

Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Materiales

***Desarrollo de memorias
magnetoeléctricas no volátiles
multinivel***

Autora: Estefanía Micaela Nishi

DNI: 33866726

Legajo: 7005

contacto: estefanianishi@gmail.com

Director: Dr. Javier Camargo

Co-Directora: Dra. Miriam Castro

Proyecto final para optar al grado de Ingeniera en Materiales

Mar del Plata, Diciembre 2023.



RINFI es desarrollado por 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/).

Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Materiales

***Desarrollo de memorias
magnetoeléctricas no volátiles
multinivel***

Autora: Estefanía Micaela Nishi

DNI: 33866726

Legajo: 7005

contacto: estefanianishi@gmail.com

Director: Dr. Javier Camargo

Co-Directora: Dra. Miriam Castro

Proyecto final para optar al grado de Ingeniera en Materiales

Mar del Plata, Diciembre 2023.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres por su cariño y apoyo incondicional.

A mis hermanos, Carolina y Nicolás.

A mis directores, el Dr. Camargo y la Dra. Castro, quienes me guiaron durante todo el trabajo final. Gracias por el increíble esfuerzo que hicieron para que llegara.

Gracias al Dr. Ramajo, su apoyo y consejos cambiaron mi vida.

A mis amigos.

A todos en la División Cerámicos que fueron muy amables y pacientes conmigo.

A Gandalf.

Índice de contenido

1. Introducción	1
1.1. Ferroelectricidad	1
1.2. Magnetismo	3
1.3. Materiales multiferroicos y magnetoeléctricos	5
1.4. Compuestos magnetoeléctricos	6
1.5. Objetivo general	7
1.6. Objetivos específicos	7
2. Metodología experimental y técnicas de caracterización	8
2.1. Síntesis de los polvos cerámicos mediante el método de reacción en estado sólido con activación mecanoquímica	8
2.2. Conformado y sinterizado de las piezas	10
2.3. Métodos de caracterización	11
2.3.1. Difracción de rayos X (DRX)	11
2.3.2. Análisis termogravimétrico (ATG)	12
2.3.3. Método de Arquímedes	12
2.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	13
2.3.5 Espectroscopía Raman	14
2.3.6 Técnicas de caracterización dieléctrica	14
2.3.6.1 Propiedades dieléctricas	14
2.3.6.2. Constante piezoeléctrica	15
2.3.7. Caracterización Magnética mediante Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	16
2.3.8. Determinación del coeficiente de acoplamiento magnetoeléctrico	16
3. Obtención de cerámicos magnéticos de composición $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF)	18
3.1. Introducción	18
3.2. Síntesis y caracterización	18
3.3. Conclusiones parciales	23
4. Obtención de cerámicos piezoeléctricos de titanato circonato de bario y calcio ($\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ (BZCT)	25
4.1. Introducción	25
4.2. Síntesis y caracterización	25

4.3. Caracterización dieléctrica	28
4.4. Conclusiones parciales	30
5. Obtención de cerámicos magnetoeléctricos de composición	31
60(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O₃-40Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄ (BZCT-NZF)	
5.1. Introducción	31
5.2 Síntesis y caracterización	31
5.3. Caracterización dieléctrica, magnética y magnetoeléctrica	36
5.4. Conclusiones parciales	39
6. Obtención de cerámicos magnetoeléctricos de composición	40
x(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O₃-(100-x)Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄ (xBZCT-(100-x)NZF), (x=50, 60, 70)	
6.1. Introducción	40
6.2. Caracterización estructural y microestructural	40
6.3. Caracterización dieléctrica, magnética y magnetoeléctrica	42
6.4. Conclusiones parciales	47
7. Prototipo de memoria magnetoeléctrica	48
7.1. Introducción	48
7.2. Memoria magnetoeléctrica	48
7.3. Conclusiones parciales	51
Conclusiones	52
Referencias	53

Listado de tablas y figuras

Listado de tablas

Tabla 2.1. Precursores utilizados para la formación de las fases piezoeléctricas y magnetostrictiva.	9
Tabla 3.1. Densidades aparentes de las muestras de composición NZF sinterizadas a 1350,1400 y 1450 °C.	20
Tabla 5.1. Densidades y porcentajes de densificación a distintas temperaturas de sinterización para el compuesto 60BZCT-40NZF.	32
Tabla 5.2. Densidades y porcentajes de densificación a distintos tiempos de sinterización a 1200 °C para el compuesto 60BZCT-40NZF.	34
Tabla 5.3. Constantes piezoeléctricas obtenidas en las muestras con distintos tiempos de sinterización.	36
Tabla 6.1. Densidades de las pastillas 50/50, 60/40 y 70/30 de BZCT-NZF sinterizadas a 1200 °C durante 4 horas.	41
Tabla 6.2. Constantes piezoeléctricas (d_{33}) de las mezclas previamente polarizadas a 500V.	43

Listado de figuras

Figura 3.1. Difractogramas de DRX de los polvos de composición NZF tratados térmicamente entre 850 y 1150 °C, donde 'F': ferrita; 'Z': óxido de zinc y 'H': hematita.	19
Figura 3.2. Difractogramas de DRX de las muestras de composición NZF sinterizadas entre 1350 y 1450 °C.	21
Figura 3.3. Espectros Raman de las muestras sinterizadas a 1350,1400 y 1450 °C.	21
Figura 3.4. Imágenes de microscopía SEM de las muestras de composición NZF sinterizadas a (a)1350, (b) 1400 y (c) 1450 °C.	22
Figura 3.5. Curvas de histéresis magnética de las muestras de composición NZF sinterizadas entre 1350 y 1450 °C.	23
Figura 4.1. Curva de masa porcentual de CaCO ₃ en función de la temperatura.	26
Figura 4.2. Difractograma de DRX del polvo de composición BZCT luego del tratamiento térmico a 1250 °C durante 4 h.	27
Figura 4.3. Difractograma de DRX de las muestras de composición BZCT sinterizadas a 1400 °C durante 3 h.	27
Figura 4.4. Imagen SEM de la muestra BZCT sinterizada a 1400 °C durante 4 horas.	28
Figura 4.5. Curvas de permitividad real y tangente de pérdida vs. temperatura para la muestra de composición BZCT sinterizada a 1400 °C sometida a 100 Hz,1kHz, 10 kHz y 100 kHz.	29
Figura 5.1. Fotografía de la muestra de composición 60BZCT-40NZF sinterizada a 1400 °C sobre una placa de platino.	32
Figura 5.2. Diagramas de DRX de las muestras de composición 60BZCT-40NZF sinterizadas a 1150,1200,1250 y 1300 °C durante 2 horas.	33
Figura 5.3. Difractogramas de DRX de las muestras sinterizadas a 1200 °C durante 2,4,6 y 8	34

horas.

Figura 5.4. Imágenes SEM de las muestras 60BZCT-40NZF sinterizadas durante 2,4,6 u 8 horas.	35
Figura 5.5. Imágenes EDS de 60BZCT- 40NZF sinterizado a 1200 °C durante 4 horas.	36
Figura 5.6. Curvas de permitividad real y tangente de pérdida en función de la temperatura a distintos tiempos de sinterización.	37
Figura 5.7. Ciclos de histéresis magnética para 2,4,6 y 8 horas de sinterización a 1200 °C.	38
Figura 5.8. Curvas magnetoeléctricas correspondientes a la muestra de composición 60BZCT-40FZN sinterizadas durante 2, 4,6 u 8 horas.	38
Figura 6.1. Difractogramas de DRX de las pastillas de composición $x\text{BZCT}-(100-x)\text{NZF}$ sinterizadas a 1200 °C durante 4 horas, donde 'P' representa la fase piezoeléctrica y 'M' representa la fase magnética.	41
Figura 6.2. Imágenes de microscopía SEM de las muestras sinterizadas de composición $x\text{BZCT}-(100-x)\text{NZF}$ (a) $x=50$; (b) $x=60$ y (c) $x=70$.	42
Figura 6.3. Curvas de permitividad real y tangente de pérdida en función de la temperatura para los distintos compuestos a 10kHz.	43
Figura 6.4. Ciclos de histéresis magnética para distintas composiciones	45
Figura 6.5. Curvas magnetoeléctricas correspondientes a las composiciones $x\text{BZCT}-(100-x)\text{NZF}$ con $x =50, 60$ y 70 .	47
Figura 7.1. Prototipo de memoria magnetoeléctrica.	49
Figura 7.2. Curva magnetoeléctrica de la muestra 60/40 sinterizada a 1200°C durante 4 horas.	50
Figura 7.3. Prototipo fabricado para la medición de las memorias magnetoeléctrica.	50

Resumen

En la actualidad, la mayoría de las memorias de almacenamiento de información utilizadas son de tipo magnético y se caracterizan por su facilidad tanto para magnetizarse como para desmagnetizarse. Esta propiedad puede dar lugar a la pérdida no intencional de la información almacenada. Por este motivo, se busca desarrollar nuevas tecnologías que sean sencillas de grabar, pero que no conlleven el riesgo de perder con facilidad la información almacenada.

En el presente trabajo final, el objetivo principal fue desarrollar materiales magnetoeléctricos compuestos a partir de una fase piezoeléctrica y otra magnetostrictiva para la elaboración de un prototipo de memoria. La creciente preocupación por los efectos negativos de los metales pesados en el medio ambiente ha llevado a un mayor interés en el desarrollo de materiales alternativos más seguros. Por ello, la fase piezoeléctrica utilizada es $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ (BZCT) la cual es libre de plomo, mientras que la fase magnetostrictiva es una ferrita blanda, $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF). Ambas fases fueron obtenidas por separado mediante el método de reacción en estado sólido con activación mecanoquímica de los precursores, para luego preparar las mezclas y finalmente sinterizar las piezas en forma de pastillas.

Sobre los compuestos 60BZCT-40NZF se realizó la evaluación estructural y microestructural, así como el análisis de las propiedades dieléctricas, magnéticas y magnetoeléctricas. A través de estos análisis, se identificaron los parámetros óptimos de sinterización (temperatura máxima de 1200 °C durante 4 horas) para lograr las mejores propiedades magnetoeléctricas. Estos parámetros se aplicaron luego a mezclas en proporciones de 70/30 y 50/50. Al comparar los tres compuestos, se concluyó que la mezcla con las propiedades magnetoeléctricas más destacadas fue la de 60/40. Este compuesto fue posteriormente utilizado para el desarrollo de un prototipo de memoria a escala de laboratorio, y constituye un paso inicial a estudios futuros para el desarrollo de sistemas de almacenamientos de datos amigables con el medio ambiente.

Capítulo 1: Introducción

1.1. Ferroelectricidad

La ferroelectricidad es conocida desde el año 1920 y refiere a la capacidad que tienen ciertos materiales de desarrollar una espontánea polarización eléctrica macroscópica que puede ser revertida mediante la aplicación de un campo eléctrico externo [1]. Esto indica que el material puede mantener su polarización incluso después de retirar el campo eléctrico externo. Esta propiedad ferroeléctrica es dependiente de las características de simetría de la estructura cristalina del material y, en particular, por la existencia de una polarización espontánea que puede modificarse con la aplicación de un campo eléctrico. Las propiedades ferroeléctricas pueden ser no idénticas en todos los puntos del material y existen regiones homogéneas, llamadas dominios, donde los momentos dipolares de las celdas unidad se orientan en la misma dirección, pero las direcciones polares pueden diferir entre distintas regiones, y se separan entre sí por medio de paredes de dominios. La formación de estos dominios se produce por razones energéticas y puede ser modificada mediante la aplicación de un campo eléctrico [2]. En consecuencia, los materiales ferroeléctricos también muestran histéresis en su comportamiento de polarización, e implica que la polarización depende de la historia previa del material [3]. Los materiales que presentan características ferroeléctricas pueden ser utilizados en un gran abanico de aplicaciones, como en sensores, actuadores [4] y memorias [5]. A continuación, se realiza una breve descripción de materiales con este tipo de comportamiento:

- Ferroeléctricos: muestran una polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico externo, pero esta polarización no es reversible y sólo puede ser cambiada mediante la aplicación de un campo eléctrico externo [6].
- Antiferroeléctricos: presentan polarización espontánea que se cancela mutuamente en regiones adyacentes, lo cual resulta en una polarización neta igual a cero en ausencia de un campo eléctrico externo. Sin embargo, la aplicación de un campo eléctrico externo puede alinear las polarizaciones y generar una polarización neta [7].

Los materiales ferroeléctricos exhiben comportamiento piezoeléctrico. Los materiales piezoeléctricos generan una carga eléctrica en respuesta a la aplicación de una fuerza mecánica, o una deformación debido al efecto de un campo eléctrico. Cuando un material piezoeléctrico se somete a tensiones mecánicas, se generan desplazamientos en los átomos, dando como resultado la formación de momentos dipolares eléctricos. Esta polarización eléctrica le confiere a los materiales piezoeléctricos su capacidad de convertir la energía mecánica en energía eléctrica y viceversa [8].

La simetría de inversión es una propiedad importante en los materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos. En los materiales centrosimétricos, que tienen simetría de inversión, la polarización neta del material es cero en ausencia de un campo eléctrico externo. Esto significa que no exhiben el efecto piezoeléctrico ni el efecto ferroeléctrico. Por otro lado, los materiales no centrosimétricos, que no tienen simetría de inversión, pueden exhibir el efecto piezoeléctrico. En el caso de los materiales ferroeléctricos, a las características no centrosimétricas, se adiciona el poseer por lo menos dos estados de orientación enantiomorfos termodinámicamente estables, que pueden ser intercambiados de uno al otro por influencia de un campo eléctrico externo, y cuya única diferencia es la dirección del vector de polarización. En estos materiales, la polarización neta no es cero en ausencia de un campo eléctrico externo, lo que les permite generar una carga eléctrica cuando se someten a una deformación mecánica (efecto piezoeléctrico) y mantener una polarización remanente incluso después de retirar el campo eléctrico externo (efecto ferroeléctrico) [7].

Es importante destacar que todos los materiales ferroeléctricos son piezoeléctricos, ya que la presencia de una polarización remanente implica la existencia de una respuesta piezoeléctrica. Sin embargo, no todos los materiales piezoeléctricos son ferroeléctricos, ya que pueden ser no centrosimétricos y no tener una polarización que pueda ser conmutable por la acción del campo eléctrico [7].

Uno de los materiales piezoeléctricos más conocidos es el titanato circonato de plomo (PZT), el cual posee una estructura tipo Perovskita (ABO_3) donde los cationes Pb^{+2} ocupan posiciones "A" y los cationes de Zr^{+4} y Ti^{+4} ocupan posiciones "B". Estos materiales se caracterizan por la aparición de un borde de fase morfotrópica (BFM), donde coexisten fases tetragonales y romboédricas, lo que genera una mejora en el reordenamiento de los dominios durante el proceso de polarización y produce excelentes propiedades electromecánicas [9].

El plomo es un metal pesado tóxico que puede tener efectos perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. En consecuencia, debido a su presencia en la composición del PZT, en los últimos años se ha estudiado otras composiciones sin plomo, con comportamiento piezoeléctrico, como pueden ser $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT), o titanato de bario (BaTiO_3 , BT), entre otros [10–14].

En este trabajo se utilizó la solución sólida $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$, conocida como BZCT, que posee comportamiento piezoeléctrico. Una de las principales características de este material es que tiene excelentes propiedades y, por lo tanto, representa una buena alternativa al PZT. El BZCT presenta propiedades piezoeléctricas notablemente buenas gracias a la presencia de un borde de fase morfotrópica (MPB) en su estructura, donde pueden coexistir las fases tetragonal y romboédrica. Según la literatura científica, este material se caracteriza por tener un alto coeficiente piezoeléctrico [6], y resulta particularmente atractivo para aplicaciones en dispositivos piezoeléctricos y magnetoeléctricos.

1.2. Magnetismo

El magnetismo es un fenómeno físico en el que los materiales interactúan entre sí debido a la presencia de campos magnéticos. Estos campos magnéticos tienen su origen en la alineación de los momentos magnéticos de los átomos o electrones en el material. La forma en que los dominios y las paredes magnéticas se disponen y reaccionan ante campos magnéticos externos determina las propiedades magnéticas de estos materiales. La existencia de dominios permite que un imán pueda asumir una amplia gama de estados magnéticos. En todos los materiales con propiedades magnéticas, la característica común es la existencia de electrones localizados, generalmente presentes en las capas *d* o *f*, que están parcialmente llenas, y estos electrones poseen un espín o momento magnético correspondiente. Las interacciones de intercambio entre estos momentos magnéticos locales son las responsables de generar el orden magnético en estos materiales [3].

El magnetismo puede manifestarse de diversas maneras, como el ferromagnetismo, paramagnetismo y diamagnetismo, dependiendo de las propiedades intrínsecas del material [15]. A continuación, se realiza una breve descripción de materiales con comportamiento magnético:

- Diamagnéticos: materiales que generan una repulsión magnética débil al oponerse al campo magnético externo.
- Paramagnéticos: experimentan atracción magnética, aunque débil, al alinear sus momentos magnéticos con el campo externo.
- Ferromagnéticos: poseen momentos magnéticos permanentemente alineados, lo que origina dominios magnéticos y magnetización remanente.
- Antiferromagnéticos: tienen momentos magnéticos alineados en direcciones opuestas, resultando en una magnetización neta igual a cero.
- Ferrimagnéticos: con momentos magnéticos alineados en direcciones opuestas y con diferentes magnitudes, que conduce a una magnetización neta.
- Metamagnéticos: experimentan cambios abruptos, ya sea reversibles o irreversibles, en sus propiedades magnéticas bajo la influencia de un campo magnético externo.

Los materiales ferromagnéticos exhiben magnetostricción, es decir que pueden experimentar un cambio en su forma ante la presencia de un campo magnético. Los materiales ferromagnéticos presentan una estructura interna que se divide en dominios, cada uno de los cuales es una región con polarización magnética. Cuando se aplica un campo magnético, las fronteras entre estos dominios cambian y los dominios rotan, lo que se refleja en cambios dimensionales en el material. El efecto recíproco de este fenómeno, que involucra el cambio en la susceptibilidad de un material ante la aplicación de tensión mecánica. Aunque es cierto que, en los materiales ferromagnéticos, los dominios magnéticos pueden cambiar en respuesta a un campo magnético y generar magnetostricción, no todos los materiales magnéticos son ferromagnéticos. Otros tipos de materiales magnéticos, como los materiales paramagnéticos y diamagnéticos, no exhiben magnetostricción de la misma manera que los ferromagnéticos. Por lo tanto, no todos los materiales magnéticos muestran esta propiedad.

El comportamiento magnetostrictivo puede ser observado tanto en las ferritas blandas como en las ferritas duras. Las ferritas duras son materiales magnéticos con alta coercitividad y retención de magnetización, es decir retienen su magnetización incluso en ausencia de un campo magnético externo. Estos materiales se emplean en aplicaciones que requieren una magnetización permanente, como imanes permanentes en motores,

altavoces y dispositivos electrónicos. Las ferritas duras están compuestas principalmente de óxido de hierro (Fe_3O_4) y óxido de bario (BaO), y su estructura cristalina es hexagonal [16].

Por otro lado, las ferritas blandas son materiales magnéticos con baja coercitividad y remanencia, y en consecuencia su magnetización es fácilmente reversible en respuesta a cambios en el campo magnético externo. Estos materiales se utilizan en aplicaciones donde se requiere una respuesta magnética rápida y reversible, como en transformadores, inductores y núcleos magnéticos. Entre estas ferritas blandas se pueden mencionar las que están compuestas de óxido de hierro y óxido de zinc (ZnO) y que poseen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras [16].

La fase ferrimagnética empleada en este estudio es $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF). Esta ferrita posee baja coercitividad y, en consecuencia, sus propiedades magnéticas pueden ser influenciadas con relativa facilidad mediante la exposición a campos magnéticos débiles. Las ferritas magnéticas blandas, a las que pertenece la composición NZF, se identifican por su estructura cúbica en una red de espinela, descrita por la fórmula AB_2O_4 , donde A es un metal como lo puede ser níquel, zinc, entre otros y B es hierro [17].

1.3. Materiales multiferroicos y magnetoeléctricos

Un material multiferroico es aquel en el que coexisten múltiples tipos de ordenación ferroica, como la ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad. Estos materiales exhiben una polarización, magnetización o deformación espontánea, que puede ser controlada por un campo eléctrico, magnético o tensión aplicado, respectivamente [18].

Los materiales multiferroicos monofásicos se dividen en dos categorías, la primera, conocida como multiferroicos de Tipo I, corresponde a aquellos materiales en los que la ferroelectricidad y el magnetismo surgen de fuentes distintas y se manifiestan de manera independiente, aunque existe cierto grado de interacción entre ambas propiedades. En estos materiales, suele ocurrir que la ferroelectricidad se manifiesta a temperaturas más elevadas que el magnetismo, y la polarización espontánea tiende a ser relativamente alta. Por otro lado, en la segunda categoría, multiferroicos de Tipo II, son materiales donde el magnetismo tiene la capacidad de generar ferroelectricidad. Esto implica un acoplamiento sustancial entre ambas propiedades. Sin embargo, en estos casos, la polarización tiende a ser significativamente más baja [3]. Por otro lado, un material magnetoeléctrico es aquel

que exhibe una fuerte interacción entre las propiedades magnéticas y eléctricas, lo que significa que la magnetización puede ser controlada por un campo eléctrico y la polarización puede ser controlada por un campo magnético. Este comportamiento se debe a un acoplamiento entre el momento magnético y el momento dipolar eléctrico en el material. Los materiales magnetoeléctricos son de gran interés debido a su potencial aplicación en dispositivos de almacenamiento de datos, sensores y actuadores [18]

Por lo tanto, un material multiferroico magnetoeléctrico es aquel que muestra simultáneamente propiedades magnéticas y ferroeléctricas, y permite la interacción dinámica entre estos parámetros de orden. Estos materiales tienen la capacidad de controlar y cambiar el ferromagnetismo con un campo eléctrico [19].

1.4. Compuestos magnetoeléctricos

Los materiales magnetoeléctricos pueden presentarse en diversas formas, ya sea como una sola fase o en forma de compuestos. Una de las principales desventajas de los multiferroicos monofásicos es la temperatura de operación. En la mayoría de ellos se requieren temperaturas cercanas a los 0 K para que se produzca acoplamiento magnetoeléctrico y por ello, a temperatura ambiente dicho acoplamiento es muy débil como para poder ser usados en dispositivos [20]. Debido a este inconveniente, para obtener buenas propiedades magnetostrictivas, se utilizan materiales magnetoeléctricos compuestos.

Los materiales compuestos combinan fases magnetostrictivas y piezoeléctricas que están acopladas elásticamente mediante la deformación que se transmite a través de la interfaz, y el acoplamiento magnetoeléctrico resulta de la combinación de dichas propiedades. Para lograr un buen efecto magnetoeléctrico, es necesario que la superficie de contacto entre las fases sea máxima y que la misma esté bien definida. En base a ello, en este trabajo se formularon compuestos del tipo 3-0, donde las partículas de la fase magnética (NZF) fueron dispersadas en la matriz de la fase piezoeléctrica (BZCT) para evitar la percolación de la fase magnética que conllevaría a la conducción eléctrica del material y, por lo tanto, a la imposibilidad de polarización de la fase piezoeléctrica.

1.5. Objetivo general

El objetivo principal de este proyecto final es la creación de memorias magnetoeléctricas utilizando materiales cerámicos compuestos, a través de la conjunción de dos fases principales: una fase piezoeléctrica sin plomo y una fase magnetostrictiva. La fase magnética está compuesta por una ferrita de níquel y cinc ($\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$), que se caracteriza por su alta magnetización de saturación y baja coercitividad, mientras que el componente piezoeléctrico sin plomo está formado por la solución sólida $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ (BZT-BCT), que exhibe un alto coeficiente piezoeléctrico.

1.6. Objetivos específicos

- Sintetizar cerámicos piezoeléctricos del tipo $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ (BZCT) a partir de reacción en estado sólido previa activación mecanoquímica de los precursores.
- Sintetizar cerámicos magnetostrictivos del tipo $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) a partir de reacción en estado sólido previa activación mecanoquímica de los precursores.
- Obtener y evaluar cerámicos magnetoeléctricos con distintas concentraciones de las fases piezoeléctrica y magnetostrictiva.
- Determinar las propiedades eléctricas, magnéticas y magnetoeléctricas de las cerámicas compuestas.
- Construir un prototipo de memoria magnetoeléctrica.

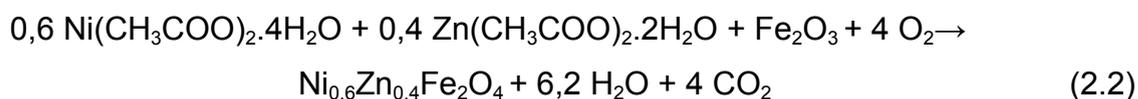
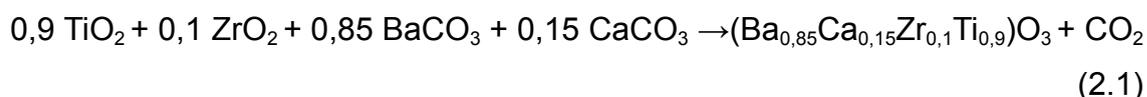
Capítulo 2: Metodología experimental y técnicas de caracterización

En el presente capítulo, se detalla el método experimental empleado para la síntesis de los polvos correspondientes a las fases piezoeléctrica y magnética del compuesto. Además, se describen las técnicas utilizadas para la caracterización tanto de los polvos como de las piezas sinterizadas.

2.1. Síntesis de los polvos cerámicos mediante el método de reacción en estado sólido con activación mecanoquímica

Para obtener las dos fases presentes en el compuesto, piezoeléctrica y magnetostrictiva, se empleó el método de síntesis por reacción en estado sólido con activación mecanoquímica de los precursores. Este método combina, dentro de un molino planetario, la mezcla de precursores sólidos con la aplicación de fuerzas mecánicas. Su objetivo principal es favorecer las reacciones químicas y, al mismo tiempo, reducir la temperatura necesaria para llevar a cabo la síntesis de manera efectiva.

A partir de los precursores detallados en la Tabla 2.1, se realizaron las mezclas correspondientes para la síntesis del titanato circonato de bario y calcio ((Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O₃) y de la ferrita de níquel-cinc (Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄), de acuerdo con las ecuaciones 2.1 y 2.2.



Sistema	Precursores	Marca	Características
$(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ (BZCT)	TiO_2	Riedel-de Haën	99%
	ZrO_2	Anedra	99%
	CaCO_3	Cicarelli	99%
	BaCO_3	Merck	99%
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF)	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99%
	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Biopack	99,5%
	Fe_2O_3	J.T.Baker	98,2%

Tabla 2.1. Precursores utilizados para la formación de las fases piezoeléctricas y magnetostrictiva.

Para obtener las fases deseadas, se siguió el procedimiento que se describe a continuación: primero, se pesaron los precursores de acuerdo con la estequiometría necesaria y se realizaron análisis de termogravimetría (ATG) para descartar la posible hidratación de los reactivos. Luego, se llevó a cabo la mezcla y molienda de los reactivos en un molino planetario (Fritsch Pulverisette 7) en ciclos de 15 minutos encendido/apagado en un medio alcohólico (isopropanol) durante 3 horas, empleando una velocidad de 1100 rpm, utilizando recipientes y bolas de circonia para el caso de la fase piezoeléctrica y recipientes y bolas de acero para el caso de la fase magnetostrictiva. Los polvos resultantes se secaron a 100 °C durante 2 horas y se tamizaron con una malla de abertura de 62 μm (ASTM 230). Luego se determinó la temperatura adecuada para la calcinación de los sistemas a partir de análisis de difracción de rayos X (DRX), garantizando la presencia de las fases deseadas. El ciclo de calcinación incluyó una rampa de calentamiento, una meseta y un enfriamiento controlado en un horno Carbolite 1600. Una vez calcinados los polvos, se realizó una etapa de molienda para la eliminación

de los posibles cuellos de sinterización. Para ello, se molió el polvo calcinado en ciclos de 15 minutos encendido/apagado durante 3 horas en un medio alcohólico, empleando una velocidad de 1100 rpm. Posteriormente, el polvo resultante fue secado durante 2 horas a 100 °C para eliminar el solvente y posterior tamizado con malla de 62µm.

Para la obtención de los materiales compuestos $x(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3)-(100-x)(\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4)$, ($x=70; 60; 50$), se llevaron a cabo los siguientes pasos: primero, se pesaron los polvos correspondientes a las fases piezoeléctrica y magnetostrictiva utilizando una balanza analítica y siguiendo las relaciones de peso en peso correspondientes. Luego, se colocó la mezcla de polvos en recipientes de acero inoxidable, junto con bolas del mismo material en una proporción de 1 gramo de polvo por bola. La molienda de la mezcla se realizó en molino planetario (Fritsch Pulverisette 7, a 1100 rpm) en un medio alcohólico (isopropanol). Posteriormente, los polvos se sometieron a un proceso de secado, en una estufa a 100 °C durante 2 horas para eliminar el solvente y, posteriormente, fueron tamizados utilizando una malla ASTM 230.

2.2. Conformado y sinterizado de las piezas

Sobre los polvos obtenidos (BZCT, NZF o BZCT-NZF) se adicionó alcohol polivinílico (PVA) como ligante (2,5 ml de solución al 0,5% por gramo de polvo calcinado) con el fin de mejorar la resistencia en verde de las pastillas y facilitar el proceso de conformado. El polvo se sometió a un segundo proceso de secado en una estufa a 100 °C durante 2 horas y se tamizó nuevamente para asegurar la uniformidad del polvo antes de su posterior procesamiento.

Se pesaron 250 mg de polvo (BZCT, NZF o BZCT-NZF) con ligante y mediante la utilización de una prensa uniaxial, con una presión de 500 MPa, se conformaron pastillas de aproximadamente 9 mm de diámetro con 1mm de espesor. Las pastillas se sometieron al proceso de sinterización en un horno Carbolite 1600. El ciclo de sinterizado constó de tres etapas: primero, una rampa de calentamiento a una velocidad de 5 °C/min hasta alcanzar la temperatura de sinterizado deseada, seguida de una meseta para lograr la sinterización de las muestras donde se analizaron 4 temperaturas diferentes según la necesidad de la muestra y empleando un tiempo que varió entre 2 y 8 horas. Finalmente, se aplicó una rampa de enfriamiento a la misma velocidad para completar el proceso.

2.3. Métodos de caracterización

Durante el proceso de obtención de las muestras, se llevaron a cabo diferentes etapas de caracterización según la etapa del procesamiento. En los precursores se realizaron análisis termogravimétricos (ATG) para determinar la pérdida de masa por agua absorbida. En las muestras calcinadas se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos X (DRX) para la confirmación de las fases deseadas en los polvos antes de la etapa de sinterización y descartar la presencia de fases no deseadas.

Una vez sinterizadas las pastillas, se midió la densidad utilizando el método de Arquímedes. Además, se realizaron ensayos de microscopía electrónica de barrido (SEM) para evaluar el tamaño de grano y el contacto entre las diferentes fases. Paralelamente, se realizaron estudios mediante Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) para establecer la composición química de las fases y su distribución en el compuesto. También se llevaron a cabo análisis mediante espectroscopía Raman para obtener información sobre las propiedades estructurales y químicas de las muestras.

En lo que respecta a la caracterización de las propiedades funcionales, se llevaron a cabo mediciones de propiedades dieléctricas, magnéticas y magnetoeléctricas para evaluar el comportamiento funcional del material resultante según su composición y condiciones de procesamiento.

2.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) consiste en el análisis de la estructura cristalina del sistema y la interacción de los rayos sobre la misma. Cuando los rayos X se encuentran con átomos dispuestos en una estructura regular, como es el caso de un cristal, interfieren entre sí, esta interferencia genera patrones de intensidad, que cuando se detectan, proporcionan información sobre la disposición de los átomos en el material. Este fenómeno está representado por la ecuación de Bragg (ecuación 2.3) que se ve a continuación.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2.3)$$

donde:

n: número entero

λ : longitud de onda

d: distancia entre planos de la red cristalina

θ : ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El equipo de difracción utilizado fue un difractómetro PANalytical, X'pert Pro, Holanda, bajo radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). Se comparó el patrón obtenido con la base de datos de patrones de difracción establecida por la *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

2.3.2. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico consiste en calentar una muestra de manera controlada, mientras se registra la variación de su masa a medida que ocurren cambios físicos y químicos. A partir de este análisis es posible obtener información sobre la degradación térmica, pureza, composición, cinética de reacciones y otros aspectos relevantes del material estudiado.

La muestra se colocó en un crisol de platino y se registró el cambio de masa producido al ser calentada entre 25 y 1000 °C, con un flujo de aire de 0,04 L/min y con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Para este estudio se utilizó un equipo Shimadzu TGA-50, Japón (TG).

2.3.3. Método de Arquímedes

La obtención de la densidad aparente de las pastillas sinterizadas se llevó a cabo mediante el método de Arquímedes. Este proceso implicó la medición de tres pesos de las pastillas mediante la utilización de una balanza analítica: peso en seco, peso sumergido y peso húmedo. La densidad aparente de las muestras se calculó utilizando la ecuación (2.4),

$$\delta_{\text{aparente}} = \frac{m_{\text{seca}} \cdot \delta_{\text{agua}}}{m_{\text{húmeda}} - m_{\text{sumergida}}} \quad (2.4)$$

donde:

m_{seca} : masa de la muestra seca

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

$m_{\text{húmeda}}$: masa de la muestra húmeda

ρ_{agua} : densidad del agua

Con el objetivo de obtener un valor representativo de la densidad aparente, se realizó un análisis estadístico. Esto permitió comparar los datos obtenidos con los valores teóricos y determinar el grado de densificación y la porosidad de las muestras.

Para calcular las densidades teóricas de las pastillas de la fase piezoeléctrica $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ (BZCT) y de la fase magnéticas $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) puras, se utilizaron los valores teóricos de las fases principales, sin considerar la posible presencia de fases secundarias. Luego, para el cálculo de las densidades teóricas de los compuestos conformados por una fase piezoeléctrica y otra magnética, se aplicó la regla de las mezclas.

Para el cálculo del porcentaje de densificación se consideró la relación existente entre la densidad aparente medida y la experimental.

2.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Previo a la observación de las muestras sinterizadas mediante la técnica de SEM, las muestras fueron incluidas en una resina poliéster para facilitar su manipulación durante el pulido con lijas al agua de 120, 320, 600 y 1000. Luego, las muestras fueron extraídas de la resina y se procedió a realizar un *etching* térmico a las muestras, el cual consiste en un tratamiento térmico a 50 °C por debajo de la respectiva temperatura de sinterizado durante 30 minutos. Dicho tratamiento permite revelar nuevamente los bordes de grano para luego ser analizado por la técnica de SEM.

El SEM utiliza un haz de electrones que interactúa con la superficie de la muestra y permite obtener imágenes de alta resolución para visualizar la topografía, textura y morfología de la superficie. Durante esta interacción, los electrones del haz generan diferentes tipos de interacciones, incluyendo la emisión de electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE), así como la producción de rayos X característicos (EDS). En este estudio, se emplearon SE para obtener imágenes de la superficie de las

muestras y EDS para determinar su composición química. Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) Zeiss Crossbeam 350 con EDS.

2.3.5 Espectroscopía Raman

En la microscopía Raman, un láser de alta energía incide sobre la muestra, cuyas características moleculares se desean determinar, y se analiza la luz dispersada por dicha muestra. Si bien la mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia de la luz incidente (dispersión Rayleigh), existe una fracción muy pequeña que presenta un cambio en la frecuencia como resultado de la interacción de la luz con la muestra y se la conoce como dispersión Raman. Esta fracción de luz dispersada interactúa con las vibraciones moleculares, ganando o perdiendo energía en el proceso y dispersándose de forma inelástica. Las bandas y picos que se observan en el espectro Raman representan las vibraciones moleculares presentes en la muestra. Cada pico en el espectro está relacionado con un modo vibracional específico de los átomos y enlaces químicos en el material analizado. Esto proporciona información sobre la composición química, estructura y las interacciones moleculares en el material.

Para llevar a cabo esta técnica, se utilizó un equipo Renishaw inVia Raman Microscopio con un láser de iones Ar de 514 nm y rendijas de difracción de 2400 líneas por milímetro.

2.3.6 Técnicas de caracterización dieléctrica

Previo al análisis de propiedades dieléctricas y magnetoeléctricas, las muestras fueron pintadas en ambas caras plano-paralelas con pintura de plata de alta temperatura, para luego ser secadas mediante el uso de una pistola de calor, y ser llevadas a 700 °C durante 20 minutos en una mufla Indef modelo 330, para eliminar completamente los componentes orgánicos de la pintura y mejorar la adhesión de la capa de pintura a la pastilla.

2.3.6.1 Propiedades dieléctricas

Para determinar la permitividad y sus componentes tanto real como imaginaria, las muestras se sometieron a un campo de frecuencia variable, lo que permitió registrar los valores de capacidad y tangente de pérdida [$\tan(\delta)$]. Utilizando estos valores y aplicando las ecuaciones (2.5) y (2.6) se determinaron las partes real e imaginaria de la permitividad

del material.

Las curvas de permitividad y tangente de pérdidas en función de la temperatura se realizaron en un rango entre 30 °C y 500 °C, empleando un analizador de impedancia de alta precisión HP 4284A, en el rango de frecuencias desde 100 Hz hasta 1 MHz. Para controlar la temperatura de las muestras se utilizó un horno y una celda especialmente diseñados en el laboratorio. La adquisición de datos se efectuó a través de un software (de ingeniería en sistemas) LabVIEW.

$$\varepsilon' = \frac{C_p \cdot h}{A \cdot \varepsilon_0} \quad (2.5)$$

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

donde:

ε_0 : permitividad del vacío

ε' : parte real de la permitividad

ε'' : parte imaginaria de la permitividad

C_p : capacidad

h: espesor de la muestra

A: área del electrodo

$\tan(\delta)$: tangente de pérdida

2.3.6.2. Constante piezoeléctrica

La constante piezoeléctrica d_{33} es una propiedad que describe la capacidad de un material para generar una carga eléctrica en respuesta a una fuerza mecánica o la capacidad para deformarse en respuesta a un campo eléctrico. Para el análisis, se requiere la polarización previa de las pastillas. Las pastillas fueron colocadas entre electrodos y sumergidas en un baño de silicona, a la vez que se les aplicó un campo eléctrico continuo. Luego, para medir la constante piezoeléctrica de las pastillas, se utilizó el equipo d_{33} Test Meter de Sinoceramics, Inc., República Popular de China. En este procedimiento de medición, se aplica una fuerza a baja frecuencia a la muestra, y la señal eléctrica resultante se procesa y compara con una muestra de referencia para determinar la constante piezoeléctrica.

2.3.7. Caracterización Magnética mediante Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) es una técnica experimental comúnmente utilizada para medir las propiedades magnéticas de los materiales que consiste en vibrar una muestra en un campo magnético y mediante la interacción de este campo con la muestra, se registra su magnetización. Mediante esta técnica se obtiene información sobre el momento magnético, coercitividad, remanencia y otros parámetros magnéticos de un material [16].

Se utilizó un VSM fabricado en el laboratorio que consta de un electroimán para generar un campo magnético variable, un generador de campo magnético constante (Dexing Magnet Model F2030), un lock-in para detectar señales débiles de magnetización y un software desarrollado en LabVIEW para controlar y sincronizar estos componentes, adquirir datos y procesar la magnetización de la muestra en función del campo magnético aplicado.

2.3.8. Determinación del coeficiente de acoplamiento magnetoeléctrico

El coeficiente magnetoeléctrico (α) es una propiedad que cuantifica la interacción entre campos magnéticos y eléctricos en un material magnetoeléctrico. Este coeficiente indica la eficiencia con la que el material bajo ensayo puede convertir energía eléctrica en magnética y viceversa. El coeficiente magnetoeléctrico puede tomar valores tanto positivos como negativos y se obtiene a partir de la ecuación (2.7).

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

donde,

α_{ME} : coeficiente magnetoeléctrico

V: voltaje en los extremos de la muestra

h_0 : intensidad de campo magnético AC

d: espesor de la muestra.

Para obtener el coeficiente magnetoeléctrico, la muestra se somete a la acción de un

campo magnético alterno superpuesto con un campo magnético continuo y variable que genera en los extremos de la muestra una respuesta de voltaje, y permite obtener de manera indirecta el coeficiente magnetoeléctrico.

El equipo utilizado para las mediciones está compuesto por un generador de campo magnético continuo (Dexing Magnet Model F2030) el cual consiste en un electroimán que está formado por un núcleo de hierro y una fuente de corriente continua que lo alimenta. También, está conformado por un generador de campo magnético alterno fabricado en el laboratorio y que está compuesto por una fuente de corriente alterna de una bobina de Helmholtz con núcleo de aire [21].

Capítulo 3: Obtención de cerámicos magnéticos de composición $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF)

3.1. Introducción

En este capítulo se realiza una descripción de la metodología de síntesis de los cerámicos magnéticos de composición $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) donde se utilizó el método de reacción en estado sólido con activación mecanoquímica de los reactivos. También se detalla la metodología empleada para seleccionar las temperaturas de los tratamientos térmicos de calcinación y reacción, y de sinterización de las piezas, a través de su evaluación estructural y microestructural.

3.2. Síntesis y caracterización

El procedimiento experimental implicó la preparación de los polvos de composición NZF siguiendo el proceso detallado en el Capítulo 2. Después de la molienda, los polvos se sometieron a un proceso de tamizado y luego se colocaron, dentro de un crisol de platino, para realizar la calcinación y favorecer la correspondiente reacción. Teniendo en cuenta los valores reportados en la bibliografía [22] se seleccionaron cuatro temperaturas para el tratamiento térmico (850, 950, 1050 y 1150 °C), mientras que el tiempo de tratamiento se mantuvo en 2 horas. En todos los casos se empleó un horno Carbolite 1600.

Después del tratamiento térmico, las muestras fueron analizadas mediante DRX para verificar tanto la presencia de la fase deseada, como la ausencia de fases secundarias. A partir de este análisis se logró determinar la temperatura óptima para el tratamiento de calcinación de los reactivos y formación de la fase NZF.

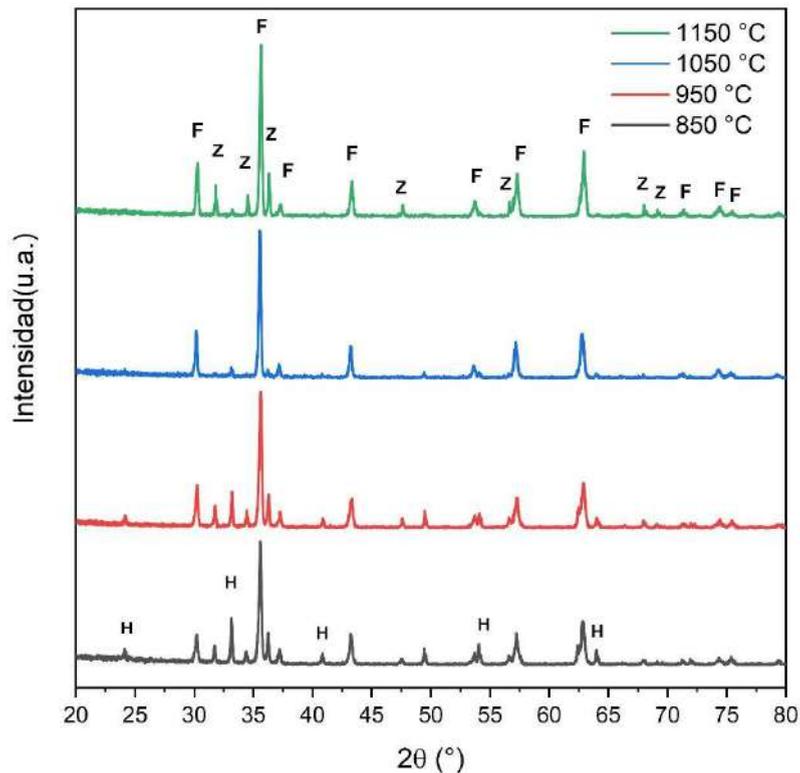


Figura 3.1. Difractogramas de DRX de los polvos de composición NZF tratados térmicamente entre 850 y 1150 °C, donde 'F': ferrita; 'Z': óxido de zinc y 'H': hematita.

La Figura 3.1 muestra los difractogramas de difracción de rayos X correspondiente a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico. En las muestras tratadas a temperaturas inferiores a 1050°C, se observa la presencia tanto de la fase de ferrita (00-052-0277) como restos de hematita (01-089-2810) y óxido de zinc (01-079-0206), indicando que la temperatura utilizada resultó insuficiente para completar la reacción. Por otro lado, las muestras tratadas a 1150 °C exhiben la fase ferrita junto con un contenido significativo de óxido de zinc. Esta fase secundaria también fue encontrada por otros autores cuando se obtuvo la fase NZF mediante el método de síntesis de reacción por combustión [23]. A partir de este resultado, se determinó que la temperatura de calcinación óptima es de 1050°C, dado que permite la formación de la fase de ferrita, minimizando la presencia de fases secundarias en el polvo calcinado.

En base a este análisis los polvos fueron tratados térmicamente a 1050 °C, durante 2 horas, y molidos durante 1,5 horas para eliminar los posibles cuellos creados durante el tratamiento térmico. El material resultante fue tamizado y se le adicionó PVA, para favorecer su prensado. Posteriormente, el material fue secado en estufa, para eliminar el

agua excedente, y tamizado nuevamente para el posterior conformado de discos de 9 mm de diámetro y 1 mm de espesor a través de prensado uniaxial empleando una presión de 500 MPa.

De acuerdo con la bibliografía, la temperatura de sinterización de cerámicos de composición NZF puede variar entre 1300 °C para el caso de polvos nanocristalinos [24] y 1400 °C o superiores para polvos obtenidos por el método de reacción en estado sólido [25]. Es importante señalar que a medida que las partículas disminuyen de tamaño, su superficie específica aumenta, lo que conlleva a una mayor energía y, en consecuencia, a una temperatura de sinterización menor. Por lo expuesto, en este estudio se emplearon temperaturas dentro de lo reportado en bibliografía, aunque, debido a las características de los polvos obtenidos por reacción en estado sólido, se seleccionaron temperaturas levemente superiores a las correspondientes a los polvos nanocristalinos. En base a las temperaturas de sinterización reportadas en la literatura [26], las muestras fueron sinterizadas entre 1350 y 1450 °C durante 2 horas en un horno Carbolite 1600.

Una vez sinterizadas las pastillas, se llevaron a cabo mediciones de densidad utilizando el método Arquímedes, como se detalla en la Tabla 3.1, y se realizaron análisis de DRX, espectroscopía Raman y SEM sobre las muestras.

Temperatura de sinterización [°C]	Densidad [g/cm ³]	Grado de densificación [%]
1350	4,7 ± 0,2	88 ± 4
1400	4,68 ± 0,07	87,7 ± 1,4
1450	4,61 ± 0,09	86,5 ± 1,7

Tabla 3.1. Densidades aparentes de las muestras de composición NZF sinterizadas a 1350, 1400 y 1450 °C.

A partir de la Tabla 3.1. se observa un marcado descenso en la densificación de las muestras a la mayor temperatura de estudio. Este descenso podría también relacionarse con la formación de la fase secundaria en las mayores temperaturas de sinterización.

En la Figura 3.2 se observan los espectros de DRX de las pastillas sinterizadas, donde se aprecia la existencia de la fase ferrita y no se detecta la presencia de fases secundarias.

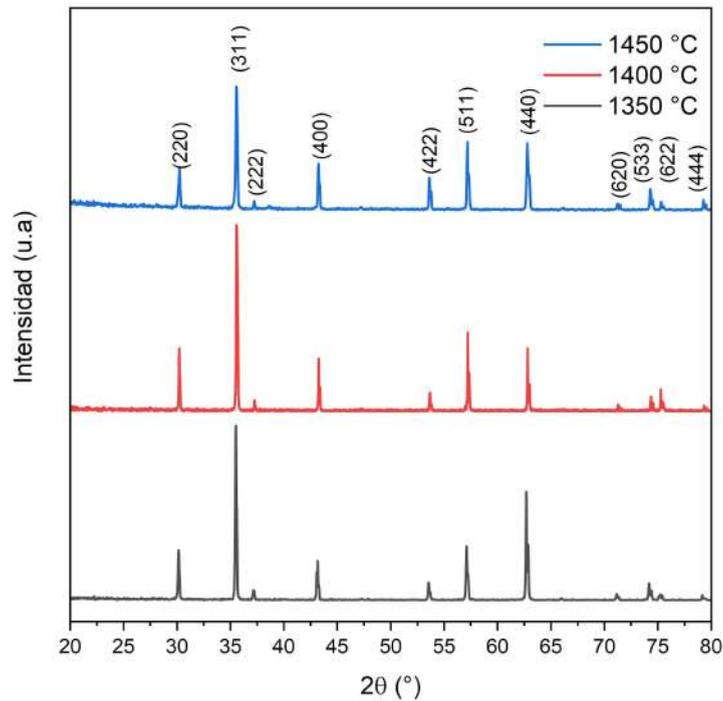


Figura 3.2. Difractogramas de DRX de las muestras de composición NZF sinterizadas entre 1350 y 1450 °C.

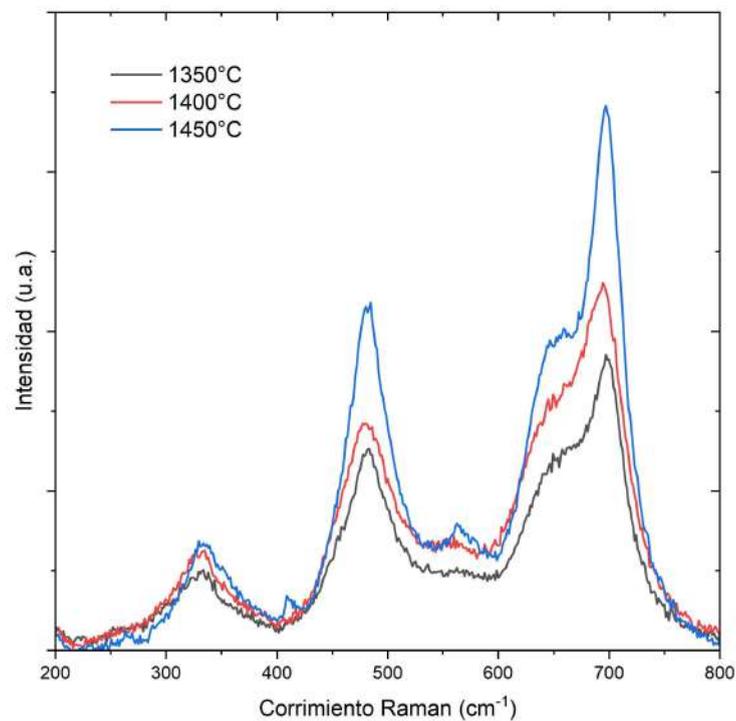


Figura 3.3. Espectros Raman de las muestras sinterizadas a 1350, 1400 y 1450 °C.

A partir del análisis de los espectros obtenidos mediante espectroscopía Raman de las muestras sinterizadas (Figura 3.3), es posible observar las bandas características de la

fase NZF, $T_{2g}(2)$, $T_{2g}(3)$ y A_{1g} (en 330, 470, 700 cm^{-1} , respectivamente), para las tres temperaturas de sinterizado, en concordancia con los resultados encontrados en literatura [24]. Dentro de la banda A_{1g} , es posible distinguir tres picos, que se asocian a modos de vibración o transiciones específicas de los átomos de hierro (698 cm^{-1}) y níquel (667 cm^{-1}) dentro del material. También se observa un pico a 644 cm^{-1} , que se atribuye a la presencia de Zn en el compuesto [17]. En el espectro, correspondiente a la muestra sinterizada a $1450 \text{ }^\circ\text{C}$, se detectan bandas adicionales, posiblemente vinculadas a la formación de una fase secundaria. Sin embargo, estas bandas no se evidencian a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

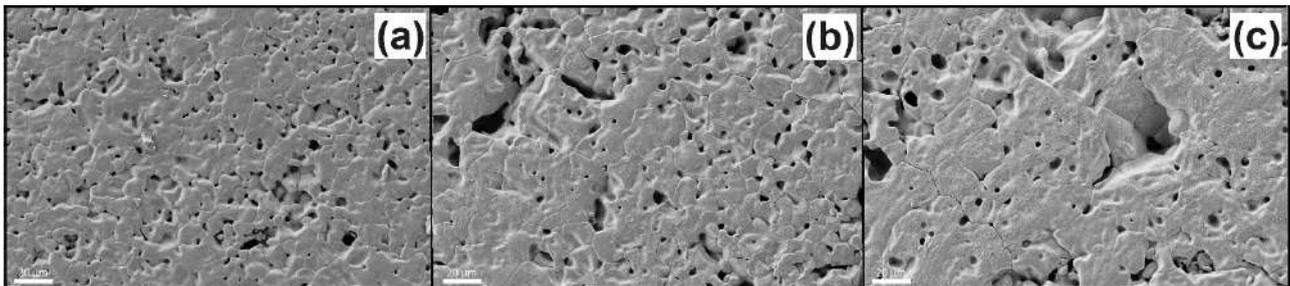


Figura 3.4. Imágenes de microscopía SEM de las muestras de composición NZF sinterizadas a (a) 1350 , (b) 1400 y (c) $1450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las micrografías SEM (Figura 3.4) indican que a medida que aumenta la temperatura de sinterizado, la morfología del grano cambia y, a su vez, el tamaño de grano crece considerablemente. Además, tal como se observó en la Tabla 3.1, la densidad aparente de las muestras disminuye al aumentar la temperatura de sinterización. Esta variación puede relacionarse con un aumento en la porosidad observada en las micrografías y a la posible existencia de alguna fase secundaria que, si bien mediante espectroscopía Raman se sugiere su existencia, mediante DRX no pudo ser detectada, probablemente, debido a su baja concentración.

Para el análisis de las propiedades magnéticas, de todas las muestras sinterizadas, se obtuvieron las curvas de histéresis magnética mediante la utilización de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). No se realizaron caracterizaciones dieléctricas sobre las muestras de composición NZF ya que, dentro de este trabajo, las propiedades magnéticas son las que resultan relevantes. En la Figura 3.5 se presentan las curvas de histéresis de las muestras sinterizadas a las distintas temperaturas. A partir de las curvas se confirma que la ferrita NZF posee un comportamiento magnético blando, y se observa que la muestra sinterizada a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ registró el mayor valor de magnetización de saturación. En

este sentido, una magnetización de saturación más alta permite que el material pueda retener una mayor cantidad de energía magnética y, por consiguiente, puede ser más eficaz en ciertas aplicaciones magnéticas.

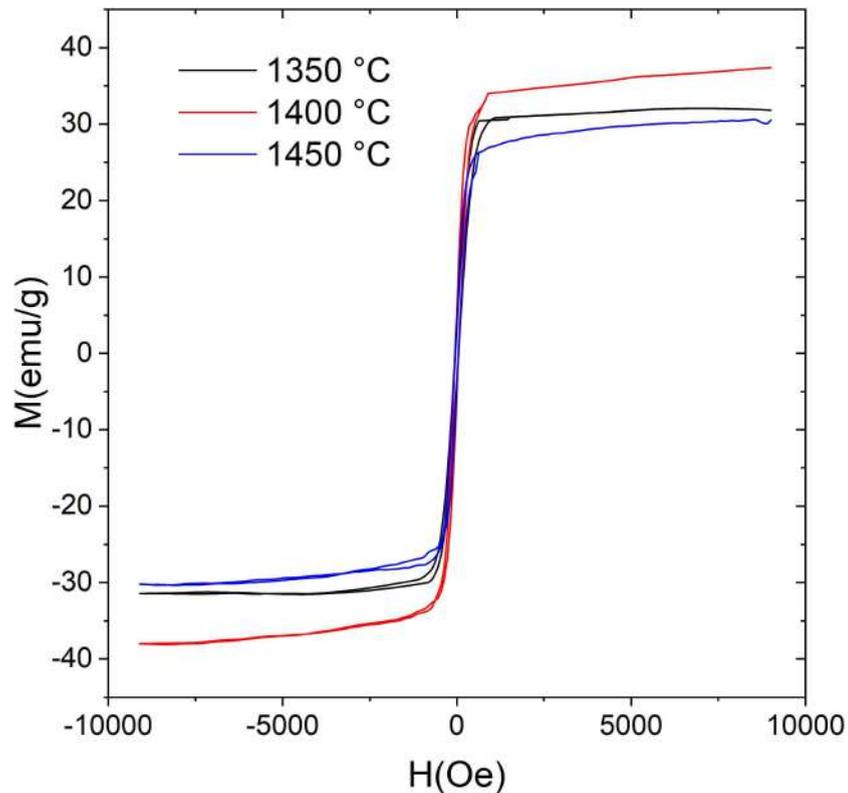


Figura 3.5. Curvas de histéresis magnética de las muestras de composición NZF sinterizadas entre 1350 y 1450 °C.

3.3. Conclusiones parciales

Luego de la evaluación de los polvos de composición NZF se determinó que la temperatura de tratamiento térmico óptima para la obtención de la fase magnética es 1050 °C. Esta temperatura favorece significativamente la formación de la fase ferrita y minimiza la presencia de fases secundarias en el polvo calcinado.

En el caso de las muestras sinterizadas, se identificó una relación significativa entre la magnetización de saturación y la temperatura de sinterización. Al observar las micrografías de SEM, se detectó un aumento marcado en el tamaño de grano con la temperatura de sinterización. Por otro lado, la disminución de la densidad del material con el aumento de la temperatura de sinterización se relaciona con un incremento en la porosidad de las muestras y no se descarta la posible presencia de una fase secundaria

en las muestras sinterizadas a 1450°C, que no podría ser detectada mediante DRX debido a su baja concentración. En resumen, las muestras sinterizadas a 1400°C se destacan por su densidad y magnetización de saturación superiores, además de no mostrar evidencia de fases secundarias. Estos hallazgos sugieren que la temperatura de sinterización de 1400°C es la que rinde mejores propiedades magnéticas y estructurales en el material bajo estudio.

Capítulo 4: Obtención de cerámicos piezoeléctricos de titanato circonato de bario y calcio ($\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}$)($\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}$) O_3 (BZCT)

4.1. Introducción

En este capítulo se describe la síntesis de cerámicas piezoeléctricas con la composición $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ (BZCT), obtenidas mediante el método de reacción en estado sólido con la activación mecanoquímica de los reactivos. Tanto las temperaturas de tratamiento como los tiempos de síntesis para la obtención de la fase BZCT, fueron tomadas del trabajo perteneciente a la tesis doctoral del Ing. Mauro Difeo. Además, se llevaron a cabo caracterizaciones estructurales, microestructurales y dieléctricas.

4.2. Síntesis y caracterización

El procedimiento experimental implicó la preparación de los polvos de composición BZCT siguiendo el proceso detallado en el Capítulo 2. Sin embargo, en el caso del compuesto piezoeléctrico, se llevó a cabo un Análisis de Termogravimetría (ATG) previo al pesaje de los precursores que contenían carbonatos en su composición. Este proceso fue necesario debido a la posibilidad de que los precursores pudieran absorber humedad del ambiente y ocasionar alteraciones en la estequiometría del compuesto.

En la Figura 4.1 se muestra la pérdida de masa en función de la temperatura del carbonato de calcio (CaCO_3), donde se observó una pérdida de masa significativa por debajo de los 200 °C. En cuanto a los otros precursores de carbonato, se determinó que la pérdida de masa era menor al 0,5%. Por lo tanto, no se consideró necesario aplicar un tratamiento térmico previo antes de su utilización.

Por ello, y paralelamente al pesaje de los otros precursores, se sometió el carbonato de calcio a un tratamiento térmico a 200 °C por 20 minutos.

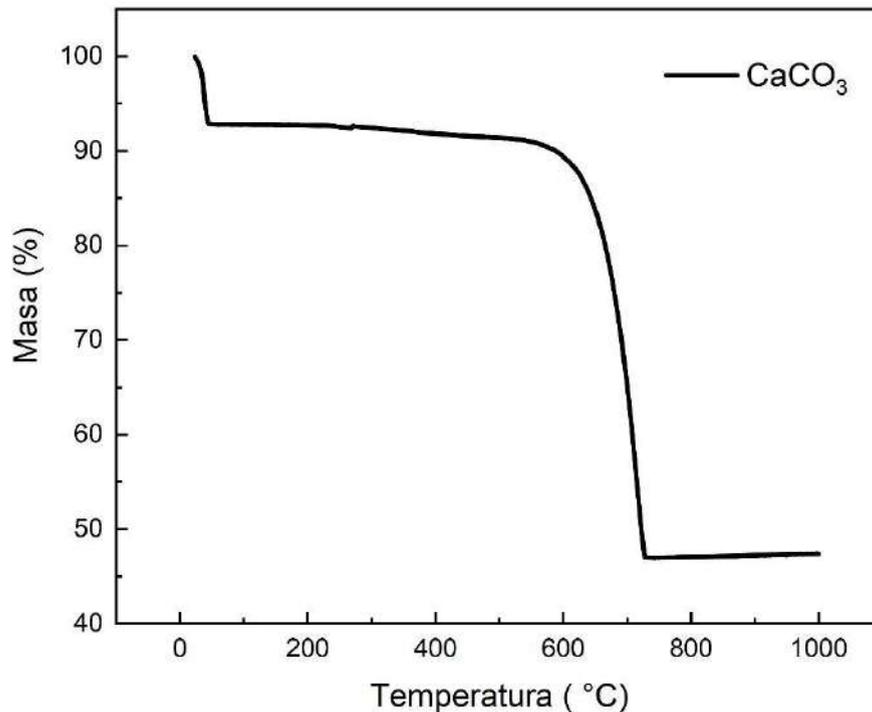


Figura 4.1. Curva de masa porcentual de CaCO₃ en función de la temperatura.

Después de la molienda, los polvos se sometieron a un proceso de tamizado y luego se colocaron en un crisol de platino en un horno Carbolite 1600 para llevar a cabo la calcinación y reacción a 1250 °C durante 4 horas.

La Figura 4.2 muestra el espectro de DRX correspondiente al polvo luego del tratamiento térmico. Debido a que el BZCT no se encuentra incluido en las fichas de referencia se utilizaron las fichas 01-081-0043 (Ba_{0,88}Ca_{0,12}O_{2,88}Ti_{0,96}-tetragonal) y 01-074-1958 (BaTiO₃-tetragonal) que permitieron verificar la formación de la fase sin la evidencia de fases no deseadas. La muestra solo presenta estructura tetragonal, que se puede apreciar a través de la existencia de un claro desdoblamiento del pico ubicado en 46° y de la ausencia del desdoblamiento del pico ubicado en 40° que indicaría la coexistencia con la estructura romboédrica. Posteriormente, el polvo fue molido y mezclado con PVA. Después del conformado en discos mediante prensado uniaxial a una presión de 500 MPa, las muestras se sinterizaron a 1400 °C durante 3 horas en un horno Carbolite 1600.

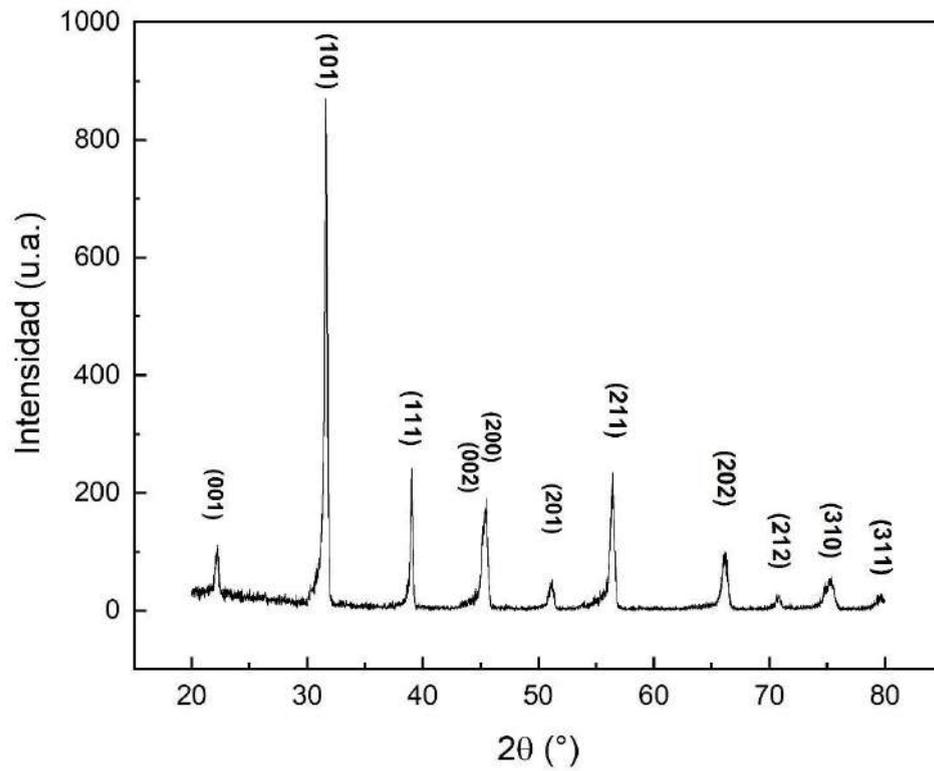


Figura 4.2. Difractograma de DRX del polvo de composición BZCT luego del tratamiento térmico a 1250 °C durante 4 h.

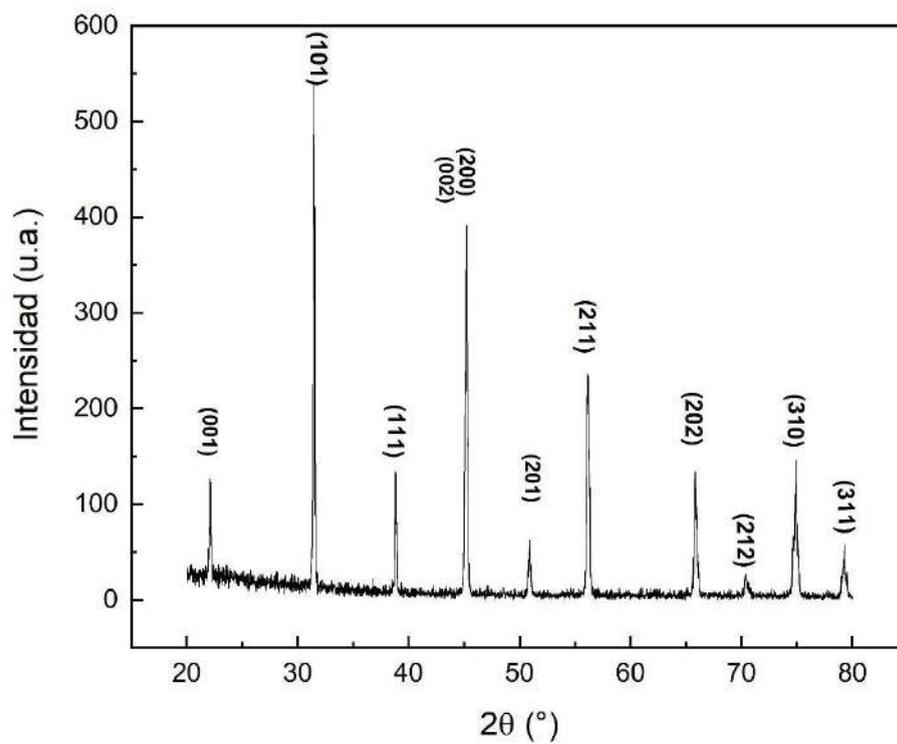


Figura 4.3. Difractograma de DRX de las muestras de composición BZCT sinterizadas a 1400 °C durante 3 h.

En la Figura 4.3. se observa el difractograma de DRX de las piezas sinterizadas, es posible observar que la estructura cristalina se mantiene tetragonal, y no aparecen indicios de otras estructuras, como romboédrica u ortorrómbica. A partir de estos resultados es posible confirmar la ausencia de un borde de fase morfotrópico a temperatura ambiente. Además, se observó una disminución en el ancho de los picos atribuible al crecimiento de grano generado durante el proceso de sinterizado.

A continuación, se llevaron a cabo mediciones de densidad utilizando el método de Arquímedes, donde la densidad promedio fue de $(5,38 \pm 0,04) \text{ g/cm}^3$, y al compararla con la densidad teórica del BZCT, $5,74 \text{ g/cm}^3$ [27] se obtuvo un porcentaje de densificación de 93,78%.

En la Figura 4.4 se presenta una imagen SEM de las pastillas sinterizadas. Se puede observar que el tamaño de grano es aproximadamente $5 \mu\text{m}$, y también es evidente una considerable porosidad, posiblemente relacionada con el porcentaje de densificación obtenido previamente.

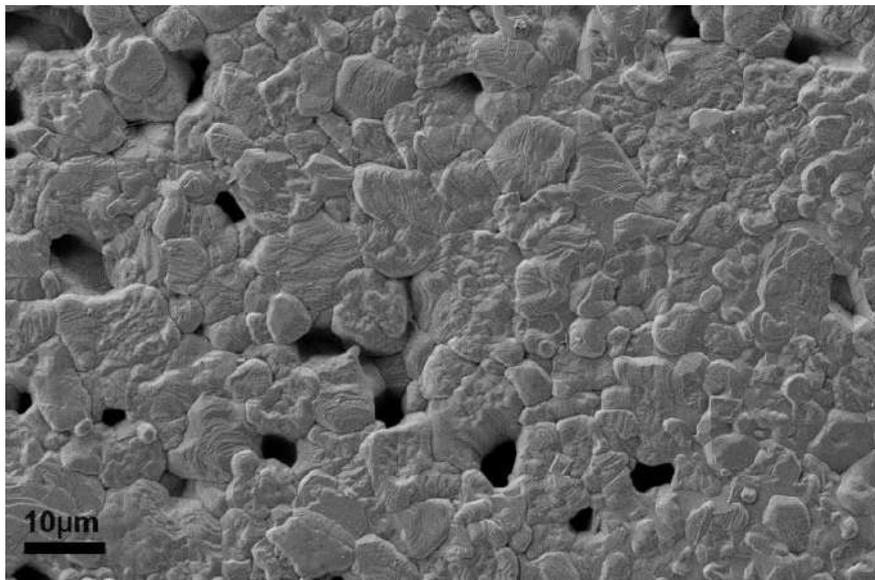


Figura 4.4. Imagen SEM de la muestra BZCT sinterizada a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas.

4.3. Caracterización dieléctrica

Las pastillas se polarizaron a diferentes campos eléctricos (500, 1000 y 1500 V/mm) y, dependiendo del campo eléctrico utilizado para la polarización, se obtuvieron los valores

de las constantes piezoeléctricas (d_{33}) 23, 56 y 78 pC/N, respectivamente. Estos valores resultan bajos si se comparan con los reportados en la bibliografía [28], y es atribuible a la única estabilización de la fase tetragonal en las condiciones de trabajo que conlleva a la inexistencia de un borde de fase morfotrópico (MPB) que permitiría la generación de más direcciones de polarización y, en consecuencia, una mayor valor tanto en la polarización final del material como en el coeficiente piezoeléctrico. Al mismo tiempo, el agregado de algún aditivo, como por ejemplo Bi_2O_3 u ZnO , o el incremento en la temperatura, para mejorar el proceso de sinterización, permitiría incrementar las propiedades piezoeléctricas de estos materiales.

En la Figura 4.5 se pueden observar tanto las curvas dieléctricas como la tangente de pérdidas en función de la temperatura para diferentes frecuencias. En este gráfico se puede observar que la temperatura donde se alcanza el máximo valor de la permitividad real es de aproximadamente 82 °C. Este máximo se asocia a la transición desde la fase tetragonal a la fase cúbica [29], y el mismo tiene un pequeño corrimiento con el aumento de la frecuencia, corroborando que la muestra presenta un comportamiento relaxor [30]. Asimismo, las pérdidas dieléctricas disminuyen en su valor cuando se incrementa la frecuencia y exhiben un máximo con la temperatura en 70, 72 y 73 °C para 100, 10 y 1 kHz, respectivamente. En todos los casos se registra un aumento en las pérdidas dieléctricas con las mayores temperaturas debido a un incremento en la conductividad.

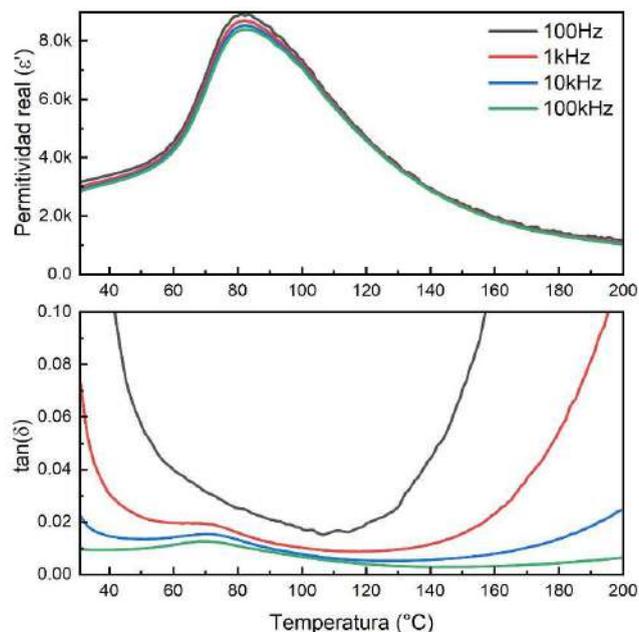


Figura 4.5. Curvas de permitividad real y tangente de pérdida vs. temperatura para la muestra de composición BZCT sinterizada a 1400 °C sometida a 100 Hz, 1kHz, 10 kHz y 100 kHz.

4.4. Conclusiones parciales

A partir de los resultados obtenidos es posible concluir que las condiciones seleccionadas para el tratamiento térmico de calcinación y reacción permitieron obtener polvos de composición BCZT sin la presencia de fases no deseadas. Asimismo, las condiciones de sinterización utilizadas permitieron alcanzar piezas cerámicas con comportamiento piezoeléctrico. Estos piezocerámicos presentaron un grado de densificación satisfactorio sin la presencia de nuevas fases. Las piezas sinterizadas fueron caracterizadas tanto dieléctrica como piezoeléctricamente y estos resultados conformarán la base para el desarrollo de los compuestos magnetoeléctricos. Si bien no se lograron optimizar las propiedades piezoeléctricas de estos cerámicos, para el trabajo planteado resulta relevante la obtención de la fase BCZT y el conocimiento de la evaluación de estas piezocerámicas, para luego conformar y evaluar los materiales magnetoeléctricos.

Capítulo 5: Obtención de cerámicos magnetoeléctricos de composición $60(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3\text{-}40\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (BZCT-NZF)

5.1. Introducción

En este Capítulo se describe la obtención de un material cerámico magnetoeléctrico, con la composición $60(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3\text{-}40\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (60BZCT-40NZF), mediante el método de reacción en estado sólido con activación mecanoquímica de los reactivos. Además, se examinan las características estructurales, microestructurales, así como las propiedades dieléctricas, magnéticas y magnetoeléctricas del material compuesto. En este primer trabajo con los materiales compuestos se tomó una composición específica (60-40) y se variaron los parámetros de sinterización para establecer las condiciones que rinden las mejores propiedades.

5.2. Síntesis y caracterización

El procedimiento experimental implicó la preparación de los polvos de composición NZF y BZCT, por separado, siguiendo el proceso detallado en el Capítulo 2. Después de la molienda, los polvos se sometieron a un proceso de tamizado y se colocaron dentro de un crisol de platino. En base a los resultados alcanzados en los Capítulos 3 y 4, para obtener los polvos de composición BZCT las muestras se trataron a 1250 °C, mientras que en el caso de los polvos de composición NZF, se empleó una temperatura de 1050 °C. En todos los casos se empleó un horno Carbolite 1600 para los tratamientos térmicos.

Teniendo en cuenta que la fase mayoritaria del compuesto es la fase BCZT, se seleccionó en primera instancia la temperatura de 1400°C para su sinterización. Sin embargo, se observó la formación de una fase vítrea, visible debido a la presencia de cristales en forma de hexágonos y la fusión del material (Figura 5.1), posiblemente atribuible a la presencia de óxido de zinc, que propicia la generación de fases vítreas.



Figura 5.1. Fotografía de la muestra de composición 60BZCT-40NZF sinterizada a 1400 °C sobre una placa de platino.

Para subsanar este inconveniente, de acuerdo con estudios reportados en la literatura [31], se emplearon cuatro temperaturas de sinterización (1150, 1200, 1250 o 1300 °C) durante 2 horas, para así seleccionar el valor óptimo para la composición bajo estudio.

La Tabla 5.1 presenta los valores de densidad a diferentes temperaturas de sinterización. Se destaca que las muestras sinterizadas a la temperatura de 1200 °C registraron la mayor densidad y grado de densificación.

Temperatura de sinterización [°C]	Densidad [g/cm ³]	Porcentaje de densificación [%]
1150	5,09±0,04	91,22
1200	5,30±0,03	95,01
1250	5,21±0,01	93,41
1300	5,19±0,19	92,96

Tabla 5.1. Densidades y porcentajes de densificación a distintas temperaturas de sinterización para el compuesto 60BZCT-40NZF.

En la Figura 5.2, se pueden observar los espectros de DRX de las muestras sinterizadas durante 2 horas a diferentes temperaturas (1150, 1200, 1250 y 1300 °C). Se utilizaron las fichas 01-075-2205 y 01-089-2355, correspondientes a las fases BaTiO₃ y Fe₃O₄. Cabe

Tiempo de sinterizado [h]	Densidad [g/cm ³]	Porcentaje de densificación
2	5,30 ± 0,03	95,01 %
4	5,18 ± 0,11	92,95 %
6	5,15 ± 0,12	92,30 %
8	5,04 ± 0,16	90,36 %

Tabla 5.2. Densidades y porcentajes de densificación a distintos tiempos de sinterización a 1200 °C para el compuesto 60BZCT-40NZF.

En la Figura 5.3 se observan los difractogramas de DRX pertenecientes a las muestras sinterizadas a 1200 °C durante distintos tiempos de sinterizado: 2, 4, 6 y 8 horas. En dichos difractogramas sólo se observan los picos pertenecientes a las fases piezoeléctrica y magnética, sin la formación de fases no deseadas con el aumento del tiempo de sinterización.

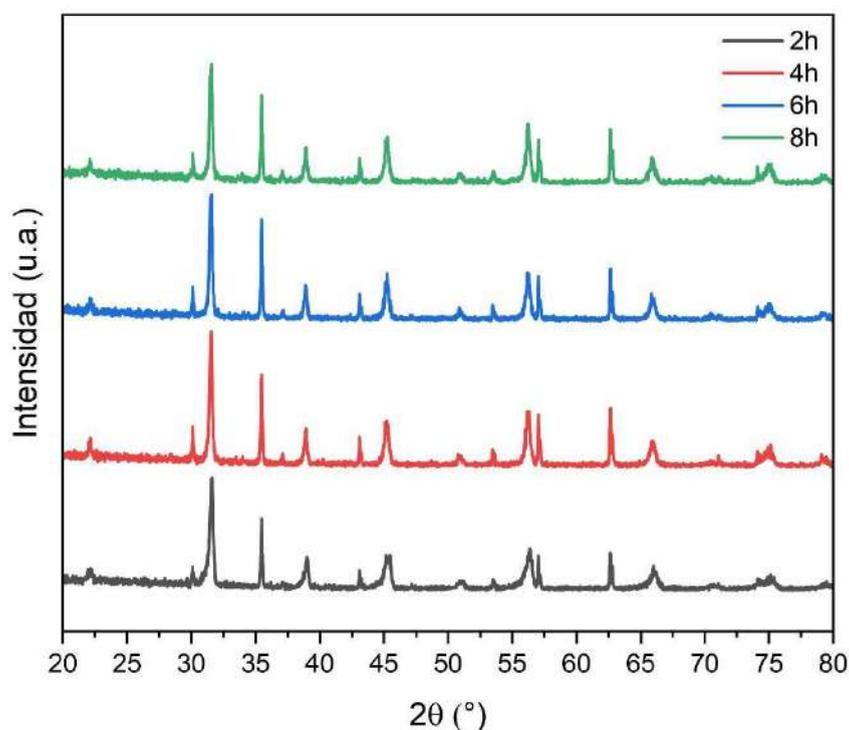


Figura 5.3. Difractogramas de DRX de las muestras sinterizadas a 1200 °C durante 2,4,6 y 8 horas.

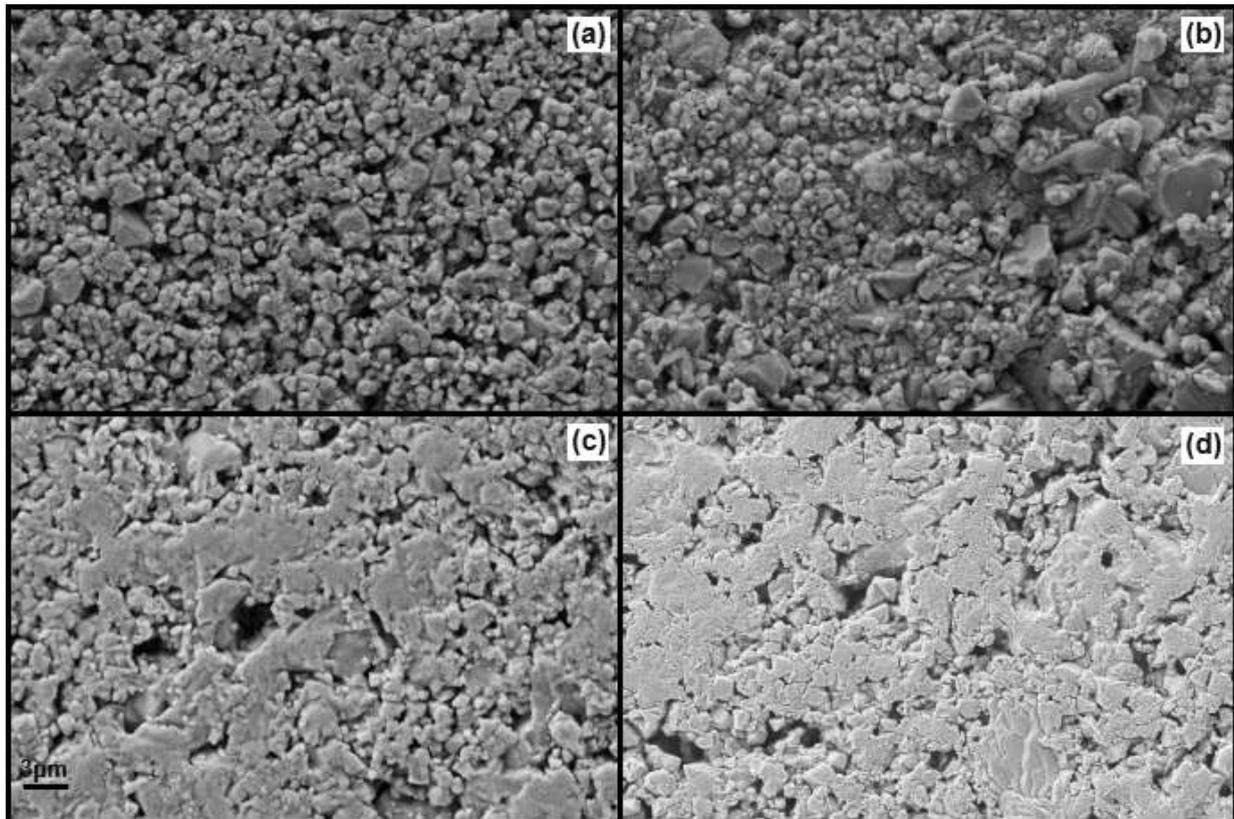


Figura 5.4. Imágenes SEM de las muestras 60BZCT-40NZF sinterizadas durante 2, 4, 6 u 8 horas.

En las imágenes de microscopía SEM (Figura 5.4) se observa un incremento en el tamaño de grano con el tiempo de sinterizado. Asimismo, a partir de 4h se identifica la presencia de granos con dos tamaños diferenciados debido al diferente grado de crecimiento de las dos fases durante el tratamiento térmico.

Además, se realizaron análisis de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS), para apreciar la segregación de las fases piezoeléctrica y magnetostrictiva. En la Figura 5.5, se aprecia la presencia de los distintos elementos en la composición 60BZCT-40NZF tras un sinterizado de 4 horas. A través de los mapeos de los distintos elementos, se observan zonas ricas en titanio, bario, calcio y circonio que indica la presencia de la fase BZCT mayoritariamente y zonas ricas en hierro, níquel y zinc que dan cuenta de la fase NZF. Sin embargo, para este tiempo de sinterización, se empieza a evidenciar una posible difusión de los elementos de zinc, níquel, calcio y circonio entre ambas fases, lo cual representa un efecto no deseado en este tipo de materiales compuestos. Este fenómeno se intensificó a medida que se aumentó la temperatura o el tiempo de sinterización.

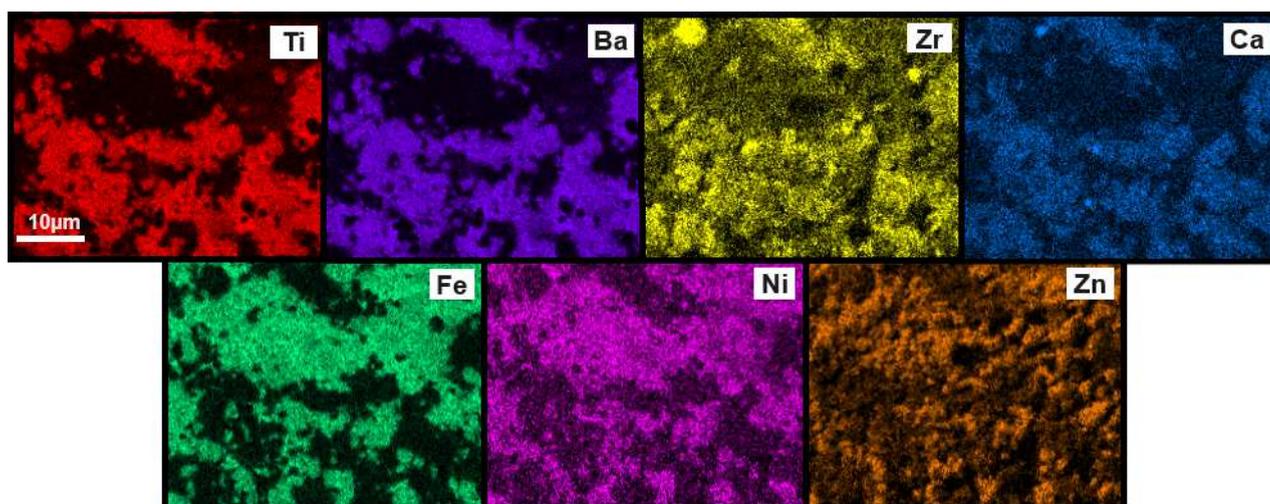
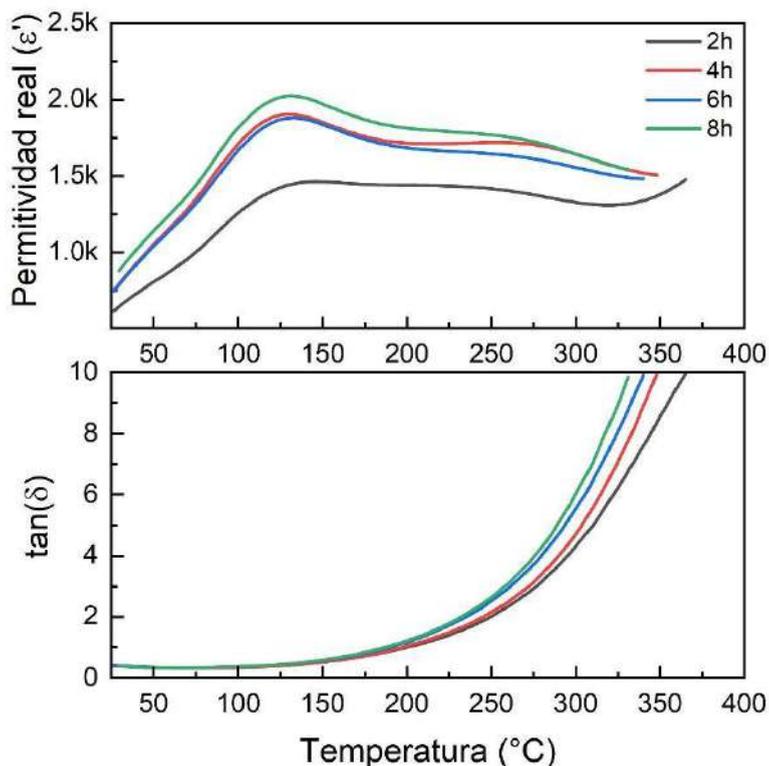


Figura 5.5. Imágenes EDS de 60BZCT- 40NZF sinterizado a 1200 °C durante 4 horas.

5.3. Caracterización dieléctrica, magnética y magnetoeléctrica

Las pastillas de la composición 60BZCT-40NZF fueron sometidas a análisis dieléctricos, magnéticos y magnetoeléctricos. Para llevar a cabo las medidas piezoeléctricas, se prepararon las pastillas siguiendo el método previamente descrito en el Capítulo 2. Posteriormente, se sometieron a un proceso de polarización mediante un campo de 500 V/mm durante 2 minutos, para evitar la ruptura eléctrica de las mismas, seguido de la medición de la constante piezoeléctrica d_{33} (Tabla 5.3). A partir de estos valores, se observa un incremento en el valor de la constante piezoeléctrica con el aumento del tiempo de sinterizado lográndose un máximo con el tratamiento de 6 horas. Esta evolución puede relacionarse con el incremento del tamaño de grano con el tiempo de sinterizado, mejorando así la respuesta piezoeléctrica del material.

Tiempo de sinterización [h]	Constante piezoeléctrica d_{33} [pC/N]
2	30
4	35
6	43
8	40

Tabla 5.3. Constantes piezoeléctricas obtenidas en las muestras con distintos tiempos de sinterización.**Figura 5.6.** Curvas de permitividad real y tangente de pérdida en función de la temperatura a distintos tiempos de sinterización.

En la Figura 5.6 se observan las curvas dieléctricas en función del tiempo de sinterización. De la figura es posible observar que la temperatura donde se produce el máximo valor de permitividad, 128 °C, se mantiene constante con el aumento en el tiempo de sinterización. Para el caso de la curva de la tangente de pérdida, es posible notar un cambio de la pendiente a aproximadamente 128 °C (panel inferior), coincidiendo con la temperatura del máximo de permitividad. A temperaturas superiores al máximo valor de permitividad, se observa un leve descenso de la constante dieléctrica acompañada de un gran aumento de la tangente de pérdidas, siendo aún mayor con un mayor tiempo de sinterizado. Este aumento en la conducción, con el tiempo de sinterización, podría deberse al aumento de la difusión de elementos pertenecientes a la fase magnética, dentro de la fase piezoeléctrica.

En la Figura 5.7, se presentan las curvas de histéresis magnéticas correspondientes a la muestra 60BZCT-40NZF con diferentes tiempos de sinterización. Se destaca que la máxima magnetización de saturación, de 15 emu/g, se logra con un tiempo de 2 horas, mientras que para los mayores tiempos de tratamiento la magnetización de saturación

disminuye, alcanzando un valor de 13 emu/g para las muestras sinterizadas durante 8 horas. Además, se observa un campo coercitivo bajo, que disminuye desde 78 Oe (2 horas) hasta 50 Oe (8 horas). La disminución en estos valores para los mayores tiempos de sinterización podría estar asociada a la difusión de elementos que desproporcionan la fase magnética.

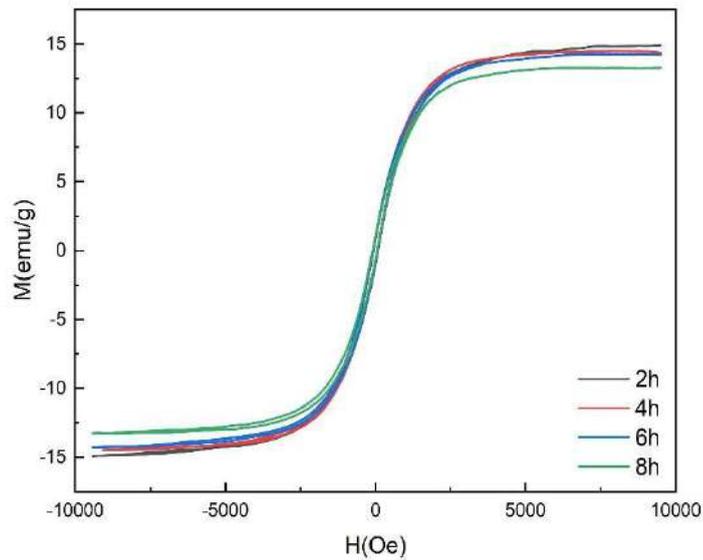


Figura 5.7. Ciclos de histéresis magnética para 2,4,6 y 8 horas de sinterización a 1200 °C.

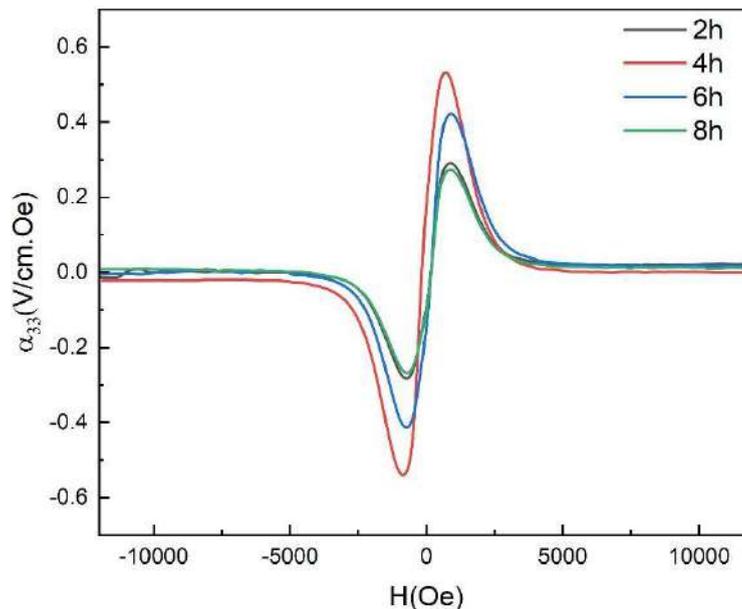


Figura 5.8. Curvas magnetoeléctricas correspondientes a la muestra de composición 60BZCT-40FZN sinterizadas durante 2, 4, 6 y 8 horas.

En la Figura 5.8 se puede apreciar el coeficiente magnetoeléctrico, el cual alcanza su valor máximo en las pastillas sinterizadas durante 4 horas. La disminución del coeficiente a mayores tiempos estaría asociada a la disminución de las propiedades producidas por la difusión evidenciada mediante los EDS.

5.4. Conclusiones parciales

Se analizaron cuatro temperaturas de sinterizado entre 1150 y 1300 °C, y se determinó que la densificación máxima se alcanza a 1200 °C. Teniendo en cuenta que la temperatura a emplear debía ser bastante inferior (100 °C) a la requerida para cada una de las fases individualmente, para mejorar la sinterización de los compuestos, se implementaron diferentes tiempos (2, 4, 6 y 8 horas) a la temperatura máxima (1200°C). A partir de este estudio, se determinó que la densidad de las muestras disminuyó conforme se aumentaba el tiempo.

El tamaño de grano de ambas fases aumentó a medida que el tiempo se elevaba, y simultáneamente se observó difusión de elementos entre las fases. Si bien las propiedades magnéticas experimentaron un empeoramiento a medida que se prolongaba el tiempo de sinterizado, la constante piezoeléctrica mostró un máximo en las muestras sinterizadas durante 6 horas, mientras que las propiedades magnetoeléctricas alcanzaron su punto máximo en las pastillas sinterizadas durante 4 horas.

Considerando todos estos resultados y dando prioridad al coeficiente magnetoeléctrico, se llegó a la conclusión de que el tratamiento de sinterizado a 1200 °C durante 4 horas constituye la condición óptima para maximizar la propiedad buscada.

**Capítulo 6: Obtención de cerámicos magnetoelectrónicos de
composición $x(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3-(100-x)\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$
($x\text{BZCT}-(100-x)\text{NZF}$), ($x=50, 60, 70$)**

6.1. Introducción

Con el objetivo de ampliar el intervalo de concentraciones bajo análisis, en este Capítulo se presentan los resultados obtenidos para los compuestos de la forma $x(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3-(100-x)\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, con $x= 50$ y 70 . Para unificar el análisis se aplicaron las condiciones de sinterización establecidas en el Capítulo 5 para la mezcla 60BZCT-40NZF y a modo comparativo se incluyen los principales resultados allí obtenidos.

6.2. Caracterización estructural

Se realizaron las mezclas del sistema $x\text{BZCT}-(100-x)\text{NZF}$ ($x= 50, 60$ y 70) siguiendo el mismo proceso del Capítulo 5. En la Tabla 6.1 se observan las densidades de los distintos compuestos con sus respectivos porcentajes de densificación. Si bien se observa un leve incremento en el valor de la densidad de los compuestos debido al aumento de la fase piezoeléctrica, la cual es la más densa, cuando se calcula el porcentaje de densificación teniendo en cuenta la densidad teórica a partir de la regla de las mezclas de fases, se nota que los porcentajes de densificación prácticamente se mantuvieron constantes para todas las mezclas, y los valores de densidad obtenidos fueron similares a las encontradas en bibliografía [31].

Proporción BZCT/NZF	Densidad teórica [g/cm ³]	Densidad aparente [g/cm ³]	Porcentaje de densificación [%]
50/50	5,54	5,15±0,08	92,96
60/40	5,58	5,18±0,11	92,83
70/30	5,62	5,20±0,11	92,52

Tabla 6.1. Densidades de las pastillas 50/50, 60/40 y 70/30 de BZCT-NZF sinterizadas a 1200 °C durante 4 horas.

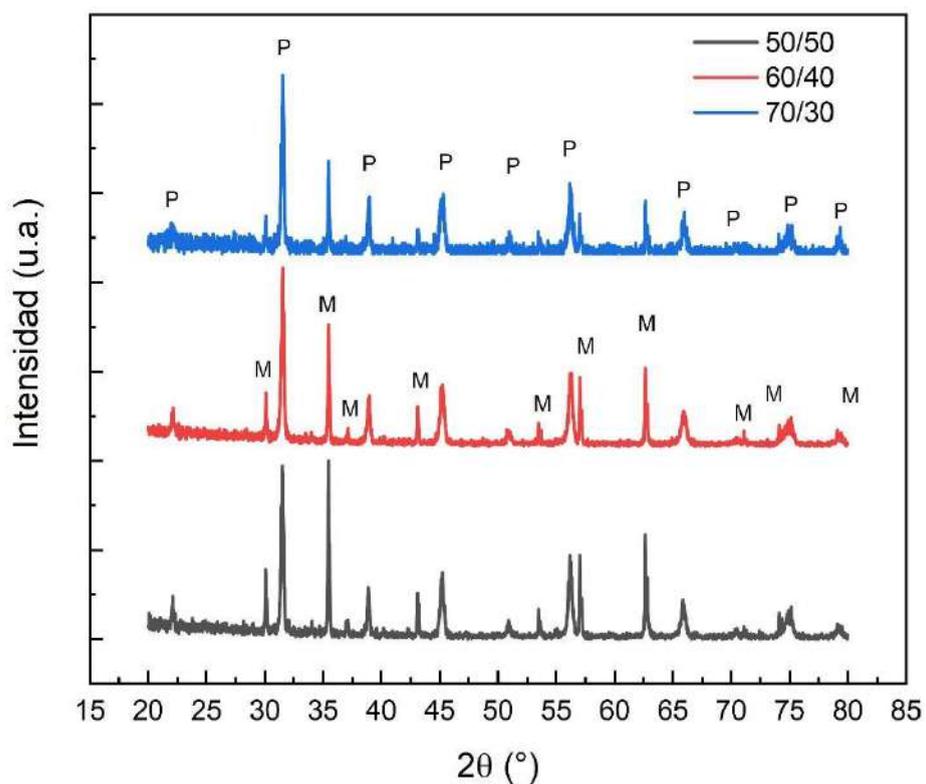


Figura 6.1. Difractogramas de DRX de las pastillas de composición xBZCT-(100-x)NZF sinterizadas a 1200 °C durante 4 horas, donde 'P' representa la fase piezoeléctrica y 'M' representa la fase magnética.

Luego de la medición de densidades, se realizaron análisis de DRX sobre las distintas

muestras sinterizadas (Figura 6.1). En los espectros se observa la presencia de los mismos picos correspondientes a las fases piezoeléctrica y magnética, identificadas previamente en el Capítulo 5 y sólo se detecta un cambio en las intensidades relativas de los picos correspondientes a ambas fases a medida que cambian sus concentraciones en el material compuesto. Así, los cambios en la composición se reflejan en el espectro de DRX a través de un aumento en la intensidad de los picos correspondientes a la fase que incrementa su concentración y una disminución en la intensidad de los picos asignados a la fase que reduce su contenido.

En la Figura 6.2 se presentan las imágenes SEM de las muestras con diferentes proporciones de las fases BZCT y NZF. De acuerdo con los análisis EDS realizados en el Capítulo 5, se atribuyen los granos de mayor tamaño a la fase piezoeléctrica y los más pequeños a la magnética. En la figura se muestra una mezcla homogénea de los granos de las fases piezoeléctrica y magnética en toda la muestra y para todas las proporciones. También, se aprecia un ligero aumento en la porosidad con el incremento de la fase piezoeléctrica.

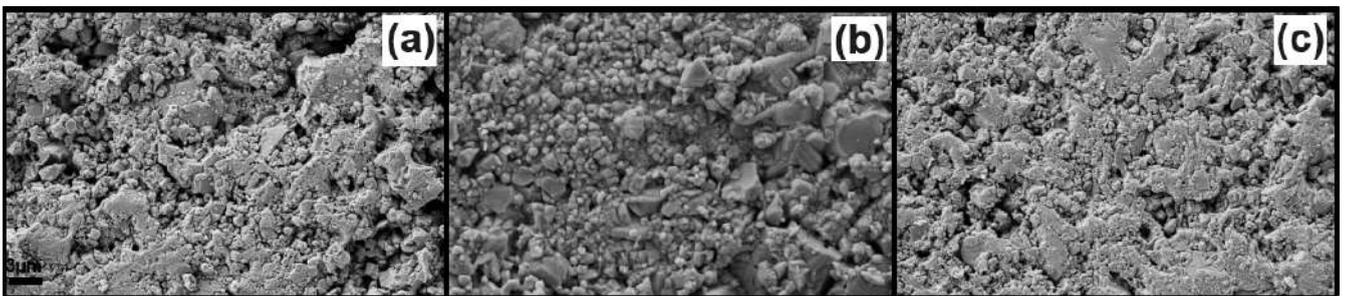


Figura 6.2. Imágenes de microscopía SEM de las muestras sinterizadas de composición $x\text{BZCT}-(100-x)\text{NZF}$ (a) $x=50$; (b) $x=60$ y (c) $x=70$.

6.3. Caracterización dieléctrica, magnética y magnetoeléctrica

Previo a la determinación de la constante piezoeléctrica (d_{33}), las muestras fueron polarizadas con la aplicación de un campo eléctrico de 500 V/mm. En la Tabla 6.2. se reportan los valores medidos de la constante piezoeléctrica para todos los compuestos. Tal como era de esperar, se observa un incremento en el valor de la constante piezoeléctrica a medida que aumenta la proporción de la fase piezoeléctrica dentro del material compuesto.

Compuesto	Constante d_{33} [pC/N]
50/50	30
60/40	35
70/30	45

Tabla 6.2. Constantes piezoeléctricas (d_{33}) de las mezclas previamente polarizadas a 500V.

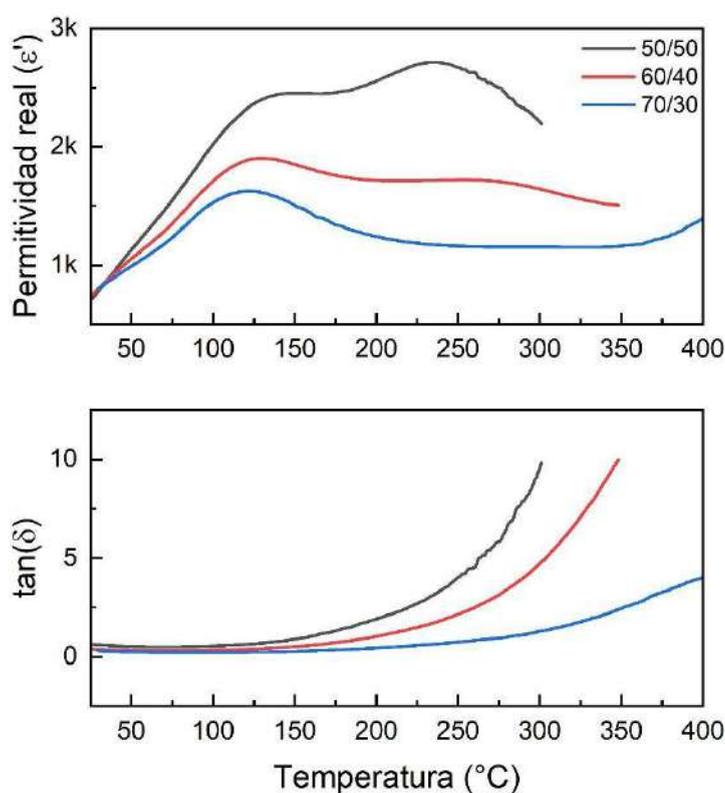


Figura 6.3. Curvas de permitividad real y tangente de pérdida en función de la temperatura para los distintos compuestos a 10kHz.

En la Figura 6.3 se observan las curvas de permitividad real y tangente de pérdidas en función de la temperatura para los distintos compuestos. Se hace notar que, debido a un incremento en la conductividad de las muestras con los mayores contenidos de fase magnética, no todas las curvas pudieron ser tomadas hasta 400 °C. Este aumento notorio

en la conductividad generó valores de $\tan(\delta)$ superiores a 10 y superó los límites de medición del equipo. Esta situación claramente se potenció con el aumento en el contenido de la fase ferrita. En la parte superior del gráfico se puede observar que la temperatura donde se observa la máxima permitividad real presenta un incremento a medida que aumenta la cantidad de ferrita en las muestras (70/30: 118 °C, 60/40: 125 °C y 50/50: 132 °C). Este corrimiento en la transición ferroeléctrica hacia mayores temperaturas puede relacionarse con la difusión de elementos durante el sinterizado que produce una deformación de la estructura perovskita. Tal como se discutió en el Capítulo 4, este máximo en la permitividad está relacionado con la transición ferroeléctrica a paraeléctrica de la fase piezoeléctrica. En la curva de la tangente de pérdida en función de la temperatura (Figura 6.3, panel inferior), se aprecia que, para todos los casos, la tangente de pérdida aumentó a partir de los 100 °C. Sin embargo, la curva correspondiente a la composición 50/50 mostró una pendiente más pronunciada, indicando una mayor conductividad a temperaturas más bajas. Al aumentar la temperatura, la tangente de pérdida aumentó debido a un aumento de la conductividad generada por la conducción por salto de electrones entre los iones Fe^{+2} y Fe^{+3} [32].

El segundo máximo en la permitividad real, ubicado en 235 °C para la muestra 50/50 y 264 °C para la muestras 60/40, puede corresponder a la transición de fase ferromagnética a paramagnética de la fase NZF, indicando un acoplamiento magnetoeléctrico (ME) fuerte en estos compuestos [33]. Asimismo, las variaciones observadas en esta temperatura pueden relacionarse con cambios composiciones producidos por la migración de elementos entre las fases.

Los valores más altos de permitividad registrados a las mayores temperaturas, pueden atribuirse al mecanismo de polarización de la carga espacial en la interfaz, y fundamentalmente, al aumento de la cantidad de ferrita que también puede generar un aumento en la constante dieléctrica debido al salto de electrones entre los iones del material [32].

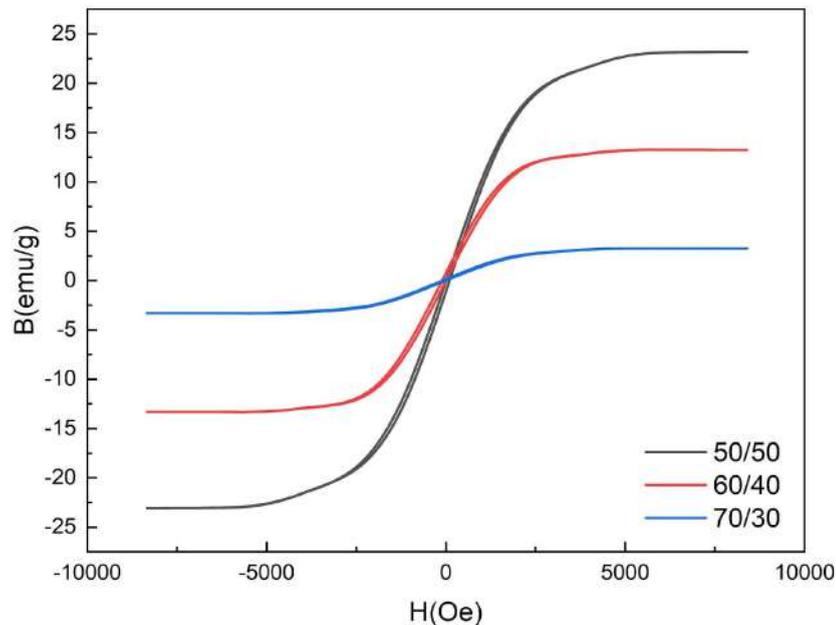


Figura 6.4. Ciclos de histéresis magnética para distintas composiciones

En la Figura 6.4 se presentan las curvas de histéresis magnética de las distintas composiciones. El máximo de magnetización de saturación se registró para la proporción 50/50 con 23 emu/g, seguido por la composición 60/40, alcanzando los 13 emu/g y finalmente, la 70/30 con 3 emu/g. Estos resultados indican una tendencia coherente, ya que se observó un aumento en la magnetización de saturación con el incremento de la fase magnética. Comparando con valores obtenidos de bibliografía, se observa la misma tendencia, en donde al aumentar la fase magnética, aumenta la magnetización de saturación. Sin embargo, los valores reportados en bibliografía (30 y 20 emu/g para las composiciones 50/50 y 70/30, respectivamente [32]) resultaron superiores a los encontrados en este trabajo (23 y 13 emu/g, respectivamente). La diferencia en los valores puede ser atribuida a la posible difusión de elementos que disminuiría el aporte efectivo de la fase magnética. En todos los casos, se observó un comportamiento magnético blando, correspondiente al tipo de ferrita utilizada. El campo coercitivo fue de 100 Oe para la composición 50/50, mientras que para las composiciones 60/40 y 70/30 el campo estuvo por debajo de la mínima resolución del equipo utilizado.

En la Figura 6.5 se presentan las curvas magnetoeléctricas de los tres compuestos en estudio. Se destaca que el material con mayor carácter magnetoeléctrico es el de la composición 60/40 (0,55 [mV/(cm.Oe)]), seguido por la 70/30 (0,37 [mV/(cm.Oe)]) y

finalmente la 50/50 (0,30 [mV/(cm.Oe)]). Es posible inferir que la reducción del coeficiente magnetoeléctrico en la proporción 70/30 podría atribuirse a un bajo contenido de la fase magnética en relación con la fase piezoeléctrica y sus correspondientes tamaños de granos. En relación con la mezcla 50/50, la disminución del coeficiente podría vincularse a la posible percolación generada por la fase magnética del compuesto [34].

En la información reportada en bibliografía de sistemas similares, los coeficientes magnetoeléctricos inicialmente aumentaron al incrementar la cantidad de fase magnética, alcanzando un máximo antes de disminuir a medida que se continuó aumentando la cantidad de dicha fase. La mejora en las propiedades magnetoeléctricas se vincula con el aumento de las interfases entre las fases magnética y piezoeléctrica, lo que mejora la transferencia efectiva de deformación. La disminución del coeficiente al seguir aumentando la fase magnética podría deberse a la fuga de carga a través de la fase conductora (ferrita) [35]. Es posible que en este trabajo se esté cumpliendo esa misma tendencia, ya que la composición 60/40 presentó el mayor valor de coeficiente magnetoeléctrico y las composiciones tanto anteriores como posteriores mostraron valores menores. En un trabajo a futuro sería necesario llevar a cabo experimentos con más proporciones de BZCT-NZF para confirmar la tendencia. Al comparar la pastilla sinterizada de 60BZCT-40NZF (0,55 [mV/(cm.Oe)]) con una de composición similar extraída de la bibliografía, el coeficiente obtenido es aproximadamente la mitad de lo esperado [35]. Esta variación podría deberse a la estabilización de únicamente la fase tetragonal en la fase piezoeléctrica, que disminuye el coeficiente piezoeléctrico final, y a la posible difusión de elementos durante el sinterizado, que produce una modificación tanto en la fase magnética como en la fase piezoeléctrica.

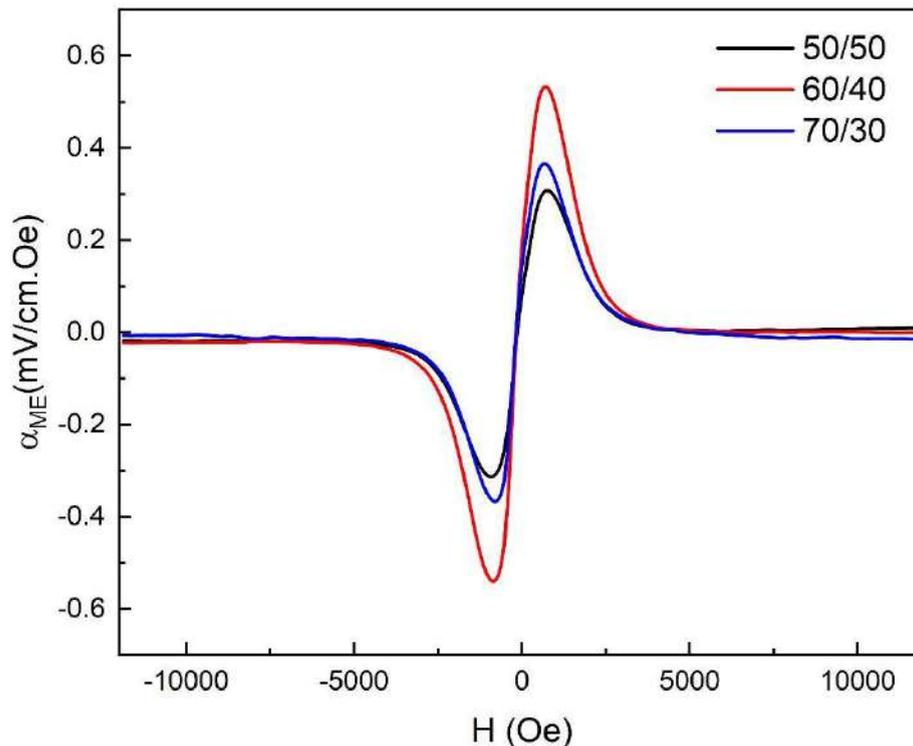


Figura 6.5. Curvas magnetoeléctricas correspondientes a las composiciones x BZCT-(100- x)NZF con $x=50$, 60 y 70.

6.4. Conclusiones parciales

En resumen, los ensayos de DRX revelaron la presencia de las mismas fases en las diferentes proporciones de BZCT y NZF utilizadas. En las imágenes SEM se observó una distribución homogénea de las fases y un leve aumento aparente de la porosidad con el aumento de la fase piezoeléctrica.

En cuanto a las propiedades piezoeléctricas, los resultados fueron consistentes con las esperadas dado que, al aumentar la cantidad de la fase piezoeléctrica, la constante piezoeléctrica también aumentó. En relación con las propiedades magnéticas, y en concordancia con la tendencia esperada, la magnetización de saturación aumentó con la proporción creciente de la fase magnética.

En conclusión, las tres proporciones de x BZCT-(100- x)NZF sinterizadas a 1200 °C durante 4 horas presentaron un carácter magnetoeléctrico. Sin embargo, la composición más destacada entre ellas fue 60BZCT-40NZF, ya que presentó el mayor coeficiente magnetoeléctrico entre las muestras analizadas.

Capítulo 7: Prototipo de memoria magnetoelectrica

7.1. Introducción

En este capítulo, se propone la elaboración de un prototipo de memoria magnetoelectrica empleando una pastilla del compuesto cerámico 60BZCT-40NZF, dado que ha demostrado poseer las mejores propiedades magnetoelectricas dentro de las distintas composiciones estudiadas en el presente trabajo.

7.2. Memoria magnetoelectrica

Las memorias utilizadas en la actualidad son de carácter magnético, y se caracterizan por ser fáciles de magnetizar, pero también de desmagnetizar [36]. Esta pérdida de la magnetización puede ocasionar una fácil pérdida de la información guardada. Los materiales magnetoelectricos pueden ser utilizados como memorias en la industria informática. En ellos la polarización representa un bit lógico que puede ser leído mediante dos campos magnéticos, uno constante y uno variable, y a su vez, pueden ser modificados aplicando voltajes reducidos. Esta característica es una ventaja, ya que la información guardada en las pastillas magnetoelectricas no es fácilmente borrable y la información puede permanecer guardada por tiempos prolongados. Algo interesante en este tipo de materiales es que, si el material se encuentra polarizado en un sentido, retendrá información en un estado lógico “uno”. En cambio, si se polariza en el sentido opuesto, la polarización interna se invertirá, indicando un estado lógico “cero”.

En el presente trabajo, se utilizaron las pastillas de la composición 60BZCT-40NZF para la fabricación de una memoria de 1 bit. Como se describió en los capítulos anteriores, el compuesto se polarizó con un campo de 500 V/mm y se obtuvo un coeficiente magnetoelectrico de 0,54 V/cm.Oe. Cabe destacar que las pastillas tenían un espesor aproximado de 1 mm, si se quisiera llevarlas al campo de la electrónica donde el voltaje es de 5 V se deberían fabricar películas magnetoelectricas de 10 micrones, espesores ya reportados para este tipo de compuestos [37]. En este último caso se deberían implementar otros métodos de síntesis para poder depositar películas con espesores micrométricos y tamaños de grano menores a los aquí encontrados.

En el caso del material obtenido, si bien el coeficiente magnetoelectrico no parece alto

para incluirlo en un dispositivo, siempre existe la posibilidad de ser amplificado a cualquier voltaje necesario.

En la Figura 7.1 se esquematiza el dispositivo de medición planteado. En el mismo se colocan dos imanes permanentes a cada lado de una bobina de Helmholtz, y la muestra es colocada en un portamuestras en el centro. La bobina de Helmholtz aplica un campo magnético variable de 32 Oe.

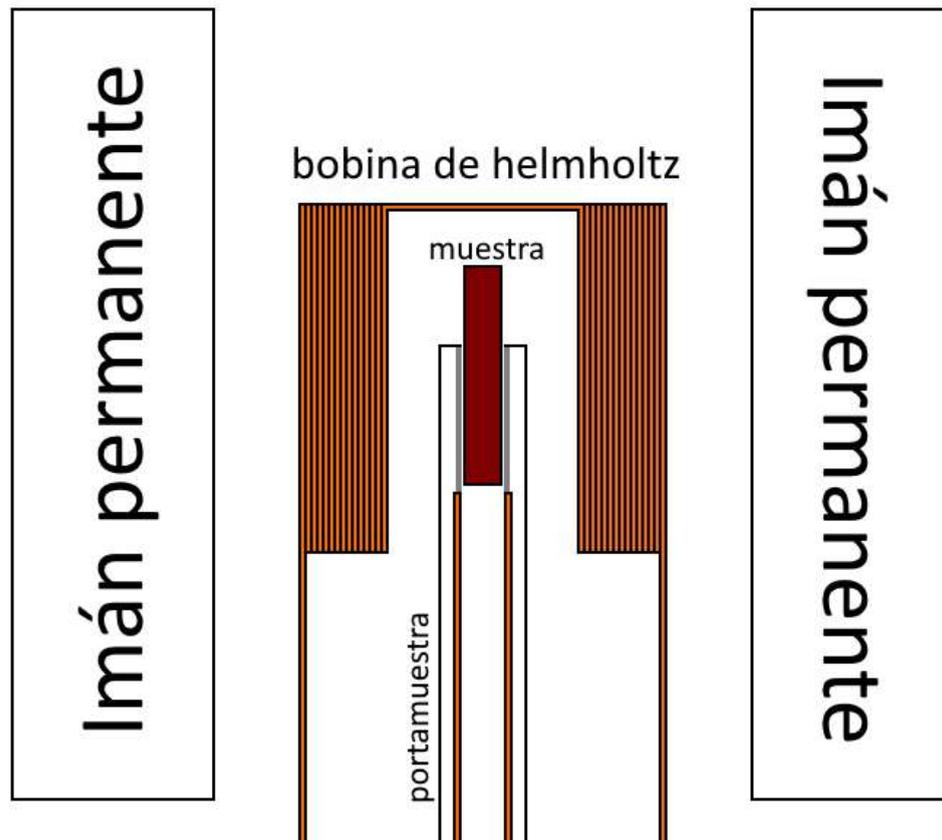


Figura 7.1. Prototipo de memoria magnetoeléctrica.

Después de haber caracterizado la composición 60BZCT-40NZF en el capítulo anterior y a partir de la curva de coeficiente magnetoeléctrico se identificó el campo constante en el cual la muestra presenta un valor máximo, 732 Oe. A partir de este campo se seleccionaron los imanes permanentes y la distancia entre ellos.

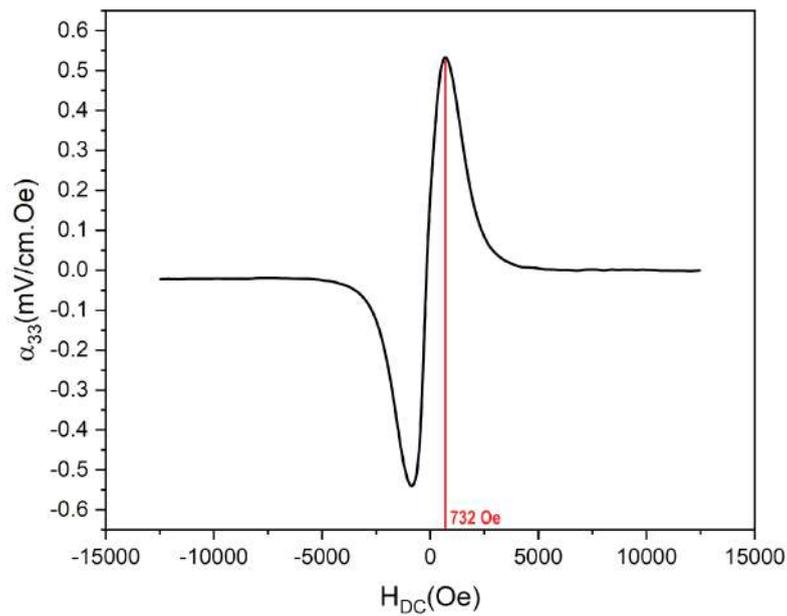


Figura 7.2. Curva magnetoeléctrica de la muestra 60/40 sinterizada a 1200°C durante 4 horas.

Habiendo tomado estos dos valores se pasó a fabricar el dispositivo mostrado en la Figura 7.3. Mediante impresión 3D se confeccionó un separador con estructura de U, utilizando acrilonitrilo butadieno estireno (ABS). Dentro de este separador se alojó una bobina de Helmholtz y en el interior de esta bobina, se dispuso la pastilla dentro de un portamuestras. Para completar el montaje, se situaron imanes permanentes, de diámetro igual al del cilindro empleado a cada lado del separador.

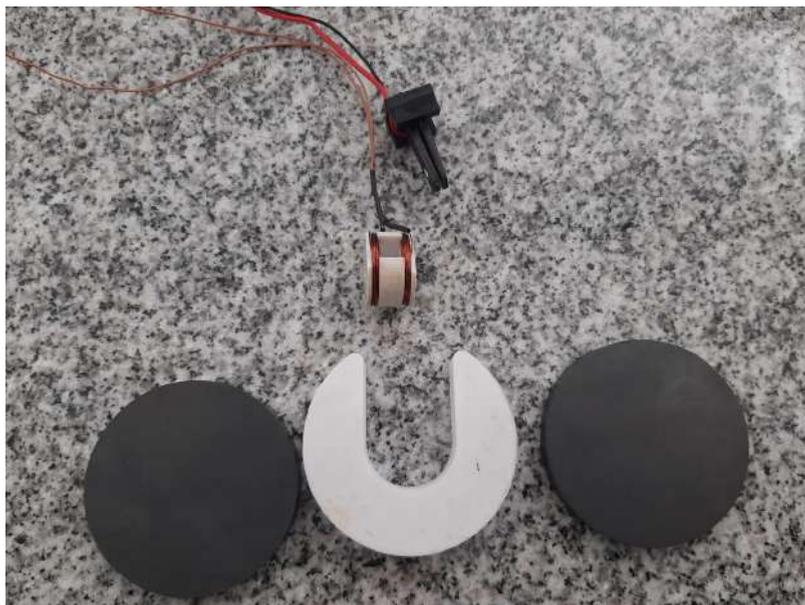


Figura 7.3. Prototipo fabricado para la medición de las memorias magnetoeléctrica.

7.3. Conclusiones

Se logró diseñar y construir un prototipo de una memoria magnetoeléctrica a escala laboratorio. Estas memorias magnetoeléctricas son posibles sustitutos de las memorias actuales, no sólo por la facilidad con la que la información puede ser almacenada, sino también por el potencial que presentan al poder conservar la información durante un tiempo prolongado y de manera segura.

Conclusiones

Se verificaron los parámetros de síntesis y procesamiento para la obtención de la fase piezoeléctrica (BZCT). Los valores de constantes piezoeléctricas obtenidos resultaron relativamente bajos en comparación a los reportados en bibliografía y para optimizar estos valores se requeriría el agregado de algún aditivo o el incremento en la temperatura para mejorar el proceso de sinterización. Dado que este trabajo se enfoca principalmente en el acoplamiento magnetoeléctrico, donde se debe compatibilizar la estabilidad de las fases piezoeléctrica y magnética con las temperaturas de procesamiento seleccionadas, no se ahondó en el estudio de estas posibles vías de mejoras en las propiedades de estas piezocerámicas.

Se estudió la influencia de las temperaturas de los tratamientos de calcinación y reacción para la obtención de la fase ferrita (NZF) y de sinterización para la obtención de los cerámicos magnéticos libres de fases secundarias. Mediante la evaluación estructural y microestructural se logró determinar que el tratamiento térmico óptimo para la calcinación y reacción, con la menor proporción de fases no deseadas, consistió en mantener una temperatura de 1050 °C durante 2 horas. En el caso de las muestras sinterizadas, las mejores propiedades magnéticas se encontraron en las piezas que fueron tratadas a 1400 °C durante 2 horas.

Un tratamiento de sinterización a 1200 °C durante 4 horas permitió obtener las mejores propiedades en los compuestos magnetoeléctricos, dado que a mayores tiempos y temperaturas de sinterización se incrementa la difusión de elementos de las distintas fases. Asimismo, dentro de los compuestos estudiados (50BZCT-50NZF, 60BZCT-40NZF, 70BZCT-30NZF), los de composición 60BZCT-40NZF registraron las mejores propiedades magnetoeléctricas. De los resultados obtenidos, se concluye que en la obtención de estos compuestos resulta necesario seleccionar apropiadamente las condiciones de procesamiento para optimizar las propiedades magnetoeléctricas, a través del buen contacto entre las fases y la minimización de la difusión de los elementos de las distintas fases que desproporcionan tanto la fase magnética como la piezoeléctrica.

A modo de cierre de este proyecto final, se logró diseñar un prototipo simple de memoria magnetoeléctrica a escala de laboratorio, mediante el empleo de suministros de fácil acceso y económicos. Asimismo, se pudo elaborar un diseño sencillo para leer la información almacenada.

Referencias

1. K. Yamauchi and P. Barone, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 103201 (2014).
2. J. de Frutos, in *Introducción a la Electrocerámica* (Universidad Politécnica de Madrid, 2003).
3. G. H. Haertling, *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 797 (1999).
4. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (OUP Oxford, 2001).
5. T. Eshita, W. Wang, and Y. Hikosaka, in *Encyclopedia of Materials: Electronics*, edited by A. S. M. A. Haseeb (Academic Press, Oxford, 2023), pp. 218–240.
6. W. Liu and X. Ren, *Physical Review Letters* **103**, 257602 (2009).
7. D. Damjanovic, *Reports on Progress in Physics* **61**, 1267 (1998).
8. L. E. C. Leslie Eric Cross, *Japanese Journal of Applied Physics* **34**, 2525 (1995).
9. T. Kimura Chazono, H. ., & Yamaguchi, T., *Multilayer Ceramic Devices* **19**, 131 (1986).
10. K. Miura, M. Azuma, H. Funakubo, K. Miura, M. Azuma, and H. Funakubo, *Materials* **4**, 260 (2011).
11. K. T. P. Seifert, (2010).
12. J. Wu, *Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials* (Springer Singapore, Singapore, 2018).
13. W. Li, D. Su, J. Zhu, and Y. Wang, *Solid State Communications* **131**, 189 (2004).
14. F. Rubio-Marcos, (2009).
15. R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. L. Sands, *The Feynman Lectures on Physics* (Addison-Wesley Pub., 1963).
16. D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 3era ed. (CRC Press, 2015).
17. M. Madagalam, M. Bartoli, M. Rosito, N. Blangetti, M. Etzi Coller Pascuzzi, E. Padovano, B. Bonelli, S. Carrara, and A. Tagliaferro, *Small Structures* 2300163 (2023).
18. C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, *Journal of Applied Physics* **103**, 031101 (2008).
19. V. Laukhin, V. Skumryev, X. Martí, D. Hrabovsky, F. Sánchez, M. V. García-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, U. Lüders, J. F. Bobo, and J. Fontcuberta, *Physical Review Letters* **97**, 227201 (2006).
20. K.H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veyssièrre, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2001).
21. J. E. Camargo, M. Lere, M. S. Castro, and L. A. Ramajo, *Rev. Mex. de Fis.* 2020 **66**, 462 (2020).
22. T. J. Shinde, A. B. Gadkari, and P. N. Vasambekar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **333**, 152 (2013).
23. A. F. F. Farias, D. T. de Araújo, A. L. da Silva, E. Leal, J. G. A. Pacheco, M. R. Silva, R. H. G. A. Kiminami, and A. C. F. de M. Costa, *Arabian Journal of Chemistry* **13**, 5788 (2020).
24. M. A. Ali, M. M. Uddin, M. N. I. Khan, F.-U.-Z. Chowdhury, D. K. Saha, S. M. Hoque, S. I. Liba, and S. Akhter, *Journal of Physics: Conference Series* **1718**, 012013 (2021).
25. D. A. Vinnik, V. E. Zhivulin, D. P. Sherstyuk, A. Y. Starikov, P. A. Zezyulina, S. A. Gudkova, D. A. Zherebtsov, K. N. Rozanov, S. V. Trukhanov, K. A. Astapovich, V. A. Turchenko, A. S. B. Sombra, D. Zhou, R. B. Jotania, C. Singh, and A. V. Trukhanov, *Materials Today Chemistry* **20**, 100460 (2021).
26. J. E. Camargo, L. A. Ramajo, and M. S. Castro, *Journal of Advanced Dielectrics* **11**, 2140001 (2021).
27. V. Bijalwan, P. Tofel, J. Erhart, and K. Maca, *Ceramics International* **45**, 317 (2019).

28. W. Xiong, *Journal of Electronic Materials* **45**, 4005 (2016).
29. Z. Hanani, D. Mezzane, M. Amjoud, Y. Gagou, K. Hoummada, C. Perrin, A. G. Razumnaya, Z. Kutnjak, A. Bouzina, M. E. Marssi, M. Gouné, and B. Rožič, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **31**, 10096 (2020).
30. Z. Hanani, D. Mezzane, M. Amjoud, S. Fourcade, A. G. Razumnaya, I. A. Luk'yanchuk, and M. Gouné, *Superlattices and Microstructures* **127**, 109 (2019).
31. I. Coondoo, J. Vidal, I. Bdikin, R. Surmenev, and A. L. Kholkin, *Ceramics International* **48**, 24439 (2022).
32. P. Bansal, M. Kumar, R. Syal, A. K. Singh, and S. Kumar, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **32**, 17512 (2021).
33. J. Rani, V. K. Kushwaha, J. Kolte, and C. V. Tomy, *Journal of Alloys and Compounds* **696**, 266 (2017).
34. J. Camargo, A. Prado Espinosa, F. Zabetto, L. Ramajo, and M. Castro, *Journal of Alloys and Compounds* **826**, 154129 (2020).
35. M. Singh, J. Singh, and S. Kumar, *Bulletin of Materials Science* **46**, 136 (2023).
36. Y. Xu, K. Xu, H. Wang, L. Zhao, J. Tian, Y. Xie, and J. Liu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **565**, 170245 (2023).
37. X. Yin, Y. Han, M. Ma, K. Shen, K. Hu, Z. Sun, F. Wang, H. Wu, and K. Zhang, *Microelectronics Journal* **134**, 105727 (2023).