

CONICET



UNIVERSIDAD NACIONAL
de MAR DEL PLATA

I N T E R M A

**DESARROLLO DE CERÁMICOS
PERTENECIENTES AL SISTEMA
 $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ CON
APLICACIONES PIEZOELÉCTRICAS
Y MAGNETOELÉCTRICAS**

Ing. Javier Eduardo Camargo

Tesis presentada para optar por el título de grado académico de

Doctor en Ciencia de Materiales

Dirección: Dra. Miriam Castro

Codirección: Dr. Leandro Ramajo

Mar del Plata - 2020



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Agradecimientos

Dentro de estas sencillas palabras quiero expresar mi agradecimiento a todos los que de alguna manera hicieron posible que este gran sueño llegara a cumplirse.

Primero y principal a Dios motor y motivo mío en esta vida

A CONICET por otorgarme esta beca que dio como fruto este trabajo.

A mis papas que con su gran esfuerzo siempre hicieron lo posible y lo imposible porque yo tenga lo mejor, en especial, por inculcarme el gusto por el saber y siempre intentar superarme.

A mi directora Miriam Castro, por apoyarme y confiar en mi desde el momento que decidí emprender mi trabajo final de grado y dándome nuevamente su confianza para acompañar este camino de mi doctorado. Gracias por sus enseñanzas y por la paciencia que siempre me tuvo.

A mi codirector Leandro Ramajo, también acompañándome desde mi trabajo final de grado. Gracias por su predisposición, por su siempre estar presente para todo lo que lo necesite.

A Stefi, mi novia, desde hace muchos años apoyándome y alentándome a seguir mis sueños. Creciendo los dos juntos. Siempre presente en los momentos mas importantes de mi vida tanto académica, profesional y sentimental. Un gran gracias por tenerme siempre paciencia, por aguantarme y alentarme. Te amo y quiero que sigamos avanzando en esta vida juntos.

A mis hermanos, Juan, Luis y Cristian, gracias por ser siempre personas fundamentales en mi vida. Acompañándome desde que tengo uso de razón. Ahora ya cada uno en su camino, pero siempre unidos entendiéndonos muchas veces en todos los momentos importantes de mi vida.

A Andre Prado, por compartir incontables horas en el laboratorio, por su amistad y sus charlas que me hicieron crecer como profesional y como persona.

A todos los miembros de la división cerámicos en especial a Pablo Botta por incontables horas de oficina donde siempre estuvo dispuesto a escuchar y enseñarme todo su conocimiento, y a Martin Lere por su complicidad a la hora de inventar cosas, por arreglar cada cosa que rompi y por su amistad.

INDICE

INDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xv
1 CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Materiales multiferroicos y magnetoeléctricos	2
1.2 Aplicaciones.....	3
1.3 Magnetismo	5
1.4 Ferroelectricidad	6
1.5 Materiales multiferroicos	8
1.5.1 Multiferroicos de Tipo I.....	8
1.6 Estructuras compuestas.....	11
1.6.1 Compuestos Magnetoeléctricos Tipo 3-0	12
1.7 Métodos de Preparación	17
1.7.1 Activación mecanoquímica.....	17
1.7.2 Método de síntesis Sol-Gel	18
1.7.3 Método de síntesis Pechini.....	19
1.8 Objetivo general.....	19
1.8.1 Objetivos específicos	19
1.9 Hipótesis de trabajo	20
2 CAPÍTULO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	22
2.1 Síntesis de los polvos cerámicos	22
2.1.1 Síntesis de los sistemas mediante reacción en estado sólido con activación mecanoquímica	22
2.1.2 Síntesis del sistema BNKT mediante el método Sol-Gel	25

2.1.3	Síntesis del sistema NCF mediante el método Pechini.....	27
2.2	Conformado de los polvos y sinterizado de las piezas	28
2.3	Métodos de caracterización	29
2.3.1	Medidas de densidad (método de Arquímedes)	29
2.3.2	Difracción de rayos X (DRX)	30
2.3.3	Análisis termogravimétrico (ATG).....	31
2.3.4	Caracterización microestructural	31
2.3.5	Técnicas de caracterización eléctrica.....	34
2.3.6	Técnica de caracterización magnética.....	36
2.3.7	Técnica de caracterización Magnetoeléctrica	36
3	CAPÍTULO III: OBTENCIÓN DE CERÁMICOS DE COMPOSICIÓN $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ MEDIANTE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO.....	39
3.1	Introducción	39
3.2	Caracterización estructural y microestructural.....	39
3.3	Caracterización eléctrica y ferroeléctrica.....	46
3.4	Conclusiones parciales	48
4	CAPÍTULO IV: OBTENCIÓN DE CERÁMICOS DE COMPOSICIÓN $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ MEDIANTE LA IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO SOL-GEL	51
4.1	Introducción	51
4.2	Caracterización de los reactivos.....	51
4.3	Síntesis Sol-Gel y evaluación de los cerámicos obtenidos	53
4.3.1	Caracterización estructural y microestructural de las muestras obtenidas por la Ruta 1	54
4.3.2	Caracterización eléctrica y ferroeléctrica	59
4.3.3	Caracterización estructural y microestructural de las muestras obtenidas por la Ruta 2	59
4.3.4	Caracterización eléctrica	64
4.4	Conclusiones Parciales.....	65

5	CAPÍTULO V: OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DE CERÁMICOS MAGNÉTICOS DE COMPOSICIÓN $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NCF) OBTENIDOS MEDIANTE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO	67
5.1	Introducción	67
5.2	Síntesis y caracterización estructural y microestructural de los materiales obtenidos	67
5.3	Caracterización eléctrica y magnética.....	73
5.4	Conclusiones parciales	75
6	CAPÍTULO VI: OBTENCIÓN DE CERÁMICOS DE COMPOSICIÓN $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NCF) MEDIANTE EL MÉTODO PECHINI	77
6.1	Introducción	77
6.2	Caracterización estructural y microestructural.....	77
6.3	Caracterización eléctrica y magnética.....	82
6.4	Conclusiones parciales	85
7	CAPÍTULO VII: OBTENCIÓN DE COMPUESTOS MAGNETOELÉCTRICOS MEDIANTE LA MEZCLA DE FASES OBTENIDAS POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO.....	87
7.1	Introducción	87
7.2	Obtención de los compuestos y caracterización estructural y microestructural	87
7.3	Caracterización eléctrica, magnética y magnetoeléctrica	93
7.4	Conclusiones parciales	96
8	CAPÍTULO VIII: OBTENCIÓN DE COMPUESTOS MAGNETOELÉCTRICOS $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (Sol-Gel) - $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Pechini).....	99
8.1	Introducción	99
8.2	Caracterización estructural y microestructural.....	99
8.3	Caracterización eléctrica.....	104
8.4	Caracterización magnética.....	105
8.5	Conclusiones parciales	107
9	CAPÍTULO IX: OBTENCIÓN DE COMPUESTOS MAGNETOELÉCTRICOS $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (Estado Sólido) - $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Pechini).....	109
9.1	Introducción	109

9.2	Caracterización estructural y microestructural.....	109
9.3	Caracterización eléctrica.....	114
9.4	Caracterización magnética.....	115
9.5	Conclusiones parciales	117
	Conclusiones Finales	119
	Trabajo futuro.....	122
	REFERENCIAS.....	123
	Anexo I: SÍNTESIS MEDIANTE REACCIÓN EN ESTADO SOLIDO DE LA FASE $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$	128
	A-I.1 Introducción.....	128
	A-I.2 Caracterización estructural y microestructural	128
	A-I.3 Caracterización eléctrica	131
	Anexo II: Diseño y Montaje de Instrumento para la Caracterización Magnetoeléctrica de Compuestos Cerámicos Multiferroicos	133
	A-II.1 Introducción.....	133
	A-II.2 Configuración	133
	A-II.3 Coeficiente Magnetoeléctrico	136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Elementos con propiedad ferroeléctrica y magnética.....	2
Figura 1.2. Prototipo de dispositivo multiferroico.....	4
Figura 1.3. Mecanismos de acoplamiento magnetoeléctricos en multiferroicos compuestos. El acoplamiento magnetoeléctrico se produce mediante la interacción elástica entre un piezomagnético (magnetostrictor) y un piezoeléctrico.....	11
Figura 1.4. Estructura perovskita ABO_3	13
Figura 1.5. Diagrama de fases del PZT	14
Figura 1.6. Estructura espinela	16
Figura 1.7. Molienda con activación mecanoquímica.....	18
Figura 2.1. Ciclo de calcinación para los polvos de composiciones BNKT y NCF	24
Figura 2.2. Diagrama de flujo de la metodología experimental empleadas para la obtención de cerámicos de BNKT por reacción en estado solido.....	25
Figura 2.3. Diagrama de flujo de la metodología experimental empleadas para la obtención de cerámicos de composición NCF por reacción en estado solido	25
Figura 2.4. Diagrama de flujo de la metodología experimental para obtener cerámicos de BNKT por el método Sol-Gel.....	26
Figura 2.5. Diagrama de flujo de la metodología experimental para obtener cerámicos de NCF por el método Pechini	27
Figura 2.6. Ciclos de sinterización para los diferentes sistemas (T= temperatura, t=tiempo)	29
Figura 3.1. Análisis termogravimétrico de la mezcla para conformar la fase BNKT.....	40
Figura 3.2. Diagrama de Difracción de Rayos X de la fase BNKT calcinada a 700 °C.	40
Figura 3.3. Imagen de TEM de las muestras de BNKT calcinadas a 700 °C por 2 horas con su correspondiente distribución de tamaño de partículas.	41
Figura 3.4. Imagen de microscopía TEM de muestras de BNKT calcinadas a 700 °C con presencia de fases secundarias.....	41
Figura 3.5. Diagramas de DRX de las muestras de composición BNKT a diferentes tiempos de sinterizado (2, 5 y 8 horas). En la figura se incluyen los patrones de correspondientes a las fases $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT) y $Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3$ (BKT) sinterizados durante 2 horas para comparación.....	42
Figura 3.6. Imágenes de microscopía MEB de los cerámicos de composición BNKT 2 (a), 5 (b) y 8 (c) horas sinterizadas a 1100 °C. Tamaño de grano en función del tiempo de sinterizado (d).	43
Figura 3.7. Mapeo EDS de la muestra de composición BNKT sinterizada durante 5 horas. Datos de análisis elemental de la fase principal (A) y de la fase secundaria (B)	44

Figura 3.8. Espectros Raman de cerámicos de composición BNKT sinterizados durante 2, 5 y horas. A modo de comparación se incluyen los espectros correspondientes a los cerámicos de composición BNT y BKT sinterizados durante 2 horas.....	45
Figura 3.9. Permitividad real en función de la temperatura (a) y en función de la frecuencia (c) a 10kHz. Pérdidas dieléctricas en función de la temperatura (b) y en función de la frecuencia (d) a temperatura ambiente.....	47
Figura 3.10. Ciclos de histéresis ferroeléctricos de los cerámicos de composición BNKT sinterizados durante 2, 5, y 8 horas en función de la temperatura, medidos a 50 Hz. Para una mejor comparación se incluyen los ciclos de histéresis correspondientes a la muestra de composición BNT sinterizada durante 2 horas.....	47
Figura 4.1. Curva termogravimétrica de nitrato de bismuto hidratado.	52
Figura 4.2. Curva termogravimétrica del acetato de sodio.	52
Figura 4.3 Curva termogravimétrica de acetato de potasio.	53
Figura 4.4. Patrones DRX para polvos calcinados entre 550 y 750 °C donde se indican picos de fases secundarias.....	54
Figura 4.5. Patrones DRX para muestras sinterizadas. Intensidad en escala logarítmica. Se asignaron picos a las fases BNKT (●), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (▲), $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{BiTi}_6\text{O}_{14}$ (▼), $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (■) y Bi_2O_3 ().....	55
Figura 4.6. Ampliación de los picos $\sim 40^\circ$ y $\sim 46,5^\circ$ pertenecientes a las muestras de BNKT sinterizadas a 1100 °C.....	56
Figura 4.7. Porcentaje de densificación para muestras sinterizadas a diferentes temperaturas.	56
Figura 4.8. Imágenes MEB para muestras BNKT sinterizadas a temperaturas entre 1050 °C y 1175 °C.	57
Figura 4.9. Espectros Raman de las muestras de BNKT sinterizadas a diferentes temperaturas donde se marcan las bandas correspondientes a la fase secundaria.	58
Figura 4.10. Deconvolución del espectro Raman de las muestras BNKT sinterizadas a 1100 °C.	58
Figura 4.11. Constante dieléctrica (ϵ') y tangente de pérdida ($\tan\delta$) para muestras de BNKT.	59
Figura 4.12. Diagramas de DRX de los polvos de BNKT obtenidos por Sol-Gel y calcinados a diferentes temperaturas.	60
Figura 4.13. Imágenes de TEM de las muestras de BNKT calcinadas a 700 °C por 30 minutos. Gráfico de distribución de tamaño de partículas	61
Figura 4.14. Microscopia TEM de muestras de BNKT calcinadas a 700 °C con presencia de fases secundarias	61
Figura 4.15. Diagramas de DRX de los cerámicos de BNKT sinterizados entre 1075 y 1125 °C.	62

Figura 4.16. Ampliación de los picos $\sim 40^\circ$ y $\sim 46,5^\circ$ pertenecientes a las muestras de BNKT sinterizadas a 1100°C	63
Figura 4.17. Imágenes de microscopía MEB para las muestras de BNKT sinterizadas a 1075°C (a), 1100°C (b) y 1125°C (c).	64
Figura 4.18. Permitividad real en función de la temperatura (a) y en función de la frecuencia (c) a 10kHz . Pérdidas dieléctricas en función de la temperatura (b) y en función de la frecuencia (d) a temperatura ambiente.....	65
Figura 5.1. (a) Diagramas de Difracción de Rayos X de polvos calcinados entre 675 y 1050°C . (b) Ampliación del pico principal de la fase Hematita a $33,2^\circ$	68
Figura 5.2. Diagramas de Difracción de Rayos X de las muestras sinterizadas entre 1100 y 1250°C e inserto con ampliación del pico principal de la espinela ubicado en $35,7^\circ$	68
Figura 5.3. Imágenes de microscopía MEB de las muestras sinterizadas entre 1100°C y 1250°C	69
Figura 5.4 y Tabla 5.2. Mapeo por elementos de NCF 1200°C . Tablas de porcentaje atómico y cantidades elementales normalizadas ($\text{Fe}=2$).	70
Figura 5.5. Espectros Raman con la deconvolución de los picos correspondientes a las muestras sinterizadas entre 1100 y 1250°C	71
Figura 5.6. Espectros Mössbauer con sus ajustes correspondientes. Azul, subespectro correspondiente a sitios octaédricos y Rojo, tetraédricos.....	72
Figura 5.7. Constante dieléctrica y tangente de pérdidas en función de la temperatura entre 1100 y 1250°C a 1kHz (negro), 10kHz (rojo), 100kHz (azul) y 1MHz (verde).	73
Figura 5.8. Tangente de pérdidas en función de la frecuencia entre 1100 y 1250°C a RT.	74
Figura 5.9. Curvas de histéresis magnética, magnetización de saturación y campo coercitivo a temperatura ambiente de las muestras de $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas entre 1100 y 1250°C . ..	75
Figura 6.1. Curva termogravimétrica de nitrato de cobalto hexahidratado.....	77
Figura 6.2. Curva termogravimétrica de nitrato de níquel.....	78
Figura 6.3. Curva termogravimétrica de nitrato de hierro	78
Figura 6.4. Diagramas de DRX de cerámicos de NCF obtenidos por Pechini sinterizados entre 1100 y 1250°C	79
Figura 6.5 Imágenes MEB de las muestras sinterizadas a distintas temperaturas.	80
Figura 6.6. Mapeo por elementos de NCF 1150°C	81
Figura 6.7. Espectros Raman con la deconvolución de los picos correspondientes a las muestras sinterizadas entre 1100 y 1250°C	82
Figura 6.8. Constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura para las muestras sinterizadas entre 1100 y 1250°C	83
Figura 6.9. Tangente de pérdidas en función de la frecuencia.	84

Figura 7.1. Diagramas de DRX de los compuestos $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=100, 95, 90, 80, 70, 60, 50$ y 0).....	88
Figura 7.2. Evolución de la posición de los picos correspondientes a los planos (200)/(002) y (111)/(-111) de la fase BNKT y al plano (311) de la fase NCF.	89
Figura 7.3. Imágenes MEB de las muestras $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95, 90, 80, 70, 60$ y 50). ..	89
Figura 7.4. Mapeo por elementos de la muestra $90\text{BNKT}-10\text{NCF}$	91
Figura 7.5. Espectros Raman de las muestras $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=100,95,90,80,70,60,50,0$).	92
Figura 7.6. Permitividad real y tangente de pérdidas en función de la temperatura de las muestras $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=100,95,90,80,70,60,50,0$).	93
Figura 7.7. Mapeo por elementos de la muestra $50\text{BNKT}-50\text{NCF}$	94
Figura 7.8. Histéresis magnética (a) de la ferrita y de mezclas de BNKT-NCF. Magnetización de saturación (b) y campo coercitivo (c) vs composición.	95
Figura 7.9. Coeficiente magnetoeléctrico (α_{33}) en función del campo magnético DC. (Campo AC 2G 1kHz).	96
Figura 8.1. Diagramas de DRX de los compuestos $70\text{BNKT}-30\text{NCF}$ a diferentes temperaturas de sinterizado, BNKT y NCF.	100
Figura 8.2 Diagramas de DRX de los cerámicos de composición $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=100, 95, 90, 80, 70, 60,0$).....	101
Figura 8.3. Imágenes MEB de los cerámicos de composición $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95, 90, 80, 70, 60$) sinterizados a 975°C	102
Figura 8.4.Mapeos EDS de la muestra cerámica de composición $90\text{BNKT}-10\text{NCF}$	102
Figura 8.5. Espectros Raman de las muestras $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=100,95,90,80,70,60,0$).	103
Figura 8.6. Permitividad real y tangente de pérdidas en función de la temperatura de las muestras $70\text{BNKT}-30\text{NCF}$ a distintas frecuencias.....	104
Figura 8.7. Permitividad real y tangente de pérdidas en función de la temperatura de las muestras $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95,90,80,70,60$) a 1MHz.....	105
Figura 8.8 Curvas de histéresis magnética.	106
Figura 9.1. Diagramas de DRX de los compuestos $70\text{BNKT}-30\text{NCF}$ ($1050, 1075, 1100$ y 1125°C).	110
Figura 9.2. Coeficiente magnetoeléctrico (α_{33}) en función del campo magnético DC. (Campo AC 2G 1kHz).	111
Figura 9.3 Diagramas de DRX de los cerámicos de composición $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=100, 95, 90, 80, 70, 60,0$).....	112
Figura 9.4. Imágenes MEB de los cerámicos de composición $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95, 90, 80, 70, 60$) sinterizados a 1075°C	112

Figura 9.5. Mapeos EDS de la muestra cerámica de composición 90BNKT-10NCF	113
Figura 9.6. Espectros Raman de las muestras xBNKT-(100-x)NCF.....	114
Figura 9.7. Permittividad real y tangente de pérdidas en función de la temperatura de las muestras xBNKT-(100-x)NCF (x=95,90,80,70,60) a 1MHz.....	115
Figura 9.8 Curvas de histéresis magnética	116
Figura 9.9. Coeficiente magnetoeléctrico (α_{33}) en función del campo magnético DC. (Campo AC 2G 1kHz).	117

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Precursores utilizados para formar las fases piezoeléctrica y magnética	23
Tabla 2.2. Precursores químicos y solventes utilizados para la síntesis de BNKT para Sol-Gel25	
Tabla 2.3. Precursores químicos y solventes utilizados para la síntesis de NCF	27
Tabla 3.1. Densidad, grado de densificación (considerando la densidad teórica de la fase BNKT para el cálculo), constante dieléctrica (ϵ'), tangente de pérdidas ($\tan \delta$) a 10kHz y temperatura ambiente y constante piezoeléctrica.	48
Tabla 4.1. Densidad de las muestras de BNKT sinterizadas entre 1075 y 1125 °C	62
Tabla 5.1. Densidad de las muestras obtenidas a 1100 y 1150 °C mediante el método de Arquímedes. Densidad teórica: 5,335 g/cm ³	69
Figura 5.4 y Tabla 5.2. Mapeo por elementos de NCF 1200 °C. Tablas de porcentaje atómico y cantidades elementales normalizadas (Fe=2).....	70
Tabla 5.3. Parámetros hiperfinos. A: sitios tetraédricos, B: sitios octaédricos, CI: corrimiento isomérico, 2εQ: corrimiento cuadrupolar, B _{hf} : campo magnético hiperfino.	72
Tabla 6.1. Densidad de las muestras de NCF obtenidas por Pechini sinterizadas entre 1100 y 1250 °C	79
Tabla 7.1. Densidad, densidad calculada a partir de regla de las mezclas y grado de densificación de las muestras sinterizadas de BNKT-NCF	91
Tabla 7.2. Magnetización de saturación, magnetización calculada a partir del valor obtenido para NCF puro y campo coercitivo de las muestras sinterizadas.	95
Tabla 8.1. Densidad y grado de densificación de las muestras 70BNKT-30NCF sinterizadas entre 950 y 1150 °C.....	99
Tabla 8.2. Densidades medidas y calculadas y grado de densificación de los cerámicos compuestos sinterizados a 975 °C.....	103
Tabla 8.3 Valores de magnetización de saturación experimental (Ms) y campo coercitivo de los compuestos de composición xBNKT-(100-x)NCF (x=95, 90, 80, 70, 60,0).	106
Tabla 9.1. Densidad y grado de densificación de las muestras 70BNKT-30NCF sinterizadas entre 1050 y 1125°C.....	109
Tabla 9.2. Densidades medidas y calculadas y grado de densificación de los cerámicos compuestos sinterizados a 975°C.....	113
Tabla 9.3 Valores de magnetización de saturación experimental (Ms) y campo coercitivo de los compuestos de composición xBNKT-(100-x)NCF (x=95, 90, 80, 70, 60,0)	116

RESUMEN

Los materiales multiferroicos se caracterizan por poseer simultáneamente más de un tipo de ordenamiento, ya sea, magnético, eléctrico o elástico. En este sentido, es sabido que el orden magnético se encuentra estrechamente ligado a las interacciones entre dipolos magnéticos que se originan a partir del déficit de electrones en los orbitales superiores del átomo. Asimismo, el orden eléctrico es el resultado del ordenamiento de dipolos eléctricos locales, mientras que el orden elástico es el resultado del alineamiento de los desplazamientos atómicos debido a la deformación. La aparición simultánea de orden magnético y eléctrico resulta particularmente interesante, ya que la combinación de estas propiedades podría utilizarse para el almacenamiento, procesamiento y transmisión de información, dado que permite que los campos magnéticos y eléctricos externos interactúen con el orden magnético y eléctrico del material. No obstante, esta propiedad es extremadamente difícil de encontrar, ya que la existencia de orbitales atómicos parcialmente llenos, requisito para generar momentos o dipolos magnéticos, por lo general, excluye la aparición de dipolos eléctricos locales, asociados generalmente con la presencia de la capa “d” vacía y/o una configuración de pares solitarios “lone-pair”.

Dentro de los materiales multiferroicos podemos encontrar materiales monofásicos o los llamados compuestos. En el grupo de los materiales multiferroicos monofásicos se pueden distinguir dos clases principales. La primera clase, multiferroicos de Tipo I, comprende materiales donde los órdenes ferroicos aparecen independientemente unos de los otros. Estos materiales pueden mostrar altos valores de polarización y orden a altas temperaturas de los parámetros de manera individual. Sin embargo, la interacción entre los órdenes ferroeléctrico y magnético es típicamente muy débiles. La segunda clase de materiales, multiferroicos de Tipo II, presentan polarización ferroeléctrica como un producto de otro parámetro de orden, como puede ser el orden magnético.

Una de las principales desventajas de los materiales multiferroicos monofásicos es la temperatura de operación. En la mayoría de ellos se requieren temperaturas cercanas a 0 K para que se produzca el acoplamiento magnetoeléctrico, y en los que presentan propiedades a temperatura ambiente, dicho acoplamiento es muy débil como para poder ser usado en dispositivos.

Los materiales compuestos, tales como laminados o heteroestructuras, combinan materiales piezomagnéticos (magnetostrictivos) y piezoeléctricos que están acoplados elásticamente mediante la deformación que se transmite a través de la interfaz entre ambas fases. El acoplamiento magnetoeléctrico es el resultado de la combinación de las propiedades magnetostrictiva y piezoeléctrica de las fases individuales, las cuales están acopladas elásticamente y su valor es, típicamente, mucho más grande que el encontrado en los

multiferroicos monofásicos y con posibilidad de ser utilizados a temperaturas superiores a la ambiente.

Los compuestos magnetoeléctricos en *bulk* usualmente incluyen componentes basados en polímeros, cerámicos y/o metales. En los materiales que contienen componentes cerámicos (por ejemplo, piezoeléctrico $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) y ferrimagnético NiFe_2O_4) en forma tipo 3-0, el principal problema sin resolver es minimizar la interacción química y el dopado mutuo de las dos fases que forman el compuesto debido a las altas temperaturas de sinterizado. Por otra parte, las altas corrientes de fuga causadas por la conductividad eléctrica en los bordes de granos y a menudo las propiedades metálicas de la fase magnética, junto con la insuficiente calidad de los polvos mezclados, hacen que los valores medibles del efecto magnetoeléctrico se reduzcan por un factor de decenas en comparación con el valor teóricamente previsto y en comparación de los materiales monocristalinos. También, para lograr un alto efecto magnetoeléctrico, es necesario obtener un compuesto con interfaces bien definidas y la máxima superficie de contacto de las dos fases. Además, existe el problema de la desorientación de los cristales de la fase magnética en la matriz ferroeléctrica, que a menudo reduce el efecto magnetoeléctrico.

Otro problema a resolver, desde el punto de vista medioambiental, es que los piezoeléctricos más comúnmente usados poseen elevados porcentajes de plomo, haciendo la fabricación de estos materiales bastante peligrosa y tóxica para la salud humana.

En el caso de las ferritas un factor para decidir la composición a usar es la maximización de la magnetoeléctricidad, para aumentar la deformación elástica ante la aplicación de campos magnéticos y al mismo tiempo minimizar la conductividad que se produce en este tipo de materiales.

En este contexto, el objetivo general de este trabajo de tesis es desarrollar nuevos materiales compuestos magnetoeléctricos a partir de la combinación de una fase piezoeléctrica libre de plomo y una fase magnética constituida por una ferrita blanda.

Ambas fases, tanto la piezoeléctrica $(\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ como la fase magnética $(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4)$, fueron obtenidas por dos métodos, reacción en estado sólido con activación mecanoquímica y método químico, Sol-Gel o Pechini, respectivamente. La fase piezoeléctrica fue elegida por ser un posible sustituto del tradicional PZT dado que el bismuto presenta una similitud electrónica con el plomo y esta composición presenta un borde de fase morfotrópico como el $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. La fase magnética es una ferrita blanda que presenta un equilibrio entre la alta magnetostricción de la ferrita de cobalto y la baja conductividad de la ferrita de níquel. En todos los casos, las fases fueron caracterizadas tanto en su estructura y microestructura, como en sus propiedades funcionales y los resultados fueron analizados teniendo en cuenta los métodos de obtención.

Para la fase piezoeléctrica obtenida mediante reacción en estado sólido con una etapa de activación mecanoquímica se probaron diferentes tiempos de sinterizado (2, 5 y 8 horas) a

1100 °C, observándose un aumento del tamaño de grano con el tiempo de sinterización y una mejora importante en las propiedades piezoeléctricas cuando las muestras fueron sinterizadas durante 5 horas. En este tiempo de sinterización se logró una conjunción óptima entre el crecimiento en el tamaño de grano de la fase principal, el contenido de la fase secundaria formada y la pérdida de elementos volátiles a los mayores tiempos de sinterizado. Posteriormente, se sintetizó la fase piezoeléctrica mediante la técnica química de Sol-Gel con el objetivo de controlar el tamaño de grano en las muestras y reducir las temperaturas de los tratamientos térmicos. Se estudiaron diferentes tratamientos de calcinación y se determinó que la calcinación a 700 °C durante 30 minutos permite obtener la fase principal con un mínimo contenido de fases secundarias que desaparecen en el tratamiento de sinterizado. Luego, se sinterizaron las muestras a temperaturas entre 1075 y 1125 °C durante 2 horas, obteniendo una dependencia de las propiedades eléctricas y del tamaño de grano con el aumento de la temperatura de sinterizado.

Para la fase ferrita obtenida por reacción en estado sólido activada por molienda mecanoquímica, se determinó la temperatura óptima de calcinación en 1025 °C a partir de la desaparición de la fase hematita corroborada mediante difracción de rayos X. A partir del estudio del proceso de sinterización de las muestras entre 1100 y 1250 °C, se determinó que el tamaño de grano y la densidad de las muestras aumentan con la temperatura del tratamiento. Asimismo, se evaluaron las propiedades magnéticas y se determinó que en las muestras tratadas a 1200 °C se alcanza la saturación en el incremento de las propiedades con la temperatura de sinterizado. Este comportamiento se pudo atribuir al aumento en el tamaño de grano que también produce un afinamiento de las curvas de histéresis magnética evidenciado por la disminución del campo coercitivo.

De la misma forma que se realizó con la fase piezoeléctrica se siguió la ruta química para la obtención de la ferrita. Para esta fase se utilizó el método Pechini dado que resulta una ruta adecuada para su obtención. Se estudiaron diferentes temperaturas de calcinación y tratamientos de sinterizado a fin de optimizar las propiedades del material. Se determinó que el aumento de la temperatura de sinterización produce un aumento del tamaño de grano y una mejora de las propiedades magnéticas. Sin embargo, este aumento de la temperatura de sinterización produce un incremento en los valores de conductividad.

Luego de caracterizar todas las fases por separado se prosiguió a obtener los materiales compuestos magnetoeléctricos.

En primer lugar, se conformaron los compuestos a partir de los reactivos obtenidos por medio del método de reacción en estado sólido. La caracterización microestructural y estructural de las fases permitió establecer que se produce la difusión de los elementos entre las fases. Se encontró un máximo en el coeficiente magnetoeléctrico en la composición 70BNKT-30NCF influenciado por una gran cantidad de variables como la posibilidad de alcanzar la polarización

de las muestras, el contenido de la fase magnética, la superficie de contacto entre las fases y la interdifusión de los elementos que modifican las composiciones originales de las fases.

Se conformaron compuestos magnetoeléctricos mediante la mezcla de las fases piezoeléctrica y magnética obtenidas por medios químicos. A partir del análisis estructural y microestructural se observó una gran reactividad de las fases que favorece la interdifusión de los elementos. Debido a estos efectos de difusión no se pudieron obtener propiedades magnetoeléctricas de estos compuestos.

Para finalizar, se conformó un compuesto utilizando la fase piezoeléctrica obtenida por el método de reacción en estado sólido, para minimizar la reactividad de la fase piezoeléctrica con alto contenido de elementos volátiles, y la fase magnética obtenida por la ruta química, para reducir el tamaño de grano de la fase magnética y así optimizar la interconexión entre ambas fases. Se encontró nuevamente un máximo en el coeficiente magnetoeléctrico en la composición 70BNKT-30NCF con valores de coeficiente magnetoeléctrico similar al encontrado por la vía de reacción en estado sólido.

ABSTRACT

Multiferroic materials are characterized by simultaneously possessing more than one type of arrangement, whether magnetic, electrical or elastic. In this sense, it is known that the magnetic order is closely linked to the interactions between magnetic dipoles, which originate from the electron deficit in the upper orbitals of the atom. Additionally, the electrical order is the result of the ordering of local electrical dipoles, while the elastic order is the result of the alignment of the atomic displacements due to deformation. The simultaneous appearance of magnetic and electrical order is particularly interesting since it combines properties that could be used for the storage, processing, and transmission of information since it allows the magnetic and electrical fields to interact with the magnetic and electrical order. This property is extremely difficult to find, since the existence of partially filled atomic orbitals, a requirement to generate moments or magnetic dipoles, usually excludes the appearance of local electrical dipoles, usually associated with the presence of the empty “d” layer, and/or a lone pair configuration.

Within the multiferroic materials, we can find single-phase materials or the so-called compounds. In single-phase multiferroic materials two main classes can be distinguished. The first class, Type I multiferroics, comprises materials where ferroic orders appear independently of each other. These materials can show high polarization and high-temperature order values of the order parameters individually. However, the interaction between the ferroelectric and magnetic orders is typically very weak. The second class of materials, multiferroic Type II, have ferroelectric polarization as a product of another order parameter, such as the magnetic order.

One of the main disadvantages of single phase multiferroics is the operating temperature. In most of them, temperatures close to 0 K are required for the magnetoelectric coupling to occur and where they have properties at room temperature, said coupling is too weak to be used in devices.

Composite materials, such as laminates or heterostructures, combine piezomagnetic (magnetostrictive) and piezoelectric materials that are elastically coupled by deformation that is transmitted through the interface between both phases. The magnetoelectric coupling is the result of the combination of the magnetostrictive and piezoelectric properties of the individual phases, which are elastically coupled and their value is typically much larger than that found in single-phase multiferroics and with the possibility of being used at temperatures superior to the environment.

Bulk magnetoelectric compounds usually include components based on polymers, ceramics and/or metals. In materials containing ceramic components (for example, piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) and ferrimagnetic NiFe_2O_4) in type 3-0 form, the main unsolved problem is to minimize the chemical interaction and the mutual doped of the two phases that form the

compound due to high sintering temperatures. On the other hand, the high leakage currents caused by the electrical conductivity at the boundaries of the grains and often the metallic properties of the magnetic phase, together with the insufficient quality of the mixed powders, reduce the measurable values of the magnetoelectric effect by a factor of tens compared to the theoretically expected value and compared to monocrystalline materials. Also, to achieve a high magnetoelectric effect, it is necessary to obtain a compound with well-defined interfaces and the maximum contact surface of the two phases. In addition, there is the problem of disorienting the crystals of the magnetic phase in the ferroelectric matrix, which often reduces the magnetoelectric effect.

Another problem to solve is that the most commonly used piezoelectric devices have high percentages of lead, making the manufacture of these materials quite dangerous and toxic to human health.

In the case of ferrites, a factor in deciding the composition to be used is the maximization of the magnetoelectricity, to increase the elastic deformation before the application of magnetic fields and, at the same time, minimize the conductivity that occurs in this type of materials.

In this context, the general objective of this thesis is to develop new magnetoelectric composite materials from the combination of a lead-free piezoelectric phase and a soft ferrite magnetic phase.

Both phases, the piezoelectric $(\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ and the magnetic phase $(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4)$, were obtained by two methods, solid-state reaction with mechanochemical activation and a chemical method, Sol-Gel or Pechini, respectively. The piezoelectric phase was chosen as a possible substitute for the traditional PZT since the bismuth has an electronic similarity with the lead and this composition has a morphotropic phase edge such as $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. The magnetic phase is a soft ferrite that has a balance between the high magnetostriction of cobalt ferrite and the low conductivity of nickel ferrite.

Both phases were characterized both structural and microstructurally, and their functional properties were analyzed taking into account the synthesis methods.

In the case of the piezoelectric phase obtained by solid-state reaction with a mechanochemical activation stage, different sintering times (2, 5 and 8 hours) were tested at 1100 °C, obtaining an increase in grain size with sintering time, and a significant improvement in piezoelectric properties when the samples were sintered for 5 hours. In this sintering time, an optimal combination was achieved between the grain size growth of the main phase, the content of the secondary phase formed, and the loss of volatile elements at the highest sintering times.

Subsequently, the piezoelectric phase was synthesized by the chemical Sol-Gel technique with the objective of controlling the grain size in the samples and reducing the heat-treatment temperatures. Different calcination treatments were studied and it was determined that the main phase, with a minimum content of secondary phases that disappear during the sintering

treatment, is obtained when samples were calcined at 700 °C for 30 minutes. Then, the samples were sintered at temperatures between 1075 and 1125 °C for 2 hours, obtaining a dependence on the electrical properties and the grain size with the increase in the sintering temperature

In the case of the ferrite phase obtained by the solid-state reaction method with a mechanochemical activation stage, the optimum calcination temperature was determined at 1025 °C from disappearance, corroborated by X-ray Diffraction, of the hematite phase. From the study of the sintering process of the samples between 1100 and 1250 °C, it was determined that the grain size and density of the samples increase with the treatment temperature. Likewise, the magnetic properties were evaluated and it was determined that in the samples treated at 1200 °C saturation, in the increase of the properties, is reached with the sintering temperature. This behavior could be attributed to the increase in grain size that also produces a refinement of the magnetic hysteresis curves evidenced by the decrease in the coercive field.

In the same way that was performed with the piezoelectric phase, the ferrite phase was obtained by a chemical route. For this synthesis, the Pechini method was used since it is a suitable method for obtaining films and core-shell structures in future works. Different calcination temperatures and sintering treatments were studied in order to optimize the properties of the material. It was determined that the increase in sintering temperature produces an increase in grain size and an improvement in magnetic properties. However, this increase in sintering temperature produces an increase in conductivity values.

After characterizing all the phases separately, magnetoelectric composite materials were studied.

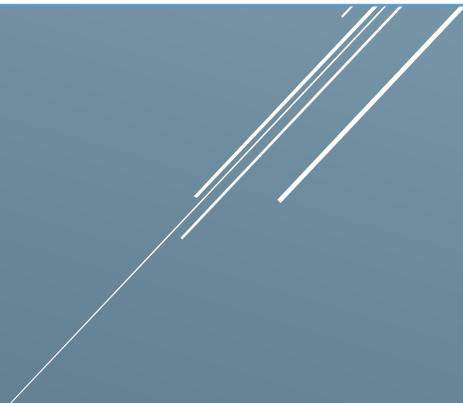
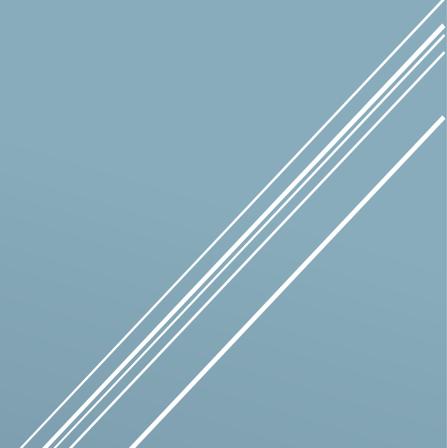
First, the compounds were formed based on the reagents obtained by the solid-state reaction method. The microstructural and structural characterization of the phases allowed to establish that the diffusion of the elements between the phases occurs. A maximum was found in the magnetoelectric coefficient in the composition 70BNKT-30NCF influenced by a large number of variables such as the possibility of reaching the polarization of the samples, the content of the magnetic phase, the surface contact between both phases, and the interdiffusion of the elements that modify the original compositions of the phases.

Magnetoelectric compounds were formed by mixing the piezoelectric and magnetic phases obtained by chemical methods. From the structural and microstructural analysis, a relevant reactivity of the phases that favors the interdiffusion of the elements was observed. Due to these diffusion effects, the magnetoelectric properties of these compounds could not be obtained.

Finally, a compound was formed using the piezoelectric phase obtained by the solid-state reaction method, to minimize the reactivity of the piezoelectric phase with high volatile element content, and the magnetic phase obtained by the chemical route, to reduce the grain size of the magnetic phase and thus optimize the interconnection between both phases. A maximum

ABSTRACT

magnetolectric coefficient was again found in the composition 70BNKT-30NCF registering similar values to that found by the solid-state reaction method.



CAPÍTULO I

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 Materiales multiferroicos y magnetoeléctricos

Los materiales multiferroicos se caracterizan por poseer más de un tipo de ordenamiento magnético, eléctrico o elástico. Es ampliamente conocido que el orden magnético se encuentra estrechamente ligado a las interacciones entre dipolos magnéticos, que se originan a partir del déficit de electrones en los orbitales superiores del átomo. Asimismo, el orden eléctrico es el resultado del ordenamiento de dipolos eléctricos locales, mientras que el orden elástico es el resultado del alineamiento de los desplazamientos atómicos debido a la deformación. La aparición simultánea de orden magnético y eléctrico es particularmente interesante, porque permite que los campos magnéticos y eléctricos externos interactúen con el orden magnético y eléctrico del material y, de este modo, estas propiedades podrían utilizarse para el almacenamiento, procesamiento y transmisión de información. Esta propiedad es extremadamente difícil de encontrar, ya que la existencia de orbitales atómicos parcialmente llenos, requisito para generar momentos o dipolos magnéticos, por lo general, excluye la aparición de dipolos eléctricos locales, asociados generalmente con la presencia de la capa “d” vacía y/o una configuración “lone-pair”, Figura 1.1.

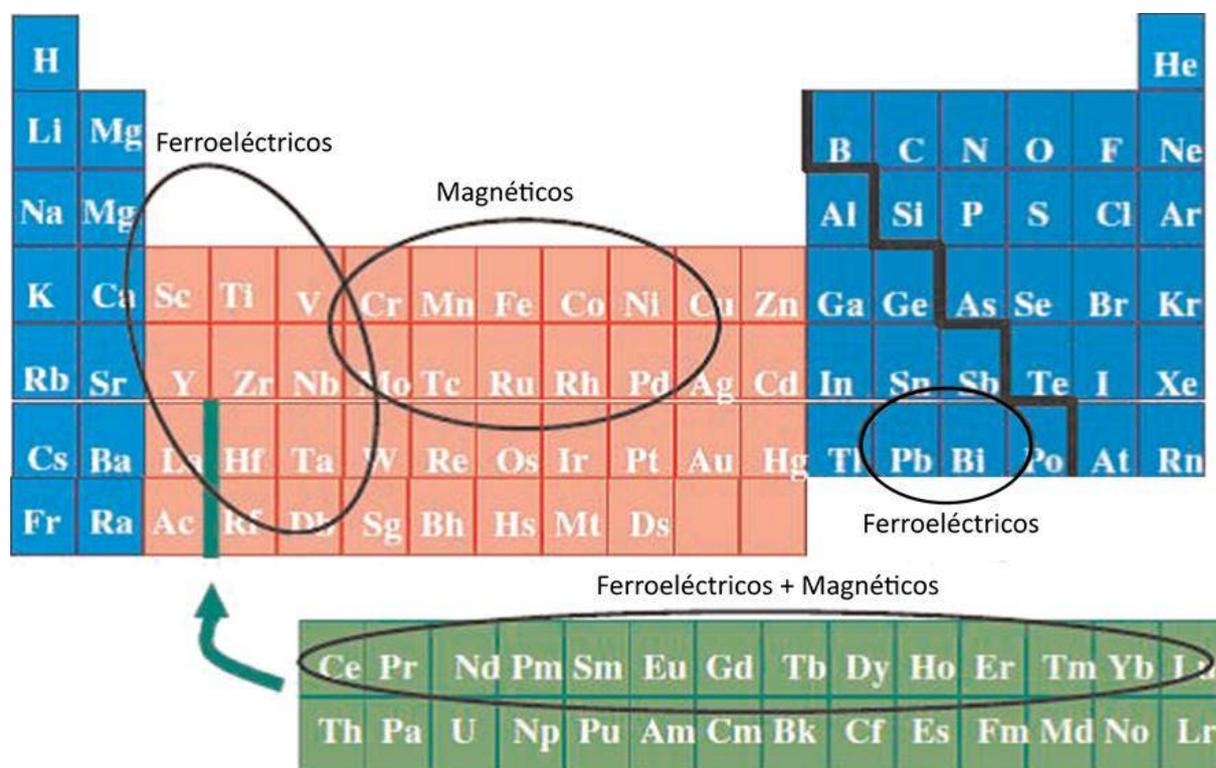


Figura 1.1. Elementos con propiedad ferroeléctrica y magnética.

Los materiales que presentan simultáneamente dipolos magnéticos y eléctricos se los conoce habitualmente como materiales multiferroicos. Esta clase de materiales exhibe ordenamiento ferroeléctrico combinado con un orden ferromagnético o antiferromagnético. Se denomina “ferro” cuando todos los dipolos se encuentran orientados en la misma dirección, mientras que “antiferro” implica un orden alterno de dos o más subredes en direcciones opuestas [1–4].

1.2 Aplicaciones

Los materiales ferromagnéticos se usan, entre muchas otras cosas, para el almacenamiento de información no volátil en cintas, discos duros, etc. También se usan para el procesamiento de información debido a la interacción de la corriente eléctrica y la luz con el orden magnético. Los dispositivos ferroeléctricos encuentran aplicaciones debido a su alta constante de acoplamiento piezoeléctrico, es decir, el acoplamiento entre un campo eléctrico y una deformación [3]. Este efecto se utiliza en dispositivos como capacitores, micrófonos y transductores donde una tensión eléctrica puede generar deformación, y viceversa. Los materiales ferroeléctricos no sólo exhiben acoplamiento piezoeléctrico, común para la mayoría de los materiales que carecen de simetría de inversión, sino que también poseen funcionalidad de memoria. En ellos, luego de retirar un campo eléctrico la polarización eléctrica permanece y se denomina polarización remanente. Esta propiedad se puede utilizar en dispositivos de memoria no volátil, donde se retiene la información almacenada en la polarización eléctrica, incluso después de retirar la alimentación del dispositivo. Estos dispositivos se están introduciendo actualmente en el mercado debido a su potencialidad en múltiples aplicaciones.

Hoy en día, existe mucho interés por los materiales multiferroicos dado que el orden simultáneo magnético y eléctrico hace posible que la polarización magnética sea direccionada o invertida no sólo mediante la aplicación de un campo magnético sino también a través de un campo eléctrico. En estos materiales la polarización eléctrica puede direccionarse o invertirse mediante la aplicación de un campo eléctrico y/o magnético. Esta propiedad permite diseñar arquitecturas de dispositivos completamente nuevas [5].

La aplicación más prometedora de los multiferroicos es un dispositivo de memoria multiferroico donde la información puede escribirse eléctricamente aprovechando la operación de menor potencia y leer magnéticamente, por lo tanto, de forma no destructiva [6]. Para lograr esta aplicación en dispositivos microelectrónicos, los materiales deben ser altamente aislantes, poseer una gran polarización invertible y un alto acoplamiento entre el orden eléctrico y magnético a temperatura ambiente. Lamentablemente, la mayoría de los sistemas multiferroicos no satisfacen estas condiciones. Aunque existen avances prometedores hacia las aplicaciones de estos materiales. Los materiales multiferroicos se están probando como elementos diferentes

en espintrónica, como válvulas de giro, uniones de túneles magnéticos o filtros de espín [5,7]. En particular, la ferrita de bismuto (BiFeO_3) se utiliza principalmente como material multiferroico en estos dispositivos [8].

En los prototipos de dispositivos multiferroicos se utilizan materiales compuestos de capas delgadas ferromagnéticas y multiferroicas. Los mecanismos de acoplamiento magnetoeléctrico mediante la deformación de cada una de las capas de la estructura permiten el desarrollo de dispositivos para aplicaciones de memoria. En particular, el dispositivo de unión de túnel multiferroico (*Multiferroic Tunnel Junction*, MFTJ), Figura 1.2 (a), se puede utilizar como una válvula de giro ferroeléctrica de cuatro estados. Los MFTJ combinan el efecto de la resistencia eléctrica de túnel, 'Tunnel Electro Resistance' (TER), en el que la altura de la barrera del túnel depende del estado de polarización del ferroeléctrico y el efecto de magnetorresistencia de túnel (TMR), en el que el transporte electrónico depende de la orientación de magnetización de los electrodos superior e inferior [9–11].

Las memorias de acceso aleatorio magnético no volátil (MRAM, por sus siglas en inglés) utilizan una unión de túnel magnético que consiste en una barrera de túnel que se encuentra entre los electrodos superiores ferromagnéticos libres y los inferiores con pasadores magnéticos [7]. La MRAM ofrece una alta velocidad de acceso, pero actualmente requiere una corriente de espín polarizado para invertir la magnetización de la capa de ferromagnética (FM) libre mediante el torque de transferencia de espín. Un proceso de escritura basado en corrientes inducidas impone límites a la miniaturización de los transistores y causa gran disipación de energía. La manipulación de la magnetización por un campo eléctrico es, por lo tanto, una propiedad muy buscada en el diseño de un elemento de memorias de acceso aleatorio magnetoelecticas (MERAM, por su siglas en ingles). La Figura 1.2 (b) muestra una celda de memoria de este tipo que emplea una escritura controlada por campo eléctrico en lugar de una escritura inducida por corriente eléctrica convencional. Las memorias MERAM pueden ofrecer una mejor densidad de almacenamiento y reducir el consumo de energía [12].

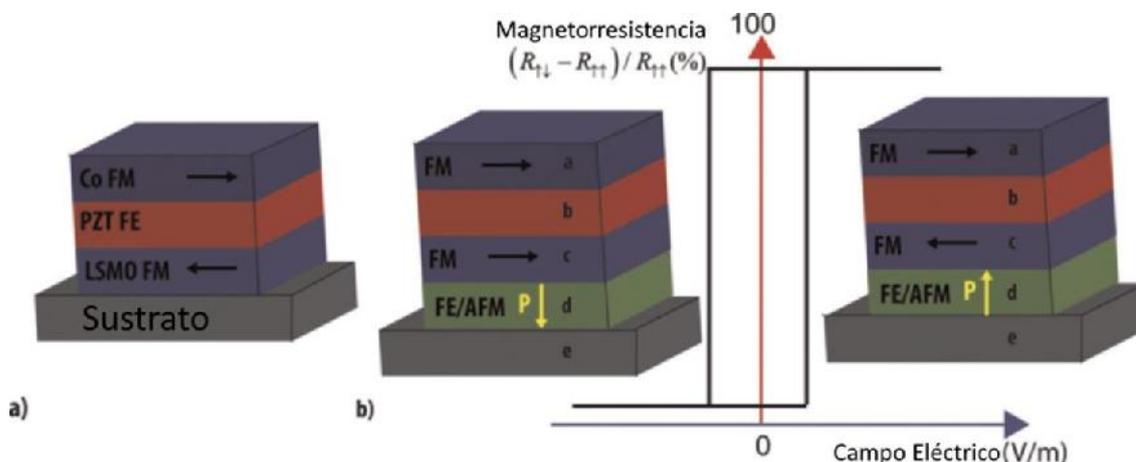


Figura 1.2. Prototipo de dispositivo multiferroico.

1.3 Magnetismo

La aparición del orden magnético se basa en la presencia de momentos magnéticos y sus interacciones. A temperatura ambiente, el orden magnético en los sólidos se limita principalmente a las capas electrónicas “d” o “f” parcialmente ocupadas o a los elementos con capa “f” que incluyen las tierras raras y los actínidos. Como los electrones de la capa “f” están atenuados por los electrones de valencia de los átomos vecinos, sus interacciones suelen ser débiles, y el ordenamiento se encuentra restringido principalmente a temperaturas por debajo de 50 K. El magnetismo para los materiales con la capa “d” parcialmente llena, correspondientes a los metales de transición, está restringido principalmente a los elementos del periodo 3, ya que los elementos del periodo 4 y 5 a menudo exhiben un estado de bajo espín. Los momentos magnéticos más grandes se pueden encontrar cerca de la mitad del periodo 3, incluidos Mn, Fe, Ni y Co [13]. Aquí, las fuertes interacciones directas pueden llevar a un orden magnético muy por encima de la temperatura ambiente. Sin embargo, esto generalmente conduce a un comportamiento metálico, lo que impide el orden eléctrico, ya que cualquier dipolo eléctrico local sería completamente apantallado. Por lo tanto, el comportamiento multiferroico queda restringido a materiales que presentan interacciones de intercambio indirecto, como los óxidos, donde las interacciones magnéticas están influenciadas por los enlaces del metal de transición con el oxígeno. Aunque en estos materiales se reducen las temperaturas de orden magnético, muchos óxidos muestran un orden magnético por encima de la temperatura ambiente [13].

Las interacciones ferromagnéticas en los óxidos suelen estar impulsadas por la interacción de super intercambio. El estado metálico resultante permite la formación de dipolos eléctricos, como es el caso de las interacciones directas. Las interacciones ferromagnéticas para los multiferroicos deben provenir del superintercambio a 180° o de la inclinación de los espines (*spin canting*) de los antiferromagnéticos, inducidos por los efectos de la anisotropía local o el acoplamiento Dzyaloshinskii-Moriya [14]. Dentro de este tipo de materiales, es posible distinguir distintos tipos de ordenes magnéticos, que se detallan a continuación:

- Diamagnetismo: Se caracteriza por presentar una respuesta negativa (magnetización negativa) al aplicar un campo magnético externo;
- Paramagnetismo: Los materiales paramagnéticos son generalmente conocidos por poseer átomos (iones) que llevan momentos magnéticos permanentes que interactúan débilmente. Como consecuencia de las débiles interacciones, la permeabilidad magnética de estos materiales es similar a la del vacío.
- Ferromagnetismo: Este comportamiento aparece en los materiales con momentos magnéticos que interactúan fuertemente donde se pueden observar fenómenos cooperativos, produciendo un ordenamiento de largo alcance de los momentos magnéticos (orden magnético) a temperaturas por debajo de una temperatura

característica (T_c). El orden ferromagnético se relaciona con la alineación paralela de los momentos magnéticos.

- Antiferromagnetismo: En el caso de un acoplamiento antiferromagnético, los momentos magnéticos vecinos tienen su ordenamiento antiparalelo a temperaturas inferiores a la temperatura de Néel, T_N . A temperaturas superiores a T_N , los momentos magnéticos se comportan como en un paramagnético.
- Ferrimagnetismo: En el caso del acoplamiento Ferrimagnético los momentos magnéticos vecinos tienen un ordenamiento antiparalelo, pero a diferencia de los anteriores que poseen una interacción directa, estos tienen una super interacción por medio de los iones O. En consecuencia, se observa una magnetización espontánea neta M_s a temperaturas por debajo de la temperatura característica T_c .

1.4 Ferroelectricidad

El origen de la ferroelectricidad está comúnmente asociado con la ocurrencia de un modo suave o una variación drástica de la polarización. Es posible demostrar que un catión, representado por una carga puntual, nunca es estable en el centro de sus ligandos aniónicos [15]. La posición de un metal de transición catiónico con respecto a sus ligandos es el resultado de un equilibrio entre la fuerza atractiva de Coulomb de los iones y la repulsión electrónica entre los electrones centrales. Convencionalmente, las estructuras cristalinas iónicas se derivan de un empaquetamiento denso de aniones, como la subred de oxígeno cúbico centrado en las caras en las espinelas, donde los cationes llenan algunos de los sitios intersticiales. Este tipo de empaquetamiento denso generalmente conduce a estructuras centradas. Las posiciones descentradas se restringen a iones de radio iónico pequeños, como el litio, y generalmente no se observan en los metales de transición con una capa d parcialmente llena, necesarios para el magnetismo [16]. El primer grupo de ferroeléctricos se encuentra por lo tanto para los d^0 con elementos como Ti^{4+} , Zr^{4+} , y Nb^{5+} . Estos elementos tienden a formar titanatos, circonatos y niobatos. Un segundo grupo de ferroeléctricos se encuentra para materiales que tienen una configuración de un par solitario de electrones, a menudo encontrados en elementos pesados como Pb^{2+} y Bi^{3+} . Aquí, la interacción del par solitario con los enlaces resulta en una posición descentrada para el catión. La mayor polarización se observa en materiales en los que ambos mecanismos operan simultáneamente, como $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), en los que Pb^{2+} y los iones Zr^{4+} y Ti^{4+} contribuyen a la polarización ferroeléctrica. Los materiales ferroeléctricos invierten su polarización al aplicar un campo eléctrico debido a la existencia de una energía total con múltiples mínimos accesibles con polarización finita [16].

Dentro de este tipo de materiales, es posible distinguir distintas características particulares de los dispositivos ferroeléctricos, los piroeléctricos y los antiferroeléctricos. Si bien en muchas ocasiones esta distinción no es tan clara, porque un mismo material puede presentar diversos comportamientos, a continuación, se detallan las particularidades de cada uno de ellos:

- Los ferroeléctricos son materiales con una polarización eléctrica espontánea por debajo de una temperatura de trabajo. Carecen de simetría de inversión y de un eje de rotación impropio. Lo más importante es que la polarización puede ser cambiada por un campo eléctrico aplicado. La inversión de la polarización está asociada con la inversión de la dirección de polarización de los dominios por rotación y/o crecimiento de dominio. La orientación de los dominios en ferroeléctricos es análoga a la magnetización de los ferromagnéticos.
- Los ferroeléctricos propios son materiales en los que el modo primario responsable de la transición de fase también causa el orden ferroeléctrico. La polarización es típicamente mayor que $1 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.
- Los ferroeléctricos impropios son materiales en los que el orden ferroeléctrico no es impulsado por el parámetro de orden primario, sino por un parámetro de orden secundario. Un ejemplo típico es el orden ferroeléctrico en TbMnO_3 , en el que el orden eléctrico es un subproducto del orden magnético. La polarización es típicamente menor que $1 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.
- Los piroeléctricos son una clase más general de materiales que exhiben una polarización espontánea por debajo de una temperatura de trabajo. Los ferroeléctricos son un subgrupo de piroeléctricos. Sin embargo, en los piroeléctricos el campo eléctrico requerido para la inversión de polarización puede exceder el campo de ruptura eléctrica, originado por la ionización de impacto catastrófico. Esto significa que la polarización puede no ser reversible mediante la aplicación de campos eléctricos. La polarización puede modificarse cuando se enfría el material bajo la aplicación de un campo eléctrico a través de la transición de orden.
- Los antiferroeléctricos son materiales con dipolos eléctricos locales dispuestos en forma antiparalela. Un ejemplo es PbZrO_3 , que presenta histéresis antiferroeléctrica y saturación en campos eléctricos aplicados. Los antiferroeléctricos son miembros de la clase más general de materiales antipolares, que tienen un orden eléctrico antiparalelo, pero no pueden ser polarizados.

1.5 Materiales multiferroicos

El estudio del efecto magnetoelectrico, la inducción de la magnetización por un campo eléctrico y la polarización eléctrica por un campo magnético, se remonta a los trabajos de Pierre Curie, que establecieron la posible existencia de tal acoplamiento [17]. Sin embargo, luego se argumentó sobre la base de consideraciones de simetría que tal efecto no podría ocurrir. Después del descubrimiento y el aprovechamiento de las propiedades de los materiales ferroeléctricos como el BaTiO_3 , en la década de 1940, el estudio de los materiales multiferroicos ganó un gran interés en la década de los sesenta. Luego, en 1982, un artículo de revisión sobre multiferroicos realizado por Smolenskii y Chupis enumeró unos 50 materiales multiferroicos [1].

En los últimos años, se han identificado mecanismos adicionales que dan lugar a la ferroelectricidad, tanto experimental como teóricamente, y se han traducido en multiferroicos novedosos. Este desarrollo ha sido impulsado en gran medida por el descubrimiento de la ferroelectricidad en TbMnO_3 por Kimura y col. [18]. Además, el progreso en la comprensión teórica de los enlaces químicos asociados con la ferroelectricidad ha tenido un gran impacto en la comprensión de la multiferroicidad [19].

Dentro de los materiales multiferroicos monofásicos se pueden distinguir dos clases principales [20]. La primera clase, multiferroicos de Tipo I, comprende materiales en los que los órdenes ferroicos aparecen independientemente unos de los otros. Estos materiales pueden mostrar, a altas temperaturas, altos valores de polarización y ordenamiento de los parámetros de orden individuales. Sin embargo, la interacción entre los órdenes ferroeléctrico y magnético resulta típicamente muy débil [21]. La segunda clase de materiales, multiferroicos de Tipo II, presentan polarización ferroeléctrica como un producto de otro parámetro de orden, como puede ser el orden magnético.

1.5.1 Multiferroicos de Tipo I

1.5.1.1 Perovskitas ABO_3

Esta clase de estructura es la misma que la de muchos materiales ferroeléctricos como BaTiO_3 , en los que los octaedros BO_6 comparten esquinas y el ion A está coordinado por ocho octaedros. El momento ferroeléctrico puede derivarse de un ion con par solitario de electrones ('*lone-pair*') en el sitio A, como Pb^{2+} o Bi^{3+} , o de un pequeño ion de metal de transición, con configuración de electrones d^0 , en el sitio B [16]. El magnetismo puede ser generado por un ion de metal de transición en el sitio B con una capa de electrones d parcialmente ocupada, como Mn^{3+} o Fe^{3+} , o por un ion de tierra rara en el sitio A. Teniendo en cuenta las limitaciones antes mencionadas se pueden obtener compuestos como BiFeO_3 [22] o $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ [23].

La ferrita de bismuto (BiFeO_3) es posiblemente el multiferroico más importante porque es uno de los pocos multiferroicos a temperatura ambiente. El orden ferroeléctrico se origina en el

único par de electrones de Bi^{3+} , mientras que el orden magnético se debe a los espines no apareados del Fe [22]. La temperatura de transición ferroeléctrica es de $870\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que presenta orden antiferromagnético por debajo de los $370\text{ }^\circ\text{C}$ [24]. El orden antiferromagnético es complejo debido a la inclinación de los espines y la formación de una cicloide de espín de largo alcance que es inconmensurable con la red. A partir del conocimiento de la gran polarización ferroeléctrica ($\sim 60\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) que presentan las películas delgadas de BiFeO_3 [8], se generó un aumento en las investigaciones que se realizan sobre estos materiales. Es de destacar que en los estudios previos de las propiedades ferroeléctricas realizados sobre BiFeO_3 policristalino no se registraron valores de polarización tan elevados debido a la alta conductividad de las muestras causada por la existencia de vacancias de oxígeno. Posteriormente, se demostró que los defectos con carga como las vacancias de oxígeno impiden el movimiento de las paredes del dominio, causando ciclos de histéresis ferroeléctrica no saturadas [25]. El enfriamiento desde temperaturas superiores a la temperatura de transición ferroeléctrica, provoca la aleatorización de los defectos y produce ciclos saturados con valores de polarización considerables ($\sim 20\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), aunque inferiores a los obtenidos en películas delgadas y monocristales. Dado que la ferroelectricidad y el magnetismo se originan independientemente uno del otro, se espera que el acoplamiento magnetoeléctrico sea bajo [26]. Sin embargo, recientemente se ha demostrado que es posible cambiar la dirección de magnetización en dos pasos aplicando un campo eléctrico a las películas delgadas de BiFeO_3 [27].

Otra perovskita tipo ABO_3 que también posee comportamiento multiferroico es el compuesto EuTiO_3 , que pertenece a un grupo llamado ‘Paraeléctricos cuánticos’ los cuales son materiales con una transición incipiente a fase ferroeléctrica muy cerca de 0 K , donde las ‘fluctuaciones cuánticas’ se hacen apreciables a medida que disminuyen las vibraciones térmicas. Además, el Eu^{2+} presenta orden antiferromagnético a $5,5\text{ K}$. Más allá de la necesidad de muy bajas temperaturas, cercanas a los 0 K , este tipo de materiales presentan efectos de acoplamiento muy grandes [28].

1.5.1.2 Otras estructuras

Además de las perovskitas tipo ABO_3 dentro de los multiferroicos Tipo I también se pueden encontrar:

- Ferroeléctricos geométricos:
 - Manganitas hexagonales RMnO_3 (donde R es un ion de tierra rara o ltrio);
 - RFeO_3 hexagonal ($\text{R}=\text{Y}, \text{Dy-Lu}$);
 - BaMF_4 (donde M es Mn, Fe, Co o Ni);
- Boracitas $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) y ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ o I).

- Híbridos orgánico-inorgánico: estos materiales tienen una estructura similar a una perovskita de composición ABX_3 donde B es un catión de metal de transición, X es un haluro o un anión orgánico chico y los intersticiales se llenan con una molécula orgánica catiónica en el sitio A.
- Rotaciones octaédricas y ferroelectricidad híbrida inadecuada: La estructura perovskita es un tipo de estructura cristalina común que alberga diversos óxidos metálicos de transición, incluyendo ferroeléctricos como el titanato de bario ($BaTiO_3$) y óxidos con magnetorresistencia gigante como la manganita de lantano y calcio ($La_{1-x}Ca_xMnO_3$). Para los iones que tienen un radio iónico pequeño en el sitio A, los octaedros BO_6 rotan colectivamente para optimizar la coordinación del catión del sitio A. Se sabe que estas rotaciones son perjudiciales para la ferroelectricidad, ya que la mayoría de las perovskitas con rotaciones octaédricas cristalizan en grupos espaciales no polares. Las excepciones son los materiales con Bi^{3+} o Pb^{2+} (iones con par de electrones solitarios “*lone-pair*”), en el sitio A que inducen desplazamientos ferroeléctricos. Se ha demostrado recientemente que la simetría de inversión en el sitio B puede romperse por el diseño estructural mediante ordenamiento del catión en el sitio A en perovskitas por capas como las fases Ruddlesden-Popper. Aquí, los desplazamientos antipolares de los cationes del sitio A en diferentes capas de la perovskita no se anulan, produciendo una polarización neta [29]. Este mecanismo ha sido denominado como ferroelectricidad híbrida impropia ya que la polarización ferroeléctrica es inducida por rotaciones octaédricas de diferente simetría en las diferentes capas, de ahí el término 'híbrido'. La ferroelectricidad es impropia porque la distorsión ferroeléctrica es un subproducto de las rotaciones octaédricas, que es el parámetro de orden primario. Algunas composiciones que poseen este comportamiento son: $Ca_3Ti_2O_7$, $Ca_3Ti_2O_7$ dopado con Sr y $(1-x)(Ca_ySr_{1-y})_{1.15}Tb_{1.85}Fe_2O_{7-x}Ca_3Ti_2O_7$ [30,31].
- Orden de carga: Los electrones de valencia se pueden distribuir de manera no uniforme alrededor de sus iones en la red cristalina para formar una superestructura periódica. Por ejemplo, se sugirió que los átomos de Fe en $LuFe_2O_4$ pueden formar una superred con una secuencia alterna de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} . Este tipo de ordenamiento de carga podría ser la fuente de una polarización eléctrica y, por lo tanto, de ferroelectricidad. $LuFe_2O_4$ es un candidato principal para la multiferroicidad impulsada por el orden de carga. Asimismo, manganitas mixtas, tales como $R_{1-x}Ca_xMnO_3$ (R es una tierra rara) también son un ejemplo de este tipo de comportamiento [32].

1.6 Estructuras compuestas

Una de las principales desventajas de los multiferroicos monofásicos es la temperatura de operación. En la mayoría de ellos se requieren temperaturas cercanas a 0 K para que se produzca el acoplamiento magnetoeléctrico y, en consecuencia, a temperatura ambiente dicho acoplamiento es muy débil como para poder ser usado en dispositivos [21].

Los materiales compuestos, como laminados o heteroestructuras, combinan materiales piezomagnéticos (magnetostrictivos) y piezoeléctricos que están acoplados elásticamente mediante la deformación que se transmite a través de la interfaz. El acoplamiento magnetoeléctrico es el resultado de la combinación de las propiedades magnetostrictiva y piezoeléctrica de las fases individuales, las cuales están acopladas elásticamente. Este acoplamiento es típicamente mucho mayor que el encontrado en los materiales multiferroicos monofásicos y posibilita su utilización a temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

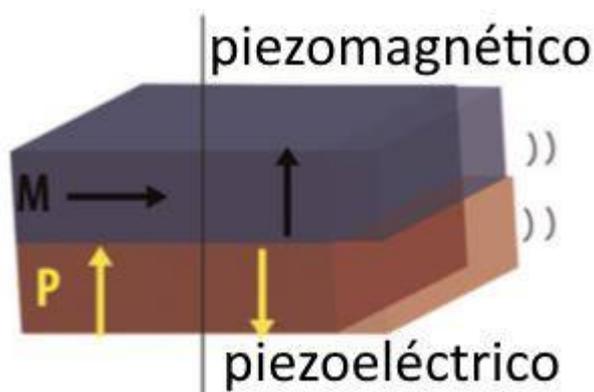


Figura 1.3. Mecanismos de acoplamiento magnetoeléctricos en multiferroicos compuestos. El acoplamiento magnetoeléctrico se produce mediante la interacción elástica entre un piezomagnético (magnetostrictor) y un piezoeléctrico.

Como se muestra en la Figura 1.3, la deformación desarrollada en respuesta a la aplicación de un campo eléctrico o magnético polariza o magnetiza respectivamente a los materiales, y es transmitida por medio de la interfaz, produciendo una magnetización o polarización del otro material [33].

Los materiales compuestos multiferroicos se clasifican generalmente en materiales en 'bulk' o capas finas, o si se los define en términos del tipo de geometría interna de la disposición de los componentes: capas alternas de los componentes (compuestos 2-2), estructuras columnares en una matriz (3-1) y partículas de un componente en la matriz del otro componente (3-0).

1.6.1 Compuestos Magnetoeléctricos Tipo 3-0

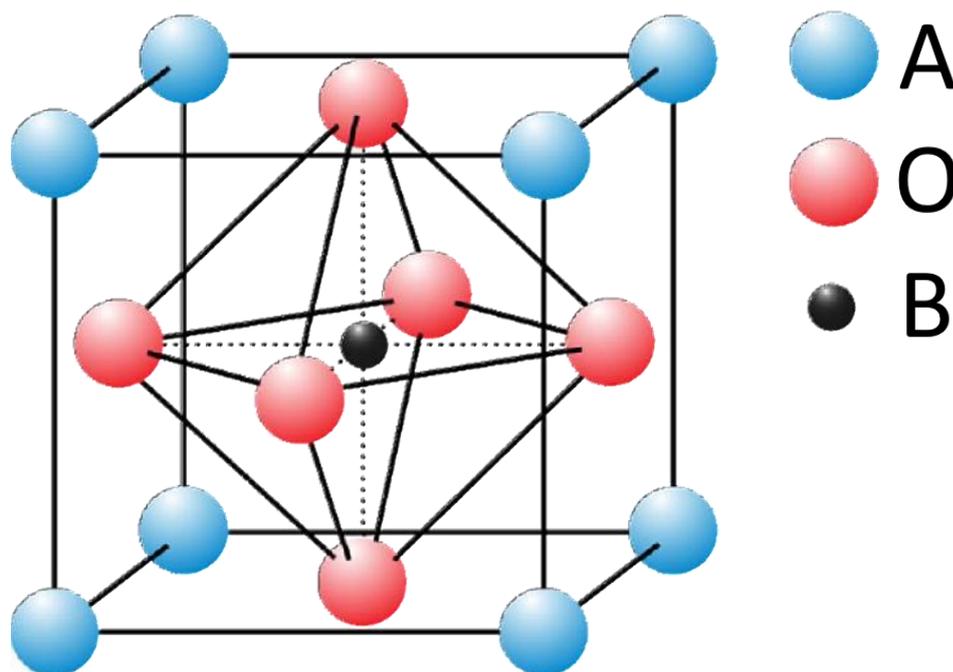
Los compuestos en *bulk* usualmente incluyen componentes basados en polímeros, cerámicos y/o metales en los que se combina la procesabilidad de la matriz con la resistencia mecánica o propiedad funcional de la carga. En los materiales de matriz cerámica y carga cerámica se busca combinar las diferentes características de ambos componentes para obtener una propiedad particular. Un ejemplo es el piezoeléctrico $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ junto con el ferrimagnético NiFe_2O_4 con morfología tipo 3-0. No obstante, el principal problema sin resolver es minimizar la interacción química y el dopado mutuo de las dos fases que forman el compuesto debido a las altas temperaturas de sinterizado [34,35]. Por otra parte, las altas corrientes de fuga causadas por la conductividad eléctrica en los bordes de los granos y, a menudo, las propiedades metálicas de la fase magnética, junto con la insuficiente calidad de los polvos mezclados, hacen que los valores medibles del efecto magnetoeléctrico se reduzcan por un factor de decenas en comparación con el valor teóricamente previsto y en comparación de los materiales monocristalinos [26]. También, para lograr un alto efecto magnetoeléctrico, resulta necesario obtener un compuesto con interfaces bien definidas y la máxima superficie de contacto de las dos fases. Además, existe el inconveniente de la pérdida en la orientación de los cristales de la fase magnética en la matriz ferroeléctrica, que a menudo reduce el efecto magnetoeléctrico [36].

1.6.1.1 Fases

1.6.1.1.1 Materiales piezoeléctricos

Dentro de los materiales piezoeléctricos más comúnmente utilizados encontramos los derivados de monóxido de plomo (PbO). Entre ellos, se destacan las soluciones sólidas de circonato titanato de plomo ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, PZT) debido a sus múltiples ventajas frente al resto de los materiales ferroeléctricos: elevadas propiedades ferroeléctricas, alta temperatura de Curie, facilidad para ser polarizado, amplio rango de constantes dieléctricas, relativa facilidad para ser sinterizado y extensa variedad de composiciones químicas posibles [37,38].

El PZT posee una estructura tipo perovskita (Figura 1.4) donde los cationes Pb^{2+} ocupan las posiciones A y los cationes de Zr^{4+} y Ti^{4+} ocupan las posiciones B. Una característica muy importante en este tipo de materiales es la aparición de un borde de fase morfotrópica (BFM) (Figura 1.5) [39].

Figura 1.4. Estructura perovskita ABO₃

Las composiciones cercanas a este borde muestran excelentes propiedades electromecánicas como consecuencia de una mayor polarizabilidad, derivada de la coexistencia de dos estados de energía equivalentes, en particular la fase tetragonal y la fase romboédrica, que permite un mejor y mayor reordenamiento de los dominios durante el proceso de polarización. La presencia de plomo en este tipo de materiales ferroeléctricos es de gran importancia debido a la gran facilidad del plomo para ser polarizado producto de la existencia de un par de electrones solitarios [40].

En general, los cerámicos de PZT son sintetizados mediante el método de reacción en estado sólido. Sin embargo, al poseer elevados porcentajes de PbO, estos materiales resultan bastante peligrosos y tóxicos. Por tal motivo, se han estado realizando grandes esfuerzos para encontrar materiales alternativos libres de plomo que puedan sustituir a estos cerámicos en la mayoría de sus aplicaciones tecnológicas [39]. En particular, existe un gran interés en la búsqueda de materiales para aplicaciones piezoeléctricas a altas temperaturas, dado que las formulaciones basadas en el PZT no cumplen estos requisitos. Para este tipo de aplicaciones, los materiales basados en titanato de bismuto (BIT) registran un gran interés [39,41].

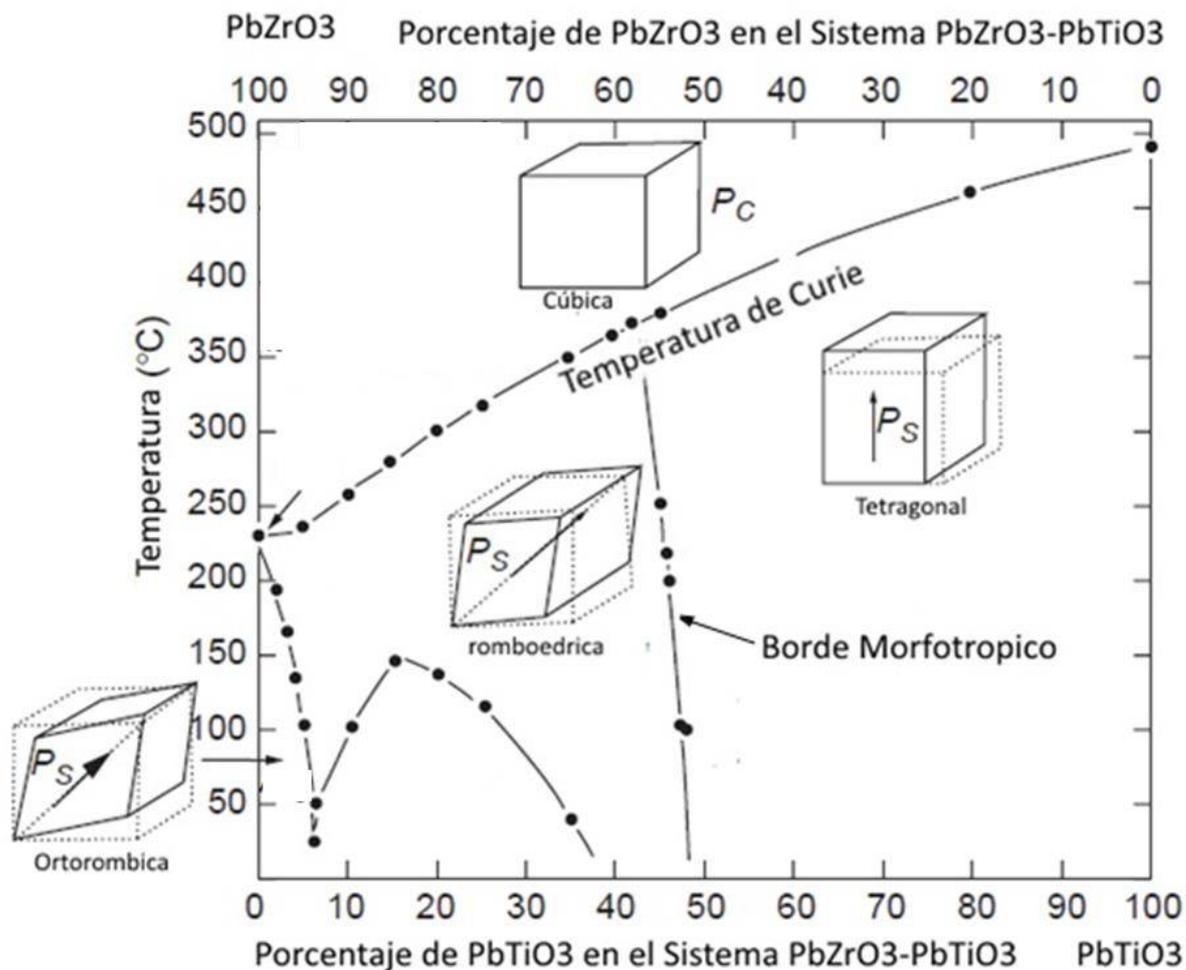


Figura 1.5. Diagrama de fases del PZT

1.6.1.1.1 Materiales piezoeléctricos libres de plomo

En la búsqueda de alternativas para sustituir a los materiales piezoeléctricos basados en óxido de plomo (PZT) se han analizado diferentes materiales con estructura tipo perovskita. La mayor parte de los estudios efectuados sobre perovskitas sin plomo con propiedades ferroeléctricas ha girado en torno al estudio de nuevas soluciones sólidas que permitan mejorar las propiedades, aumentando su capacidad de polarización o disminuyendo su conductividad. Así, se han estudiado numerosas composiciones derivadas del BaTiO_3 por sustituciones homovalentes como $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ y $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y)\text{O}_3$ con ($M = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ce}$) [42,43] o heterovalentes como $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_{x/2}\text{La}_{x/2})\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}_{1-x}\text{A}_{2x/3})\text{TiO}_3$ con ($A = \text{La}, \text{Bi}$), entre otras, [44] que exhiben comportamiento ferroeléctrico clásico o comportamiento ferroeléctrico relaxor en función de la composición.

Otro tipo de materiales que han despertado gran interés son los sistemas conformados por niobatos alcalinos $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) [45] y titanatos de sodio y bismuto $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) [41], ya que han mostrado propiedades comparables a los PZT. De manera particular, los

cerámicos basados en estos sistemas son considerados como posibles sustitutos del PZT, dado que presentan una transición de fase morfotrópica que incrementa las propiedades dieléctricas. Sin embargo, las principales desventajas de estos sistemas son la alta sensibilidad de sus propiedades con la composición, la volatilización de los elementos alcalinos y el complejo proceso de densificación. En este sentido el uso de diversos aditivos constituye una vía alternativa para incrementar la densificación y, en consecuencia, sus propiedades piezoeléctricas con métodos tradicionales de sinterizado [42,45].

1.6.1.1.1.2 Titanato de Bismuto, Sodio y Potasio (BNKT)

Si bien es ampliamente conocido que los materiales basados en titanato de bismuto y sodio (BNT) poseen un borde de fase morfotrópico y buenas propiedades piezoeléctricas, su alto campo coercitivo dificulta su polarización [46]. Como alternativa, se estudia el uso de ciertos aditivos que disminuyan este campo o el uso de sistemas más complejos que involucran la formación de una solución sólida. Al respecto, el sistema binario $(1-x)\{\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\} - x\{\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3\}$ (BNT–BKT), en estado tetragonal, presenta propiedades piezoeléctricas similares a las de los compuestos basados en plomo y, por lo tanto, pueden ser considerados como posibles sustitutos [47].

En particular, el sistema $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT), presenta un borde de fase morfotrópica en las composiciones $x = 0,16 - 0,20$ [48] que favorece la aparición de propiedades similares a las de los PZT. Además, por su estructura compleja este material también presenta un comportamiento relaxor [49].

Estas características y las buenas propiedades lo convierten en un buen candidato para sustituir a los cerámicos de PZT.

1.6.1.1.2 Fase Ferromagnética (Ferritas)

La microestructura magnética, es decir, la disposición de dominios y paredes, junto con su reacción en campos magnéticos externos (procesos de magnetización) determinan las propiedades macroscópicas de los materiales magnéticos. Debido a la presencia de dominios, un imán puede acomodar un rango continuo de estados magnéticos que van desde la desmagnetización completa (si los momentos de todos los dominios se cancelan entre sí) hasta la saturación en presencia de campos externos [50].

En materiales magnéticos blandos [51], la microestructura magnética puede modificarse fácilmente con campos pequeños, ya sea por movimiento de paredes o rotación de la magnetización. Si se producen cambios importantes e irreversibles de dominios durante la magnetización, estas son responsables de las pérdidas y el ruido en los dispositivos, y la fijación de las paredes de dominio por imperfecciones materiales resulta en histéresis con coercitividad

y remanencia. La fuerte fijación o la prevención de la nucleación de dominios causa una alta coercitividad y conduce a materiales magnéticos duros [52].

Desde su introducción comercial en 1948 por Philips, las ferritas blandas han encontrado un amplio uso en aplicaciones electrónicas como núcleos de inductores o transformadores, debido a su alta resistividad en comparación con los materiales metálicos blandos y magnéticos. Esto hace que las ferritas magnéticas blandas sean considerablemente más adecuadas para aplicaciones a frecuencias mayores a 10kHz. Las ferritas magnéticas blandas pertenecen a la clase de las ferritas que tienen una estructura cúbica de tipo espinelas (Figura 1.6). Estas ferritas tienen la fórmula estructural MeFe_2O_4 siendo Me un ion metálico divalente perteneciente a los elementos de transición 3d: manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc y también otros iones como litio, magnesio, cromo, titanio, antimonio, o combinaciones de estos.

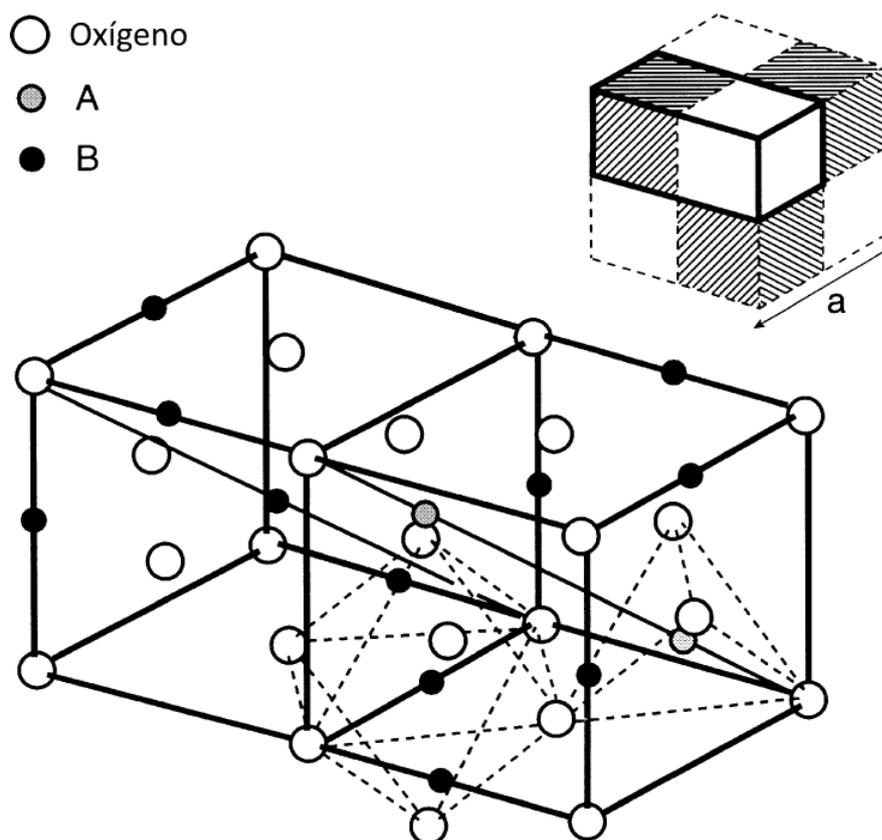


Figura 1.6. Estructura espinela

En la Figura 1.6 se muestra la estructura tipo espinela que caracteriza a las ferritas de tipo MeFe_2O_4 . Esta estructura tiene un parámetro de celda a en el rango 8,30-8,50 Å dependiendo de la composición de la ferrita. En la celda de la unidad, de la cual 1/4 está dibujado en detalle en la Figura 1.6, los iones de oxígeno forman una red cúbica completa centrada en las caras. Existen 64 posibles intersticios tetraédricos (o A) y 32 posibles intersticios octaédricos (o

B) o sitios en los que se pueden incorporar iones de metal. De estos sitios disponibles, sólo 8 de los sitios tetraédricos y 16 de los octaédricos están llenos de cationes metálicos. Este tipo de estructura tiene el orden magnético del tipo ferrimagnético debido a la interacción de super intercambio entre los iones magnéticos a través de los oxígenos.

1.6.1.1.2.1 Ferritas de Níquel y Cobalto

Para la elección de una ferrita adecuada para la sinterización de un compuesto magnetoeléctrico resulta necesario que la misma posea alta magnetostricción y una baja conductividad eléctrica. Dentro de las ferritas se encuentra la ferrita de cobalto, con alta magnetostricción y alta conductividad y la ferrita de níquel que presenta propiedades magnéticas más bajas, pero conductividad baja. Una combinación de ambas ferritas a través de la ferrita de níquel cobalto ($\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) permite alcanzar un equilibrio en las propiedades requeridas [53,54].

1.7 Métodos de Preparación

El método más comúnmente utilizado para la producción de polvos cerámicos consiste en la síntesis por reacción en estado sólido. Este método comienza en tratar térmicamente los precursores (óxidos, carbonatos, acetatos, nitratos, etc) para que, por medio de reacción en estado sólido, los iones puedan difundir para formar la fase deseada. Este método es el más extendido porque resulta el más económico para la obtención de los sistemas cerámicos [15].

Existen otras alternativas a este método para la obtención de cerámicos cuando se quiere reducir las temperaturas de procesamiento. Dentro de estos podemos encontrar métodos mecánicos como la activación mecanoquímica o métodos químicos como pueden ser los métodos de síntesis Sol-Gel o Pechini.

1.7.1 Activación mecanoquímica

En el proceso de activación mecanoquímica el material se muele en recipientes que giran a altas revoluciones con bolas que van golpeando las partículas (Figura 1.7).

Durante este proceso de molienda mecanoquímica se produce la fractura de las partículas sólidas, lo que implica la generación de una gran cantidad de superficies, producida por la iniciación y propagación de fisuras. Cuando se aplican tensiones externas a esta fisura, en el entorno de la punta de la fisura aparece una deformación plástica, que asegura un crecimiento estable de las fisuras. Cuando la misma alcanza un tamaño crítico, se propaga muy rápidamente (crecimiento inestable). El trabajo mecánico aportado en el proceso de fractura provoca cambios en la morfología, estructura y composición química del sólido [55]. Sin embargo, la mayor parte

de la energía provista se transforma en calor (puede ser mayor a 1000 K) o deformación de la superficie.

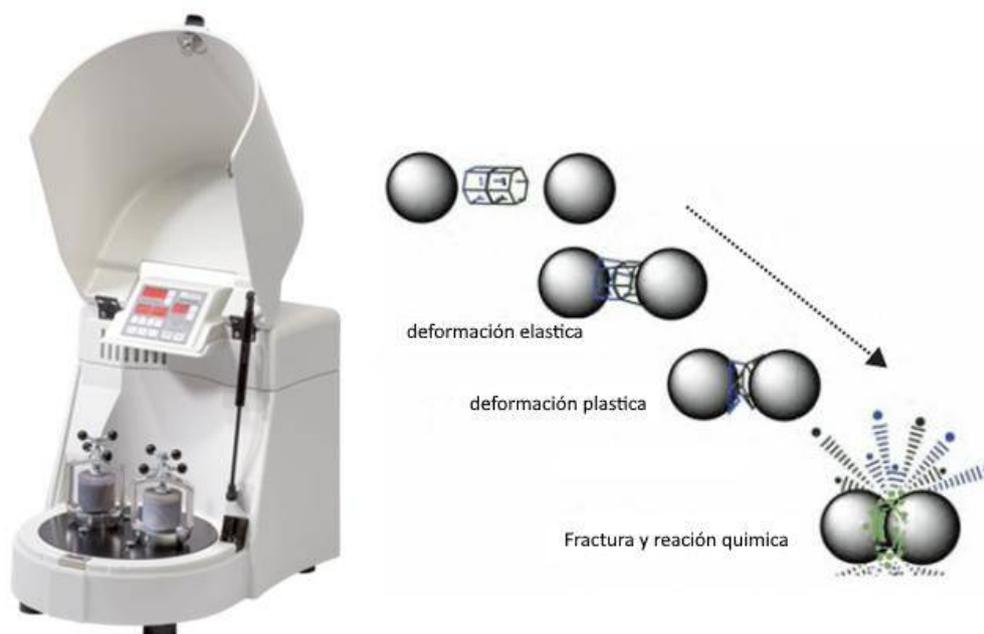


Figura 1.7. Molienda con activación mecanoquímica

Este proceso puede ser utilizado para disminuir de forma importante la temperatura de síntesis de los polvos cerámicos, evitando la pérdida por volatilización de los elementos alcalinos o del bismuto [56].

1.7.2 Método de síntesis Sol-Gel

El proceso Sol-Gel es un método de producción de materiales sólidos a partir de moléculas orgánicas. Este método es usado para la fabricación de óxidos metálicos, especialmente de silicio y titanio. El proceso implica la conversión de monómeros en una solución coloidal (sol) que actúa como precursor de una red integrada (o gel) de partículas discretas o polímeros reticulados [55,57,58]. Un sol es, entonces, una dispersión de partículas coloidales, de diámetros entre 1 y 100 nm y un gel es una red sólida interconectada con cadenas poliméricas de longitud media que supera el micrón, con la solución alojada en poros de tamaño submicrométrico [59]. Este método proporciona un excelente control de la pureza y composición del producto final porque parte de precursores moleculares muy puros. Además, asegura homogeneidad de la mezcla de los precursores y de la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partícula). Otra importante innovación que aporta el procedimiento Sol-Gel es la de poder preparar materiales con alta pureza a temperaturas relativamente bajas y con alto grado

de homogeneidad que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales. Los precursores típicos son alcóxidos, pero también pueden ser usados nitratos o acetatos.

1.7.3 Método de síntesis Pechini

En el método de síntesis Pechini, la sal que contiene el catión de interés se adiciona a una disolución de ácido cítrico y agua. Esta mezcla, en agitación continua, permite obtener una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes es posible que se formen quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente, por calentamiento, polimerizan dando origen a una resina viscosa. Comúnmente, en el proceso Pechini, se utiliza una disolución de ácido cítrico y etilenglicol. Por otro lado, la poliesterificación del citrato metálico conformado, con el etilenglicol, ocurre también por acción de la temperatura. En la práctica no se ha determinado si estas reacciones ocurren simultánea o secuencialmente. El calentamiento de la disolución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido cítrico se destilen dando como resultado el polímero. Aparentemente, la presencia del grupo hidróxido α del ácido carboxílico, en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa. Si esta reacción no ocurriera de manera completa, se produciría la precipitación del ion metálico sin reaccionar, ocasionando segregación del metal en el sistema. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a 350°C (material pre-calcinado) [55].

1.8 Objetivo general

El objetivo general de esta tesis es desarrollar nuevos materiales funcionales multiferroicos para aplicaciones piezoeléctricas y magnetoeléctricas a partir del control estructural y microestructural de las fases activas.

1.8.1 Objetivos específicos

Los objetivos específicos de este trabajo de tesis son los siguientes:

A) Sintetizar la fase ferroeléctrica $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT) mediante dos rutas alternativas (síntesis por reacción estado sólido con activación mecanoquímica previa de los reactivos sólidos y posteriores tratamientos térmicos, y síntesis mediante la implementación del proceso Sol-Gel) con el objeto de controlar el tamaño de partícula obtenido y la pureza de la fase.

B) Obtener piezas densas de composición BNKT mediante el prensado uniaxial de los polvos sintetizados y la optimización del ciclo de sinterizado

C) Evaluar las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de los materiales obtenidos y correlacionar las propiedades finales con las características microestructurales y estructurales de los materiales obtenidos.

D) Sintetizar la fase magnética $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NCF) con tamaño de partícula controlado mediante la activación mecanoquímica de los reactivos sólidos con posteriores tratamientos térmicos y mediante la implementación del método de síntesis Pechini.

E) Formular los compuestos de fase magnética-fase ferroeléctrica a través de la mezcla de los polvos sintetizados por las diferentes rutas en distintas proporciones que permitan optimizar las propiedades microestructurales y magnetoeléctricas de los materiales obtenidos.

F) Conformar materiales compuestos cerámicos densos a partir del prensado uniaxial de los polvos con distintas formulaciones y posterior sinterizado.

G) Evaluar las propiedades dieléctricas y magnetoeléctricas de los materiales compuestos obtenidos y correlacionar las propiedades finales con las características microestructurales y estructurales de los materiales.

1.9 Hipótesis de trabajo

La propuesta de trabajo considera como hipótesis general que es posible obtener dispositivos magnéticos, piezoeléctricos y magnetoeléctricos a través de un estricto control de la composición química y de la microestructura de materiales. En particular, se considera que el desarrollo de estos materiales funcionales resulta altamente sensible a las metodologías de síntesis y procesamiento empleadas. Finalmente, en este trabajo se plantea como hipótesis que, mediante la formulación de materiales compuestos a partir de los polvos de las fases piezoeléctrica y magnética, es posible obtener materiales magnetoeléctricos.

CAPÍTULO II

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se describen los diferentes métodos que se utilizaron tanto para la síntesis de los polvos correspondientes a las fases piezoeléctrica y magnética, como para la obtención de las pastillas cerámicas y las técnicas empleadas para la caracterización de los polvos y las piezas densas finales obtenidas.

2.1 Síntesis de los polvos cerámicos

La obtención de polvos cerámicos, de los dos sistemas estudiados (piezoeléctrico y magnetostrictivo), se llevó a cabo mediante dos métodos distintos de síntesis: reacción en estado sólido con activación mecanoquímica de los precursores y métodos Sol-Gel para la fase piezoeléctrica y Pechini para la fase magnética. Ambas estrategias fueron escogidas para reducir la temperatura de procesamiento, con respecto al método de reacción en estado sólido con activación previa de los reactivos, y permitir la obtención de materiales, magnéticos, piezoeléctricos y magnetoeléctricos densos.

Para determinar las condiciones de procesamiento de los compuestos magnetoeléctricos en una primera instancia se procedió a estudiar ambos sistemas (piezoeléctrico y magnético), en forma independiente, por el método de reacción en estado sólido con activación previa de los reactivos y el método Sol-Gel o Pechini dependiendo de la fase a piezoeléctrica o magnética a sintetizar.

2.1.1 Síntesis de los sistemas mediante reacción en estado sólido con activación mecanoquímica

Se prepararon los polvos de titanato de sodio, potasio y bismuto ($\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$, BNKT) y ferrita de níquel y cobalto ($\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{FeO}_4$, NCF) a partir de los precursores que se presentan en la Tabla 2.1.

Sistema	Precursores	Marca	Características
Bi _{0,5} (Na _{0,8} K _{0,2}) _{0,5} TiO ₃ (BNKT)	Bi ₂ O ₃	Aldrich, USA	99,9%
	Na ₂ CO ₃	Cicarelli, Argentina	99,99%
	K ₂ CO ₃	Cicarelli, Argentina	99,99%
	TiO ₂	Aldrich, USA	99,9%
Ni _{0,5} Co _{0,5} FeO ₄ (NCF)	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .4H ₂ O	Aldrich, USA	99%
	Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .4H ₂ O	Argentina	98%
	Fe ₂ O ₃	Mallinckrodt, USA	97%

Tabla 2.1. Precursores utilizados para formar las fases piezoeléctrica y magnética

Con el objetivo de lograr la eliminación de agua y homogeneizar los tamaños de partículas de los carbonatos de sodio y potasio, se implementó el procedimiento que se detalla a continuación:

Pre-molienda: previo al pesado de los carbonatos se realizó una molienda de 3h en medio alcohólico para homogeneizar el tamaño de partícula. Se empleó un molino planetario (Fritsch Pulverisette 7, 1000 rpm) con intervalos de encendido/apagado de 15min, en medio alcohólico (isopropanol) utilizando recipientes y bolas de circonia en relación de gramos de bolas de circonia por gramo de muestra de 10 a 1.

Secado: los carbonatos fueron secados por 20 minutos a 200 °C para eliminar la presencia de agua y de alcohol.

Posteriormente, para la obtención de los cerámicos piezoeléctricos y magnéticos por el método de reacción en estado sólido con activación mecanoquímica se llevaron a cabo las etapas que se describen a continuación:

Pesado: los precursores fueron pesados utilizando una balanza analítica de acuerdo con la estequiometría de cada sistema. En el caso del carbonato de potasio se agregó un 4,5% en exceso para compensar el agua residual. Este porcentaje se determinó a partir de medidas de análisis térmico diferencial (ATG) sobre las muestras de carbonato extraídas de la estufa de secado.

Molienda: los precursores se molieron durante 6 horas en un molino planetario (Fritsch Pulverisette 7, 1000 rpm) con intervalos de encendido/apagado de 15 min, en medio alcohólico (isopropanol) utilizando recipientes y bolas de circonia en el caso de los polvos de composición piezoeléctrica (BNKT) y de acero inoxidable para la síntesis de la fase ferrita (NCF). En ambos

casos se empleó una relación de 10 a 1 (gramos de bolas/gramo de muestra). Posteriormente, los polvos fueron secados en estufa a 90°C durante 24h y tamizados utilizando una malla ASTM 230 (abertura 62µm).

Calcinación. En base a los resultados obtenidos mediante Difracción de Rayos X, se determinaron los tratamientos térmicos de calcinación de ambos sistemas para asegurar la formación de la fase deseada. Los ciclos térmicos para los sistemas base se presentan la Figura 2.1. Las reacciones de descomposición y formación de las fases deseadas se describen a continuación:

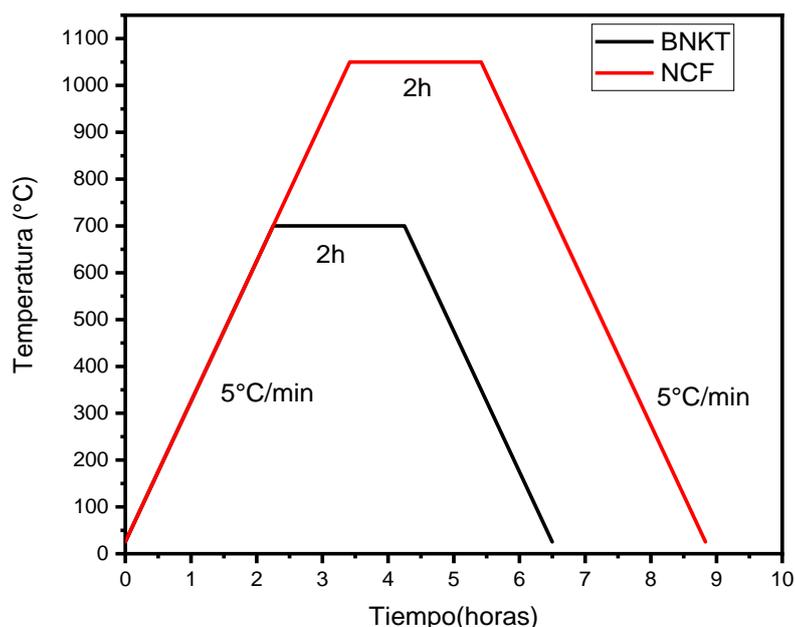
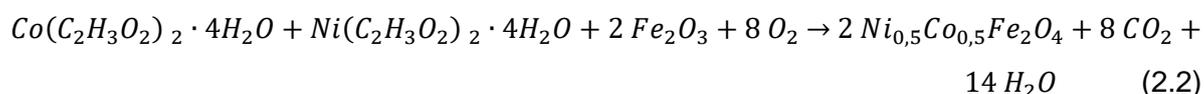
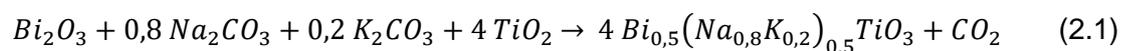


Figura 2.1. Ciclo de calcinación para los polvos de composiciones BNKT y NCF

Molienda: los polvos obtenidos se molieron nuevamente durante 3 horas en un molino planetario (Fritsch Pulverisette 7, 1000rpm) con una relación de masas 10/1 (gramos de bolas/gramos de muestra) con intervalos de encendido/apagado de 15min, en medio alcohólico (isopropanol) con el objetivo de romper los “cuellos de sinterización” formados durante el proceso de calcinación. Posteriormente el material fue secado en estufa a 90 °C durante 24h y se tamizaron utilizando una malla ASTM 230 (abertura 62µm).



Figura 2.2. Diagrama de flujo de la metodología experimental empleadas para la obtención de cerámicos de BNKT por reacción en estado solido



Figura 2.3. Diagrama de flujo de la metodología experimental empleadas para la obtención de cerámicos de composición NCF por reacción en estado solido

2.1.2 Síntesis del sistema BNKT mediante el método Sol-Gel

En la obtención del polvo de composición $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ por el método Sol-Gel se utilizaron acetatos y nitratos como precursores, tal como se detallan en la Tabla 2.2.

Precursores	Nombre	Marca	Pureza
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Bismuto	Aldrich, USA	98%
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Acetato de Sodio	Anedra, Argentina	98%
CH_3COOK	Acetato de Potasio	Biopack, Argentina	98%
$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$	Butóxido de Titanio	Aldrich, USA	97%
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Acetil acetona	Aldrich, USA	99%
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	2-metoxietanol	Aldrich, USA	99,8%
CH_3COOH	Ácido acético	Cicarelli, Argentina	99,5%
NH_4OH	Hidróxido de Amonio	Cicarelli, Argentina	concentrado

Tabla 2.2. Precursores químicos y solventes utilizados para la síntesis de BNKT para Sol-Gel

Para la síntesis de polvo de BNKT se tomaron dos rutas de preparación. En primer lugar (Ruta 1), se disolvieron por separado 5 mmol de nitrato de bismuto pentahidratado, 4 mmol de

acetato de sodio tetrahidratado y 1 mmol de acetato de potasio en 25 ml de ácido acético. Por otra parte, se disolvió 10 mmol de butóxido de titanio y 20 mmol de acetyl acetona en 10 ml de isopropanol. Todas las soluciones se agitaron por 30 min, y luego fueron mezcladas. Cada solución se mantuvo a 150 °C durante 24 h para obtener un polvo fino. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico entre 550 y 750 °C durante 30 min para obtener la fase deseada. Como ruta alternativa para la obtención de polvo de BNKT (Ruta 2) se disolvió por separado 5 mmol de nitrato de bismuto pentahidratado, 4 mmol de acetato de sodio tetrahidratado y 1 mmol de acetato de potasio en 25 ml de ácido acético. Por otra parte, se disolvieron 10 mmol de butóxido de titanio y 20 mmol de acetyl acetona en 12 ml de 2-metoxietanol. Todas las soluciones se agitaron por 30 min, luego fueron mezcladas y se agregó 2,5 ml de hidróxido de amonio para alcanzar un pH = 3. Estas soluciones también se mantuvieron a 150 °C durante 24 h para obtener un polvo fino. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 700 °C durante 30 min para obtener la fase deseada.

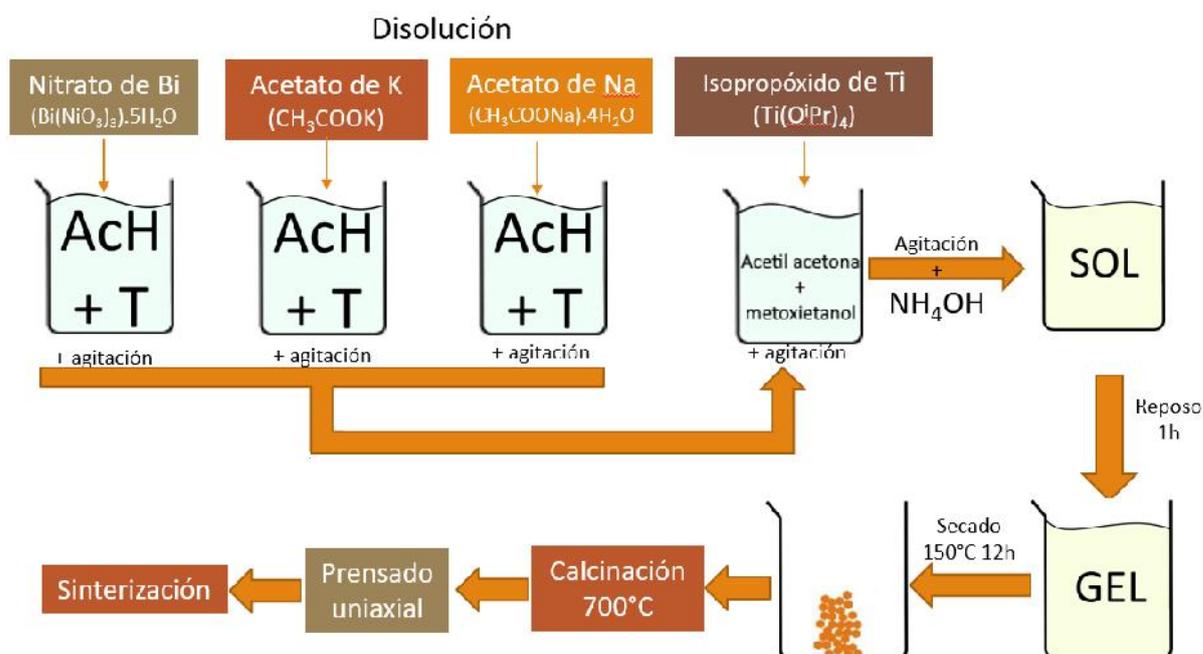


Figura 2.4. Diagrama de flujo de la metodología experimental para obtener cerámicos de BNKT por el método Sol-Gel

2.1.3 Síntesis del sistema NCF mediante el método Pechini

Para la obtención del polvo de composición $Ni_{0,5}Co_{0,5}FeO_4$ por medio del método Pechini se partió de los nitratos y acetatos de los elementos constituyentes que se detallan en la Tabla 2.3.

Precusores	Nombre	Marca	Pureza
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Nitrato de Níquel	Baker, USA	99,8%
$Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Nitrato de Cobalto	Biopack, Argentina	98%
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Nitrato de Hierro	Aldrich, USA	98%
$C_6H_8O_7$	Ácido Cítrico	Cicarelli, Argentina	99%
NH_4OH	Hidróxido de Amonio	Cicarelli, Argentina	concentrado

Tabla 2.3. Precusores químicos y solventes utilizados para la síntesis de NCF

Para la síntesis de polvo de NCF se disolvieron por separado 10 mmol de nitrato de níquel hexahidratado, 10 mmol de nitrato de cobalto hexahidratado y 40 mmol de nitrato de hierro nonahidratado y 60 mmol de ácido cítrico en agua en una relación 12,5 ml de solvente por 10 mmol de soluto (H_2O). Todas las soluciones se agitaron por 30 min, luego fueron mezcladas y se agregaron 24 ml de hidróxido de amonio para obtener un pH = 7. La solución se mantuvo a 200 °C hasta lograr la autocombustión para la obtención un polvo fino de color negro. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 850 °C durante 2 horas para obtener la fase deseada.

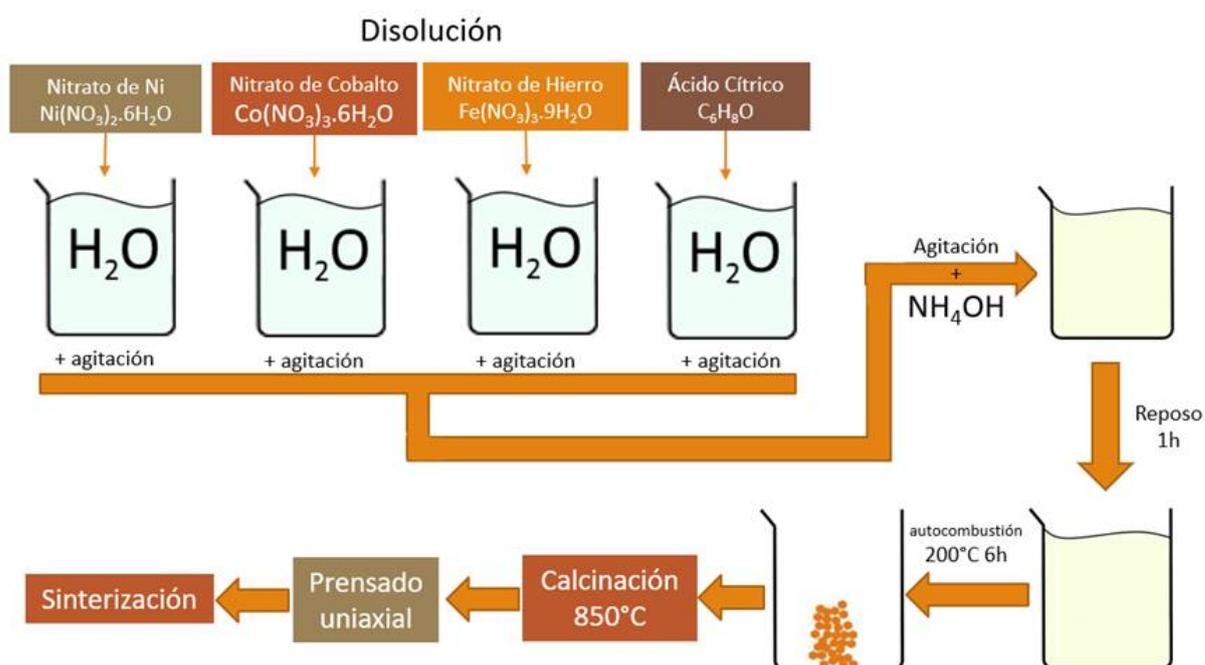


Figura 2.5. Diagrama de flujo de la metodología experimental para obtener cerámicos de NCF por el método Pechini

2.2 Conformado de los polvos y sinterizado de las piezas

Para la obtención de los materiales compuestos de composición BNKT-NCF se adicionaron los siguientes pasos intermedios:

Pesado: los polvos de BNKT y NCF fueron pesados para obtener las diferentes relaciones peso en peso, $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x = 95,90,80,70,60,50$).

Mezclado: Para obtener un mezclado homogéneo de los polvos de las distintas composiciones, se realizó un nuevo ciclo de molienda de los polvos en medio alcohólico (isopropanol) en molino planetario (Fritsch Pulverisette 7, 1000 rpm). Posteriormente, los polvos se secaron, para eliminar el solvente, en una estufa a 90 °C durante 24 h y se tamizaron nuevamente utilizando una malla ASTM 230 (abertura 62 μm).

Para el conformado de las piezas cerámicas se siguieron los pasos que se detallan a continuación:

Conformado: Se utilizó alcohol polivinílico como ligante (PVA 2,5 ml de solución al 0,5% por gramo de polvo calcinado), para facilitar el conformado y aumentar la resistencia en verde del material. Una vez eliminado el agua, los polvos fueron tamizados. Con los polvos obtenidos embebidos en el ligante, se conformaron pastillas de 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor mediante la aplicación de una presión uniaxial de 500 MPa.

Sinterizado: El tratamiento de sinterizado se realizó durante 2 o 5 horas, según la muestra, en atmósfera de aire. En todos los casos, las pastillas fueron dispuestas sobre placas de platino con “cama y cubierta” de polvo de igual composición para reducir la volatilización de los elementos alcalinos y bismuto. Los tratamientos de sinterizado se realizaron en una mufla (Indef modelo 330), excepto para el caso de las ferritas, se utilizó un horno eléctrico (ORL) que permite temperaturas superiores a los 1200 °C. Los ciclos de sinterización se muestran en la Figura 2.6.

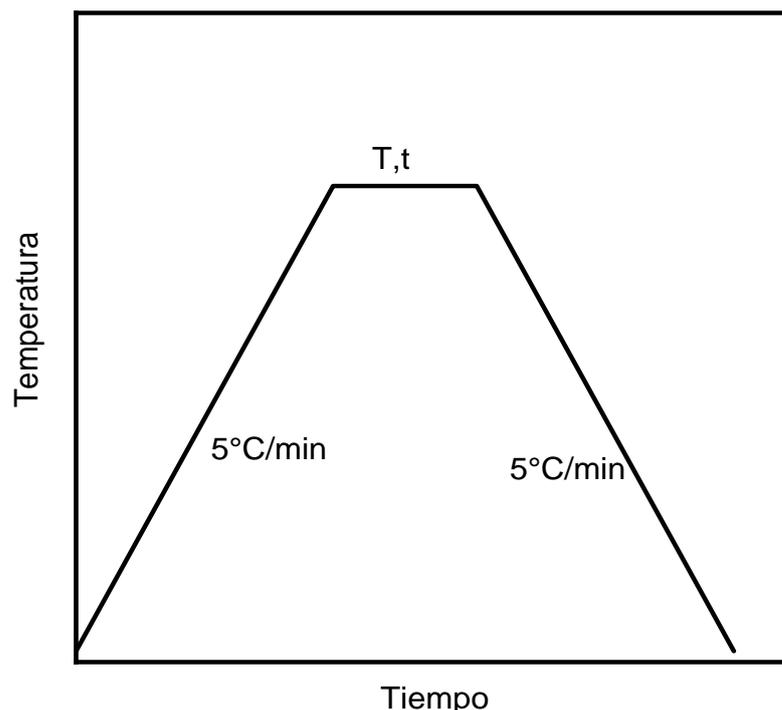


Figura 2.6. Ciclos de sinterización para los diferentes sistemas (T= temperatura, t=tiempo)

2.3 Métodos de caracterización

La evaluación de las muestras incluyó la caracterización de los polvos en las distintas etapas de síntesis y la caracterización final de las piezas sinterizadas. Se emplearon las técnicas de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG), microscopía electrónica de barrido (MEB) o microscopía electrónica de barrido (MEB) con análisis elemental mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia Raman. Asimismo, se determinó la densidad mediante el método de Arquímedes de todas las muestras sinterizadas. En cuanto a la caracterización de las propiedades funcionales, la evaluación se puede dividir en 3 bloques:

- Propiedades eléctricas: donde se evaluaron las propiedades dieléctricas a diferentes frecuencias en función de la temperatura, las constantes piezoeléctricas (d_{33}), los ciclos de histéresis y deformación ferroeléctrica a diferentes temperaturas.
- Propiedades magnéticas: se obtuvieron los ciclos de histéresis magnética.
- Propiedades magnetoeléctricas: se determinó el coeficiente magnetoeléctrico (α_{ME}).

2.3.1 Medidas de densidad (método de Arquímedes)

La densidad aparente de las pastillas sinterizadas se determinó mediante el método de Arquímedes. Para llevar a cabo este proceso se determinó la masa de las pastillas secas, sumergidas en agua y húmedas. Utilizando la ecuación 2.3 se cuantificó la densidad aparente

de cada una de las muestras. Los datos obtenidos se analizaron estadísticamente para así obtener un valor medio de densidad aparente para cada sistema con su respectiva desviación estándar. A partir de este método fue posible también determinar el grado de densificación y los valores de porosidad del material al utilizar valores de densidades teóricas para cada sistema. En el caso de los sistemas compuestos BNKT-NCF se utilizó la regla de las mezclas para determinar una densidad teórica. En el cálculo de la densidad teórica de cada sistema (BNKT, NCF, o BNKT-NCF), sólo se contemplaron los valores teóricos de cada fase principal, sin considerar la presencia de posibles fases secundarias.

$$\delta_{aparente} = \frac{m_{seca} \cdot \delta_{H_2O}}{m_{húmeda} - m_{sumergida}} \quad (2.3)$$

donde,

m_{seca} : masa de la muestra en seco;

$m_{húmeda}$: masa de la muestra húmeda;

$m_{sumergida}$: masa de la muestra sumergida en agua;

δ_{H_2O} : densidad del agua a la temperatura de trabajo.

2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Las estructuras cristalinas de cada sistema en los diferentes pasos de procesamiento fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX). Con esta técnica fue posible confirmar la formación de las fases buscadas, así como detectar la presencia de fases secundarias. El fenómeno de difracción de rayos X se basa en la reflexión de las ondas electromagnéticas incidentes en planos sucesivos de átomos en un cristal. La ecuación conocida como Ley de Bragg (ecuación 2.4), expresa de manera sencilla las condiciones que se deben cumplir para producir el fenómeno de difracción en un cristal.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (2.4)$$

donde,

n es un número entero;

λ es la longitud de onda empleada;

d es la distancia entre los planos de la red cristalina y;

θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Un patrón de difracción presenta picos en distintos valores de ángulos, que están asociados a diferentes espaciados interplanares. A partir de las estructuras cristalográficas que

relacionan el sistema cristalino con el espaciado interplanar es posible asociar cada pico con el plano correspondiente. De esta forma, los patrones de difracción presentan información inherente a la estructura cristalina de cada sustancia cristalina. Existen bases de datos que presentan los patrones de difracción característicos de centenares de sustancias cristalinas. En este trabajo se utilizó la base de datos de patrones de difracción establecida por la *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). A partir de la comparación del patrón obtenido con los patrones de la base de datos es posible identificar las fases cristalinas presentes. El equipo de difracción utilizado para el desarrollo de este plan de trabajo fue un difractor PANalytical, X'pert Pro, Holanda, bajo radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$). Mediante el empleo del programa PANalytical X'pert Highcore Plus se compararon los patrones obtenidos con las fichas de la base de datos.

2.3.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico registra continuamente la variación de la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo bajo la influencia de una atmósfera controlada. Los cambios de masa con la temperatura pueden ser debidos a procesos como descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización.

Para el análisis, las muestras fueron colocadas dentro de crisoles de platino y se utilizó un equipo Shimadzu TGA-50, Japón (TG). Se emplearon entre 2 y 20 mg de masa de sólido para llevar a cabo los ensayos, y se registró la masa en un intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 1000 °C, bajo un flujo de aire de 0,04 L.min⁻¹, usando una rampa de temperatura de 5°C.min⁻¹. Las condiciones de trabajo fueron fijadas simulando las posibles condiciones de calcinación.

2.3.4 Caracterización microestructural

2.3.4.1 Preparación de las muestras

Antes de realizar la caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB), las muestras sinterizadas fueron previamente pulidas a espejo utilizando una pulidora y suspensión de alúmina, y reveladas mediante un proceso de revelado "etching" térmico, donde las muestras fueron tratadas térmicamente a 50 °C por debajo de su respectiva temperatura de sinterizado durante 25 minutos.

Finalmente, las muestras dieléctricas fueron recubiertas con una pequeña capa conductora de oro mediante Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD, Denton Vacuum Desk II, USA). El espesor de la capa fue menor o igual a 100 Å (equipo EMSCOPE, Reino Unido, a vacío).

2.3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las técnicas de microscopía son fundamentales para la caracterización de superficies. En el caso de los materiales cerámicos policristalinos, en donde se busca determinar la forma y dimensiones de los granos que constituyen el material, la microscopía óptica se encuentra limitada a los aumentos que puede alcanzar, entre 1000 y 1500x. Por este motivo, microscopía electrónica de barrido (SEM, o MEB es español), constituye una herramienta indispensable para la caracterización de superficies. Este tipo de microscopía permite alcanzar aumentos de hasta 130000x permitiendo “observar” la microestructura del material. Esta técnica consiste en acelerar un haz de electrones procedentes de un filamento, el cual es dirigido mediante lentes electromagnéticas hacia la muestra. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, parte de los electrones son reflejados, y parte de ellos ionizan átomos de la muestra produciendo los denominados electrones secundarios. Estos diferentes procesos que tienen lugar tras la incidencia de los electrones acelerados sobre la muestra proporcionan distintos tipos de información tanto desde un punto de vista morfológico como de su composición química. Con el detector adecuado es posible captar estos electrones y generar mediante una computadora una imagen digital de la superficie de la muestra, posibilitando “ver”, ya que no es directamente ni por medio de luz, la muestra.

Asimismo, junto con los electrones reflejados y secundarios, también se produce la emisión de rayos X. Esta emisión permite conocer la composición del material con una precisión aproximada del 1% en la composición atómica, siendo el tamaño de la zona estudiada de $1 \mu\text{m}^2$. La espectroscopía por dispersión de energías (Energy Dispersion Spectroscopy, EDS) consiste en el análisis de la energía del fotón de rayos X. La energía de los fotones se determina a partir de la ionización que estos producen al incidir sobre un monocristal semiconductor. En general, la realización del análisis cuantitativo de la composición de la muestra requiere, además, la aplicación de una serie de correcciones debidas a los efectos del número atómico, absorción y fluorescencia de rayos X, entre otros, así como la utilización de patrones de elementos puros o de composición conocida. La resolución del equipo viene determinada por la energía del haz, así como por su grado de enfoque.

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico JEOL 6460LV, Japón. Los análisis de EDS fueron realizados empleando un EDAX Genesis XM4 - Sys 60, USA, equipado con analizador multicanal EDAX mod EDAM IV, detector de zafiro Si(Li), ventana de Be super ultra delgada, y software EDAX Genesis versión 5.11.

2.3.4.3 Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (MEB-EC)

Para la caracterización microestructural de los materiales también se utilizó un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FE-SEM en inglés o MEB-EC en español) el cual tiene la particularidad de que la emisión se produce colocando el filamento en

un gradiente de potencial eléctrico, de forma que se pueden conseguir imágenes más claras, menos distorsionadas eléctricamente y con una mejor resolución. Estas medidas se realizaron con un Microscopio electrónico de emisión de campo Sigma Zeiss (perteneciente al LAMARX, Córdoba, Argentina), con una resolución de 1,5 nm a 15 kV, que permite la variación en el voltaje de aceleración de 0,5 a 30 keV. La tensión de trabajo empleada fue de 15 kV con una microsonda JEOL JXA 8230.

2.3.4.4. Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, o MET, en español) es un microscopio que utiliza un haz de electrones, acelerados con campos entre 100 y 400 KeV, para visualizar un objeto al igual que el microscopio electrónico de barrido. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtiene a partir de los electrones que atraviesan la muestra [60].

Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para esta tesis se utilizó un Microscopio Electrónico de Trasmisión, JEOL JEM 2100.

2.3.4.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El efecto Raman se encuentra asociado a la dispersión inelástica de luz por parte de la materia. Cuando una molécula se excita con luz de determinada frecuencia, la mayor parte de la luz resulta dispersada en forma elástica, sin cambios en frecuencia (efecto Rayleigh). Una pequeña fracción se dispersa en forma inelástica, con cambios respecto de la frecuencia original (efecto Raman); dichos desplazamientos son característicos de los modos vibracionales (particularmente los simétricos) de la especie dispersante, e independientes de la frecuencia incidente. Un espectro Raman consiste en el registro de la intensidad de luz dispersada en forma inelástica en función del desplazamiento en frecuencia respecto a la original de excitación. Para esta caracterización, se utilizó un equipo Renishaw in Via Raman Microscope, Reino Unido, con un láser de iones Ar de 514 nm y rendijas de difracción de 2400 líneas por milímetro.

2.3.4.6 Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer se fundamenta en la fluorescencia de rayos γ y de los átomos de ^{57}Fe . La fuente del equipo emite radiación γ proveniente del decaimiento de los átomos de ^{57}Co a ^{57}Fe . Cuando esta radiación se encuentra con un núcleo de ^{57}Fe , la misma pueda ser absorbida resonantemente. Como los núcleos de ^{57}Fe están inmersos en una nube electrónica determinada por el estado de oxidación del átomo, es posible distinguir los entornos químicos de los átomos de Fe presentes en el sólido analizado, ya que la interacción electrostática entre el núcleo y sus circundantes puede desplazar los niveles de energía nuclear. Esta interacción hiperfina se denomina desplazamiento isométrico. Existen además otras dos interacciones hiperfinas: desdoblamiento cuadrupolar y el desplazamiento Zeeman. El primero consiste en el campo eléctrico no simétrico alrededor del núcleo de Fe. El efecto Zeeman es el desdoblamiento de estos niveles de energía producido por el campo magnético generado por los electrones. Ambas interacciones, desdoblan las líneas observadas en el espectro.

Las muestras con contenido de Fe fueron analizadas mediante espectroscopía Mössbauer. Para ello se utilizó un espectrómetro de 512 canales con una fuente de $^{57}\text{CoRh}$ en geometría de transición, con una actividad nominal de 50 mCi. Los datos fueron ajustados por un programa de mínimos cuadrados que utiliza líneas lorentzianas. Los desplazamientos isométricos fueron calibrados con una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente. Todas estas mediciones se realizaron en los laboratorios de CNEA - San Martín.

2.3.5 Técnicas de caracterización eléctrica

Con el objetivo de estudiar las propiedades funcionales de las diferentes piezas cerámicas se depositaron electrodos de plata sobre ambas caras plano-paralelas de cada pastilla, utilizando pintura de Ag/Pd de alta temperatura. Para eliminar los componentes orgánicos de la pintura y mejorar la adhesión de la capa a la pastilla, las muestras, luego de ser pintadas, fueron tratadas térmicamente en una mufla (Indef modelo 330) a 700 °C durante 20 minutos.

2.3.5.1 Propiedades dieléctricas (ϵ' , ϵ'' , $\tan(\delta)$)

Las muestras fueron sometidas a un campo eléctrico de frecuencia variable y se registró la capacidad (Cp) y la tangente de pérdida ($\tan(\delta)$). A partir de las ecuaciones 2.5 y 2.6 y la información adicional de la geometría de las muestras, se obtuvieron las componentes real e imaginaria de la permitividad.

$$\epsilon' = \frac{Cp \cdot h}{A \cdot \epsilon_0} \quad (2.5)$$

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.6)$$

donde,

- ϵ' : parte real de la permitividad;
- ϵ'' : parte imaginaria de la permitividad;
- C_p : capacidad;
- $\tan(\delta)$: tangente de pérdida;
- ϵ_0 : permitividad del vacío;
- h : espesor;
- A : área del electrodo

Las curvas de permitividad y tangente de pérdidas fueron realizadas en un rango de temperatura desde 30 hasta 500 °C, con un analizador de impedancia de precisión HP 4284 A. Este analizador de impedancia permite realizar un barrido de frecuencias en un rango comprendido entre 20Hz–1MHz, con una resolución de 1mHz. Para el calentamiento de las muestras se emplearon un horno y una celda de fabricación propia. La adquisición de datos se realizó mediante un software de ingeniería de sistemas (LabVIEW) que garantiza un acceso rápido a la configuración de hardware, datos de medidas y depuración.

2.3.5.2 Medida de la constante piezoeléctrica (d_{33})

Para la determinación de la constante piezoeléctrica, las muestras fueron polarizadas. Para ello, las pastillas fueron dispuestas entre electrodos, en un baño de silicona y se las sometió a un campo eléctrico continuo de 4 kV/mm durante 15 minutos a 90 °C. La constante piezoeléctrica d_{33} fue determinada utilizando un equipo d_{33} Test Meter Sinoceramics, Inc., Rep. Popular de China. El funcionamiento del equipo radica en la aplicación de una fuerza a baja frecuencia sobre la muestra y la señal eléctrica obtenida es procesada y comparada con la de una muestra de referencia para permitir la lectura directa de la constante piezoeléctrica (d_{33}).

2.3.5.3 Caracterización ferroeléctrica

La presencia de dipolos eléctricos en el material y la variación de los mismos con el campo es una de las medidas características de los materiales ferroeléctricos, los ciclos de histéresis ferroeléctrica. A partir de estos ciclos, se determinaron los valores de polarización remanente, P_r , campo coercitivo, E_c , polarización de saturación, P_s .

La caracterización ferroeléctrica se realizó mediante la aplicación de un campo eléctrico máximo de 5 kV/mm con una onda sinusoidal a una frecuencia de 50 Hz con un amplificador de alto voltaje (modelo RT6000HVS, Radiant Technologies Inc., USA). La polarización se obtuvo a través de un circuito Sawyer-Tower modificado de fabricación propia. En esta configuración, el método de tierra virtual se utilizó para determinar la polarización. Las muestras se colocaron en

un baño de silicona, con el fin de evitar la conducción entre ambas caras de la pastilla, debida al alto campo eléctrico aplicado. Las mediciones a temperatura se realizaron en el rango entre 25°C hasta 150 °C.

2.3.6 Técnica de caracterización magnética

2.3.6.1 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante es un instrumento que determina el momento magnético de un material a través de la señal eléctrica generada por la muestra que vibra en la proximidad de bobinas sensoras. La muestra se coloca en una región de campo uniforme y se hace oscilar a una frecuencia de 100 Hz aproximadamente. La variación del flujo magnético generado por el movimiento de la muestra induce una señal en las bobinas captoras, que es proporcional al momento magnético de la muestra. Mediante la utilización del magnetómetro se determinaron las curvas de magnetización en función del campo magnético (M vs H_{DC}) de los materiales estudiados a temperatura ambiente. A partir de los ciclos de histéresis magnética fue posible determinar la magnetización de saturación (M_s) y el campo coercitivo (H_c).

Para estas determinaciones se usó un magnetómetro VSM-7300 (Lake Shore Cryotronics, Inc., USA) acoplado a un electroimán capaz de producir un campo de hasta 15 kOe perteneciente al grupo de Materiales de la FaMaF de la UNC.

2.3.7 Técnica de caracterización Magnetoeléctrica

2.3.7.1 Acoplamiento Magnetoeléctrico

El coeficiente magnetoeléctrico es registrado por medio del método dinámico. Para ello se realiza la medición del voltaje en los electrodos de una muestra, que es sometida a un campo magnético AC constante superpuesto en un campo magnético DC variable. El coeficiente magnetoeléctrico se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\alpha_{ME} = \frac{V}{h_0 d} \quad (2.7)$$

donde,

α_{ME} : es el coeficiente magnetoeléctrico;

V: es el voltaje en los extremos de la muestra;

h_0 : es la intensidad de campo magnético AC;

d: es el espesor de la muestra.

Para realizar esta caracterización, durante el desarrollo de esta tesis, se diseñó y construyó el equipo completo para la determinación del coeficiente magnetoeléctrico de materiales (más detalles sobre el equipo desarrollado se brindan en el Anexo II).

CAPÍTULO III

CAPÍTULO III: OBTENCIÓN DE CERÁMICOS DE COMPOSICIÓN $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ MEDIANTE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

3.1 Introducción

Con el objetivo final de obtener materiales compuestos multifásicos, resulta fundamental conocer y caracterizar las distintas fases que componen los sistemas magnetoeléctricos por separado. En este Capítulo se estudia la síntesis por reacción en estado sólido de polvos de composición $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT) y su posterior conformado para la obtención de cerámicos con comportamiento piezoeléctrico. En particular, se analizan las condiciones de procesamiento, así como las condiciones de sinterizado que permitan minimizar la formación de fases secundarias y alcanzar la consolidación de piezas densas.

3.2 Caracterización estructural y microestructural

Para la reacción en estado sólido, los reactivos utilizados (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Bi_2O_3 y TiO_2) fueron mezclados por 6 horas en molino planetario en solución de alcohol isopropílico.

La Figura 3.1 muestra el análisis termogravimétrico realizado sobre los reactivos ya molidos. Las caídas registradas a temperaturas menores a 100 °C son atribuidas a pérdida de agua. Las caídas entre 100 y 650 °C se atribuyen a la descomposición de los carbonatos y a la formación de la fase final. A partir de este análisis y la evaluación de los polvos obtenidos mediante Difracción de Rayos X, se decidió establecer una temperatura de calcinación de 700 °C para la obtención de la fase BNKT.

Una vez calcinado el material a 700 °C, se corroboró a partir de Difracción de Rayos X, Figura 3.2, la formación de la fase deseada correspondiente a una estructura perovskita asociada a un patrón previamente reportado en bibliografía [61]. En el difractograma sólo se detecta la presencia de la fase buscada, sin observarse indicios de fases secundarias no deseadas.

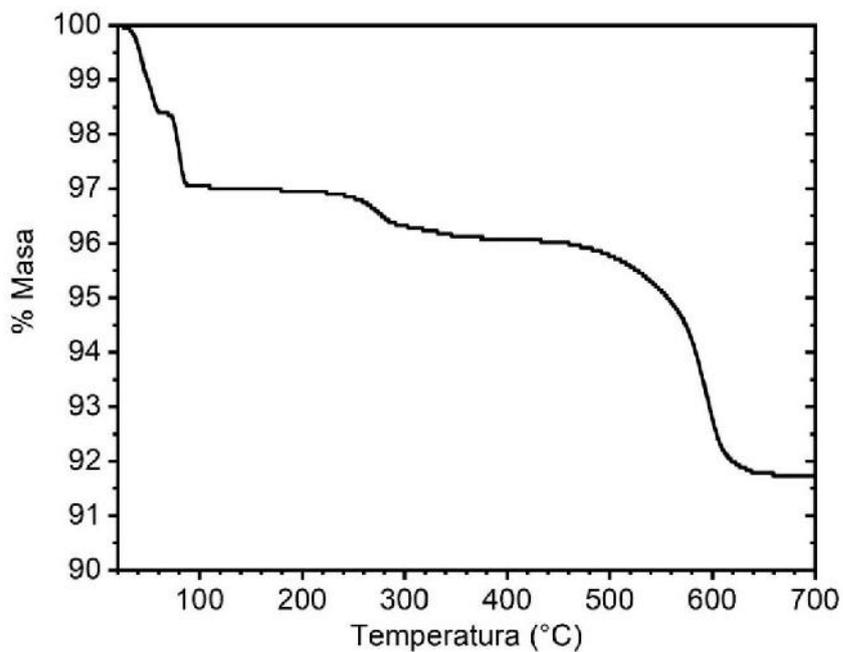


Figura 3.1. Análisis termogravimétrico de la mezcla para conformar la fase BNKT.

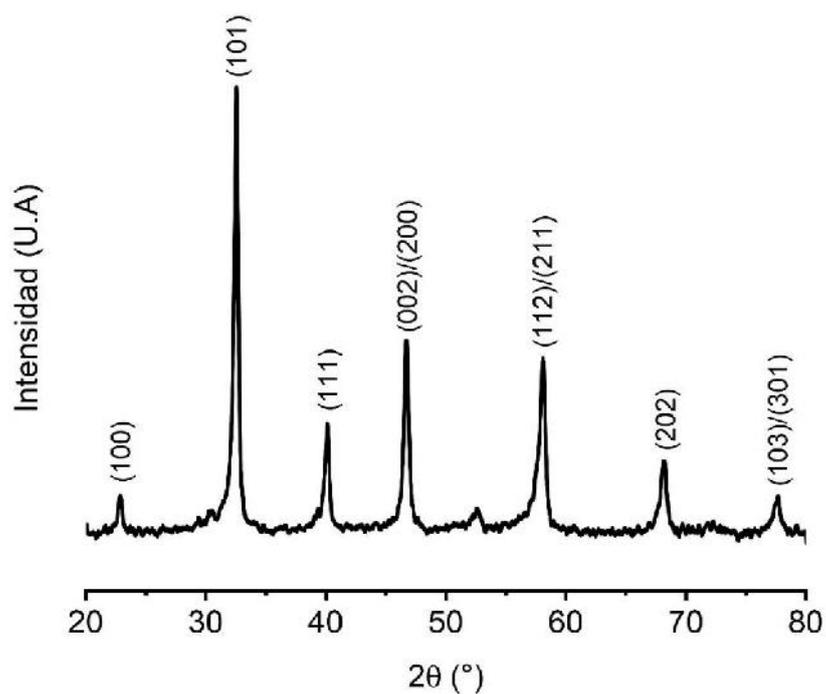


Figura 3.2. Diagrama de Difracción de Rayos X de la fase BNKT calcinada a 700 °C.

En la Figura 3.3 se observa la imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para los polvos calcinados a 700 °C. En la figura se pueden observar partículas de morfología redondeada con una distribución de partículas que denota la existencia de partículas nanométricas con un tamaño de partícula medio de 120 nm.

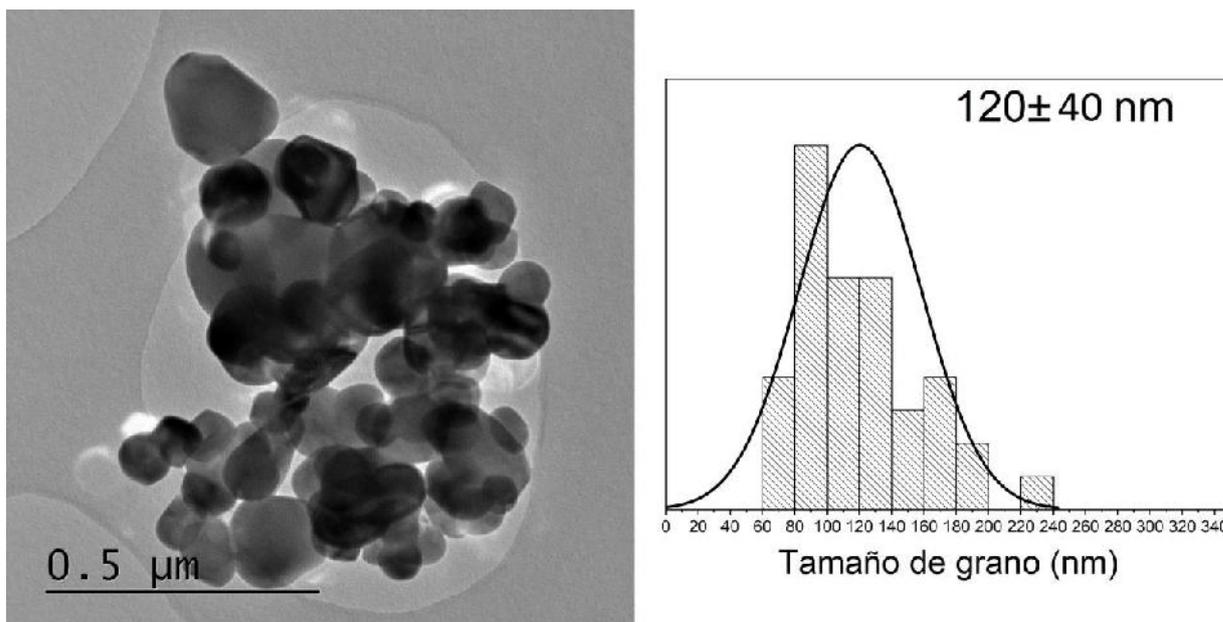


Figura 3.3. Imagen de TEM de las muestras de BNKT calcinadas a 700 °C por 2 horas con su correspondiente distribución de tamaño de partículas.

Al analizar los aglomerados de partículas, Figura 3.4, se observa la presencia de partículas con una morfología de aguja que no pudo ser identificada mediante DRX.

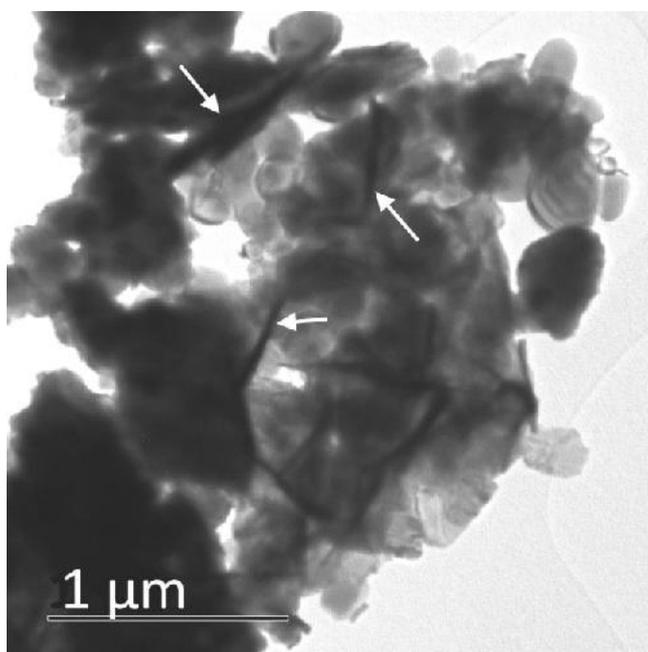


Figura 3.4. Imagen de microscopía TEM de muestras de BNKT calcinadas a 700 °C con presencia de fases secundarias.

Una vez corroborada la formación de la fase BNKT deseada, se molió nuevamente el polvo durante 3 horas en molino planetario en medio alcohólico. Seguidamente, se prensaron las muestras uniaxialmente en forma de discos y las piezas resultantes se sinterizaron durante 2, 5

u 8 horas a 1100 °C. La temperatura de sinterizado se eligió a partir del trabajo previamente realizado que permitió establecer el valor óptimo para la formación de la fase perovskita libre de fases secundarias detectables mediante DRX [62].

Nuevamente mediante DRX, Figura 3.5, se corroboró la inexistencia de fases secundarias para todos los tiempos de sinterizado de las muestras. En el inserto de la Figura 3.5, se aprecia el cambio de estructura de romboédrica a una estructura tetragonal a medida que se incrementa el tiempo de sinterizado. Al analizar el pico de $\sim 40^\circ$ se observa una disminución en el desdoblamiento de los picos indicando una reducción en el contenido de la fase romboédrica a medida que aumenta el tiempo de sinterizado. En el pico de $\sim 46,5^\circ$ se visualiza un crecimiento del desdoblamiento del pico, indicando el aumento de la fase tetragonal. Si bien en las muestras sinterizadas a 2 horas, sólo se observa la estructura romboédrica presente en el BNT, al aumentar el tiempo de sinterizando se aprecia la coexistencia de ambas fases, encontrando en 5 horas un tiempo óptimo para la estabilización de la fase morfotrópica donde conviven las fases romboédrica y tetragonal. Cabe mencionarse, que para los mayores ángulos también se observa el desdoblamiento de las intensidades debidas a las emisiones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$.

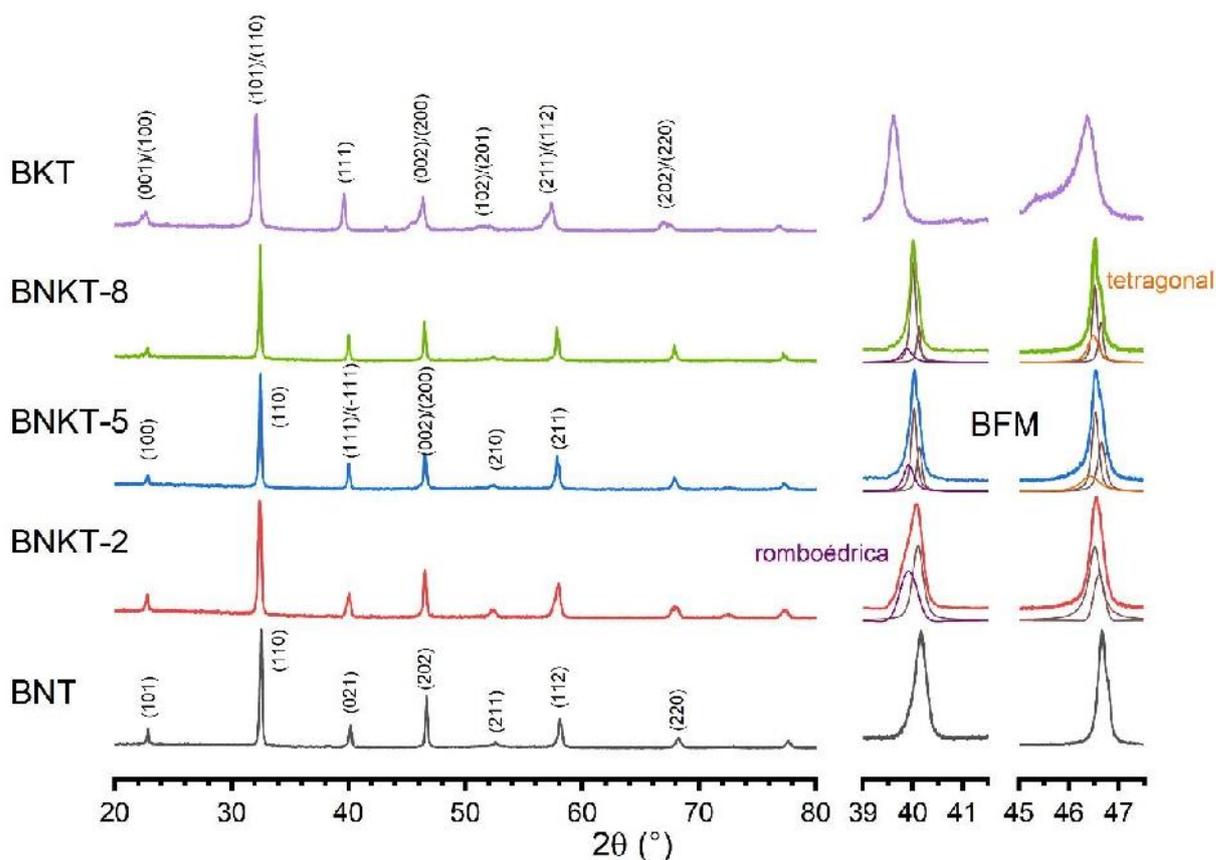


Figura 3.5. Diagramas de DRX de las muestras de composición BNKT a diferentes tiempos de sinterizado (2, 5 y 8 horas). En la figura se incluyen los patrones de correspondientes a las fases $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) y $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT) sinterizados durante 2 horas para comparación.

En la Figura 3.6 se muestran las imágenes de MEB de los cerámicos de BNKT sinterizados durante 2, 5 y 8 horas. En ellas se puede observar una baja porosidad y un incremento en el tamaño del grano promedio con el aumento del tiempo de sinterizado, partiendo de $0,55 \mu\text{m}$ para las muestras sinterizadas por 2 horas, subiendo a $0,85 \mu\text{m}$ en las sinterizadas 5 horas y $1,1 \mu\text{m}$ luego de 8 horas de sinterizado.

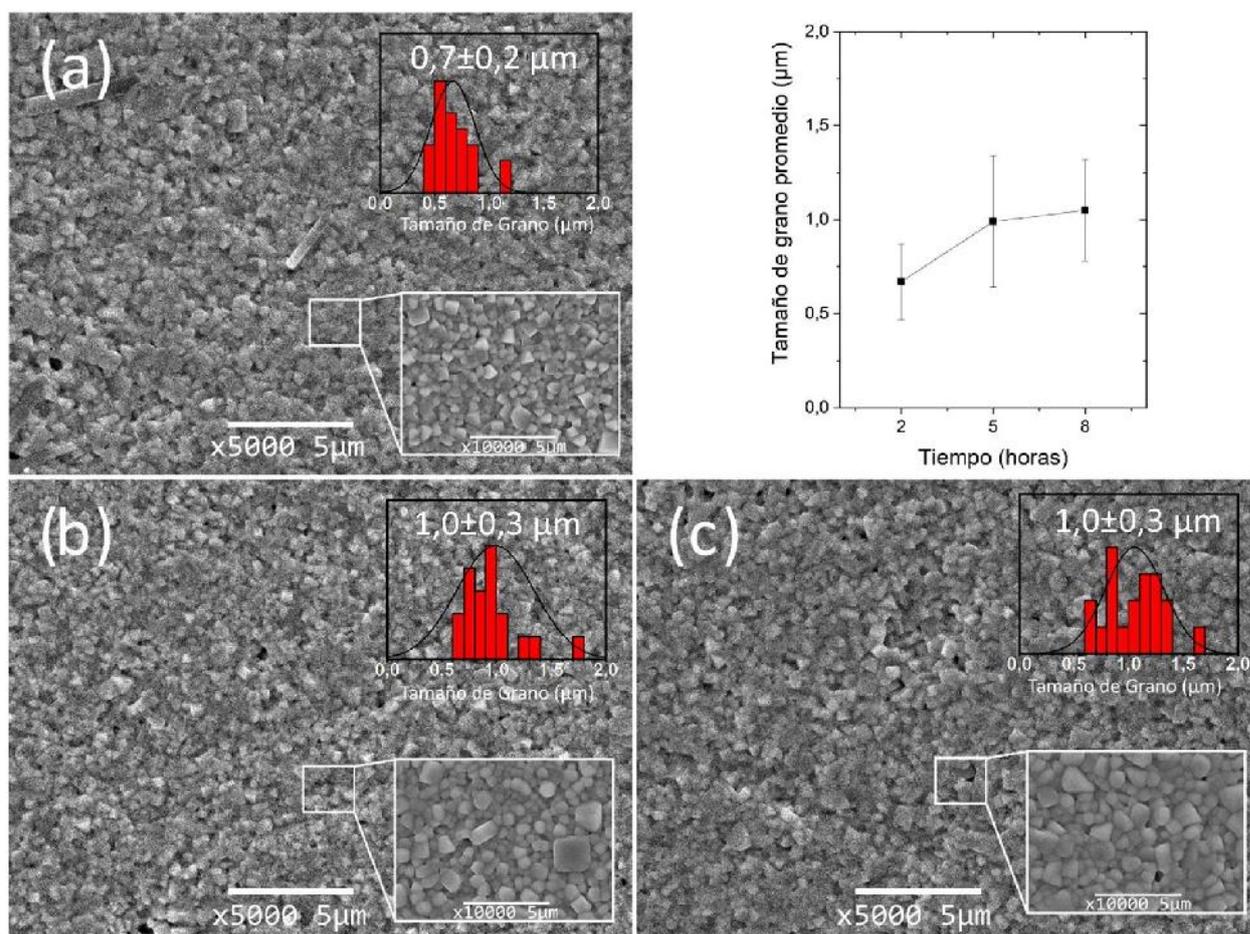


Figura 3.6. Imágenes de microscopía MEB de los cerámicos de composición BNKT 2 (a), 5 (b) y 8 (c) horas sinterizadas a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Tamaño de grano en función del tiempo de sinterizado (d).

En la Figura 3.7 se muestra, a manera descriptiva, el mapeo elemental realizado mediante EDS sobre los cerámicos de composición BNKT sinterizados durante 5 horas. De la figura se aprecia la presencia de fases secundarias con forma de agujas ya presentes en el momento de la calcinación. Las mismas tienen una mayor concentración de potasio y titanio que la matriz, mientras que el contenido de bismuto se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica de EDS. A partir de este análisis, la composición de esta fase puede representarse mediante la fórmula $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. La formulación variable es debido a la variación de la misma en diferentes partes de la muestra. La formación de esta fase secundaria puede atribuirse a la baja temperatura de volatilización del bismuto, que genera, durante la calcinación de los polvos, zonas ricas en titanio y en elementos alcalinos. Esta formación de fase secundaria en los polvos

calcinados, fue corroborada mediante las imágenes de microscopía TEM, donde se aprecia la formación de agujas entre las partículas redondeadas (Figura 3.4). Si bien los contenidos encontrados de fase secundaria fueron bajos (menores que el límite de detección de DRX), su crecimiento resultó facilitado con el aumento del tiempo de sinterizado [63]. Por otro lado, se determinó mediante los análisis EDS que la matriz mantiene la estequiometría de la fase BNKT dentro de los márgenes de error del ensayo, en especial, para los elementos de bajo peso atómico.

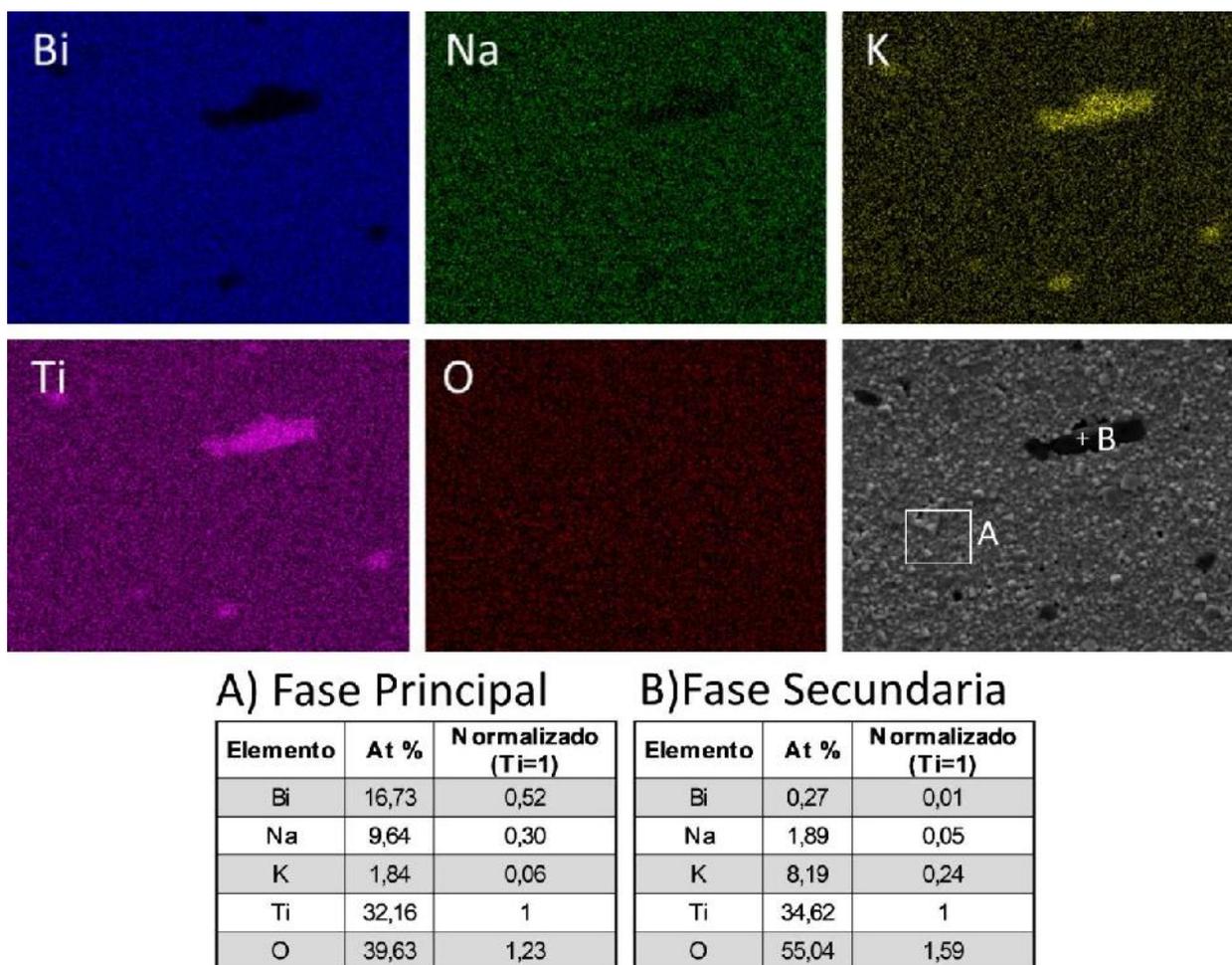


Figura 3.7. Mapeo EDS de la muestra de composición BNKT sinterizada durante 5 horas. Datos de análisis elemental de la fase principal (A) y de la fase secundaria (B)

En la Figura 3.8 se muestran los espectros Raman de los cerámicos de BNKT sinterizados a 1150°C por 2, 5 y 8 horas y, a modo comparativo, se incluyen los espectros correspondientes a las fases $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) y $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT), mostrados en el Anexo I. Se observa que la fase BNKT posee una estructura intermedia entre las fases BNT (simetría romboédrica) y BKT (simetría tetragonal). El espectro de Raman de la fase BNT consta de bandas amplias localizadas en 259, 286, 511 y 590 cm^{-1} , junto a una banda ancha entre 760 y 852 cm^{-1} donde la gran amplitud y la superposición de las bandas Raman reflejan una fuerte anomalía y el desorden inherente en

el sitio A de la estructura perovskita de este sistema debido a la existencia de múltiples elementos en dicha posición (Na^+ y Bi^{3+}). La banda alrededor de 120 cm^{-1} , que no pudo ser deconvolucionada, se asocia con las vibraciones del sitio A (Na-O y Bi-O) en la estructura perovskita [23]. Por otro lado, las bandas amplias en 259 y 286 cm^{-1} corresponde a las vibraciones Ti-O, en las cuales una inclinación del octaedro TiO_6 puede producir un cambio en la frecuencia. En la región de números de onda mayores a 500 cm^{-1} las vibraciones observadas se asocian a los octaedros de oxígeno. El modo localizado en 511 cm^{-1} corresponde a la vibración del estiramiento simétrico O-Ti-O del octaedro $[\text{TiO}_6]$, mientras que el modo localizado en 590 cm^{-1} es dominado por vibraciones que implican principalmente desplazamientos de oxígeno. En la zona de mayores longitudes de onda, las bandas anchas entre 760 y 852 cm^{-1} se asocian con los modos A_1 (óptico longitudinal) y E (óptico transversal) que presentan bandas solapadas.

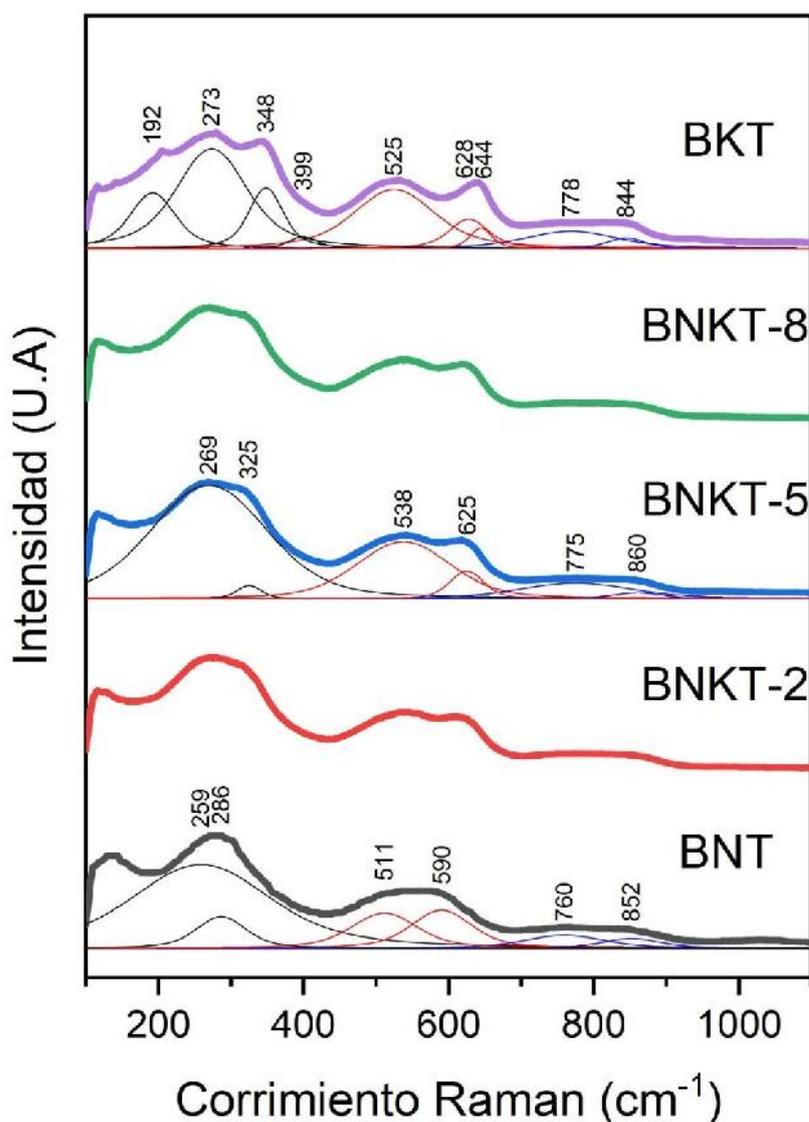


Figura 3.8. Espectros Raman de cerámicos de composición BNKT sinterizados durante 2, 5 y horas. A modo de comparación se incluyen los espectros correspondientes a los cerámicos de composición BNT y BKT sinterizados durante 2 horas.

En el caso de las muestras de BKT también se detectan las bandas a aproximadamente 192, 348, 399 y 644 cm^{-1} que permiten confirmar la presencia de la fase tetragonal. En el caso de la composición BNKT la convivencia de las simetrías romboédrica y tetragonal de la estructura perovskita, dan cuenta de la existencia del borde de fase morfotrópico.

3.3 Caracterización eléctrica y ferroeléctrica

En la Figura 3.9 se muestran las curvas de caracterización dieléctrica en función de la temperatura (a y b) y la frecuencia (c y d) de los cerámicos de BNKT. En ellas se observa una temperatura máxima (T_m) y un suave hombro alrededor de 150 °C que se atribuye a la temperatura de despolarización (T_d) debido a la transición desde un estado de orden de largo alcance (con comportamiento tipo ferroeléctrico) a un estado de corto alcance dada la existencia de nano-regiones polares (con comportamiento tipo relaxor). La temperatura de despolarización (T_d) disminuye a medida que aumenta el tiempo de sinterizado, mientras que la temperatura del máximo (T_m) se desplaza hacia mayores valores a medida que aumenta el tiempo de sinterizado. Asimismo, a mayores tiempos de sinterizado se aprecia que el ancho del pico máximo aumenta, lo que implica un mayor grado de desorden en las posiciones de los iones en el sitio A.

En la Figura 3.9 a y c se observa que la constante dieléctrica del BNKT es superior a la del BNT y del BKT y se incrementa con el tiempo de sinterizado. Esto último es debido al aumento del tamaño de grano y la tetragonalidad de la fase. De las curvas de pérdidas dieléctricas en función de la temperatura, Figura 3.9.b y d, se observa un aumento en las pérdidas debido a la existencia de procesos de conducción térmicamente activados que resultan dependientes del contenido de bordes de grano en las muestras, y de la disponibilidad de especies móviles para la conducción. Paralelamente, se visualiza que la permitividad posee una dependencia con la frecuencia como consecuencia de la existencia de procesos de relajación en el intervalo de frecuencias estudiados. En general, dada la diversidad de iones, estos procesos se encuentran solapados y lo que se registra es una variación en todo el intervalo de frecuencias estudiado sin poder identificar en forma certera los procesos particulares (carga espacial, conductividad dc, etc).

En la Figura 3.10 se observan los ciclos de histéresis eléctrica de las cerámicas de composición BNT y BNKT para diferentes tiempos de sinterizado. A temperatura ambiente las muestras de BNKT poseen mayores valores de polarización remanente (P_r) 4,01; 4,78 y 3,97 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (BNKT-2, -5 y -8) que las de BNT puro (P_r : 0,71 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Además del aumento en la polarización remanente, el campo coercitivo disminuye de 14,45; 12,97 a 10,07 kV/cm cuando aumenta el tiempo de sinterización. Este comportamiento está relacionado con el aumento del tamaño del grano, que se encuentra fuertemente influenciado por el tiempo de sinterización.

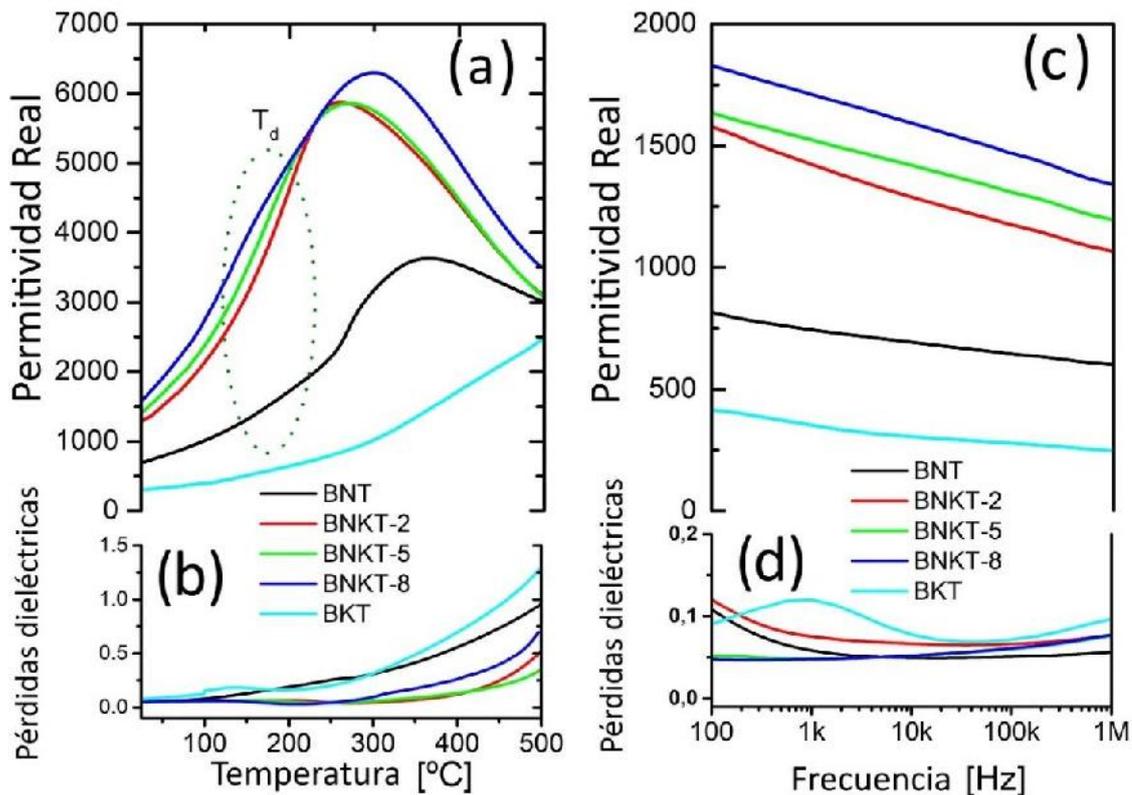


Figura 3.9. Permitividad real en función de la temperatura (a) y en función de la frecuencia (c) a 10kHz. Pérdidas dieléctricas en función de la temperatura (b) y en función de la frecuencia (d) a temperatura ambiente.

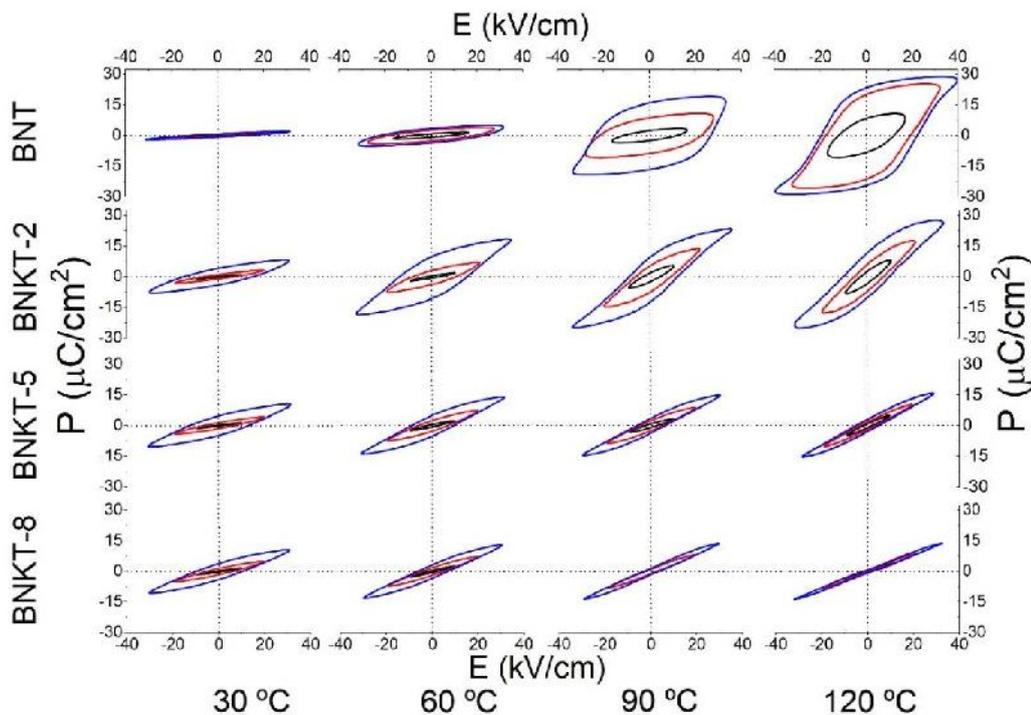


Figura 3.10. Ciclos de histéresis ferroeléctricos de los cerámicos de composición BNKT sinterizados durante 2, 5, y 8 horas en función de la temperatura, medidos a 50 Hz. Para una mejor comparación se incluyen los ciclos de histéresis correspondientes a la muestra de composición BNT sinterizada durante 2 horas.

El ablandamiento de los lazos de histéresis a mayores temperaturas se puede atribuir a la disminución de la temperatura de transición del estado de orden de largo alcance, con comportamiento tipo ferroeléctrico, al estado de orden de corto alcance, debido a la existencia de nano-regiones polares que generan un comportamiento relaxor a medida que aumenta la temperatura de sinterización.

La Tabla 3.1 muestra los valores de densidad, propiedades dieléctricas y las constantes piezoeléctricas (d_{33}) de las muestras de BNKT sinterizadas a diferentes tiempos (2, 5 y 8 horas) y su correlación con los sistemas BNT y BKT. Las muestras sinterizadas durante 8 horas presentan el mayor valor de densidad, mientras que la constante piezoeléctrica más alta se registra en muestras sinterizadas durante 5 horas. Además, la constante piezoeléctrica se reduce en muestras sinterizadas durante 8 horas debido a la influencia de las fases secundarias que modifica la composición de la fase principal. Teniendo en cuenta la constante piezoeléctrica y el grado de densificación, se observa que el sistema obtiene las mejores propiedades en las muestras de composición BNKT sinterizadas durante 5 horas.

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Grado de densificación	ϵ'	$\tan \delta$	d_{33} (pC/N)
BNT	5,6202	94,60%	590	0,045	87
BNKT-2h	5,7553	96,40%	941	0,082	108
BNKT-5h	5,7676	96,61%	1059	0,059	111
BNKT-8h	5,7845	96,89%	1075	0,064	58
BKT	5,6814	96,50%	1260	3,57	-

Tabla 3.1. Densidad, grado de densificación (considerando la densidad teórica de la fase BNKT para el cálculo), constante dieléctrica (ϵ'), tangente de pérdidas ($\tan \delta$) a 10kHz y temperatura ambiente y constante piezoeléctrica.

3.4 Conclusiones parciales

Los polvos cerámicos de las diferentes fases analizadas (BNT, BKT y BNKT) se prepararon por el método de reacción en estado sólido empleando un paso de activación mecanoquímica. En todos los casos los materiales resultantes fueron conformados en forma de discos por prensado uniaxial, aunque las pastillas de BNKT fueron sinterizados durante diferentes tiempos.

Los polvos de BNKT obtenidos mediante este método de síntesis presentaron una morfología redondeada y con un tamaño de grano submicrométrico que permitiría una mejor compresibilidad al momento del prensado. También, se detectó la presencia de pequeñas cantidades de fase secundaria $K_{2-x}Na_xTi_6O_{13}$ con morfología tipo aguja.

El aumento del tiempo de sinterización favoreció el crecimiento del grano en la fase principal y el desarrollo de la fase secundaria. A partir de análisis de microscopía electrónica se

detectó la formación de una fase secundaria de composición $K_{2-x}Na_xTi_6O_{13}$ y, mediante estudios realizados por Difracción de Rayos X y espectroscopía Raman, se confirmó la evolución de la fase principal desde la estructura romboédrica a la tetragonal, estabilizando la frontera de la fase morfotrópica con 5 horas de sinterizado. Además, se observó que, si bien se forma una pequeña cantidad de fase secundaria, esta no llega a modificar, la estequiometría de la fase principal.

Las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas fueron influenciadas por las modificaciones de la estructura y microestructura con el tiempo de sinterización. Las muestras sinterizadas durante 5 horas registraron una mejora en la constante piezoeléctrica, mientras que en las muestras sinterizadas durante 8 horas se observó una disminución. Además, a medida que se incrementó el tiempo de sinterización, se redujo el orden de largo alcance y, en consecuencia, disminuyó la temperatura de transición hacia el estado de corto alcance, y las propiedades ferroeléctricas mostraron un ablandamiento.

Se puede afirmar que las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas basadas en BNKT se incrementaron cuando el tiempo de sinterización favoreció el crecimiento del tamaño de grano. Además, la composición de la fase principal no resultó modificada sustancialmente por la formación de la fase secundaria, y el borde de fase morfotrópico se estabilizó completamente con 5 horas de sinterizado.

CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV: OBTENCIÓN DE CERÁMICOS DE COMPOSICIÓN $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ MEDIANTE LA IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO SOL-GEL

4.1 Introducción

En esta sección se estudia un método alternativo a la reacción en estado sólido, para la síntesis de los polvos de composición $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT) con tamaño de partícula controlados. En especial, se trabaja con el método de síntesis Sol-Gel, dado que resulta una técnica adecuada para la obtención de películas y estructuras tipo *core-shell* que se utilizarán en trabajos futuros. Los polvos obtenidos de composición BNKT fueron conformados en piezas densas y se evaluaron sus propiedades estructurales, microestructurales y funcionales.

4.2 Caracterización de los reactivos

Para la obtención de los polvos mediante el método Sol-Gel se utilizaron los siguientes reactivos: acetato de sodio trihidratado ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), acetato de potasio (CH_3COOK), nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$). Teniendo en cuenta que los acetatos y el nitrato tienen tendencia a hidratarse, previo a su utilización, se realizó un estudio mediante análisis termogravimétrico para determinar la cantidad de moléculas de agua presentes y la temperatura de secado de los reactivos.

En la Figura 4.1 se presenta el análisis termogravimétrico del nitrato de bismuto. Se puede apreciar que no existen indicios de hidratación del reactivo más allá de las moléculas de agua estructurales. Tal como se reporta en bibliografía el nitrato pierde su agua a medida que se descompone hasta una temperatura de $\sim 575^\circ\text{C}$ donde se forma óxido de bismuto (Bi_2O_3) [64].

En la descomposición del acetato de sodio tampoco se observó la presencia de agua de hidratación más allá de las tres moléculas de agua estructurales. En este caso se produce una pérdida total de estas moléculas de agua a temperaturas cercanas a 150°C quedando únicamente la proporción en peso correspondiente al acetato (60%). A mayores temperaturas se produce la degradación completa del acetato y a $\sim 580^\circ\text{C}$ se forma el carbonato de sodio (Na_2CO_3) [65].

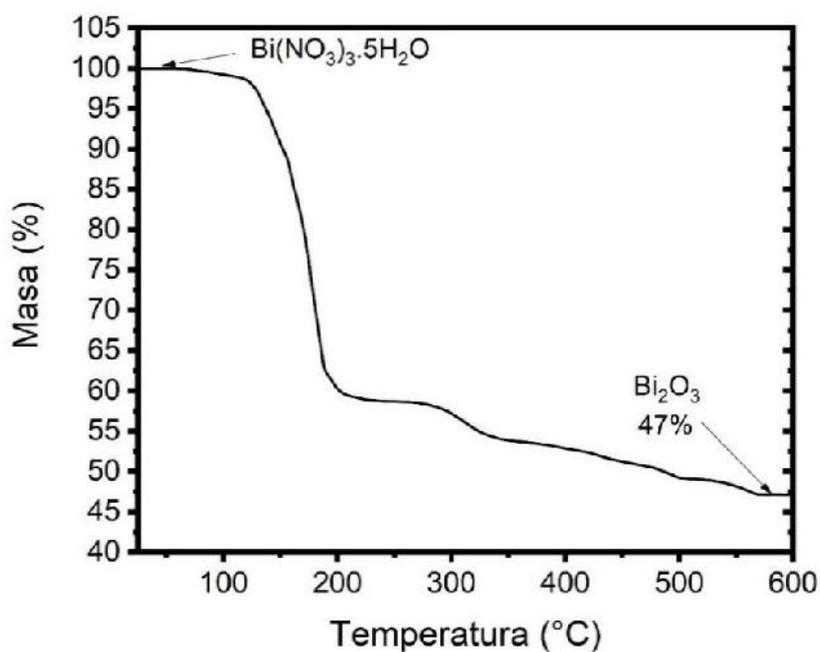


Figura 4.1. Curva termogravimétrica de nitrato de bismuto hidratado.

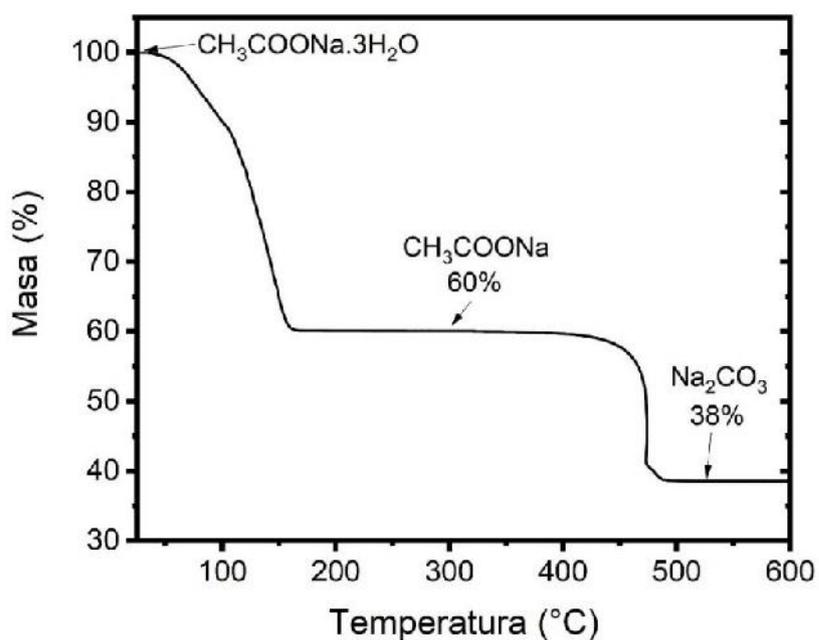


Figura 4.2. Curva termogravimétrica del acetato de sodio.

En el caso del acetato de potasio (Figura 4.3) en el reactivo no se indica la cantidad de aguas estructurales. Al calentar hasta 150 °C se produce una pérdida del 9% de la masa total y se asume que esta agua es por la hidratación del reactivo. Si se considera que la masa restante por encima de 150 °C es sólo debida al acetato de potasio (nuevo 100%), se observa que, en

conformidad con los cálculos teóricos, luego de los 500 °C la masa remanente es de aproximadamente 70 % de la masa inicial debido a la formación de carbonato de potasio (K_2CO_3).

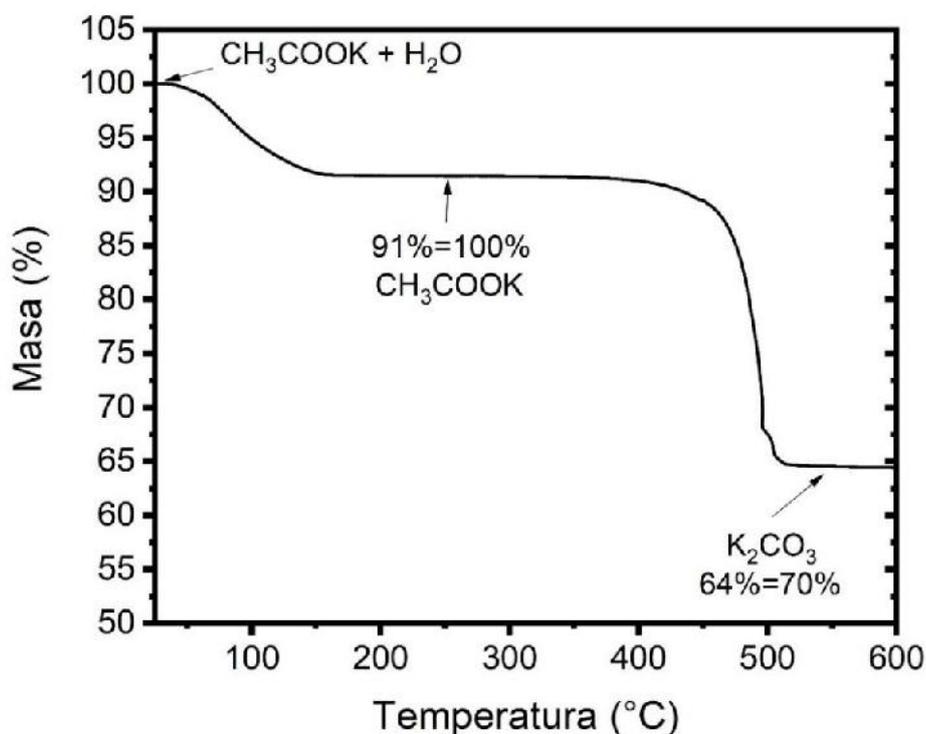


Figura 4.3 Curva termogravimétrica de acetato de potasio.

4.3 Síntesis Sol-Gel y evaluación de los cerámicos obtenidos

En el método Sol-Gel se utilizaron dos rutas alternativas. La primera siguió la metodología reportada por Li y col [3] y descrita en el Capítulo II para la síntesis de polvos de composición BNKT por Sol-Gel. En esta ruta todos los reactantes fueron disueltos por separado y subsiguientemente mezclados. La solución obtenida se secó a 150 °C hasta peso constante y, posteriormente, se analizó la evolución estructural de las muestras con la temperatura de calcinación.

A partir de los resultados obtenidos y con el objetivo de eliminar la presencia de fases secundarias se empleó una nueva vía de síntesis (Ruta 2) dentro de la metodología Sol-Gel en base a lo reportado por Chen y col. [66]. En esta ruta se utilizó ácido acético y 2-metoxietanol como solventes y acetilacetona como agente polimerizante y estabilizador. Además, se incorporó hidróxido de amonio para la estabilización del pH.

4.3.1 Caracterización estructural y microestructural de las muestras obtenidas por la Ruta 1

Mediante DRX (Figura 4.4) se estudió la evolución composicional de los polvos calcinados entre 550 y 750 °C durante 30 minutos. En la figura se observa que los polvos calcinados por debajo de 625 °C contienen fases intermedias que no reaccionaron durante el tratamiento térmico. Por el contrario, a temperaturas más altas, se identificaron picos asignados a la fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (fase cúbica, JCPDS No. 32-0118). Por consiguiente, para evitar la estabilización de las fases secundarias y reducir la cantidad de fases intermedias no reaccionadas, la temperatura seleccionada, debido a este compromiso, para la calcinación fue 625 °C.

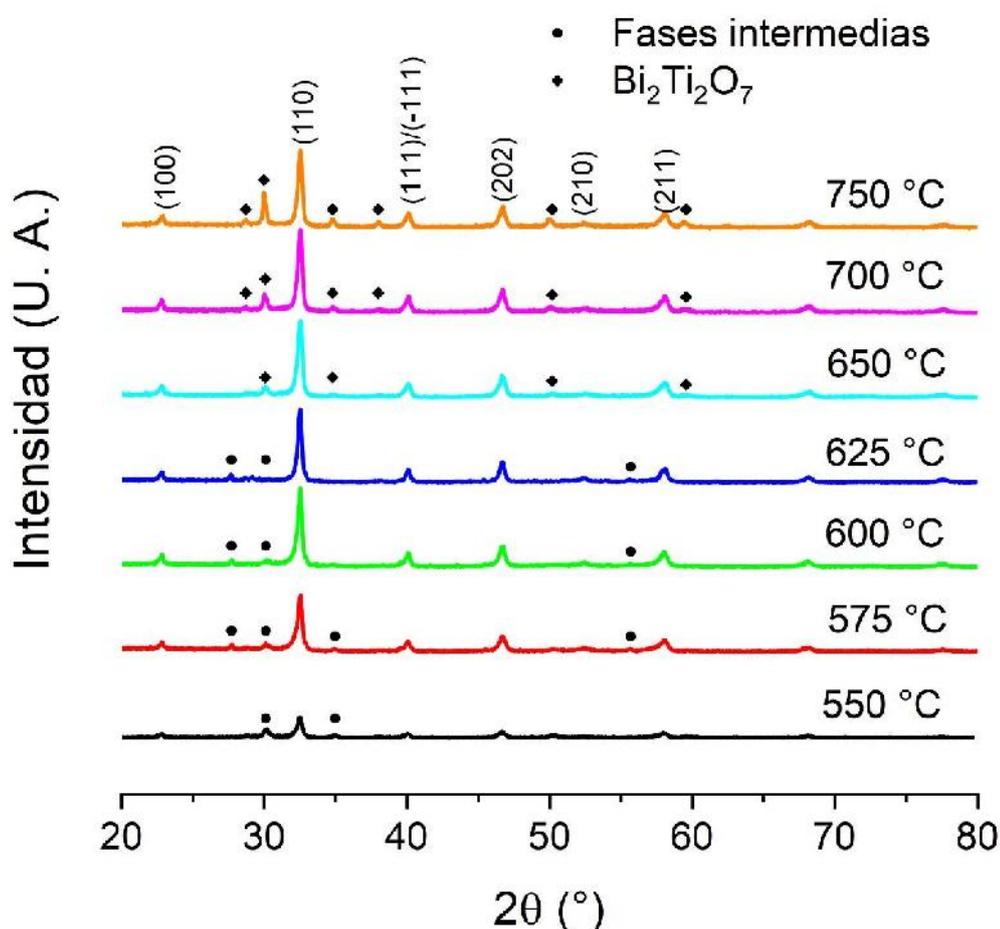


Figura 4.4. Patrones DRX para polvos calcinados entre 550 y 750 °C donde se indican picos de fases secundarias.

Con el objetivo de determinar la temperatura de sinterización más conveniente, las muestras se sinterizaron entre 1000 y 1175 °C durante 2 horas. En la Figura 4.5 se muestra los patrones de DRX de las muestras sinterizadas. Se observa que las muestras sinterizadas por debajo de 1075 °C presentan fases secundarias asignadas a la fase $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{BiTi}_6\text{O}_{14}$ con una

estructura cristalina similar a $\text{NaBiTi}_6\text{O}_{14}$ (JCPDS No. 32-1045) y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (simetría ortorrómbica, JCPDS No. 35-0795). A mayores temperaturas también se observa una nueva fase secundaria asociada a la fase $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (simetría monoclinica, JCPDS No. 01-080-2023). Adicionalmente, a 1175 °C, se observan picos de difracción asignados a la formación de óxido de bismuto (simetría monoclinica, JCPDS No. 41-1449) asociado a la descomposición parcial de las fases secundarias.

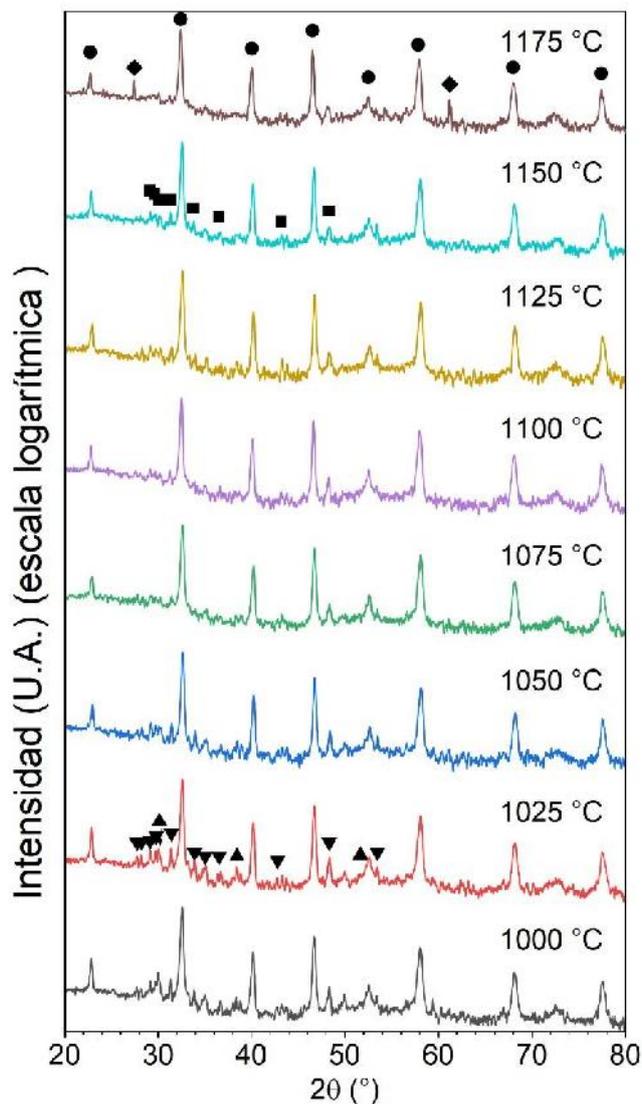


Figura 4.5. Patrones DRX para muestras sinterizadas. Intensidad en escala logarítmica. Se asignaron picos a las fases BNKT (●), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (▲), $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{BiTi}_6\text{O}_{14}$ (▼), $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (■) y Bi_2O_3 (◆).

En la Figura 4.6, se aprecia una ampliación los picos de $\sim 40^\circ$ y $\sim 46,5^\circ$ de las muestras sinterizadas a 1100 °C. Al analizar los picos se observa el desdoblamiento característico ante la presencia de un borde de fase morfotrópico ($\sim 40^\circ$, fase romboédrica, $\sim 46,5^\circ$, fase tetragonal) tal como se observó en las muestras sinterizadas por reacción en estado sólido (Capítulo III).

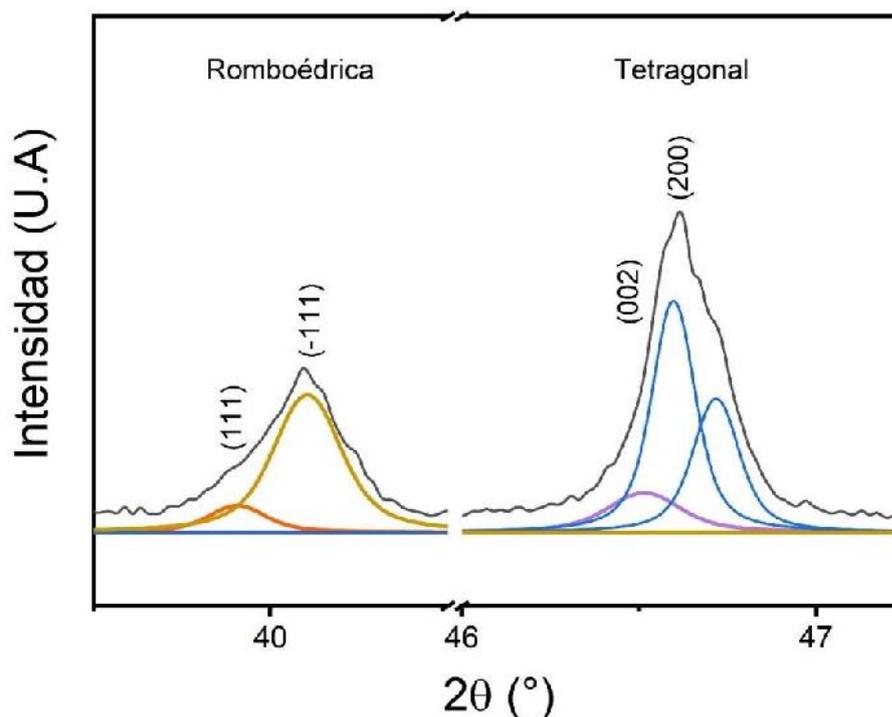
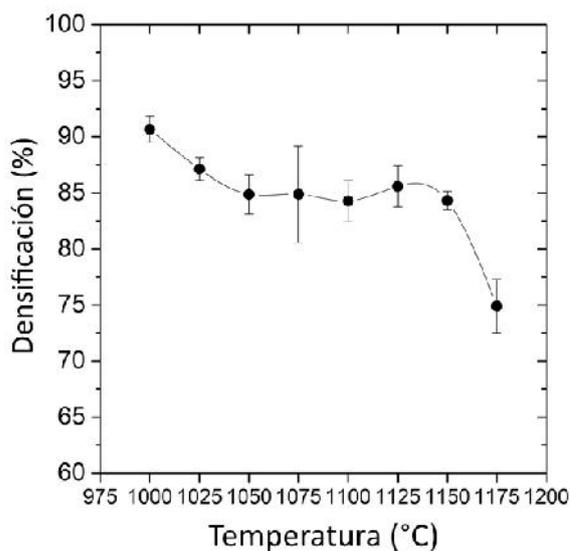


Figura 4.6. Ampliación de los picos ~40° y ~46,5° pertenecientes a las muestras de BNKT sinterizadas a 1100 °C.

Analizando la densidad de las muestras, Figura 4.7, se registra una disminución de la densidad hasta 1050 °C, aparentemente asociada a la disminución del contenido de la fase secundaria y a la descomposición de la fase BNKT cuando las muestras son sinterizadas a 1175 °C.



Temperatura de Sinterizado (°C)	Densidad (gr/cm ³)	Densificación [%]
1000	5,41 ± 0,07	90,7%
1025	5,20 ± 0,06	87,1%
1050	4,95 ± 0,08	82,9%
1075	4,80 ± 0,08	80,4%
1100	5,03 ± 0,11	84,3%
1125	5,11 ± 0,06	85,6%
1150	5,03 ± 0,05	84,3%
1175	4,59 ± 0,07	76,9%

Figura 4.7. Porcentaje de densificación para muestras sinterizadas a diferentes temperaturas.

A partir de las imágenes MEB, Figura 4.8, se observa un aumento en el tamaño promedio de grano y una disminución en la porosidad de las muestras con la temperatura de sinterización. En las muestras sinterizadas entre 1100 y 1175 °C se observa claramente la presencia de una fase secundaria en forma de barras, que también fue identificada mediante DRX.

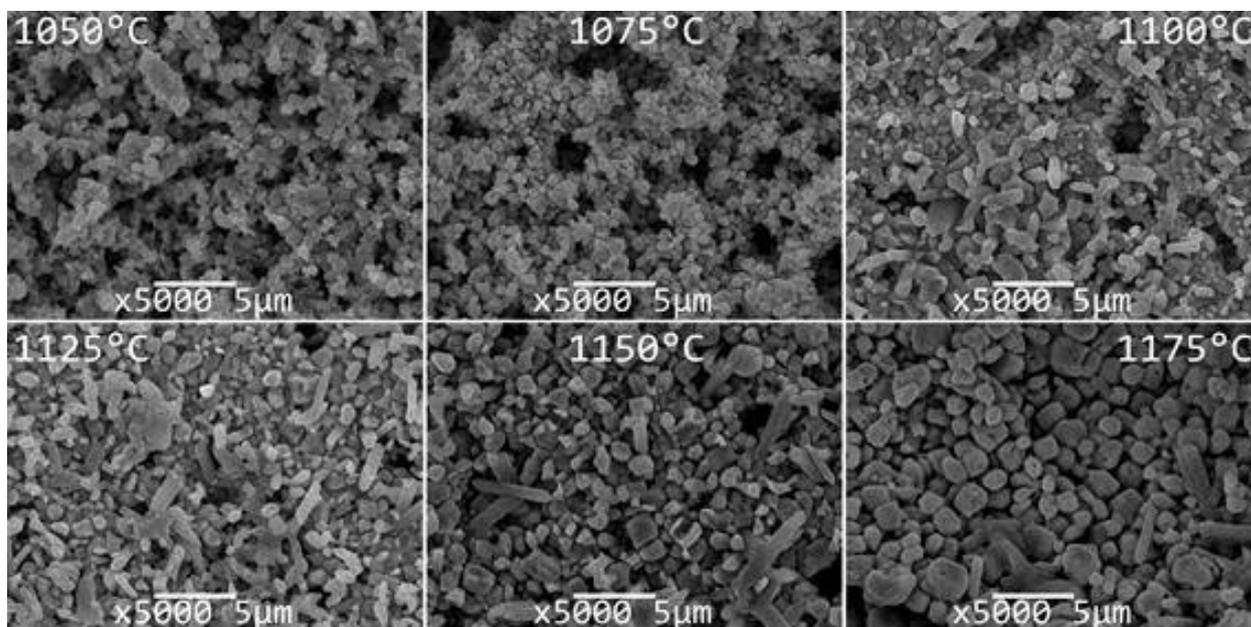


Figura 4.8. Imágenes MEB para muestras BNKT sinterizadas a temperaturas entre 1050 °C y 1175 °C.

En la Figura 4.9 se presentan los espectros Raman de las muestras sinterizadas. En los espectros se detectan las bandas características de la composición BNKT que fueron detalladas en el Capítulo III. En la Figura, no se observa un cambio aparente de las bandas pertenecientes a la fase BNKT, pero se observan bandas atribuidas a fases secundarias.

En la Figura 4.10 se observa, a modo de ejemplo ya que las muestras presentan espectros muy similares, la deconvolución de las bandas para la muestra sinterizada a 1100 °C. Las bandas amplias en 279 y 375 cm^{-1} corresponden a las vibraciones Ti-O. El modo localizado en 518 cm^{-1} corresponde a la vibración del estiramiento simétrico O-Ti-O del octaedro $[\text{TiO}_6]$ mientras que el modo localizado en 599 cm^{-1} es dominado por vibraciones que implican principalmente desplazamientos de oxígeno. Las bandas 202, 231, 251, 279, 402, 462, 661 y 749 cm^{-1} corresponden a la formación de fases secundarias ricas en potasio [63,67].

Curiosamente, el contenido de esta fase, en las muestras sinterizadas entre 1075 y 1150 °C, se mantuvo por debajo del límite de detección del equipo de DRX empleado. Por otro lado, las demás fases secundarias detectadas por la DRX no mostraron bandas apreciables en el rango de frecuencias estudiado.

Debido a los altos contenidos de fases secundarias se decidió descartar las temperaturas de 1000 y 1025 °C.

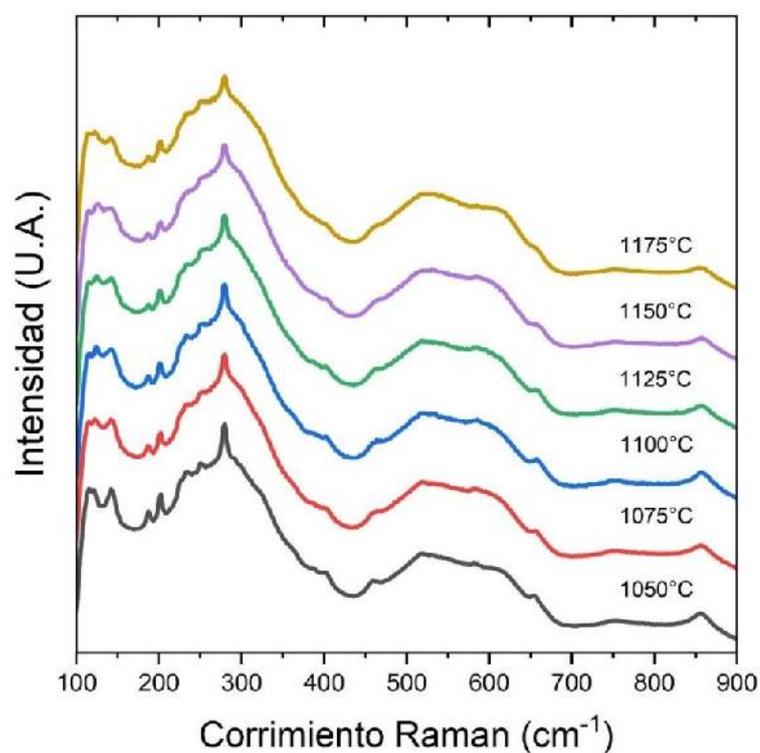


Figura 4.9. Espectros Raman de las muestras de BNKT sinterizadas a diferentes temperaturas donde se marcan las bandas correspondientes a la fase secundaria.

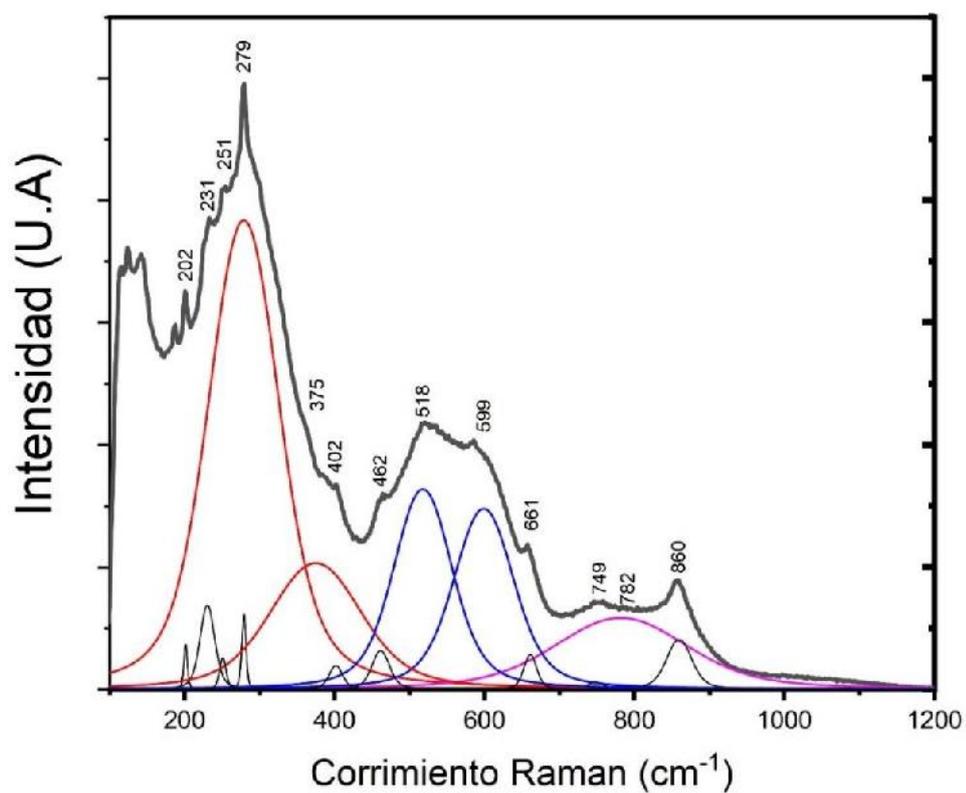


Figura 4.10. Deconvolución del espectro Raman de las muestras BNKT sinterizadas a 1100 °C.

4.3.2 Caracterización eléctrica y ferroeléctrica

En la Figura 4.11, se presentan las curvas de permitividad dieléctrica en función de la temperatura de las muestras de composición BNKT. El comportamiento de la permitividad dieléctrica se vio afectado tanto por la presencia de las fases secundarias como por el efecto de la baja densidad de las muestras sinterizadas. Para las muestras sinterizadas a 1125 y 1150 °C, la reducción de las pérdidas dieléctricas a temperaturas mayores a 300 °C se asocia a la disminución del contenido de las fases secundarias, así como al aumento del tamaño de grano de las muestras. En las muestras sinterizadas a 1175 °C se observa un aumento significativo de la permitividad y de las pérdidas dieléctricas, que puede atribuirse al crecimiento del tamaño de grano y a la presencia de las fases secundarias inducidas por la volatilización del bismuto [68].

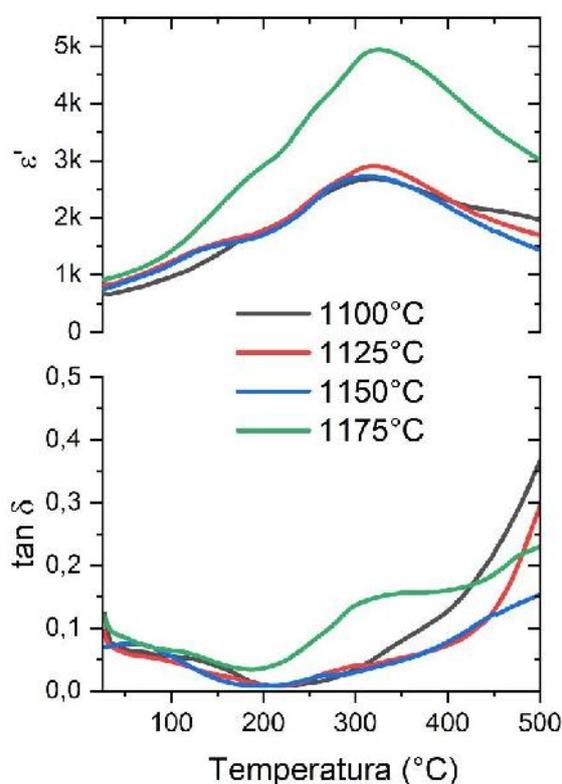


Figura 4.11. Constante dieléctrica (ϵ') y tangente de pérdida ($\tan\delta$) para muestras de BNKT.

Debido a la gran presencia de fase secundaria y la imposibilidad de obtener cerámicos densos para su posterior polarización se optó por descartar esta ruta.

4.3.3 Caracterización estructural y microestructural de las muestras obtenidas por la Ruta 2

Luego del tratamiento de secado, los polvos fueron calcinados a diferentes temperaturas entre 450 y 750 °C durante 30 minutos. En la Figura 4.12 se presentan los patrones de DRX donde se observa la formación incipiente de la fase BNKT a 450 °C y la presencia de picos

pertenecientes a los reactivos sin reaccionar. A medida que se incrementa la temperatura se produce un aumento en el contenido de la fase perovskita y una disminución en la intensidad de los picos perteneciente a los reactivos sin reaccionar.

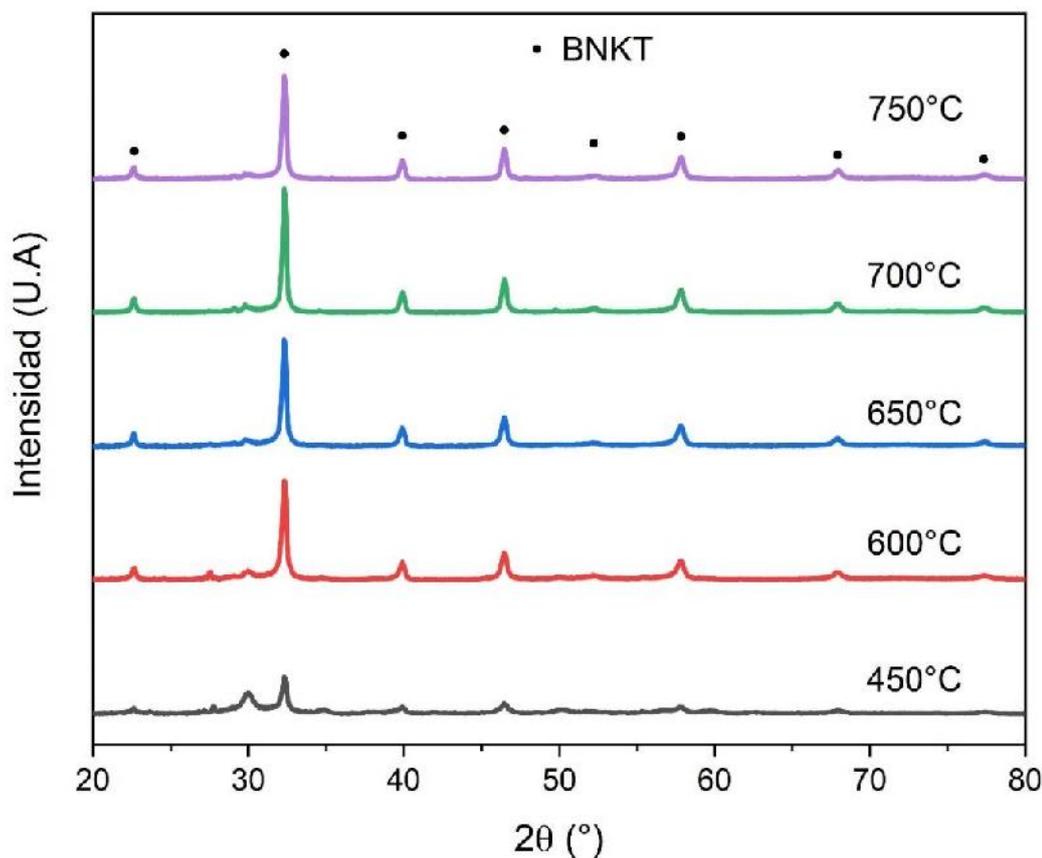


Figura 4.12. Diagramas de DRX de los polvos de BNKT obtenidos por Sol-Gel y calcinados a diferentes temperaturas.

A partir de los resultados obtenidos mediante DRX se decidió calcinar el material a 700 °C durante 30 minutos para propiciar la desaparición de la mayor cantidad de reactivos sin reaccionar luego de la etapa de calcinación sin aumentar la temperatura que acarrearía una mayor volatilización del Bismuto y los alcalinos.

En la Figura 4.13 se observan las imágenes de microscopía de los polvos calcinados por 30 minutos a 700 °C. A diferencia de los polvos obtenidos en reacción en estado sólido, se evidencia granos con paredes rectas alejados de la forma esférica. Al analizar el tamaño de partícula se encuentra que hay una distribución multimodal, con la mayoría de las partículas por debajo de los 80 μm , con algunas partículas por encima de este tamaño.

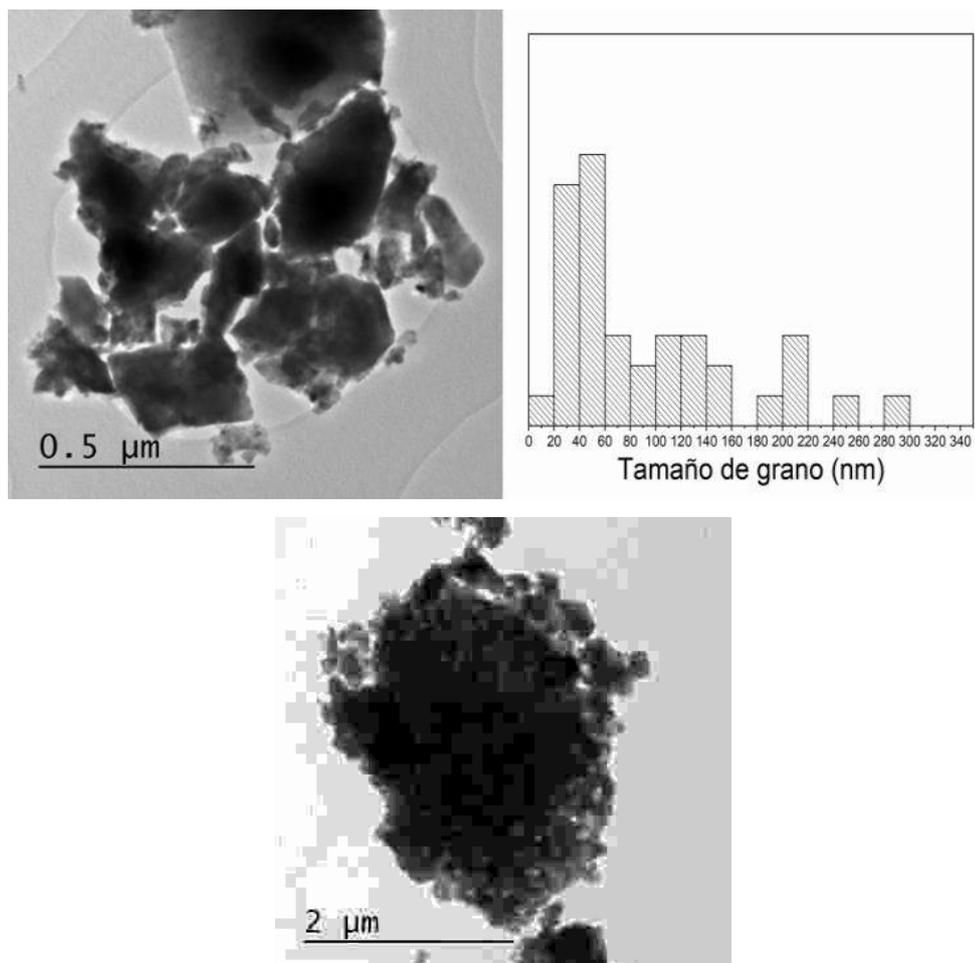


Figura 4.13. Imágenes de TEM de las muestras de BNKT calcinadas a 700 °C por 30 minutos. Gráfico de distribución de tamaño de partículas

Al analizar los aglomerados de partículas de los polvos calcinados a 700 °C, Figura 4.14, se aprecia nuevamente la presencia de una fase con una estructura de aguja similar a la encontrada para la síntesis por reacción en estado sólido.

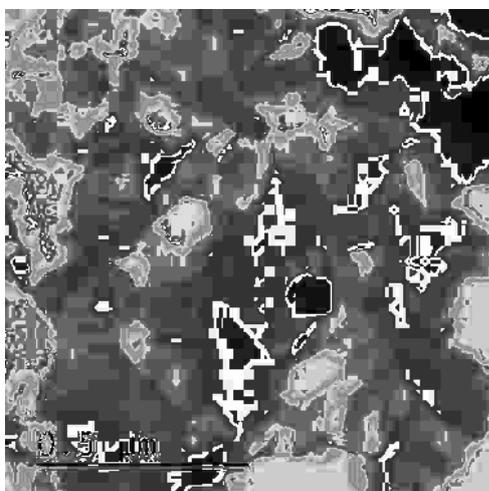


Figura 4.14. Microscopia TEM de muestras de BNKT calcinadas a 700 °C con presencia de fases secundarias

Con los polvos obtenidos se conformaron pastillas en forma de disco mediante prensado uniaxial. Las pastillas obtenidas fueron sinterizadas entre 1075 y 1125 °C durante 2 horas. En la Tabla 4.1 se listan los valores de densidad obtenidos a través del método de Arquímedes. De la tabla se aprecia que el mayor grado de densificación se alcanza en las muestras sinterizadas a 1100 °C.

Temperatura de sinterizado (°C)	Densidad (gr/cm ³)	Grado de densificación (%)
1075	5,27 ± 0,09	88,2%
1100	5,46 ± 0,07	91,4%
1125	5,34 ± 0,01	89,5%

Tabla 4.1. Densidad de las muestras de BNKT sinterizadas entre 1075 y 1125 °C

En la Figura 4.15 se presentan los diagramas de DRX de las muestras sinterizadas entre 1075 y 1125 °C. En todos los casos se identifica la presencia de los picos pertenecientes a la fase BNKT. No obstante, en la muestra sinterizada a 1125 °C se identifica un pico perteneciente a una fase secundaria (JCPDS 40-0403 y 74-0275) también presente en la anterior ruta de sinterizado a las mayores temperaturas de sinterizado.

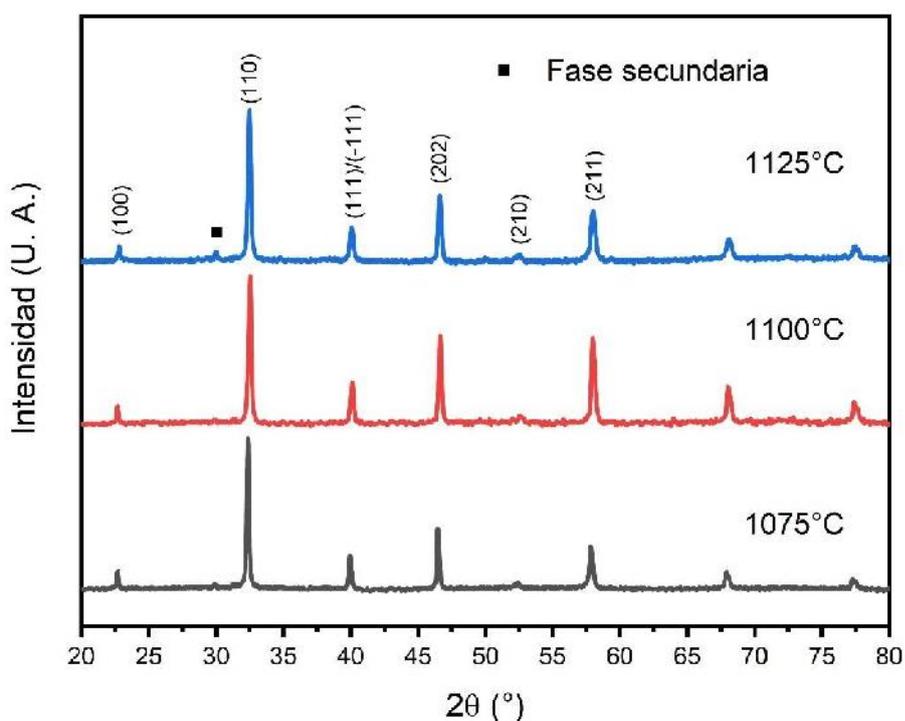


Figura 4.15. Diagramas de DRX de los cerámicos de BNKT sinterizados entre 1075 y 1125 °C.

A partir de los resultados de DRX y de las mediciones de densidad se estableció para el trabajo restante el tratamiento de sinterizado a 1100 °C durante 2 horas.

En la Figura 4.16, se aprecia una ampliación los picos de $\sim 40^\circ$ y $\sim 46,5^\circ$ de las muestras sinterizadas a 1100°C. Al analizar los picos se observa el desdoblamiento en el pico de $\sim 40^\circ$ correspondiente a la fase romboédrica. Al no producirse un desdoblamiento del pico de $\sim 46,5^\circ$ no se evidencia la existencia de la fase tetragonal.

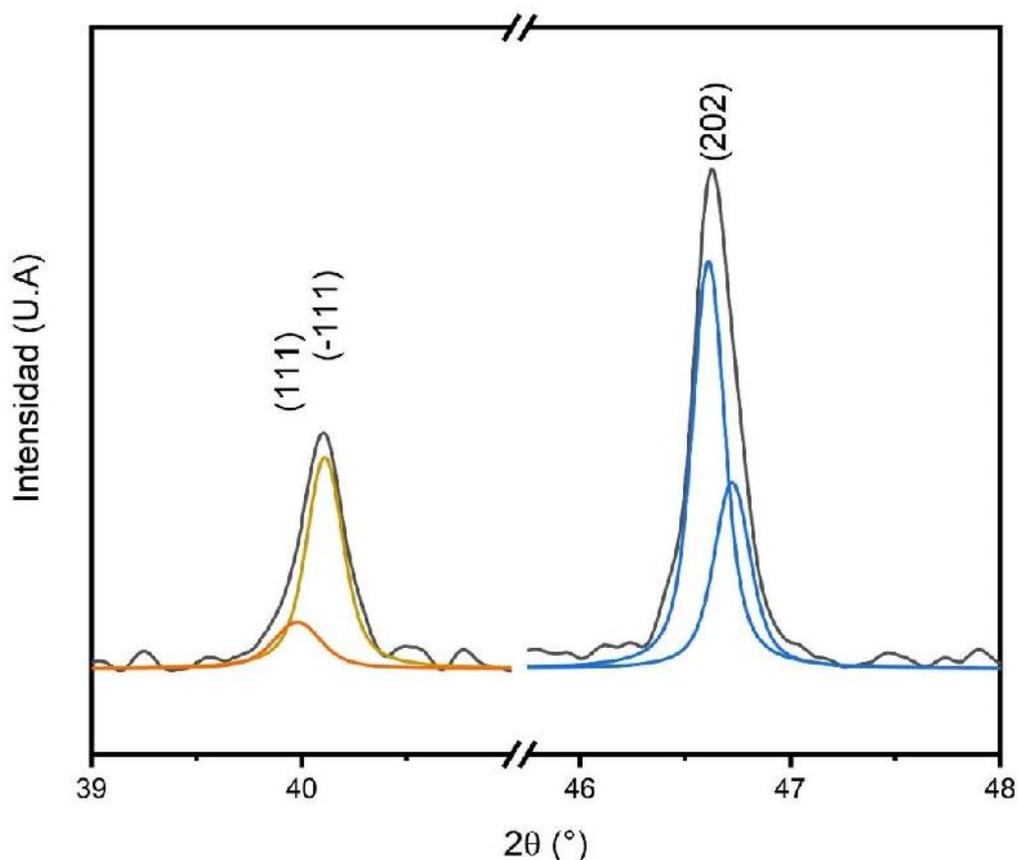


Figura 4.16. Ampliación de los picos $\sim 40^\circ$ y $\sim 46,5^\circ$ pertenecientes a las muestras de BNKT sinterizadas a 1100 °C.

En la Figura 4.17 se presentan las imágenes de microscopía MEB de las muestras sinterizadas entre 1075 y 1125 °C, donde se puede observar un incremento del tamaño de grano con la temperatura de sinterizado. En las muestras sinterizadas a partir de 1100 °C, se aprecia nuevamente la presencia de la misma fase secundaria presente en los polvos calcinados y ya reportada para BNKT [63].

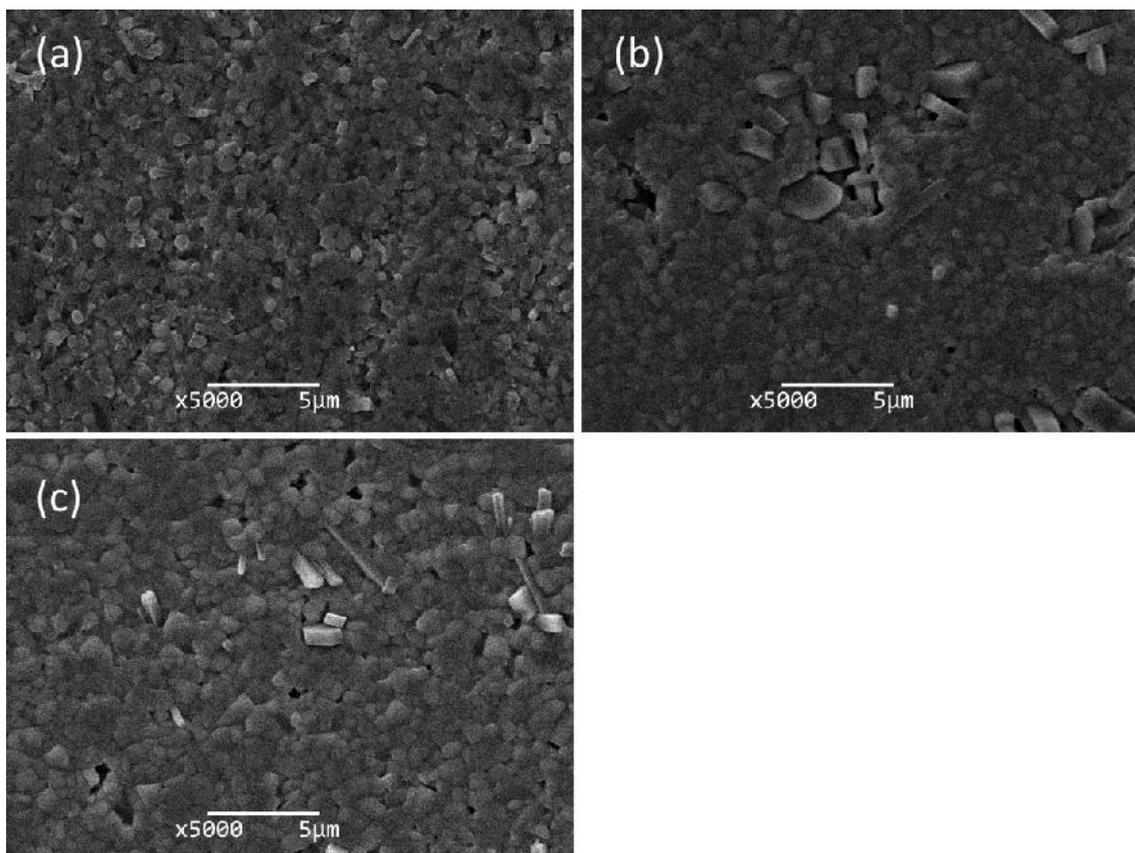


Figura 4.17. Imágenes de microscopía MEB para las muestras de BNKT sinterizadas a 1075 °C (a), 1100 °C (b) y 1125°C (c).

4.3.4 Caracterización eléctrica

En la Figura 4.18 se presentan las curvas dieléctricas en función de la temperatura y la frecuencia. En ella se observa que cuando se incrementa la temperatura de sinterización, se produce una disminución en la temperatura de despolarización (T_d). Si bien la temperatura del máximo (T_m) no cambia con las condiciones sinterizado, se produce un aumento de la constante dieléctrica. Por otro lado, la permitividad en función de la frecuencia a temperatura ambiente muestra claramente la existencia de dos mecanismos de relajación en el intervalo de frecuencias estudiado que podría relacionarse con la relajación de carga espacial y la relajación dipolar [16].

Cabe mencionar que no fue posible realizar los ciclos de histéresis ferroeléctrica ni las determinaciones de la constante piezoeléctrica, debido a la alta porosidad de las muestras obtenidas mediante las dos rutas de síntesis Sol-Gel que impidieron la aplicación de altos campos eléctricos.

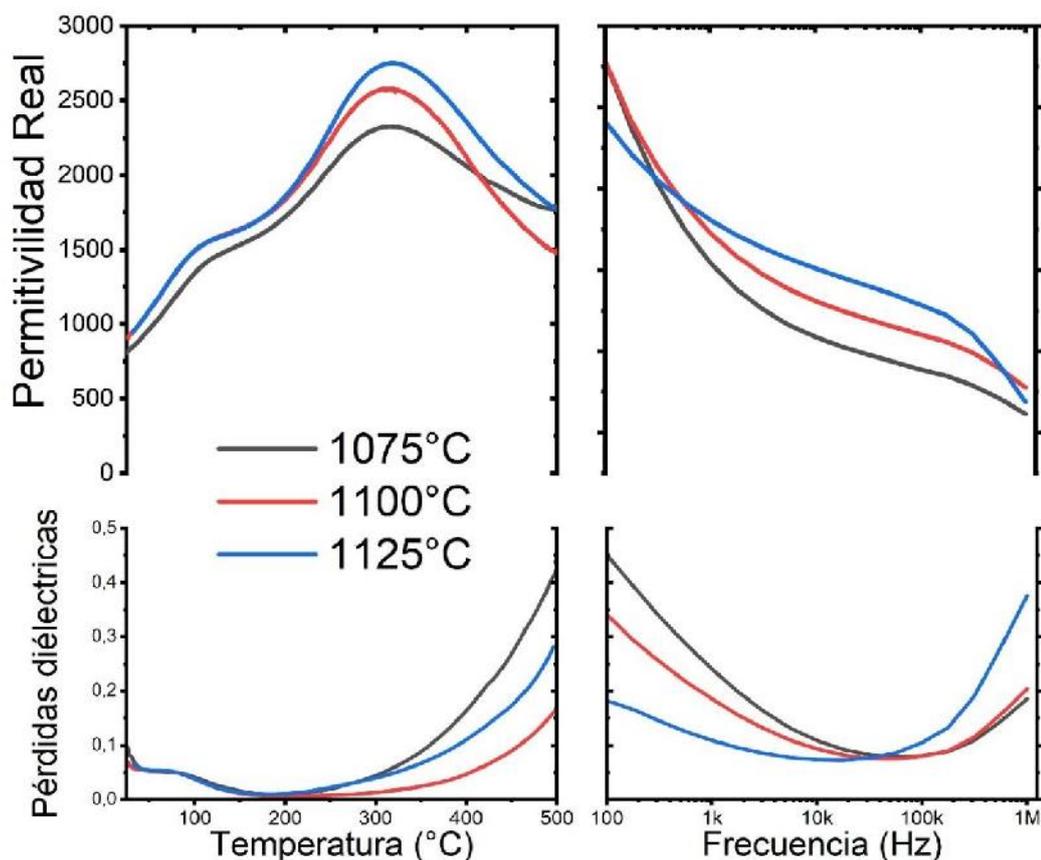


Figura 4.18. Permitividad real en función de la temperatura (a) y en función de la frecuencia (c) a 10kHz. Pérdidas dieléctricas en función de la temperatura (b) y en función de la frecuencia (d) a temperatura ambiente.

4.4 Conclusiones Parciales

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que es posible obtener la fase BNKT a través del método Sol-Gel. La incorporación de hidróxido de amonio, acetil acetona y 2-metoxietanol (ruta 2), logra reducir el contenido de fases secundarias en las muestras finales. Asimismo, se determinó que la temperatura a la cual se realiza el tratamiento de sinterizado posee una fuerte influencia sobre el crecimiento de fases secundarias y las propiedades finales de los cerámicos.

Finalmente, se concluye que si bien el método de síntesis Sol-Gel es muy utilizado para la obtención de películas piezoeléctricas, no produjo buenos resultados para la obtención de pastillas densas, dado que la forma irregular y el menor tamaño de las partículas obtenidas dificultó la densificación de las piezas.

CAPÍTULO V

CAPÍTULO V: OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DE CERÁMICOS MAGNÉTICOS DE COMPOSICIÓN $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NCF) OBTENIDOS MEDIANTE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

5.1 Introducción

En esta sección se describe la síntesis de la fase magnética de composición $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NCF) obtenida mediante reacción en estado sólido con activación mecanoquímica previa de los reactivos. Asimismo, se detalla la obtención y evaluación de las piezas cerámicas obtenidas a diferentes temperaturas de sinterizado. En particular, se evaluaron las propiedades magnéticas y se consideró la posible migración de los iones Fe^{+3} a las posiciones de Ni^{+2} mediante espectroscopía Mössbauer.

5.2 Síntesis y caracterización estructural y microestructural de los materiales obtenidos

Para la obtención de los polvos se utilizó el método descrito en el Capítulo II con el agregado de isopropanol como solvente en la molienda. El material obtenido luego de la primera molienda de 3 horas fue calcinado entre 675 y 1050 °C durante 2 horas para establecer la temperatura de calcinación que permitiera la formación de la fase espinela deseada.

Mediante Difracción de Rayos X, Figura 5.1, se determinó que a 1025 °C se produce la descomposición de la fase de hematita y para asegurar la formación completa de la fase deseada se eligió 1050 °C como temperatura de calcinación del polvo (JCPDF N° 742081 y 791744). Esta misma temperatura de calcinación también se empleó en estudios reportados en bibliografía para molienda mecanoquímica con más de 50 horas de molienda en seco [69,70].

Una vez calcinados los polvos a 1050 °C durante 2 horas se prosiguió a conformar discos por medio de prensado uniaxial. Las muestras fueron sinterizadas entre 1100 y 1250 °C durante 5 horas y se realizó el correspondiente análisis por Difracción de Rayos X, Figura 5.2. En los diagramas se verifica que los polvos poseen estructura espinela que coincide con la reportada previamente para este material, fichas JCPDF N° 742081 y 791744 [71]. Del mismo modo, no se aprecia la presencia de fases no deseadas. En el inserto de la Figura 5.2, se realiza una ampliación del pico principal para analizar el efecto de la temperatura de sinterizado en el ancho de los picos y, por lo tanto, en el tamaño del cristalito. En dicha figura, no se observa un cambio aparente en el ancho del pico lo que evidencia que no habría un efecto significativo de la temperatura en el tamaño del cristalito.

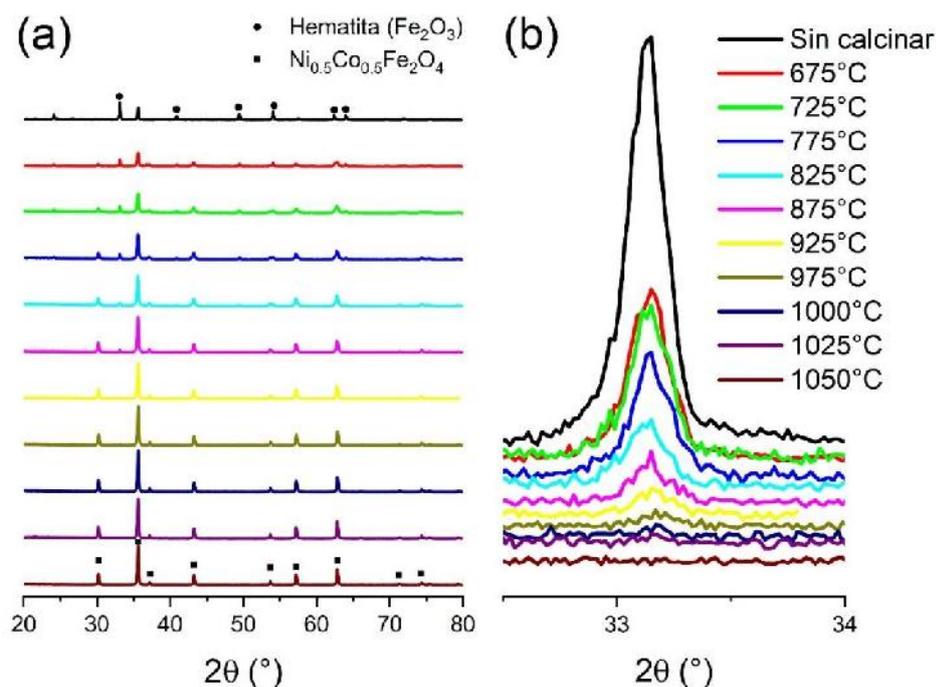


Figura 5.1. (a) Diagramas de Difracción de Rayos X de polvos calcinados entre 675 y 1050 °C. (b) Ampliación del pico principal de la fase Hematita a $33,2^{\circ}$.

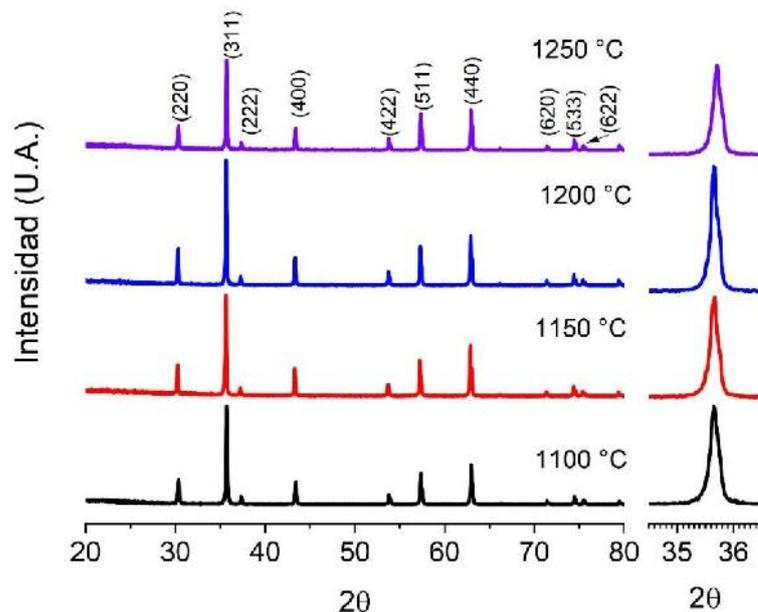


Figura 5.2. Diagramas de Difracción de Rayos X de las muestras sinterizadas entre 1100 y 1250 °C e inserto con ampliación del pico principal de la espinela ubicado en $35,7^{\circ}$.

En la Figura 5.3, se presentan las micrografías MEB de las muestras sinterizadas entre 1100 y 1250 °C. En ellas se observa un cambio apreciable en la morfología de los granos y un notable aumento del tamaño de grano. Estos dos cambios producen, como se observa en la

Tabla 5.1, un aumento de la densidad a medida que se incrementa la temperatura, obteniéndose una mayor densidad en las muestras sinterizadas a mayor temperatura (1250 °C). Lo que se puede atribuir a la competencia entre el aumento del tamaño y el cambio en la morfología de los granos.

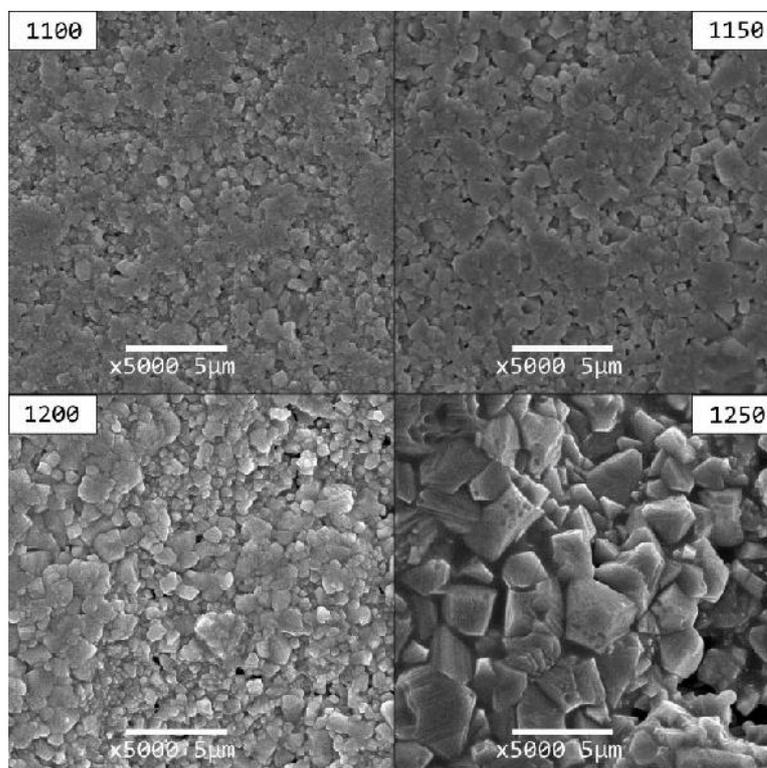


Figura 5.3. Imágenes de microscopía MEB de las muestras sinterizadas entre 1100 °C y 1250 °C.

Temperatura de Sinterizado (°C)	Densidad (g/cm ³)	Grado de Densificación
1100	4,85 ± 0,06	90,92%
1150	4,91 ± 0,07	92,00%
1200	4,94 ± 0,04	92,65%
1250	5,01 ± 0,05	93,92%

Tabla 5.1. Densidad de las muestras obtenidas a 1100 y 1150 °C mediante el método de Arquímedes. Densidad teórica: 5,335 g/cm³

Al realizar los mapeos EDS, Figura 5.4, es posible determinar que todo el material es homogéneo, tal como se observa en la muestra sinterizada a 1200 °C, y que se mantiene la proporción estequiométrica a medida que aumenta la temperatura de sinterización; tomando arbitrariamente al hierro como referencia (Fe=2).

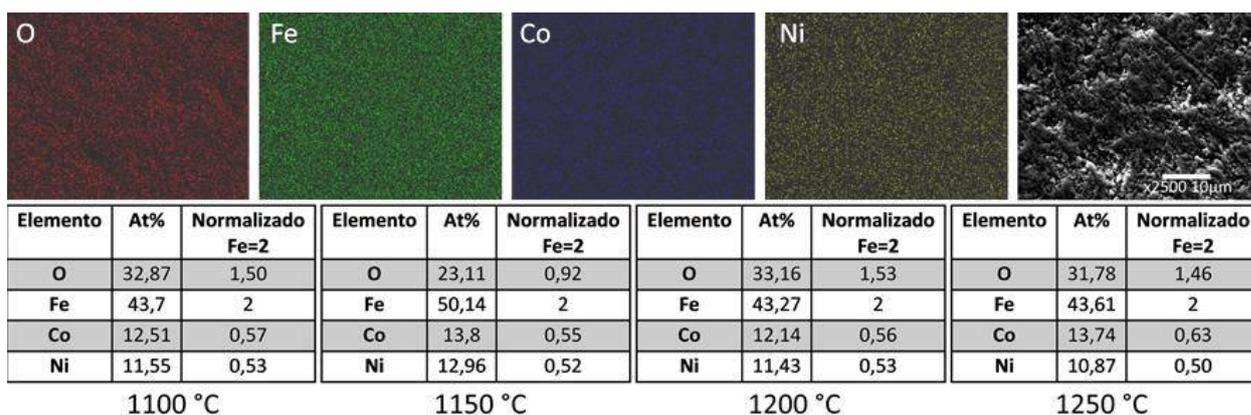


Figura 5.4 y Tabla 5.2. Mapeo por elementos de NCF 1200 °C. Tablas de porcentaje atómico y cantidades elementales normalizadas (Fe=2).

Como se describió en el Capítulo I, la fase espinela cúbica perfecta tiene una estructura AB_2O_4 , con una sola especie ocupando tanto el sitio A como el sitio B, que pertenece al grupo especial F_{d3m} con ocho fórmulas por celda unidad y, en consecuencia, posee 42 modos vibracionales posibles. La teoría de grupos predice la siguiente distribución óptica de fonones: $5T_{1u} + A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$. Los cinco modos T_{1u} son activos en IR, mientras que los otros cinco ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$) son modos activos de Raman adjudicados al movimiento de los iones oxígeno y los iones ubicados en los sitios A y B, octaédricos y tetraédricos, respectivamente [72].

En la Figura 5.5 se observan los espectros Raman de las muestras en los que se realizó una deconvolución con funciones Lorentzianas para la determinación de la posición de las bandas. En todos los espectros se identifican siete bandas, atribuibles a un modo de vibración diferente de las diferentes especies presentes en el NCF (Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{3+}). Los modos de vibración por encima de 600 cm^{-1} están asignados a las vibraciones de los iones en el sitio B (sitio tetraédrico). Asimismo, las bandas por debajo a 600 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de los iones en el sitio A (sitio octaédrico). Los dos modos más intensos de Raman, son las bandas observadas en 482 cm^{-1} (E_g) y 700 cm^{-1} (A_{1g}) que son características de la fase ferrita espinela [72]. El modo de baja frecuencia localizado en 482 cm^{-1} es asignado a las vibraciones de la subred octaédrica, mientras que el modo a 700 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de la subred tetraédrica. Las bandas observadas a 570 , 490 y 335 cm^{-1} son asignados a los modos T_{2g} (3), T_{2g} (2) y E_g , respectivamente [72].

La posición y la intensidad de estos picos dependen de las características de las especies vibratorias y la concentración de cationes presentes en ellas que son responsables del cambio en la polarización. Cabe señalar que el modo A_{1g} se debe al estiramiento simétrico de los enlaces Fe/M-O (en coordinación tetraédrica). Dado que el centro del tetraedro se encuentra ocupado por diferentes cationes (Fe, Ni y Co), estos tetraedros vibran a diferentes frecuencias características y dan lugar a la existencia de múltiples hombros anchos en la banda de 700 cm^{-1} . La banda deconvolucionada a 620 cm^{-1} se debe al modo A_{1g} debido a la vibración de la

subred tetraédrica del Co, mientras que el modo a 650 cm^{-1} se debe al modo A_{1g} producido por la vibración de la subred tetraédrica del Ni [72]. A partir de los espectros Raman se observa que en las bandas ubicadas entre 500 y 650 cm^{-1} que se pueden relacionar con las redistribuciones de átomos en la celda unidad por el efecto térmico [73].

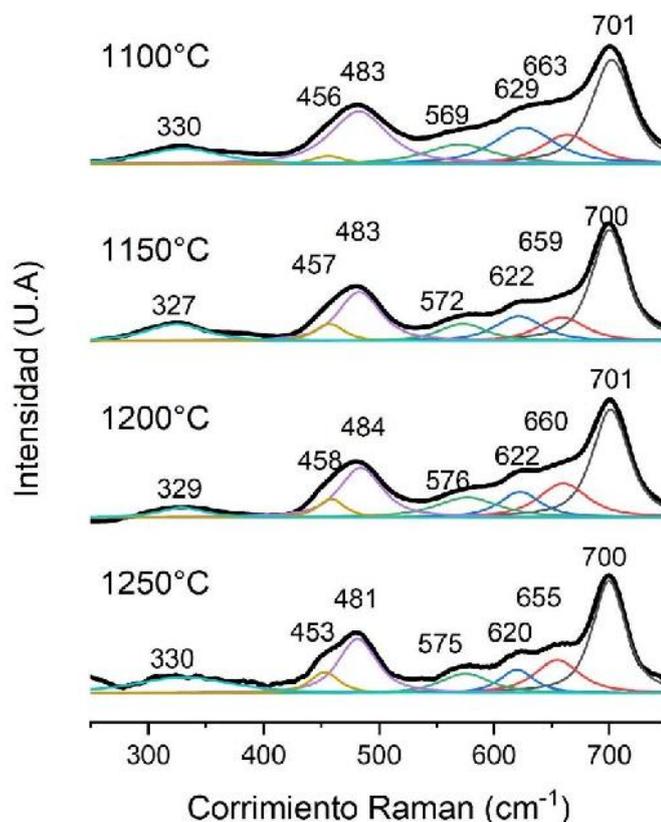


Figura 5.5. Espectros Raman con la deconvolución de los picos correspondientes a las muestras sinterizadas entre 1100 y 1250 °C .

Ante la sospecha que el hierro no permanece en el estado de oxidación Fe^{3+} y en consecuencia el níquel no mantiene su estado Ni^{2+} , se realizaron análisis mediante Espectroscopía Mössbauer. Por medio de esta técnica es posible determinar las posiciones de los átomos de Fe en los sitios tetraédricos y octaédricos y su número de oxidación. Los espectros, Figura 5.6, se ajustaron con dos sextetos cuyos parámetros hiperfinos coinciden con valores informados en la bibliografía [74] y se muestran en la Tabla 5.3.

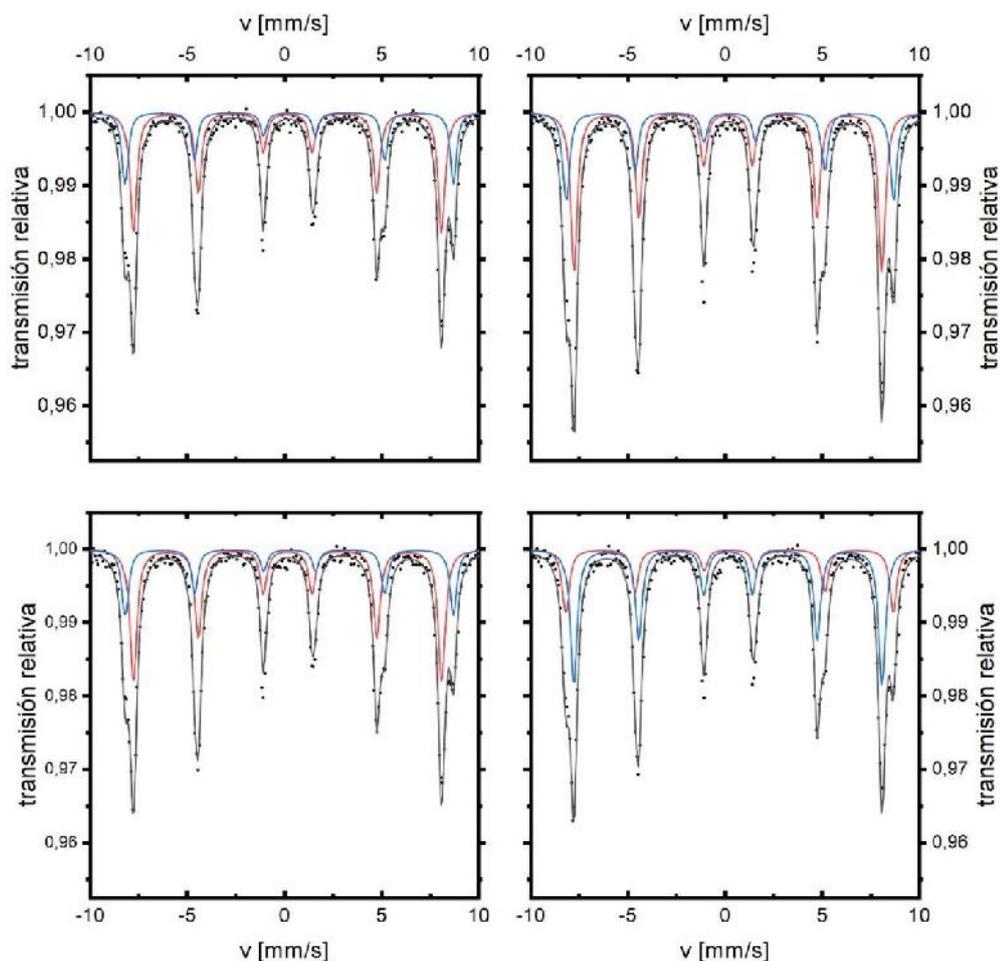


Figura 5.6. Espectros Mössbauer con sus ajustes correspondientes. Azul, subspectro correspondiente a sitios octaédricos y Rojo, tetraédricos.

T sinterizado (°C)	Subespectros	CI (mm/s)	$2\varepsilon_Q$ (mm/s)	B_{hf} (mm/s)	Fración relativa (%)
1100	azul (B)	0,36	-0,015	52,4	34
	rojo (A)	0,27	-0,010	49,2	66
1150	azul (B)	0,37	-0,008	52,3	36
	rojo (A)	0,27	-0,002	49,1	64
1200	azul (B)	0,36	-0,022	52,4	32
	rojo (A)	0,27	-0,007	49,2	68
1250	azul (B)	0,35	-0,027	52,3	33
	rojo (A)	0,27	-0,013	49,2	67

Tabla 5.3. Parámetros hiperfinos. A: sitios tetraédricos, B: sitios octaédricos, CI: corrimiento isomérico, $2\varepsilon_Q$: corrimiento cuadrupolar, B_{hf} : campo magnético hiperfino.

En particular, los valores de CI indican estados de valencia Fe^{3+} de alto espín para ambos sitios (A: tetraédricos y B: octaédricos). Es decir que todo el Fe se encuentra en el estado Fe^{3+} y

no se registra la presencia de Fe^{2+} . Por otro lado, no se aprecian diferencias considerables entre los espectros correspondientes a las muestras sinterizadas a distintas temperaturas salvo en el valor de corrimiento cuadrupolar ($2\varepsilon_Q$), que indica un grado menor de distorsión de la simetría cúbica para la sinterizada a 1150 °C. Este resultado indica que el hierro no estaría cambiando de estado de oxidación a medida que se incrementa la temperatura.

5.3 Caracterización eléctrica y magnética

En la Figura 5.7 se observan las curvas de constante dieléctrica y tangente de pérdidas en función de la temperatura a diferentes frecuencias de las muestras de ferrita sinterizadas entre 1100 y 1250 °C. La constante dieléctrica de las muestras se mantiene relativamente constante hasta el primer máximo de las curvas de pérdidas eléctricas. Este máximo se desplaza a mayores temperaturas y a mayor frecuencia a medida que las muestras fueron sinterizadas a mayor temperatura. Por otro lado, el máximo no se aprecia en las muestras sinterizadas por encima de 1200 °C dado que para pérdidas eléctricas por encima de 10 no es posible realizar las medidas de constante dieléctrica.

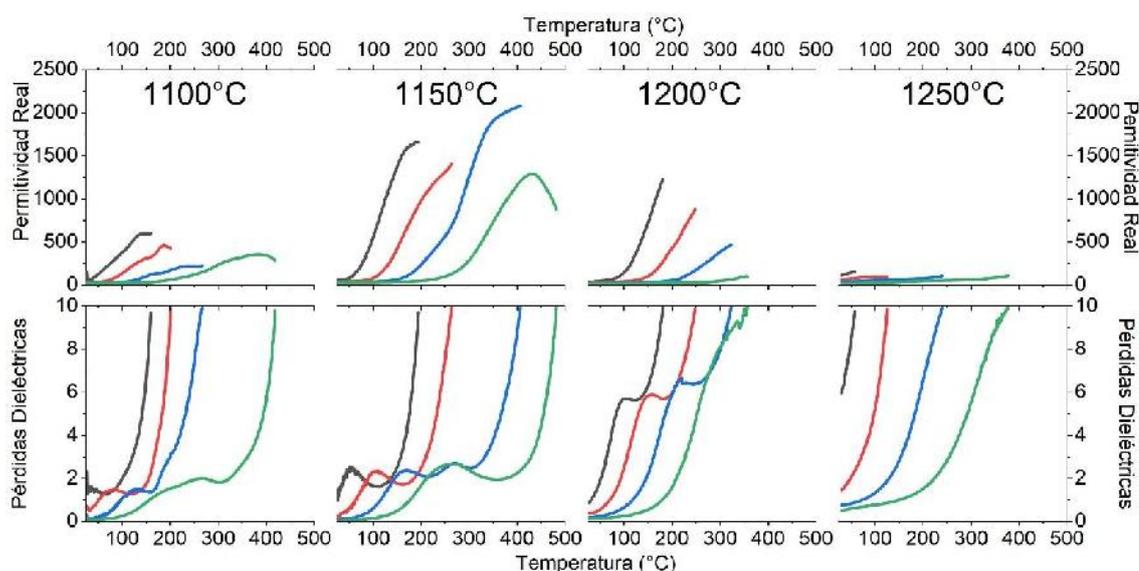


Figura 5.7. Constante dieléctrica y tangente de pérdidas en función de la temperatura entre 1100 y 1250 °C a 1kHz (negro), 10kHz (rojo), 100kHz (azul) y 1MHz (verde).

En la Figura 5.8 se observa las curvas de pérdidas eléctricas en función de la temperatura para las muestras sinterizadas de NCF. Las pérdidas dieléctricas presentan un máximo con un comportamiento típico de una relajación tipo Debye. Dicho máximo se desplaza a menores frecuencias a medida que se incrementa la temperatura de sinterizado. Asimismo, los valores de las pérdidas se incrementan debido a la disminución en la cantidad de bordes de grano producto del aumento en el tamaño de los mismos, tal como se observa en las microscopías MEB.

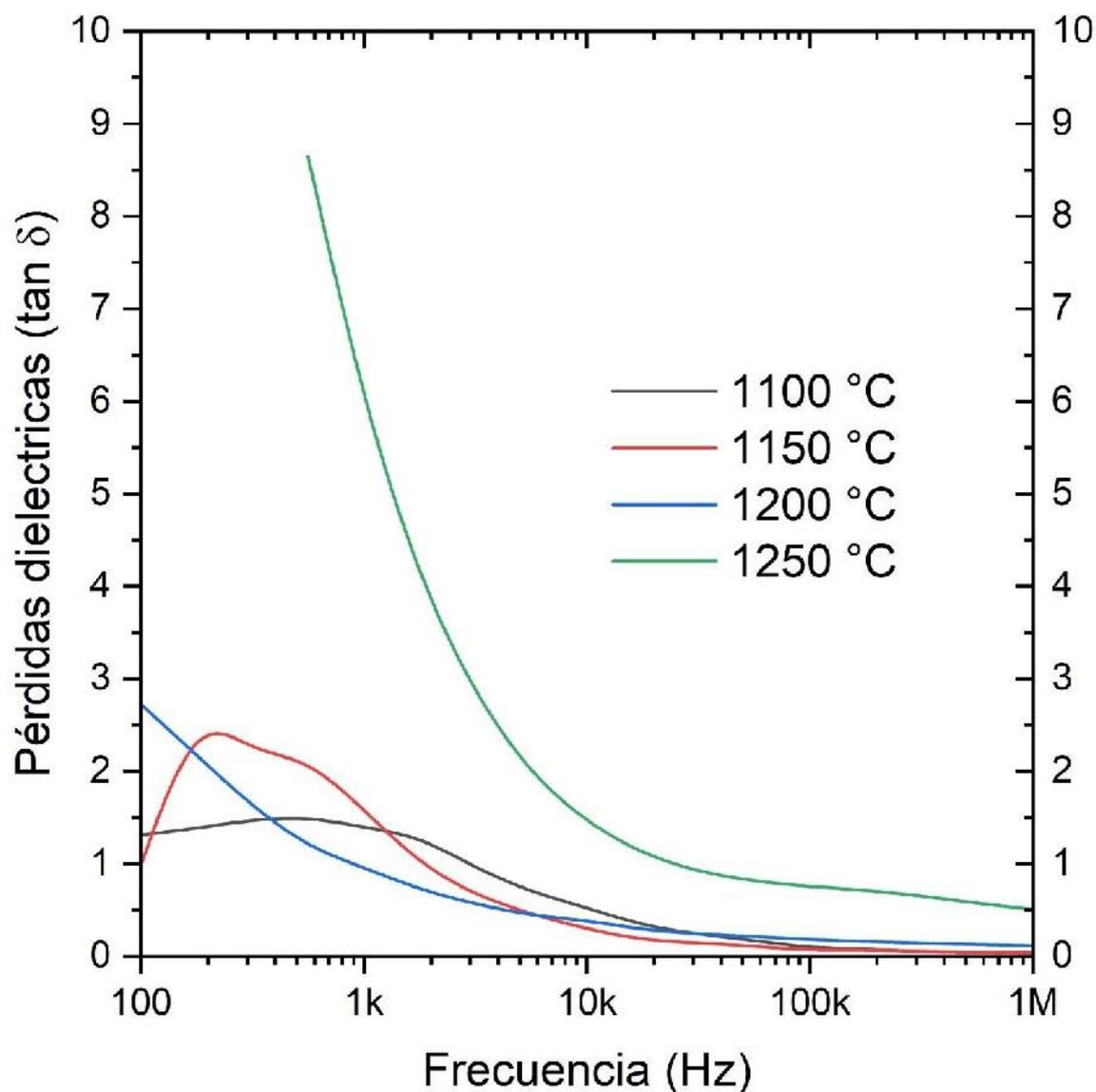


Figura 5.8. Tangente de pérdidas en función de la frecuencia entre 1100 y 1250 °C a RT.

En el ciclo de histéresis magnética de la ferrita estudiada, Figura 5.9, se observa que se trata de una ferrita blanda con un campo coercitivo (H_c) muy bajo que disminuye, desde 362 a 85 Oe, a medida que aumenta la temperatura de sinterizado, y se incrementa el tamaño de grano, como se observa en la Figura 5.9. Además, también se evidencia un aumento en la magnetización, de 59,9 a 68 emu/gr, con la temperatura de sinterizado lográndose un máximo en 1200 °C (68 emu/gr). Este incremento es producido por el aumento del tamaño de grano que también produce un afinamiento de las curvas evidenciado por la disminución en el campo coercitivo dando valores similares a lo reportado previamente [69].

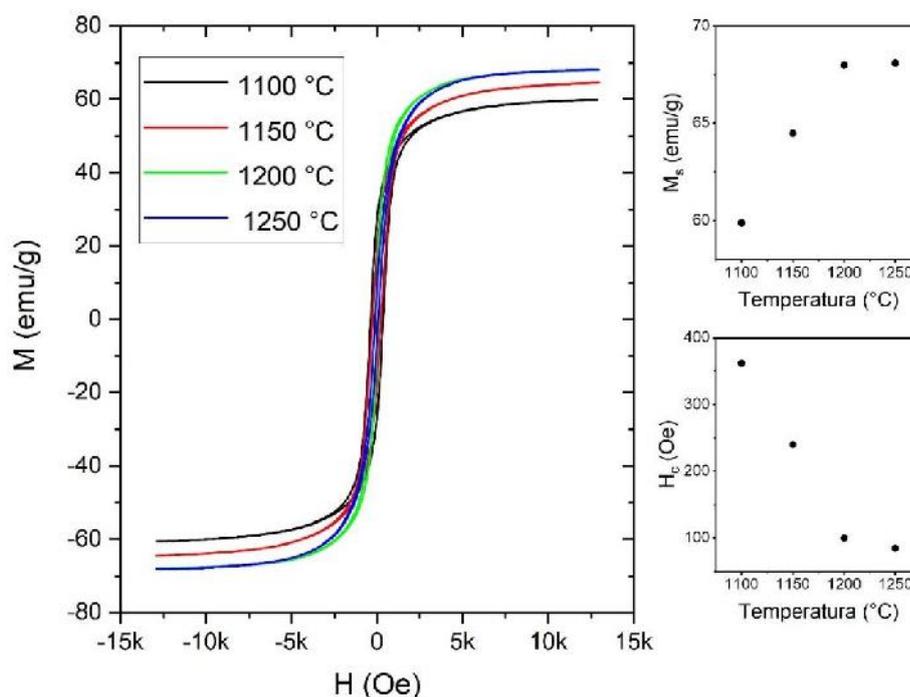


Figura 5.9. Curvas de histéresis magnética, magnetización de saturación y campo coercitivo a temperatura ambiente de las muestras de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas entre 1100 y 1250 °C.

5.4 Conclusiones parciales

A partir de los resultados obtenidos en este capítulo es posible concluir que, mediante la implementación del método de reacción de estado sólido con activación mecanoquímica de los reactivos, es posible obtener la cerámica $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con comportamiento magnético. Asimismo, se verificó que la utilización de solventes en la molienda permite reducir en gran medida el tiempo de procesamiento. En este sentido, se determinó que el aumento de la temperatura de sinterización produce un aumento del tamaño de grano y una mejora en las propiedades magnéticas, obteniéndose en las muestras sinterizadas a 1200 °C las mejores propiedades magnéticas.

CAPÍTULO VI

CAPÍTULO VI: OBTENCIÓN DE CERÁMICOS DE COMPOSICIÓN $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NCF) MEDIANTE EL MÉTODO PECHINI

6.1 Introducción

En esta sección se estudia un método alternativo, a la síntesis por reacción en estado sólido, para la obtención de los polvos de composición NCF con tamaño de partícula y composición controlados. En especial, se implementa el método de síntesis Pechini con autocombustión dado que resulta un método adecuado para obtención de películas y estructuras *core-shell* que se emplearán en trabajos futuros.

6.2 Caracterización estructural y microestructural

Para la obtención de los polvos mediante el método Pechini se utilizó la metodología descrita en el Capítulo II.

Dado que los nitratos tienen tendencia a hidratarse, previo a la utilización de estos reactivos, se determinó la temperatura de secado mediante análisis termogravimétrico.

En la Figura 6.1 se observa el análisis termogravimétrico del nitrato de cobalto. Se puede apreciar que no existen indicios de hidratación del reactivo más allá de las moléculas de agua estructurales. Tal como se reporta en bibliografía el nitrato pierde su agua estructural a medida que se descompone hasta una temperatura de ~ 275 °C donde se forma óxido de cobalto (II/III) (Co_3O_4) [75,76].

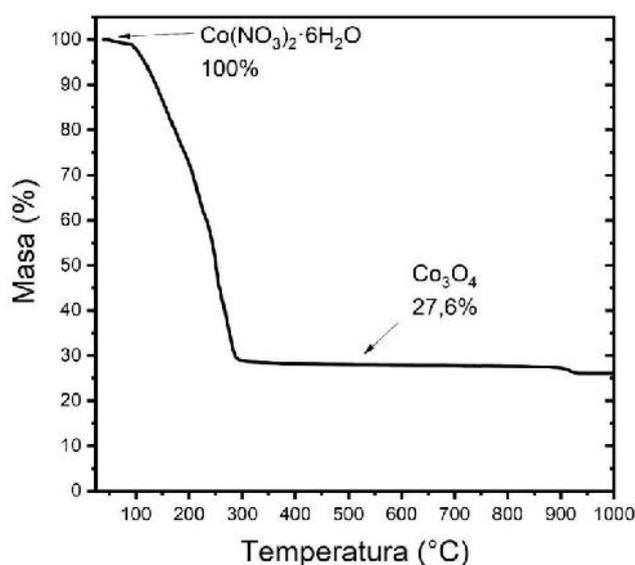


Figura 6.1. Curva termogravimétrica de nitrato de cobalto hexahidratado.

Para el nitrato de níquel, Figura 6.2, tampoco se observó la presencia de agua de hidratación más allá de las seis moléculas de agua estructurales. En este caso se produce una pérdida total de estas moléculas de agua y una descomposición parcial hasta 250 °C. Posteriores incrementos de temperatura conllevan a la degradación completa del nitrato y a 400 °C se forma el óxido de níquel (NiO) [77,78]

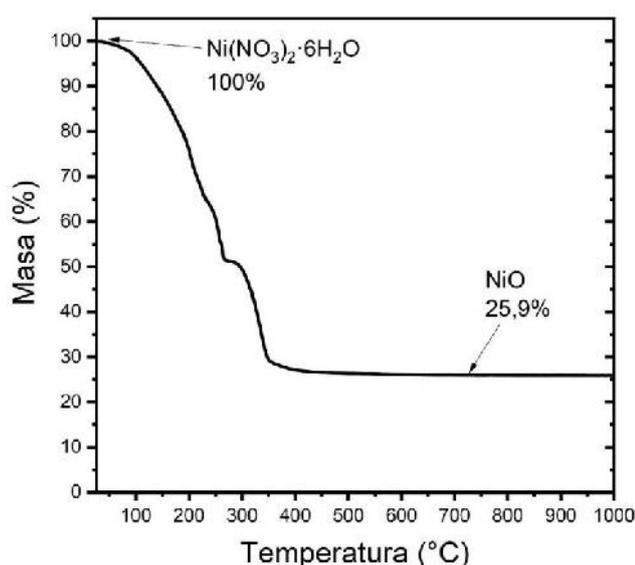


Figura 6.2. Curva termogravimétrica de nitrato de níquel

En el caso del nitrato de hierro (Figura 6.3), a una temperatura de aproximadamente 200 °C se produce una pérdida de masa cercana al 80% de la masa inicial. Esta disminución en la masa puede atribuirse a la pérdida del agua estructural y a la descomposición del nitrato a óxido de hierro (III) (Fe₂O₃) [78].

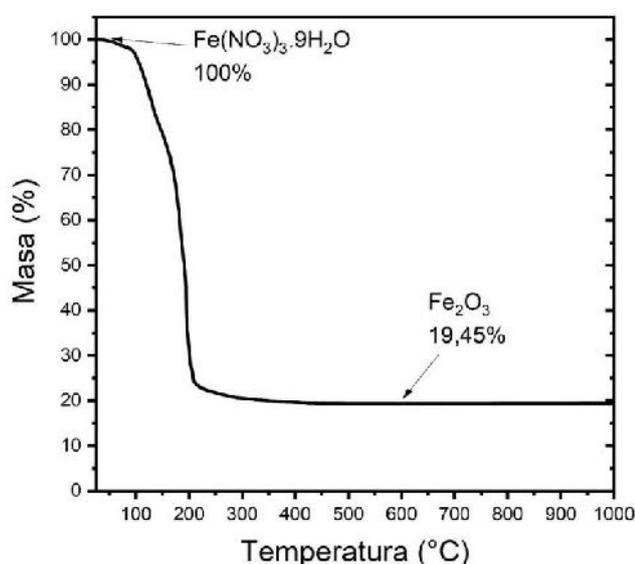


Figura 6.3. Curva termogravimétrica de nitrato de hierro

Teniendo en cuenta los estudios previos realizados por Venturini y col [79], los polvos obtenidos por esta técnica se calcinaron a 850 °C durante 2 horas. Con el polvo calcinado se prosiguió a prensar pastillas en forma de disco mediante prensado uniaxial. Las muestras se sinterizaron entre 1100 y 1250 °C durante 2 horas y sobre las piezas obtenidas se determinó la densidad por el método de Arquímedes (Tabla 6.1). A partir de los valores encontrados y como era de esperarse, se observa que el grado de densificación se incrementa con la temperatura de sinterización.

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³)	Grado de densificación
1100	4,8 ± 0,2	87,1%
1150	4,8 ± 0,2	92,1%
1200	4,9 ± 0,2	92,4%
1250	5 ,0 ± 0,1	92,6%

Tabla 6.1. Densidad de las muestras de NCF obtenidas por Pechini sinterizadas entre 1100 y 1250 °C

En la Figura 6.4 se presentan los espectros de DRX de las muestras sinterizadas entre 1110 y 1250 °C. En los diagramas se verifica que los cerámicos sinterizados se estabilizan en una estructura espinela (JCPDF N 742081 y 791744) que coincide con la reportada previamente para este material [71]. Del mismo modo, no se aprecia la presencia de fases no deseadas.

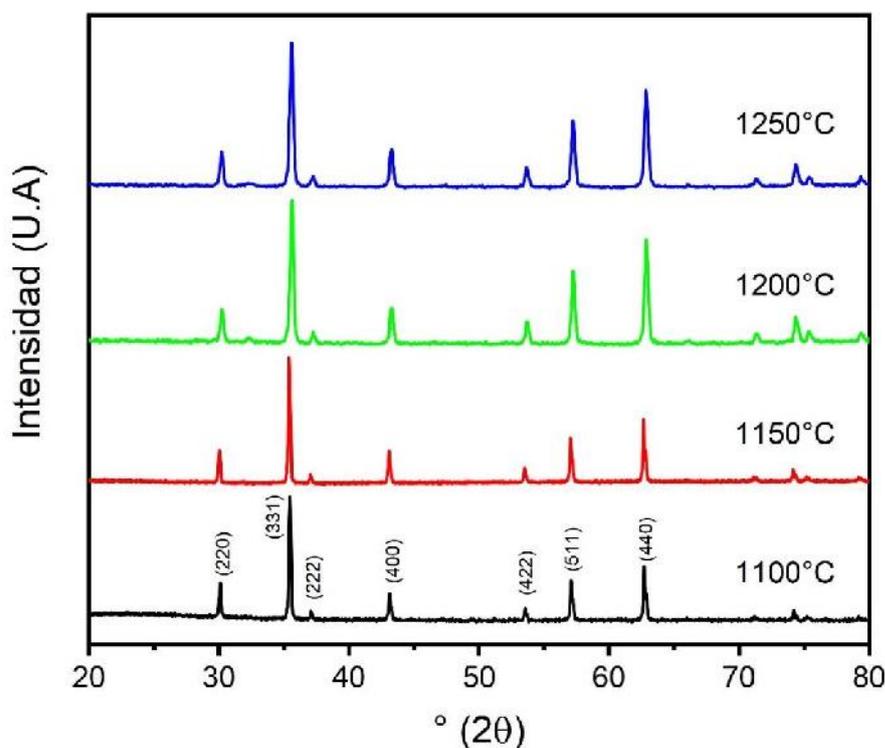


Figura 6.4. Diagramas de DRX de cerámicos de NCF obtenidos por Pechini sinterizados entre 1100 y 1250 °C.

En la Figura 6.5, se presentan las imágenes MEB de las muestras sinterizadas entre 1100 y 1250 °C. En ellas se visualiza un incremento en el tamaño de grano a partir de 1200 °C. En las imágenes se aprecia que se produce un cambio en la morfología de los granos cuando las muestras son sinterizadas a 1200 o 1250 °C. Esto resulta más evidente en las muestras sinterizadas a 1200 °C.

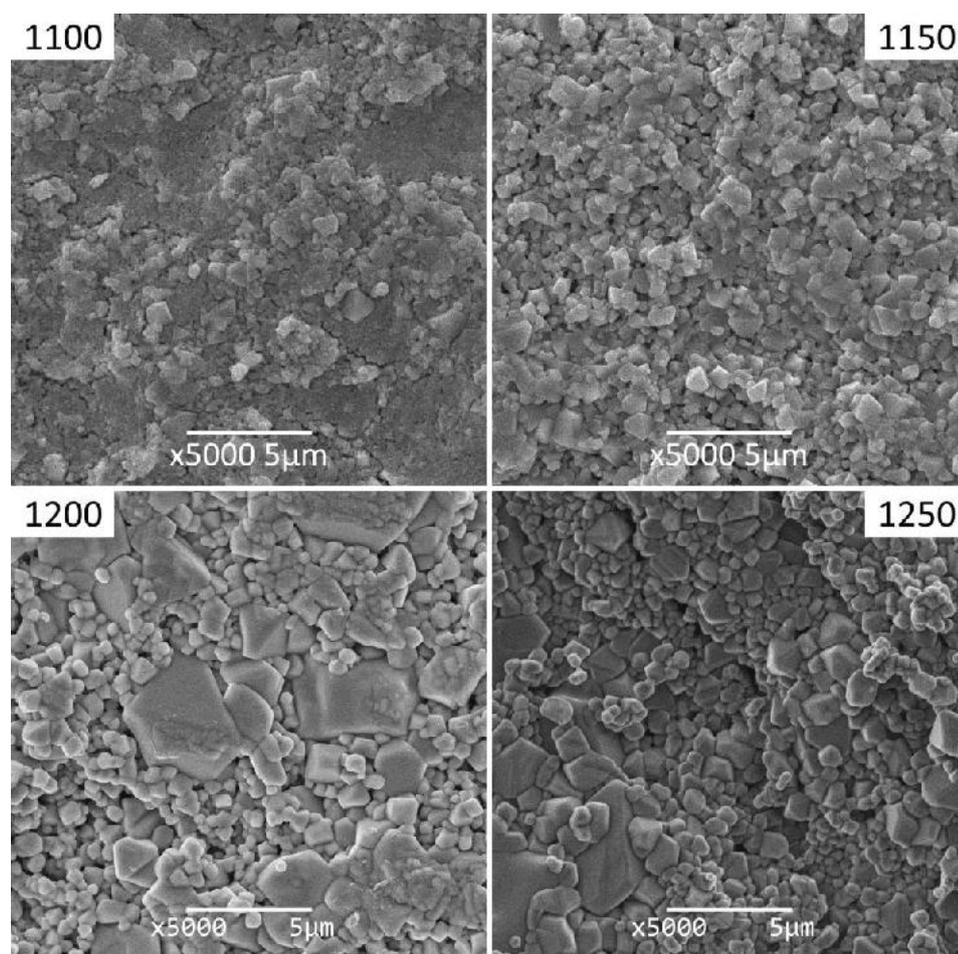


Figura 6.5 Imágenes MEB de las muestras sinterizadas a distintas temperaturas.

En la Figura 6.6 se muestra a modo de ejemplo el mapeo EDS de la muestra sinterizada a 1150 °C. A partir de este ensayo se pudo determinar que el material es homogéneo estequiométricamente y no presenta fases secundarias.

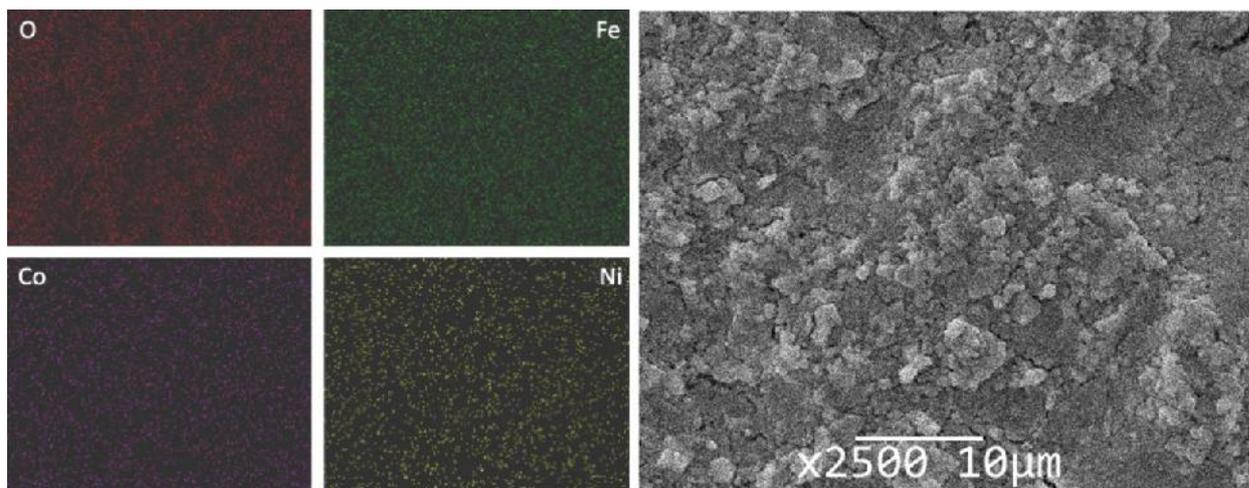


Figura 6.6. Mapeo por elementos de NCF 1150 °C

En la Figura 6.7 se observan los espectros Raman de las muestras, en los que se realizó una deconvolución con funciones Lorentzianas para la determinación de la posición de las bandas. Los modos de vibración son los reportados en el Capítulo V para NCF obtenido mediante reacción en estado sólido con activación mecanoquímica

Dentro de las bandas, el modo de baja frecuencia localizado en $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ es asignado a las vibraciones de la subred octaédrica, mientras que al modo a $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a las vibraciones de la subred tetraédrica. Las bandas observadas a 570 , 490 y 322 cm^{-1} son asignados a los modos $T_{2g}(3)$, $T_{2g}(2)$ y E_g , respectivamente. La posición y la intensidad de estos picos dependen de las características de las especies vibratorias y la concentración de cationes presentes en ellas que son responsables del cambio en la polarización. Cabe señalar que el modo A_{1g} se debe al estiramiento simétrico de los enlaces Fe/M-O (en coordinación tetraédrica). Dado que el centro del tetraedro está ocupado con diferentes cationes (Fe, Ni y Co), estos tetraedros vibran a diferentes frecuencias características y dan lugar a la existencia de múltiples hombros en la banda de 700 cm^{-1} . La banda deconvolucionada a 620 cm^{-1} se debe al modo A_{1g} debido a la vibración de la subred tetraédrica del Co, mientras que el modo a 650 cm^{-1} se debe al modo A_{1g} producido por la vibración de la subred tetraédrica del Ni.

A partir de los espectros Raman se observa que las bandas ubicadas entre 500 y 650 cm^{-1} se relacionan con las redistribuciones de átomos en la celda unidad por el efecto térmico [73].

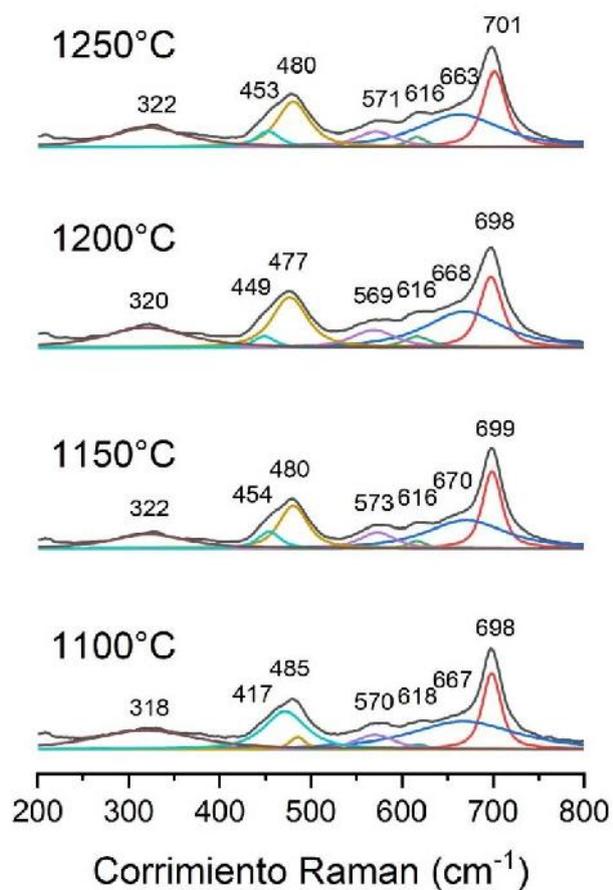


Figura 6.7. Espectros Raman con la deconvolución de los picos correspondientes a las muestras sinterizadas entre 1100 y 1250 °C.

6.3 Caracterización eléctrica y magnética

En la Figura 6.8 se observan las curvas de constante dieléctrica y tangente de pérdidas en función de la temperatura a frecuencia constante (10kHz) de las muestras de ferrita sinterizadas entre 1100 °C y 1250 °C.

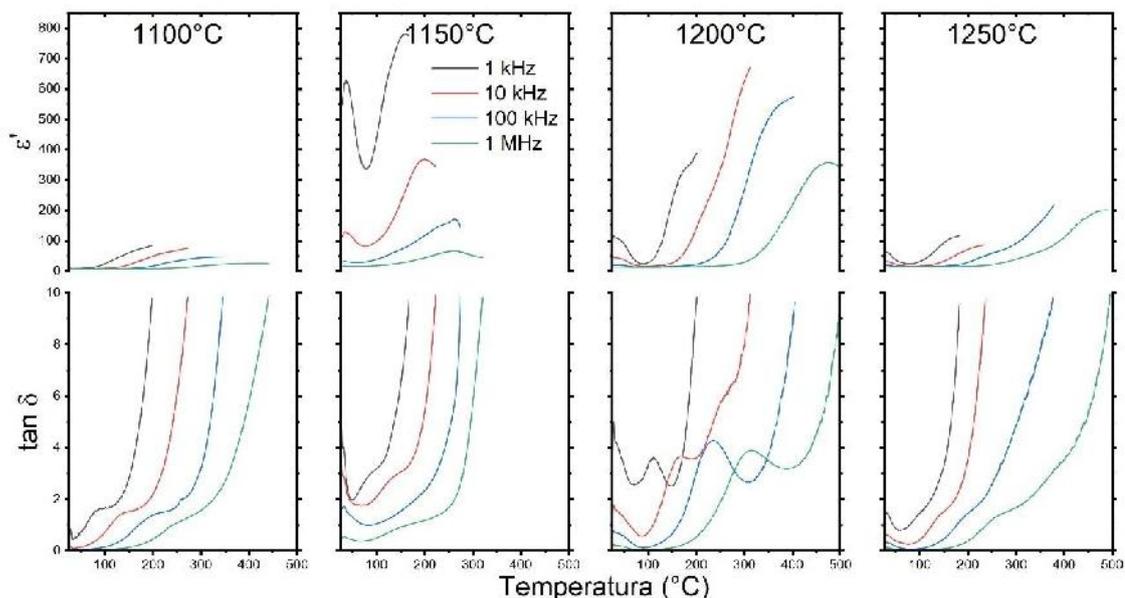


Figura 6.8. Constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura para las muestras sinterizadas entre 1100 y 1250 °C.

La constante dieléctrica de las muestras se mantiene relativamente constante y baja hasta el primer máximo de las curvas de pérdidas eléctricas. Este máximo se desplaza a mayores temperaturas para los sistemas sinterizados a mayor temperatura. Sin embargo, este efecto no se aprecia en las muestras sinterizadas a 1250 °C dado que, para pérdidas eléctricas por encima de 10, no es posible realizar las medidas de constante dieléctrica. A partir de estos resultados se puede apreciar cómo el aumento abrupto de las pérdidas se desplaza a medida que cambia la temperatura de sinterizado.

En la Figura 6.9 se observan las curvas de pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia a temperatura ambiente. Tal como sucedió en las muestras obtenidas por reacción en estado sólido se observa un incremento con el aumento de la temperatura de sinterizado a partir de 1200 °C; coincidiendo con un aumento en el tamaño de grano y una disminución en la cantidad de bordes de granos y densidad. A diferencia de lo observado en las muestras obtenidas por reacción en estado sólido no es posible determinar un valor máximo correspondiente a un proceso de relajación. Esto puede deberse a que dichos procesos se encuentran en un rango de frecuencias inferiores al de las medidas.

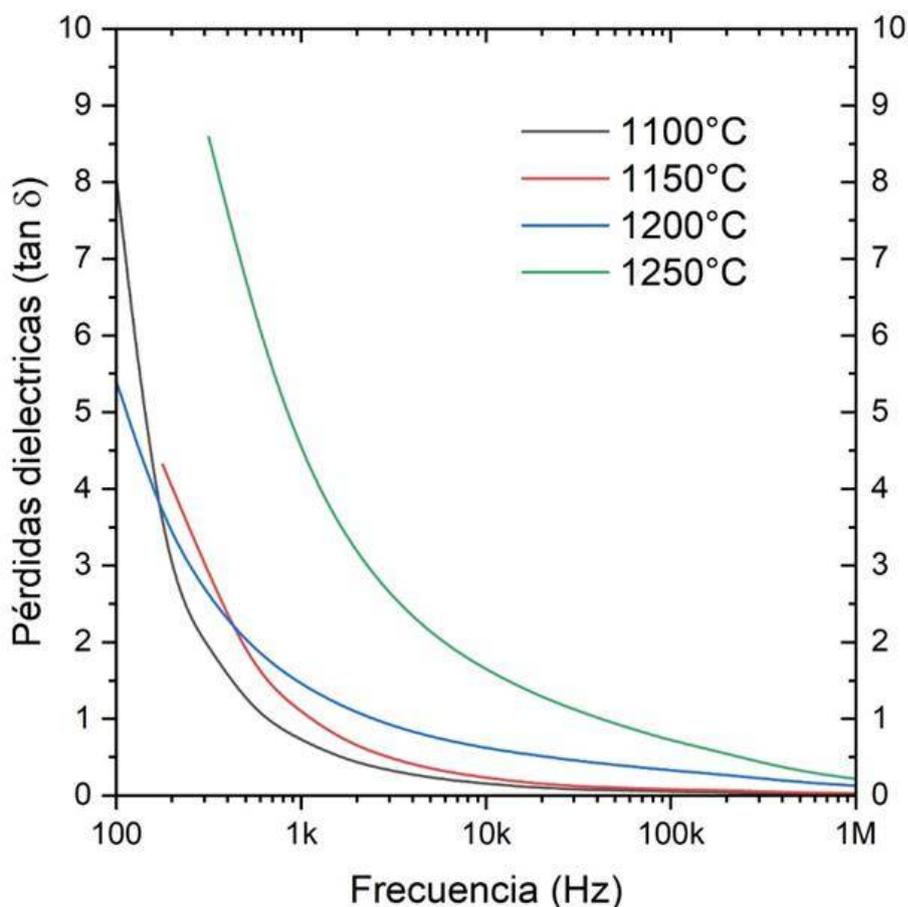


Figura 6.9. Tangente de pérdidas en función de la frecuencia.

Finalmente, se visualizan en la Figura 6.10 las curvas de histéresis ferromagnética a temperatura ambiente de las muestras sinterizadas. En la figura se observa un comportamiento característico de una de ferrita blanda, pero con un campo coercitivo (H_c) superior al encontrado mediante reacción en estado sólido. En este sentido, el campo coercitivo disminuye, desde 484 Oe hasta 274 Oe, a medida que aumenta la temperatura de sinterizado, y se incrementa el tamaño de grano, como se puede correlacionar con la Figura 6.6. Además, también se evidencia un aumento en la magnetización (60,7; 64,3; 65,1 y 66,7 emu/gr) con la temperatura de sinterizado alcanzando un máximo en las muestras sinterizadas a 1250 °C. Este incremento es producido por el aumento en el tamaño de grano que también produce un afinamiento de las curvas evidenciado por la disminución en el campo coercitivo, debido a la existencia de un menor número de bordes de grano.

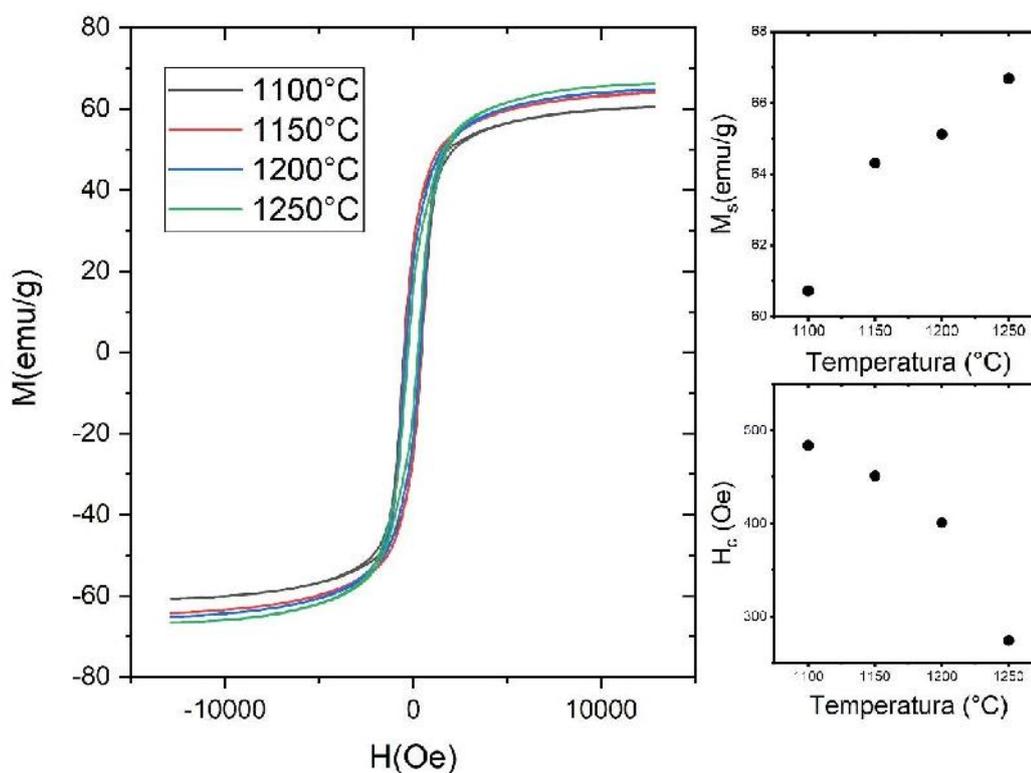


Figura 6.10. Curvas de histéresis magnética a temperatura ambiente de las muestras de $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas entre 1100 y 1250 °C

6.4 Conclusiones parciales

A partir de los resultados obtenidos en este capítulo es posible concluir que, mediante la implementación del método Pechini, se pudo obtener la cerámica $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con comportamiento magnético.

Se determinó que el aumento de la temperatura de sinterización produce un aumento del tamaño de grano y una mejora de las propiedades magnéticas. Sin embargo, este aumento de la temperatura de sinterización produce un incremento en la conductividad que se manifiesta en mayores pérdidas dieléctricas a baja frecuencia.

Finalmente, las propiedades magnéticas de las pastillas, prensadas y sinterizadas, resultaron inferiores a las obtenidas en las muestras procesadas mediante reacción en estado sólido. Esta variación en las propiedades se puede atribuir al menor tamaño de grano registrado en las muestras obtenidas a través del método Pechini que requerirían de una mayor temperatura de sinterizado para lograr valores similares de densificación. No obstante, los resultados obtenidos son alentadores para emplear estos polvos finos en el conformado de compuestos.

CAPÍTULO VII

CAPÍTULO VII: OBTENCIÓN DE COMPUESTOS MAGNETOELÉCTRICOS MEDIANTE LA MEZCLA DE FASES OBTENIDAS POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

7.1 Introducción

En esta sección se describe la obtención y evaluación de los materiales magnetoeléctricos preparados mediante la mezcla de polvos de composición $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ y $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtenidos por reacción en estado sólido. Se formularon compuestos de composición $x\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3 - (100-x)\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$) ($x=95, 90, 80, 70, 60, 50\%$ m/m), los cuales fueron sinterizados para obtener piezas densas y evaluar sus propiedades estructurales, microestructurales y funcionales finales.

7.2 Obtención de los compuestos y caracterización estructural y microestructural

Los polvos de composición BNKT calcinados a 700 °C y los polvos correspondientes a la fase ferrita calcinados a 1050 °C se mezclaron en diferentes proporciones de acuerdo a las relaciones $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95, 90, 80, 70, 60, 50\%$ m/m). Las mezclas se molieron durante 3 horas en medio alcohólico en un molino planetario a una velocidad de 700 rpm. Las mezclas resultantes fueron secadas y los polvos fueron prensados en forma de discos mediante prensado uniaxial. A partir de las condiciones de sinterizado establecidas para los cerámicos de composición BNKT, los compuestos se sinterizaron a 1100 °C durante 5 horas. No se utilizaron las condiciones de procesamiento empleadas para el conformado de las pastillas de la ferrita, dado que los alcalinos presentes en la fase BNKT tienden a perderse al aumentar la temperatura de procesamiento.

En la Figura 7.1 se presentan los diagramas de DRX pertenecientes a las muestras con diferentes composiciones. En la parte superior e inferior, se presentan los diagramas del BNKT (perovskita) y NCF (espinela) correspondiente a los patrones observados en los capítulos anteriores. En la figura principal se puede observar un cambio en las intensidades de los picos pertenecientes a cada una de las fases. Al analizar el pico principal de la ferrita se advierte un corrimiento del mismo hacia menores ángulos a medida que aumenta la proporción de la fase BNKT indicando que se produce una expansión de la celda producto de la difusión de iones de radio más grande en sitios de iones más pequeños en el material NCF (Figura 7.2). Este desplazamiento puede atribuirse a la posible modificación de la composición de la espinela. Además, el pico correspondiente a los planos (111)/(-111) de la fase BNKT, situado en 40°, se desplaza hacia mayores ángulos con la incorporación de partículas de NCF. El ancho de este pico se asocia a la fase romboédrica, mientras que los planos (002)_T y (200)_T se atribuyen a la

fase tetragonal [56]. En este sentido, se observan cambios en las posiciones relativas de estos picos con la composición (véase la Figura 7.2).

Las variaciones registradas en los diagramas de rayos X están asociadas a la incorporación de iones de hierro en el sitio B de la perovskita, como se sugirió en otros sistemas compuestos [80,81], y/o iones de cobalto y níquel en el sitio A de la estructura de la perovskita, debido a que el remplazo de un ion en la celda unida cambia sus parámetros y desplaza los planos cristalinos. Además, de la Figura 7.2, se observa un límite en la incorporación de iones pertenecientes a la ferrita en la estructura de la perovskita, lo que sugiere que una mayor adición de NCF podría generar fases secundarias en el cerámico. Además, la estructura perovskita evoluciona desde el límite de la fase morfotrópica (coexistencia de la estructura tetragonal y romboédrica) hacia una estructura tetragonal completa a medida que aumenta el contenido de NCF.

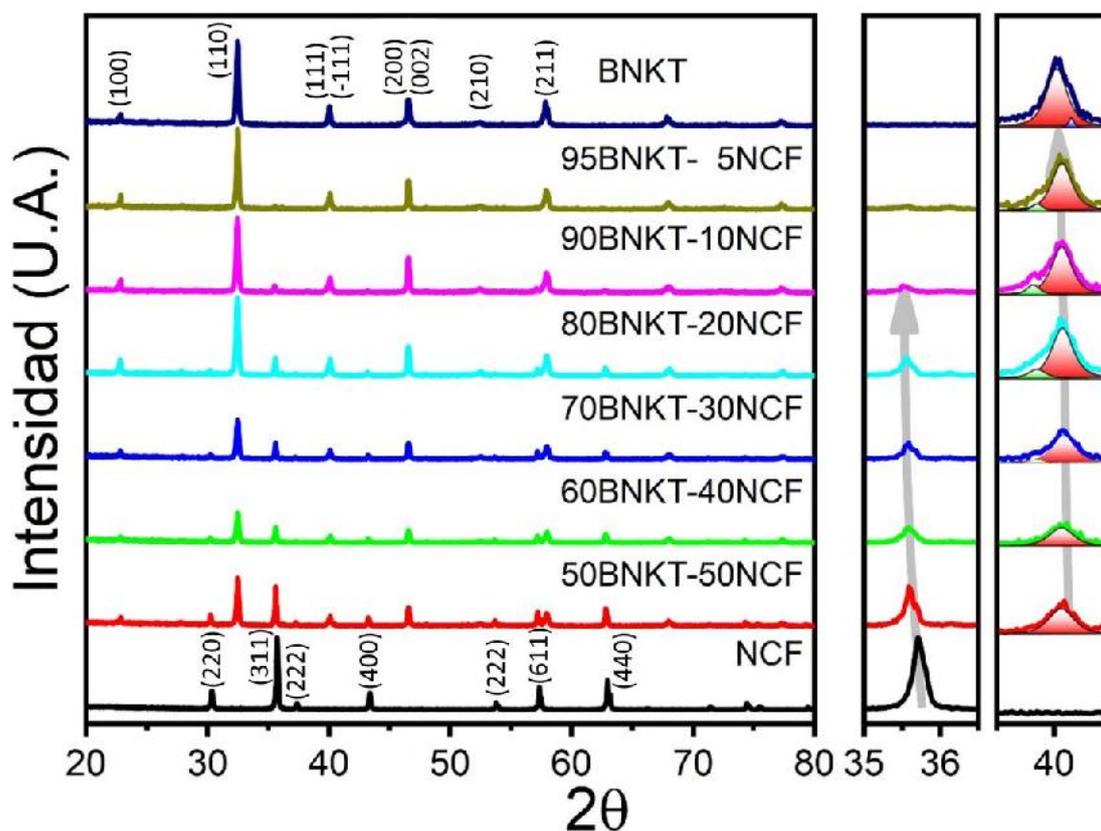


Figura 7.1. Diagramas de DRX de los compuestos $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=100, 95, 90, 80, 70, 60, 50$ y 0)

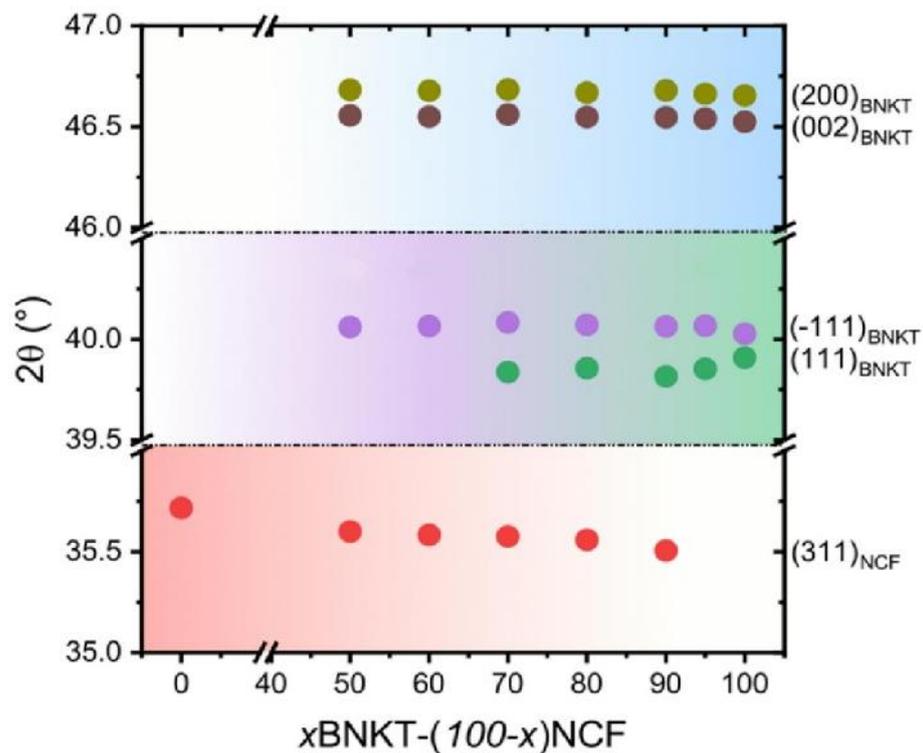


Figura 7.2. Evolución de la posición de los picos correspondientes a los planos (200)/(002) y (111)/(-111) de la fase BNKT y al plano (311) de la fase NCF.

En la Figura 7.3, se observan las imágenes MEB de las muestras sinterizadas a 1100°C por 5 horas.

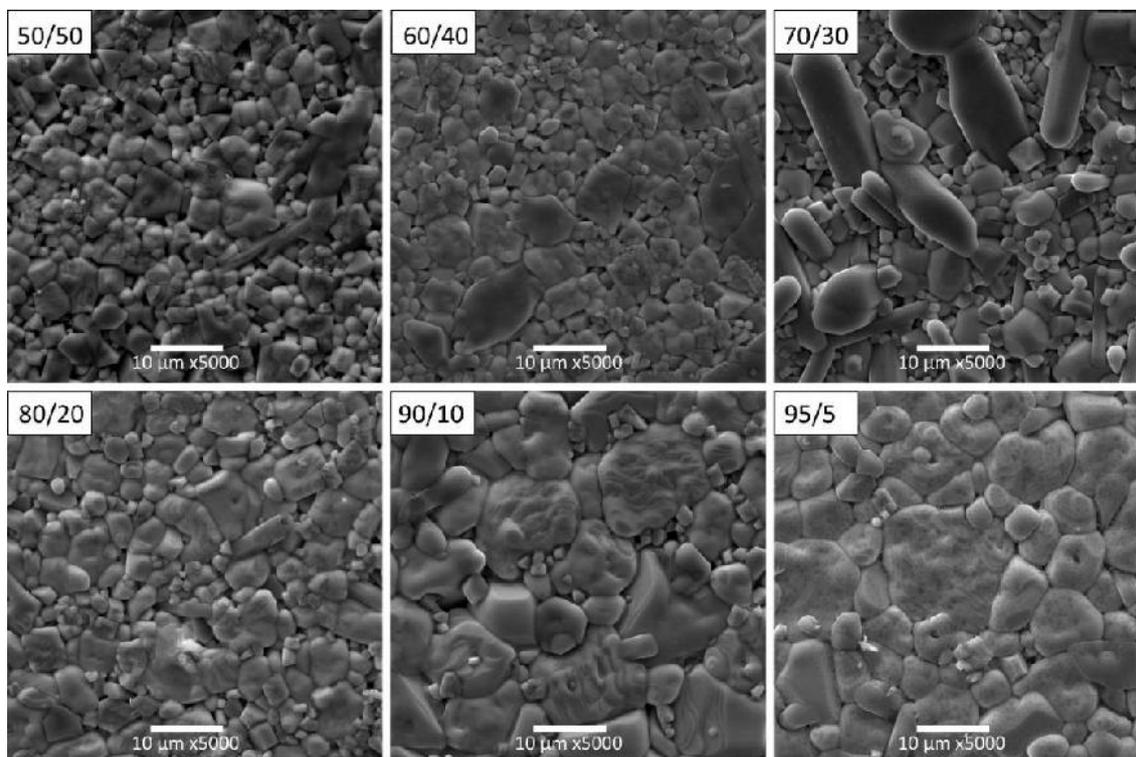


Figura 7.3. Imágenes MEB de las muestras $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95, 90, 80, 70, 60$ y 50).

En ellas se aprecia un importante incremento en el tamaño de grano a medida que disminuye la cantidad de NCF. También se puede apreciar en la muestra de composición 70/30 una fase secundaria en forma de barras. En este sentido, los granos más pequeños pueden corresponder a la fase de NCF, mientras que los granos más grandes al BNKT. Para verificarlo se realiza un mapeo de EDS (Figura 7.4) a fin de determinar la composición de estos granos.

En la Figura 7.4 se presenta a modo ilustrativo el mapeo EDS realizado a la muestra 90BNKT-10NCF. A fin de analizar la distribución de los distintos elementos dentro de la muestra, se establece como referencia en este trabajo el mapeo correspondiente al titanio. Del análisis de la distribución de elementos, es posible identificar la presencia de al menos tres fases a citar:

- Primera Zona: Posee un elevado contenido de iones titanio y potasio, y una pequeña cantidad de iones Fe, Ni y Co. Dado que en esta zona el contenido de bismuto se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica, se asigna esta región a la formación de una fase secundaria cuya composición se aleja de la correspondiente a las fases ferrita y piezoeléctrica. En este sentido, la formación de una fase secundaria de composición similar a la aquí reportada (Capítulo III y IV), fue previamente encontrada en cerámicos de composición BNKT [68,82].

- Segunda Zona: Registra menor intensidad de Ti, denominada “matriz”. Presenta una estequiometría muy similar a la del sistema BNKT, tal como fuera observado en los patrones de difracción de rayos X, con pequeños contenidos de Fe, Co y Ni.

- Tercera Zona: Corresponde a las zonas negras en el mapeo del titanio, o zonas sin titanio. Se observa en los otros mapeos la ausencia de bismuto y una alta concentración de Fe, Ni y Co, tal como se esperaría para la fase NCF. En esta tercera fase se encuentran pequeñas cantidades de K y Na.

Estas tres zonas se observan en todas las muestras analizadas por esta técnica. Además, debe tenerse en cuenta que para el análisis EDS, a medida que disminuye el peso atómico de los elementos (como en el caso del potasio, el sodio y, especialmente, el oxígeno), disminuye la exactitud. Estos resultados indican que, aunque las fases ferrita y piezoeléctrica se sintetizaron por separado, durante el proceso de sinterización se produce la difusión de diferentes iones, con la formación de una fase secundaria y el correspondiente cambio en las composiciones estequiométricas de las fases piezoeléctrica y ferrita. Además, esta fase y el aumento de la cantidad de ferrita son responsables de la disminución del tamaño de grano de la matriz de BNKT.

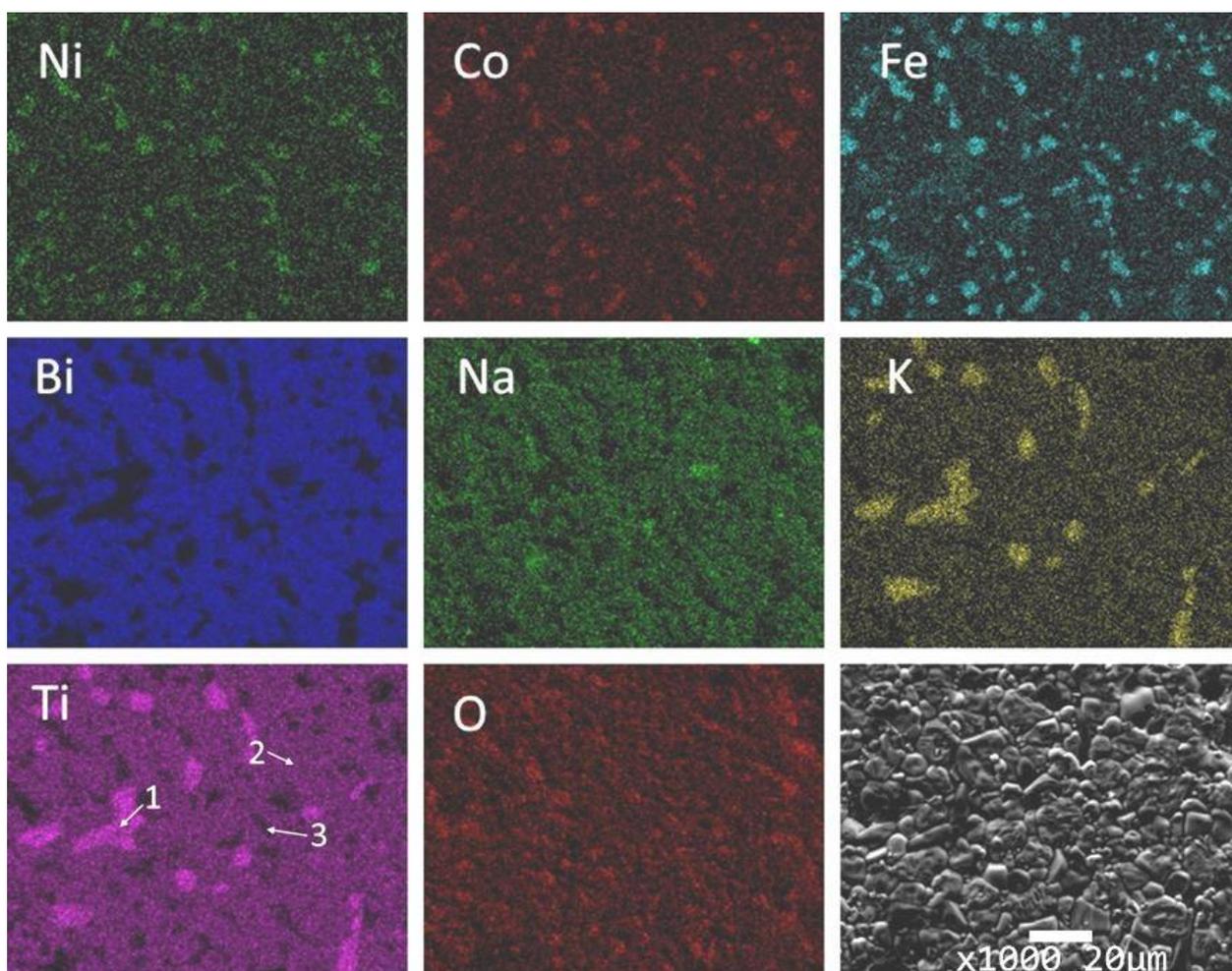


Figura 7.4. Mapeo por elementos de la muestra 90BNKT–10NCF.

En la Tabla 7.1 se reportan en la primera columna las densidades de las muestras sinterizadas. En la segunda columna se presentan las densidades calculadas a partir de la Ley de Vegard (Regla de las Mezclas) a partir de las densidades teóricas de la fase BNKT ($5,97 \text{ g/cm}^3$) [49] y de la fase NCF ($5,334 \text{ g/cm}^3$) [83]. A partir de las densidades teóricas se determinó el grado de densificación de las muestras, tal como se muestra en la tercera columna. Todas las muestras mantienen un grado de densificación similar dentro de los márgenes de error de la técnica utilizada.

BNKT-NCF	Densidad medida (g/cm^3)	Densidad calculada (g/cm^3)	Grado de densificación (%)
50-50	$5,17 \pm 0,03$	5,63	91,8
60-40	$5,19 \pm 0,02$	5,70	91,1
70-30	$5,32 \pm 0,09$	5,76	92,3
80-20	$5,40 \pm 0,08$	5,83	92,6
90-10	$5,45 \pm 0,07$	5,90	92,3
95-5	$5,47 \pm 0,06$	5,93	92,2

Tabla 7.1. Densidad, densidad calculada a partir de regla de las mezclas y grado de densificación de las muestras sinterizadas de BNKT-NCF

La Figura 7.5 muestra el espectro Raman de los compuestos sinterizados $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$. Para una mejor comprensión, también se presentan los espectros de las fases BNKT y NCF.

En la figura, se observa claramente una transición gradual de banda asignada a la fase BNKT pura a las bandas de ferrita a medida que aumenta el porcentaje de ferrita. Lo que se correlaciona con los resultados de difracción de rayos X y microscopía electrónica, para un material compuesto cerámico/cerámico de morfología tipo 0-3.

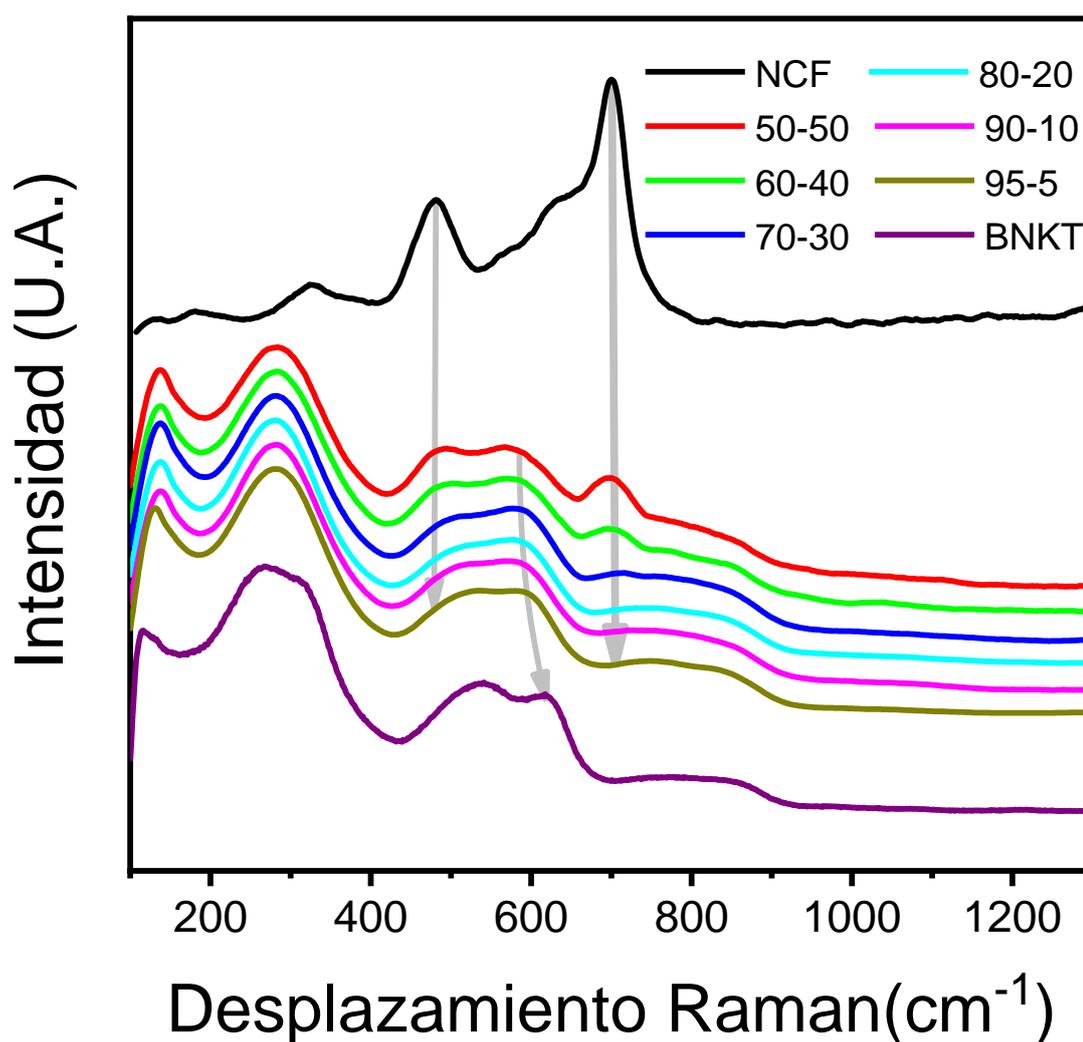


Figura 7.5. Espectros Raman de las muestras $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=100,95,90,80,70,60,50,0$).

7.3 Caracterización eléctrica, magnética y magnetoeléctrica

En la Figura 7.6 se presentan las curvas de permitividad real y pérdidas eléctricas de las muestras en función de la temperatura de los compuestos sinterizados.

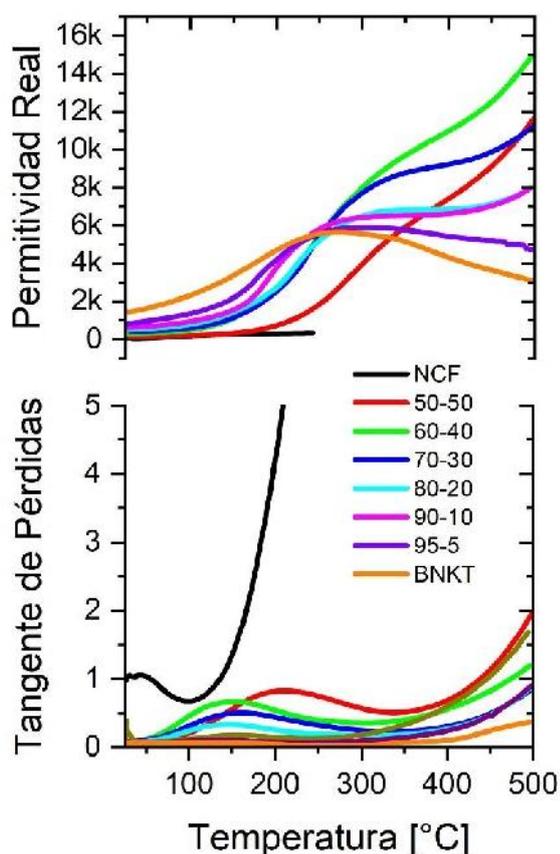


Figura 7.6. Permitividad real y tangente de pérdidas en función de la temperatura de las muestras $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=100,95,90,80,70,60,50,0$).

A partir de la figura, las curvas dieléctricas se pueden separar en dos zonas delimitadas por la temperatura del máximo de permitividad del BNKT (~ 250 °C). La primera zona, temperaturas menores a 250 °C, se observa que la permitividad real disminuye y las pérdidas dieléctricas aumentan a medida que aumenta la cantidad de NCF. En la segunda zona, temperaturas mayores a 250 °C, se observa un incremento en la permitividad real a medida que aumenta la proporción de fase magnética. Este aumento se asocia a la mayor conductividad de la ferrita con la temperatura. La muestra con 50% de fase ferrita se aleja de la secuencia en los valores de permitividad de los compuestos debido a la interconexión de la fase magnética a lo largo del compuesto (percolación de la fase), tal como se aprecia en los mapeos de los elementos obtenidos mediante EDS (Figura 7.7). En dicha figura se observa que la fase rica en hierro cubre

una gran porción de la muestra, alcanzando la interconexión de la fase. Este estado indica que se ha alcanzado la percolación de la fase y, en consecuencia, las propiedades de la fase ferrita controlan el comportamiento del compuesto.

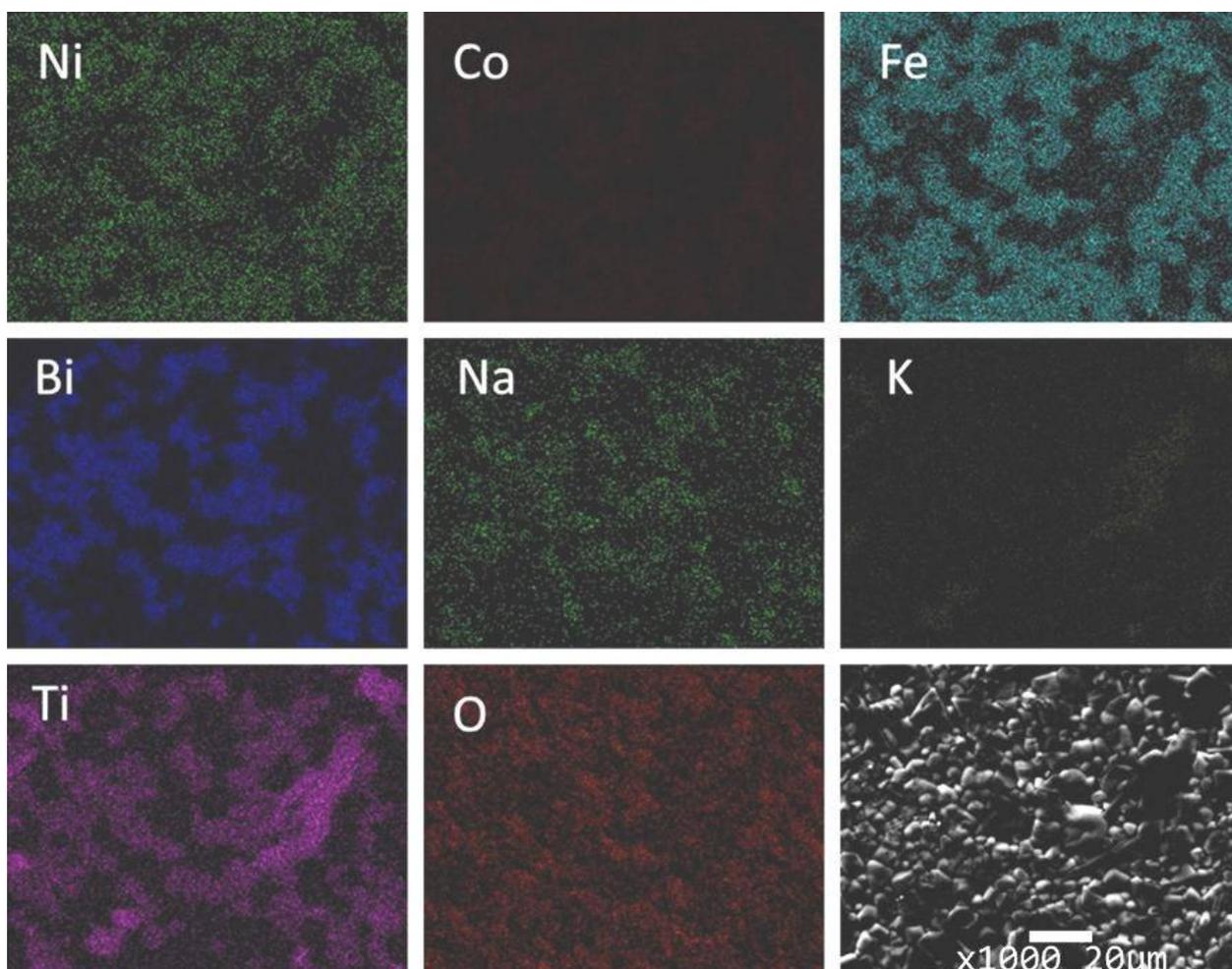


Figura 7.7. Mapeo por elementos de la muestra 50BNKT-50NCF.

En las curvas de histéresis magnética, Figura 7.8, se compara el comportamiento de la fase ferrita con cada una de las mezclas realizadas. Considerando que la ferrita es la única fase magnética y que la respuesta magnética depende del contenido de esta fase presente en el compuesto, se puede observar tanto en la Figura 7.8 como en la Tabla 7.2 una desviación de la linealidad en la magnetización de saturación (M_s) con respecto a la magnetización calculada por la Ley de Vegard. Tal como se evidenció por otras técnicas, parte de los iones de la fase magnética estarían migrando a la fase piezoeléctrica y, por lo tanto, en las composiciones con 80% o más de fase piezoeléctrica resulta más notorio el alejamiento de la linealidad. También, se evidencia una caída en el valor del campo coercitivo a medida que disminuye el contenido de ferrita que estaría producida por una variación en el tamaño de grano y/o difusión de los iones de la fase magnética hacia la piezoeléctrica. La magnetización de saturación calculada se tomó

en base a los resultados obtenidos de magnetización de saturación del NCF sinterizado a 1100 °C por medio de reacción de estado sólido.

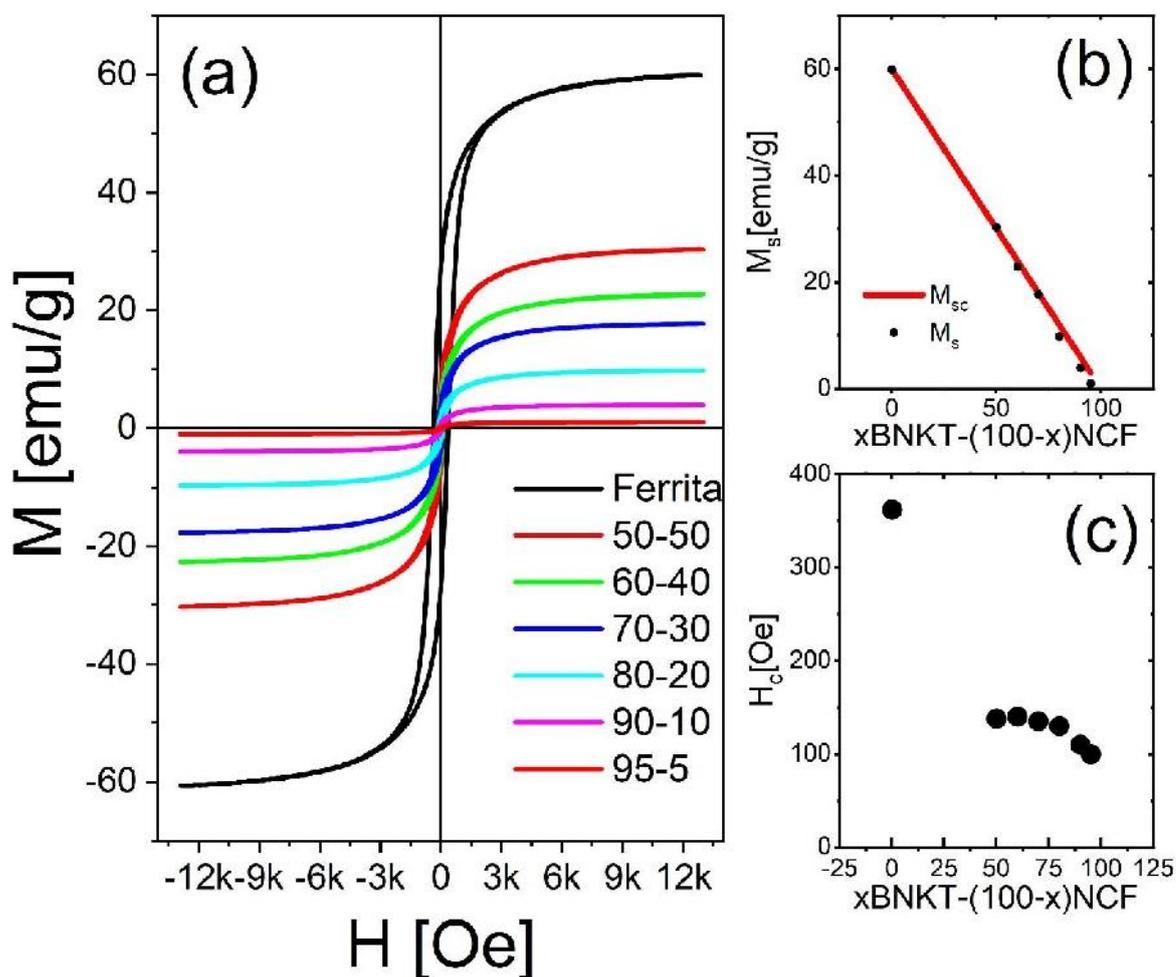


Figura 7.8. Histéresis magnética (a) de la ferrita y de mezclas de BNKT-NCF. Magnetización de saturación (b) y campo coercitivo (c) vs composición.

Muestra	M_s (emu/g)	M_{sc} (emu/g)	H_c (Oe)
NCF	59,9	-	362
50/50	30,3	30,0	138
60/40	22,9	24,0	140
70/30	17,7	18,0	135
80/20	9,8	12,0	130
90/10	3,9	6,0	110
95/5	1,01	3,0	100

Tabla 7.2. Magnetización de saturación, magnetización calculada a partir del valor obtenido para NCF puro y campo coercitivo de las muestras sinterizadas.

En la Figura 7.9 se presenta el coeficiente magnetoeléctrico en función del campo magnético DC con un campo magnético AC de 20e y 1kHz aplicado para los distintos compuestos sinterizados. Para realizar esta caracterización, durante el desarrollo de esta tesis, se diseñó y construyó el equipo completo para la determinación del coeficiente magnetoeléctrico de materiales (más detalles sobre el equipo desarrollado se brindan en el Anexo II). En la figura se aprecia un aumento del coeficiente magnetoeléctrico a medida que aumenta el contenido de NCF teniendo un máximo en la composición 70BNKT-30NCF y disminuyendo considerablemente en la muestra de 60BNKT-40NCF. Si se considera la variación del constante piezoeléctrico d_{33} es posible afirmar que la coeficiente magnetoeléctrica no aumenta proporcionalmente con el valor del coeficiente piezoeléctrico, sino que resulta de mayor importancia para esta propiedad la posible interacción directa entre la fase ferrita y piezoeléctrica.

Al analizar el comportamiento a altos campos, se detecta un cambio de signo en la respuesta magnetoeléctrica ligada a respuesta magnetostrictiva de las ferritas que presentan cobalto y níquel en su composición. Este efecto se asocia a que estas ferritas se comprimen hasta superar un campo magnético y, a partir de ese valor, comienzan a dilatarse [84].

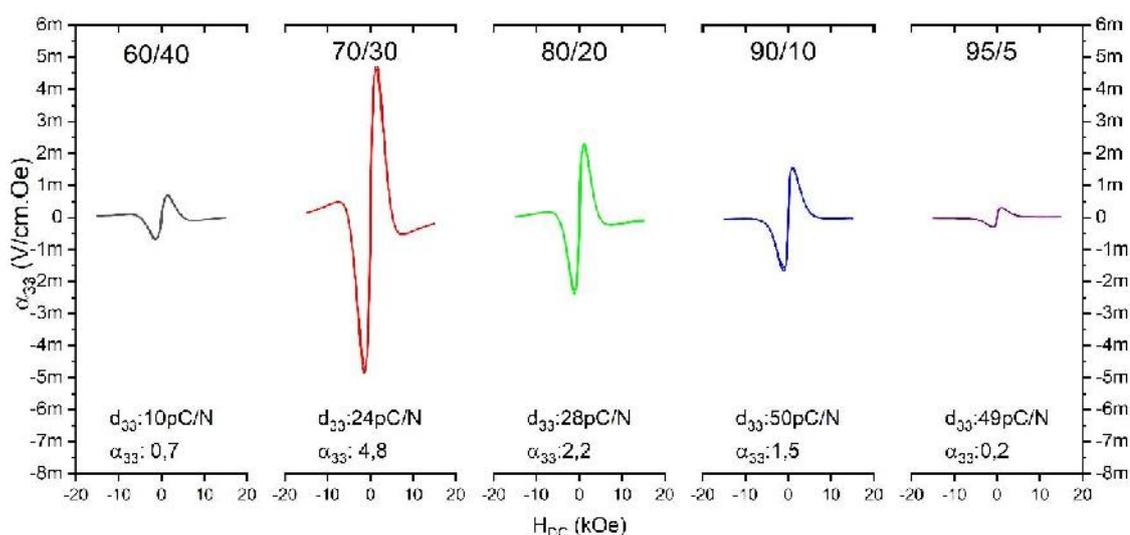


Figura 7.9. Coeficiente magnetoeléctrico (α_{33}) en función del campo magnético DC. (Campo AC 2G 1kHz).

7.4 Conclusiones parciales

Teniendo en cuenta los valores obtenidos en el coeficiente magnetoeléctrico de los compuestos $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ se puede concluir que el máximo valor se obtiene a través de un compromiso entre la constante piezoeléctrica (d_{33}) y la saturación magnética (M_s), donde el contacto de ambas fases influenciado por el tamaño de grano relativo de ambas fases, también resulta relevante. En efecto, para bajos contenidos de la fase ferrita, se produce un aumento desmedido en el tamaño de grano de la fase piezoeléctrica que dificulta el contacto entre las

partículas de las dos fases. Por el contrario, la adición de un mayor contenido de fase ferrita, inhibe el crecimiento de los granos de la fase piezoeléctrica y favorece el contacto entre las dos fases. Estas variaciones microestructurales se encontraron acompañadas por la existencia de una fase secundaria rica en titanio y potasio y por la interdifusión de iones hierro, níquel y cobalto dentro de la fase BNKT, así como de la difusión de iones potasio y sodio. Estas desviaciones composicionales sumadas a los efectos microestructurales son responsables del alejamiento de la magnetización de saturación observada respecto a lo calculado.

CAPÍTULO VIII

CAPÍTULO VIII: OBTENCIÓN DE COMPUESTOS MAGNETOELÉCTRICOS $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (Sol-Gel) - $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Pechini)

8.1 Introducción

En este capítulo se describe la síntesis y evaluación de los compuestos magnetoeléctricos de composición $x\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3-(100-x)\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ conformados a través de la mezcla de los materiales cerámicos individuales (BNKT y NCF) obtenidos por métodos químicos (Sol-Gel y Pechini).

8.2 Caracterización estructural y microestructural

Los polvos de composición BNKT obtenidos mediante el método Sol-Gel (Capítulo IV) y posteriormente calcinados a 700 °C durante 30 minutos y NCF obtenidos por el método Pechini (Capítulo VI), con posterior calcinación a 850 °C por 2 horas, se mezclaron en diferentes proporciones $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95, 90, 80, 70, 60\%$ m/m). La mezcla fue realizada durante 15 minutos en medio alcohólico en un molino planetario a una velocidad de 700 rpm. Los polvos fueron prensados uniaxialmente con una presión de 500 MPa, para conformar pastillas de 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Los compuestos cerámicos de composición 70BNKT-30NCF se sinterizaron a temperaturas entre 950 y 1150 °C durante 2 horas para evitar la volatilización de los elementos alcalinos y el bismuto y, así, determinar la mejor temperatura de sinterizado mediante la optimización de la densidad de las muestras.

En la Tabla 8.1 y la Figura 8.1 se presentan las densidades de las muestras sinterizadas entre 950 y 1150 °C correspondientes a la composición 70BNKT-30NCF.

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³)	Densificación (%)
950	5,16 ± 0,02	89,54%
975	5,23 ± 0,04	90,73%
1000	5,04 ± 0,08	87,44%
1025	4,98 ± 0,08	86,32%
1050	4,60 ± 0,20	80,41%
1075	4,39 ± 0,01	76,18%
1100	4,10 ± 0,10	70,38%
1150	3,55 ± 0,06	61,59%

Tabla 8.1. Densidad y grado de densificación de las muestras 70BNKT-30NCF sinterizadas entre 950 y 1150 °C.

A partir de la Ley de Vegard (Regla de las Mezclas), considerando las densidades teóricas de la fase BNKT (5,97 g/cm³) [49] y de la fase NCF (5,334 g/cm³) [83] se calculó la densidad teórica

del compuesto, $5,78 \text{ g/cm}^3$. Con este valor se determinó el grado de densificación de las distintas muestras, tal como se muestra en la tercera columna de la Tabla 8.1. En estos resultados se observa un máximo en la densidad, $5,23 \text{ gr/cm}^3$, a una temperatura de sinterización de 975°C , debido a la reactividad de las fases.

En la Figura 8.1 se presentan los diagramas de DRX pertenecientes a las muestras de composición 70BNKT-30NCF sinterizadas entre 950 y 1025°C . En la parte superior e inferior, se presentan los diagramas del NCF (espinela) y BNKT (perovskita), respectivamente. En la figura no se observan cambios en los picos pertenecientes a cada una de las fases a medida que se incrementa la temperatura de sinterizado. Por lo que, teniendo en cuenta los resultados de DRX y densidad, se decidió establecer 975°C como temperatura de sinterizado óptima.

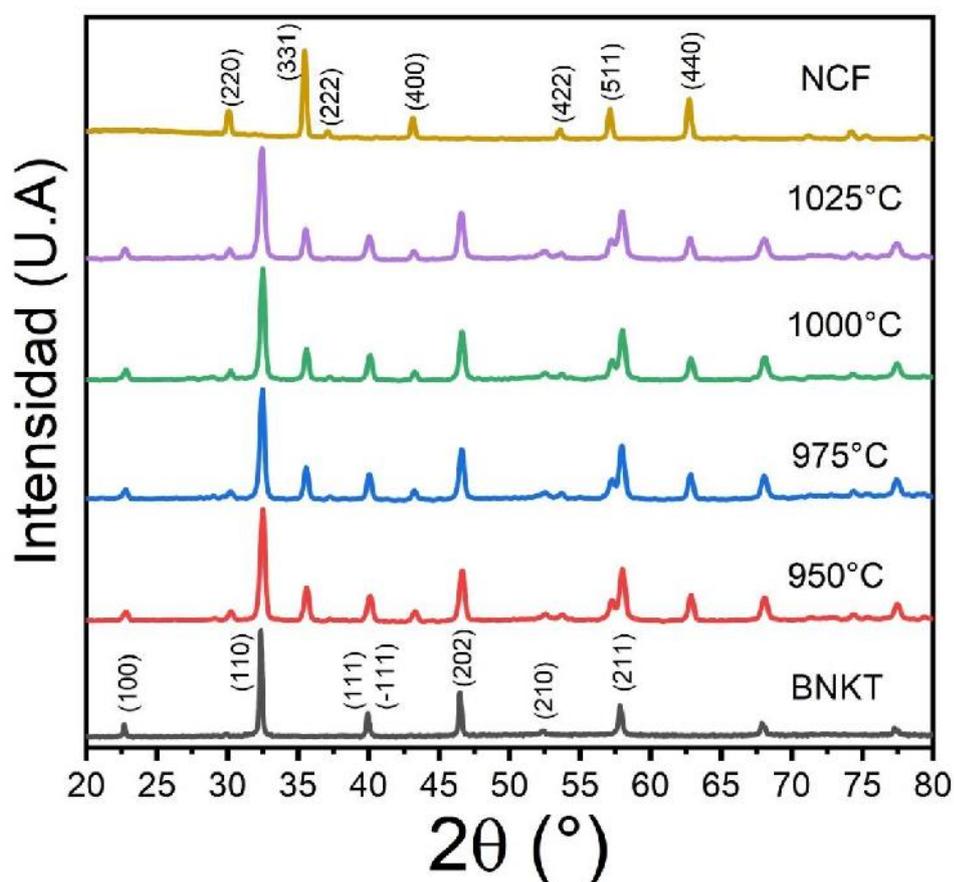


Figura 8.1. Diagramas de DRX de los compuestos 70BNKT-30NCF a diferentes temperaturas de sinterizado, BNKT y NCF.

En la Figura 8.2 se presentan los diagramas de DRX pertenecientes a las muestras con diferentes composiciones sinterizadas a 975°C . En la parte superior e inferior, se presentan los diagramas de las fases BNKT (perovskita) y NCF (espinela), respectivamente. En la figura se puede verificar un cambio en las intensidades relativas entre los picos pertenecientes a cada una de las fases, perovskita y espinela, debido al cambio de composición de las muestras. En los insertos de la figura, se observa al igual que en las muestras obtenidas por reacción en estado

sólido con activación mecanoquímica, el desplazamiento de los picos pertenecientes a las fases presentes en el compuesto ($\sim 36^\circ$ y $\sim 40^\circ$ pertenecientes al NCF y BNKT, respectivamente). Estos desplazamientos evidencian la interdifusión de los iones entre las fases.

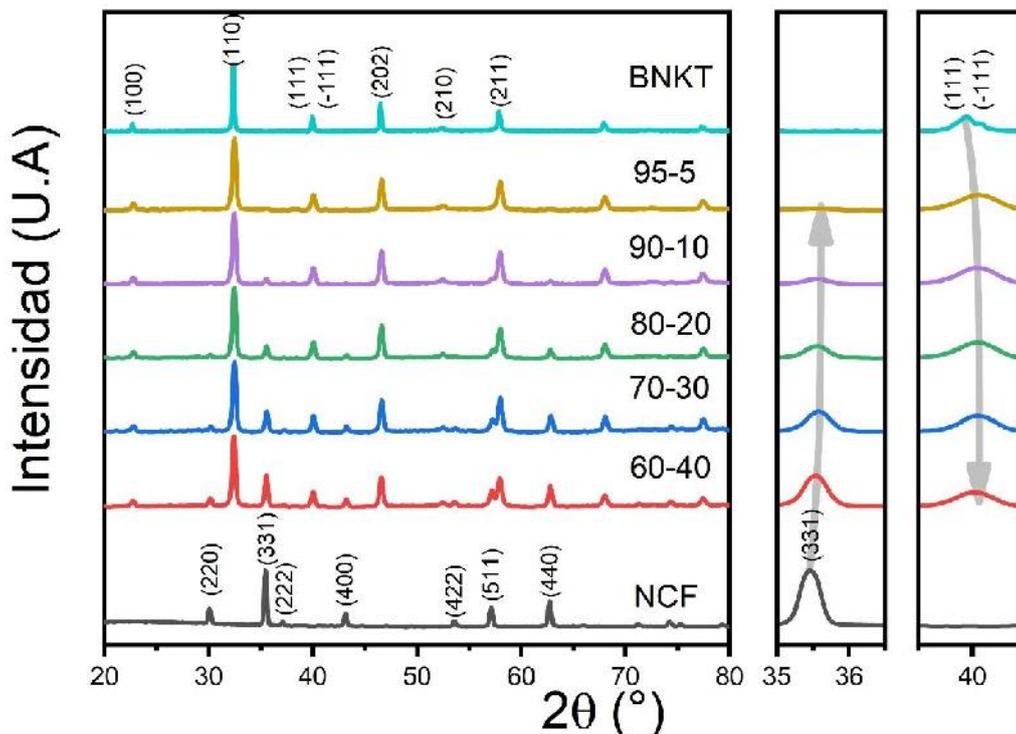


Figura 8.2 Diagramas de DRX de los cerámicos de composición $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=100, 95, 90, 80, 70, 60, 0$).

En la Figura 8.3, se observan las imágenes de MEB de las muestras sinterizadas a 975°C por 2 horas. En ellas se aprecia un importante incremento del tamaño de grano en la fase BNKT a medida que disminuye la cantidad de NCF. En estas muestras se produce el mismo efecto que las muestras analizadas en el Capítulo VII con el agregado de la fase NCF. A bajos contenidos de fase ferrita, los granos de la fase piezoeléctrica aumentan significativamente su tamaño en comparación a las muestras de BNKT sinterizadas por separado. Sin embargo, a medida que se incrementa la cantidad de la fase ferrita, se produce una restricción estérica en el crecimiento de los granos de la fase piezoeléctrica.

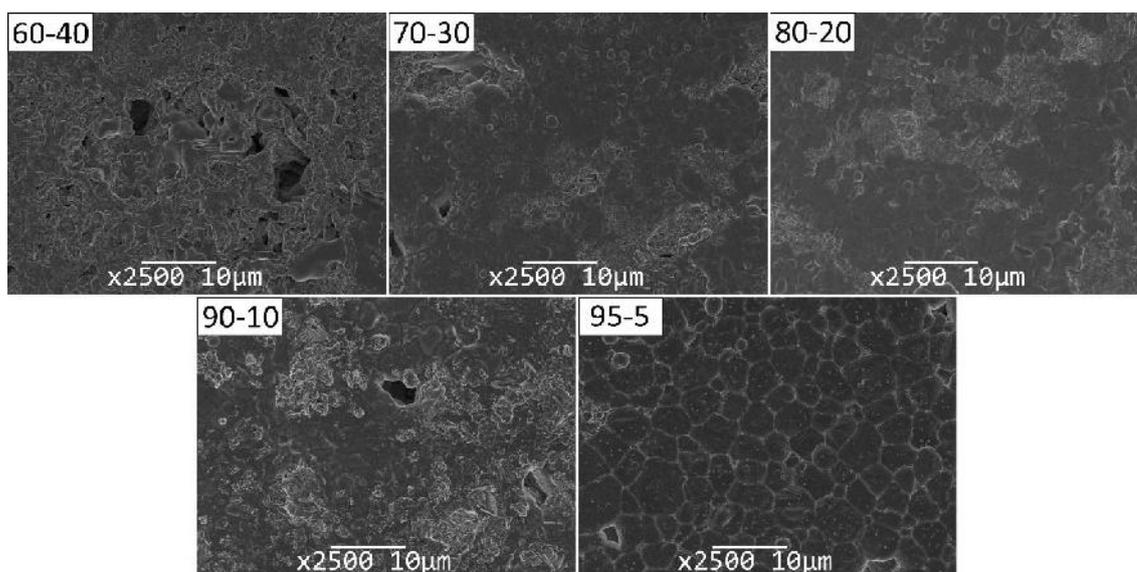


Figura 8.3. Imágenes MEB de los cerámicos de composición $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95, 90, 80, 70, 60$) sinterizados a 975°C .

En la Figura 8.4 se presenta el mapeo EDS realizado a la muestra de $90\text{BNKT}-10\text{NCF}$. Tomando la misma metodología de análisis que en las muestras obtenidas enteramente por estado sólido, es posible identificar dos fases bien marcadas. En la primera de ellas se encuentran los elementos correspondientes a la fase piezoeléctrica (BNKT), pero como se vio en el Capítulo anterior con presencia de iones de Fe, Ni y Co procedentes de la interdifusión entre las fases. La segunda zona, corresponde a la fase magnética (NCF), con pequeñas cantidades de los elementos alcalinos y de titanio. Estas zonas se observan en todas las muestras analizadas.

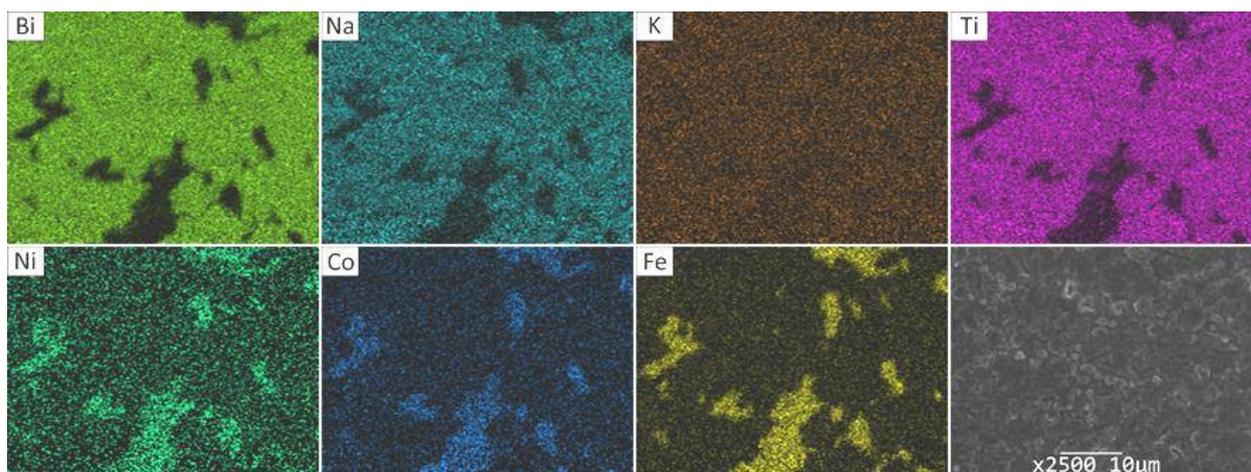


Figura 8.4. Mapeos EDS de la muestra cerámica de composición $90\text{BNKT}-10\text{NCF}$.

Estos resultados confirman lo detectado en las muestras obtenidas por estado sólido, donde si bien las muestras fueron nuevamente sintetizadas por separado, durante el sinterizado se produce la difusión de sus componentes. Este efecto se ve incrementado debido al método

de obtención de las fases (Sol-Gel y Pechini) donde la reactividad inicial es mayor debido al gran área superficial de los polvos.

En la Tabla 8.2 se reportan en la primera columna las densidades de las muestras sinterizadas a 975 °C. En la segunda columna se presentan las densidades calculadas a partir de la Ley de Vegard. A partir de las densidades teóricas calculadas se determinó el grado de densificación de las muestras, tal como se muestra en la tercera columna. Todas las muestras mantienen un grado de densificación similar dentro de los márgenes de error de la técnica utilizada.

BNKT-NCF	Densidad (g/cm ³)	Densidad calculada (g/cm ³)	Grado de densificación
60-40	5,07 ± 0,07	5,70	89,0%
70-30	5,23 ± 0,04	5,76	90,7%
80-20	5,29 ± 0,04	5,83	90,8%
90-10	5,34 ± 0,09	5,90	90,5%
95-05	5,33 ± 0,08	5,93	89,8%

Tabla 8.2. Densidades medidas y calculadas y grado de densificación de los cerámicos compuestos sinterizados a 975 °C

La Figura 8.5 muestra el espectro Raman de los compuestos sinterizados xBNKT-(100-x)NCF.

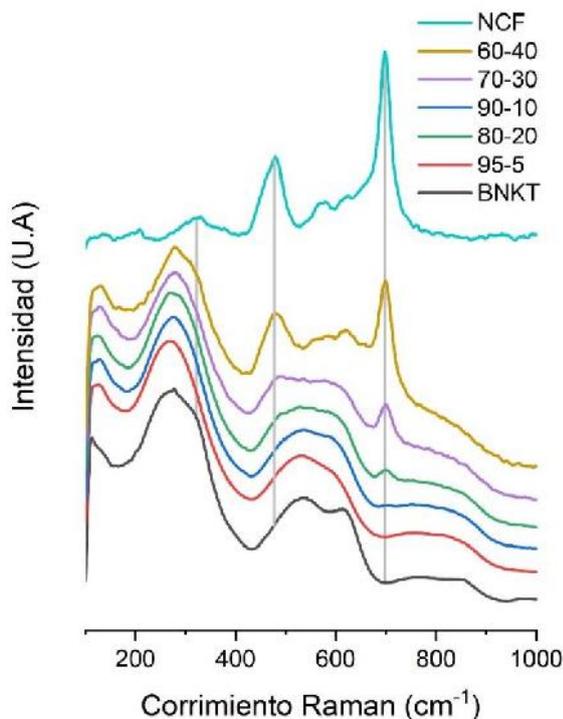


Figura 8.5. Espectros Raman de las muestras xBNKT-(100-x)NCF (x=100,95,90,80,70,60,0).

Al igual que en el capítulo anterior, también se presentan los espectros de las fases BNKT y NCF sinterizados mediante método químico. En la figura, se observa una transición gradual de banda asignada a la fase BNKT pura a las bandas de ferrita a medida que aumenta el porcentaje de ferrita, tal como se esperaba para las mezclas.

8.3 Caracterización eléctrica

En la Figura 8.6 se presentan la permitividad real y las pérdidas eléctricas de la muestra 70BNKT-30NCF en función de la temperatura a varias frecuencias. Se observa que tanto las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) como los valores de permitividad son menores a mayor frecuencia. Como fue reportado en el sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-PbTiO}_3$ [85], para explicar este comportamiento se debe tener en cuenta la polarización de carga espacial o polarización interfacial debida a la existencia de barreras interfaciales en los bordes de grano [16]. Esta polarización resulta responsable del alto valor de la permitividad real a bajas frecuencias. A medida que aumenta la frecuencia del campo alterno aplicado, los electrones no pueden seguir la variación del campo eléctrico y, en consecuencia, no se acumulan en los límites del grano y la permitividad disminuye.

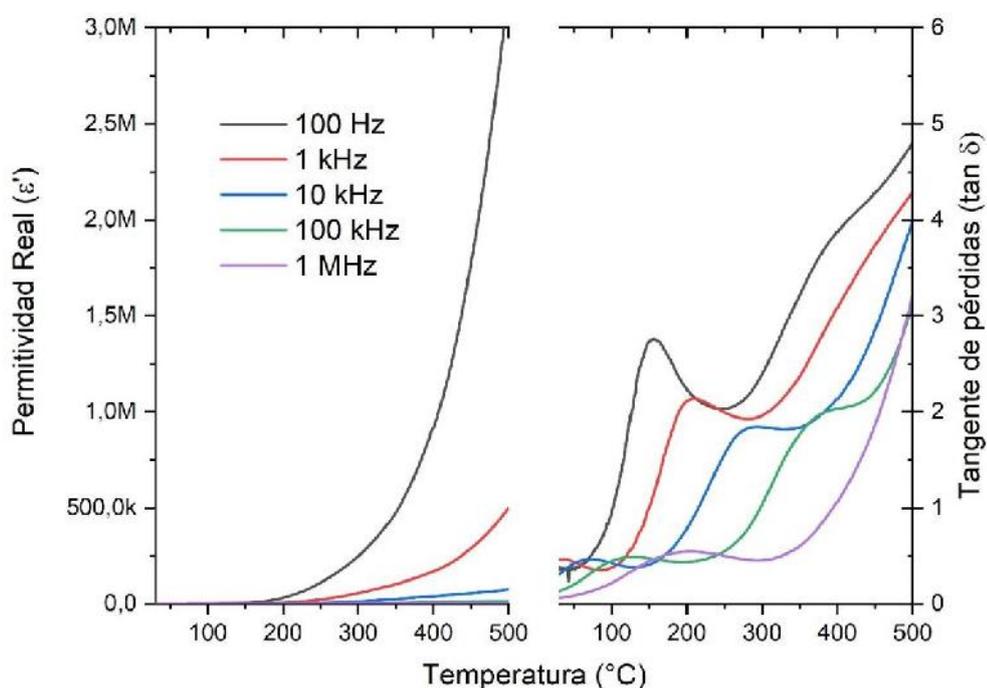


Figura 8.6. Permitividad real y tangente de pérdidas en función de la temperatura de las muestras 70BNKT-30NCFa distintas frecuencias.

En el mismo sentido, se observa una disminución en la tangente de pérdida dieléctrica con el aumento de frecuencia seguida de la aparición de un pico de relajación que se desplaza a mayores temperaturas con la frecuencia aplicada. Por otro lado, el incremento en el valor de la

tangente de pérdida con el aumento de la temperatura puede asociarse con un incremento en la conducción de corriente térmicamente activada.

En la Figura 8.7 se presentan la permitividad real y las pérdidas eléctricas de las muestras en función de la temperatura a 1MHz de los compuestos sinterizados. La permitividad real presenta un máximo en 309 °C para la composición 95BNKT-5NCF que aumenta a medida que se incrementa el contenido de fase ferrita hasta desaparecer completamente al superar el 30% en peso (312, 317 °C). Este efecto puede asociarse a que la temperatura del máximo característico de la fase piezoeléctrica pasa a enmascararse con el aumento de la conductividad a altas temperaturas típica de la fase ferrita. En coincidencia con esta observación, las pérdidas dieléctricas aumentan notablemente luego de superar la temperatura del máximo.

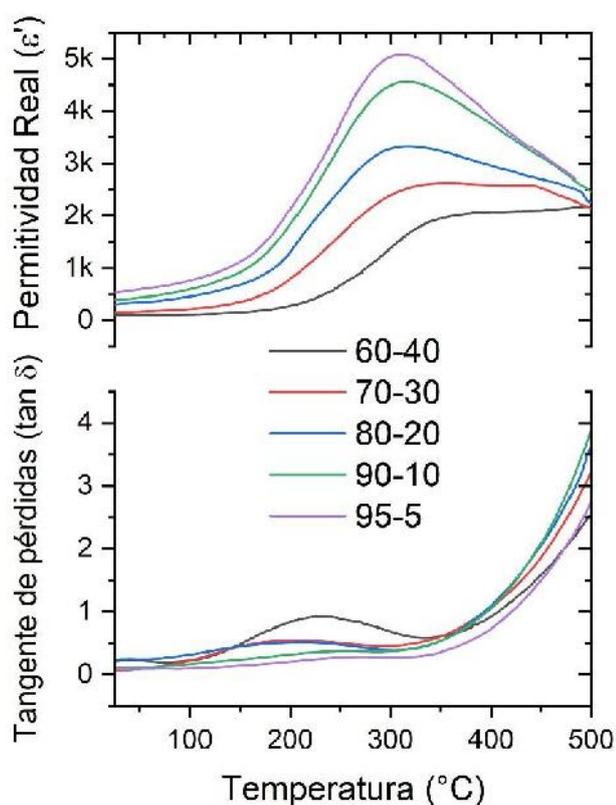


Figura 8.7. Permitividad real y tangente de pérdidas en función de la temperatura de las muestras $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95,90,80,70,60$) a 1MHz.

8.4 Caracterización magnética

En las curvas de histéresis magnéticas, Figura 8.8, se compara el comportamiento de cada una de las mezclas. Considerando que la ferrita es la única fase magnética y que el magnetismo depende del contenido de la fase magnética presente en el compuesto, se puede observar en la Figura 8.8 y en la Tabla 8.3 una clara desviación de la linealidad en la

magnetización de saturación (M_s) con respecto a la magnetización calculada por la Ley de Vegard. Por otro lado, a diferencia de lo observado en los compuestos obtenidos por reacción en estado sólido, se identifica que el campo coercitivo es mayor a medida que se aumenta la proporción de fase piezoeléctrica en el compuesto. Este efecto puede relacionarse a posibles cambios composicionales y en el tamaño de grano de la fase magnética.

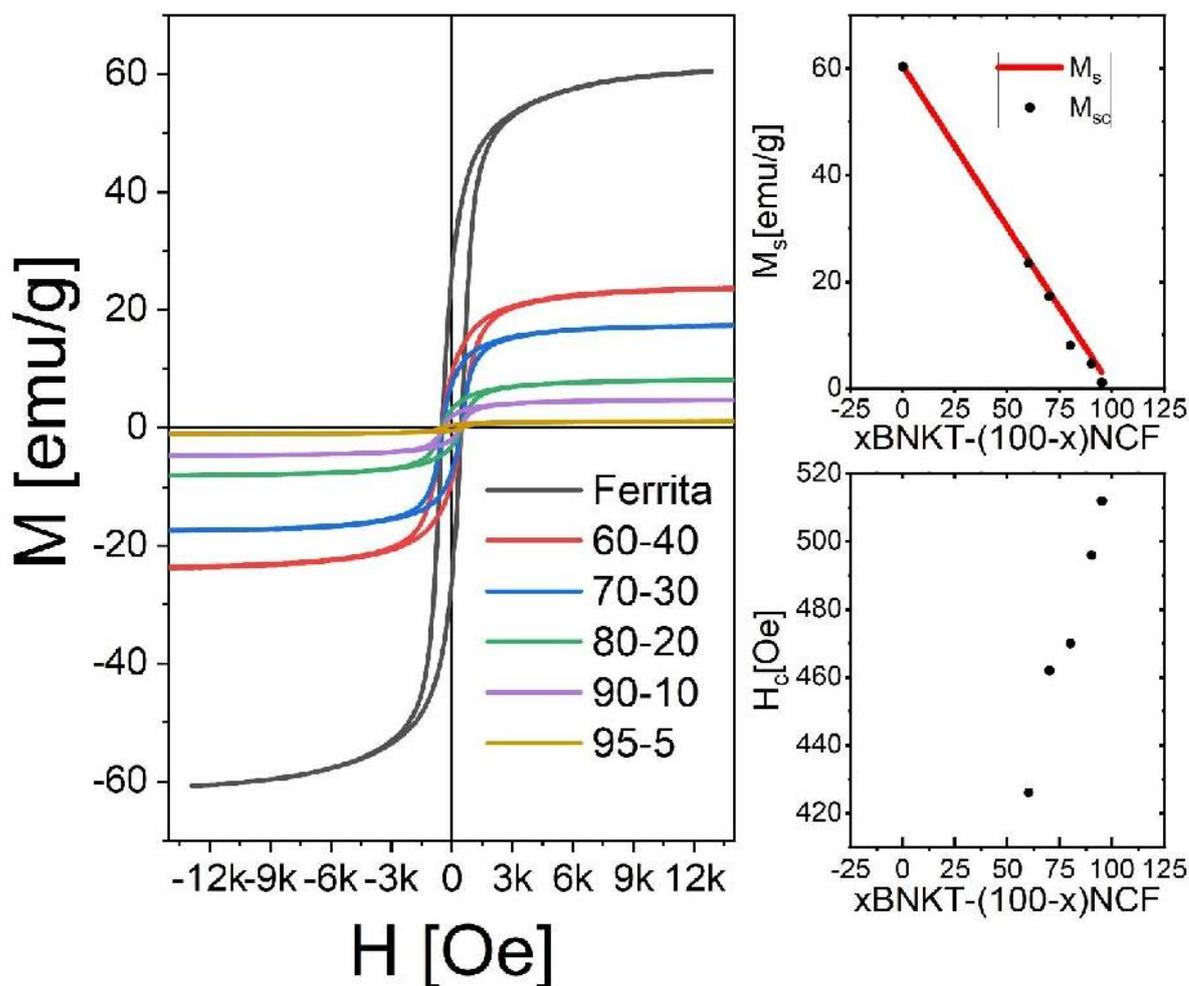


Figura 8.8 Curvas de histéresis magnética.

Muestra	M_s (emu/gr)	M_{sc} (emu/gr)	H_c (Oe)
Ferrita	60,36	-	480
60-40	23,54	24,14	426
70-30	17,27	18,11	462
80-20	8,1	12,07	470
90-10	4,7	6,04	496
95-5	1,1	3,02	512

Tabla 8.3 Valores de magnetización de saturación experimental (M_s) y campo coercitivo de los compuestos de composición $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95, 90, 80, 70, 60, 0$).

8.5 Conclusiones parciales

Teniendo en cuentas los resultados obtenidos para los compuestos $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ preparado mediante rutas químicas, se puede concluir que la gran reactividad de los polvos dificulta la correcta densificación de las muestras. De hecho, el grado de densificación alcanzado cercano al 90% en todos los compuestos dificultó el proceso de polarización para la determinación de las propiedades piezoeléctricas y magnetoeléctricas. Asimismo, se presupone un mayor fenómeno de difusión que el encontrado en las muestras sinterizadas con polvos obtenidos por reacción en estado sólido. Esta interdifusión incrementó la conductividad de los compuestos, y sumado a los pobres índices de densificación, impidió la correcta polarización a altos campos eléctricos para la determinación de las propiedades piezoeléctricas y magnetoeléctricas.

CAPÍTULO IX

CAPÍTULO IX: OBTENCIÓN DE COMPUESTOS MAGNETOELÉCTRICOS $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (Estado Sólido) - $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Pechini)

9.1 Introducción

En este capítulo se analizan los resultados de la síntesis y caracterización de los materiales compuestos magnetoeléctricos de composición $x\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3-(100-x)\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtenidos a partir de la mezcla de los sistemas cerámicos BNKT y NCF conformados previamente por reacción en estado sólido con activación mecanoquímica (BNKT) y el método químico Pechini (NCF), respectivamente.

9.2 Caracterización estructural y microestructural

Los polvos de composición BNKT obtenidos mediante el método reacción en estado sólido con activación mecanoquímica y posteriormente calcinados a 700 °C durante 2 horas y NCF obtenidos por el método Pechini, con posterior calcinación a 850 °C por 2 horas, se mezclaron en diferentes proporciones $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95, 90, 80, 70, 60\%$ m/m). La mezcla fue realizada durante 1,5 horas en medio alcohólico en un molino planetario a una velocidad de 700 rpm. Las pastillas fueron prensadas en discos de 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Los compuestos cerámicos de composición 70BNKT-30NCF se sinterizaron a temperaturas entre 1050 y 1125 °C durante 2 horas para determinar la mejor temperatura de sinterizado.

En la Tabla 8.1 se presentan las densidades de las muestras sinterizadas entre 1050 y 1125 °C de la composición 70BNKT-30NCF. A partir de la Ley de Vegard (Regla de las Mezclas), considerando las densidades teóricas de la fase BNKT (5,97 g/cm³)[49], y de la fase NCF (5,334 g/cm³) [83] se calculó la densidad teórica del compuesto, 5,78 g/cm³. Con este valor se determinó el grado de densificación de las distintas muestras, tal como se muestra en la tercera columna. En estos resultados se observa un máximo en la densidad a una temperatura de sinterizado entre 1050 °C y 1075°C.

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³)	Densificación (%)
1050	5,17 ± 0,08	89,6
1075	5,18 ± 0,07	89,8
1100	4,40 ± 0,20	76,8
1125	4,20 ± 0,10	73,1

Tabla 9.1. Densidad y grado de densificación de las muestras 70BNKT-30NCF sinterizadas entre 1050 y 1125°C.

En la Figura 9.1 se presentan los diagramas de DRX pertenecientes a las muestras de composición 70BNKT-30NCF sinterizadas entre 1050 y 1125°C. En los patrones sólo se observan todos los picos correspondientes a BNKT y NCF, tal como fueron mostrados en los capítulos anteriores.

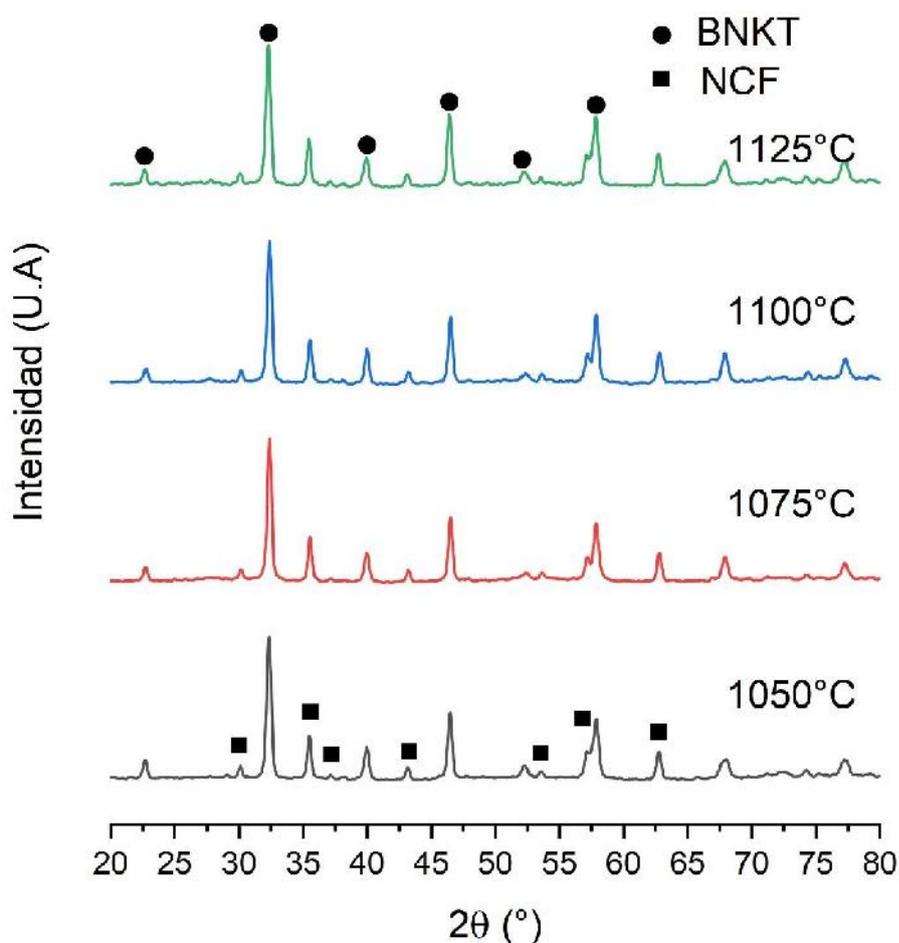


Figura 9.1. Diagramas de DRX de los compuestos 70BNKT-30NCF (1050, 1075, 1100 y 1125°C).

Teniendo a disposición el equipamiento para realizar mediciones magnetoeléctricas, se decidió utilizar la propiedad final requerida en este tipo de materiales como medida que facilite la decisión de la mejor temperatura de sinterizado. En la Figura 9.2 se presentan las curvas de factor de acoplamiento magnetoeléctrico (α_{ME}) en función del campo magnético DC para las muestras de composición 70BNKT-30NCF sinterizadas entre 1050 y 1125 °C. Como se observa en la figura se presenta un máximo en el valor del α_{ME} para las muestras sinterizadas a 1075 °C, que coincide con el máximo valor de densidad medida. Por otro lado, se determinó que la constante piezoeléctrica de los compuestos aumentó con la temperatura de sinterizado. Como fue observado con las muestras sinterizadas enteramente mediante reacción en estado sólido

con activación mecanoquímica, Capítulo VII, el aumento de la constante piezoeléctrica no refleja un aumento en el factor de acoplamiento magnetoeléctrico. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se decidió 1075°C como temperatura óptima de sinterizado.

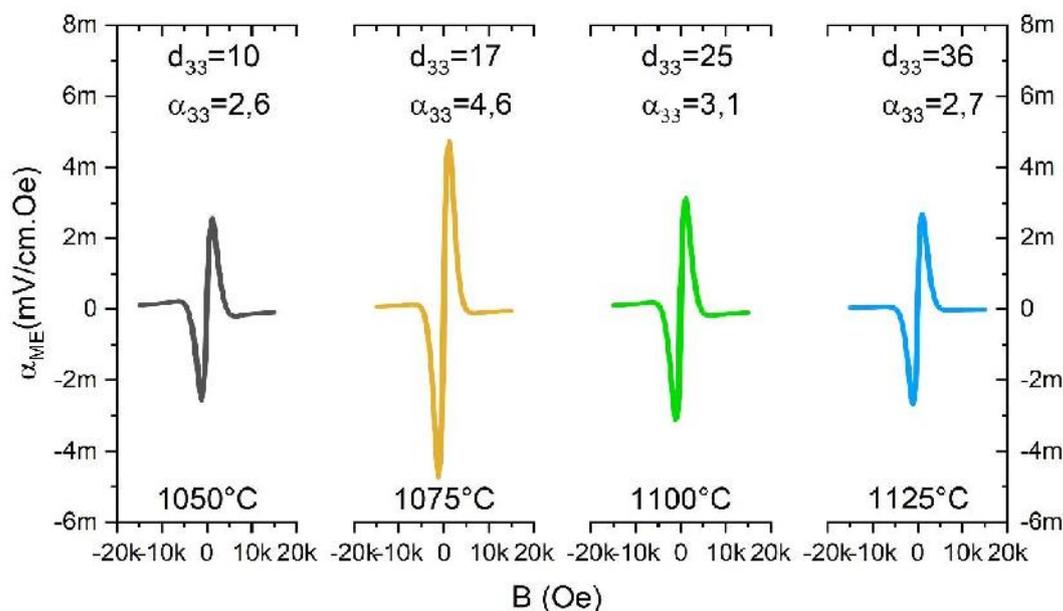


Figura 9.2. Coeficiente magnetoeléctrico (α_{33}) en función del campo magnético DC. (Campo AC 2G 1kHz).

En la Figura 9.3 se presentan los diagramas de DRX pertenecientes a las muestras con diferentes composiciones sinterizadas a 1075 °C. En la parte superior e inferior, se presentan los diagramas del BNKT (perovskita) y NCF (espinela), respectivamente. En la figura se puede observar un cambio en las intensidades relativas entre los picos pertenecientes a cada una de las fases, perovskita y espinela. Como en los capítulos anteriores se observa un desplazamiento de los picos de ambas fases con el cambio de composición de la mezcla.

En las imágenes de MEB, Figura 9.4, de las muestras sinterizadas a 1075 °C por dos horas se observa la presencia clara de tres fases. Dos con granos equiaxiales y uno con forma de barras, ya observadas en las muestras de BNKT y los compuestos obtenidos por los otros métodos. Dentro de las zonas de granos equiaxiales se observa una con granos más grandes con tamaños superiores a 1 μm y otra zona con granos con dimensiones muy inferiores a este valor.

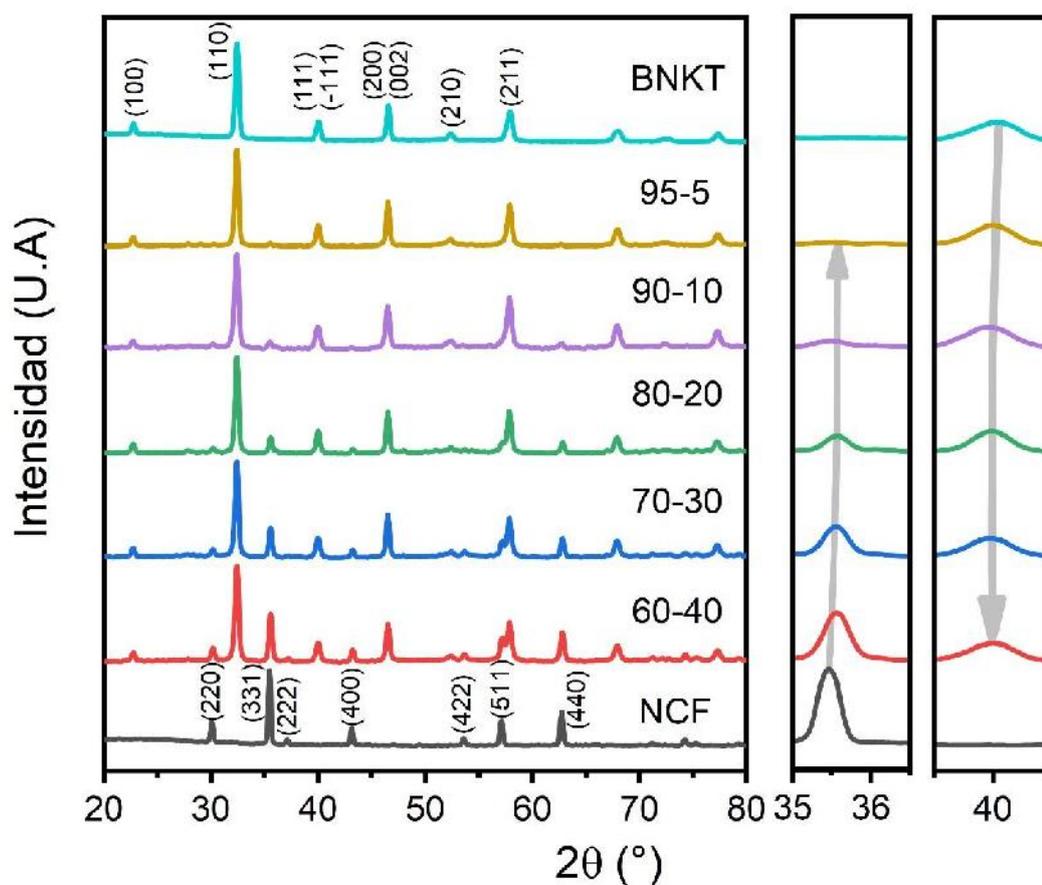


Figura 9.3 Diagramas de DRX de los cerámicos de composición $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=100, 95, 90, 80, 70, 60, 0$)

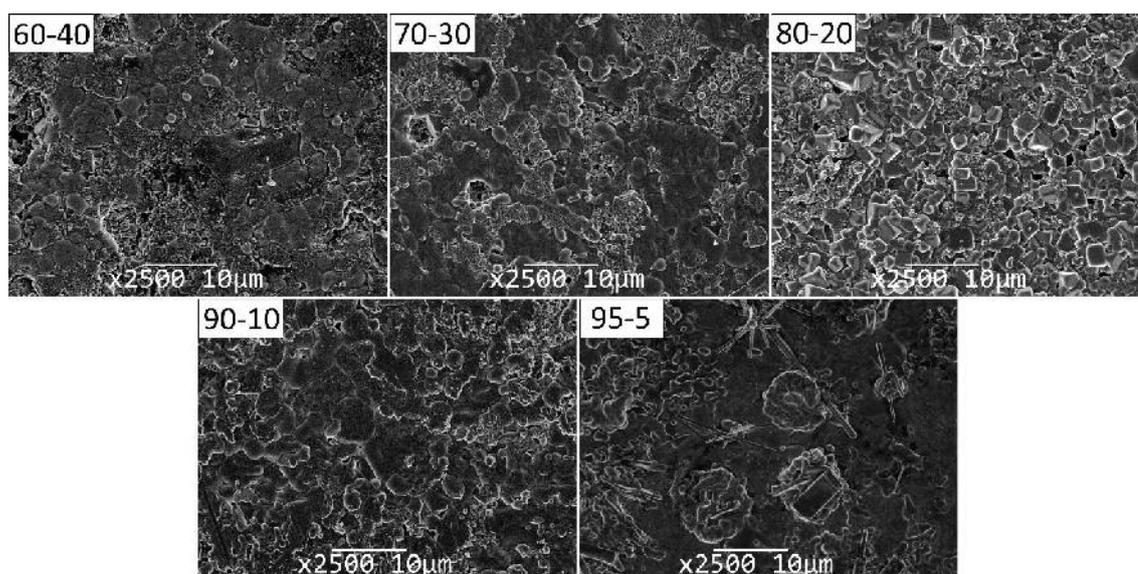


Figura 9.4. Imágenes MEB de los cerámicos de composición $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95, 90, 80, 70, 60$) sinterizados a 1075°C .

En la Figura 9.5 se presenta el mapeo EDS de la muestra 90BNKT-10NCF. Tal como se analizaron los compuestos anteriores y como se observaba en las micrografías MEB se pueden identificar 3 zonas. La primera, considerada la matriz, atribuida a los granos equiaxiales de mayor tamaño que mantiene la estequiometría de la fase BNKT con pequeñas cantidades de Fe, Ni y Co. La segunda, granos equiaxiales de menor tamaño, en donde se presenta estequiometría de la fase espinela; y por último la fase con forma de barrillas o agujas, atribuida a un titanato de potasio.

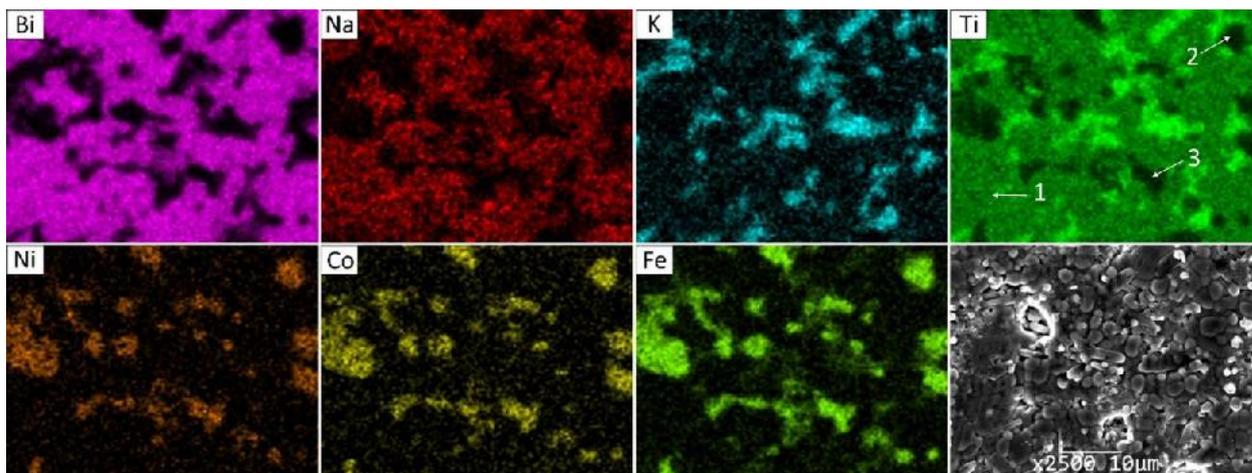


Figura 9.5. Mapeos EDS de la muestra cerámica de composición 90BNKT-10NCF

En la Tabla 9.2 se reportan en la primera columna las densidades de las muestras sinterizadas a 1075°C. En la segunda columna se presentan las densidades calculadas a partir de la Ley de Vegard (Regla de las Mezclas), considerando las densidades teóricas de la fase BNKT (5,97 g/cm³) [49] y de la fase NCF (5,335 g/cm³) [83].

BNKT-NCF	Densidad (g/cm ³)	Densidad calculada (g/cm ³)	Grado de densificación
60-40	5,14 ± 0,04	5,70	90,2%
70-30	5,18 ± 0,07	5,76	89,8%
80-20	5,27 ± 0,06	5,83	90,4%
90-10	5,27 ± 0,10	5,90	89,3%
95-05	5,51 ± 0,02	5,93	92,9%

Tabla 9.2. Densidades medidas y calculadas y grado de densificación de los cerámicos compuestos sinterizados a 975°C

A partir de las densidades teóricas calculadas se determinó el grado de densificación de las muestras, tal como se muestra en la tercera columna. Todas las muestras mantienen un grado de densificación similar dentro de los márgenes de error de la técnica utilizada, aunque los

valores son levemente inferiores a los registrados para compuestos equivalentes obtenidos totalmente por reacción en estado sólido (Capítulo VII).

La Figura 9.6 muestra los espectros Raman de los compuestos sinterizados $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$. En la figura se observa claramente una aparición gradual de banda asignada a la fase BNKT pura a las bandas de ferrita a medida que disminuye el porcentaje de ferrita. Las bandas características de cada una de las fases cerámicas del material compuesto se superponen en el espectro del compuesto cerámico tal como se observó en los capítulos anteriores.

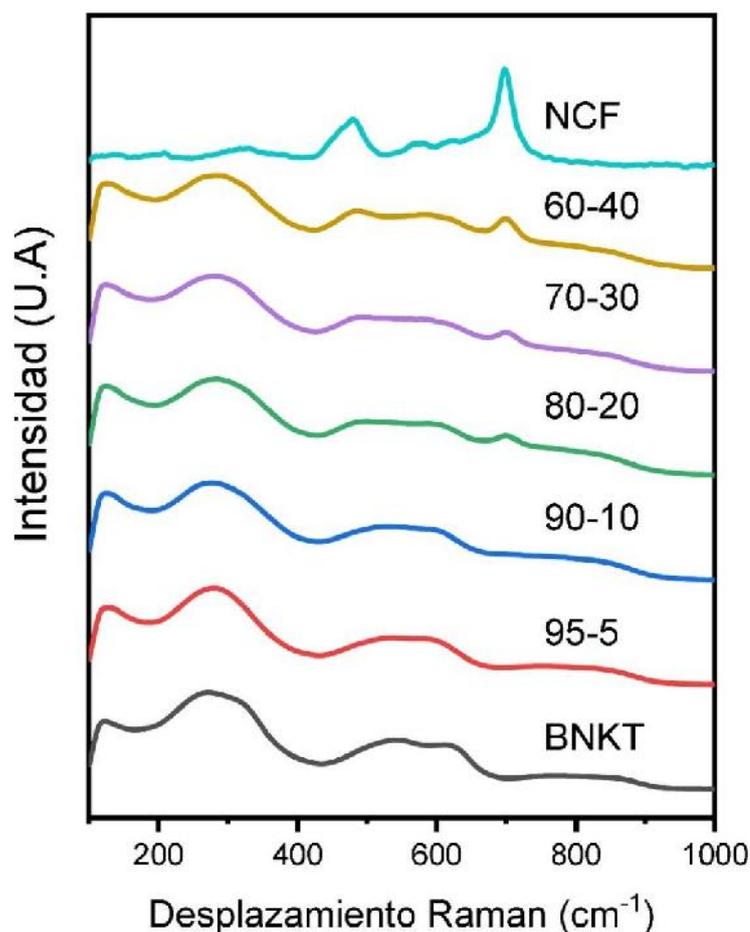


Figura 9.6. Espectros Raman de las muestras $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$.

9.3 Caracterización eléctrica

En la Figura 9.7 se presentan la permitividad real y las pérdidas eléctricas de las muestras en función de la temperatura a 1MHz de los compuestos sinterizados. Del mismo modo que en las muestras obtenidas por medio químico, se observa un máximo en la permitividad real en la muestra de composición 95BNKT-5NCF. Asimismo, se observa un incremento en los valores máximos de permitividad y pérdidas, a la temperatura del máximo (T_m), y un desplazamiento de

T_m a valores más altos a medida que se incrementa la concentración de ferrita (305, 311, 379, 413 y 474°C). Estas variaciones se pueden atribuir a la contribución de la fase ferromagnética.

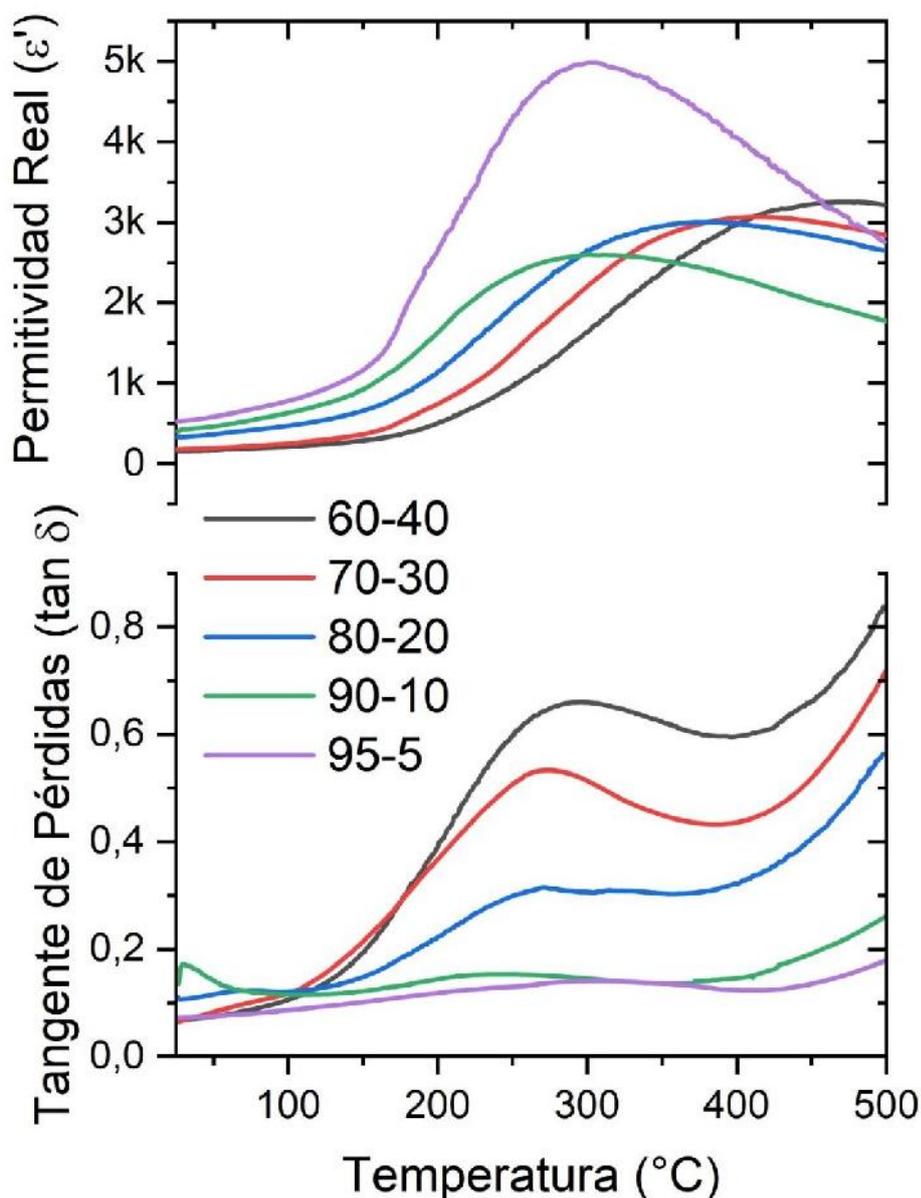


Figura 9.7. Permittividad real y tangente de pérdidas en función de la temperatura de las muestras $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95,90,80,70,60$) a 1MHz

9.4 Caracterización magnética

En la Figura 9.8 se observan las curvas de histéresis magnética de cada una de las mezclas. En la Tabla 8.3 se observa una clara desviación de la linealidad en la magnetización de saturación (M_s) con respecto a la magnetización calculada por la Ley de Vegard debido a un alto grado de interdifusión que modifica la composición de la fase magnética.

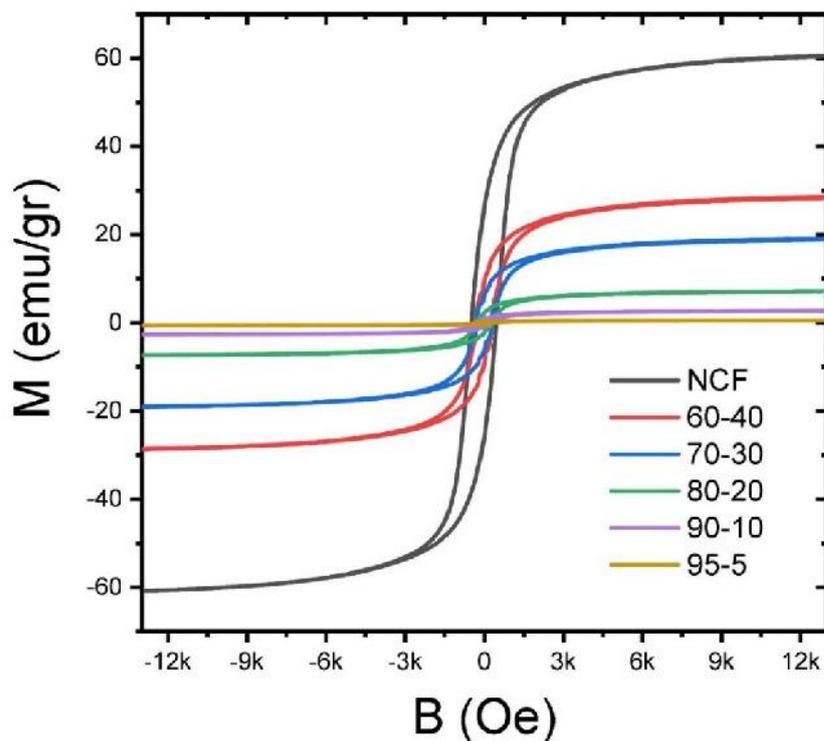


Figura 9.8 Curvas de histéresis magnética

Muestra	M_s (emu/gr)	M_{sc} (emu/gr)	H_c (Oe)
Ferrita	60,3	-	480
60-40	28,3	24,2	260
70-30	18,8	18,1	300
80-20	7,1	12,1	305
90-10	2,3	6,0	300
95-5	0,6	3,0	305

Tabla 9.3 Valores de magnetización de saturación experimental (M_s) y campo coercitivo de los compuestos de composición $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ ($x=95, 90, 80, 70, 60,0$)

En la Figura 9.9 se observa el coeficiente magnetoeléctrico teniendo un máximo en la composición 70BNKT-30NCF, al igual que lo observado en las muestras obtenidas mediante reacción por estado sólido. Además, es posible afirmar que el coeficiente piezoeléctrico d_{33} no posee una variación directa con la constante, sino que resulta de mayor importancia para esta propiedad la posible interacción directa entre la fase ferrita y piezoeléctrica.

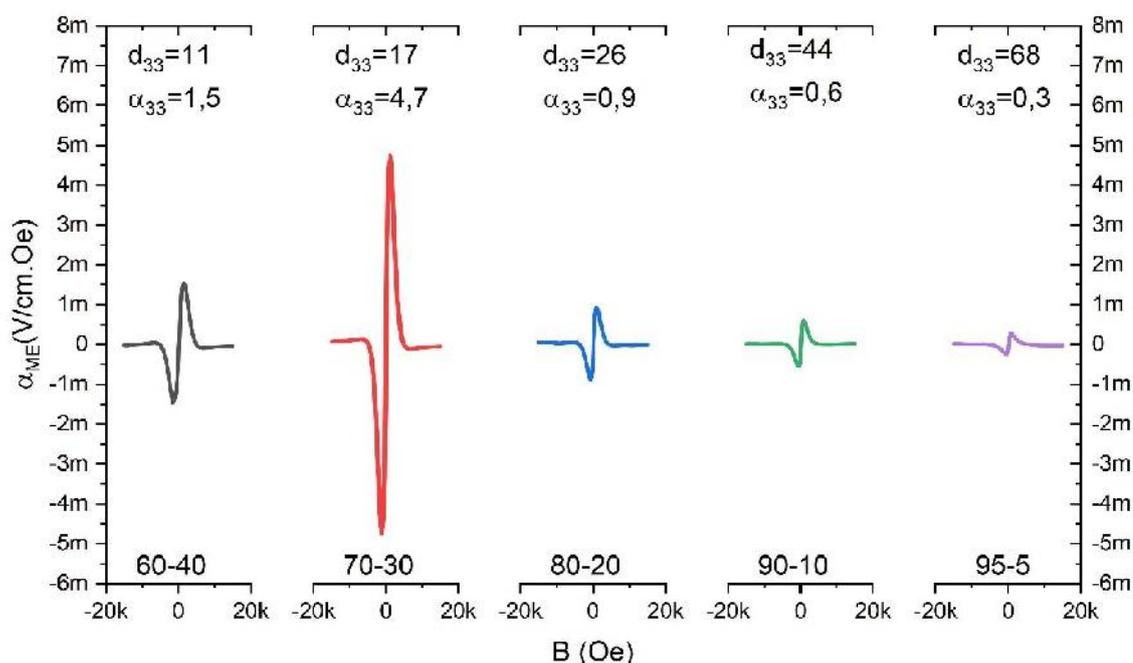


Figura 9.9. Coeficiente magnetoeléctrico (α_{33}) en función del campo magnético DC. (Campo AC 2G 1kHz).

9.5 Conclusiones parciales

Teniendo en cuenta los valores obtenidos en el coeficiente magnetoeléctrico de los compuestos $x\text{BNKT}-(100-x)\text{NCF}$ se puede concluir que tal como se observó en las muestras obtenidas mediante reacción en estado sólido, la mejor composición es 70BNKT-30NCF. No obstante, los valores registrados de densidad, constante piezoeléctrica y coeficiente de acoplamiento magnético resultaron inferiores debido al pequeño tamaño de grano y a la reactividad de la fase magnética.

A diferencia de las muestras obtenidas completamente por síntesis química, el tamaño de grano de la fase piezoeléctrica no se incrementó con el aumento de la concentración de la fase magnética. Por el contrario, la adición de un mayor contenido de fase ferrita, inhibe el crecimiento de los granos de la fase piezoeléctrica y favorece el contacto entre las dos fases.

CONCLUSIONES



Conclusiones Finales

En el desarrollo de esta tesis se cumplieron todos los objetivos y se verificaron las hipótesis planteadas inicialmente.

Fase piezoeléctrica

Los polvos cerámicos de BNKT se prepararon por el método de reacción en estado sólido empleando un paso de activación mecanoquímica. El material resultante fue conformado en forma de discos por prensado uniaxial y fueron sinterizados a diferentes tiempos. Se puede afirmar que las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas basadas en BNKT se incrementaron cuando el tiempo de sinterización favoreció el crecimiento del tamaño de grano. Se detectó la presencia de una fase secundaria, de composición $K_{2-x}Na_xTi_6O_{13}$, debida a la volatilización del bismuto durante los tratamientos térmicos que genera, durante la calcinación de los polvos, zonas ricas en titanio y en elementos alcalinos. Además, debido al bajo contenido de esta fase secundaria, la composición de la fase principal no resultó modificada sustancialmente por la formación de esta fase secundaria, y el borde de fase morfotrópico se estabilizó completamente con 5 horas de sinterizado.

Alternativamente, se analizaron dos rutas de obtención para la síntesis de los polvos cerámicos a través del método de síntesis Sol-Gel. Se estableció que la incorporación de hidróxido de amonio, acetil acetona y 2-metoxietanol, hicieron posible la obtención BNKT a través del método Sol-Gel, logrando reducir el contenido de fases secundarias en las muestras finales. Asimismo, se determinó que la temperatura a la cual se realiza el tratamiento de sinterizado posee una fuerte influencia sobre el crecimiento de fases secundarias y las propiedades finales de los cerámicos. Finalmente, se concluye que si bien el método de síntesis Sol-Gel es muy utilizado para la obtención de películas piezoeléctricas, no produjo buenos resultados para la obtención de pastillas densas, dado que la forma irregular y el menor tamaño de las partículas obtenidas dificultó la densificación de las piezas.

Fase magnética

Se establecieron las condiciones de procesamiento para obtener polvos cerámicos de composición $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ mediante el método de reacción de estado sólido con activación mecanoquímica de los reactivos. Asimismo, se verificó que la utilización de solventes durante la molienda permite reducir en gran medida el tiempo de procesamiento en comparación con los métodos tradicionales de molienda en seco. En este sentido, se comprobó que el aumento de la temperatura de sinterización produce un aumento del tamaño de grano y una mejora en las propiedades magnéticas, obteniéndose en las muestras sinterizadas a 1200 °C las mejores propiedades magnéticas.

Se implemento el método Pechini para obtener la cerámica con comportamiento magnético perteneciente al sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Se determinó que el aumento de la temperatura de sinterización produjo un aumento del tamaño de grano y una mejora de las propiedades magnéticas. Sin embargo, este aumento de la temperatura de sinterización produce un incremento en la conductividad de la muestra que se manifiesta en mayores pérdidas dieléctricas a baja frecuencia.

Finalmente, las propiedades magnéticas de las pastillas obtenidas mediante Pechini resultaron inferiores a las obtenidas en las muestras procesadas mediante reacción en estado sólido. Esta variación en las propiedades se puede atribuir al menor tamaño de grano registrado en las muestras obtenidas a través del método Pechini que requerirían de una mayor temperatura de sinterizado para lograr valores similares de densificación.

Materiales compuestos

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los materiales obtenidos por diferentes rutas se pudo concluir que:

La difusión de iones entre las fases es fundamental para entender las estructuras y propiedades finales de los materiales, como por ejemplo tamaño de grano de las fases. El método de obtención de las fases juega un papel fundamental porque influye en la reactividad y tamaño de partícula inicial de las mismas.

La elevada conductividad de las muestras y la baja densificación resultan limitantes, en las muestras que sus fases fueron obtenidas mediante métodos químicos, para la correcta polarización y su posible uso como materiales magnetoeléctricos.

La adición de altos contenidos de fase ferrita (mayor a 40%) favorece la percolación eléctrica de las muestras y, en consecuencia, impide su polarización y la detección del comportamiento magnetoeléctrico.

La dispersión, el tamaño de grano y la interfaz entre las fases son factores fundamentales a optimizar para la obtención del máximo valor de coeficiente magnetoeléctrico.

Los mejores valores de coeficiente magnetoeléctrico se obtuvieron, tanto en las muestras donde ambas fases fueron obtenidas por reacción en estado como en las que fueron obtenidas por la combinación "Estado sólido-Pechini", para una composición en un 70BNKT-30NCF.



TRABAJO FUTURO

Trabajo futuro

En base a los resultados obtenidos, se propone en el futuro profundizar en los siguientes temas:

Estudio de la difusión de los iones dentro de los compuestos. Como se observó a través del desarrollo de esta tesis doctoral, el estudio de la difusión de los iones en los sistemas compuestos y su influencia en la microestructura y propiedades funcionales resulta de vital importancia para seguir profundizando en el entendimiento de estos sistemas. Estos estudios podrían realizarse mediante XPS, espectroscopía Mössbauer y un análisis profundo de DRX con una cuantificación de las fases mediante el método de Rietveld, para permitir conocer las posiciones de los iones y sus entornos. También, se debería estudiar la presencia de vacancias, en las redes cristalinas, mediante la técnica aniquilación de positrones para entender su efecto en las propiedades de los materiales.

Desarrollo de Películas: el control de los métodos químicos (Sol-Gel y Pechini) son el primer paso para la deposición de materiales en forma de películas delgadas. A partir de estos resultados, en futuros trabajos, se abre la posibilidad de depositar películas piezoeléctricas, magnéticas y magnetoeléctricas que permitirían una nueva gama de posibles aplicaciones.

Obtención de estructuras Core-Shell: luego de analizar los resultados obtenidos, donde la interfaz entre las fases es primordial para la obtención de buenos valores de coeficiente magnetoeléctrico, el desarrollo de estructuras core-shell (magnetostrictivo - piezoeléctrico) resulta una posible ruta para mejorar los resultados obtenidos en esta tesis doctoral.

Estudio de otros materiales piezoeléctricos y magnéticos: luego de haber estudiado estas fases, es posible continuar el estudio de otras fases piezoeléctricas con altos valores de d_{33} , como soluciones sólidas pertenecientes al sistema $(100-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT), o materiales magnéticos con alta magnetización de saturación y bajo campo coercitivo y alta permeabilidad como la ferrita mixta $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

REFERENCIAS

1. G. A. Smolenskii, I. E. Chupis, Sov. Phys. - Uspekhi **25**, 415 (1982).
2. S. W. Cheong, M. Mostovoy, Nat. Mater. **6**, 13 (2007).
3. M. Fiebig, J. Phys. D. Appl. Phys. **38**, (2005).
4. L. W. Martin, R. Ramesh, Acta Mater. **60**, 2449 (2012).
5. J. F. Scott, J. Mater. Chem. **22**, 4567 (2012).
6. J. F. Scott, Nat. Mater. **6**, 256 (2007).
7. M. Bibes, A. Barthélémy, Nat. Mater. **7**, 425 (2008).
8. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Science **299**, 1719 (2003).
9. A. Quindeau, I. Fina, X. Marti, G. Apachitei, P. Ferrer, C. Nicklin, E. Pippel, D. Hesse, M. Alexe, Sci. Rep. **5**, (2015).
10. D. Pantel, S. Goetze, D. Hesse, M. Alexe, Nat. Mater. **11**, 289 (2012).
11. M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, Nat. Mater. **6**, 296 (2007).
12. Y. Huai, F. Albert, P. Nguyen, M. Pakala, T. Valet, Appl. Phys. Lett. **84**, 3118 (2004).
13. I. Vincze, I. A. Campbell, A. J. Meyer, Solid State Commun. **15**, 1495 (1974).
14. I. A. Sergienko E. Dagotto, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **73**, (2006).
15. (n.d.).
16. A. J. Moulson J. M. Herbert, *Electroceramics* (wiley, 2003).
17. T. T. M. Palstra G. R. Blake, *Multiferroic Materials: Physics and Properties* (Elsevier Ltd., 2007).
18. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, Nature **426**, 55 (2003).
19. N. A. Hill, J. Phys. Chem. B **104**, 6694 (2000).
20. Daniel Khomskii, Physics (College. Park. Md). **2**, (2009).
21. A. A. Cristóbal P. M. Botta, Mater. Chem. Phys. **139**, 931 (2013).
22. G. Catalan J. F. Scott, Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
23. V. A. Bokov, I. E. Mylnikova, G. A. Smolenskii, Sov. Phys. JETP-USSR **15**, 447 (1962).
24. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski, J. Phys. C Solid State Phys. **13**, 1931 (1980).
25. T. Rojac, M. Kosec, B. Budic, N. Setter, D. Damjanovic, J. Appl. Phys. **108**, 074107 (2010).
26. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, S. Fusil, Phys. Rev. B **76**, 024116 (2007).
27. J. T. Heron, J. L. Bosse, Q. He, Y. Gao, M. Trassin, L. Ye, J. D. Clarkson, C. Wang, J. Liu, S. Salahuddin, D. C. Ralph, D. G. Schlom, J. Íñiguez, B. D. Huey, R. Ramesh, Nature **516**, 370 (2014).
28. T. Katsufuji H. Takagi, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **64**, (2001).

29. N. A. Benedek, A. T. Mulder, C. J. Fennie, *J. Solid State Chem.* **195**, 11 (2012).
30. Y. S. Oh, X. Luo, F. T. Huang, Y. Wang, S. W. Cheong, *Nat. Mater.* **14**, 407 (2015).
31. M. J. Pitcher, P. Mandal, M. S. Dyer, J. Alaria, P. Borisov, H. Niu, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *Science* (80-.). **347**, 420 (2015).
32. C. R. Serrao, J. R. Sahu, A. Ghosh, *Bull. Mater. Sci.* **33**, 169 (2010).
33. J. P. Velev, S. S. Jaswal, E. Y. Tsybal, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **369**, 3069 (2011).
34. S. Takahashi, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **19**, 771 (1980).
35. F. L. Zabotto, A. J. Gualdi, J. A. Eiras, *Mater. Res.* **15**, 428 (2012).
36. V. Garcia, M. Bibes, A. Barthélémy, *Comptes Rendus Phys.* **16**, 168 (2015).
37. K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura, S. Shirasaki, *Solid State Commun.* **24**, 769 (1977).
38. B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, *J. Appl. Phys.* **25**, 809 (1954).
39. T. Kimura, T., Chazono, H., & Yamaguchi, *Multilayer Ceram. Devices* **19**, 131 (1986).
40. V. T. Avanesyan, V. A. Bordovskii, S. A. Potachev, *J. Non. Cryst. Solids* (2002), pp. 136–139.
41. K. Miura, M. Azuma, H. Funakubo, K. Miura, M. Azuma, H. Funakubo, *Materials (Basel)*. **4**, 260 (2011).
42. K. T. P. Seifert, *Lead-Free Piezoelectric Ceramics* (2010).
43. J. Wu, *Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials* (Springer Singapore, Singapore, 2018).
44. W. Li, D. Su, J. Zhu, Y. Wang, *Solid State Commun.* **131**, 189 (2004).
45. F. Rubio-Marcos, “Estudio de Materiales Cerámicos Basados En El Sistema (K,Na,Li) (Nb,Ta,Sb)O₃ : Relación Entre La Estructura y Las Propiedades Eléctricas, 2009.
46. A. Prado-Espinosa, J. Camargo, L. Ramajo, M. Castro, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 16836 (2017).
47. A. Ullah, C. W. Ahn, A. Hussain, I. W. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 1367 (2010).
48. Y. R. Zhang, J. F. Li, B. P. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2716 (2008).
49. J.-F. Trelcat, C. Courtois, M. Rguiti, A. Leriche, P.-H. Duvigneaud, T. Segato, *Ceram. Int.* **38**, 2823 (2012).
50. R. Schäfer, *Encycl. Mater. Sci. Technol.* (Elsevier, 2001), pp. 5130–5141.
51. S. Roth, *Encycl. Mater. Sci. Technol.* (Elsevier, 2001), pp. 8684–8687.
52. O. Gutfleisch, *Encycl. Mater. Sci. Technol.* (Elsevier, 2001), pp. 3719–3722.
53. V. L. Mathe A. D. Sheikh, *Phys. B Condens. Matter* **405**, 3594 (2010).
54. N. B. Velhal, N. D. Patil, A. R. Shelke, N. G. Deshpande, V. R. Puri, *AIP Adv.* **5**, (2015).
55. P. N. Kumta, *Encycl. Mater. Sci. Technol.* (Elsevier, 2001), pp. 6586–6591.
56. J. Camargo, L. Ramajo, F. Rubio-Marcos, M. Castro, *Adv. Mater. Res.* **975**, 3 (2014).
57. J. Livage, *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* (Elsevier, 2016).
58. H. Qu, S. Bhattacharyya, P. Ducheyne, *Compr. Biomater.* (Elsevier, 2011), pp. 475–495.
59. C. J. Brinker G. W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, 1990).

60. D. B. Williams C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Springer US, 2009).
61. G. O. Jones, J. Kreisel, P. A. Thomas, *Powder Diffr.* **17**, 301 (2002).
62. J. Camargo, Obtención de Cerámicos Pertencientes a Los Sistemas $\text{Bi}_0.5(\text{Na}_0.8\text{K}_0.2)_0.5\text{TiO}_3$ Con Aplicaciones Piezoeléctricas, Universidad Nacional de Mar del Plata, 2014.
63. L. Ramajo, J. Camargo, F. Rubio-Marcos, M. Castro, *Ceram. Int.* **41**, 5380 (2015).
64. T. Cseri, S. Békássy, G. Kenessey, G. Liptay, F. Figueras, *Thermochim. Acta* **288**, 137 (1996).
65. M. D. Judd, B. A. Plunkett, M. I. Pope, *J. Therm. Anal.* **6**, 555 (1974).
66. P. Chen, S. Wu, P. Li, J. Zhai, B. Shen, *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 4640 (2018).
67. X. Meng, D. Wang, J. Liu, B. Lin, Z. Fu, *Solid State Commun.* **137**, 146 (2006).
68. L. Ramajo, J. Camargo, F. Rubio-Marcos, M. Castro, *Ceram. Int.* **41**, 5380 (2015).
69. M. D. Chermahini, H. A. Baghbaderani, M. M. Shahraki, M. Kazazi, *Ceram. Int.* **45**, 5491 (2019).
70. S. Torkian, A. Ghasemi, R. Shoja Razavi, *Ceram. Int.* **43**, 6987 (2017).
71. A. Kumar, P. Sharma, D. Varshney, *Ceram. Int.* **40**, 12855 (2014).
72. W. B. White B. A. DeAngelis, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **23**, 985 (1967).
73. B. Nandan, M. C. Bhatnagar, S. C. Kashyap, *J. Phys. Chem. Solids* **129**, 298 (2019).
74. Z. P. Niu, Y. Wang, F. S. Li, *Phys. Status Solidi* **247**, 198 (2010).
75. W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjikaj, *Thermochim. Acta* (2007).
76. S. A. A. Mansour, *Mater. Chem. Phys.* (2003).
77. F. Paulik, J. Paulik, M. Arnold, *Thermochim. Acta* (1987).
78. D. M. Schleich Y. Zhang, *Mater. Res. Bull.* (1995).
79. J. Venturini, R. Y. S. Zampiva, S. Arcaro, C. P. Bergmann, *Ceram. Int.* **44**, 12381 (2018).
80. H. Zhang, J. Zhou, J. Shen, X. Yang, C. Wu, K. Han, Z. Zhao, W. Chen, *Ceram. Int.* **43**, 16395 (2017).
81. H. Zhang, J. Zhou, W. Chen, X. Yang, J. Shen, C. Wu, *J. Electron. Mater.* **46**, 6167 (2017).
82. A. Prado-espinosa, M. Castro, L. Ramajo, *Ceram. Int.* **43**, 5505 (2017).
83. V. L. Mathe, R. B. Kamble, *Mater. Res. Bull.* **43**, 2160 (2008).
84. R. M. Bozorth, E. F. Tilden, A. J. Williams, *Phys. Rev.* **99**, 1788 (1955).
85. C. E. Ciomaga, M. Airimioaei, I. Turcan, A. V. Lukacs, S. Tascu, M. Grigoras, N. Lupu, J. Banys, L. Mitoseriu, *J. Alloys Compd.* **775**, 90 (2019).
86. J. König, M. Spreitzer, B. Jančar, D. Suvorov, Z. Samardžija, A. Popovič, *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 1695 (2009).
87. M. Otoničar, S. D. Škapin, M. Spreitzer, D. Suvorov, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 971 (2010).
88. J. Kreisel, a M. Glazer, G. Jones, P. a Thomas, L. Abello, G. Lucazeau, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 3267 (2000).

89. J. P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994).



ANEXOS

Anexo I: SÍNTESIS MEDIANTE REACCIÓN EN ESTADO SOLIDO DE LA FASE $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$

A-I.1 Introducción

Con el objetivo de complementar la información sobre las fases que constituyen la composición morfotrópica BNKT, se sintetizó la fase $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT) y se caracterizaron los polvos y los cerámicos obtenidos.

A-I.2 Caracterización estructural y microestructural

Al igual que con la fase BNKT, para poder determinar la temperatura de calcinación del material se realizó un análisis termogravimétrico (ATG) de la mezcla de los reactivos (K_2CO_3 , Bi_2O_3 y TiO_2), Figura A-I.1, previamente molidos en molino planetario en medio alcohólico durante 6 horas. Las caídas a temperaturas menores a 150 °C son atribuidas a pérdida de agua. Las caídas entre 150 y 700 °C se atribuyen a la descomposición de los carbonatos y la formación de la fase final. A partir de este análisis se decidió usar 700 °C como temperatura de calcinación.

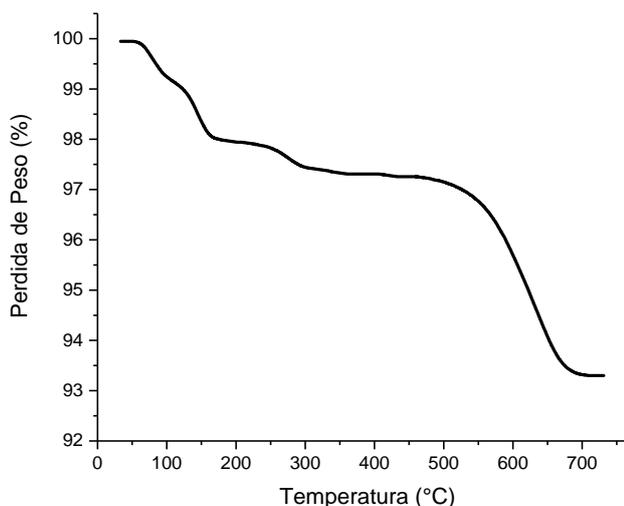


Figura A-I.1. Análisis Termogravimétrico de la mezcla de composición BKT

Una vez realizado el proceso de calcinación a 700 °C durante 2 horas se prosiguió a caracterizar el polvo obtenido por medio de DRX. En la Figura A-I.2, se observa el diagrama obtenido, donde se corrobora la presencia de la fase deseada. Los picos correspondientes coinciden con lo ya reportado para la perovskita de dicha composición (fase tetragonal, JCPDS N°36-0339).

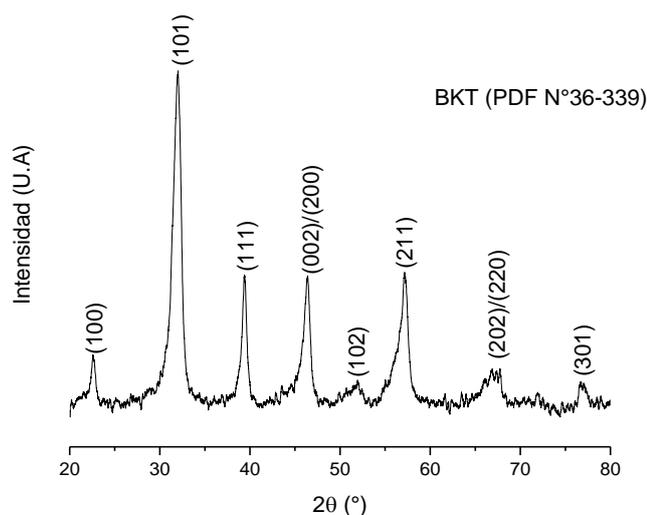


Figura A-I.2. Diagramas de difracción de rayos x de BKT calcinado a 700 °C durante 2 horas.

Los polvos fueron molidos nuevamente durante 3 horas en medio alcohólico en molino planetario, prensados en prensa uniaxial y sinterizados entre 950 y 1025°C nuevamente durante 2 horas. En la Figura A-I.3, se observan los diagramas de DRX. En ninguno de ellos se detecta la presencia de fases secundarias.

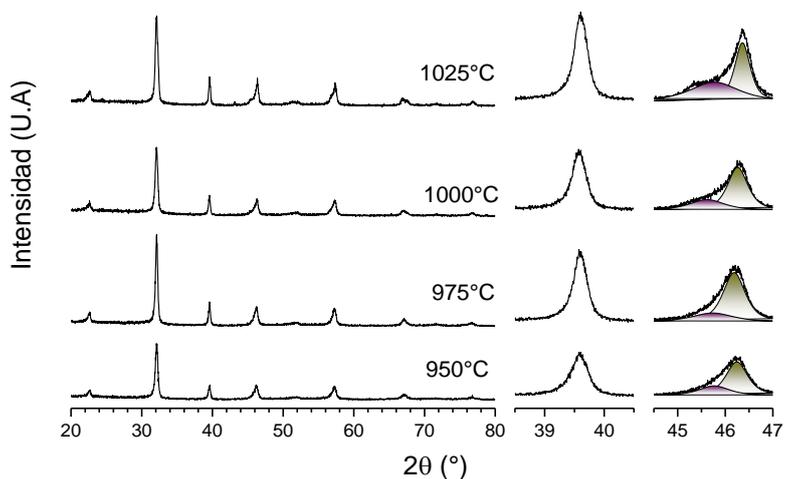


Figura A-I.3. Diagramas de DRX de BKT sinterizado a 950, 975, 1000 y 1025°C durante 2 horas

Al realizar una deconvolución del pico de 46°, donde se presenta un desdoblamiento característico de la fase romboédrica, es posible observar un aumento del pico ubicado a ~45,75°, dando una idea de que la estructura cristalina para a ser más romboédrica a medida

que se aumenta la temperatura de sinterizado. Así también, el afinamiento de los picos y su aumento en la intensidad marcan un aparente incremento en el tamaño de los granos de material.

Al realizar las microscopías de barrido (MEB), Figura A-I.4, se puede apreciar un tamaño de grano muy pequeño en comparación con el BNKT, por debajo de $1\mu\text{m}$, y la presencia de fase secundaria en forma de agujas [86]. También, se aprecia una gran cantidad de porosidad que se puede atribuir a que la temperatura no es suficiente para que el polvo alcance a sinterizar.

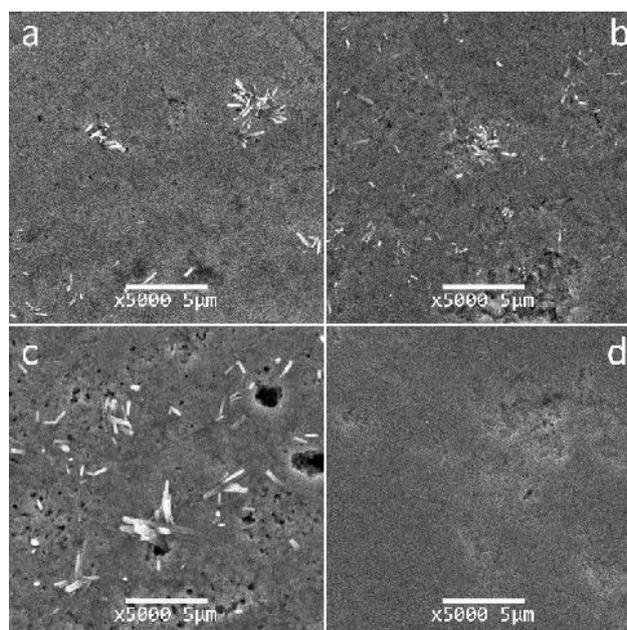


Figura A-I.4. Imágenes MEB de los cerámicos de BKT sinterizados a (a) 950, (b) 975, (c) 1000 y (d) 1025 °C.

En la Tabla A-I.1, se reportan las densidades de las muestras sinterizadas a distintas temperaturas, y se advierte una disminución de la densidad a partir de 1000 °C. Esta variación se atribuye a la pérdida de potasio y bismuto a altas temperaturas, debido a la cantidad de área superficial de los granos producto de la baja sinterización de las muestras.

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm^3)	Grado de densificación
950	5,4969	92,51%
975	5,5447	93,31%
1000	5,4882	92,36%
1025	5,0641	85,23%

Tabla A-I.1. Densidad y grado de densificación de los cerámicos de BKT sinterizados a diferentes temperaturas (Densidad teórica $5,9420 \text{ gr}/\text{cm}^3$ [87])

Si se analizan los espectros Raman, Figura A-I.5, no se observan grandes cambios a medida que se aumenta la temperatura y los picos coinciden con los reportados en la bibliografía [88].

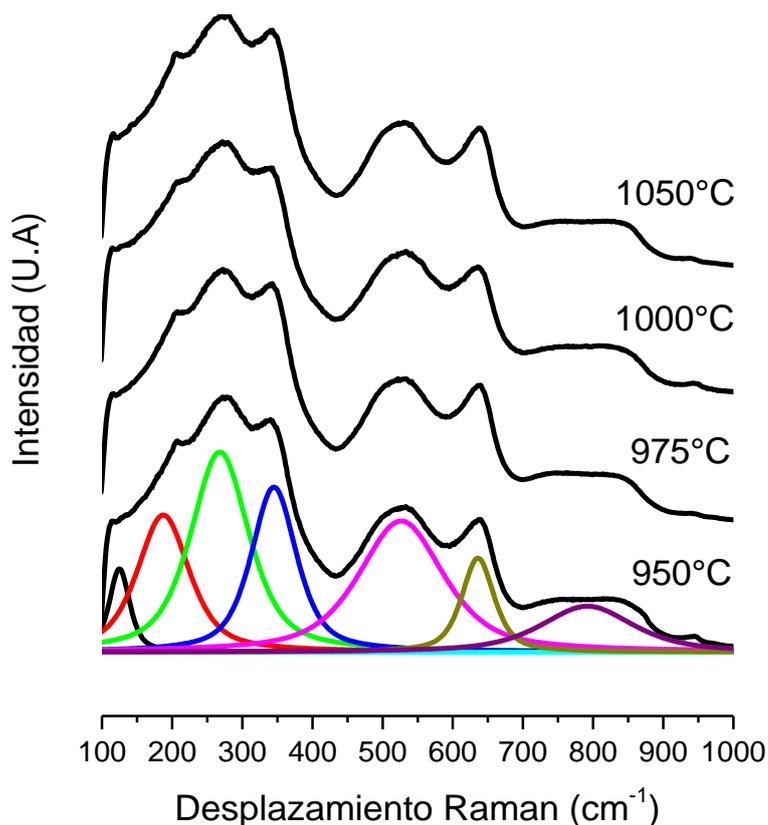


Figura A-I.5. Espectros Raman de los cerámicos de BKT sinterizados a diferentes temperaturas

A-I.3 Caracterización eléctrica

Al realizar las medidas dieléctricas, Figura A-I.6, es posible apreciar que no existe ningún máximo en la permitividad real en el rango de temperaturas analizados probablemente debido a la presencia de la fase secundaria y el bajo grado de sinterización. Por otro lado, se observa que las pérdidas dieléctricas aumentan con la temperatura de medición. Debido a las altas pérdidas, producidas por la alta porosidad y la gran cantidad fase secundaria de las muestras, no se pudieron realizar medidas de histéresis eléctrica ni la determinación de la constante piezoeléctrica (d_{33}).

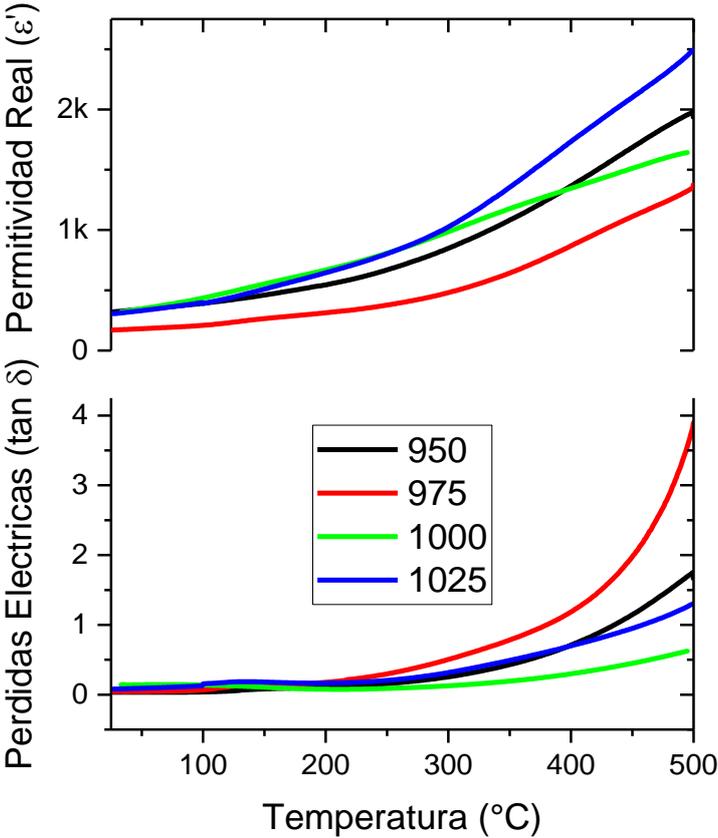


Figura A-I.6. Permittividad real y pérdidas eléctricas vs. temperatura de los cerámicos de BNKT sinterizados a distintas temperaturas

Anexo II: Diseño y Montaje de Instrumento para la Caracterización Magnetoeléctrica de Compuestos Cerámicos Multiferroicos

En este Anexo se presenta el diseño y montaje de un equipo empleado para la cuantificar el coeficiente magnetoeléctrico dinámico (α) de compuestos cerámicos multiferroicos desarrollado para la evaluación de los materiales magnetoeléctricos obtenidos en este trabajo de Tesis.

A-II.1 Introducción

En general, los métodos experimentales para medir el coeficiente magnetoeléctrico son los métodos estáticos, cuasi estáticos, dinámicos y dinámicos pulsados. Para el método dinámico, la muestra se somete a la acción de un campo magnético alterno superpuesto en un campo magnético continuo y variable, que genera en los extremos del material una respuesta de voltaje (señal magnetoeléctrica ,ME) que permite obtener, en base a la Ecuación A-II.1, el valor indirectamente [89]. Este método ha tenido una gran recepción ya que reduce los problemas de acumulación de carga en el borde de la muestra. Ante un campo magnético continuo aplicado (H), el voltaje ME de salida en un material policristalino muestra un efecto de segundo orden que se puede cuantificar mediante:

$$V \propto (\alpha H + \beta H H) \quad (\text{AII.1})$$

donde α y β son los coeficientes lineales y cuadráticos de la componente ME de la muestra. Si un campo alterno h_0 es superpuesto sobre un campo continuo H_0 , el campo efectivo es:

$$H = H_0 + h_0 \sin(\omega t) \quad (\text{AII.2})$$

Asimismo, si se emplea un amplificador lock-in, es posible sintonizar una frecuencia establecida ω ($\omega = 2\pi f$) a fin de poder medir la fem de salida y la salida ME queda determinada por la expresión:

$$V \propto (\alpha H + \beta H_0) = \alpha_{33} H_0 h \quad (\text{AII.3})$$

A-II.2 Configuración

La Figura A-II.1 muestra el diagrama esquemático del equipo construido para medir los valores de coeficiente ME de muestras cerámicas magnetoeléctricas polarizadas. El equipo está conformado por un generador de campo magnético continuo (Dexing Magnet Model F2030) y otro

alterno (Fabricación propia); el primero consiste de un electroimán (núcleo de hierro) y una fuente de corriente continua que lo alimenta, el segundo se compone de una fuente de corriente alterna y una bobina de Helmholtz con núcleo de aire.

La bobina de Helmholtz permite tener una mayor zona de homogeneidad de campo magnético alterno para mejorar la sensibilidad de medida sobre la muestra en estudio. No obstante, fue necesario diseñar y caracterizar espacialmente las bobinas para determinar la distribución de densidad de flujo magnético a fin de poder determinar el valor y la región donde el campo es más intenso y homogéneo.

El número de vueltas de la bobina de Helmholtz fue determinado por medio de la ecuación All-4 para garantizar el valor del campo magnético alterno B de 25 Gauss con una corriente de 1 A dando como 34 vueltas por bobina.

$$B_0 = \frac{4\pi}{625\sqrt{5}} \frac{N.I}{R} \quad (\text{All-4})$$

El generador de campo magnético alterno, se compone de los siguientes conjuntos funcionales: el *lock-in* o un generador de señales, un amplificador de potencia y las bobinas de Helmholtz. Dado que el voltaje generado a través de la muestra es muy débil, lo que implica una respuesta magnetoeléctrica del orden de 1 mV/cmOe, es necesario que las características del campo magnético generado por las bobinas de Helmholtz permanezcan constantes en el tiempo; es decir, que la densidad de flujo magnético, la frecuencia de campo y el tipo de onda sean muy estables.

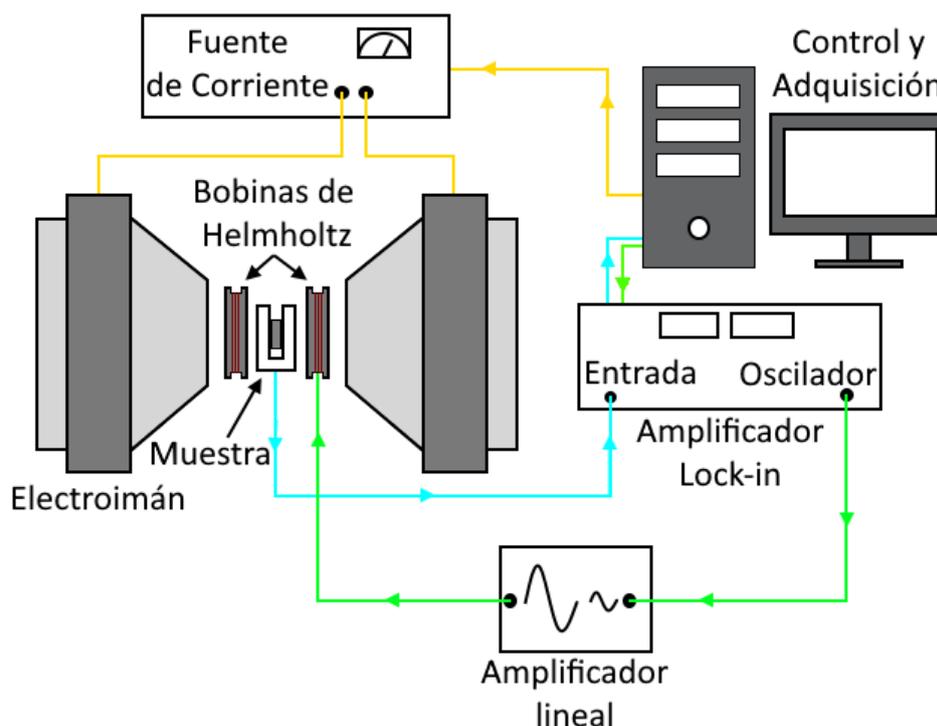


Figura A-II.1. Diagrama en bloques de la configuración para medir la constante magnetoeléctrica de muestras cerámicas multiferroicas polarizadas.

Para la configuración y control de los equipos se utilizó un programa realizado especialmente para este proyecto en Labview, Figura A-II.2, que permite automatizar la adquisición del coeficiente magnetoeléctrico mediante el control por medio de una computadora de la Fuente de corriente del electroimán y del amplificador lock-in. Este programa permite guardar en un archivo todos los datos recolectados en el barrido de campo magnético.

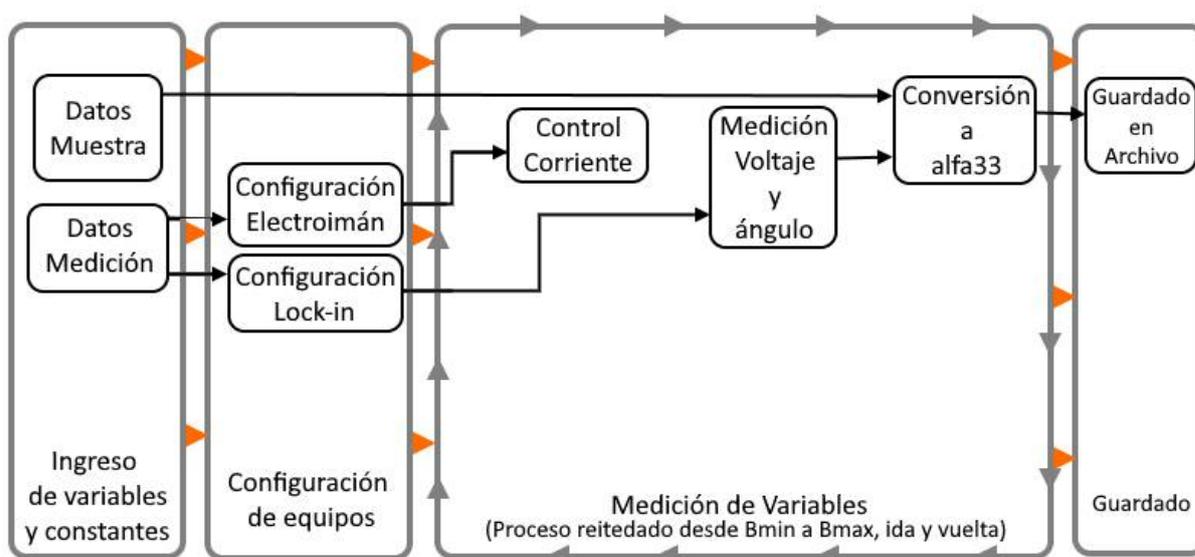


Figura A-II.2. Diagrama de Bloques del programa de adquisición y control de coeficiente magnetoeléctrico.

A-II.3 Coeficiente Magnetoeléctrico

La medición dinámica del efecto ME se realizó bajo un campo magnético alterno de 20 Oe con una frecuencia de 1000 Hz colinealmente con el campo magnético continuo variable desde 0 a 15 kOe. Las muestras se colocaron sobre la celda que se observa en la Figura A-II.2. Se utilizaron alambres finos como contactos para reducir el ruido. Se colocó un amplificador de audio a la salida del generador de frecuencia del *lock-in* y se midió el voltaje de salida de la muestra en la entrada del *lock-in*. Los equipos (fuente de corriente continua y *lock-in*) fueron controlados empleando una interfaz de usuario desarrollada en LabView. El coeficiente se obtuvo indirectamente a través del voltaje generado por el material, amplificado y limitado en banda, para mejorar la relación señal / ruido por el *lock-in*.

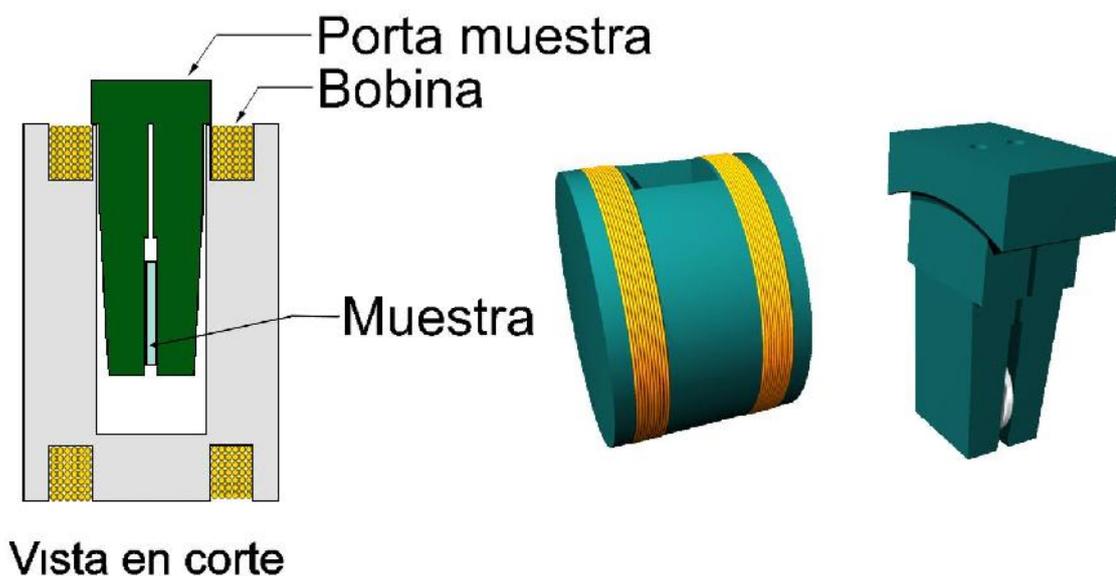


Figura A-II.3. Celda de medición utilizado para soportar y sensar la muestra a temperatura ambiente.