

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“SÍNTESIS, PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS DEL COMPÓSITO
NANOESTRUCTURADO: $x\text{CoFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{BaTiO}_3$; $x=0.5$ ”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA

E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I. Q. CÉSAR ULISES ACEVEDO SALAS

Tutor: Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás

MÉXICO, D. F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mis padres
y a mis hermanos*

...a Zara, por la magia.

En recuerdo a los que ya no están;

Maurilia, Montse, Elias...

sin lágrimas, solo con triunfos.

Agradecimientos:

Al Dr. Raúl Valenzuela por su asesoría, las oportunidades y por la confianza que me ha brindado, además de su sincera amistad.

A la Dra. Souad Ammar Merah por el aprendizaje adquirido bajo su tutela y adoptarme como uno más dentro de su equipo.

A René López Noda por su valiosa colaboración para el análisis de los resultados sobre las propiedades eléctricas en éste trabajo y a Raúl Ortega Zempoalteca por su apoyo y consejo en la medición y el análisis de las propiedades magnéticas.

A los miembros de mi comité tutorial: el Dr. Israel Betancourt, el Dr. Raúl Valenzuela y la Dra. Pilar Gutierrez, quienes han sabido ofrecerme su valiosa asistencia desde el inicio de mis estudios de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría, además de financiar mi estancia de investigación en el extranjero a través de su programa de becas mixtas.

Al proyecto conjunto ANR (Francia)- CONACyT (México), número: 139292, por el apoyo económico.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por financiar los gastos de transportación durante mi estancia de investigación en París, Francia; a través del Programa de Apoyo a Estudiantes de Posgrado (PAEP).

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por la formación invaluable y por brindarme las facilidades necesarias para realizar mis estudios de posgrado.

A la Universidad de París 7 DIDEROT, en Francia, por permitirme el uso de sus instalaciones para realizar los experimentos requeridos para éste trabajo.

Al centro de investigación en Francia ICMPE-CNRS Thiais, por permitirme el uso de sus instalaciones para realizar los experimentos requeridos para éste trabajo.

Al grupo de magnéticos: Bere, Gaby, Leo y Raúl, por su amistad, apoyo y consejo.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
Referencias	4
CAPITULO 1. <i>Fundamentos teóricos</i>	5
1.1. <i>Síntesis por polioles</i>	5
1.2. <i>Sinterización por horno de arco eléctrico (Spark Plasma Sintering)</i>	7
1.3. <i>Nanomateriales y nanopartículas</i>	10
1.4. <i>Propiedades magnéticas</i>	11
1.4.1. <i>Origen de los momentos magnéticos</i>	12
1.4.2. <i>Magnetismo macroscópico</i>	14
1.4.3. <i>Histéresis, modelo de Stoner-Wohlfarth y curvas δM</i>	16
1.4.4. <i>Nanomagnetismo</i>	19
1.4.5. <i>Longitudes características</i>	20
1.5. <i>Propiedades eléctricas</i>	22
1.5.1. <i>Impedancia y las funciones relativas a la impedancia</i>	24
1.5.2. <i>Relajación dieléctrica en sólidos</i>	25
1.5.3. <i>Conductividad</i>	28
1.6. <i>Multiferróicos</i>	29
1.6.1. <i>Multiferróicos de una sola fase</i>	32
1.6.2. <i>Compósitos multiferróicos</i>	32
Referencias	33
CAPÍTULO 2. <i>Experimentos</i>	36
2.1. <i>Síntesis</i>	36
2.1.1. <i>Síntesis de CoFe_2O_4</i>	37
2.1.2. <i>Síntesis de BaTiO_3</i>	38
2.2. <i>Sinterización por horno de arco eléctrico (Spark Plasma Sintering)</i>	39
2.2.1. <i>Determinación de la densidad</i>	40
2.3. <i>Difracción de rayos X</i>	40
2.4. <i>Microscopías</i>	41
2.4.1. <i>Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)</i> ..	41
2.4.2. <i>Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)</i>	41
2.4.3. <i>Microscopía de fuerza atómica (AFM)</i>	41
2.5. <i>Magnetometría de muestra vibrante (VSM)</i>	42
2.6. <i>Espectroscopía de impedancias</i>	42

Referencias.....	43
CAPÍTULO 3. Resultados.....	44
3.1. Difracción de rayos X.....	44
3.1.1. Polvos precursores.....	44
3.1.2. Muestras sinterizadas por SPS.....	46
3.2. Síntesis por horno de arco eléctrico (SPS).....	48
3.3. Microscopías.....	50
3.3.1. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)..	50
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-TEM).....	52
3.3.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	53
3.4. Propiedades eléctricas.....	54
3.5. Propiedades magnéticas.....	59
Referencias.....	61
CAPÍTULO 4. Discusión de resultados.....	63
4.1. Propiedades eléctricas.....	63
4.2. Propiedades magnéticas.....	67
Referencias.....	70
CAPÍTULO 5. Conclusiones.....	72
5.1. Síntesis, sinterización y caracterización estructural.....	72
5.2. Propiedades eléctricas.....	73
5.3. Propiedades magnéticas.....	73
5.4. Trabajo a futuro.....	74
Referencias.....	75
PUBLICACIONES.....	76

INTRODUCCIÓN

Los óxidos cerámicos han sido desde la antigüedad materiales importantes para el desarrollo tecnológico de la humanidad, desde las cerámicas ornamentarias de las culturas antiguas hasta las cerámicas multifuncionales actuales, que permiten guardar, leer, escribir y modular información codificada en lenguaje binario, además de otras operaciones. La estructura básica de un óxido cerámico se debe a la unión iónica (que en ciertos casos puede tener una contribución covalente apreciable) y estequiométrica de todo tipo de átomos metálicos con átomos de oxígeno; dependiendo de la naturaleza y las propiedades de los átomos metálicos serán las propiedades del óxido. En la actualidad se conocen diversos tipos de óxidos cerámicos, entre ellos las ferritas y los titanatos, con múltiples funcionalidades y propiedades de interés tecnológico que van desde la ferroelectricidad, el ferromagnetismo y otros arreglos ferróicos, hasta la magnetorresistencia gigante y colosal que en los últimos años ha cobrado gran importancia [1-5].

Al día de hoy se han logrado desarrollar gran cantidad de métodos de obtención de cerámicos, que proponen nuevas vías para la modulación y el control de sus propiedades, que, lejos de ser modificaciones a los métodos tradicionales, son métodos novedosos que reducen considerablemente los altos costos de energía involucrados en las reacciones de estado sólido (mecanismos base en la cerámica tradicional) y que permiten la manipulación precisa de las propiedades del cerámico por medio de la manipulación de parámetros importantes, como son: el tamaño, morfología y composición de las partículas. Además, los métodos de obtención conocidos como "*métodos de química suave*" o "*chimie douce*" han cobrado gran interés por parte de la comunidad científica en los últimos años debido a que son métodos limpios, sencillos y baratos, que pueden ser implementados en laboratorios sin necesidad de equipo sofisticado, además de que permiten mejorar considerablemente las propiedades de los materiales. El método de hidrólisis por polioles es buen ejemplo de ello, ya que recientemente se ha perfilado como una de las mejores vías para obtener nanopartículas de óxidos

cerámicos, en poco tiempo y con un costo muy bajo [6-12]; sin embargo, es un método joven que aún está en desarrollo y es necesario incursionar en su perfeccionamiento.

Los óxidos cerámicos compuestos o “*composite oxide ceramics*” por su traducción al inglés, son materiales novedosos que se forman al combinar dos o más óxidos cerámicos distintos y acoplar sus propiedades mediante diversas técnicas. La coexistencia de las propiedades de cada óxido en un solo material, abre la puerta a nuevas aplicaciones tecnológicas y por tanto al desarrollo de nuevos campos de estudio. Uno de ellos es el estudio de los compósitos multiferróicos, donde se estudia la coexistencia de diferentes órdenes ferróicos de distinta naturaleza: magnética y eléctrica, en una misma matriz o estructura, como consecuencia de la combinación de un compuesto ferromagnético (que también puede ser ferri o antiferromagnético) con otro compuesto ferroeléctrico [13-15].

Sin duda el óxido cerámico ferroeléctrico que más ha sido estudiado es el titanato de bario ($BaTiO_3$) [16-19], posee una estructura cristalina muy sencilla a temperatura ambiente en la cual los centros de carga positiva son asimétricos a los centros de carga negativa, provocando la aparición de una polarización espontánea, parámetro fundamental de los ferroeléctricos. En éste trabajo se tiene como objetivo sintetizar un compósito multiferróico, combinando y acoplando, mediante la técnica de *sinterización por horno de arco eléctrico*; polvos de $BaTiO_3$ nanoestructurados obtenidos por el método de polioles con polvos nanoestructurados de otro compuesto que sea ferri ó ferromagnético a temperatura ambiente, también obtenidos por el método de polioles. Se espera obtener un compósito denso y nanoestructurado con sus fases acopladas magnética y eléctricamente a temperatura ambiente. Para ello se escogió la ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$), ya que se conocen a la perfección sus propiedades magnéticas y se sabe que es un ferrimagnético duro a temperatura ambiente. Pocas personas han logrado obtener el $BaTiO_3$ por el método de polioles, mientras que la obtención de $CoFe_2O_4$ por polioles ya ha sido parametrizada [20,21].

Se sintetizaron polvos nanométricos de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) y de titanato de bario ($BaTiO_3$) por el método de hidrólisis en poliol, para posteriormente densificarlos juntos, en proporción molar del 50 % mediante la técnica de *sinterización por horno de arco eléctrico* (SPS por las siglas en inglés: “*Spark Plasma Sintering*”). La densificación dio lugar a un compuesto denso y policristalino formado por fases nanométricas de $CoFe_2O_4$ y $BaTiO_3$. Haciendo uso de la misma técnica fueron densificadas en forma aislada, muestras de ferrita de cobalto y de titanato de bario, con objetivo de comparar sus propiedades con las del compuesto obtenido. Las fases cristalinas presentes en los polvos precursores del compuesto, en el compuesto mismo y en las muestras aisladas, fueron caracterizadas por medio de análisis de *Difracción de Rayos X* (DRX) y observadas por medio de *Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución* (HR-TEM por sus siglas en inglés), *Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo* (FE-SEM por sus siglas en inglés) y *Microscopía de Fuerza Atómica* (AFM por sus siglas en inglés). La síntesis de los precursores, la densificación y la microscopía HR-TEM fueron realizadas en el laboratorio ITODYS (Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes), de la Universidad de París 7 Diderot, París Francia, durante una estancia de investigación a cargo de la Dra. Souad Ammar-Merah [8-10, 20,21].

Las propiedades eléctricas y magnéticas del compuesto y de las muestras aisladas fueron estudiadas en el laboratorio de propiedades magnéticas y eléctricas dentro del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), UNAM, por medio de las técnicas: *Espectroscopía de Impedancias* (IS) y *Magnetometría de Muestra Vibrante* (VSM), respectivamente. Se efectuó un análisis profundo de la conductividad de las muestras estudiadas, en función de la frecuencia y la temperatura, en colaboración con René Lopez Noda [22], doctorante del Instituto de Cibernética, Matemática y Física ICIMAF, CITMA, La Habana, Cuba, durante una estancia realizada por él en el IIM, UNAM.

Referencias

- [1] Fert A. *Angewandte Chemie - International Edition*. **2008**, 47 (32), 5956-5967.
- [2] Grünberg P. A. *Reviews of Modern Physics*. **2008**, 80 (4), 1531-1540.
- [3] Jha, R. Singh, S. K. Kumar, A. Awana *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**, 324 (18), 2849-2853.
- [4] Lei, L. Fu, Z. Zhang, J. Wang, H. Niihara K. *J. Alloys and Comp.* **2012**, 530, 164-168.
- [5] Hu J., Wang Y., Chen J., Qin H., Li B. *Sol. State Comm.* **2011**, 151 (1), 47-50.
- [6] F. Fiévet et al. *Europe Patent* n°0113281
- [7] H. Basti et al. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 341 (2), 248-254.
- [8] J.-M. Grenèche et al. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (4), pp 1350–1366.
- [9] S. Ammar, et al. *J. Colloids & Interface Sci.* **2010**, 341 (2), 248.
- [10] S. Ammar, et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, 322 (18), 20634
- [11] Xu F., et al. *Chem. Phys. Chem.* **2012**, 13 (1), 336.
- [12] R. Justin, et al. *J. of Phys. and Chem. Sol.* **2011**, 72 (11) 1212.
- [13] Jing Ma , Jiamian Hu , Zheng Li y Ce-Wen Nan. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1062–1087.
- [14] H. Zheng, J. Wang, et al. *Science*. **2004**, 303, 661-663.
- [15] J. Nie, G. Xu, Y. Yang y C. Cheng. *Mat. Chem. and Phys.* **2009**, 115, 400–403.
- [16] Wul W., Goldman I. M. *C. R. Acad. Sci. Russ.* **1946**, 46, 139; **1946**, 49, 177; **1947**, 51, 21.
- [17] Shirane G., Jona. F., Pepinsky R. *Proc. IRE.* **1955**, 43, 1738.
- [18] Lines M. E., Glass A. M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*; Oxford University Press: Oxford, **1977**.
- [19] G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge, S.-W. Cheong. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2368-2377.
- [20] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fiévet, I. Rosenman, F. Villain, P. Molinié y M. Danot. *J. Mat. Chem.* **2001**, 11, 186-192.
- [21] S. Ammar, F. Fiévet, et al. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2011**, 23, 506001
- [22] A. Peláiz y R. López. *J. Appl. Phys.* **2007**, 102, 114102.

CAPÍTULO 1. *Fundamentos teóricos*

1.1. *Síntesis por polioles*

Desde un punto de vista químico, la preparación de óxidos cerámicos en bulto es muy sencilla; sin embargo, obtenerlos con el mínimo contenido de impurezas, una estructura cristalina homogénea y con partículas de morfología bien definida, no es tan sencillo. Ahora, si se busca obtener partículas de dimensiones nanométricas se agrega un grado más de complejidad al proceso.

Durante la última década han sido desarrollados diversos métodos para sintetizar óxidos cerámicos a escala nanométrica, conocidos como métodos *chimie douce*, que buscan optimizar la homogeneidad y la distribución en el tamaño de las partículas obtenidas, así como optimizar sus parámetros físicos, químicos y termodinámicos; disminuir los costos de cada síntesis evitando tratamientos térmicos a alta temperatura y el tiempo de preparación. Con los métodos conocidos actualmente se obtienen amplias distribuciones de tamaño (dispersión > 10%). En el caso de los métodos *chimie douce* la meta que se tiene es precisamente la de ajustar los parámetros que controlan las reacciones de síntesis, para lograr un mejor control en el tamaño promedio de las partículas obtenidas. Los parámetros a controlar son: el tiempo de reacción, la velocidad de agitación, temperatura, pH, concentración y relación de reactantes, catalizadores y disolventes, así como los parámetros de las técnicas utilizadas para aislar las partículas. Para citar algunos métodos *chimie douce* se tienen: sol-gel [1], coprecipitación-calcinación [2-5] e hidrólisis en poliol [6-8].

El método de hidrólisis en poliol es un método relativamente nuevo que involucra el uso de disolventes orgánicos de alto peso molecular, que juegan distintos roles durante la formación de las especies deseadas; como agentes quelatantes, hidrolizantes o surfactantes. Sin duda su rol más importante tiene que ver con la dispersión nanométrica de las especies metálicas para promover las reacciones químicas a nivel molecular en la formación del óxido

deseado. Dado que los disolventes utilizados generalmente son polialcoholes, al método se le conoce como método de hidrólisis en poliol; el poliol actúa disolviendo las sales precursoras por efecto quelante y permite llevar a cabo las reacciones de hidrólisis correspondientes a condiciones ambientales de presión y a bajas temperaturas (generalmente menores a la ebullición del poliol utilizado). Además, el poliol también funciona como medio de crecimiento cristalino de los óxidos cerámicos buscados. Los disolventes más comúnmente usados son: etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), tetraetilenglicol (TEG) y 1,2-propanodiol [9]; dependiendo del disolvente utilizado será la calidad y el tamaño de las partículas obtenidas.

No se requiere equipo de alta sofisticación y alto costo para implementar el método de poliol, se requieren únicamente equipos de cristalería básica como matraces, refrigerantes, agitadores mecánicos y controladores de temperatura. En la figura 1.1 se muestra un diagrama donde se ejemplifica el montaje de un equipo *chimie douce* para poliol. De aquí aún falta mencionar el equipo necesario para separar las partículas suspendidas; la forma más eficiente de hacerlo es por centrifugación y decantación de la suspensión obtenida, con un posterior lavado ultrasónico de las partículas centrifugadas, para remover la mayor cantidad posible de compuestos orgánicos.

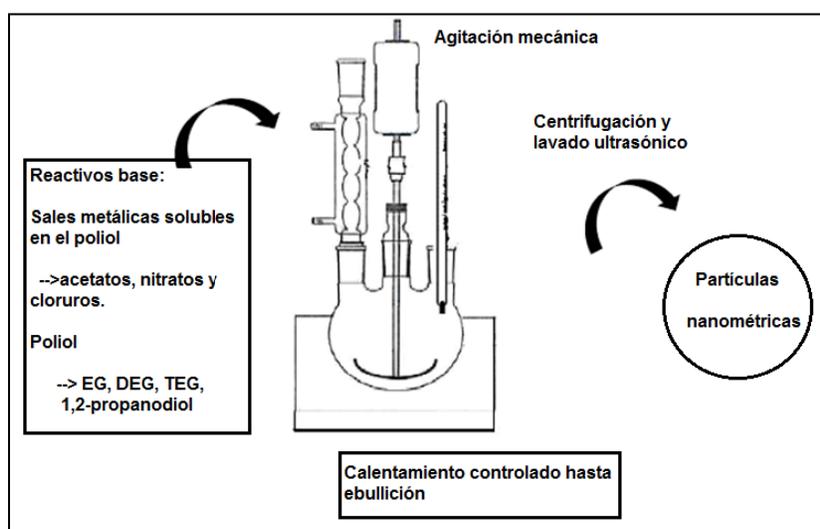


Figura 1.1. Montaje de un equipo *chimie douce* para síntesis en poliol.

Es necesario tener control sobre el tamaño, la morfología y la composición de las partículas obtenidas, ya que sus propiedades dependen fuertemente de ello. Se han encontrado dos parámetros que juegan un papel crucial en ello: la razón de hidrólisis impuesta por la cantidad molar de agua respecto a la cantidad molar de metales y la concentración total de sales. Una buena combinación de estos dos parámetros dará como resultado partículas de alta cristalinidad, con tamaño nanométrico, homogéneo y una forma bien definida. Otro aspecto importante, son las interacciones magneto-eléctricas que se dan entre las partículas; se puede obtener un material con ciertas características donde las partículas estén dispersas y aisladas unas de otras, mientras que, por el mismo método, variando sólo unos pocos parámetros, se puede obtener un material con partículas agregadas en cúmulos o *clusters* donde las interacciones que son favorecidas en las partículas dispersas, serán muy distintas a las interacciones en los *clusters*.

1.2. Sinterización por horno de arco eléctrico (*Spark Plasma Sintering*)

La sinterización de materia sólida y los tratamientos térmicos para fabricar nuevos materiales tienen su origen en fechas que se remontan hasta las civilizaciones más antiguas (6000 a.C.). La fabricación de ladrillos calentando pedazos de arcilla en un hoyo a fuego directo es una de las formas de sinterización más primitivas, practicada por las antiguas civilizaciones en Mesopotamia. Los antiguos egipcios ya sinterizaban arcillas junto con metales y los Incas de Sudamérica usaban la sinterización para fabricar joyería de oro y plata [10]. Gran parte del conocimiento empírico en el área de la sinterización se desarrolló debido al incremento en la producción de porcelanas, sobre todo en el cercano oriente, China y Europa, la sinterización ya como una ciencia del estado sólido comienza hasta los años 1920-1950 [11].

El entendimiento de los aspectos básicos y los parámetros importantes que gobiernan los procesos de sinterización, ha dado lugar a investigaciones que

buscan su optimización y con ello mejores formas para activarla energéticamente. La activación energética en la sinterización va en miras de incrementar el transporte de masa en sólidos donde la difusión es complicada, así como disminuir las temperaturas necesarias para la consolidación de los materiales buscados. Una manera de activar los procesos de sinterización es el empleo de corrientes eléctricas, donde, por efecto Joule se produce el incremento de temperatura y la fuerza motriz que promueve la difusión es activada por el potencial eléctrico. Las primeras patentes registradas sobre el uso de descargas o corrientes eléctricas en la sinterización de muestras metálicas se remontan a 1933 [12,13]. Posteriormente (1950's) se desarrollaron varios trabajos que introdujeron el término "*spark sintering*" como una forma de llamar al proceso de sinterización activado con corrientes eléctricas [13-17]. En las últimas décadas, han sido desarrollados diversos equipos comerciales para densificar muestras sólidas por medio de la sinterización activada con corrientes eléctricas, que han recurrido a distintas formas de llamar al proceso; entre estos podemos citar (en su idioma original que es el inglés): "*plasma-assisted sintering*" (PAS), "*pulsed electric current sintering*" (PECS), "*electric pulse assisted consolidation*" (EPAC, también conocido como electroconsolidación) y "*spark plasma sintering*" (SPS) [18-19].

La técnica SPS, conocida en español como *sinterización por horno de arco eléctrico*, es una técnica no convencional que se basa en colocar la muestra dentro de un dado especialmente diseñado para ello y aplicar presión uniaxialmente, mientras se aplica la presión se hace pasar una corriente *dc* a través de la muestra que por efecto Joule promoverá el aumento de temperatura (figura 1.2); para esto el dado utilizado debe ser capaz de conducir la corriente y ser estable a las temperaturas de sinterización, el material más apto para ello es el grafito. La presión aplicada a la muestra suele estar entre 100 y 200 MPa, esto, aunado a la alta rapidez de calentamiento que se alcanza por el paso de la corriente (más de 100°C/min), permite reducir considerablemente la temperatura y el tiempo de sinterizado; en vista de que largos tiempos de sinterización se asocian a la

pérdida del carácter nanométrico en las muestras, la técnica SPS ha cobrado gran importancia en la sinterización de materiales y compósitos nanoestructurados. El uso de nanopartículas como materia prima en las técnicas de sinterización permite reducir aún más las temperaturas de sinterización.

El éxito de esta técnica también se ha hecho notar por la mejora de las muestras obtenidas en los siguientes aspectos: fronteras de grano más definidas, un aumento considerable en la superplasticidad de las muestras, alta permitividad en ferroeléctricos, mejores propiedades magnéticas y termoeléctricas, así como una menor segregación de impurezas a las fronteras de grano [20-27]. Aún más, el proceso SPS ha sido utilizado simultáneamente para sintetizar y densificar cerámicas nanoestructuradas, materiales intermetálicos y compósitos en bulto [28-29].

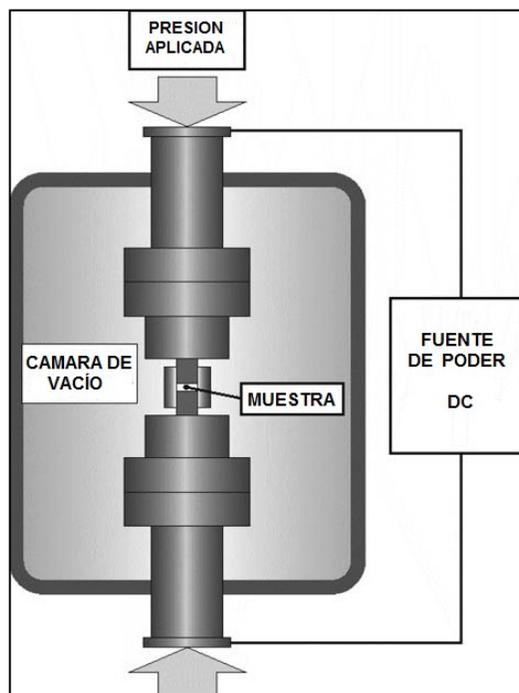


Figura 1.2. Esquema de un equipo SPS [10].

Como se ha mencionado antes, el método utilizado para sinterizar muestras bajo el efecto de la presión y la corriente eléctrica ha sido referido con distintos nombres, de todos ellos, el más común muy probablemente sea el

de *spark plasma sintering* o SPS. Sin embargo, en publicaciones recientes investigadores que utilizaron algún equipo de nombre comercial registrado como SPS, reportaron sus experimentos cómo *pulsed electric current sintering* (PECS) evitando el uso de la palabra *plasma*, ya que se cae en ambigüedades dado que no ha sido comprobada la existencia de plasma en tales procesos de sinterización. En éste trabajo se hará uso del nombre SPS en vista del gran número de investigadores y publicaciones que han referido al método como tal.

1.3. *Nanomateriales y nanopartículas*

Se dice que un objeto nanométrico posee, como mínimo, una de sus dimensiones dentro de la escala nanométrica y sus propiedades difieren apreciablemente de aquellas con dimensiones mayores, constituidas por las mismas especies (mismos átomos, compuestos o moléculas).

Una nanopartícula es un nano-objeto con sus tres dimensiones espaciales menores a 100 nm y puede tener distintas formas, generalmente esféricas (figura 1.3). Son de gran interés científico ya que representan un puente entre los materiales macroscópicos o “en bulto” y los átomos que conforman sus estructuras.

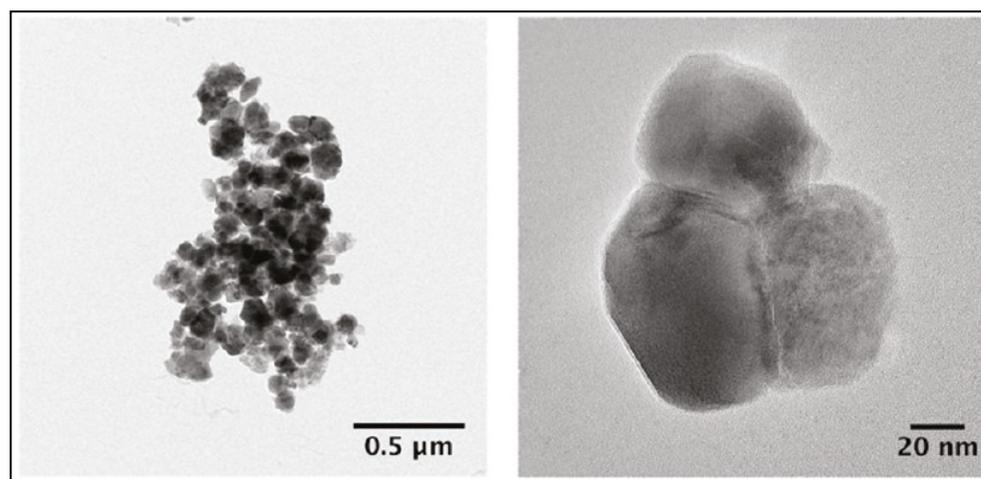


Figura 1.3. Microscopías TEM de nanopartículas de ferrita de $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [8].

El término “*cluster*” (traducción del inglés: racimo ó grupo) ha sido ampliamente utilizado en la literatura y se emplea para designar un cúmulo o agregado de nanopartículas, que en conjunto forman un arreglo de dimensiones nanométricas (un cluster debe ser menor a 100 nm, véase figura 1.3).

Por último, un nanomaterial es aquél cuyas propiedades físicas están determinadas por las nanopartículas o nano-objetos que lo conforman, aquí podemos hacer dos clasificaciones: la primera contiene a los llamados materiales nanoestructurados, que están formados por nanopartículas adyacentes dispuestas como elementos de repetición estructural y la segunda, refiere a las nanodispersiones, que son, como su nombre lo indica, dispersiones homogéneas de algún medio (vacío, gas, sólido o líquido) con inclusiones de nanopartículas dispersas en él y aisladas unas de otras. La distancia entre cada nanopartícula va desde algunas decenas, hasta fracciones de nanómetros.

Dentro de los objetos nanométricos podemos encontrar a los “nanoalambres” que son cuasi-uni-dimensionales, dos de sus dimensiones espaciales caen en la escala nanométrica. También existen los objetos cuasi-bi-dimensionales, que generalmente son estructuras planas cuyo espesor es menor a los 100 nm, ejemplos de éstos son las películas delgadas, los nanodiscos y los nanotubos.

1.4. *Propiedades magnéticas*

Las propiedades magnéticas en un material provienen de las interacciones que se dan entre los momentos magnéticos resultantes de cada átomo que lo compone. Puede ser que el momento magnético resultante en cada átomo sea nulo, pequeño o muy grande, esto depende de la estructura electrónica en cada uno de ellos. Por tanto, las propiedades magnéticas de los materiales deben explicarse por medio de las interacciones cuánticas que se dan a escala microscópica. Sin embargo el magnetismo se ha estudiado desde

mucho tiempo antes de que se conociera el origen microscópico de los momentos magnéticos atómicos, debido a los efectos macroscópicos que éstos generan.

1.4.1. Origen de los momentos magnéticos

Las partículas que componen la materia a nivel atómico (ej. electrones, protones y neutrones) poseen un momento magnético característico resultante de la contribución de su espín y, en caso de tener carga eléctrica, del momento magnético generado por su movimiento. El momento magnético total en un átomo es la suma de todos los momentos magnéticos presentes en cada partícula; en el núcleo, se tienen neutrones y protones con poca energía cinética donde el momento magnético generado por movimiento de carga es débil y el momento magnético total se debe principalmente al espín nuclear. Sin embargo, en las capas electrónicas o coraza del átomo, se tienen electrones cargados cuyo movimiento genera un *momento angular orbital* considerable, al cual se suma el *momento angular de espín* de cada electrón.

Con la mecánica clásica se puede predecir el momento magnético que generará un electrón, al moverse en una órbita circular:

$$\mu = \frac{-e}{2m} \mathbf{L}$$

donde e es la carga del electrón, m su masa y \mathbf{L} es *momento angular orbital* proveniente del producto vectorial entre el momento lineal y el vector de posición del electrón.

El *momento angular de espín*, contrario al *momento angular orbital*, es más complicado y su origen no se puede explicar solo con mecánica clásica, sin embargo, se sabe que contribuye al *momento angular total* \mathbf{J} de la siguiente manera:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

donde S es el *momento angular de espín* por cada electrón. Entonces, podemos definir al *momento angular efectivo* p en términos del *momento angular total* J :

$$p = g[J(J + 1)]^{1/2}$$

donde g es el llamado factor de Landé y está definido por: $g = 3/2 + [S(S + 1) - L(L + 1)]/2J(J + 1)$.

Todo esto nos lleva a la conclusión de que el dipolo magnético de un electrón confinado a ciertos números cuánticos estará cuantizado y dado por:

$$\mu = \frac{-e\hbar}{2mp}$$

donde \hbar está dado por: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ y h es la constante de Planck.

Las reglas de Hund nos dicen que el llenado de las capas electrónicas en un átomo hidrogenoide debe siempre buscar el máximo espín y el máximo momento angular total. Esto puede dar lugar a átomos con un llenado electrónico donde la última capa de valencia posea mas de un estado desocupado, por tanto, el espín total en ésta capa de valencia será diferente de cero; con un *momento angular de espín* diferente de cero los electrones de la ultima capa de valencia serán capaces de interactuar con el *momento angular de espín* de electrones en átomos vecinos.

La forma de interacción de los momentos magnéticos de un átomo a otro depende de la estructura electrónica en cada uno de ellos, por separado y en conjunto. Supónganse un sistema simple con dos átomos i y j cada uno con un electrón, la función de onda de los electrones interactuando en los dos átomos tendrá como solución una energía igual a la suma de las energías correspondientes a los átomos aislados, más una energía extra proveniente del intercambio de electrones entre los átomos i y j . A ésta energía la llamamos energía de intercambio. Si construimos la función de onda molecular considerando el espín de cada electrón y la resolvemos,

deberíamos obtener un término de energía correspondiente al intercambio entre los espines electrónicos. Heisenberg aproximó ésta energía tomando al hamiltoniano de intercambio sólo en términos de los espines electrónicos, de la siguiente manera:

$$H = -2J_{ij}[S_i * S_j]$$

donde el término J_{ij} es la integral de intercambio y S_i, S_j los espines individuales de los electrones en los átomos i y j . De éste modelo surgen dos aspectos de suma importancia: uno para el caso en que J_{ij} es positiva; la energía de intercambio se minimiza cuando los espines son paralelos y otro para el caso en que J_{ij} es negativa; la energía de intercambio se minimiza cuando los spines son antiparalelos, dando origen al ferromagnetismo y al antiferromagnetismo [30], respectivamente.

1.4.2. Magnetismo macroscópico

Como hemos mencionado antes, el estudio del magnetismo se originó antes que se entendieran sus orígenes cuánticos, ya Maxwell había consolidado la teoría electromagnética en sus 4 ecuaciones cuando aún no se tenía idea acerca de la existencia de spines y de energías de intercambio entre ellos. Esto se debe a que el magnetismo puede estudiarse desde un punto de vista macroscópico y otro microscópico. Si estudiamos la respuesta macroscópica de algún material ante una perturbación magnética y observamos su comportamiento, observaremos también la consecuencia del reordenamiento microscópico de los átomos para lograr un estado de mínima energía.

A continuación se definen algunos de los parámetros físicos que nos ayudan a comprender el comportamiento magnético de los materiales, en un nivel macroscópico.

Magnetización (M).- Es la suma de todos los momentos magnéticos m_i en un material, entre su volumen V :

$$\mathbf{M} = \frac{\sum_i^N \mathbf{m}_i}{V}$$

Permeabilidad magnética (μ).- Es la relación que hay entre la inducción magnética \mathbf{B} de algún material, entre el campo aplicado \mathbf{H} .

$$\mu = \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{H}}$$

Susceptibilidad magnética (χ).- Se define como la magnetización del material entre el campo magnético aplicado \mathbf{H} .

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}}$$

La relación que hay entre la permeabilidad y la susceptibilidad, en el sistema internacional de unidades, se determina de la siguiente manera:

$$\mu = \mu_0(\chi + 1)$$

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

$$\therefore \chi = \mu_r - 1$$

en el sistema gaussiano:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi$$

Otro parámetro importante en el estudio de las propiedades magnéticas de los materiales, es la *anisotropía*. Para entenderla considérese un monocristal ferromagnético al cual aplicamos un campo magnético y hacemos variar la dirección en que lo aplicamos; la respuesta de magnetización no es la misma en todas las direcciones, habrá algunas para las que la magnetización se maximiza y esto se debe a que dentro del cristal existen *ejes de fácil magnetización o direcciones de anisotropía* (hacia los cuales la tendencia de los spines a orientarse es mayor). Dentro del cristal ferromagnético existe una energía asociada a la dirección en la cual se orientan los spines, llamada

energía de anisotropía, la cual se minimiza cuando los spines se orientan en dirección de los *ejes de fácil magnetización*. Para una estructura cúbica las *direcciones de anisotropía o ejes de fácil magnetización* generalmente son las direcciones cristalinas prescritas con los índices de Miller: <100>, <010> y <111> y la *energía de anisotropía* entonces está dada por:

$$E_a = K_1(\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2) + K_2(\alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2) + \dots$$

donde las K_i son las constantes de anisotropía y las α_i son los cosenos directores (realizar una aproximación a primer orden de ésta ecuación generalmente da buenos resultados).

Para estructuras más complicadas como la hexagonal existe sólo una dirección de anisotropía y es la dirección z ó <0001>, su *energía de anisotropía* está dada por:

$$E_a = K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta + \dots$$

donde θ es el ángulo entre el vector de magnetización y el eje z [30].

1.4.3. Histéresis, modelo de Stoner-Wohlfarth y curvas δM

La prueba experimental más contundente del ferromagnetismo en cualquier material es sin duda la observación de un ciclo de histéresis. Un ciclo de histéresis se obtiene aplicando un campo magnético cíclico a la muestra en cuestión y midiendo su magnetización o inducción magnética resultante. De la histéresis se extraen importantes parámetros que caracterizan el comportamiento ferromagnético de la muestra, uno de ellos es el campo coercitivo H_c , que se define como: el campo necesario para llevar a una muestra previamente magnetizada al estado de magnetización cero.

El fenómeno de histéresis magnética es sumamente complicado y a la fecha no ha sido comprendido en su totalidad, a pesar de los diversos modelos matemáticos que se han desarrollado para describirlo, aún prevalecen aspectos que no han podido ser explicados. Dentro de los modelos

desarrollados se encuentra el modelo de Stoner-Wohlfarth [31], basado en la rotación de partículas monodominio respecto a los ejes de fácil magnetización; una desventaja de éste modelo es que no considera la interacción magnética entre partículas. Jiles y Atherthon [32] desarrollaron otro modelo proponiendo sitios de anclaje que dificultasen el movimiento de las paredes de dominio, modelo muy efectivo cuando el principal mecanismo de magnetización es el movimiento de paredes de dominio. Otro modelo muy interesante pero también complicado es el modelo de Preisach [33], en el cual se asume que un ferromagnético está compuesto por muchos dominios magnéticos pequeños, cada uno con histéresis propia.

El modelo de Stoner-Wohlfarth parece ser el más prometedor debido a dos aspectos: el primero es porque se pueden tomar en cuenta y de manera sencilla energías de anisotropía, y segundo, es un modelo tri-dimensional en contraste con los modelos de Jiles-Atherthon y Preisach que pueden ser extrapolados a tres dimensiones solo bajo ciertos supuestos.

En el modelo de Stoner-Wohlfarth se asume un material que se constituye por pequeñas partículas, cada una con anisotropía uniaxial y uniformemente magnetizada hasta la saturación (dando lugar a partículas monodominio cada una con momento magnético m_s). Dentro del material se considera que no existe interacción de ningún tipo entre partículas y cada partícula tiene su momento magnético alineado en la orientación que resulte en el estado de mínima energía; si aplicamos un campo magnético, las posiciones de éste mínimo de energía cambian. Inicialmente estos cambios son totalmente reversibles hasta que el campo aplicado excede un campo crítico (H_c), después del cual los estados de mínima energía de los procesos reversibles se vuelven inestables y las partículas giran repentinamente, buscando un nuevo estado de mínima energía en el cual la orientación de sus momentos magnéticos corresponde a la dirección del campo. Si seguimos aumentando el campo después de éste punto, los cambios en la magnetización serán irreversibles; dado que no será posible regresar a los estados de mínima energía que se tenían antes de exceder el campo coercitivo.

La histéresis de un ferromagnético en bulto se modela por una colección de dominios de tipo Stoner-Wolhfarth, la magnetización será entonces la suma vectorial de todas las contribuciones de los dominios en cada partícula y la componente de la magnetización por momentos magnéticos alineados con el campo M_H será:

$$M_H = \frac{1}{V} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi m_s \cos[\varphi - \theta(\varphi, H)] \rho(\phi, \varphi) \sin(\varphi) d\varphi d\phi$$

donde $\theta(\varphi, H)$ es el ángulo del dominio al campo H con ángulo φ entre el eje fácil y H , V es el volumen de la muestra y $\rho(\phi, \varphi)$ es la distribución de ejes de fácil magnetización en coordenadas esféricas.

El modelo de Stoner-Wolhfarth también predice dos curvas de magnetización distintas: la *curva isotérmica de remanencia* (CIR), que se obtiene magnetizando progresivamente una muestra previamente desmagnetizada y, la *curva de desmagnetización* (CD) que se obtiene desmagnetizando la misma muestra, pero ahora desde el estado de saturación. Ambas curvas están asociadas en la relación de Wolhfarth [34]

$$M_d(H) = 1 - 2M_r(H)$$

donde M_r y M_d son las magnetizaciones de remanencia de las curvas CIR y CD respectivamente, previamente normalizadas a la magnetización de saturación. Reordenando algebraicamente esta relación podemos obtener la ecuación que define al parámetro δM :

$$\delta M = M_d(H) - [1 - 2M_r(H)]$$

que cuantifica las desviaciones al modelo de Stoner-Wolhfarth por interacción magnética entre partículas. Este parámetro ha sido muy usado en tiempos actuales para caracterizar el tipo y la fuerza de interacción que se da predominantemente entre partículas ferromagnéticas de materiales en bulto o en película [35, 36]. Generalmente para materiales en bulto las curvas δM suelen mostrar desviaciones negativas, las cuales sugieren un mecanismo de interacción entre partículas que promueva los estados desmagnetizados y

por tanto una interacción magnetostática dominante. Sin embargo, se han encontrado diversos materiales (sobre todo ferromagnéticos amorfos) [35, 37, 38] con desviaciones positivas en la curva δM . Muchos investigadores han sugerido que estas desviaciones positivas podrían deberse a interacciones entre partículas que soportan estados magnetizados y por tanto al acoplamiento entre partículas por interacciones de intercambio, sin embargo, recientemente se ha encontrado en trabajos teórico-experimentales [39] que las desviaciones positivas en una curva δM no pueden atribuirse solo a interacciones de intercambio entre las partículas, sino que también tienen que ver con amplias distribuciones en las energías de anisotropía. Puntualizando, si se tiene un material con partículas monodominio y anisotropía uniaxial, el criterio de atribuir desviaciones negativas a interacciones magnetostáticas y desviaciones positivas a interacciones de intercambio es válido, pero se debe tener cuidado cuando estemos tratando con un material en el cual las partículas tengan más de una dirección de fácil magnetización y una estructura magnética de dominios.

1.4.4. *Nanomagnetismo*

Se ha visto que la física de los materiales magnéticos en bulto es muy diferente a la física cuando se tienen características nanométricas, éstas diferencias pueden explicarse si entendemos dos factores importantes:

1. Cuando estamos en la escala nanométrica una fracción grande de átomos reside en la superficie o en sitios interfaciales. Por ejemplo, en una película delgada con aproximadamente 5 capas atómicas de espesor, el 40% de los átomos se localizarán en la superficie. Los aspectos clave del magnetismo son sumamente sensibles a la simetría de los sitios donde se encuentran las especies magnéticas y a la geometría en la que esté dispuesto el material, dichos aspectos determinan en gran medida como serán las propiedades magnéticas, por lo que el magnetismo de una película delgada difiere en gran medida con el magnetismo de un material en bulto (aunque

estén constituidos por las mismas especies). Esto abre la posibilidad de manipular las propiedades de los nanomateriales controlando los parámetros dimensionales, si se toma en cuenta que la simetría en el centro del material, es diferente a la simetría de la superficie y que, reduciendo las dimensiones aumentaremos la relación de especies que están en la superficie respecto a las del centro, dando lugar a nuevas interacciones magnéticas y por tanto, a propiedades magnéticas diferentes.

2. El comportamiento magnético de los materiales se rige por parámetros longitudinales característicos, cuya magnitud es de unos cuantos nanómetros. Por ejemplo: la longitud de intercambio y el espesor de una pared de dominio. Podemos hacer que las dimensiones de un material magnético sean comparables a los parámetros característicos llevándolas hasta escala nanométrica; cuando esto sucede la respuesta magnética, las propiedades termodinámicas y otros aspectos importantes del material serán muy distintos para aquellos del material en bulto.

1.4.5. Longitudes características

Un ejemplo simple del efecto que tienen las longitudes características ó fundamentales a escala nanométrica, se tiene para el caso de partículas ferromagnéticas con dimensiones menores al diámetro de los dominios magnéticos. Las partículas tienden a una configuración monodominio como la de más baja energía, debido a la competencia que se da entre la energía magnetostática, la anisotropía y el intercambio magnético. Definimos al *diámetro crítico* de dominio D_{cr} , como aquel por debajo del cual la energía de una partícula ferromagnética se minimiza en un estado donde los momentos magnéticos tienden a formar un solo dominio y no a dividir la energía magnetostática en varios dominios; está dado por [40]:

$$D_{cr} = \frac{72\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2}$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío y M_s la magnetización de saturación, A y K son las constantes de intercambio y anisotropía respectivamente. En la tabla 1.1 se muestran algunas longitudes características y sus magnitudes.

Otra longitud característica y no menos importante es la *longitud de intercambio* l_{ex} que podemos tomarla como $l_{ex} = (A/\mu_B H_s)^{1/2}$, donde μ_B es el magnetón de Bohr y H_s es una medida del campo de anisotropía en el material (de 0.1 a 1 T en materiales típicos). l_{ex} es igual al espesor de una pared de dominio tipo Bloch; para una pared de tipo Néel, se reemplaza H_s por $4\mu_0 M_s$ donde M_s es la magnetización de saturación. La magnitud $4\mu_0 M_s$ es comparable con el campo de anisotropía [41]. Los valores típicos de la longitud de intercambio generalmente oscilan entre 5 y 10 nm.

Como en un ferromagnético el costo de energía para crear dominios de dimensiones menores a l_{ex} es alto, en una película ferromagnética cuyo espesor sea menor a l_{ex} , la magnetización resultará normal y uniforme en toda la superficie.

Símbolo	Longitud	Magnitud típica (nm)
d_a	Distancia interatómica (Fe)	2.5×10^{-1}
d_{ex}	Rango de interacción de intercambio	$\approx 10^{-1} - \approx 1$
d_c	Tamaño de dominio	$10 - 10^4$
D_{cr}^{spm}	Diámetro crítico superparamagnético	$\approx 1 - \approx 10^2$
D_{cr}	Tamaño crítico monodominio	$\approx 10 - \approx 10^3$
δ_0	Ancho de pared de dominio	$\approx 1 - \approx 10^2$
l_{ex}	Longitud de intercambio	$\approx 1 - \approx 10^2$
l_{sd}	Longitud de difusión de spin	$\approx 10 - 10^2$
λ_{mfp}	Distancia media de recorrido de un electrón	$\approx 1 - 10^2$
λ_F	Longitud de onda de Fermi/metales	$\approx 10^{-1}$
λ_F	Longitud de onda de Fermi/semiconductores	$\approx 10^2$

Tabla 1.1. Longitudes características y sus magnitudes [40].

La *longitud de onda* λ_T de los spines excitados térmicamente es otro ejemplo de longitud característica; podemos tratarla convenientemente con su vector

de onda: $k_T = 2\pi/\lambda_T$. Sea L alguna dimensión lineal del sistema de interés, cuando $k_T L \leq 1$ [41], entraremos en el régimen donde las propiedades magnéticas cambian de aquellas de los materiales en bulto. Se sabe que la relación de dispersión de ondas de spín, cuando su longitud de onda es mayor al parámetro de red, está dada por $(\hbar/2\pi)\omega = Ak^2$ [40,41], donde k es la constante de intercambio. Para una onda de spín con energía comparable a la energía térmica, se tiene que $k \approx (k_B T/A)^{1/2}$, donde k_B es la constante de Boltzmann. Para el Fe, $A \approx 300 \text{ meV} - \text{Å}^2$, por lo que a temperatura ambiente la longitud característica o crítica es $L_T = 1/k_T \approx 0.3 \text{ nm}$. Si enfriamos el Fe a temperatura de Helio líquido (4.2 K), entonces $L_T \approx 3 \text{ nm}$, por tanto, si se tiene una partícula de Fe con unos cuantos átomos de diámetro y la enfriamos hasta 4.2 K, el espectro de su onda de spín será muy distinto al correspondiente, si la partícula tuviera mayores dimensiones.

El fenómeno del superparamagnetismo tiene su origen en estas cuestiones, ya que si la energía térmica $k_B T$ de un ferromagnético es del mismo orden de magnitud que su energía de anisotropía K , se promoverá una magnetización total cero en el material, que dejará de ser ferromagnético para pasar al estado superparamagnético.

El *espesor de una pared de dominio* δ_p es la región de transición entre un dominio y otro, depende fuertemente de la relación que hay entre la constante de intercambio y la constante de anisotropía, está dado por:

$$\delta_p = \pi \sqrt{\frac{A}{K}}$$

1.5. Propiedades eléctricas

Las técnicas de medición que se emplean para evaluar las propiedades eléctricas de un material sólido generalmente involucran el uso de celdas con dos electrodos de igual tamaño y forma, adheridos a dos caras planas de una muestra cilíndrica o rectangular. Un sinnúmero de procesos microscópicos se

llevan a cabo dentro de la celda cuando ésta es estimulada eléctricamente, que en conjunto representan la respuesta eléctrica total de la celda. Entre ellos podemos citar la migración de electrones a través del material, del material a los electrodos y viceversa, así como la migración de carga iónica (átomos cargados) por defectos en el material y en la superficie que hace contacto con los electrodos (interfase). El transporte de cualquier tipo de carga (electrones o átomos cargados) siempre tiene una corriente eléctrica asociada y depende de la resistencia y el tiempo de respuesta que imponga el medio al transporte eléctrico; en éste caso, el material en cuestión, los electrodos y las interfaces.

Existen diversas formas de estimular a un material eléctricamente, posiblemente la más empleada es por medio de un voltaje *ac* (o alterno) de frecuencia controlada y variable. La respuesta se obtiene midiendo la relación del voltaje y la corriente, antes y después de interactuar con la muestra, obteniendo así la impedancia característica.

Un voltaje o potencial eléctrico *ac* puede describirse matemáticamente como una función sinusoidal que tiene la siguiente forma:

$$v = V \text{sen } \omega t$$

donde “*v*” es el valor instantáneo del potencial, “*V*” es el potencial máximo o amplitud máxima del potencial, “*t*” es el tiempo y “ ω ” es la frecuencia angular, que depende de la frecuencia “*f*” por: $\omega = 2\pi f$

La corriente asociada a un potencial *ac* también es una función sinusoidal que depende de la frecuencia angular y del tiempo solo que la amplitud máxima y la fase pueden ser distintas. La diferencia de fases entre el potencial y la corriente se conoce como ángulo de fase ϕ y se debe a la presencia de elementos que desfazan a la corriente del potencial en el circuito eléctrico. Se sabe que los elementos resistivos no desfazan la corriente, contrario a los elementos inductivos y capacitivos que si lo hacen.

La corriente *ac* adquiere la forma:

$$i = I \text{sen}(\omega t + \phi)$$

donde, análogamente al potencial, “ i ” es el valor instantáneo de la corriente e “ I ” es el valor máximo o amplitud máxima de la corriente. Cuando el ángulo de fase $\phi = 0$, se dice que el potencial y la corriente están en fase y no hay elementos en el circuito que desfasen a la corriente del potencial.

1.5.1. Impedancia y las funciones relativas a la impedancia

La impedancia total Z^* para un circuito de corriente alterna se puede definir mediante la ley de Ohm:

$$Z^* = \frac{v}{i} = \frac{V \text{sen}(\omega t)}{I \text{sen}(\omega t + \phi)}$$

donde Z^* es un número complejo, al cual contribuyen las impedancias individuales de cada región de la muestra. Como Z^* es un número complejo, tiene una parte real Z' llamada parte resistiva y una parte imaginaria Z'' llamada parte reactiva o reactancia, tal que; $Z^* = Z' + jZ''$, donde: $j = \sqrt{-1}$.

La admitancia Y^* se define con el inverso de la impedancia:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*}$$

que también tiene una parte real y una parte imaginaria; $Y^* = Y' + jY''$.

El módulo M^* depende directamente de la impedancia Z^* , de la frecuencia angular y de un parámetro C_0 , que simboliza a la capacitancia de la celda que porta la muestra en el vacío. Como M^* depende de Z^* también tendrá la forma de un número complejo y queda definido de la siguiente manera:

$$M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + jM''$$

La permitividad o constante dieléctrica ε^* se define con el inverso del módulo

$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*}$$

que también tiene una parte real y una parte imaginaria; $\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon''$.

Todas las funciones relativas a la impedancia, definidas con anterioridad, pueden relacionarse entre sí, en la tabla 1.2 se muestran éstas relaciones.

	M^*	Z^*	Y^*	ε^*
M^*	M^*	$j\omega C_0 Z^*$	$(j\omega C_0) Y^{*-1}$	ε^{*-1}
Z^*	$M^* (j\omega C_0)^{-1}$	Z^*	Y^{*-1}	$(j\omega C_0 \varepsilon^*)^{-1}$
Y^*	$(j\omega C_0) M^{*-1}$	Z^{*-1}	Y^*	$j\omega C_0 \varepsilon^*$
ε^*	M^{*-1}	$(j\omega C_0 Z^*)^{-1}$	$Y^* (j\omega C_0)^{-1}$	ε^*

Tabla 1.2. Funciones relativas a la impedancia [42].

1.5.2. Relajación dieléctrica en sólidos

Un campo eléctrico puede interactuar con un sólido de dos formas distintas; éstas son, respectivamente, la reorientación de dipolos con el campo y la migración de portadores de carga. La primera interacción involucra una llamada corriente de desplazamiento

$$i = \frac{dD}{dt},$$

donde D es el desplazamiento eléctrico que cuantifica la densidad total de carga en los electrodos y esta dado por:

$$D = \varepsilon_0 E + P$$

donde E es el campo eléctrico, ϵ_0 es la permitividad en el vacío y P es la polarización dieléctrica del material. La segunda interacción involucra una conductividad eléctrica que no depende de la frecuencia:

$$i = \sigma E.$$

Si el campo aplicado al material proviene de una fuente ac , entonces la reorientación de los dipolos dependerá de la frecuencia del campo y habrá una frecuencia a la cual los dipolos dejarán de seguirlo, cuando esto pasa se lleva a cabo una relajación dieléctrica. Dado que las relajaciones dieléctricas son fenómenos fuertemente dependientes de la frecuencia, tienen una o varias constantes de tiempo asociadas; se dice que se tiene una relajación ideal cuando existe una sola constante de tiempo asociada. Sin embargo, pocas veces se logra obtener una respuesta ideal y se llega a la necesidad de utilizar modelos que consideren una distribución de varios tiempos de relajación.

Debye formuló las relaciones que describen una relajación dieléctrica ideal en un material sin conductividad por transporte de carga a largo alcance [42]:

$$\epsilon - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \frac{\omega \tau (\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

donde ϵ_∞ es la constante dieléctrica a altas frecuencias y está relacionada con la polarización debida al desplazamiento de electrones con respecto a su núcleo, ϵ_s se conoce como constante dieléctrica estática y tiene que ver con la polarización por orientación de dipolos con el campo. Si graficamos la parte imaginaria contra la parte real de las relaciones de Debye en el plano complejo, obtendremos un semicírculo perfecto (figura 1.4), característico de una relajación de tipo Debye. Éste semicírculo puede ser simulado por la respuesta eléctrica equivalente de distintos circuitos eléctricos, por ejemplo un circuito RC en paralelo.

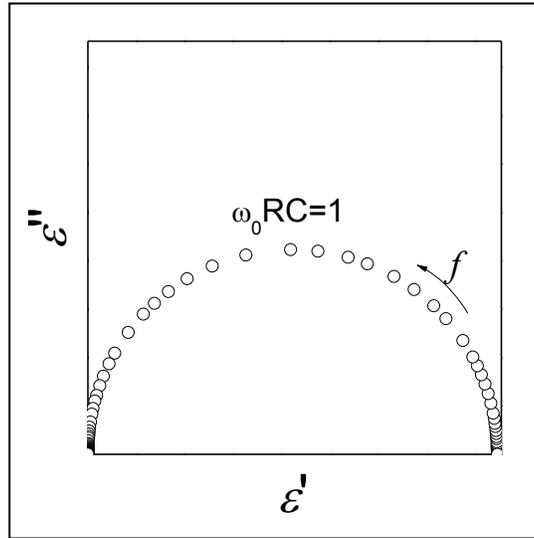


Figura 1.4. Diagrama en el plano complejo de la permitividad compleja simulada a partir del modelo de Debye.

En la práctica, pocos sistemas obedecen las relaciones de Debye con precisión, se ha encontrado que en materiales con alto desorden cristalino (materiales con muchos defectos e incluso vidrios y materiales amorfos) el semicírculo perfecto de Debye se desplaza considerablemente por debajo de su centro teórico y se obtiene un semicírculo ensanchado. Esto pasa debido a que no se tiene un solo tiempo de relajación sino una distribución de tiempos de relajación. Se han propuesto diversas funciones de distribución para parametrizar los resultados que no caen dentro del formalismo de Debye, generalmente interpretadas en términos de una distribución de tiempos de relajación. La elección de una buena distribución de tiempos de relajación permite la parametrización de la respuesta eléctrica de un buen número de materiales; es aquí donde nacen los elementos eléctricos de fase constante o CPE's por sus siglas en inglés (*constant phase elements*), por la necesidad de tener un circuito equivalente que reproduzca los datos experimentales y que no esté compuesto solo de los elementos comunes (resistencias, capacitancias e inductancias) incapaces de reproducir respuestas eléctricas con más de un tiempo de relajación.

1.5.3. Conductividad

Para un simple proceso de conductividad por saltos en ausencia de interacciones de largo alcance, se espera que la conductividad sea independiente de la frecuencia, asumiendo que una partícula se mueve a lo largo de una red infinita de potenciales idénticos. En contraste, una partícula yendo y viniendo dentro de un doble potencial, dará una respuesta de conductividad cero a bajas frecuencias, seguida por una región de transición tipo Debye a altas frecuencias donde la conductividad comienza a ser dependiente de la frecuencia (figura 1.5).

Siguiendo a Jonscher, el origen de la dependencia de la conductividad con la frecuencia se debe a la relajación de la atmósfera iónica como una consecuencia posterior al movimiento de partículas cargadas.

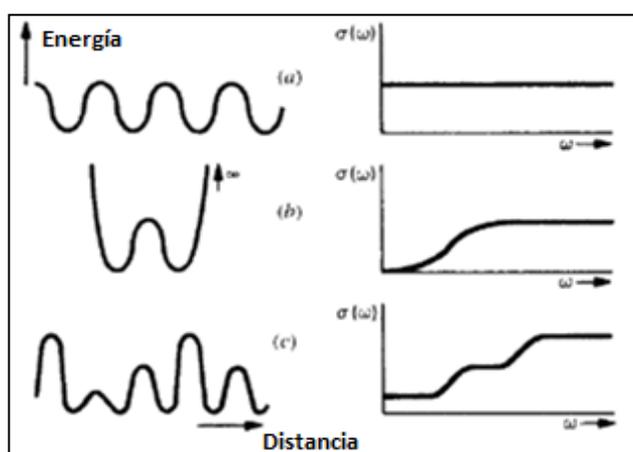


Figura 1.5. Dependencia de la conductividad por saltos con la frecuencia para distintos perfiles de potencial: a) potenciales periódicos, b) pozo de doble potencial, c) potenciales múltiples [42].

La conductividad en un material en bulto con múltiples potenciales puede ser descrita por la relación de potencias de Jonscher:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_H} \right)^n \right] + A\omega$$

donde σ_{dc} es la conductividad *dc* independiente de la frecuencia y ω_H la frecuencia a partir de la cual la conductividad *ac* dependiente de la frecuencia comienza a contribuir a la conductividad total. El exponente n y la constante A son parámetros de ajuste débilmente dependientes de la temperatura. El primer término de la relación de Jonscher describe una *respuesta dieléctrica universal* (ó UDR, por las siglas en inglés: *Universal Dielectric Response*) y el segundo se refiere a la *pérdida casi constante* (ó NCL por sus siglas en inglés: *Nearly Constant Loss*) [43].

Tanto la conductividad σ_{dc} cómo la frecuencia ω_H son parámetros que se asocian a procesos térmicamente activados y por tanto tienen una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius, con energías de activación asociadas E_{dc} y E_H para σ_{dc} y la frecuencia ω_H , respectivamente; σ_o y ω_o son factores preexponenciales:

$$\sigma_{dc} T = \sigma_o e^{\left(\frac{-E_{dc}}{k_B T}\right)},$$

$$\omega_H = \omega_o e^{\left(\frac{-E_H}{k_B T}\right)}.$$

1.6. *Multiferróicos*

Se entiende como multiferróico aquél material en el cual observamos la coexistencia de diferentes órdenes ferróicos de distinta naturaleza; magnética y eléctrica, en una misma matriz o estructura. La combinación de un comportamiento ferromagnético con un comportamiento ferroeléctrico (ó piezoeléctrico) acoplados en el mismo material, nos da el ejemplo perfecto de un material multiferróico, en el cual, es posible modular el orden magnético por medio de excitaciones con un campo eléctrico y viceversa; la modulación del orden eléctrico con la aplicación de un campo magnético. A éste fenómeno se le conoce cómo efecto magnetoeléctrico (ME) y fue idealizado por primera instancia hace más de un siglo, por P. Curie [44], sin embargo, no se había podido observar experimentalmente sino hasta 1960,

cuando Astrov, siguiendo la predicción hecha por Dzyaloshinskii [45], midió la magnetización en Cr_2O_3 inducida por la aplicación de un campo eléctrico.

La coexistencia de ferroelectricidad y ferromagnetismo en el mismo material abre, sin duda, un amplio panorama en el desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos; sin embargo, la sola coexistencia de ambos fenómenos no es suficiente para asegurar un desempeño eficiente de los dispositivos predichos. Es necesario sobretodo que se tenga un fuerte acoplamiento ME, que se resume en una fuerte interacción entre los fenómenos de transporte magnético y eléctrico dentro del multiferróico. El fuerte acoplamiento ME permitirá una fácil interacción entre los parámetros de orden magnéticos y eléctricos, que producirán un incremento en la funcionalidad del multiferróico.

La respuesta magnetoeléctrica de un material (también llamada efecto ME directo) se entiende cómo la aparición de una polarización eléctrica (P) inducida por la aplicación de un campo magnético (H) ó, en otros términos, la aparición de un voltaje eléctrico (proporcional a un campo eléctrico E) inducido por la aplicación de un campo magnético [46]:

$$\begin{aligned}\Delta P &= \alpha \Delta H \\ \text{ó } \Delta E &= \alpha_E \Delta H.\end{aligned}$$

α se denota como el coeficiente ME y α_E como el coeficiente de voltaje ME. Es común usar también la respuesta magnetodieléctrica, haciendo un análogo con el cambio en la constante dieléctrica con la aplicación de campo magnético. El efecto ME inverso contempla la contraparte del mismo fenómeno, es decir, la aparición de una magnetización (M) inducida por la aplicación de un campo eléctrico:

$$\Delta M = \alpha \Delta E$$

Es claro que mientras mayor sea el coeficiente ME más fuerte será el acoplamiento ME y más fácil será la modulación de los parámetros

magnéticos con una señal eléctrica y viceversa. Son éstas propiedades magnetoeléctricas las que hacen cobrar importancia a los materiales multiferróicos por su prometedora aplicación en dispositivos de alto impacto tecnológico como sensores, transductores, filtros de onda, osciladores, moduladores de fase, dispositivos de memoria, cabezas de lectura, etc.

Existen diversas formas de observar y medir el acoplamiento ME en un multiferróico, la más directa es, sin duda, medir el coeficiente ME ya sea aplicando un campo magnético y midiendo el voltaje generado en la superficie del multiferróico ó, aplicando un campo eléctrico y midiendo los cambios que se generen en la magnetización para observar el efecto inverso [46]

$$\alpha_{MEdirecto} = \frac{\Delta E}{\Delta H} \quad , \quad \alpha_{MEinverso} = \frac{\Delta M}{\Delta E}.$$

Sin embargo, no siempre se puede generalizar ésta medición al acoplamiento que exista dentro del material, ya que podemos caer en ambigüedades por diversos factores desde que el efecto ME involucra mecanismos microscópicos de transporte de carga y momento magnético, que pueden ser fácilmente perturbados, en adición a su propia naturaleza fuertemente dependiente de la simetría cristalina, que requiere un tratamiento especial de la geometría con la cual se efectúe la medición.

Otras maneras de observar el acoplamiento ME derivan de los cambios producidos en los parámetros clásicos de orden magnético y eléctrico, por efectos de una perturbación eléctrica o magnética, esto es; cambios en los ciclos de histéresis magnética y eléctrica, cambios en las temperaturas de transición de orden magnético y eléctrico, cambios en las susceptibilidades magnética y eléctrica, así como cambios en la permeabilidad y la permitividad del multiferróico. Una vez que se observen dichos cambios se tendrá entonces que hacer un análisis detallado de la información obtenida para finalmente cuantificar el acoplamiento ME.

1.6.1. Multiferróicos de una sola fase

Si clasificamos a los multiferróicos por sus constituyentes podemos hacer una separación entre multiferróicos de una sola fase y compósitos multiferróicos; éstos últimos se componen principalmente de dos fases distintas, una magnetostrictiva y la otra electrostrictiva. A la fecha se han investigado diversos multiferróicos de una sola fase, como: Cr_2O_3 , $KNiPO_4$, la familia de ferrimagnéticos-ferroeléctricos $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ (RE= La, Dy, Gd), los antiferromagnéticos-ferroeléctricos $BiFeO_3$, $BaMnF_4$ y las manganitas sustituidas con tierras raras $RMnO_3$ (R=tierra rara) [47]. A pesar de que en todos estos compuestos se ha observado el efecto ME, sus temperaturas de transición a la fase donde se observa el acoplamiento son muy bajas y menores a la temperatura ambiente, solo el $BiFeO_3$ tiene un acoplamiento ME por encima de la temperatura ambiente y es por esto que ha sido uno de los multiferróicos que han sido mayoritariamente estudiados en las últimas décadas. Sin embargo, tanto el $BiFeO_3$ como la mayoría de los multiferróicos de una sola fase mencionados, son antiferromagnéticos o ferromagnéticos muy débiles, lo que conlleva un acoplamiento ME débil y de poca relevancia para aplicaciones tecnológicas. Por tanto, las bajas temperaturas críticas y el débil acoplamiento ME mostrado en los multiferróicos de una sola fase son importantes limitantes, que oscurecen sus posibles aplicaciones tecnológicas.

1.6.2. Compósitos multiferróicos

Una alternativa para implementar materiales multiferróicos con un acoplamiento ME fuerte y a temperatura ambiente, es la combinación de fases ferroeléctricas con fases ferri o ferromagnéticas en un solo material llamado *compósito multiferróico*. Ninguna de las fases constituyentes posee efectos magnetoeléctricos, sin embargo, la interacción entre ellas puede producir un acoplamiento ME considerable y manipulable con la relación cuantitativa de ambas fases. *Suchtelen* [48], en 1972 propuso por vez primera la forma teórica del efecto magnetoeléctrico en compósitos, como una

propiedad tensorial producto del efecto magnetostrictivo en la fase magnética por el efecto electrostrictivo en la parte eléctrica:

$$\text{Efecto ME en compósitos} = \frac{\text{campo magnético}}{\text{magnetostricción}} \times \frac{\text{electrostricción}}{\text{campo eléctrico}}$$

Se ha encontrado en muchos compósitos el efecto ME por encima de la temperatura ambiente; esto es posible debido a que el efecto ME en compósitos es extrínseco, en comparación con los multiferróicos de una sola fase donde el acoplamiento es intrínseco. Por tanto, el desarrollo de nuevos compósitos multiferróicos, hace que la aplicación práctica del efecto ME en nuevas tecnologías sea una realidad. Debido a esto, varios sistemas multiferróicos en forma de compósitos han sido estudiados en los últimos años, ya sea conformados en bulto o en películas delgadas. A partir del año 2000 fueron estudiados diversos sistemas en bulto de ferritas con $BaTiO_3$ (BTO) o $Pb(ZrTi)O_3$ (PZT), sin embargo no atrajeron mucha atención en vista de la falta de trabajos teóricos que explicasen sus respuestas magnetoeléctricas hasta esa fecha; en años posteriores la mayoría de trabajos desarrollados en el tema fueron teóricos y dieron pauta a un resurgimiento teórico-experimental del estudio de los materiales multiferróicos. Más detalles acerca del desarrollo histórico de los compósitos multiferróicos se presentan en [49].

Referencias

- [1] F. X. Cheng, Z. Y. Peng, C. S. Liao, Z. G. Xu, S. Gao y C. H. Yan, *Solid State Commun.* **1996**, 107, 471.
- [2] K. J. Davis, S. Wells, R. V. Upadhayy, S. W. Charle, K. O. O'Grady, M. El Hilo, T. Meaz y S. Morup. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 149, 14.
- [3] M. Grigorova, H. J. Blythe, et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 193, 163.

- [4] V. Blaskov, V. Petkov, V. Rusanov, L. I. M. Martinez, B. Martinez, J. S. Munoz y M. Mikhov, *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**, 162, 331.
- [5] E. Uzunova, D. Klissurski, I. Mitov and P. Stefanov. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 576.
- [6] C. H. Yan, Z. G. Xu, F. X. Cheng, Z. M. Wang, L. D. Sun, C. S. Liao y J. T. Jia, *Solid State Commun.* **1999**, 111, 287.
- [7] M. Siemons, Th. Weirich, J. Mayer y U. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2083-2089.
- [8] Z. Beji,, L. S. Smiri, N. Yaacoub, J.M. Greneche, N. Menguy, S. Ammar, y F. Fiévet. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (4), pp 1350–1366.
- [9] S. Ammar, F. Fiévet, et al. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2011**, 23, 506001
- [10] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 763-777.
- [11] J. E. Burke, *Ceramics and Civilization.* **1985**, 1, 315.
- [12] G. F. Taylor, US Patent No. 1,896,854, **1933**.
- [13] G. D. Cremer, US Patent No., 2,355,954, **1944**.
- [14] V. F. Lenel, *Trans. AIME.* **1955**, 203, 158.
- [15] R. W. Boesel, M. I. Jacobson y I. S. Yoshioka. *Proc. Fall Powder Met. Conf. Metal Powder Industries Federation.* **1970**, pp. 75–99,.
- [16] C. G. Goetzel y V. S. Demarchi, *Powder Met. Int.* **1971**, 3, 80.
- [17] K. Inoue, US Patent 3,340,052, **1967**.
- [18] I. J. Shon y Z. A. Munir, *Mater. Sci. Engin.* **1995**, A202, 256.
- [19] G. Xie, O. Ohashi, M. Song, K. Mitsuishi y K. Furuya, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 241, 102.
- [20] S. H. Risbud, J. R. Groza y M. J. Kim, *Phil. Mag.* **1994**, B69, 525.
- [21] X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan y L. G. Yu. *Mater. Sci. Eng.* **2004**, A374, 64.
- [22] Z. Shen, H. Peng y M. Nygren. *Adv. Mater.* **2003**, 15,1006.
- [23] T. Takeuchi, E. Betourne, M. Tabuchi, H. Kageyama, Y. Kobayashi, A. Coats, F. Morrison, D. C. Sinclair y A. R. West. *J. Mater. Sci.* **1999**, 34, 917.
- [24] M. Yue, J. Zhang, Y. Xiao, G. Wang y T. Li. *IEEE Trans Magnetics.* **2003**, 39, 3551.
- [25] N. Ichinose. *Ceram. Trans.* **1997**, 74, 133.
- [26] H. Furuhashi y O. Ohhashi, *J. Jpn. Instit. Metals.* **2003**, 67,448.
- [27] J. Yamamoto, Y. Shimizu, H. Ohtani, K. Shiozaki y K. Skakaki. *ibid.* **2003**, 67, 555.
- [28] R. Orru, J. Woolman, G. Cao y Z. A. Munir, *J. Mater. Res.* **2001**, 16, 1439.

- [29] F. Bernard, F. Charlot, E. Gaffet y Z. A. Munir, *J. Amer. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 910.
- [30] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*. Reading, MA: Addison-Wesley, **1972**.
- [31] E. C. Stoner y E. P. Wohlfarth. *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1948**, 240A, pp. 599-642.
- [32] D. C. Jiles y D. L. Atherton, *J. Magn. Magn. Mater.* **1986**, 61, 48-60.
- [33] I. D. Mayergoyz, *J. Appl. Phys.* **1988**, 63, 2995-3000.
- [34] E.P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.* **1958**, 29, 595.
- [35] R.W. Gao, D.H. Zhang, W. Li, X.M. Li, y J.C. Zhang. *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 208, 239-243.
- [36] P. E. Kelly, K. O'Grady , P. I. Mayo y R. W. Chantrell. *IEEE Trans. Magn.* **1989**, 25(5), 3881.
- [37] P.I. Mayo, R.M. Erkkila, A. Bradubury y R.W. Chantrell, *IEEE Trans. Magn.* **1990**, 26, 1894.
- [38] M. El-Hilo, K. O'Grady y R.W. Chantrell, *IEEE Trans. Magn.* **1991**, 27, 4666.
- [39] J. Rivas, M. Porto y J. García-Otero. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87(10), 7376-7381.
- [40] A. P. Guimaraes. *Principles of nanomagnetism*. Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2009**. Cap 1 y 2.
- [41] D. L. Mills y J. A. C. Bland, *Nanomagnetism, ultrathin films, multilayers and nanostructures*. Elsevier, **2006**. Cap. 1.
- [42] J. R. Macdonald y E. Barsoukov. *Impedance Spectroscopy, 2ª ed.* John Wiley & Sons, Inc. **2005**. Cap. 1 y 2.
- [43] A. Peláiz y R. López. *J. Appl. Phys.* **2007**, 102, 114102.
- [44] Curie P. *J. Physique.* **1894** , 3, 393.
- [45] Dzyaloshinskii I E. *Sov. Phys.—JETP.* **1960**, 37, 628.
- [46] Jing Ma , Jiamian Hu , Zheng Li , and Ce-Wen Nan. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1062–1087.
- [47] H. Schmid. *Bull. Mater. Sci.* **1994**, 17 (7), 1411-1414.
- [48] J. Van, *Philips Res. Rep.* **1972** , 27 , 28.
- [49] C. W. Nan , M. I. Bichurin , S. X. Dong , D. Viehland y G. Srinivasan. *J. Appl. Phys.* **2008** , 103 , 03 1101.

CAPÍTULO 2. Experimentos

2.1. Síntesis

Durante el proceso de síntesis en polirol deben llevarse a cabo varias etapas que involucran reacciones químicas sumamente sensibles a las condiciones físico-químicas impuestas por los parámetros de reacción (mencionados con anterioridad en la sección 1.1.). En primera instancia ocurren las reacciones de acomplejamiento de las especies metálicas con el polirol (disolución de los reactivos), en la cual se forman los agentes complejos que, posteriormente, se hidrolizarán dependiendo de la relación molar de agua/metales (relación de hidrólisis) que se haya seleccionado. Posteriormente deberán llevarse a cabo las reacciones de óxido/reducción necesarias para formar el óxido deseado. En la figura 2.1 se muestran, de forma generalizada, las reacciones de acomplejamiento e hidrólisis que ocurren durante la síntesis en polirol.

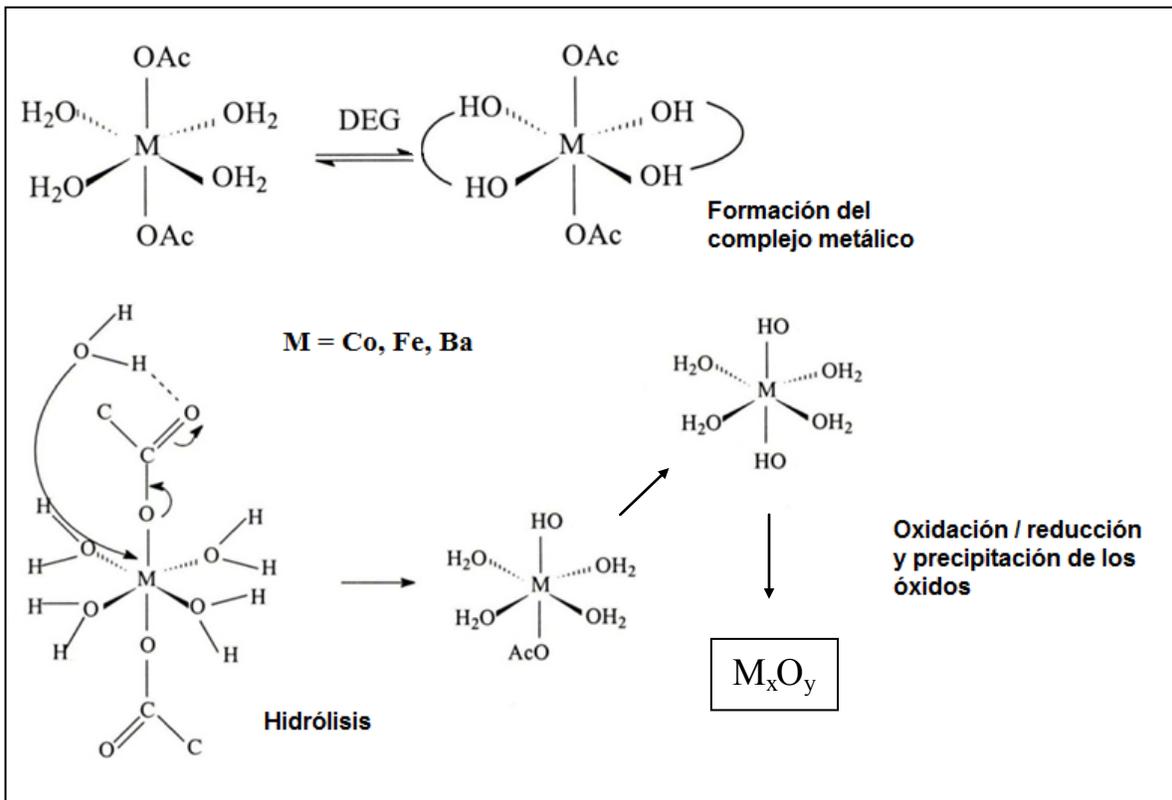


Figura 2.1. Reacciones generalizadas que ocurren durante la síntesis en polirol.

2.1.1. Síntesis de CoFe_2O_4

Se pesaron cantidades estequiométricas de acetato de hierro: $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ y acetato de cobalto tetrahidratado: $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en proporción molar 2:1 respectivamente y fueron añadidos a 1 L de dietilenglicol (DEG). Una vez disueltos los reactivos se procedió a calentar la solución resultante con agitación moderada y reflujo hasta la ebullición a 211 °C, con una rapidez de calentamiento de 6 °C/min. Se dejó ebullicir durante 3 h y se detuvo la fuente de calor dejando enfriar la solución con agitación y reflujo hasta temperatura ambiente, dando como resultado una suspensión con precipitados negros. Las partículas que precipitaron durante la reacción fueron separadas por centrifugación a 10000 RPM, posteriormente fueron lavadas tres veces con acetona y tres veces con H_2O destilada, se dejaron secar a 60 °C durante 12 h (figura 2.2). Finalmente se obtuvieron aproximadamente 5 g de un polvo negro muy fino y homogéneo que se utilizó como precursor para la sinterización por SPS.

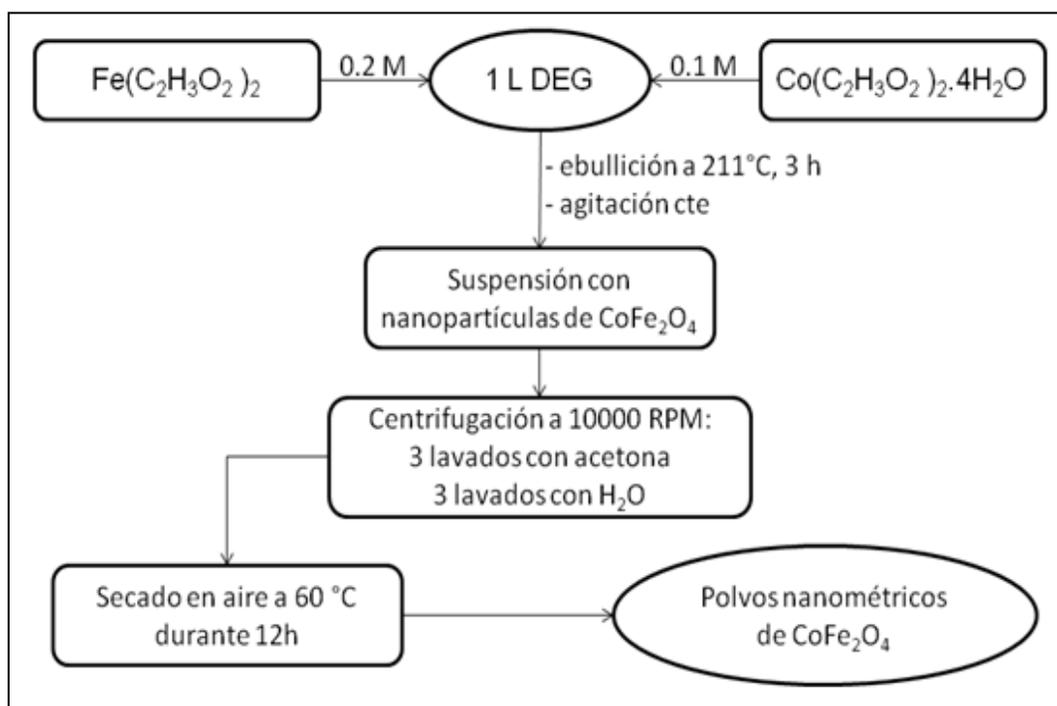


Figura 2.2. Diagrama de flujo que ilustra el método de síntesis de los polvos de CoFe_2O_4 .

2.1.2. Síntesis de $BaTiO_3$

Para la síntesis de éste compuesto se recurrió a la fuente citada en [1], siguiendo el método descrito en ella sólo cambiando algunos parámetros, con el objetivo de disminuir la temperatura requerida en el tratamiento térmico para obtener la fase deseada.

Se pesó la cantidad requerida de $Ba(C_2H_3O_2)_2$ para obtener una concentración 0.04 M en un volumen de 1 L y se virtió en 12.5 mL de isopropóxido de titanio y 987.5 mL de DEG. Los reactivos no se disolvieron instantáneamente por lo que se procedió a calentar a 145 °C hasta disolver la mayor cantidad de $Ba(C_2H_3O_2)_2$. Posteriormente se añadieron 0.08 g de NaOH (aproximadamente) como agente hidrolizante y se calentó la solución hasta ebullición a 229 °C con agitación moderada, reflujo y una rapidez de calentamiento de 6 °C/min. Se dejó ebullicir durante 3 h 30 min y se detuvo la fuente de calentamiento dejando enfriar la solución a temperatura ambiente con la agitación y el reflujo activos, dando como resultado una suspensión color café claro con precipitados blancos. La suspensión se centrifugó a 10000 RPM para separar las partículas precipitadas que posteriormente fueron lavadas tres veces con etanol y tres con H_2O destilada, se dejaron secar a 60°C durante 12 h y finalmente se obtuvo un polvo blanco, fino y homogéneo (figura 2.3).

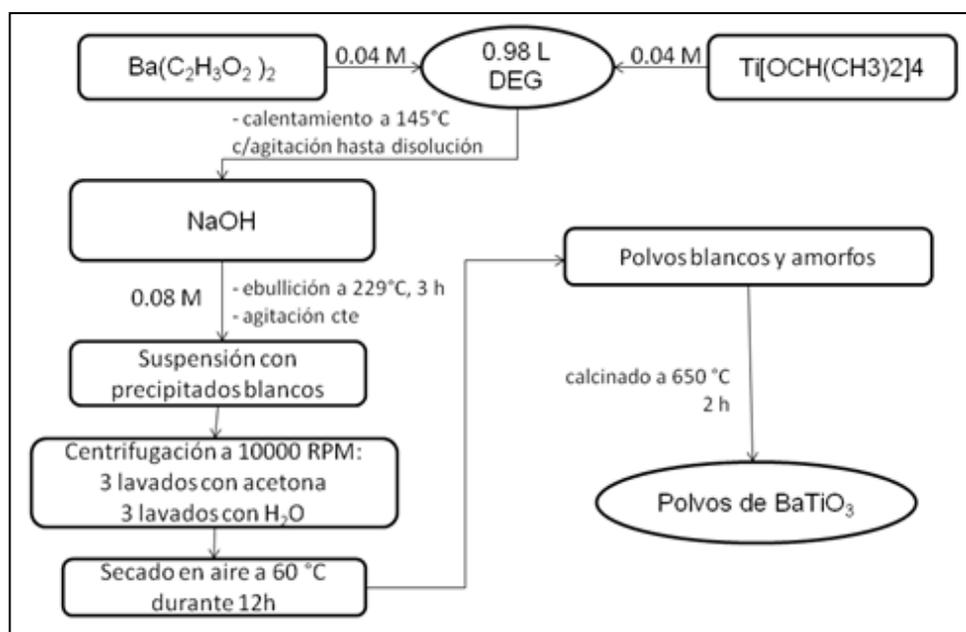


Figura 2.3. Diagrama de flujo que ilustra el método de síntesis de los polvos de $BaTiO_3$.

En vista de que la fase obtenida hasta la síntesis resultó ser amorfa en el estudio DRX, el polvo obtenido se calcinó a 650 °C durante 2 h con una velocidad de calentamiento de 10.5 °C/min para promover la cristalización del $BaTiO_3$ (figura 2.3); el polvo ya calcinado sirvió como precursor para la sinterización por SPS.

2.2. Sinterización por horno de arco eléctrico (Spark Plasma Sintering)

Con los polvos obtenidos en la síntesis por poliol se sinterizaron tres muestras diferentes por medio de la técnica SPS, en un equipo de marca y modelo: DR. SINTER-Lab-SPS-515S. Las cantidades de polvo de ferrita de cobalto y titanato de bario (sintetizados por el método descrito anteriormente) empleadas en la sinterización de cada muestra se exhiben en la tabla 2.1; los polvos empleados en cada sinterización fueron previamente molidos y mezclados durante 15 min en un equipo de molienda mecánica lineal con balines de acero.

<i>Muestra</i>	<i>Cantidad de polvo precursor de $CoFe_2O_4$ (g)</i>	<i>Cantidad de polvo precursor de $BaTiO_3$ (g)</i>
CFO	1.009	0
BTO	1.003	0
CFO/BTO	0.5035	0.5003

Tabla 2.1. Cantidades en gramos de polvo precursor de ferrita de cobalto y titanato de bario empleadas en SPS.

Cada sinterización se efectuó al vacío, colocando las cantidades de polvo anteriormente descritas en un dado de moldeo de grafito de 8 mm de diámetro, utilizando papel de grafito “papyex” para separar el dado de los polvos. La presión máxima aplicada en todas las sinterizaciones fue de 100 MPa, los tiempos de prensado y las rampas de calentamiento programadas para cada sinterización se resumen en los siguientes diagramas de temperatura y presión en función del tiempo (figura 2.4).

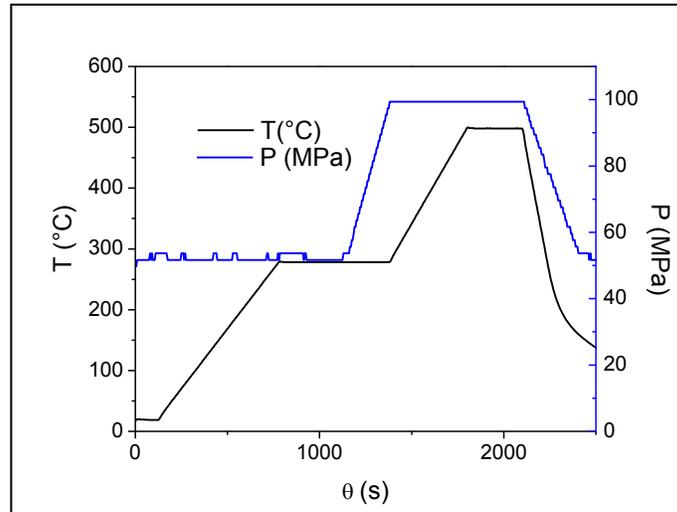


Figura 2.4. Proceso de sinterización por SPS; se muestran la presión (eje vertical derecho) y la temperatura (eje vertical izquierdo) en función del tiempo.

2.2.1. Determinación de la densidad

A las muestras sinterizadas se les midió la densidad pesándolas 5 veces inmersas en agua y 5 veces en aire, las pesadas se efectuaron en una balanza marca y modelo: Mettler Toledo AB104-S, con un densímetro adaptado. La densidad de cada muestra se calculó con la siguiente fórmula:

$$\rho_{pastilla} = \rho_{agua} \left[\frac{w_{aire} - \left(\frac{\rho_{aire}}{\rho_{agua}} \right) w_{agua}}{w_{aire} - w_{agua}} \right]$$

donde ρ_i es densidad y w_i es peso, siendo $i \equiv$ agua o aire.

2.3. Difracción de rayos X

Los polvos obtenidos en cada síntesis así como las muestras sinterizadas por SPS a partir de dichos polvos fueron estudiados (as) por análisis de difracción de rayos X, en un difractómetro PANalytical X'pert Pro, en el intervalo 2θ (°),

de 20-110°, con un paso de 0.05°, excitando una fuente de Co con electrones acelerados a 40 kV y una corriente de 40 mA para emitir radiación $K\alpha$.

Los patrones de difracción obtenidos en cada análisis fueron cotejados con patrones previamente estudiados y recopilados en la base de datos ICDD-PDF 2003.

2.4. Microscopías

2.4.1. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

La morfología de las partículas obtenidas en la síntesis de los polvos fue estudiada en un microscopio de transmisión de electrones JEOL-100-CX II operando a 100 kV, equipado con un espectrómetro de dispersión de rayos X (EDX). Las muestras observadas fueron preparadas evaporando lentamente y a temperatura ambiente una gota de las partículas suspendidas en etanol, sobre rejillas amorfas de cobre recubiertas con carbón.

2.4.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM).

La morfología y tamaño de las partículas presentes en el compuesto sinterizado CFO/BTO se estudió en un microscopio de barrido de emisión de campo JEOL-7600F, acelerando electrones con un voltaje de 2 kV. Las imágenes resultantes fueron generadas a partir de la detección de electrones retrodispersados y secundarios con un detector SEI.

2.4.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

La topografía de la superficie del compuesto CFO/BTO, previamente pulida, se observó con un microscopio de fuerza atómica JEOL JSPM-4210, usando una punta de silicio marca y modelo: μ masch-NSC12. La caracterización topográfica se realizó empleando el modo de contacto intermitente (fuerzas

de atracción y repulsión). En ésta modalidad la punta se acercó a la superficie de la muestra a una altura promedio de 20 nm respecto al relieve más alto.

2.5. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Se midieron ciclos de histéresis magnética en un magnetómetro de muestra vibrante marca y modelo: LDJ 9000; a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido, aplicando un campo máximo de 16 kOe a las muestras: CFO y CFO/BTO, en la muestra BTO no se obtuvo histéresis magnética debido a la naturaleza diamagnética del titanato de bario.

También se midieron curvas de magnetización-desmagnetización (curvas CIR y CD) para las muestras CFO y CFO/BTO; a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido. A partir de los datos obtenidos se generaron las respectivas curvas δM (ver sección 1.4.3.), con objeto de estudiar las interacciones magnéticas en las muestras.

2.6. Espectroscopía de impedancias

Las muestras CFO, BTO y CFO/BTO fueron adaptadas con electrodos en forma de capacitores de placas paralelas, depositando en cada una de sus caras oro evaporado de un blanco con una evaporadora de arco eléctrico JEOL-JFC1100. Posteriormente fueron conectadas a un analizador de impedancias marca y modelo: HP 4192A LF. Se les aplicó corriente *ac* con un voltaje de 1 V y se midió su respuesta en impedancia desde 5 Hz hasta 13 MHz, a diferentes temperaturas (desde 25 hasta 160 °C).

Con los datos de impedancia se calculó la permitividad y la conductividad en función de la temperatura, con los datos obtenidos se realizó un análisis en base a la ecuación de Jonscher (ver sección 1.5).

Referencias

[1] M. Siemons, Th. Weirich, J. Mayer y U. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2083-2089.

CAPÍTULO 3. Resultados

3.1. Difracción de rayos X

3.1.1. Polvos precursores

En seguida se muestran los difractogramas obtenidos del análisis por difracción de rayos X hecho a los polvos que se usaron como precursores en la sinterización por SPS de las muestras CFO, BTO y el compuesto CFO/BTO (figura 3.1). Los polvos precursores de la muestra BTO fueron calcinados a 650 °C durante 2 horas, antes de la sinterización por SPS, en la figura 3.1 se muestra el patrón de difracción obtenido después del calcinado.

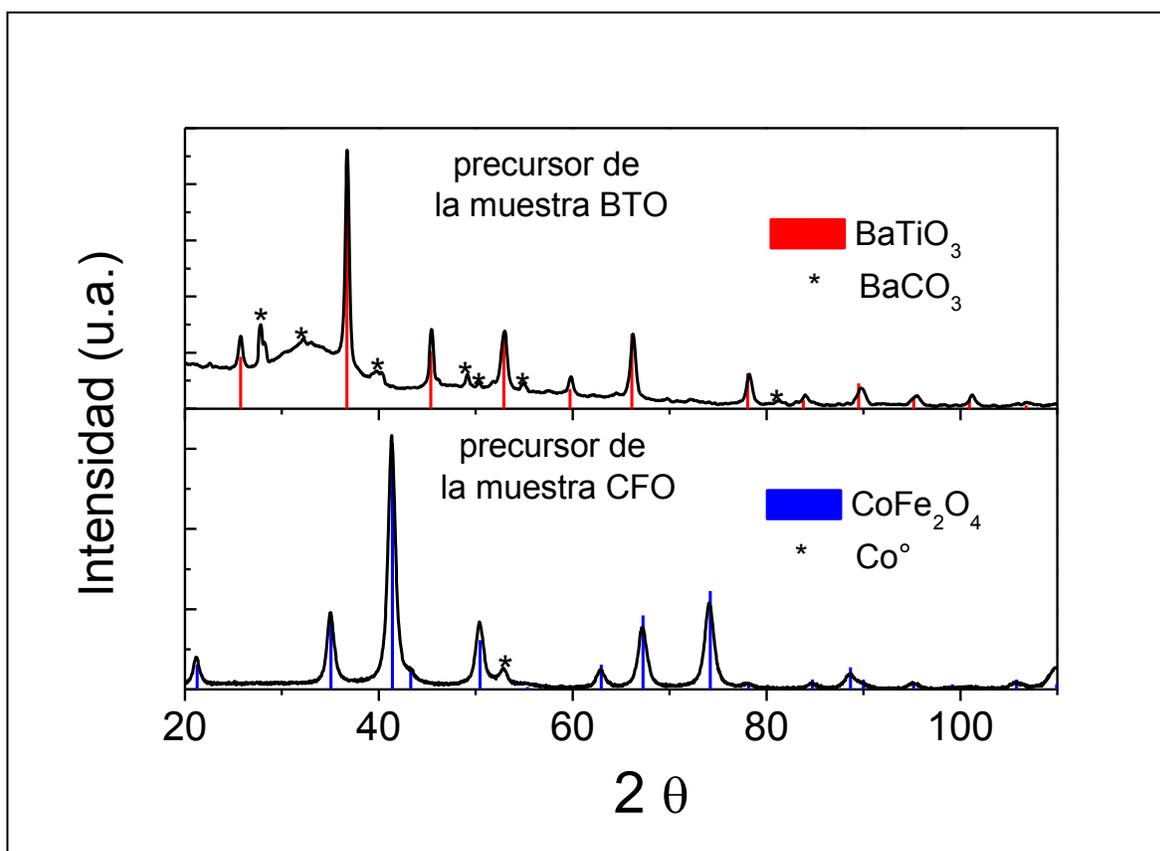


Figura 3.1. Difractogramas correspondientes a los polvos precursores de SPS.

Los polvos precursores muestran en sus respectivos difractogramas la fase cristalina esperada en cada uno de ellos: ferrita de cobalto y titanato de bario; con trazas de cobalto metálico y carbonato de bario, respectivamente.

El cobalto metálico presente en el polvo precursor de la muestra CFO se reduce durante la hidrólisis en poliol debido a la deficiencia de agentes hidrolizantes (deficiencia de agua), ésto podría evitarse aumentando la concentración de agua respecto a la concentración de especies metálicas (relación de hidrólisis). El carbonato de bario presente en el polvo precursor de la muestra BTO se forma durante la reacción en polioles antes de que se forme la fase de titanato, además, en el difractograma correspondiente se observa la respuesta característica de un compuesto amorfo (figura 3.1 y 3.2), prueba de que en el polvo hay compuestos orgánicos remanentes que no lograron ser removidos con el lavado y el calcinado. Para evitar esto se recomienda lavar los polvos varias veces con agua desmineralizada caliente en lugar de agua destilada.

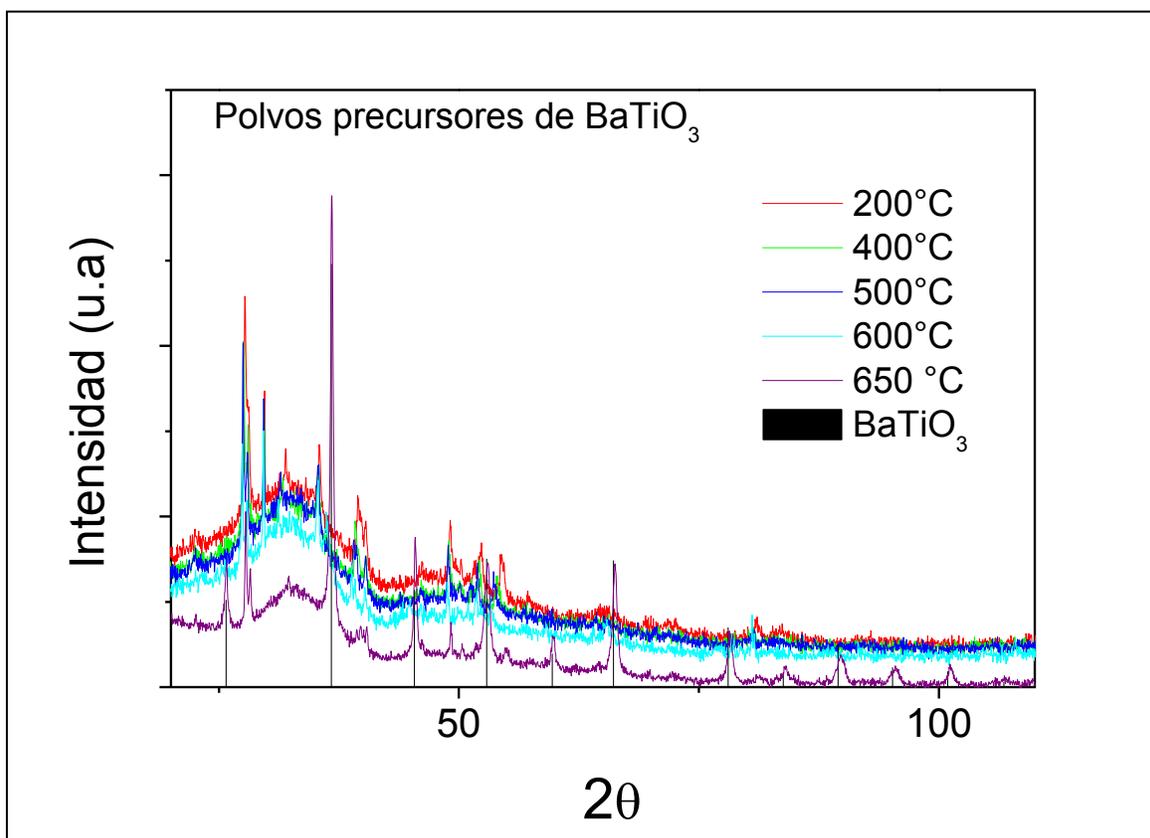


Figura 3.2. Estudio de difracción de rayos X en función de la temperatura para los polvos precursores de titanato de bario.

Se efectuó un estudio de difracción de rayos X en función de la temperatura a los polvos obtenidos en la síntesis de titanato de bario, en vista de que requieren un tratamiento térmico posterior para que la fase deseada cristalice, se encontró que ésta cristaliza a una temperatura de 650 °C (figura 3.2).

Los picos anchos que se observan en el difractograma del polvo precursor de ferrita de cobalto (figura 3.1), son evidencia del tamaño nanométrico de las partículas obtenidas, que, corroborando con los resultados de HR-TEM (ver resultados en la sección 3.3.1.), está entre 5 y 10 nm.

3.1.2. Muestras sinterizadas por SPS

En la figura 3.3 se muestran los difractogramas obtenidos del análisis por difracción de rayos X, hecho a las tres muestras sinterizadas por SPS: CFO, BTO y CFO/BTO, a partir de los polvos caracterizados anteriormente. Los difractogramas de las muestras: CFO y BTO muestran la presencia de las fases encontradas en los polvos precursores. Los picos anchos observados en el polvo precursor de ferrita de cobalto ya no se observan en la muestra sinterizada CFO, evidencia del crecimiento de las partículas con el tratamiento térmico. Sin embargo, los resultados de FE-SEM muestran que las partículas no crecieron más de 50 nm (ver resultados en la sección 3.3.2.), aspecto importante para las propiedades magnéticas, ya que la ferrita de cobalto a esa escala presenta una estructura magnética de partículas monodominio [1]. En contraste, las partículas presentes en el polvo precursor de la muestra BTO no manifestaron crecimiento con el tratamiento térmico ya que los picos observados en los difractogramas correspondientes al polvo y a la muestra sinterizada se muestran con un ancho muy similar (figura 3.1 y 3.3).

El difractograma correspondiente al compuesto CFO/BTO (ver figura 3.3) muestra la presencia de las fases cristalinas encontradas previamente en los polvos precursores y en las muestras CFO y BTO, que son: ferrita de cobalto y

titanato de bario como fases principales y, cobalto metálico y carbonato de bario como fases secundarias. No se observa desplazamiento de los picos difractados correspondientes a las fases de $CoFe_2O_4$ y $BaTiO_3$ en el compósito, prueba de que el tamaño de las celdas cristalinas en las fases de ferrita y titanato se mantiene invariante después del sinterizado y por tanto, no hubo cambio en su composición química; no hubo difusión de especies químicas de una fase otra y por tanto, no hubo formación de soluciones sólidas entre ellas.

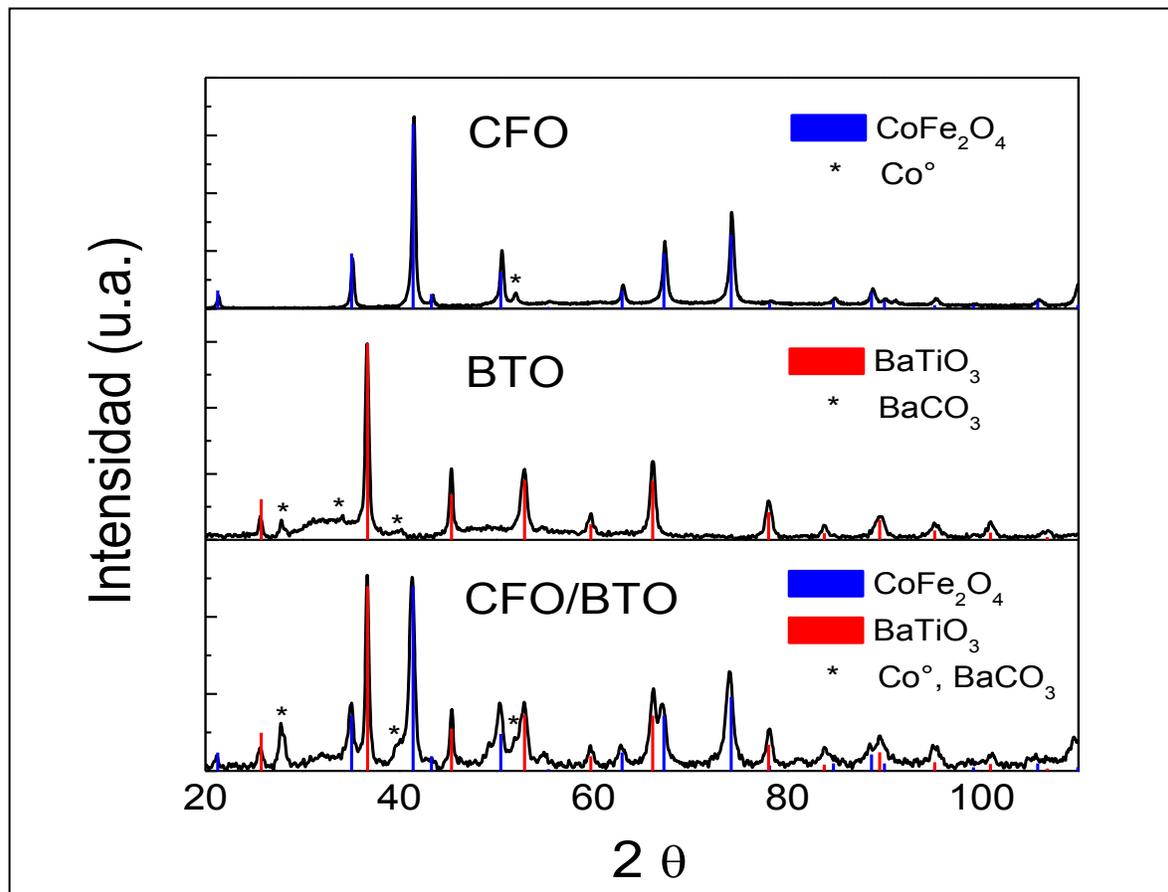


Figura 3.3. Difractogramas correspondientes a las muestras sinterizadas por SPS: CFO, BTO y CFO/BTO.

Los patrones de difracción cotejados con todos los difractogramas obtenidos, se extrajeron de la base de datos ICDD-PDF 2003. A continuación se recopilan los registros PDF correspondientes a cada una de las fases encontradas, así como el sistema cristalino y su grupo espacial (tabla 3.1).

Nombre	Fórmula química	Registro PDF	Sistema	Grupo espacial	Referencia
Ferrita de cobalto	CoFe ₂ O ₄	22-1086	Cúbico centrando en las caras	Fd3m	Natl. Bur. Stand. (US) Monogr. 25,29,22 (1971)
Titanato de bario	BaTiO ₃	89-1428	Tetragonal	P4mm	Jiang, Y. J. et al. Acta Phys. Sinica. 37, 680 (1988)
Cobalto	Co°	01-1255	Cúbico	Pm3m	Hanawalt et al., Anal. Chem., 10, 475 (1938)
Carbonato de bario	BaCO ₃	71-2394	Ortorrómico	Pmcm	De Villiers, J. P. R., Am Mineral., 56, 758 (1971)

Tabla 3.1. Datos y registros de las fases cristalinas encontradas en los difractogramas analizados.

3.2. Sinterización por horno de arco eléctrico (SPS)

Se muestran los perfiles de sinterización que se obtuvieron al densificar las muestras CFO, BTO y CFO/BTO (figuras 3.4 y 3.5).

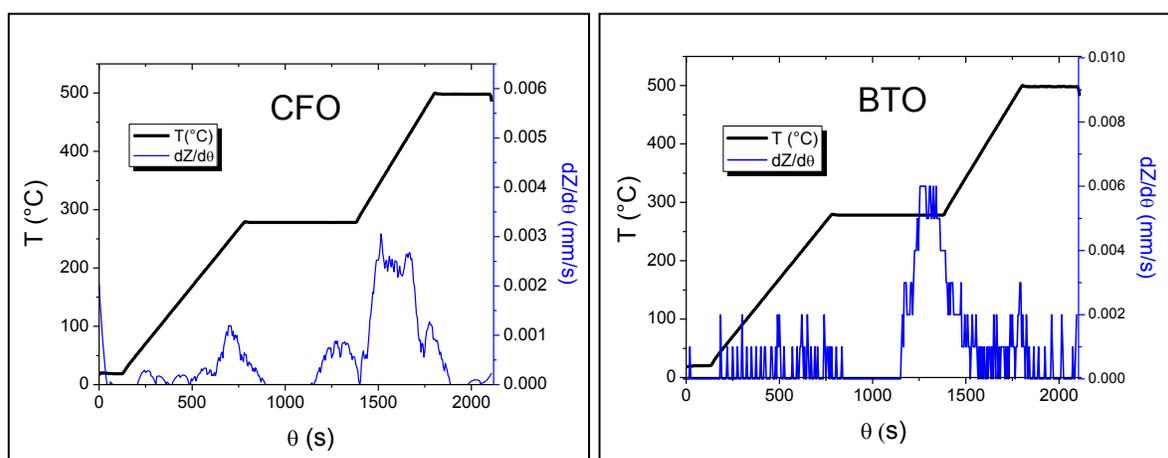


Figura 3.4. Perfiles de sinterización por SPS de las muestras CFO y BTO. Las variaciones de T se leen en el eje vertical izquierdo y las variaciones en la derivada $dZ/d\theta$ en el eje vertical derecho.

Se observa un incremento de la derivada $dZ/d\theta$ en los perfiles de sinterización de las muestras CFO y BTO (figura 3.4) alrededor de 300 °C. Esta

temperatura coincide con la temperatura de evaporación de diversas fases orgánicas (entre 200 °C y 300 °C), lo cual indica que los polvos precursores en las muestras densificadas contenían una gran cantidad de compuestos orgánicos remanentes, provenientes de la reacción en poliol.

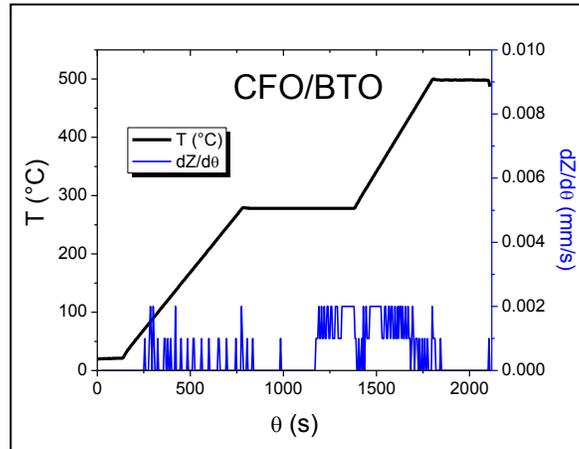


Figura 3.5. Perfil de sinterización por SPS del compuesto CFO/BTO. Las variaciones de T se leen en el eje vertical izquierdo y las variaciones en la derivada $dZ/d\theta$ en el eje vertical derecho, siendo Z el desplazamiento del pistón que aplica la presión y θ el tiempo de sinterizado.

En el perfil de sinterización del compuesto CFO/BTO (figura 3.5) no hay picos de densificación en ninguna de las etapas (no se observan incrementos en la derivada $dZ/d\theta$), lo cual muestra que no hubo evaporación de materia orgánica remanente y la densificación se logró solamente por el efecto de la presión aplicada y la corriente.

Se obtuvieron pastillas sólidas, bien consolidadas y sin fracturas por medio de la sinterización con SPS. La densidad experimental de cada una de las pastillas sinterizadas, su densidad teórica (calculada) y el porcentaje de la densidad teórica alcanzada con la sinterización por SPS, se muestran en la tabla 3.2. La densidad experimental del compuesto es próxima al 80 % de la densidad calculada y mayor a la reportada en otros trabajos [2].

<i>Muestra</i>	<i>Densidad teórica calculada (g/cm³)</i>	<i>Densidad experimental pastilla (g/cm³)</i>	<i>% de la densidad teórica alcanzado con SPS</i>
CFO	5.28	4.322 ± 0.006	81.86
BTO	6.02	4.148 ± 0.153	68.90
CFO/BTO	5.65	4.340 ± 0.015	76.81

Tabla 3.2. Densidades teóricas calculadas, experimentales y el porcentaje de la densidad teórica alcanzada en la sinterización las muestras: CFO, BTO y CFO/BTO, por SPS.

3.3. Microscopías

3.3.1. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

Se muestran las micrografías obtenidas por medio de HR-TEM a los polvos precursores de las muestras sinterizadas.

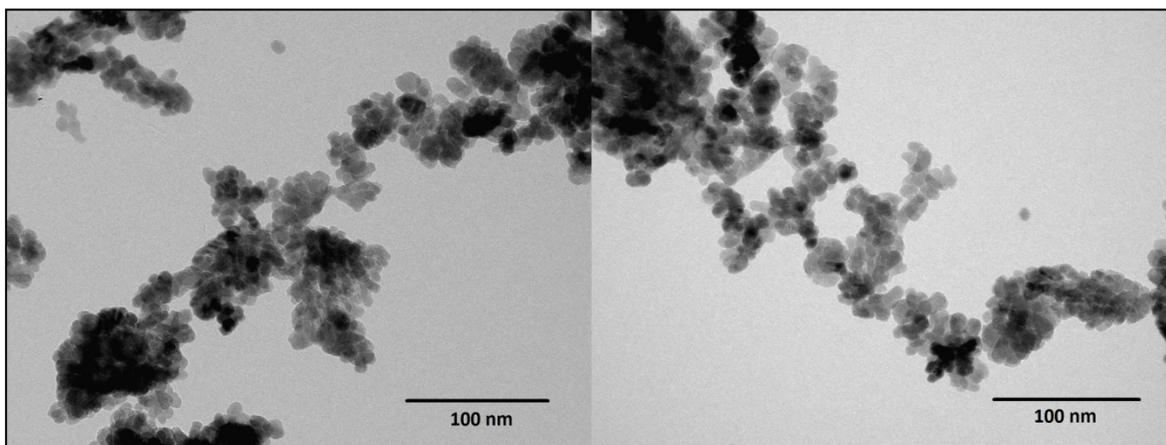


Figura 3.6. Micrografías de HR-TEM correspondientes al polvo precursor de ferrita de cobalto.

Se observan partículas monocristalinas de tamaño menor a 10 nm en el polvo precursor de ferrita de cobalto (figuras 3.6 y 3.7). Cualitativamente se observa también una distribución homogénea en la forma y el tamaño de las partículas. En las micrografías de mayor aumento (figura 3.7) se puede observar la dirección de los planos cristalinos presentes en cada partícula,

prueba de su alta cristalinidad; los planos coinciden con los de partículas vecinas que se aglomeraron epitaxialmente.

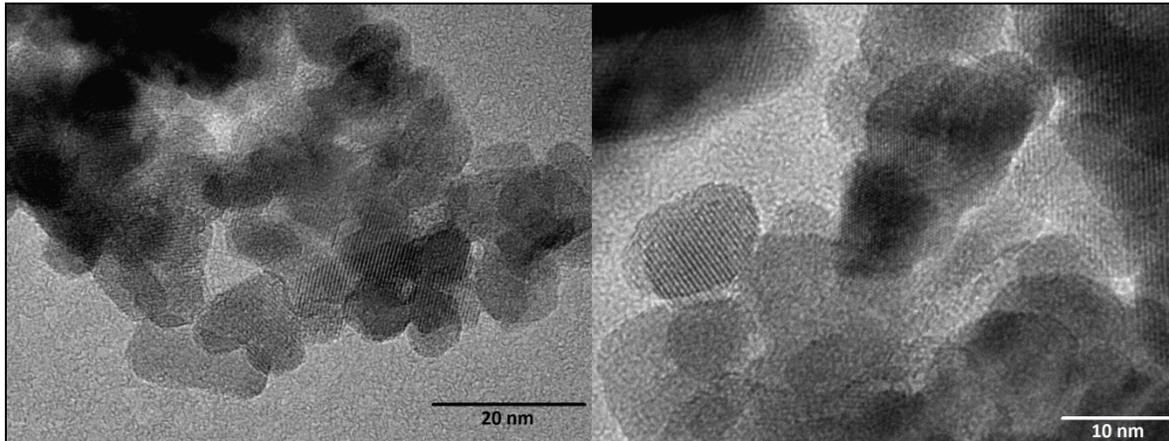


Figura 3.7. Micrografías de HR-TEM correspondientes al polvo precursor de ferrita de cobalto.

En las micrografías del polvo precursor de titanato de bario (figura 3.8) se observa una fase amorfa mezclada con partículas cristalinas, esto se corrobora con los resultados de rayos X, donde se observa la respuesta de la fase amorfa traslapada con la señal de difracción de los planos cristalinos de titanato de bario.

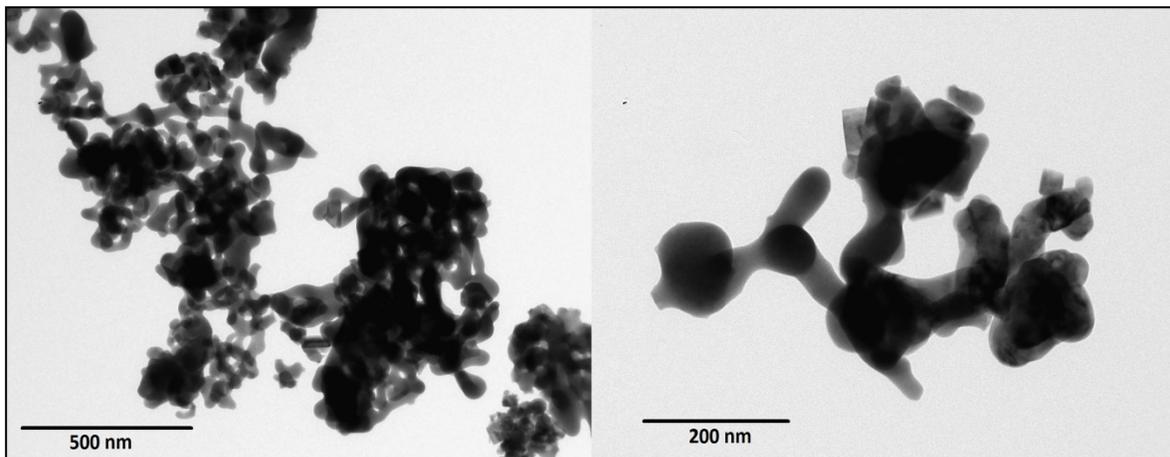


Figura 3.8. Micrografías HR-TEM correspondientes al polvo precursor de titanato de bario.

3.3.2. *Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-TEM).*

A continuación se muestran las micrografías obtenidas por medio de FE-SEM al compuesto sinterizado por SPS, a partir de los polvos precursores debidamente caracterizados.

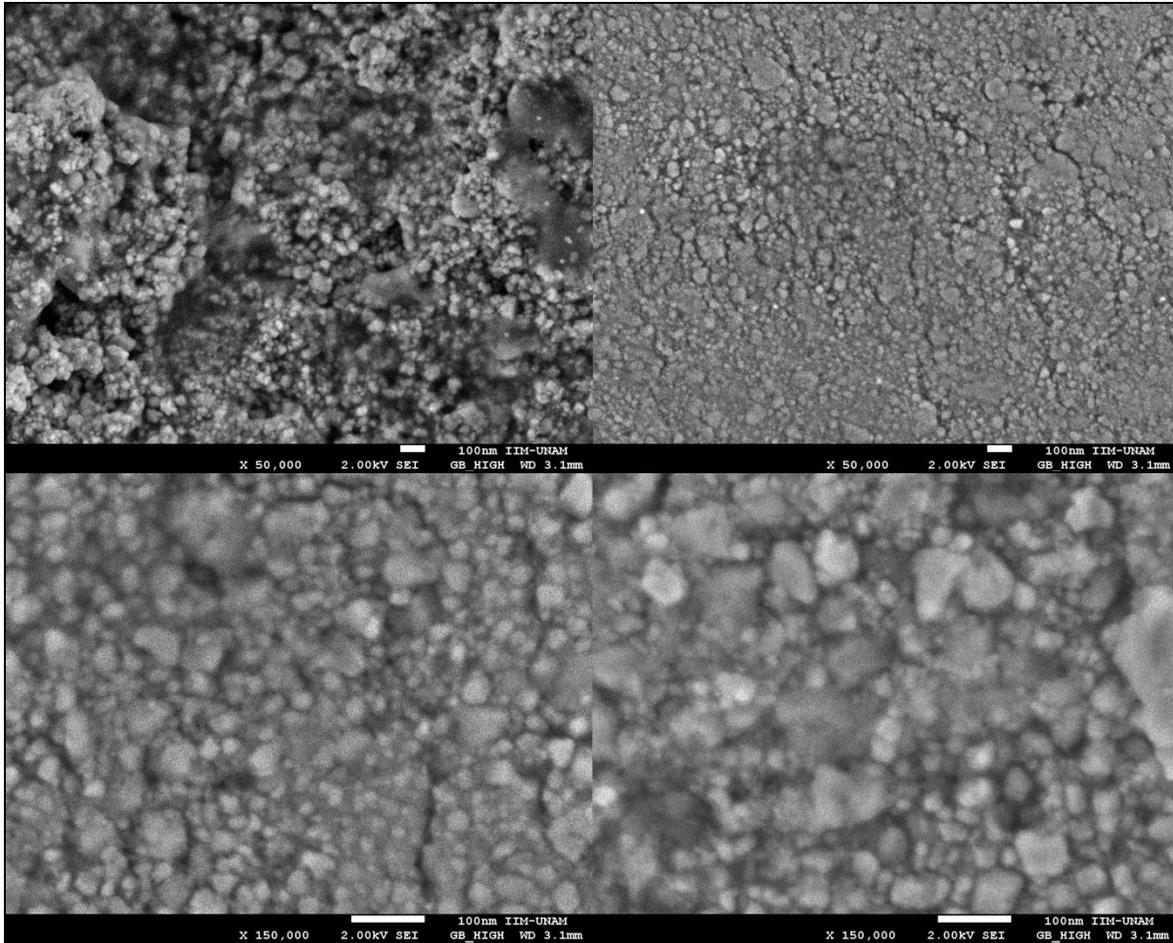


Figura 3.9. Micrografías FE-SEM correspondientes al compuesto CFO/BTO

En las micrografías FE-SEM tomadas al compuesto (figura 3.9) se pueden observar partículas de diversos tamaños, siendo las más grandes menores a 50 nm y las más pequeñas menores a 10 nm. No es posible distinguir entre partículas de ferrita y titanato debido al astigmatismo generado por la carga

superficial en la muestra, no obstante, las micrografías permiten corroborar la estructura nanométrica del compuesto.

3.3.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Se muestran las topografías resultantes del análisis a la superficie del compuesto CFO/BTO por medio de AFM; antes de ser analizada, la superficie del compuesto fue preparada puliéndola con alúmina.

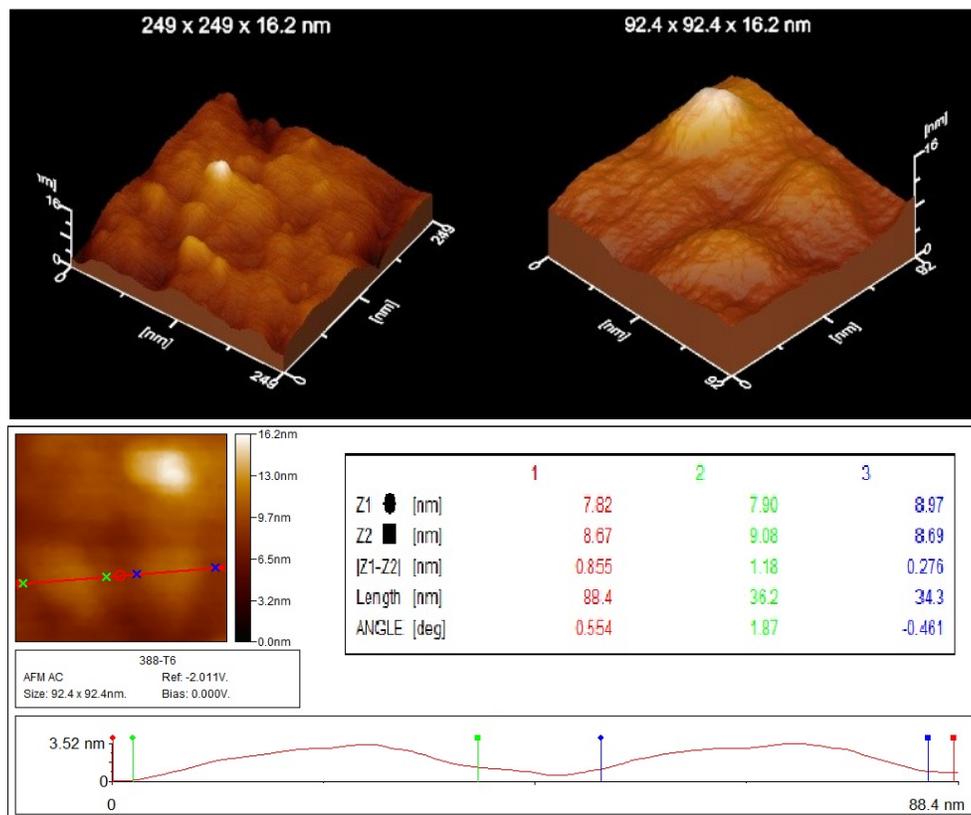


Figura 3.10. Topografía de una sección arbitraria de la superficie del compuesto.

En la topografía mostrada en la figura 3.10, se enfocaron cuatro granos que sobresalen en relieve a la superficie del compuesto; los granos enfocados tienen un tamaño aproximado de 35 nm.

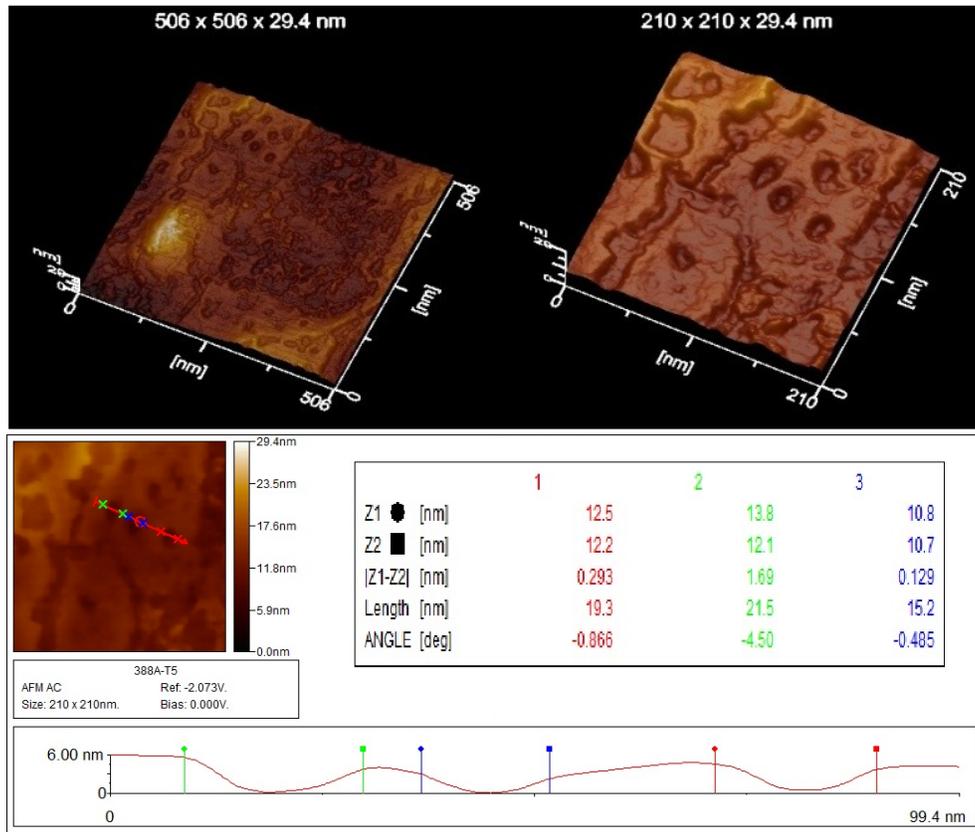


Figura 3.11. Topografía de una sección arbitraria de la superficie del compuesto.

En la topografía mostrada en la figura 3.11, se pueden apreciar distintas regiones en función del relieve. Se observa una región plana con huecos que debieron formarse durante la preparación de la muestra por el pulido con alúmina; los huecos aparentan haber sido ocupados por granos, que, con la acción del pulido se segregaron del compuesto dejando una huella en la región plana. Los huecos tienen un tamaño próximo a 20 nm.

3.4. Propiedades eléctricas

Se efectuó la caracterización eléctrica de las muestras sinterizadas CFO, BTO y CFO/BTO, una vez que se caracterizaron estructuralmente y se comprobaron las fases cristalinas dentro de ellas. La caracterización eléctrica de las muestras se llevo a cabo midiendo su respuesta en impedancia bajo la

influencia de un voltaje *ac*, variando la frecuencia desde 5 Hz hasta 13 MHz y a diferentes temperaturas desde 25 °C hasta 160°C. Con los datos experimentales de la impedancia compleja y la frecuencia se calculó la permitividad real e imaginaria, para posteriormente calcular la conductividad de cada muestra en función de la frecuencia; con el objetivo de obtener la contribución a la conductividad a bajas y altas frecuencias. Los resultados experimentales se muestran por medio de diferentes gráficos que muestran el comportamiento de la impedancia y la conductividad en función de la frecuencia para cada muestra analizada (figuras 3.12-3.14).

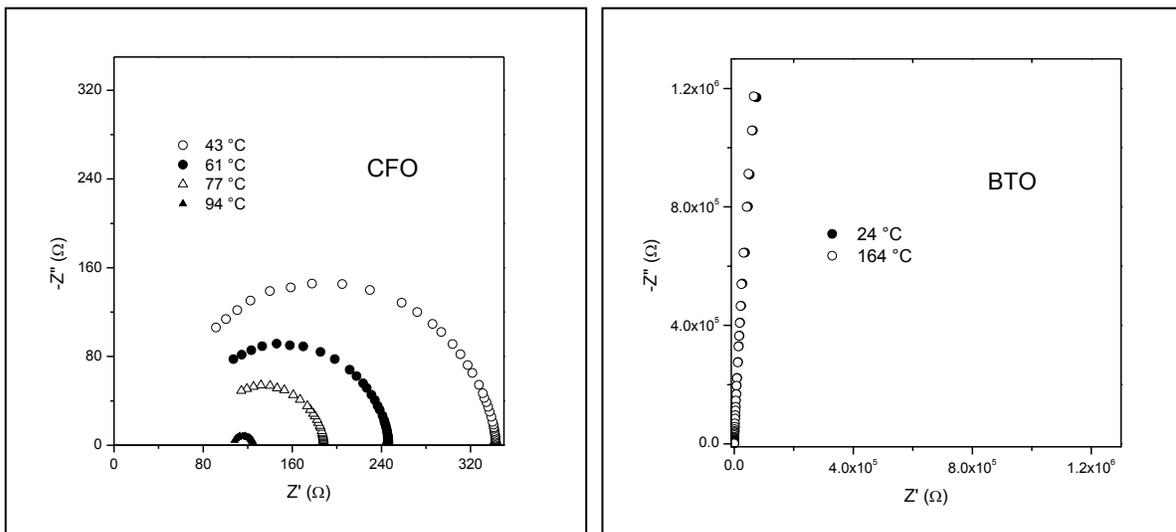


Figura 3.12. Gráficas de impedancia en el plano complejo a diferentes temperaturas para la muestra CFO (izquierda) y para la muestra BTO (derecha).

La figura 3.12 muestra los diagramas de impedancia en el plano complejo de las muestras CFO y BTO. El diagrama correspondiente a la muestra CFO (figura 3.12 izquierda) exhibe semicírculos perfectos que corresponden a una relajación en Z^* de tipo Debye (ver sección 1.5.2.) y es equivalente a la señal de relajación de un circuito *RC* en paralelo. El diámetro de cada semicírculo corresponde a la resistencia equivalente del circuito y ésta, como es de esperarse para un material semiconductor, disminuye con el aumento en la temperatura. Tomando el valor de la impedancia en el máximo de la curva de

relajación (donde $RC = 1/\omega$) se calculó la capacitancia correspondiente (a 43 °C) y resultó tener un valor igual a 0.082 nF; se sabe que el valor de ésta capacitancia puede relacionarse con la región microestructural de la cual proviene la contribución a la impedancia [3], tomando en cuenta éste criterio, la relajación observada en el plano de impedancias proviene de las fronteras de grano. También se observa que los semicírculos no se resuelven completamente dado que la relajación de las fronteras se da a frecuencias muy cercanas al límite de medición del aparato (13 MHz) y por tanto, el espectro de relajación no se resuelve en su totalidad.

El diagrama complejo de impedancias correspondiente a la muestra BTO (figura 3.12 derecha) exhibe una señal lineal con pendiente positiva que corresponde a la parte final de una señal de relajación (semicírculo) cuya resistencia equivalente sobrepasa los límites de detección del equipo (mucho mayor a $1.2 \times 10^6 \Omega$); una resistencia de tal magnitud es acorde con la naturaleza dieléctrica del titanato de bario en la muestra BTO.

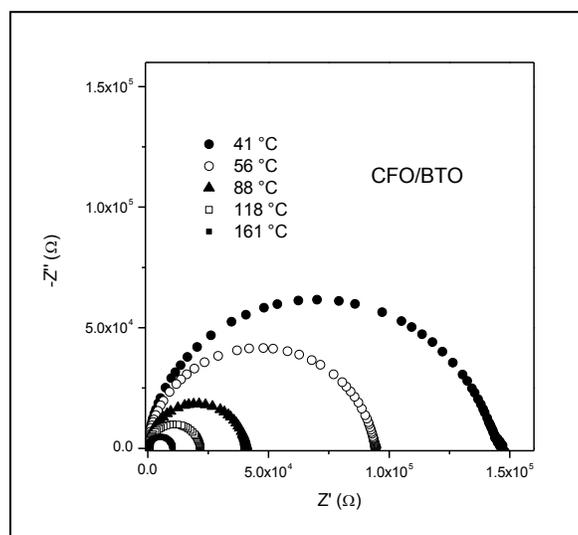


Figura 3.13. Gráfica de la impedancia en el plano complejo a diferentes temperaturas para la compuesto CFO/BTO.

En la figura 3.13 se muestra el diagrama complejo de impedancia del compuesto CFO/BTO. Se observan semicírculos que corresponden a

relajaciones de tipo Debye que pueden ser descritas por un circuito RC y están asociadas a una sola constante de tiempo. La capacitancia asociada al circuito RC correspondiente a $41\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultó ser igual a 0.054 nF , valor que cae dentro de los valores reportados para relajaciones provenientes de las fronteras de grano. Se tiene por tanto una señal de relajación en el compuesto proveniente de las fronteras de grano asociada a una sola constante de tiempo, lo cual puede interpretarse en términos de una buena homogeneidad de las fronteras y por tanto, un buen mezclado de las fases de ferrita y titanato. La resistencia equivalente del semicírculo a $41\text{ }^{\circ}\text{C}$ es de aproximadamente $1.45 \times 10^5\ \Omega$, al aumentar la temperatura la resistencia disminuye hasta llegar a un valor aproximado de $1 \times 10^4\ \Omega$. La alta resistividad del compuesto se debe a la presencia del titanato de bario.

Con la permitividad imaginaria de las muestras CFO y CFO/BTO se calculó la conductividad en función de la frecuencia, con el objetivo de obtener solamente la contribución por conductividad de corto alcance (ver sección 1.5.3 y figura 3.14).

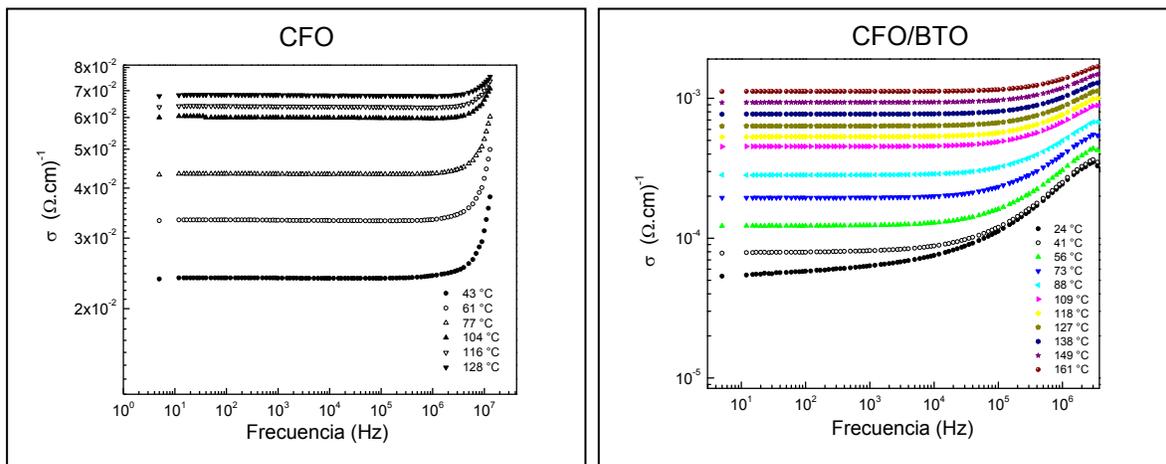


Figura 3.14. Curvas experimentales de la conductividad en función de la frecuencia para la muestra CFO (izquierda) y para el compuesto CFO/BTO (derecha).

La conductividad dc a 43 °C para la muestra CFO (extraída de la gráfica mostrada en la figura 3.14; izquierda, en la región de bajas frecuencias) es de aproximadamente $2.4 \times 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$, varios órdenes de magnitud mayor que la ferrita de cobalto en bulto reportada en trabajos recientes ($\approx 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$) [4]; tal incremento en la conductividad puede deberse a la presencia de cobalto metálico en la muestra CFO.

En el compuesto la conductividad es menor que en la muestra de ferrita de cobalto debido a la presencia del titanato de bario, sin embargo el efecto del cobalto metálico presente en ambas muestras aumenta considerablemente su conductividad. La conductividad para el sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_4$ reportada en [5] a 100 °C es de $3.6 \times 10^{-8} (\Omega\text{cm})^{-1}$; mientras que para el compuesto CFO/BTO obtenido en éste trabajo, a la misma temperatura, la conductividad es de $4.6 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ (extraída de la gráfica mostrada en la figura 3.14; derecha, en la región de bajas frecuencias).

En la figura 3.15 se muestran la conductividad y la permitividad real (relativa) en función de la temperatura para el compuesto CFO/BTO, a tres diferentes frecuencias (10 kHz, 100 kHz y 1 MHz). Los valores de la permitividad real mostrados se encuentran entre 10^3 y 10^4 , mientras que en otros trabajos se reportan valores menores; entre 10^2 y 10^3 [2, 5, 6, 7]. El incremento en la permitividad del compuesto obtenido exhibe un incremento en las propiedades dieléctricas del sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$, que se debe la buena mezcla de las fases de ferrita y titanato lograda durante el proceso de sinterizado.

Se observa un cambio de pendiente tanto en la conductividad como en la permitividad real entre 110 °C y 120 °C, a 10 kHz (figura 3.15). Dicho cambio se atribuye a la transición ferroeléctrica-paraeléctrica del titanato de bario, reportada en varios trabajos dentro ese mismo intervalo de temperaturas [8, 9].

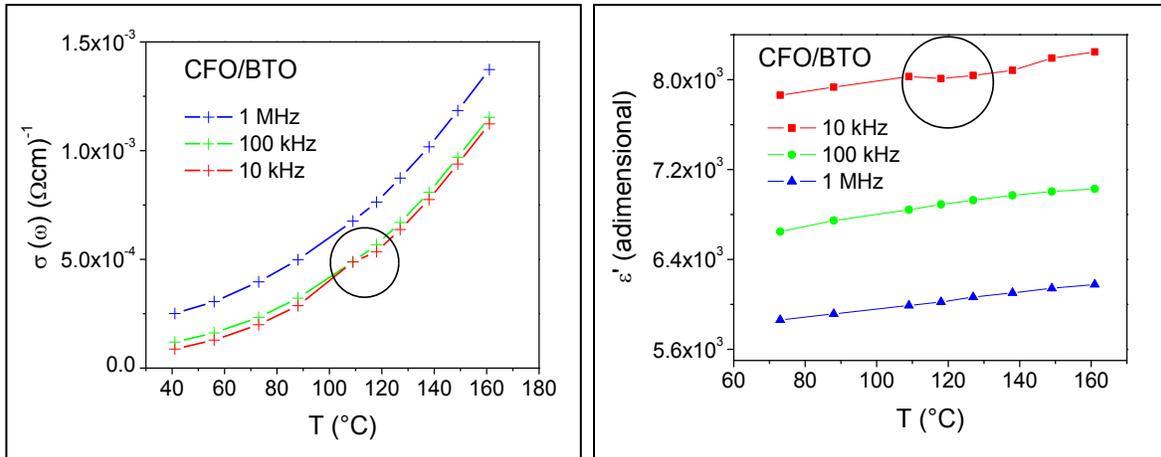


Figura 3.15. Gráficas de conductividad y permitividad real (relativa) del compuesto en función de la temperatura, a tres diferentes frecuencias: 10 kHz, 100 kHz y 1 MHz.

3.5. Propiedades magnéticas

Se determinaron los ciclos de histéresis a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido para la muestra CFO y para el compuesto CFO/BTO (figura 3.16). No se obtuvo ciclo de histéresis en la muestra BTO debido a la naturaleza diamagnética del titanato de bario, sin embargo se midió el comportamiento de su magnetización en función del campo magnético (curva M vs H) y se obtuvo la curva característica de un material diamagnético (figura 3.17).

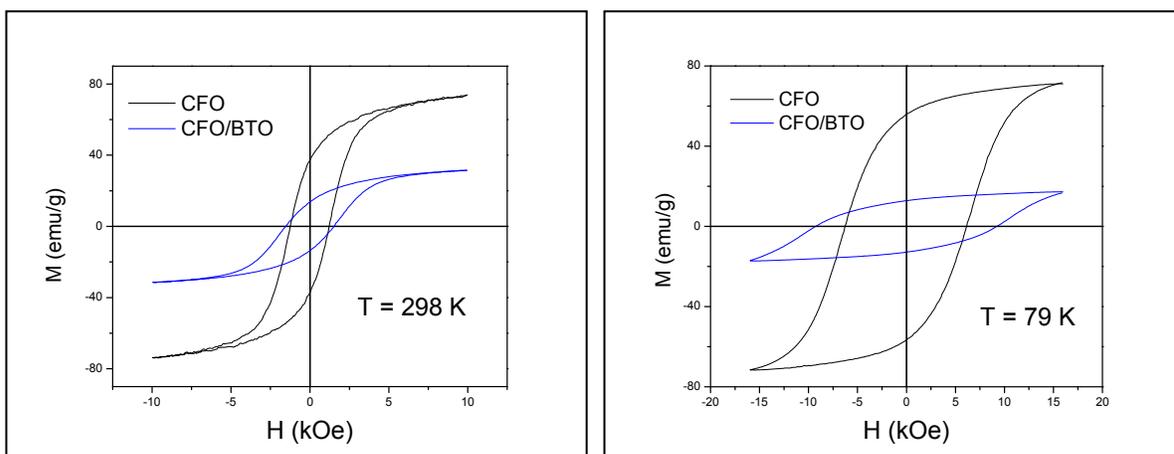


Figura 3.16. Curvas de histéresis medidas a la muestra CFO y al compuesto CFO/BTO, a temperatura ambiente (izquierda) y a temperatura de nitrógeno líquido (derecha).

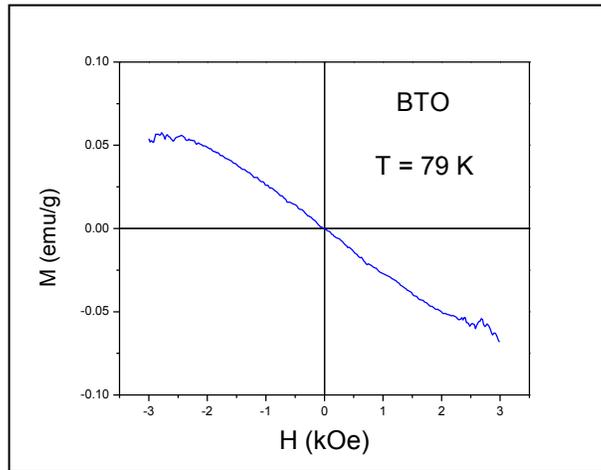


Figura 3.17. Curva M vs H para la muestra BTO a temperatura de nitrógeno líquido.

También se determinaron las curvas de CIR-CD (ver sección 1.4.3) a las muestras CFO y CFO/BTO (figura 3.18 y 3.19) que mostraron ciclos de histéresis. Con los valores de remanencia para cada curva de CIR-CD, se calculó el parámetro δM y se graficó en función del campo máximo aplicado en cada curva (ver sección 1.4.3).

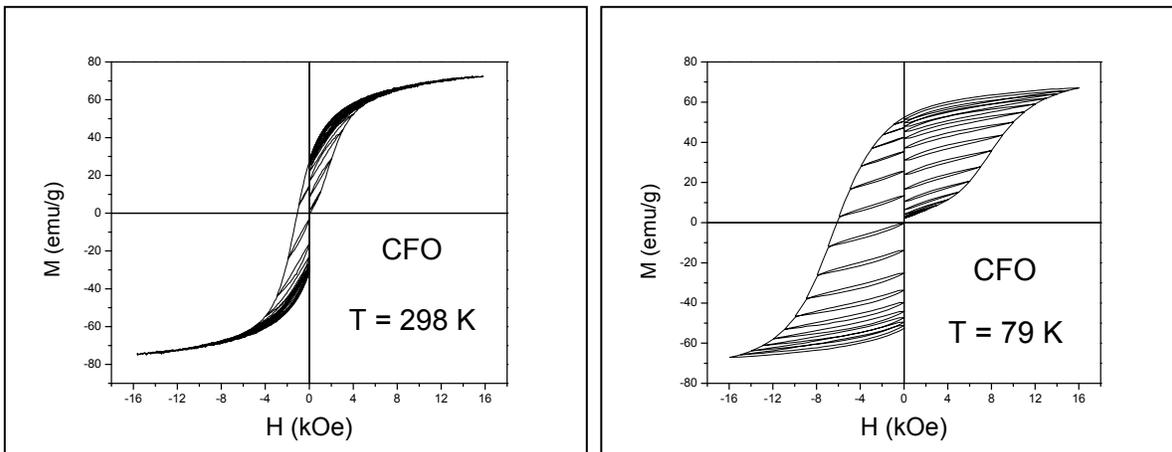


Figura 3.18. Curvas CIR-CD a diferentes campos (de 0 a 16 kOe) para la muestra CFO; a temperatura ambiente (izquierda) y a temperatura de nitrógeno líquido (derecha).

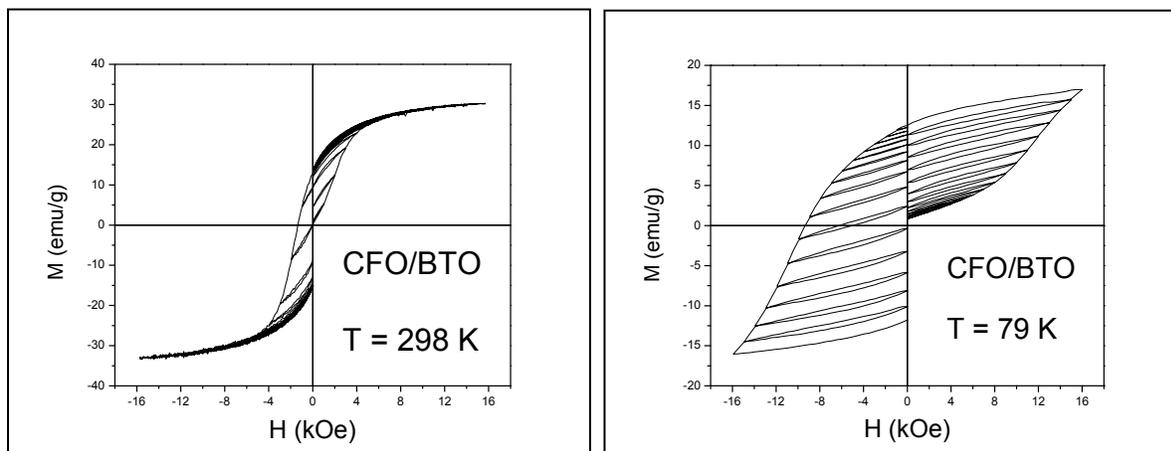


Figura 3.19. Curvas CIR-CD a diferentes campos (de 0 a 16 kOe) para el compuesto CFO/BTO; a temperatura ambiente (izquierda) y a temperatura de nitrógeno líquido (derecha).

Un análisis más detallado de las propiedades magnéticas, así como las curvas δM obtenidas de las curvas CIR-CD de la muestra CFO y el compuesto CFO/BTO, se muestran en la sección de discusión de resultados.

Referencias

- [1] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fiévet, I. Rosenman, F. Villain, P. Molinié y M. Danot. *J. Mat. Chem.* **2001**, 11, 186-192.
- [2] L. M. Hrib, O. F. Caltun. *J. Alloys and Comp.* **2011**, 509, 6644-6648.
- [3] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*. (Wiley, New York, 1984), p. 483.
- [4] N. Sivakumar, et al. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2007**, 19, 386201.
- [5] R. P. Mahajan, et al. *J. Phys.* **2002**, 58, 1115-1124.

- [6] J. Nie, et al. *Mat. Chem. and Phys.* **2009**, 115, 400-403.
- [7] I. Fina, et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, 321, 1795-1798.
- [8] Aziz Shaikh, R W. Vest and G. M. Vest. *IEEE Trans. Ferroelectrics.* **1989**, 36 (4), 407-412.
- [9] G. Arlt, D. Hennings, G. de With. *J. Appl. Phys.* **1985**, 58, 1619-1625.

CAPÍTULO 4. *Discusión de resultados*

4.1. *Propiedades eléctricas*

Los resultados obtenidos de las muestras CFO y CFO/BTO, fueron analizados reproduciendo el comportamiento experimental de la conductividad en función de la frecuencia (figura 4.1), con la ley de potencias de Jonscher para la conductividad en función de la frecuencia:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_H} \right)^n \right] + A\omega$$

donde σ_{dc} es la conductividad *dc* independiente de la frecuencia y ω_H la frecuencia a partir de la cual la conductividad que si depende de la frecuencia (o conductividad *ac*) comienza a contribuir a la conductividad total (conocida como frecuencia de *hopping*).

No fue posible hacer éste análisis a la muestra BTO debido a que el valor de su impedancia supera el rango de medición del equipo ($Z^* > 1.2 \times 10^6 \Omega$) en la zona de bajas frecuencias ($f's < 10$ kHz), no es posible parametrizar la ecuación de Jonscher sin datos de conductividad a bajas frecuencias ya que es la región de donde se extrae el parámetro σ_{dc} .

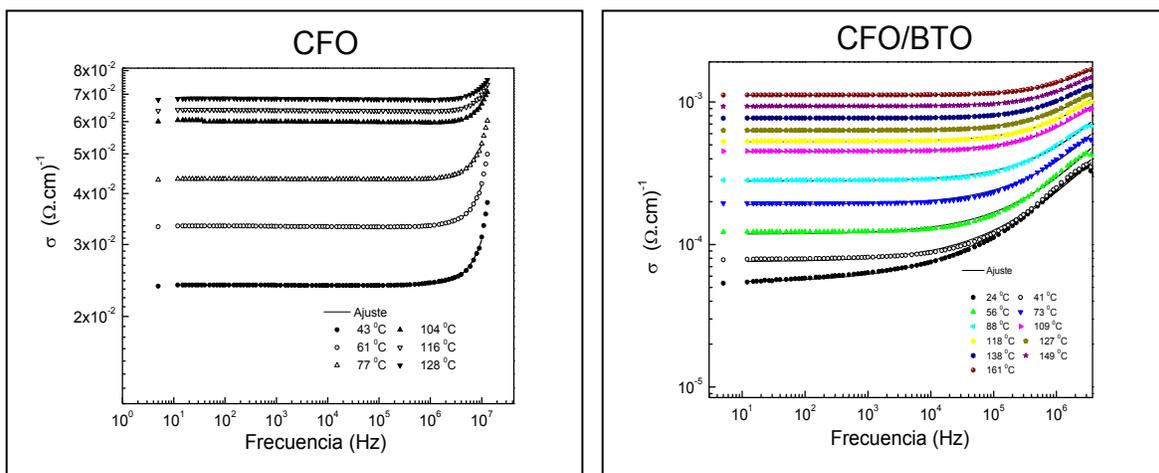


Figura 4.1 . Curvas experimentales de la conductividad total junto con el ajuste hecho por medio de la ley de Jonscher. Muestra CFO (izquierda) y muestra CFO/BTO (derecha).

Tanto la conductividad σ_{dc} como la frecuencia ω_H de las dos muestras analizadas, fueron extraídas del ajuste a la ecuación de Jonscher y sus logaritmos naturales graficados en función del inverso de la temperatura (gráficas tipo Arrhenius). Ambos parámetros exhibieron una dependencia lineal de sus logaritmos naturales con el inverso de la temperatura, la pendiente de cada una de éstas curvas representa la energía de activación asociada al mecanismo de conducción correspondiente (figuras 4.2, 4.3); siendo E_{dc} la energía que activa la conducción dc y E_H la energía que activa la conducción ac . Se hizo un ajuste lineal a éstas curvas para determinar las energías de activación correspondientes en cada muestra analizada.

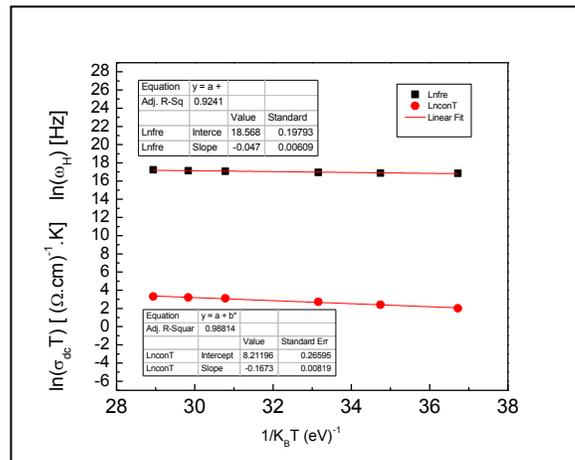


Figura 4.2. Curvas tipo Arrhenius para la conductividad dc y la frecuencia ω_H , de la muestra CFO.

Las energías de activación de la muestra que contiene ferrita aislada (CFO) y las del compuesto, (que contiene ferrita y titanato), caen en el orden de magnitud de las energías asociadas al transporte de carga por saltos electrónicos en ferritas (< 1 eV, ver tabla 4.1), lo cual nos lleva a pensar que los portadores de carga en la conducción del compuesto son electrones y que el mecanismo de transporte de carga se da por saltos; principalmente a través de las fronteras de grano, sin que esto excluya la posibilidad de tener conducción por saltos a través de los granos de ferrita. Se desprecia la

conductividad de largo alcance y sobre todo la conductividad a través de los granos de titanato de bario, ya que son suficientemente resistivos como para contribuir en la conductividad total del compuesto.

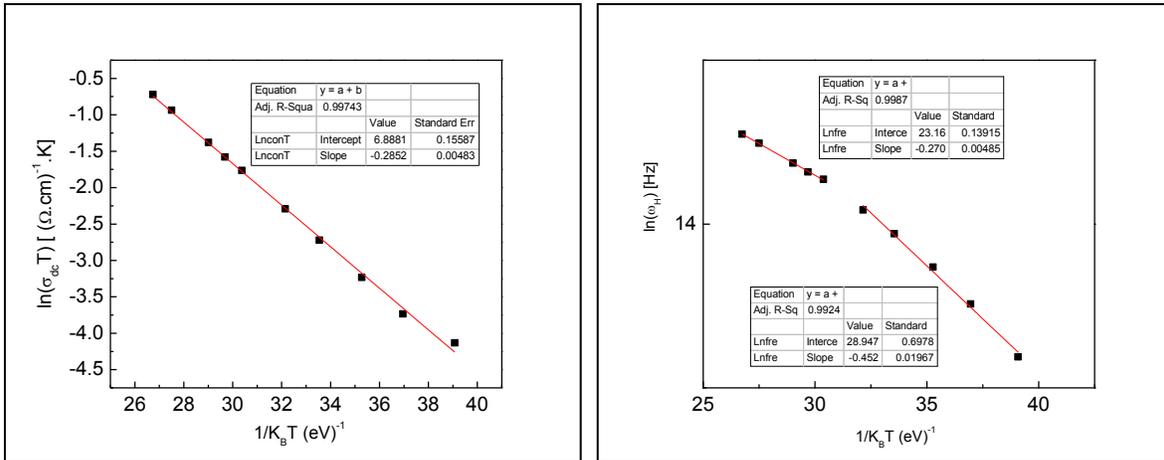


Figura 4.3. Curvas tipo Arrhenius para la conductividad dc (izquierda) y la frecuencia ω_H (derecha), del compuesto CFO/BTO.

Las energías de activación del compuesto son mayores a las de la muestra CFO, debido a que la presencia de titanato de bario obstaculiza la percolación de electrones a través de toda la muestra por efectos dispersivos. Además, la energía de activación E_H aumenta en mayor proporción que la energía de activación E_{dc} , de la ferrita al compuesto; esto se puede observar en los valores de E_H y E_{dc} para la muestra CFO y para el compuesto CFO/BTO recopilados en la tabla 4.1.

Muestra	E_{DC} (eV)	E_H (eV)
CFO	0.1673	0.047
CFO/BTO (antes de 110 °C)	0.2852	0.452
CFO/BTO (después de 110 °C)	0.2852	0.270

Tabla 4.1. Energías de activación de las muestras CFO y CFO/BTO.

La influencia que tiene el titanato de bario sobre la conductividad dc del compuesto radica en que los granos semiconductores de ferrita de cobalto se encuentran bien mezclados y dispersos entre los granos ferroeléctricos de titanato de bario; estos imponen un potencial a vencer por los portadores de carga conduciéndose a través de las fronteras de grano y los granos de ferrita. Podemos imaginar a éste potencial como una nube de polarización que dispersa a los portadores de carga reduciendo su movilidad, lo cual explica por qué en el compuesto se requiere una energía mayor para activar la conductividad dc en comparación con la ferrita de cobalto aislada.

Ahora, la influencia que tiene el titanato de bario sobre la conducción ac del compuesto es más grande y tiene un origen más complejo, evidencia de esto es el aumento de casi un orden de magnitud en la energía de activación de la muestra CFO ($E_H = 0.047$ eV) al compuesto CFO/BTO ($E_H = 0.452$ eV) (ver tabla 4.1). Otra evidencia más contundente se puede observar en el cambio de pendiente alrededor de 110 °C en la curva Arrhenius para la frecuencia ω_H del compuesto (ver tabla 4.1 y figura 4.3 derecha), que coincide con la transición ferroeléctrica-paraeléctrica del titanato de bario (reportada entre 110 °C y 130 °C) [1, 2]. Para poder explicar esto, es necesario analizar e interpretar correctamente el parámetro ω_H ; se puede entender como la frecuencia a partir de la cual la conducción dependiente de la frecuencia comienza a contribuir a la conductividad total de la muestra. El origen de la dependencia con la frecuencia se debe a que cuando se aplica un campo alterno, la atmósfera iónica alrededor de los portadores de carga se polariza tratando de seguirlo, modificando la estructura electrónica de bandas y por tanto los estados de mínima energía disponibles para la conducción por saltos. Ésta variación de la atmósfera iónica con la frecuencia, representa una contribución importante a los efectos de dispersión que dificultan la conducción en la muestra, sin embargo, existe una frecuencia ω_H , después de la cual la atmósfera iónica deja de seguir al campo y se relaja, relajando también los efectos dispersivos y por ende promoviendo la conducción de corto alcance. A frecuencias mayores que ω_H la conductividad comienza a

dependen con la frecuencia y deja de ser constante, aumentando de forma exponencial tal como lo propone Jonscher en su ley de relajación.

Antes de llegar a los 110 °C los granos titanato de bario dentro del compuesto se encuentran en estado ferroeléctrico, con una estructura de dipolos permanentes que impone nuevos potenciales a vencer por los portadores de carga, añadiendo que, los dipolos permanentes del ferroeléctrico también tratan de seguir al campo como lo hace toda la atmósfera iónica en el compuesto. Con esto se tienen dos efectos que promueven la dispersión de portadores de carga; la imposición de potenciales eléctricos permanentes sobre la estructura electrónica del compuesto debido a la polarización espontánea de la fase ferroeléctrica de titanato de bario y la variación de éstos potenciales con la frecuencia. Por arriba de 110 °C el titanato de bario transita a su fase paraeléctrica y la estructura de dipolos permanentes desaparece dando lugar a un nuevo ambiente electrónico, que favorece la conducción *ac* en el compuesto y promueve el cambio de pendiente en la curva Arrhenius para la frecuencia ω_H alrededor de 110 °C. Queda demostrado entonces que el titanato de bario tiene influencia directa sobre la conductividad global de la ferrita y esto es una prueba clara del acoplamiento eléctrico que hay entre las fases que componen al compuesto.

4.2. *Propiedades magnéticas*

De los ciclos de histéresis medidos se extrajeron parámetros importantes como: campo coercitivo H_C , magnetización de saturación M_s y magnetización de remanencia M_r . Tales parámetros se reúnen en la tabla 4.2.

Parámetro	H_C (Oe)		M_s (emu/g) a 16 kOe		M_r (emu/g)	
	298 K	79 K	298 K	79 K	298 K	79 K
CFO	1219	6145	73	71	37	56
CFO/BTO	1527	9221	32	17	14	13

Tabla 4.2. Parámetros extraídos de los ciclos de histéresis para las muestras CFO y CFO/BTO.

Es importante aclarar que los ciclos de histéresis determinados no alcanzaron la saturación, por tanto, las magnetizaciones de saturación extraídas de tales ciclos no corresponden al estado de saturación real sino a la magnetización al campo máximo aplicado (16 kOe).

El campo coercitivo del compuesto CFO/BTO resultó ser mayor al correspondiente en la muestra CFO, tanto a temperatura ambiente como a temperatura de nitrógeno líquido. Esto quiere decir que se requiere mayor energía para hacer girar los momentos magnéticos en dirección del campo magnético, dentro del compuesto, en comparación con la muestra de ferrita de cobalto aislada. Para explicar esto, es necesario comprender cuál es el efecto que provoca mezclar una fase diamagnética (titanato de bario) con una fase ferrimagnética (ferrita de cobalto) en el compuesto; los momentos magnéticos que intervienen en los procesos de magnetización provienen solo de la fase ferrimagnética, sin embargo, dichos procesos se obstaculizan con la presencia de la fase diamagnética ya que al haber partículas de titanato intercaladas aleatoriamente con partículas de ferrita, se debilita la interacción magnética entre ellas y con ello, se demuestra que ambas fases (ferrita y titanato) se encuentran bien mezcladas.

Al bajar la temperatura a temperatura de nitrógeno líquido, el campo coercitivo en los ciclos de histéresis de las muestras CFO/BTO y CFO aumenta considerablemente debido al aumento de la energía de anisotropía de la ferrita de cobalto con la disminución de la energía térmica. Además, si tomamos en cuenta que cada partícula de ferrita de cobalto en el compuesto tiene una estructura magnética monodominio debido al tamaño nanométrico, también existe una fracción de momentos magnéticos en la superficie de cada partícula que no están alineados y por tanto pueden orientarse con el campo fácilmente. Ésta fracción de momentos magnéticos superficiales desalineados disminuye considerablemente con el aumento de la anisotropía, lo cual se traduce en una mayor energía magnética necesaria para orientarlos en dirección del campo.

Las curvas CIR-CD medidas a las muestras CFO y CFO/BTO nos dan información importante acerca de las interacciones magnéticas que se dan entre las partículas de ferrita de cobalto en las muestras analizadas, en especial, las llamadas curvas δM generadas a partir de los parámetros de magnetización remanente para cada campo aplicado. Según J. Rivas [3], para partículas con anisotropía uniaxial, las desviaciones negativas en la curva δM tienen que ver directamente con interacciones magnetostáticas entre partículas magnéticas y las desviaciones positivas con interacciones de intercambio, sin embargo, se ha encontrado que en partículas con diferentes direcciones de anisotropía aparecen desviaciones positivas en la curva δM que no forzosamente tienen que ver con interacciones de intercambio. A pesar de esto, el comportamiento magnético en las muestras analizadas CFO y CFO/BTO se debe a la presencia de la ferrita de cobalto, que tiene una fuerte anisotropía uniaxial y por tanto podemos atribuir las desviaciones positivas en sus respectivas curvas δM , a interacciones de intercambio entre partículas (figura 4.4).

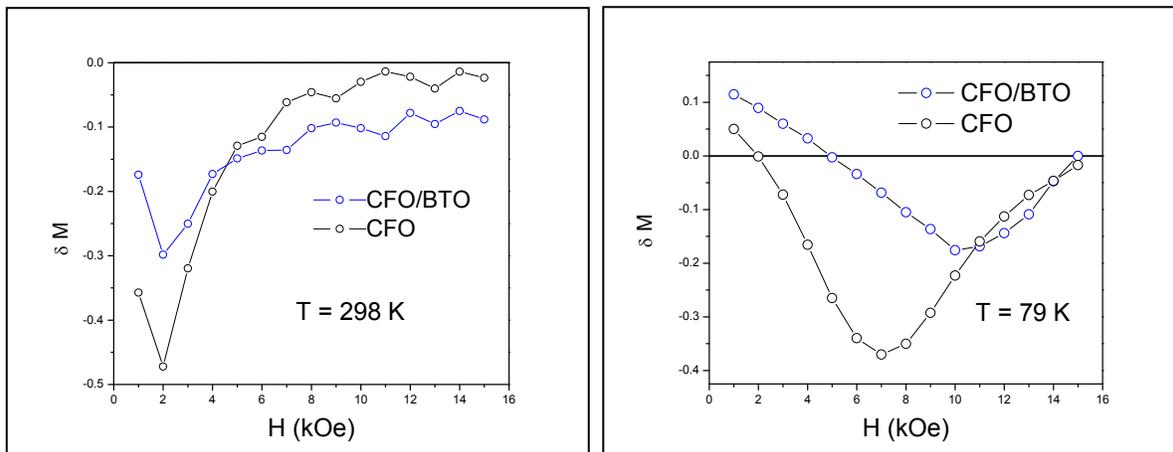


Figura 4.4. Curvas δM vs H de las muestras CFO y CFO/BTO, a temperatura ambiente (izquierda) y a temperatura de nitrógeno líquido (derecha).

A temperatura ambiente las curvas δM de las muestras CFO y CFO/BTO (figura 4.4, izquierda) muestran una clara desviación negativa y un mínimo que coincide con el campo coercitivo extraído de los ciclos de histéresis. El

mínimo coincide con el campo coercitivo porque en éste punto se dan las interacciones magnetostáticas más fuertes; justo antes de que el campo tenga la energía necesaria para hacer girar a todos los momentos magnéticos de las muestras, se tiene una fracción de momentos magnéticos opuestos al campo similar a la fracción de momentos magnéticos que ya están alineados con él, con lo cual se da una repulsión magnetostática máxima entre las partículas magnéticas. Una vez alcanzada ésta energía y por tanto el campo coercitivo, la interacción magnetostática comienza a disminuir debido a que la mayor parte de los momentos magnéticos ya se encuentran alineados con el campo aplicado y esto reduce considerablemente las interacciones magnetostáticas que pasan de ser repulsivas a atractivas, facilitando los procesos de magnetización.

A temperatura de nitrógeno líquido, aparece una contribución positiva en las curvas δM de las muestras analizadas (figura 4.4, derecha), ésta contribución se atañe nuevamente al efecto del aumento en la energía de anisotropía de la ferrita de cobalto, presente en ambas muestras; CFO y CFO/BTO. Con el aumento en la energía de anisotropía (debido a la disminución de temperatura) disminuyen los efectos de superficie y con esto la fracción de momentos magnéticos que no están orientados en la dirección de anisotropía, aumentando a su vez la fracción de momentos magnéticos que sí lo están. Al tener partículas monodominio con una alta energía de anisotropía se promueven las interacciones de intercambio entre ellas y por tanto se explica la contribución positiva en las curvas δM .

Referencias

- [1] A. Shaikh, R W. Vest and G. M. Vest. *IEEE Trans. Ferroelectrics*. **1989**, 36 (4), 407-412.

[2] G. Arlt, D. Hennings, G. de With. *J. Appl. Phys.* **1985**, 58, 1619-1625.

[3] J. Rivas, M. Porto y J. García-Otero. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87(10), 7376-7381.

CAPÍTULO 5. Conclusiones

5.1. Síntesis, sinterización y caracterización estructural

El método de síntesis *chimie douce* por poliol implementado en éste trabajo funciona, ya que se obtuvieron las fases deseadas con un tamaño de partícula menor a 50 nm. Sin embargo, las condiciones utilizadas no fueron las óptimas por lo que se obtuvieron también fases secundarias. Para encontrar las condiciones óptimas en un método *chimie douce*, se deben efectuar varios ensayos, modificando distintos parámetros; se recomienda modificar la relación agua/disolvente para evitar la reducción del cobalto en la preparación de ferrita de cobalto, así como poner especial cuidado en el tratamiento de las partículas una vez precipitadas en cualquier reacción con polioles, sobre todo en las etapas de centrifugación y lavado con baño ultrasónico. Es indispensable utilizar el medio adecuado para remover perfectamente las fases orgánicas remanentes, para ello se recomienda utilizar acetona y H₂O desmineralizada en abundancia durante el lavado de las partículas. En la preparación de titanato de bario se recomienda hacer nuevos ensayos utilizando un poliol distinto (ej. 1,2-propanodiol) para evitar la formación de fases cristalinas no deseadas.

A saber nuestro, no hay publicaciones en las que se reporte la preparación de BaTiO₃ por el método de polioles sin necesidad de tratamientos térmicos posteriores y por encima de los 800 °C. En el presente trabajo se obtuvo una fase nanoestructurada de BaTiO₃, combinando el método de polioles con un tratamiento de sinterización SPS a 650 °C; con lo cual se logra una contribución importante al desarrollo de nuevos métodos de síntesis de óxidos cerámicos nanoestructurados y se avanza en la optimización de los métodos *chimie douce*.

Se obtuvo un compuesto nanoestructurado bien consolidado, con una densidad próxima al 80 % de la densidad teórica y mayor a la densidad reportada en otros trabajos [1]. La microestructura resultante del compuesto sinterizado se estudió con diversas técnicas y se encontró que sus partículas componentes son menores a 50 nm.

5.2. Propiedades eléctricas

La ferrita de cobalto y el titanato de bario contenidos en el compuesto estudiado se encuentran bien mezclados y acoplados eléctricamente. La conductividad global del compuesto se debe principalmente a la contribución de los procesos de conducción por saltos de electrones en las fronteras de grano y a través de los granos de ferrita. El acoplamiento se manifiesta con el cambio de la energía de activación E_H para el compuesto entre 110 °C y 130 °C, observado en la curva Arrhenius correspondiente (figura 4.2); que es promovido por la transición ferroeléctrica-paraeléctrica del titanato de bario. Cuando el titanato de bario transita a su fase paraeléctrica, la conductividad σ_c se ve favorecida por el nuevo ambiente electrónico y se promueve un cambio en la conductividad global del compuesto. Dicho cambio puede corroborarse en las curvas de permitividad real y conductividad en función de la temperatura a 10 kHz (figura 3.15).

Las energías de activación de la muestra de ferrita de cobalto obtenida son menores a las energías de activación del compuesto, por el efecto de dispersión que impone la fase dieléctrica (titanato de bario) sobre el transporte de carga en todo el compuesto. Esto es otra evidencia del acoplamiento eléctrico que se logró entre las fases de ferrita y titanato con la sinterización por SPS. Además, los valores de permitividad dieléctrica obtenidos para el compuesto son mayores a los reportados en trabajos recientes [2, 3, 4], prueba de una mejora en las propiedades dieléctricas del sistema $CoFe_2O_4-BaTiO_3$ por el método de obtención utilizado.

5.3. Propiedades magnéticas

Magnéticamente, el compuesto obtenido es más duro que la muestra de ferrita de cobalto debido al efecto de dilución de momentos magnéticos que promueve la fase diamagnética sobre la fase ferrimagnética. Dentro del compuesto ambas fases se encuentran bien mezcladas y no se segregan, lo cual dificulta la interacción magnética entre partículas de ferrita y promueve

el endurecimiento magnético. Dicho endurecimiento se manifiesta en los ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido, para el compuesto CFO/BTO y la muestra CFO, donde el campo coercitivo del compuesto se muestra considerablemente mayor al campo coercitivo de la ferrita. El campo coercitivo aumenta drásticamente tanto en la muestra de ferrita aislada como en el compuesto al bajar la temperatura hasta 79 K, consecuencia del aumento en la energía de anisotropía de la fase ferrita con la disminución de energía térmica.

La interacción magnética que predomina entre las partículas tanto de la muestra CFO como del compuesto CFO/BTO, es la interacción magnetostática que se da entre los momentos magnéticos resultantes de cada partícula de ferrita, debilitándose con la presencia de partículas intercaladas de BTO en el compuesto. La interacción magnetostática se maximiza cuando el campo magnético aplicado es igual al campo coercitivo, dando lugar a un valor máximo negativo de δM en las curvas δM vs H . Este máximo aumenta a temperatura de nitrógeno líquido porque la energía de anisotropía de la ferrita aumenta al bajar la temperatura y se debilita la interacción magnetostática entre partículas, dando lugar a una contribución por interacción de intercambio a campos bajos.

5.4. Trabajo a futuro

Dados los resultados obtenidos se dará continuidad a éste trabajo teniendo como objetivo optimizar el método de obtención para sintetizar los compuestos deseados en forma pura, variando parámetros clave como: la relación de hidrólisis, el poliol utilizado (trietilenglicol, tetraetilenglicol o 1,2-propanodiol), los agentes hidrolizantes y los tiempos de reacción y de sinterizado por SPS. Se realizarán estudios sobre el mismo sistema $CoFe_2O_4$ - $BaTiO_3$, en distintas proporciones y en función del tamaño de las partículas, así como también se estudiarán otros sistemas del mismo tipo: Fe_3O_4 - $BaTiO_3$, $CoFe_2O_4$ - $BiFeO_3$ y Fe_3O_4 - $BiFeO_3$, obteniéndolos mediante la implementación métodos *chimie douce* con la técnica SPS.

Referencias

- [1] L. M. Hrib, O. F. Caltun. *J. Alloys and Comp.* **2011**, 509, 6644-6648.
- [2] R. P. Mahajan, et al. *J. Phys.* **2002**, 58, 1115-1124.
- [3] J. Nie, et al. *Mat. Chem. and Phys.* **2009**, 115, 400-403.
- [4] I. Fina, et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, 321, 1795-1798.

PUBLICACIONES.

- Los resultados obtenidos en éste trabajo fueron presentados en el congreso: *International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF) 2012, Aveiro, Portugal*; con la ponencia oral: *“Magnetic and electrical properties of barium titanate cobalt ferrite nanostructured composites by spark plasma sintering from chimie douce precursors”*, impartida por el Dr. Raúl A. Valenzuela Monjarás. En las páginas siguientes se muestra el documento que lo constata y el resumen (*abstract*) correspondiente.
- Los resultados obtenidos en éste trabajo también fueron aceptados para su publicación en la revista *Journal of Spintronics and Magnetic Nanomaterials (JSM)* con el artículo titulado: *“Electrical Properties of CoFe₂O₄-BaTiO₃ Nanostructured Composites Prepared by a Combination of Chimie Douce and Spark Plasma Sintering”*, que se muestra anexo en las páginas siguientes.

ISAF-ECAPD-PFM 2012. Abstract acceptance.

Marina Kholkina [marina@ua.pt]

Enviado: domingo, 15 de abril de 2012 09:45 p.m.**Para:** monjaras

Subject: "MAGNETIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF BARIUM TITANATE-COBALT FERRITE NANOSTRUCTURED COMPOSITES BY SPARK PLASMA SINTERING FROM CHIMIE DOUCE PRECURSORS", Abstract N° "452".

Dear Dr. Raul Valenzuela,

Technical Program Committee accepted your contribution "MAGNETIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF BARIUM TITANATE-COBALT FERRITE NANOSTRUCTURED COMPOSITES BY SPARK PLASMA SINTERING FROM CHIMIE DOUCE PRECURSORS" as an oral presentation.

We look forward to your participation in our conference.

Sincerely,

Organizing Committee

ISAF-ECAPD-PFM 2012



MAGNETIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF BARIUM TITANATE-COBALT FERRITE NANOSTRUCTURED COMPOSITES BY SPARK PLASMA SINTERING FROM *CHIMIE DOUCE* PRECURSORS

U. Acevedo^{1,3}, R. López-Noda², T. Gaudisson³, S. Ammar³, R. Ortega-Zempoalteca¹
and R. Valenzuela¹

¹Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 04510 México

²Instituto de Cibernética, Matemáticas y Física, Universidad de la Habana, Cuba

and

³ITODYS, UMR-CNRS 7086, Université de Paris-Diderot, 75205 Paris, France

e-mail: monjaras@unam.mx

With the aim to obtain an extrinsic multiferroic, we have prepared consolidated samples of a mixture of ferroelectric (barium titanate) and a ferrimagnetic (cobalt ferrite) material by Spark Plasma Sintering (SPS) [1] with very fast thermal treatments at unusually low sintering temperatures (750°C), preserving a nanometric grain size. In order to start with a powder in the nanometric range, both materials were separately synthesized as nanoparticles by the forced hydrolysis in a polyol method [2]. X-ray diffraction characterization showed both phases with good crystallinity.

By comparison with ferrite samples prepared under the same technique, composites exhibited magnetic hysteresis loops with a larger coercive field, confirming an efficient mixture of phases. Electrical properties were analyzed on the basis of the Jonscher Universal Relaxation Law. While the pure ferrite sample showed no particular feature of DC conductivity, σ_{DC} , and the onset of the AC conductivity, ω_H (mean frequency of the hopping process), the latter exhibited a clear discontinuity at a temperature close (105°C) to the barium titanate Curie point. We discuss these results on the basis of a coupling of both phases.

[1] R. Orru, R. Licheri, A.M. Locci and G. Cao. *Mater. Sci Eng. R* **63**, 127 (2009).

[2] Z. Beji, L. Smiri, T. Ben Chabane, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet and J.-M. Grenèche. *Phys. Stat. Solidi. A* **203**, 504 (2006).

Submitting author's name:	Raul Valenzuela
Institution:	National Autonomous University of Mexico
Address:	P.O. Box 70-360, Coyoacán, México D.F. 04510 México
e-mail:	monjaras@unam.mx
Topic:	Multiferroics and Magnetoelectric Effects
Preferred mode of presentation (oral, poster, or either)	Oral

Topic List:

Applications
Bulk Materials
Conduction Phenomena, Point Defects & Nanoionics
Dielectrics
Domain Engineering
Ferroelectrics & Antiferroelectrics for Energy Applications
Ferroelectric Memory Materials & Devices
Multiferroics and Magnetoelectric Effects
Nanoscale Phenomena

New Characterization Techniques
Novel Advances in Ferroelectrics
Optical Phenomena
Pyroelectric Materials and Devices
Relaxor Ferroelectrics/Dielectrics
Theory and Modelling
Thick & Thin
Piezoelectricity
Ferroelectric photovoltaics

Final decision on Ms. 1214 for JSM

Julian Maria Gonzalez Estevez [julianmaria.gonzalez@ehu.es]

Enviado: martes, 17 de julio de 2012 04:54 a.m.

Para: monjaras

Ms.: 1214

TITLE: Electrical Properties of CoFe₂O₄-BaTiO₃ Nanostructured Composites Prepared by a Combination of Chimie Douce and Spark Plasma Sintering

AUTHORS: U. Acevedo, T. Gaudisson, R. López-Noda, S. Ammar, S. Nowak and R. Valenzuela

Dear Prof. Raúl Valenzuela:

This is to inform you that your manuscript has been accepted for publication in the Journal of Spintronics and Magnetic Nanomaterials (JSM) (www.aspbs.com/jsm).

1. Please provide a Graphical Abstract of 8-10 lines with a colored figure/artwork.

2. Kindly insert Date of Submission, Date of Acceptance, and Email Address on the FIRST page of your manuscript.

3. Please send by courier (i) a hardcopy, (ii) CD-MS Word format (iii) a signed "Copyright Transfer Agreement" (please print from <http://www.aspbs.com/jsm>) at the following address.

Prof. Dr. Julián González
Editor-in-Chief of Journal of Spintronics and Magnetic Nanomaterials
Department Materials Physics,
Faculty of Chemistry,
University of the Basque Country,
Paseo Manuel de Lardizabal 3,
20018 San Sebastián, SPAIN
Tel. (+34) 943-015407

Electrical Properties of CoFe_2O_4 - BaTiO_3 Nanostructured Composites Prepared by a Combination of *Chimie Douce* and Spark Plasma Sintering

U. Acevedo^{1,2}, T. Gaudisson², R. López-Noda^{1,3}, S. Ammar², S. Nowak², and R. Valenzuela¹

¹*Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, México*

²*ITODYS, UMR CNRS 7086, Université de Paris-Diderot, 75205 Cedex, Paris, France*

³*Departamento de Física Aplicada, Instituto de Cibernética, Matemática y Física, ICIMAF, CITMA. 15 # 551, Vedado. La Habana 10400, Cuba*

We report on the synthesis, consolidation, magnetic properties and electrical conductivity of cobalt ferrite-barium titanate nanostructured ceramics. The precursor oxides were separately synthesized as nanoparticles by the forced hydrolysis in a polyol method, mixed and consolidated by spark plasma sintering at 500°C for 5 min, limiting grain growth under 100 nm. Hysteresis loops showed evidence of a good mixing as an increase in coercive field as compared to isolated ferrite prepared under the same conditions. Electrical conductivity analyzed on the basis of the Jonscher Universal Law exhibited evidence of phase coupling as the onset of activation energy for hopping conductivity frequency showed a change of slope at the barium titanate transition temperature.

Keywords: Magnetic nanoparticles, Spark Plasma Sintering, Impedance Spectroscopy,

1. INTRODUCTION

Multiferroics¹ are intensely investigated by their potential applications in many technological areas, to provide control of a given magnetic state by means of an electric field, and viceversa. In these materials, magnetic ordering and ferroelectricity coexist. By considering Maxwell equations, there is a formal equivalence between magnetostatics and the electrostatics. There is a strong contrast, however, when the origins of magnetism (exchange between unpaired spins) and that of ferroelectricity (non-symmetrical ionic structures) are considered.

A first approach is to look for synthetic materials with simultaneous² magnetic and dipolar order. As these properties possess some mutually exclusive nature³, this process has been difficult. An important reason is that magnetic oxides require transition metals with partially filled d -shells, where an exchange, or more often, a superexchange interaction is established. Ferroelectric oxides, in contrast, are formed by transition metals with empty d -shells.

Another approach is to synthesize composite materials formed by a ferro- or ferromagnetic phase together with a ferroelectric phase⁴, which are known also as heterogeneous multiferroics. Bulk ceramics have been investigated^{5,6} searching for an electromagnetic coupling via stress mediation⁷. The system formed by cobalt ferrite and barium titanate has attracted attention⁴ because these components possess magnetic and ferroelectric properties which seem quite convenient to establish a coupling, via magnetostriction and piezoelectricity.

In this paper, we report on the synthesis, consolidation, magnetic properties and electrical properties of cobalt ferrite-barium titanate nanostructured ceramics. The precursors were synthesized by the forced hydrolysis in a polyol method^{8,9} and subsequently consolidated by spark plasma sintering (SPS)^{10,11} at very low temperatures and short times, which allowed to keep average grain size below 100 nm. Hysteresis loops showed a high coercive field and a good mixing of phases. AC conductivity exhibited evidence of a coupling of phases.

2. Experimental Techniques

2.1 Synthesis

Both cobalt ferrite (CoFe_2O_4) and barium titanate (BaTiO_3) were synthesized separately by the forced hydrolysis in a polyol method, as described in detail elsewhere^{8,9}. In short, for the case of cobalt ferrite, the iron and cobalt acetates in the stoichiometric ratio are dissolved in diethyleneglycol (DEG), brought to the boiling point at a $6^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate, and maintained in reflux for 3 h under mechanical stirring. After cooling down to room temperature, the obtained nanoparticles were recuperated from the suspension by centrifugation, cleaned in ethanol and dried at 80°C . In the case of barium titanate, before dropping into the DEG, the barium acetate was dissolved in titanium isopropoxide. The DEG + barium solution was then heated to 145°C to promote dissolution of barium acetate and then heated to the boiling point under stirring. After 3 h of reflux, the solid obtained was recuperated by centrifugation, and also cleaned with ethanol and dried.

After characterization, a fraction of the powders was mechanically mixed in the 50%-50% weight ratio in a mixer, and consolidated by Spark Plasma Sintering^{10,11} (SPS) in a DR Sinter 515 S Syntex system under a uniaxial pressure of 100 MPa in vacuum. The temperature increases slowly up to a first plateau at 280°C for 10 min, to promote any outgassing due to the presence of organic remains of the reactions in the nanoparticles (NPs). Temperature was then increased up to the sintering point at 500°C , for 5 min. A typical SPS process is shown in Fig. 1. Several SPS process parameters (such as temperature, vacuum, pressure, derivative of the distance between pressure pistons) can be simultaneously monitored as a function of time; in Fig. 1 the temperature (left axis) and the

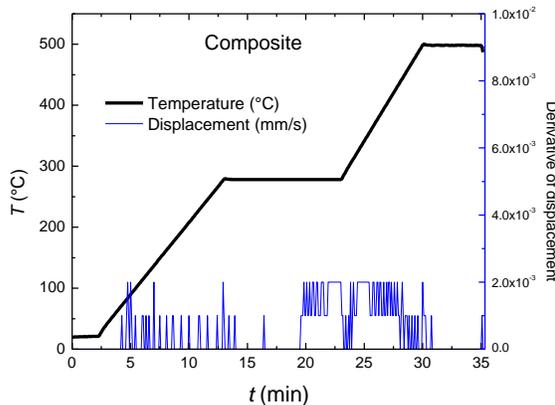


Fig. 1. Typical Spark Plasma Sintering process.

derivative of the distance between the compacting pistons, dz/dt , right axis, are shown. The latter parameter, which measures the decrease in powder volume, is directly related with the consolidation process. The sample is then cooled down at a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ rate (not shown in Fig. 1).

2.2 Characterization

Powders and ceramics were characterized by X-ray diffraction using a Panalytical XperPro equipped with a multichannel detector (X'celerator) using Co-K_α radiation in the $10\text{-}100^\circ 2\theta$ range with a scan step of 0.025° each 2 sec. The microstructure was investigated by scanning electron microscopy using a JEOL 7600 FEG-SEM microscope operating at 10kV.

Magnetic hysteresis loops were obtained by means of a LDJ 9600 VSM magnetometer, with a maximum applied field of 16 kOe. Measurements were carried out at room temperature. Real and imaginary Impedances were measured in a HP 4192 A Impedance Analyzer in the 5 Hz-13 MHz frequency range, in the $24\text{-}161^\circ\text{C}$ temperature range, controlled by a PC. A home-made program allows the measurement of data (94 discrete frequencies) in less than 4 min. For electrical measurements, electrodes were made by evaporating a thin layer of gold on parallel surfaces of the sintered samples, and then making the wire contacts with silver paste. A small furnace with a $\pm 1^\circ\text{C}$ stability was used for measurements as a function of temperature.

3. Experimental Results and Discussion

3.1 Starting Powders

The X-ray diffraction pattern (XRD) of cobalt ferrite NPs is shown in Fig. 2. All the intense reflections belong to the spinel phase of this

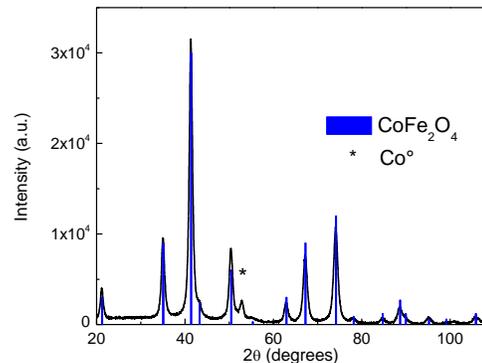


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of ferrite NPs, as obtained from the polyol process.

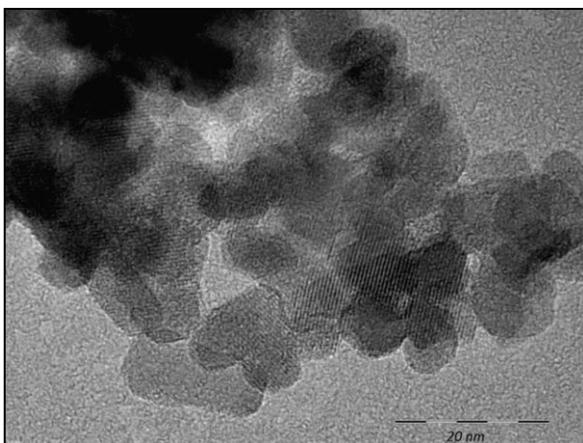


Fig. 3. High resolution transmission electron micrographs (HR-TEM) of ferrite NPs, as obtained by the polyol method.

oxide, except for a small peak indicated by an asterisk, which can be indexed as the main X-ray reflection for metallic cobalt. Scanning electron micrographs exhibited well crystallized ferrite NPs in the 8-10 nm, as shown in Fig. 3.

Figure 4 shows the XRD for the barium titanate precursor obtained after the polyol process. An amorphous phase was obtained. After an annealing at 650°C, the main reflections of the perovskite phase were observed, Fig. 4. Scanning electron micrographies showed also an amorphous material for the as-obtained material, as shown in Fig. 5.

3.2 Sintered Ceramics

After mixing, ferrite NPs and titanate precursor were sintered by SPS by following the process shown in Fig. 1. The XRD pattern of the obtained composite appears in Fig. 6.

To allow comparisons, ferrite NPs and titanate precursor were separately sintered each one by SPS under the same conditions than the composite.

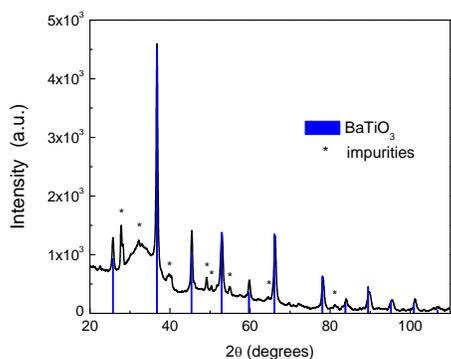


Fig. 4. XRD patterns of the titanate precursor after an annealings at 650°

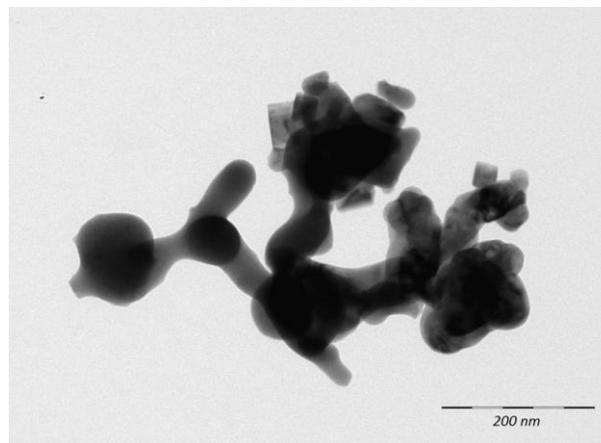


Fig. 5. HGTEM micrographs of titanate precursor as obtained from the polyol method.

3.2 Magnetic properties

Hysteresis loops of the sintered ferrite and the composite were measured at room temperature, and are shown in Fig. 7. An apparent decrease of magnetization upon mixing the two phases is observed, but this is simply because the total weight of the sample (titanate + ferrite) was considered for the measurement, and the titanate phase is diamagnetic. A more significant result is that the coercive field of the composite is larger than that of the ferrite alone, since this result points to an efficient mixing of the two phases. As ferrite NPs are separated by diamagnetic titanate cutting their magnetic interactions, the magnetostatic energy increases for each ferrite NP leading to an increase in coercive field. A detailed study of the magnetic properties of the composite, including the corresponding Henkel plots showing these trends is presented elsewhere.¹²

3.3 Electrical Properties

The complex impedance response of the sintered ferrite exhibited a well-known tendency to a

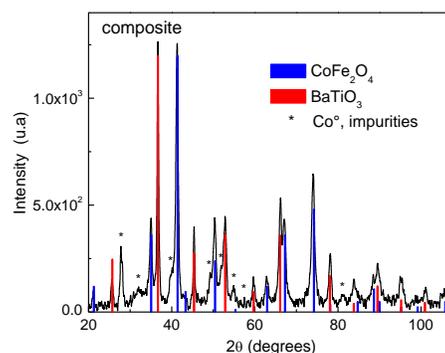


Fig. 6. XRD pattern of the sintered composite.

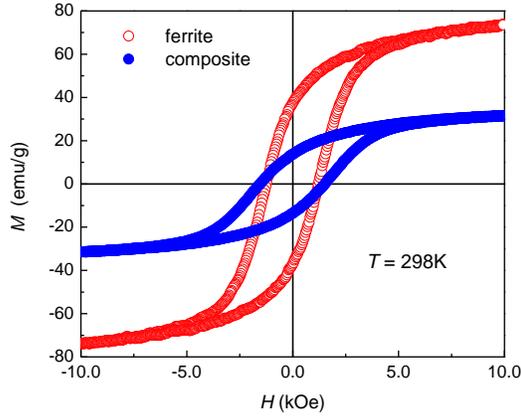


Fig. 7. Hysteresis loops of composite and sintered ferrite at room temperature.

semicircle, see Fig. 8. These plots, also known as Cole-Cole,¹³ or complex plane plots, can be modelled by means of an RC parallel circuit, where R and C are the equivalent resistance, R , and the equivalent capacitance, C , respectively. In some cases, it is possible to resolve two semicircles, one representing the electrical properties of the grains, and the other, the electrical properties of the grain boundaries¹⁴. In the present case, it seems that only grain boundaries are apparent.

The impedance response of the sintered titanate was also measured, see Fig. 9. The Cole-Cole plots of barium titanate showed also the tendency to form semicircles, but the equivalent resistor values are larger than those of ferrite (note the scales), which did not allow to obtain a complete semicircle, as these values (on the high resistor section of the plot) are larger than the measuring limit of our instrument, even as selected

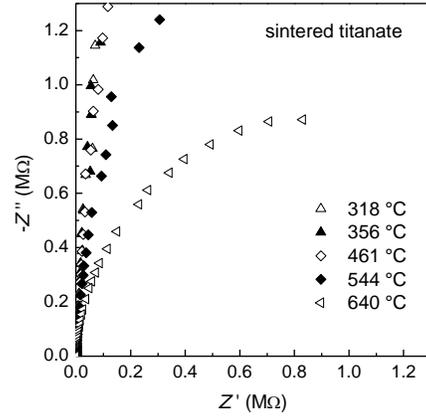


Fig. 9. Cole-Cole plot of sintered titanate, for selected temperatures.

temperatures are higher than those for the ferrite. It can be seen, however, that the tendency is clear. The sintered composite was also measured under the same conditions, leading as well to semicircles, as shown in Fig. 10. The presence of titanate limits the conductivity of the ferrite, as the resistor values are intermediate between the two isolated materials.

In order to obtain more information from the electrical properties, the frequency behavior of the electrical conductivity was measured. In a variety of materials, the behavior of conductivity can be modeled by the formalism proposed by Jonscher¹⁵, given by a power law,

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_H} \right)^n \right] + A\omega \quad (1)$$

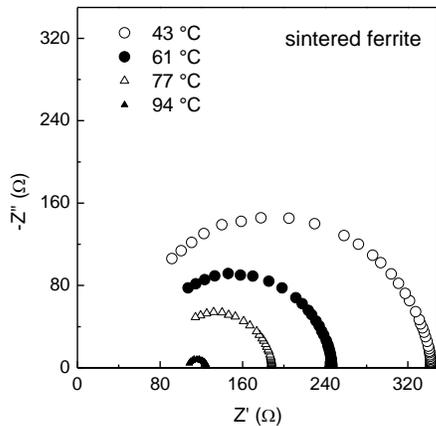


Fig. 8. Cole-Cole plot of sintered ferrite, for selected temperatures.

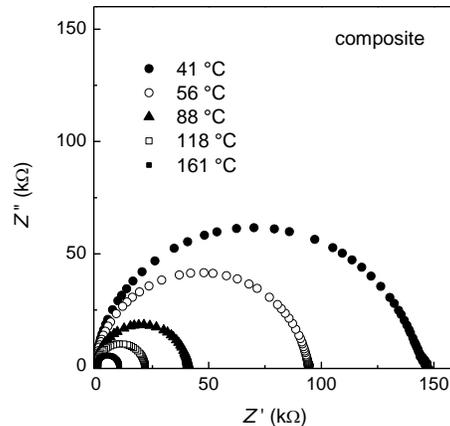


Fig. 10. Cole-Cole plots for the composite, for selected temperatures.

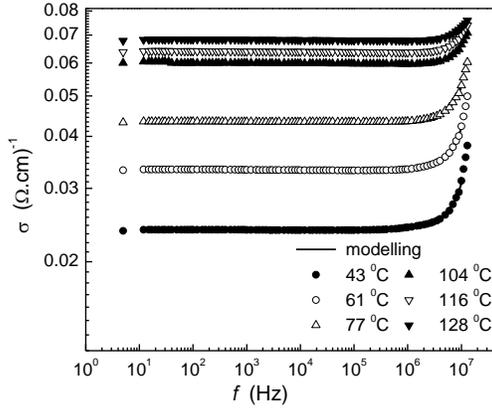


Fig. 11. Electrical conductivity of the ferrite as a function of measuring frequency, for selected temperatures. The modeling by using Eq. (1) is so good, that its solid line is barely visible behind the experimental points.

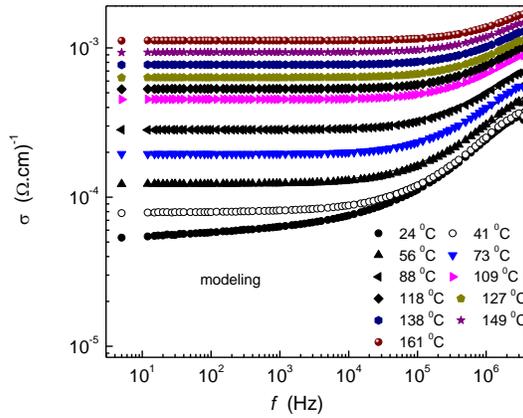


Fig. 12. Electrical conductivity of the composite as a function of frequency, for selected temperatures. Again, the agreement with Jonscher model is very good.

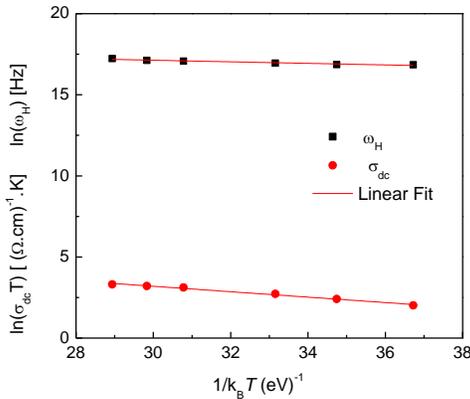


Fig. 13. Modeling of activation energies for dc conductivity and hopping frequency for the sintered ferrite, assuming an Arrhenius behavior.

where σ_{dc} , ω_H , n and A are the dc conductivity, the onset frequency of the ac conductivity (mean frequency of the hopping process), the exponent and the weakly temperature dependent term, respectively. The first and the second terms of the Eq. (1) refer to the universal dielectric response (UDR) and to the nearly constant loss (NCL), respectively.

The results for selected temperatures for the sintered ferrite and the composite are shown in Figs. 11 and 12, respectively. The modeling is so good, that its solid lines are barely visible behind the experimental points. These results enable us to go further on the modeling.

The temperature dependence of the dc conductivity and the hopping frequency follow an Arrhenius dependence, where U_{dc} and U_H are the activation energies for dc conductivity and hopping frequencies of the carriers, respectively, and σ_o and ω_o are the pre-exponential factors:

$$\omega_H = \omega_o \exp\left(\frac{-U_H}{k_B T}\right) \quad (2)$$

$$\sigma_{dc} T = \sigma_o \exp\left(\frac{-U_{dc}}{k_B T}\right) \quad (3)$$

By using Eqs. (2) and (3), a calculation of activation energies for the sintered ferrite and the composite were carried out, and the linear modeling are shown in Fig. 13. A very good adjustment can be observed. The conductivity parameters of the composite were also determined, and the dc conductivity activation energy, U_{dc} , appears in Fig. 14, and for the hopping frequency in Fig. 15. A good adjustment can be seen for U_{dc} . For the hopping frequency, however, a clear change of slope is detected at $T \sim 109^\circ\text{C}$, quite close to the ferroelectric-paraelectric

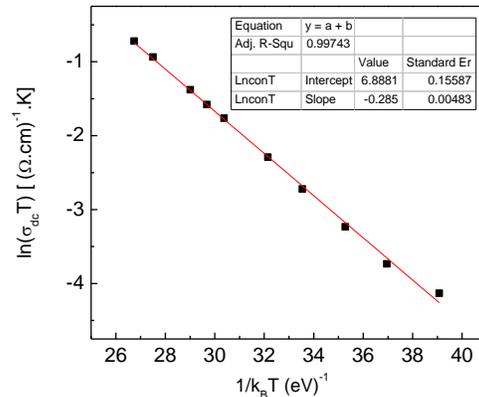


Fig. 14. Modeling of the dc conductivity for the sintered composite.

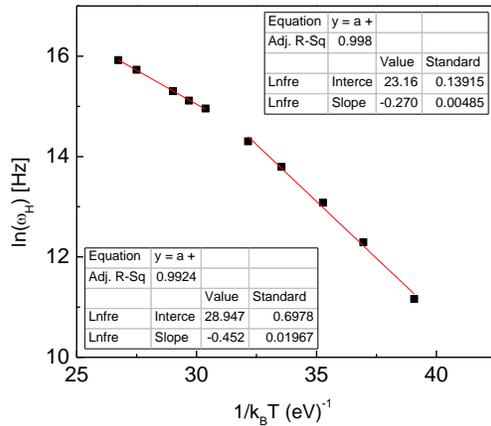


Fig. 15. Modeling of the hopping frequency for the sintered composite. A change of slope is observed at $\sim 109^\circ\text{C}$.

transition of barium titanate (120°C). By looking at the impedance (Figs. 8-10) and conductivity (Figs. 11-12), it appears that the properties of the sintered composite are closer to those of the sintered ferrite than those of the sintered titanate. Therefore, such change of slope, which is more dependent of the ferrite than the titanate, could point to a coupling between the two phases in the sintered composite. In a sense, the titanate transition has an effect on the conductivity properties of the ferrite.

The hopping frequency, ω_H , can be qualitatively considered as the onset frequency for *dc* conductivity. In a simple interpretation, the electrical polarization in a ferroelectric phase undergoes cyclic changes due to the *dc* electrical applied field. These changes in polarization represent an obstacle for the electric carriers in the material, as such changes of polarization are opposite to the effect of the external electrical field on the carriers. However, there exists a relaxation frequency for the ferroelectric polarization, above which this mechanism becomes unable to follow the field changes. From this frequency and above, carriers exhibit an enhanced conductivity since the ferroelectric polarization is no more an obstacle for their movement. The relevant point in the present results, is that this effect is observed for the composite conductivity which is more dependent on the ferrite (ferrimagnetic material) than on the ferroelectric phase. The electrical polarization of the titanate has an effect on the conductivity of the ferrite. A clear coupling of electrical and magnetic

properties has also been recently observed⁴ in this system, with a different form of nanostructure.

4. CONCLUSIONS

Ferroelectric-ferrimagnetic nanostructured composite samples were successfully prepared by a combination of *chimie douce* and SPS techniques at sintering temperatures and times extremely low (500°C for 5 min). These techniques allow final grain sizes in the nanometric range (less than 100 nm), a very good mixing of phases and high global density. The efficiency of the phase mixing was observed in the hysteresis loops, as an increase in the coercive field of the composite as compared with the ferrite prepared by the same technique, and with a microstructure comparable to the composite. Concerning the electrical properties of the composite, some evidence of a magnetoelectric coupling was detected as a change of slope in the hopping frequency for conductivity (mainly dependent on the sintered ferrite phase) at a temperature very close to the ferroelectric phase transition.

Acknowledgments. This work was partially supported by grants ANR (France)-CONACyT (Mexico) # 139292, and PAPIIT DGAPA-UNAM # 101412. Authors thank A. Tejada-Cruz for technical in DRX.

References

- ¹S.-W. Cheong and M. Mostovoy. *Nat. Mat.* 6, 13 (2007).
- ²G.A. Smolenskii and I.E. Chupis. *Sov. Phys. Usp.* 25, 475 (1982).
- ³D.I. Khomskii. *Bull. Am. Phys. Soc.* C21, 002 (2001).
- ⁴H. Zheng et al. *Science* 303, 661 (2004).
- ⁵M.I. Bichurin, V.M. Petrov, Yu.V. Kiliba, G. Srinivasan. *Phys Rev B* 66, 13404 (2002).
- ⁶J. Ryu, S. Priya, K. Uchino and H.E. Kim. *J. Electroceram.* 8, 107 (2002).
- ⁷J. Van Suchtelen. *Philips Res. Rep.* 27, 28 (1972).
- ⁸Z. Beji, T. Ben Chaabane, L.S. Smiri, S. Ammar, F. Fievet, N. Jouini, J.-M. Greneche. *Phys. Status Solidi A* 203, 504 (2006).
- ⁹M. Artus, L. Ben Tahar, F. Herbst, L. Smiri, F. Villain, N. Yaacoub, J.-M. Greneche, S. Ammar, F. Fievet. *J. Phys. Cond. Matt.* 23, 506001 (2011).
- ¹⁰R. Orru, J. Woolman, G. Cao and Z.A. Munir. *J. Mater. Res.* 16, 1439 (2001)
- ¹¹Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi. *J. Mater. Sci.* 41, 763 (2006)
- ¹²Unpublished observations.
- ¹³E. Barsukov and J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications.* John Wiley & Sons, New Jersey, USA, pp. 14-20 (2005).
- ¹⁴E.J. Abram, D.C. Sinclair and A.R. West. *J. Electroceram.* 10, 165 (2003)