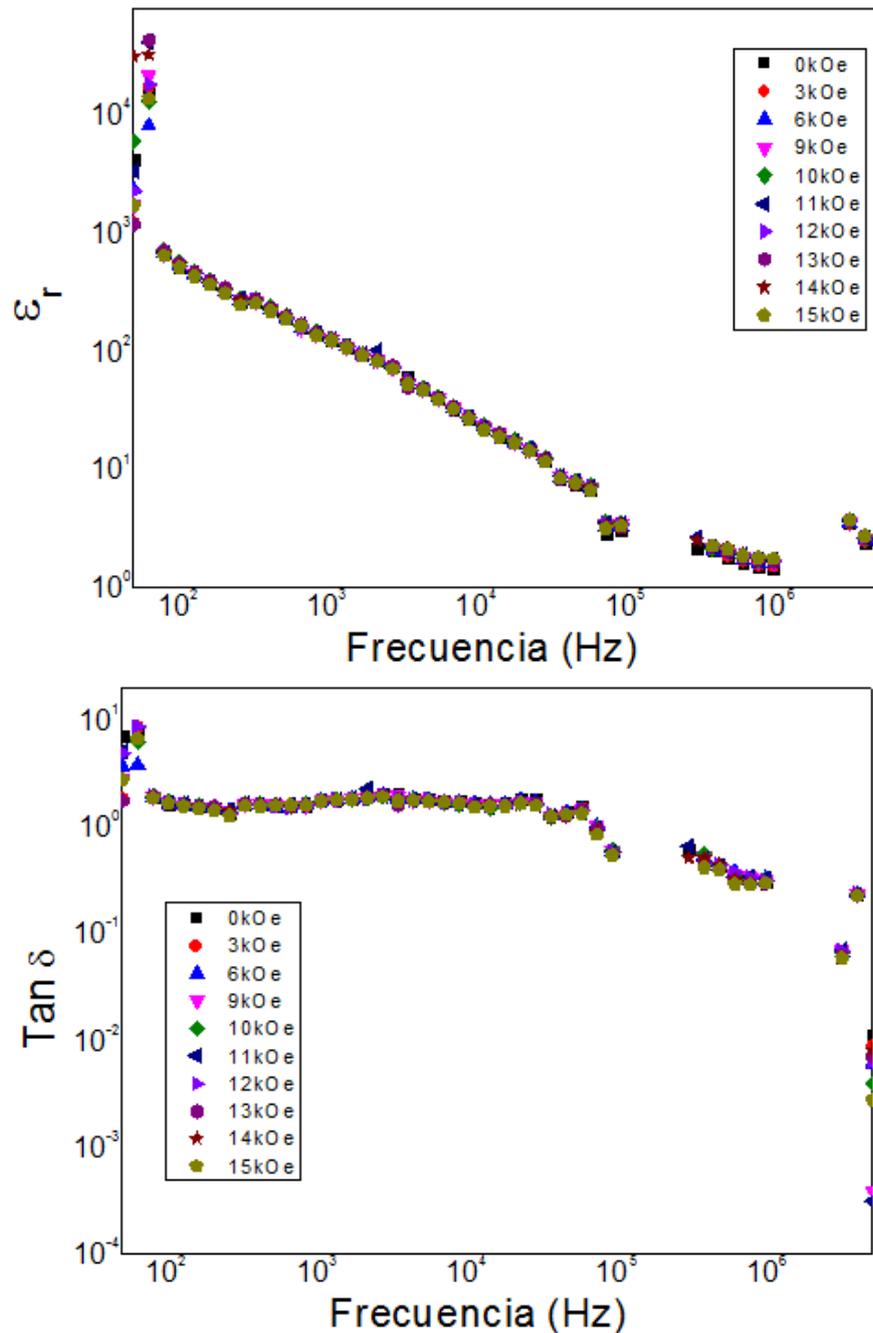


Figura 4. 29 Permitividad relativa y factor de pérdidas dieléctricas del compuesto BTO-30CFO sinterizado a 1100 °C.

En la Figura 4.29 es posible observar que la permitividad relativa redujo con respecto al comportamiento presentado en la figura 4.22. Factor de pérdida mantiene un comportamiento constante hasta frecuencias próximas a  $10^5$  Hz. En este punto presenta una disminución importante, sin embargo, vuelve a seguir el mismo comportamiento después  $10^5$  Hz.

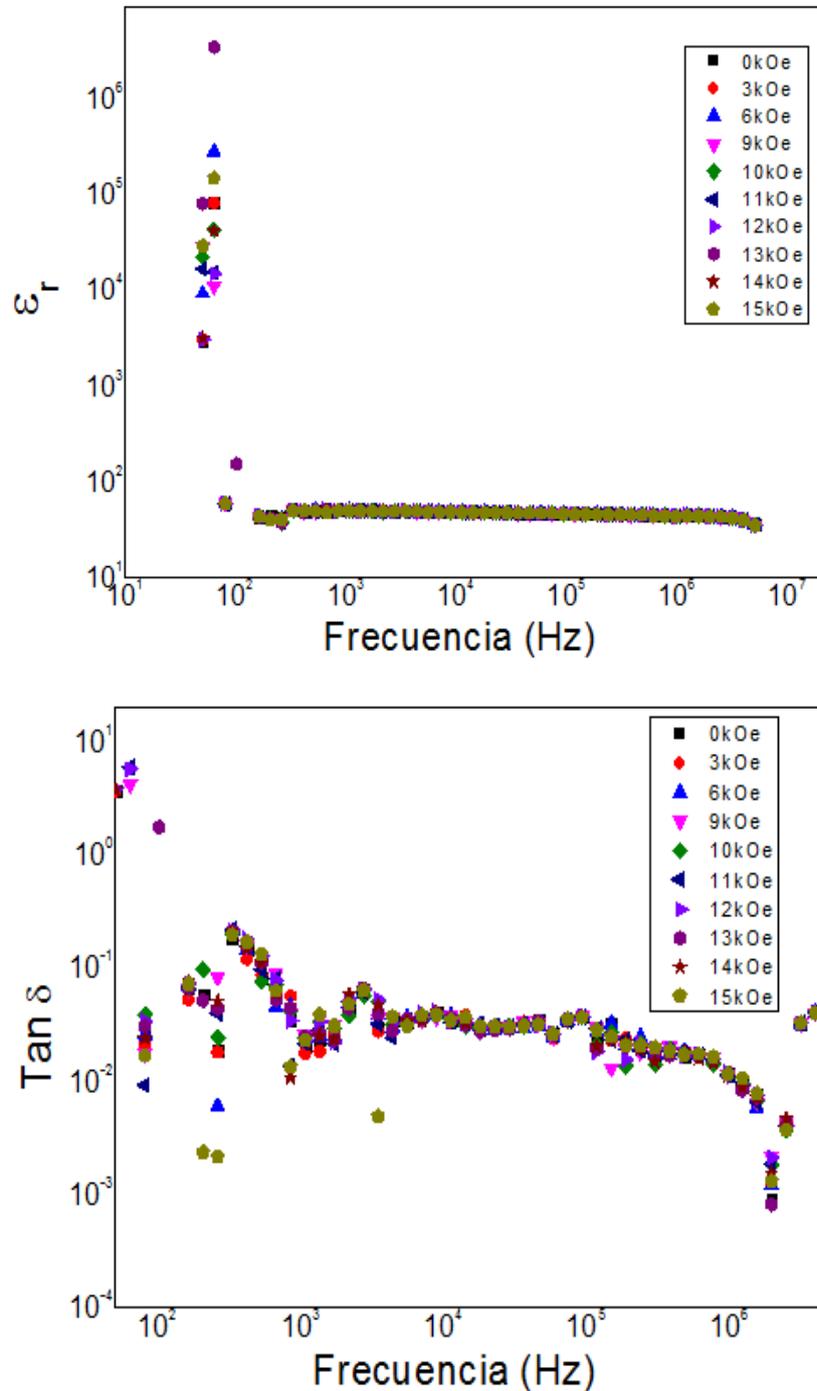


Figura 4. 30 Permitividad relativa y factor de pérdidas dieléctricas del compuesto BTO-30CFO sinterizado a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la Figura 4.30 se puede observar que no presenta variaciones significativas en la permitividad relativa del compósito tratado a 1200 °C el compósito presenta el mismo comportamiento sin importar en campo aplicado. También es posible observar que a bajas frecuencias existe variación en el factor pérdida producido por los distintos campos magnéticos aplicados.

Como se pudo observar en éste apartado, los campos magnéticos aplicados al compósito causaban variaciones poco significativas y únicamente a frecuencias muy específicas, por lo cual el comportamiento presentado en las pruebas magneto dieléctricas es bastante similar al comportamiento presentado en las pruebas dieléctricas. Al no presentar variaciones significativas durante las pruebas realizadas en éste apartado se concluyó que el compósito no presenta acoplamiento magnetoeléctrico.

## Conclusiones

En éste apartado se presentan las conclusiones a las que se llegaron en base a la interpretación de los resultados obtenidos en las diferentes etapas en las que está dividido éste trabajo de tesis, mismas que se mencionan en la Figura 3.1 del capítulo III (Metodología experimental).

Los resultados permiten concluir que posible realizar la síntesis de los polvos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) a partir de polvos de  $\text{CoO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , con las condiciones del proceso adecuadas. El tiempo y condiciones para realizar el proceso de molienda de alta energía son: molienda durante 5 horas con bolas de acero con una relación de peso entre el medio de molienda y el polvo de 10:1, esto asegura un buen tamaño y una buena distribución de partículas que favorecen en la mezcla para obtener CFO, así mismo la temperatura y el tiempo para realizar el tratamiento térmico  $800^\circ\text{C}$  durante 2 horas son adecuados para obtener la estructura cristalina (espinela) y en consecuencia las propiedades magnéticas deseadas, mismas que fueron examinadas por medio de Difracción de rayos X (DRX) y magnetometría de muestra vibrante (VSM) las cuales coinciden con los resultados esperados.

Mediante DRX se determinó la estructura cristalina (perovskita) de los polvos de  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) que como se mencionó anteriormente son de origen comercial. Al ser caracterizados mediante VSM los resultados obtenidos mostraron una pendiente negativa en la curva de magnetización por lo cual presenta un comportamiento diamagnético, mismo que se buscaba obtener en éste tipo de material.

Se llegó a la conclusión que el proceso utilizado en la obtención del compuesto bifásico  $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ , fue óptimos con base en los resultados para obtener el comportamiento multiferroico. En la mezcla de los polvos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  con PVA (el cual se agregó 5% con respecto al peso final de la mezcla) facilitó la distribución de los anteriores en los polvos de  $\text{BaTiO}_3$  (como se observó en las micrografías de los compósitos), de igual manera la presencia de PVA facilitó el desmoldar los compositos después de la compactación uniaxial. La cantidad de polvos de CFO confiere resistencia y dureza suficiente para permitir la manipulación de los compactos de forma manual aun antes de la sinterización.

Como se había mencionado anteriormente en el apartado 4.2.6 el compuesto con que presentó el mejor comportamiento tanto dieléctrico como eléctrico fue el composito BTO-CFO-0.30 aun a distintas temperaturas de sinterización. A partir de ésta conclusión se realizaron las pruebas magneto-dieléctricas con las cuales que se determinó que a pesar de que el compuesto presentó mejores propiedades, no presenta acoplamiento magnetoeléctrico. Esto pudo deberse a distintos factores

como: Temperatura y/o tiempo de tratamiento térmico, tamaño de partícula y/o densificación del material.

## **Problemática pendiente**

Debido a que los compósitos mostraron un comportamiento multiferroico pero no presentan acoplamiento magnetoeléctrico se agregó este apartado en el cual se presentan las siguientes sugerencias.

Si se reduce el tamaño de partícula del CFO, se conseguiría una distribución mayor y más homogénea del mismo. De igual manera un menor tamaño de partícula produciría mayor densificación del compacto lo cual podría contribuir al acoplamiento magnetoeléctrico.

Aumentar la carga aplicada durante la compactación reduce la porosidad, lo cual aumenta en gran medida la densidad del compacto y aumenta las superficies de contacto entre la fase Ferroeléctrica y la fase Ferromagnética, favoreciendo así el acoplamiento magnetoeléctrico.

Aumentar el tiempo durante la sinterización del compósito, favorece la formación de cuellos formando uniones mecánicas entre las partículas del compósito, reduciendo así la porosidad de los compactos, lo que se traduce en una mayor densificación del mismo.

## Referencias

- [1] C. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland y G. Srinivasan, "Compósitos magnetoeléctricos multiferroicos: perspectiva histórica, estado y direcciones futuras", J. Appl. Phys. 103, (2008), 03110.
- [2] J. V. D. BOOMGAARD, A. M. J. G. VANRUN and J. V. SUCHTELEN, "Piezoelectric-piezomagnetic composites with magnetoelectric effect", Ferroelectrics 10 (1976) 295.
- [3] S. Q. REN, L. Q. WENG\*, S.-H. SONG, F. LI, "BaTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particulate composites with large high frequency magnetoelectric response", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 40 (2005) 4375 – 4378
- [4] S. H. Jhunga, J.H. Leea, J.W. Yoona, Y. K. Hwanga, J.-S. Hwanga, S.-E. Parkb, J.-S. Chang, "Efectos de las condiciones de reacción en la síntesis de microondas del titanato de bario nanocristalino", Mater. Lett., 58 (2004) 3161-3165.
- [5] H. Xu, L. Gao, J. Guo, "Preparación y caracterización de polvos de titanato de bario tetragonal por método hidrotermal", J. Eur. Ceram Soc., 22 (2002) 1163-1170.
- [6] J. Van Suchtelen, Philips Res. Rep. 27, 28 (1972).
- [7] N. A. Hill, Density Functional Studies of Multiferroic Magnetolectrics Annu. Rev. Mater. Res. 32, 1 (2002).
- [8] F. A. Smolenskii, I. E. Chupis, Structural and Electronic Properties of BixO<sub>3</sub> (X = Mn, Fe, Cr) Sov. Phys. Usp. 25, 475 (1982).
- [9] J. Wang et al., Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures Science 299, 1719 (2003).
- [10] J. Van Suchtelen, Multiferroic composite ferroelectric-ferromagnetic films. Philips Res. Rep. 27, 28 (1972).
- [11] M. I. Bichurin, V. M. Petrov, Yu. V. Kiliba, G. Srinivasan, Magnetic and magnetoelectric susceptibilities of a ferroelectric/ferromagnetic composite at microwave frequencies Phys. Rev. B 66, 13404 (2002).
- [12] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, H. E. Kim, Investigation of SH-Wave Fundamental Modes in Piezo electromagnetic Plate: Electrically Closed and Magnetically Closed Boundary Conditions J. Electroceramics 8, 107(2002).

- [13] V. Moshnyaga et al., Structural phase transition at the percolation threshold in epitaxial  $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3)_{1-x}(\text{MgO})_x$  nanocomposite films *Nature Mater.* 2, 247(2003).
- [14] J. Van den Boomgaard, DR Terrell, y RAJ Born, *J. Mater. Sci.* 9 , 1705 (1974).
- [15] FH Cocks, JTA Pollock y JS Bailey, Actas de la Conferencia sobre compósitos in situ, septiembre de 1972. Lakeville, Connecticut, vol. 1, págs. 141-152.
- [16] Caballero AC, Fernández JF, (1994) Titanato de bario cerámico *BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR.* 33, <http://boletines.secv.es/upload/199433005.pdf>
- [17] 2015, Materiales Ferroeléctricos Oxídicos, 10 ene 2020, <https://www.textoscientificos.com/fisica/materiales-ferroelectricos/oxidicos>.
- [18] 20 mayo 2011, Ecured <https://www.ecured.cu/Ferromagnetismo>
- [19] oct 2019, Ecured <https://www.ecured.cu/Ferrita>
- [20] Instituto latinoamericano de la comunicacion educativa, 2019, Biblioteca digital del ILCE, <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/Colecciones/index.php?clave=clnAcero&pag=6>
- [21] Verónica Blanco Gutiérrez, 2011, Propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M: elemento de transición), UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, <https://eprints.ucm.es/14116/1/T33369.pdf>.
- [22] Montes de Oca J, Chuquisengo L, y Alarcón H.(2010) SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO OBTENIDAS POR EL PROCESO SOL-GEL <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v76n4/a10v76n4.pdf>
- [23] La pulvimetalurgia, C. Monclús. Ed. CEDEL.
- [24] Camilo Marin Villar, Pulvimetalurgia En Busca de Nuevos Materiales, 10 ene 2020, <https://www.kimerius.com/app/download/5781436331/Pulvimetalurgia.+En+busca+de+nuevos+materiales.pdf> Metal Actual.
- [25] William F Smith, Javad Hashemi, 2006, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales Mc Graw Hill.

[26] Carmen María Fernández Posada, Nuevos Materiales Multiferroicos y Magnetoeléctricos Pertenecientes al Sistema Ternario  $Bix+yPb1-x-yFexMnyTi1-x-yO3$  en la Línea de Fronteras de Fases Morfotrópicas, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

[27] La Física del Grel, 2017, El acoplamiento de la electricidad y el magnetismo en materiales funcionales: ¿una vieja o joven pareja?, 12 enero 2020.

[28] Departamento de física aplicada III, abril 2009, Diamagnético, 15 ene 2020, Universidad de Sevilla, <http://laplace.us.es/wiki/index.php/Diamagn%C3%A9tico>.

[29] Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright, 2013, Ciencia e Ingeniería de Materiales, Thomson.

[30]. R. E. Newnham, S. Trolier-McKinstry, Crystals and composites J. Appl. Crystallogr. 23, 447(1990).

[31] J. Van Den Boomgaard, A. M. J. G. van Ryn, J. Van Suchtelen, Piezoelectric-piezomagnetic composites with magnetoelectric effect Ferroelectrics 14, 727 (1976).

[32] K. Lefki, G. J. M. Dormans, Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films J. Appl. Phys. 76, 1764 (1994).