



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
MATERIALES ELECTRÓNICOS

INVESTIGACIÓN DE SISTEMAS MULTIFERRÓICOS NANOESTRUCTURADOS
OBTENIDOS MEDIANTE SINTERIZACIÓN POR CHISPA DE PLASMA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
M. EN C. E I. CÉSAR ULISES ACEVEDO SALAS

TUTOR: DR. RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARÁS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
1. DRA. AMÉRICA ROSALBA VÁZQUEZ OLMOS
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
2. DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CDMX, MAYO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 los sueños hechos vida.

En recuerdo a los que ya no están...

sin lágrimas, solo con triunfos.

Agradecimientos:

- Al Dr. Raúl Valenzuela por la formación invaluable y sus sabios consejos, además de su sincera amistad. A la Dra. Souad Ammar Merah por la enriquecedora experiencia y el aprendizaje adquirido bajo su tutela, por adoptarme como uno más dentro de su equipo.
- A René López Noda por su colaboración en el desarrollo de la técnica de caracterización magnetoeléctrica: EI-H. A Sophie Nowak y Romain Breitwieser por su apoyo en la realización de los experimentos: DRX y SPS. Al Dr. Frédérique Mazaleyrat y su grupo de investigación (Vincent Moyau y Alexander Aubert) en la École Normal Supérieure (ENS)-Cachan, Satie, por su apoyo en la medición de los ciclos de histéresis magnética y medidas de la magnetostricción. A la Dra. Ma. Elena Villafuerte y a Armando Reyes por su apoyo para la medición de los ciclos de histéresis ferroeléctrica.
- A los miembros de mi comité tutorial: Dra. América R. Vázquez Olmos y Dr. J. Israel Betancourt Reyes, quienes han sabido ofrecerme su valiosa asistencia durante mis estudios de Doctorado.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por las becas Nacional y Mixta otorgadas, necesarias para llevar a cabo mis estudios de Doctorado. 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 el financiamiento otorgado a través del Programa de Apoyo a Estudiantes de Posgrado (PAEP), necesario para llevar a cabo las estancias de investigación en la Universidad de París Diderot, además de los apoyos recibidos para asistir a diferentes conferencias y congresos internacionales. A la IEEE-Magnetics Society, al Club Español de Magnetismo (CEMAG) y a la Sociedad Mexicana de Materiales (SMM-MRS), por los apoyos otorgados para asistir y participar en sus conferencias y congresos.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por su educación invaluable y por brindarme las facilidades necesarias para realizar mis estudios de Doctorado.
- Al laboratorio ITODYS de la Universidad de Paris Diderot, Francia, por permitirme el uso de sus instalaciones y realizar los experimentos requeridos para éste trabajo.
- Al centro de investigación ICMPE-CNRS Thiais, Francia, por permitirme el uso de sus instalaciones y realizar los experimentos requeridos para éste trabajo.
- Al grupo de magnéticos: Rebeca, Nancy, Sonia, Gaby y Raúl, por su amistad, apoyo y consejo.

Índice de contenidos

Resumen.....	I
Abstract.....	II
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	8
Objetivos generales.....	8
Objetivos particulares.....	8
I. ANTECEDENTES.....	9
1. Generalidades sobre los distintos órdenes ferróicos.....	9
1.1. Orden magnético.....	9
1.1.1. La naturaleza y el origen del momento magnético.....	10
1.1.2. Propiedades magnéticas.....	12
1.1.3. Ferromagnetismo y ferrimagnetismo.....	16
1.1.4. Ferrita de cobalto.....	20
1.2. Orden dieléctrico.....	23
1.2.1. Propiedades dieléctricas.....	24
1.2.2. Conductividad.....	26
1.2.3. Ferroelectricidad.....	27
1.2.4. Titanato de bario.....	28
2. Generalidades sobre los materiales multiferróicos.....	30
2.1. Multiferróicos de una y varias fases.....	31
2.2. Coeficientes de acoplamiento magnetoeléctrico y magnetodieléctrico.....	32
2.3. Mecanismos de acoplamiento magnetoeléctrico.....	33
2.4. Multiferróicos nanoestructurados.....	36
3. Síntesis de nanopartículas por hidrólisis en poliol.....	38
4. Sinterización por chispa de plasma (SPS).....	41
II. EXPERIMENTOS.....	45
1. Síntesis por hidrólisis en poliol.....	45
1.1. Nanopartículas de ferrita de cobalto.....	45
1.2. Nanopartículas de titanato de bario.....	46
2. Sinterización por chispa de plasma (SPS).....	48
3. Difracción de rayos X.....	51
4. Fluorescencia de rayos X.....	52
5. Microscopías.....	52
6. Caracterización magnética.....	52
7. Caracterización ferroeléctrica.....	53
8. Caracterización magnetoeléctrica.....	54
III. RESULTADOS.....	56
1. Síntesis por hidrólisis en poliol	56
1.1. Nanopartículas de ferrita de cobalto.....	56
1.1.1. Análisis de difracción de rayos X.....	56
1.1.1.1. Parámetros refinados con MAUD.....	56
1.1.2. Análisis de fluorescencia de rayos X.....	57
1.1.3. Microscopía de transmisión.....	58
1.2. Nanopartículas de titanato de bario.....	59

1.2.1.	Análisis de difracción de rayos X.....	59
1.2.1.1.	Parámetros refinados con MAUD.....	61
1.2.2.	Microscopía de electrónica de transmisión.....	62
2.	Sinterización por chispa de plasma (SPS).....	63
2.1.	Sinterización de nanopartículas de ferrita de cobalto.....	63
2.1.1.	Análisis de difracción de rayos X.....	63
2.1.1.1.	Parámetros refinados con MAUD.....	65
2.1.2.	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.....	66
2.2.	Sinterización de nanopartículas de titanato de bario.....	67
2.2.1.	Análisis de difracción de rayos X.....	67
2.2.1.1.	Parámetros refinados con MAUD.....	68
2.2.2.	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.....	68
2.3.	Mezclas.....	70
2.3.1.	Análisis de difracción de rayos X.....	70
2.3.1.1.	Parámetros refinados con MAUD.....	71
2.3.2.	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.....	72
2.4.	Multicapas.....	74
2.4.1.	Análisis de difracción de rayos X.....	74
2.4.1.1.	Parámetros refinados con MAUD.....	75
2.4.2.	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.....	75
3.	Caracterización magnética.....	76
3.1.	Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	76
3.2.	Medidas de magnetostricción.....	80
4.	Caracterización ferroeléctrica.....	81
4.1.	Medida de la polarización contra el campo eléctrico.....	81
5.	Caracterización magnetoeléctrica.....	83
5.1.	Multicapas.....	83
5.1.1.	Multicapa CFO1/BTO/CFO1.....	83
5.1.2.	Multicapa CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1.....	85
5.2.	Mezclas.....	90
5.2.1.	Muestras con alto contenido de cobalto metálico.....	90
5.2.2.	Muestra BTO/CFO1 50-50 sinterizada a 500°C.....	92
IV.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	97
1.	Síntesis y caracterización estructural.....	97
2.	Caracterización magnética.....	98
3.	Caracterización ferroeléctrica.....	98
4.	Caracterización magnetoeléctrica IS-H.....	99
4.1.	Multicapas CFO1/BTO/CFO1 y CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1.....	99
4.2.	Muestras con alto contenido de cobalto metálico.....	104
4.3.	Muestra BTO/CFO1 50-50 sinterizada a 500°C.....	106
V.	CONCLUSIONES.....	117
	Referencias.....	119
	Apéndice A. Impedancia y funciones relativas.....	A
	Apéndice B. Elementos ajustados mediante circuitos equivalentes.....	B
	Publicaciones, congresos y conferencias.....	C

Resumen

Los materiales multiferróicos presentan propiedades interesantes que brindan la posibilidad de poder controlar su polarización con la aplicación de campos magnéticos y viceversa, controlar su magnetización con la aplicación de un campo eléctrico, propiedades de gran interés que pueden aprovecharse en múltiples aplicaciones. En esta tesis se presenta un estudio amplio sobre la elaboración y la caracterización de materiales híbridos (o compósitos) multiferróicos nanoestructurados, de titanato de bario (BTO) y ferrita de cobalto (CFO), con diferentes conectividades y en distintas composiciones. Se reporta un método de preparación que permite aumentar considerablemente la interfaz de contacto entre distintas fases en este tipo de materiales y se basa en la consolidación de nanopartículas mediante sinterización por chispa de plasma (o *SPS*, por su traducción al inglés: *Spark Plasma Sintering*). Además, se presenta un método original para estudiar el acoplamiento magnetoeléctrico en este tipo de materiales, basado en la técnica espectroscopía de impedancias, adaptada para poder aplicar un campo magnético a la muestra. Se analizó la respuesta en impedancia de muestras seleccionadas en función del campo magnético (0 - 12 kOe), la temperatura (25 - 170°C) y la frecuencia de una señal eléctrica AC (5 Hz - 13 MHz, 1 V de amplitud). Los efectos magnetoeléctricos más fuertes (un coeficiente de susceptibilidad magnetoeléctrica cercano a 110 mV/cmOe y coeficientes magnetodieléctrico y de magnetorresistencia gigantes) fueron observados en una muestra de fases mezcladas en proporción 50-50. Mediante el análisis riguroso de la respuesta de impedancia y su modelación con circuitos equivalentes, fue posible asignar los elementos ajustados a diferentes regiones del material, en particular las tres interfaces: BTO-BTO, BTO-CFO y CFO-CFO. Finalmente, fue posible identificar contribuciones al acoplamiento ME mediadas por fenómenos de polarización de carga y de espín en las fronteras de grano. El comportamiento observado se explica en términos de barreras de potencial interfaciales que se modifican con variaciones en la magnetización y el contenido de cationes divalentes de hierro en la ferrita, así como con variaciones en la polarización y las vacantes de oxígeno en el titanato.

Palabras clave: Multiferróicos, compósitos, titanato de bario, ferrita de cobalto, sinterización por chispa de plasma, SPS, acoplamiento magnetoeléctrico.

Abstract

The multiferroic materials can be understood as those materials exhibiting at least two ferroic orders (i.e., ferroelectric and ferro- or ferrimagnetic orders) coupled in the same matrix. This leads to rather interesting properties like the possibility of controlling electric polarization by magnetic fields and vice versa, the electric field control over magnetization, in the same material. In this doctoral thesis, a broad investigation on the preparation and characterization of high density barium titanate / cobalt ferrite (BTO/CFO) hybrid nanostructured multiferroics is presented. It is reported a novel preparation route which allows increasing the contact area between different ferroic phases, without losing nanostructural properties. This method is based on the use of separately synthesized BTO and CFO nanoparticles, as precursors for consecutive consolidation by Spark Plasma Sintering (SPS). Furthermore, it is presented an original methodology on the characterization and analysis of magnetoelectric (ME) phenomena by means of impedance spectroscopy under the action of a static magnetic field. The impedance response of selected samples was then measured, as a function of the frequency for a low energy AC electric signal (1 V of amplitude, 5Hz - 13 MHz), temperature (25 – 170°C) and applied magnetic field (0 – 12 kOe). The stronger ME effects (a ME coupling susceptibility around 110 mV/cmOe and giant magnetodielectric and magnetoresistance effects) were observed in a mixed BTO/CFO (50-50 ratio) composite. An appropriate equivalent circuit modelling of data (analyzed in many formalisms) allowed to associate three main components with the three corresponding grain boundary interfaces in the system: BTO-BTO, CFO-CFO and CFO-BTO. Finally, it was possible to identify strong contributions to magnetoelectric coupling which are mediated by charge carrier polarization, as well as spin accumulation phenomena at the interfaces. The observed behavior can be explained in terms of grain barrier layer capacitances and resistances, which can be modified by changes on magnetization and divalent iron cation content in the ferrite, as well as changes on the polarization and oxygen vacancies in the titanate. These results were thus interpreted in terms of a carrier-mediated magnetoelectric coupling.

Keywords: Multiferroics, composites, barium titanate, cobalt ferrite, SPS, magnetoelectric coupling.

INTRODUCCIÓN

Los materiales multiferróicos pueden definirse como aquellos en los cuales coexisten al menos dos tipos de ordenamiento ferróico (como el ferromagnetismo y la ferroelectricidad) acoplados en la misma matriz o estructura [1]. Esto les brinda la capacidad de poder intercambiar diferentes tipos de energía (magnética, eléctrica y mecánica) que puede aprovecharse para distintas aplicaciones, en dispositivos electrónicos tales como: actuadores, sensores, transductores, osciladores, generadores, memorias e incluso, en captadores de energía de fuentes ambientales [2-4]. La forma habitual de estudiar estos materiales es en términos del acoplamiento magnetoeléctrico (ME) y generalmente se clasifican como multiferróicos de una sola fase y multiferróicos de varias fases o compósitos. En comparación con los primeros, que presentan acoplamientos magnetoeléctricos (MEs) débiles y a bajas temperaturas, los compósitos multiferróicos cobran cada vez mayor importancia debido a que su acoplamiento ME es considerablemente más fuerte y además se presenta a temperatura ambiente [5]. Hoy en día, el estudio de los materiales multiferróicos está enfocado en una de sus vertientes principales al estudio de compósitos nanoestructurados, ya que es posible optimizar el acoplamiento ME por medio de la manipulación de su microestructura [6]; se espera incrementar el acoplamiento ME por medio del aumento del área de contacto entre las fases involucradas, ya que así se logra una transmisión de propiedades más eficiente.

En esta tesis se desarrolló un método de obtención de materiales multiferróicos nanoestructurados de alta densidad, sintetizando por vía química (hidrólisis en poliol) nanopartículas (NPs) ferroeléctricas de titanato de bario (BaTiO_3 , BTO) y NPs ferrimagnéticas de ferrita de cobalto ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$; $x = 1$ es CFO1 y $x = 0.7$ es CFO7) separadamente, para su uso posterior como precursores en la consolidación de los materiales finales, mediante sinterización por chispa de plasma (SPS, por sus siglas en inglés: *Spark Plasma Sintering*). El método que aquí se presenta permite obtener materiales compósitos multiferróicos de alta densidad (mayor al 95% de la densidad teórica), con una buena microestructura (baja porosidad, granos menores a 200 nm y fronteras de grano bien definidas) y una gran superficie de contacto entre las fases. Se siguieron dos estrategias distintas para conformar los materiales

INTRODUCCIÓN

obtenidos haciendo variar la conectividad entre las fases de titanato y ferrita: la primera, partiendo de NPs de titanato y ferrita (CFO1 y CFO7) sintetizadas por separado, para mezclarlas y homogenizarlas con molienda mecánica uniaxial (en diferentes proporciones) y, posteriormente sinterizar la mezcla resultante por medio de *SPS*; la segunda, partiendo de NPs de titanato y ferrita (CFO1 y CFO7) sintetizadas por separado para disponerlas en forma de capas alternadas (o multicapas: 1-2 y 2-3, el número a la izquierda es el número de capas de titanato y el de la derecha el número de capas de ferrita) y sinterizar el arreglo resultante por medio de *SPS*.

El titanato de bario y las ferritas son óxidos cerámicos que presentan ordenamientos ferroeléctrico y ferrimagnético, respectivamente, por debajo de una temperatura crítica comúnmente llamada temperatura de Curie (T_C). Ambos materiales han sido ampliamente estudiados desde hace más de medio siglo y sus propiedades son bien conocidas, los dos tienen una T_C por arriba de la temperatura ambiente ($T_C \approx 110^\circ\text{C}$ para el BTO y $T_C \approx 560^\circ\text{C}$ para la ferrita CFO1) y por tanto sus propiedades ferróicas son potencialmente útiles para aplicaciones a condiciones ambientales. La síntesis de estos óxidos por medio de hidrólisis en poliol permite obtener NPs con forma y tamaño controlados, que funcionan bien como materia prima para la obtención de sólidos de alta densidad mediante sinterización controlada *SPS* [7]. Se ha visto que [8], debido al efecto de la presión mecánica combinado con un calentamiento generado por corriente eléctrica (efecto Joule), se promueve un crecimiento controlado de los precursores que se traduce en una formación más homogénea de las fronteras de grano y una consolidación casi completa del material (densidades cercanas al 100 % del valor teórico). Cuando se parte de nanoprecursores, en este caso NPs, es posible obtener un material conformado por granos con dimensiones nanométricas. Esto resulta ser de mucha utilidad si se busca aumentar la superficie de contacto entre las distintas fases de un compuesto y reforzar el acoplamiento de propiedades entre ellas, como es el caso del ferrimagnetismo y la ferroelectricidad en los materiales multiferróicos.

A lo largo del trabajo desarrollado en esta tesis se optimizaron los parámetros de síntesis de hidrólisis en poliol, necesarios para obtener NPs de ferrita de cobalto con un buen rendimiento (alrededor de 8 g por lote de reacción en un litro de solvente al 0.1 M), diferentes composiciones (CFO1 y CFO7), alta cristalinidad, sin fases complementarias y un tamaño

alrededor de 10 nm. La composición resultante de las NPs obtenidas de ferrita fue corroborada por medio de análisis de fluorescencia de rayos X y se encontraron composiciones iguales a $x = 0.93$ para las NPs CFO1 y $x = 0.66$ para las NPs CFO7. Además, se desarrolló un método de síntesis por hidrólisis en poliol modificado que permite reducir la cantidad de carbonato de bario (menor al 2 %) en la obtención de NPs de BTO, con un buen rendimiento (alrededor de 5 g por lote de reacción en un litro de solvente al 0.08 M), estructura tetragonal (la cual posee propiedades ferroeléctricas) y un tamaño alrededor de 35 nm. Las NPs así sintetizadas fueron utilizadas como precursores para sinterización *SPS*. Se optimizaron los parámetros de la sinterización necesarios para obtener cuerpos sólidos no quebradizos en forma de pastillas de alta densidad (8 mm de diámetro y alrededor de 3 mm de espesor), compuestas por mezclas y multicapas (alrededor 1 mm de espesor por capa) de NPs de titanato y ferrita (CFO1 y CFO7). Durante la sinterización de las NPs de ferrita se encontró que los iones de cobalto tienden a reducirse para segregarse de la estructura y formar cobalto metálico (Co^0) en las fronteras, por un efecto de la temperatura y el medio reductor (sinterización al vacío en un dado de moldeo de grafito). Se determinó que el efecto de la temperatura es mayor y se estableció un intervalo ideal para evitar la reducción del cobalto durante el sinterizado de las NPs de ferrita, entre 300 y 500°C.

Se llevó a cabo la caracterización estructural y microestructural de los materiales obtenidos por medio de análisis de difracción de rayos X (DRX), refinando los patrones de difracción correspondientes (haciendo uso del software MAUD) y análisis de microscopías electrónicas de barrido y transmisión (MEB y MET, respectivamente). Los resultados de la síntesis por hidrólisis en poliol muestran NPs sintetizadas de ferrita de cobalto con una sola fase cristalina (espinela), dispersas (no se observa aglomeración) y con un tamaño homogéneo alrededor de 10 nm, el cual se puede corroborar en las micrografías MET y coincide con el tamaño de cristalita calculado en el refinamiento hecho a los patrones de difracción correspondientes. En contraparte, las NPs sintetizadas de BTO se muestran aglomeradas en cúmulos con un tamaño alrededor de 200 nm (según se observa en las micrografías MET), mientras que el tamaño de cristalita, según el refinamiento hecho a los patrones de difracción correspondientes, se encuentra alrededor de 35 nm. En los resultados de la MEB correspondientes a la sinterización *SPS* de mezclas de NPs de BTO y CFO7 en diferentes proporciones (100-0, 75-25, 25-75 y 0-100, porcentaje másico, respectivamente), se observó

INTRODUCCIÓN

un claro efecto de la relación de composición titanato-ferrita en el tamaño y la forma de los granos sinterizados. Se determinó que el proceso de crecimiento de grano en estas pastillas es controlado por la fase más densa (que crece más lentamente), el titanato, de forma que a mayor porcentaje de BTO, menor el crecimiento de los granos de ferrita. Se midió la densidad de las pastillas por el método de desplazamiento de gas (helio) y se determinaron densidades entre el 95 % y 98 % de la densidad teórica. La alta densidad se puede corroborar en todas las micrografías MEB, ya que se observa una muy baja porosidad. Se estudió la interfaz BTO-CFO de una pastilla sinterizada en capas alternadas (1-2) por medio de MEB enfocando la región interfacial entre las capas. En esta región fue posible apreciar una menor porosidad que en regiones de las fases aisladas, así como un tamaño de grano homogéneo y fronteras de grano bien definidas. Lo anterior prueba que se logró una buena cohesión en la interfaz titanato-ferrita de las muestras investigadas.

Se llevó a cabo la caracterización de las propiedades de orden ferroeléctrico y ferrimagnético en muestras seleccionadas, por medio de diversas técnicas: Espectroscopía de Impedancias (EI), medición de la polarización inducida contra campo eléctrico, magnetometría de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés: *Vibrating Sample Magnetometry*) y medición de la magnetostricción.

En las curvas de polarización contra campo eléctrico medidas a una muestra de BTO sinterizado por separado, así como a una porción de BTO extraída de una muestra sinterizada en capas alternadas se observaron ciclos de histéresis ferroeléctrica con un campo coercitivo dentro del intervalo reportado para titanato de bario en bulto. Los ciclos observados presentan pérdidas por corrientes parásitas debido al efecto que impone una gran superficie de fronteras de grano (granos nanométricos), además de contribuciones a la conductividad por vacantes de oxígeno. Éstas pérdidas aumentan con el número de capas y con el contenido de cobalto metálico en las capas de ferrita. En las curvas de magnetización contra campo magnético obtenidas de la caracterización VSM, se observó un comportamiento de histéresis en todas las muestras medidas (NPs de CFO1 y CFO7 sinterizadas por separado, mezclas 50-50 y una multicapa), con campos coercitivos dentro del intervalo reportado previamente para ferrita de cobalto y mostrando una dependencia con el contenido de cobalto, así como con la composición

relativa de titanato-ferrita en las mezclas. Lo anterior muestra claramente un carácter multiferrítico en los materiales investigados.

Con el objetivo de analizar el acoplamiento ME presente en los materiales obtenidos, se desarrolló la técnica de caracterización EI-H, una técnica basada en la medición de la respuesta de impedancia bajo los principios de la EI, mientras se aplica de manera simultánea un campo magnético DC y, se hace barrer la frecuencia de la señal eléctrica AC y la temperatura, bajo distintos campos magnéticos. Con la información que brinda éste tipo de medición fue posible estudiar minuciosamente el efecto que tiene la aplicación de un campo magnético sobre los mecanismos de transporte de carga presentes en las muestras medidas, en función de la temperatura y en un amplio intervalo de frecuencias. Además, fue posible determinar la contribución interfacial a la capacitancia y la conductividad, proveniente de las diferentes fronteras de grano en la microestructura de los compósitos estudiados.

De esta forma fueron investigadas las propiedades magnetoeléctricas de dos muestras de NPs de BTO y CFO1 sinterizadas en capas alternadas (1-2 y 2-3). Se realizaron los ajustes de la respuesta de impedancia bajo distintos campos magnéticos por medio de análisis de circuitos equivalentes, antes y después de polarizar las muestras (aplicando un voltaje de hasta 2.5 kV a los electrodos). Antes de polarizarlas, ambas muestras presentaron una señal altamente capacitiva que puede ser reproducida por dos circuitos $R_iC_iCPE_i$ en paralelo, conectados en serie a otro circuito R_iL_i en paralelo (circuito $R_1C_1CPE_1-R_2C_2CPE_2-R_3L_3$). Se analizaron las dependencias de los parámetros analizados con el campo magnético y se observó una magnetorresistencia (MR) mayor al 70 % en ambas muestras. En la muestra CFO1/BTO/CFO1 (multicapa 1-2) se observó un efecto magnetodieléctrico (MD) cuya dependencia con la frecuencia muestra un máximo alrededor de 1 kHz y un valor alrededor del 10 %. Esta dependencia con la frecuencia puede asociarse a fenómenos de relajación iónica dentro del BTO, sin embargo, la dependencia de MD con el campo magnético muestra puntos críticos que coinciden con la historia de magnetostricción y magnetización en la fase de ferrita. En la muestra CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1 (multicapa 2-3), se observa la misma dependencia con la frecuencia para MD , sin embargo, este alcanza un valor máximo alrededor del 50% y su dependencia con el campo magnético cambia considerablemente, mostrando un aumento exponencial. Las diferencias observadas al variar el número de capas en las muestras pueden

INTRODUCCIÓN

ser relacionadas a efectos de polarización interfacial de carga y de espín, que se manifiestan como diferentes contribuciones a MD al incrementar el número de interfaces titanato-ferrita en las muestras. Después de polarizarlas, ambas muestras presentaron una señal que puede ser reproducida por un circuito del tipo: $R_1C_1CPE_1-R_2C_2-R_3C_3$. Los parámetros ajustados muestran una dependencia con el campo magnético en la cual también se observan puntos críticos relacionados a la historia magnética de la ferrita. Las diferencias observadas, antes y después de polarizar las muestras, pueden explicarse en términos de una redistribución de vacantes de O^{2-} en la fase de BTO, lo cual debilita las contribuciones interfaciales a MD .

Mediante la misma técnica (IS-H), se analizó una muestra de NPs de BTO y CFO7 mezcladas en proporción molar porcentual 50/50 y sinterizadas a una temperatura de 650°C (esta muestra contiene más de 10% de Co° reducido y segregado de la ferrita por efecto de la sinterización a 650°C). Su respuesta en impedancia, a cero y bajo distintos campos magnéticos aplicados (0-4.5 kOe) y temperatura ambiente, fue modelada a través del análisis con circuitos equivalentes. En contraste con las muestras sinterizadas en capas alternadas, la señal de esta muestra se ajusta a la señal de un circuito resonante ($f_{\text{res}} \approx 1 \text{ MHz}$), dominada por la alta conductividad del cobalto metálico. El circuito que representa esta muestra (en varios formalismos de impedancia), ajusta también la señal de una muestra de ferrita de cobalto aislada (CFO1, sin BTO), en la cual, se observó una permitividad colosal (mayor a 10000, relativa) y un efecto MD alrededor de 2% lejos de la resonancia y mayor al 50 % alrededor de ésta. En cambio, el efecto MD aumenta alrededor de 5 % en la muestra con titanato (BTO/CFO7-50/50) y los parámetros ajustados del circuito equivalente reflejan dependencias con el campo magnético en la cual se observan tendencias que no se observan en la ferrita aislada (puntos críticos relacionados a las curvas de magnetización y magnetostricción de la ferrita). Esta diferente dependencia con el campo magnético exhibe diferentes contribuciones por acoplamiento ME en la muestra con titanato.

Finalmente, se investigó una muestra de NPs de BTO y CFO1 mezcladas en proporción molar porcentual 50/50 (muestra BTO/CFO1-50/50) y sinterizadas a una temperatura de 500°C (esta muestra contiene menos de 3% de Co°). En esta muestra se encontraron y estudiaron múltiples evidencias de un fuerte acoplamiento ME. Se observó una MR positiva mayor al 100 %, así como un MD mayor al 80 % en todas las frecuencias medidas. A ciertas frecuencias, se

encontraron valores máximos de MD (en todas las temperaturas medidas) que alcanzan un valor de hasta 200%. Estas frecuencias, muestran una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius en la cual se observa un cambio de pendiente en las cercanías de la T_C del titanato. A partir de MD se determinó también el coeficiente de susceptibilidad magnetoeléctrica y se obtuvo un valor alrededor de 110 mV/cmOe, el cual se encuentra dentro del orden de magnitud de los coeficientes de acoplamiento más grandes reportados al momento en sistemas de este tipo (compósitos multiferróicos nanoparticulados). La aplicación del campo magnético provoca una disminución considerable en las pérdidas tangenciales a la constante dieléctrica (mayor al 70 %), lo cual sugiere una disminución de las pérdidas por polarización en la muestra con la aplicación del campo magnético. Además, las energías de activación para la conductividad estática (o conductividad DC) y para la frecuencia de inicio de la conductividad dependiente de la frecuencia (o frecuencia de “*hopping*”, en inglés) también presentan cambios alrededor de la T_C del BTO.

Con la finalidad de analizar los efectos MEs presentados por esta última muestra con mayor precisión y de forma local, su respuesta en impedancia; modelada a través de un circuito equivalente compuesto por tres circuitos R_iC_i en paralelo conectados en serie, fue analizada minuciosamente a campo cero y con 7.5 kOe de campo magnético aplicado. Con base en los valores de los elementos ajustados y su comportamiento con la temperatura, se propuso una asociación de éstos con las tres interfaces presentes en el compósito, relacionadas directamente a las fronteras de grano: BTO-BTO, BTO-CFO y CFO-CFO. La respuesta de impedancia bajo campo magnético para esta muestra pudo entonces ser descrita en términos de mecanismos de transporte electrónico en las fronteras de grano y se identificaron fuertes contribuciones al acoplamiento ME mediadas por fenómenos de acumulación interfacial de carga y de espín que, a su vez, explican los diferentes efectos MEs observados. Se propone un mecanismo de acoplamiento ME mediado por barreras de potencial en las fronteras que se ven perturbadas con variaciones en la magnetización y el contenido de Fe^{2+} en la ferrita, así como con variaciones en la polarización y las vacantes de oxígeno en el titanato. Cabe mencionar que, con base en una extensiva investigación bibliográfica, esta es la primera vez que se reporta un acoplamiento ME de este tipo en sistemas multiferróicos nanoparticulados.

OBJETIVOS

Objetivos Generales

- Investigar las propiedades de compósitos multiferróicos nanoestructurados de alta densidad, obtenidos mediante sinterización *SPS* con distintas conectividades: mezclas y capas alternadas de titanato de bario y ferrita de cobalto, partiendo de NPs sintetizadas previamente por hidrólisis en poliol.
- Optimizar los parámetros de fabricación de los materiales estudiados en función del mejor desempeño de sus propiedades y su aprovechamiento en diferentes aplicaciones potenciales.

Objetivos particulares

- Sintetizar NPs de titanato de bario y ferrita de cobalto (CFO1 y CFO7) por hidrólisis en poliol y, caracterizar su estructura y microestructura mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Utilizar las NPs sintetizadas previamente como precursores para la consolidación de los materiales finales mediante *SPS* con distintas conectividades: mezclas y capas alternadas de titanato y ferrita (CFO1 y CFO7).
- Caracterizar la estructura y la microestructura, así como las propiedades ferroeléctricas, ferrimagnéticas y magnetoeléctricas de los materiales obtenidos, usando las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de impedancias (EI), medición de la polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado, magnetometría de muestra vibrante (VSM), medición de la magnetostricción y espectroscopía de impedancias bajo campo magnético (EI-H).
- Seleccionar los parámetros óptimos de la síntesis por hidrólisis en poliol y la sinterización *SPS*, en función a las propiedades que puedan cuantificar y calificar el mejor desempeño de los materiales obtenidos, para su aprovechamiento como componentes en dispositivos magnetoeléctricos.

I. ANTECEDENTES

1. Generalidades sobre los distintos órdenes ferróricos

Se puede definir a un ordenamiento ferrórico como aquel arreglo espontáneo (sin aplicar campo magnético o eléctrico) y permanente de momentos dipolares, magnéticos o eléctricos, orientados en una misma dirección y a lo largo de regiones delimitadas dentro de la microestructura de algún material, llamadas dominios. El empleo del término “ferrórico”, proviene del latín *ferrum* que significa hierro (o fierro) y hace referencia al elemento químico que lleva el mismo nombre (Fe). La razón detrás de esto se remonta años atrás en la historia cuando se descubrieron y comenzaron a estudiar los primeros imanes permanentes encontrados de forma natural, constituidos primordialmente por hierro (como la magnetita: Fe_3O_4 y la maghemita: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$). Hoy en día, se sabe que el comportamiento de un imán permanente es resultado del ordenamiento espontáneo y permanente de momentos magnéticos dentro de su microestructura, mejor conocido como ferromagnetismo y que el hierro no es el único elemento involucrado en este tipo de comportamiento. Además, existen también otros tipos de ordenamiento ferrórico que involucran momentos dipolares eléctricos en materiales a los cuales se les ha llamado ferroeléctricos, a pesar de que la ferroelectricidad es un fenómeno en el cual la presencia de hierro es prescindible. Por lo tanto, el uso del prefijo “ferro” en palabras como ferromagnetismo y ferroelectricidad no debe entenderse como una relación directa a la presencia del elemento Fe.

En esta sección se describirán los aspectos fundamentales de los fenómenos ferróricos más importantes: el ferro(i)magnetismo y la ferroelectricidad, se definirán y explicarán brevemente sus propiedades más importantes, haciendo énfasis en aquellas que son características de los materiales investigados en este trabajo; la ferrita de cobalto y el titanato de bario, que presentan ordenamientos ferróricos ferrimagnético y ferroeléctrico a temperatura ambiente, respectivamente.

I. ANTECEDENTES

1.1. Orden Magnético

El comportamiento de un material como respuesta a la aplicación de un campo magnético depende de las interacciones que se dan entre los momentos magnéticos presentes en cada átomo que lo compone y la interacción global de éstos con el campo magnético. La forma en que cada momento magnético interactúe entre sí depende de los grados de libertad que imponga la estructura subatómica y electrónica del material. Las propiedades magnéticas de los materiales deben ser explicadas en términos de las interacciones cuánticas que se dan a escala microscópica. Sin embargo, el magnetismo se ha estudiado desde mucho tiempo antes que se conociera el origen cuántico de los momentos magnéticos en los átomos, debido a los efectos macroscópicos que éstos generan.

1.1.1. La naturaleza y el origen del momento magnético

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 de cada partícula que lo compone; 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 a la contribución de espín. 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, de la forma siguiente:

$$\vec{\mu}_e = \frac{-e}{2m_e} \vec{L}$$

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

mecánica cuántica establece que la energía de un electrón confinado en un átomo deberá estar cuantizada en valores discretos determinados principalmente por el número cuántico n (n puede tomar cualquier valor entero positivo y para $n = 1$ se tiene el nivel más bajo de energía). De igual forma, la orientación del momento angular orbital de un electrón en un átomo con respecto a la dirección de uno de los ejes estará cuantizada y el número de orientaciones posibles estará determinado por el número cuántico magnético m_l , (que puede tomar valores enteros de $-l, \dots, 0, \dots, +l$, donde l es el número cuántico secundario) y la constante de Planck h , por medio de la relación: $L_z = m_l \hbar$, donde $\hbar = h/2\pi$ y L_z es la componente del momento angular orbital en la dirección z . El momento angular es proporcional al momento magnético con un factor de proporcionalidad llamado factor de desdoblamiento espectral o simplemente factor g , que está íntimamente relacionado al radio giromagnético del electrón. En el caso del momento angular orbital, g es muy cercano a 1 y suele tomarse como tal. Por lo tanto, la componente en dirección del eje z , del momento magnético angular de un electrón confinado a ciertos números cuánticos, estará dada por:

$$\mu_z = \frac{-e\hbar}{2m_e} m_l$$

$$\mu_z = -\mu_B m_l$$

de donde se define al magnetón de Bohr como $\mu_B = e\hbar/2m_e$ (en unidades del SI; para pasar al sistema CGS se multiplica por el inverso de la velocidad de la luz).

El momento angular de espín \vec{S} , contrario al momento angular orbital \vec{L} , es más complicado y parece tener su análogo en la mecánica clásica con el movimiento de rotación de un cuerpo sobre su propio eje. Sin embargo, su origen no puede explicarse de forma alguna partiendo de esta analogía y tiene su base en una corrección relativista hecha a la formulación de la mecánica cuántica. De esta corrección surge un factor $g = 2$ para el espín de un electrón libre y se deriva una magnitud del momento magnético de espín: $|\mu_s| = 2\mu_B s$, donde s es el número cuántico de espín y solo puede tener dos valores posibles: $s = \pm 1/2$. De tal forma que la proyección del momento magnético de espín sobre uno de los ejes quedará determinada por:

$$\mu_s = -2\mu_B s$$

I. ANTECEDENTES

El momento angular total de los electrones en un átomo, \vec{J} , es la suma de todos los momentos angulares orbital y de espín \vec{L} y \vec{S} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

La orientación de este momento angular total con respecto a uno de los ejes también estará cuantizada ($J_z = j\hbar$) y determinada por el número cuántico $j = l + s$. Se define entonces al momento angular total efectivo p del momento angular total \vec{J} como:

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

donde el factor de desdoblamiento espectral g es el llamado factor de Landé y está dado por:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{[s(s+1) - l(l+1)]}{2j(j+1)},$$

que representa una medida de las proporciones relativas entre el momento angular orbital y el momento angular de espín. Finalmente, la proyección efectiva del momento angular total sobre uno de los ejes quedará como:

$$\mu_J = -\mu_B p$$

1.1.2. Propiedades magnéticas

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 espines y de energías de interacción 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 la aplicación de un campo magnético y observamos su comportamiento, observaremos la consecuencia del reordenamiento microscópico de los momentos magnéticos en los átomos para alcanzar un estado de mínima energía. A continuación, se definen algunos de los parámetros físicos que nos ayudan a comprender y a distinguir el comportamiento magnético de los materiales, en un nivel macroscópico.

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

$$M = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i}{V}$$

Permeabilidad magnética (μ). - Es la relación que hay entre la inducción magnética B de algún material y el campo aplicado H :

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

Susceptibilidad magnética (χ). - Se define como la magnetización del material M entre el campo magnético aplicado H :

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

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, pero en un nivel microscópico, es la anisotropía magnetocristalina. Tiene su origen en el efecto cuántico conocido como acoplamiento espín-órbita, el cual predice que el momento angular orbital generado por el movimiento traslacional de un electrón girando alrededor de un átomo, puede interactuar con su momento angular de espín, dando como resultado un

I. ANTECEDENTES

diferente desdoblamiento de estados de energía en función de la orientación del material con respecto a la dirección del campo magnético aplicado. Esto puede representarse matemáticamente definiendo al operador hamiltoniano \hat{H}_{SO} como:

$$\hat{H}_{SO} = \lambda(\vec{L} \cdot \vec{S}),$$

donde λ se relaciona con la brecha de energía final entre los estados $s = +1/2$ y $s = -1/2$, siendo positiva si más de la mitad de los estados posibles en la última capa de valencia se encuentran ocupados y negativa para el caso contrario. A pesar del origen cuántico de este tipo de anisotropía, sus efectos a escala macroscópica se pueden entender de la siguiente manera: considérese un monocristal al cual se le aplica un campo magnético (menor al campo a magnetización de saturación M_s , que se definirá en la siguiente sección) y se hace variar la dirección de aplicación; si el monocristal en cuestión presentara anisotropía, su respuesta en magnetización sería distinta en diferentes direcciones. Dentro de un cristal con anisotropía magnética existen ejes de fácil magnetización (o direcciones de anisotropía), que son direcciones hacia las cuales la tendencia a orientarse de los momentos magnéticos es mayor. La energía asociada a la dirección en la cual se orientan los momentos magnéticos de un material, llamada energía de anisotropía, es mínima cuando estos se orientan en dirección de los ejes de fácil magnetización. Para una estructura cúbica donde las direcciones de anisotropía generalmente son las direcciones cristalinas prescritas con los índices de Miller: $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, la energía de anisotropía se puede aproximar por medio de:

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

donde las K_i 's son las constantes de anisotropía y las α_i 's 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 o $\langle 0001 \rangle$, su energía de anisotropía puede aproximarse por medio de:

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

donde θ es el ángulo entre el vector de magnetización y el eje z [9].

A este tipo de anisotropía, originada por el efecto de acoplamiento espín-órbita, se le conoce como anisotropía magnetocristalina ya que está determinada por la estructura electrónica y el entorno cristalino de los iones dentro del material en cuestión. Sin embargo, existen otros tipos de anisotropía magnética que no se originan en este efecto, sino en la inducción de ejes de fácil magnetización por efectos de la geometría o por esfuerzos residuales presentes en la matriz del material. Considérese un material con forma de elipsoide cuyo eje menor está orientado en dirección del eje x y eje mayor orientado en dirección del eje z . Si el material es magnetizado hasta un punto A por efecto de la aplicación de un campo magnético externo, el cual es removido posteriormente; la magnetización del material entonces decrecerá a un punto B por efecto de un campo de desmagnetización H_d , que se define como el campo generado por la magnetización del material. De manera que: $H_d = N_d M$, donde N_d es el llamado coeficiente de desmagnetización. La constante de anisotropía inducida por la geometría o forma del material será entonces:

$$K = \frac{1}{2} (N_x - N_z) M^2$$

donde N_x y N_z son los coeficientes de desmagnetización a lo largo de los ejes x y z , respectivamente.

El acoplamiento espín-órbita de los materiales tiene otras manifestaciones macroscópicas, como la magnetostricción. Un fenómeno descubierto por Joule en 1842 al darse cuenta de la deformación mecánica que sufría una barra de hierro bajo la acción de un campo magnético. Podemos definir rápidamente a la magnetostricción como el cambio de dimensiones de un material como respuesta a la aplicación de un campo magnético. Se debe esencialmente al acoplamiento espín-órbita, que es especialmente fuerte en los materiales magnetostrictivos. Al aplicar un campo magnético, los momentos magnéticos de espín van a tratar de orientarse en dirección de este, orientando a su vez al momento magnético orbital al cual estén acoplados. Al reorientar el momento magnético orbital se reorienta también la densidad electrónica alrededor de los átomos, lo cual induce un desplazamiento local de estos y genera una deformación global en el material. La magnetostricción (λ) generalmente se expresa como la elongación del material (Δl) producida por la aplicación de un campo magnético, entre su longitud original (l): $\lambda = \Delta l / l$. El efecto magnetostrictivo puede tener valores positivos y/o

I. ANTECEDENTES

negativos dependiendo del signo de la deformación inducida, esto varía según el tipo de material en cuestión y el tipo de acoplamiento espín-órbita involucrado, puede encontrarse en diversos tipos de materiales y generalmente es muy débil ($\lambda \approx 10^{-5}$ para la ferrita de cobalto).

1.1.3. Ferromagnetismo y ferrimagnetismo

Desde el punto de vista macroscópico podemos definir brevemente a un material ferromagnético (o ferrimagnético) como aquel que presente una magnetización mayor a cero sin la necesidad de aplicar un campo magnético y por debajo de cierta temperatura (T_C). Se dice entonces que el material posee una magnetización espontánea. Para explicar su origen es necesario partir nuevamente de los postulados de la mecánica cuántica. Las reglas de Hund nos dicen que el llenado de las capas electrónicas en un átomo hidrogenoide debe siempre buscar el máximo número espín y el máximo momento angular total. Esto puede dar lugar a átomos con una configuración electrónica en la cual la última capa de valencia posea más de un estado desocupado (u orbitales semi-llenados) y por tanto, un espín total diferente de cero. Cuando se tiene un momento angular de espín diferente de cero en la última capa de valencia, los electrones confinados a ella pueden interactuar con el momento angular de espín de electrones en átomos vecinos.

La forma de interacción de los momentos magnéticos electrónicos 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 vecinos 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 de la correlación electrónica entre ambos. A ésta energía la llamamos energía de intercambio. Si construimos la función de onda molecular tomando esto en consideración y la resolvemos, deberíamos obtener un término de energía correspondiente al intercambio electrónico. Heisenberg aproximó ésta energía tomando al operador hamiltoniano de intercambio sólo en términos de los espines electrónicos, de la siguiente manera:

$$\hat{H}_j = -2J_{ex}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) = -2J_{ex}|S_i||S_j| \cos \varphi$$

donde el término J_{ex} es la integral de intercambio, \vec{S}_i, \vec{S}_j los momentos angulares magnéticos de espín de cada electrón en los átomos i y j , y φ el ángulo entre ellos. De éste modelo surgen dos casos importantes: uno para el que J_{ex} es positiva; la energía de intercambio se minimiza cuando los espines son paralelos ($\varphi = 0$) y otro, para el caso en que J_{ex} es negativa; la energía de intercambio se minimiza cuando los espines son anti-paralelos ($\varphi = \pi$ rad), dando origen al ferromagnetismo y al antiferromagnetismo [30], respectivamente. Ambos fenómenos presentan una fuerte dependencia con la temperatura, mostrando puntos críticos, por arriba de los cuales la energía de agitación térmica de las partículas es más grande que la energía de intercambio y el ordenamiento magnético, paralelo o anti-paralelo, se desvanece. Estos puntos críticos, conocidos como temperaturas de Curie (T_C) y de Néel (T_N), respectivamente, indican la temperatura de transición a un estado paramagnético, en el cual, la energía térmica es mayor a la energía de intercambio y, como consecuencia, los momentos magnéticos de espín se orientan aleatoriamente (la magnetización espontánea desaparece).

Este tipo de fenómenos se dan generalmente en materiales conformados por elementos con varios electrones desapareados en su última capa de valencia (ej. Fe, Ni, Co y otros metales de transición), debido a que la suma total de los momentos magnéticos de espín en la última capa de valencia representa la única contribución a la energía de intercambio; esta contribución se hace grande para elementos cuya configuración electrónica implique tener orbitales de alta degeneración (como los orbitales d o f) semi-llenos, con un alto número de espín.

Es importante hacer notar que en un sistema poliatómico, las integrales de intercambio en la matriz hamiltoniana que no corresponden al intercambio electrónico de átomos adyacentes, generalmente son cercanas o iguales a cero y no contribuyen a la energía total del sistema. Esto cobra importancia en los óxidos ferrimagnéticos y antiferromagnéticos, cuyas estructuras contienen cationes metálicos separados por aniones de oxígeno (O^{2-}). En estos materiales la interacción de intercambio que resulta entre cationes es muy débil y el acoplamiento de intercambio se tiene que realizar a través de los orbitales p del oxígeno. Este tipo de interacción se conoce como interacción de superintercambio y describe el mecanismo de ordenamiento magnético observado en este tipo de materiales conocido como ferrimagnetismo.

I. ANTECEDENTES

El ferrimagnetismo es un caso especial del antiferromagnetismo, es decir, es un fenómeno de intercambio electrónico en el cual se logra el estado de mínima energía cuando se tiene un ordenamiento anti-paralelo en los espines electrónicos. Sin embargo, contrario a los materiales antiferromagnéticos (que presentan magnetización igual a cero sin la aplicación de un campo magnético), los materiales ferrimagnéticos presentan una magnetización espontánea a campo magnético cero, por lo que se comportan (i.e., pueden ser descritos) macroscópicamente como los materiales ferromagnéticos. La aparición de una resultante de momento magnético distinta de cero sin la aplicación de un campo magnético (o magnetización espontánea) en los materiales ferrimagnéticos, se explica por la presencia de cationes metálicos de diferente naturaleza dentro de su estructura. Dada la distinta naturaleza de los cationes metálicos involucrados, la interacción de superintercambio resultante genera diferentes redes magnéticas que no están compensadas (no se anulan entre sí), dando como resultado una suma total de sus momentos magnéticos distinta de cero.

La prueba experimental más contundente de la presencia de orden ferromagnético (o ferrimagnético) en cualquier material es, sin duda, la observación de un ciclo de histéresis de magnetización. Este se obtiene aplicando un campo magnético cíclico a la muestra en cuestión y midiendo la magnetización resultante (también se puede medir la inducción magnética). 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 explicarlo). Sin embargo, se han identificado ya los factores más importantes que contribuyen a su formación, así como los parámetros que lo caracterizan. Uno de los factores que contribuyen a la forma de un ciclo de histéresis es el cambio en la estructura de dominios magnéticos. Los dominios magnéticos pueden entenderse como regiones delimitadas en la microestructura del material dentro de las cuales el ordenamiento paralelo (o antiparalelo) de los momentos magnéticos se orienta en una misma dirección. La formación de dominios tiene su origen en la minimización de energía magnetostática al concentrar las líneas del flujo magnético dentro del material.

De un ciclo de histéresis es posible extraer parámetros importantes que caracterizan el comportamiento magnético macroscópico del material, entre los cuales podemos citar los más importantes:

Campo coercitivo (H_c). - Es el campo necesario para llevar a una muestra previamente magnetizada al estado de magnetización cero.

Magnetización de saturación (M_s).- Se dice que un material ferro-ferrimagnético se encuentra en un estado de saturación magnética cuando un incremento en el campo magnético aplicado provoca un aumento despreciable en la magnetización y esta, tiende asintóticamente a un valor máximo. Este valor se define como la magnetización de saturación y corresponde al número total “n” de momentos magnéticos por unidad de volumen del material, cuando los “n” momentos magnéticos se encuentran alineados paralelamente en dirección del campo magnético.

Magnetización de remanencia (M_r).- Si un material ferro-ferrimagnético es magnetizado hasta un cierto punto por efecto de la aplicación de un campo magnético y este es removido posteriormente; la magnetización del material entonces decrecerá a otro punto definido como magnetización de remanencia o remanente.

Dentro de los modelos desarrollados al momento para describir la histéresis magnética se encuentra el modelo de Stoner-Wohlfarth [10,11], 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, ni la presencia de paredes de dominio. Jiles y Atherthon [12] desarrollaron otro modelo proponiendo sitios de anclaje que dificultasen la magnetización, modelo muy efectivo cuando el principal mecanismo de histéresis es el movimiento de paredes de dominio. Otro modelo interesante, pero también complicado, es el modelo de Preisach [13], en el cual se asume que el material 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 las energías de anisotropía y el segundo, porque 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 constituido por pequeñas partículas, cada una con anisotropía uniaxial y un solo dominio magnético. También se asume que no se da interacción de ningún tipo entre las partículas y no se consideran los efectos de la temperatura. Al aplicar un campo magnético, cada partícula gira hacia la orientación de mínima

I. ANTECEDENTES

energía y conforme aumenta el campo magnético, los estados de mínima energía cambian. A campos bajos ($\ll H_c$) la magnetización varía de forma reversible, sin embargo, cuando el campo es paralelo a la dirección de anisotropía, al momento de pasar por H_c los momentos magnéticos orientados en dirección opuesta se vuelven inestables y giran repentinamente 180° . A partir de este momento, la magnetización varía de forma irreversible ya que, al remover el campo, los momentos magnéticos regresarán a un estado de magnetización diferente al estado inicial. Cuando el campo aplicado es perpendicular a la dirección de anisotropía, la magnetización es reversible en todo el intervalo. Finalmente, la histéresis magnética de un material ferromagnético compuesto por partículas mono-dominio (tomando en cuenta los supuestos descritos anteriormente), se puede modelar por medio de una colección de dominios de tipo Stoner-Wolffarth, siendo la magnetización la suma vectorial de todas las contribuciones al momento magnético de cada partícula.

1.1.4. Ferrita de cobalto

Las ferritas de cobalto son óxidos cerámicos cuya estructura puede describirse por medio una red cúbica centrada en las caras y átomos en posiciones típicas de una estructura espinela, con la simetría del grupo espacial $Fd3m$. Las espinelas son compuestos que tienen como fórmula general: AB_2O_4 , donde A y B son cationes metálicos divalentes y trivalentes, respectivamente, rodeados por aniones oxígeno (O^{2-}). La estructura se puede generar a partir de la disposición periódica de iones O^{2-} en la red, con iones metálicos (de menor radio atómico al del oxígeno) ocupando sitios intersticiales. Estos sitios pueden ser de dos tipos: tetraédricos (porque el átomo metálico queda al centro de un tetraedro formado por vértices de oxígeno) y octaédricos (porque el átomo metálico queda al centro de un octaedro formado por vértices de oxígeno). La celda unitaria de la estructura se compone de 32 oxígenos y 24 cationes metálicos repartidos en 8 sitios tetraédricos y 16 sitios octaédricos (figura 1). Solo $1/8$ del total de sitios tetraédricos y $1/2$ de los octaédricos se encuentran ocupados dentro de la espinela.

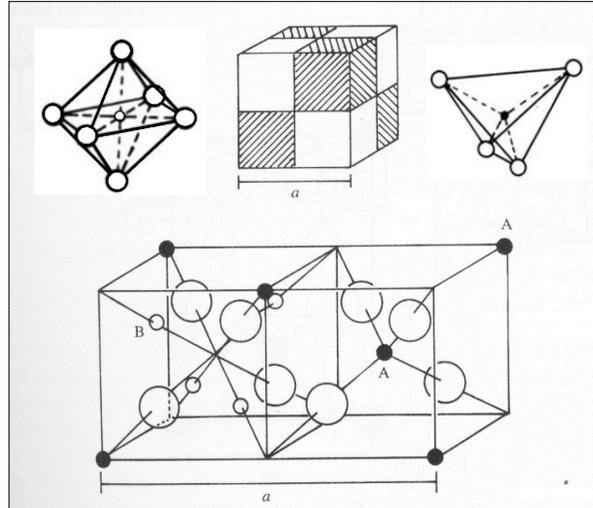


Figura 1. Representación gráfica de 1/4 de la celda unitaria de una estructura espinela normal (a es el parámetro de red de la celda).

La distribución de cationes A y B, ocupando sitios tetraédricos u octaédricos depende de varios factores, como el radio atómico del ion en cuestión, la valencia, el ambiente electrónico e incluso la tasa de enfriamiento después del sinterizado [14]. Se dice que se tiene una espinela normal (o directa) cuando los cationes divalentes ocupan sitios tetraédricos y los cationes trivalentes ocupan sitios octaédricos, se adopta entonces la fórmula: $(A)[B_2]O_4$, donde los paréntesis y corchetes representan los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Una diferente distribución de cationes se da en la espinela inversa, en la cual, la mitad de los cationes B ocupa sitios tetraédricos y los sitios octaédricos, son compartidos por cationes A y el resto de los cationes B, se adopta entonces la fórmula: $(B)[AB]O_4$. En algunos casos, la distribución de cationes suele ser intermedia (o mixta) y por tanto se hace uso de una fórmula más completa: $(A_{1-\delta}B_\delta)[A_\delta B_{2-\delta}]O_4$, donde δ es el radio de inversión.

La ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) es una espinela parcialmente inversa (o mixta con un radio de inversión cercano a 1), donde el cobalto es el catión A y el hierro el catión B. Se adopta entonces la fórmula: $(Co^{2+}_{1-\delta}Fe^{3+}_\delta)[Co^{2+}_\delta Fe^{3+}_{2-\delta}]O_4$, que puede reducirse a $Co_xFe_{3-x}O_4$, donde x es la composición de cobalto. Si se hace variar la estequiometría, segregando átomos de cobalto de la estructura, la tendencia natural del sistema a alcanzar la neutralidad eléctrica compensará la carga positiva perdida promoviendo la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} , generando un

I. ANTECEDENTES

cierto porcentaje de vacantes de hierro en sitios octaédricos e in-homogeneidades de oxígeno. Como se verá más adelante, esto tiene un fuerte impacto sobre las propiedades magnéticas y eléctricas.

El comportamiento magnético de las ferritas de tipo espinela se puede explicar visualizando el arreglo que forma un oxígeno situado en el vértice compartido por un sitio tetraédrico ocupado por un catión A y dos sitios octaédricos ocupados por cationes B (figura 2). De aquí surgen tres tipos de interacciones de superintercambio compitiendo entre sí: A-O-A, A-O-B y B-O-B, el momento magnético resultante de ésta competencia determinará en gran medida las propiedades magnéticas de la ferrita. Con base en las energías de cada interacción, el ángulo entre ellas y tomando en cuenta el nivel de degeneración de los orbitales involucrados, es posible determinar que las interacciones del tipo A-O-B son las más fuertes y son negativas, seguidas por las B-O-B que son positivas y las más débiles de las tres A-O-A, que también son positivas [15]. Debido a que las interacciones A-O-B son las más fuertes, el ordenamiento de los momentos magnéticos resultante es un ordenamiento de tipo ferrimagnético, que puede ser descrito con diferentes subredes magnéticas en una estructura de tipo Néel [15]. Es por esto que un cambio en la estequiometría de la ferrita de cobalto puede tener un fuerte impacto en sus propiedades magnéticas.

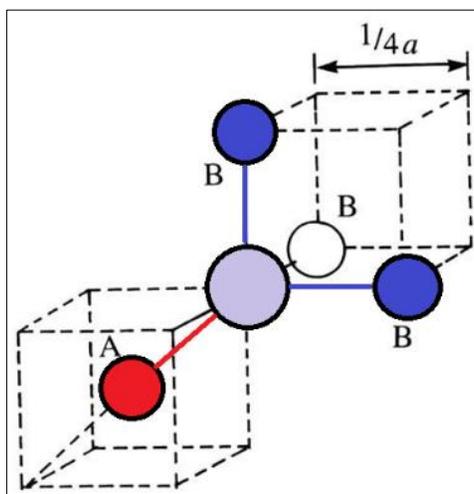


Figura 2. Diagrama de las interacciones de superintercambio posibles en una ferrita tipo espinela, para el caso en que un catión A ocupa un sitio tetraédrico y dos cationes B ocupan dos sitios octaédricos.

Se han reportado varios trabajos en la literatura sobre la dependencia de las propiedades estructurales y magnéticas de la ferrita de cobalto con la estequiometría. Recientemente, Nlebedim et al [16] reportó un máximo en la energía de anisotropía y un mínimo de magnetostricción para la composición $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4$, así como un máximo de magnetostricción y un mínimo en la energía de anisotropía para la composición estequiométrica (CoFe_2O_4). Por esta razón, dichas composiciones resultan interesantes, desde el punto de vista del control de sus propiedades magnéticas.

1.2. Orden dieléctrico

Los materiales dieléctricos pueden definirse brevemente como aquellos materiales capaces de impedir el transporte de carga de largo alcance, propiedad por la cual se les llama comúnmente aislantes eléctricos y se aprovecha actualmente en un gran número de aplicaciones. Estos materiales también poseen la capacidad de polarizarse almacenando carga en su superficie cuando se les aplica un campo eléctrico. La polarización (P), es una propiedad análoga a la magnetización y puede definirse como la suma de todos los momentos dipolares eléctricos dentro de un material, divididos entre su volumen. El mecanismo mediante el cual un material dieléctrico se polariza al aplicarle un campo eléctrico, tiene diferentes contribuciones, provenientes de diferentes tipos de desplazamiento de carga (conducción de corto alcance); al momento que aplicamos el campo, la nube electrónica de cada átomo se deforma en dirección de este (polarización electrónica), los cationes son atraídos hacia el ánodo, los aniones hacia el cátodo (polarización iónica) y como consecuencia de esto, se forman dipolos que tratarán de orientarse en dirección del campo (polarización dipolar). El efecto macroscópico que se observa en el material es entonces una polarización distinta de cero, mientras se le aplica el campo eléctrico, la cual, volverá a ser nula una vez que el campo sea removido y que los centros de carga positiva y negativa regresen a sus posiciones centro-simétricas.

I. ANTECEDENTES

1.2.1. Propiedades dieléctricas

Un campo eléctrico puede interactuar con un sólido de dos formas distintas: por medio de la reorientación de dipolos con el campo y por medio de la migración de portadores de carga. La primera, involucra una llamada corriente de desplazamiento,

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

donde D es el desplazamiento eléctrico y cuantifica la densidad total de carga en los electrodos,

$$D = \varepsilon_0 E + P;$$

E es el campo eléctrico, ε_0 es la permitividad en el vacío y P es la polarización eléctrica del material. La segunda interacción, involucra corrientes por migración de carga que están asociadas a la conductividad de largo alcance del sistema (o σ_{DC} , que es la conductividad estática cuando se aplica un campo alterno):

$$i = \sigma_{DC} E$$

Si el campo aplicado al material proviene de una fuente alterna, entonces la reorientación de los dipolos dependerá de la frecuencia del campo y habrá una frecuencia tal a la cual los dipolos dejarán de seguirlo, cuando esto pasa se dice que se lleva a cabo una relajación dieléctrica. Las relajaciones dieléctricas son fenómenos fuertemente dependientes de la frecuencia y pueden tener una o varias constantes de tiempo asociadas, lo cual, a su vez depende de la naturaleza del dipolo y, por tanto, de la homogeneidad del sistema. 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 distribuciones estadísticas de tiempos de relajación.

Debye formuló las relaciones que describen la relajación dieléctrica ideal en un material aislante (sin conductividad de largo alcance) [17]:

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \frac{\omega \tau (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

donde ϵ_∞ es la constante dieléctrica (o permitividad) a altas frecuencias y está relacionada con la polarización debida al desplazamiento de electrones con respecto a su núcleo, ϵ_s se conoce como la constante dieléctrica (o permitividad) a la frecuencia estática (cuando ω tiende a cero) 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 3), 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 (ver Apéndice A).

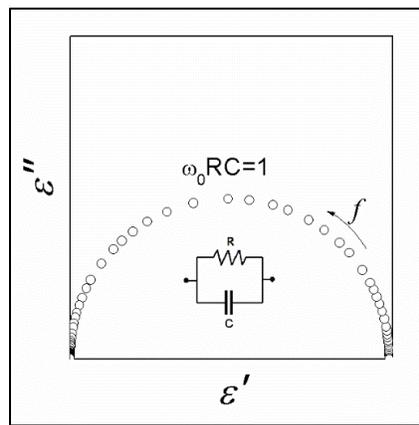


Figura 3. Diagrama en el plano complejo de la permitividad simulada a partir del modelo de Debye. En el máximo del semicírculo se cumple la relación $\omega_0 RC = 1$.

En la práctica, solo algunos sistemas obedecen las relaciones de Debye, se ha encontrado que en materiales con alta in-homogeneidad cristalina el comportamiento se desvía considerablemente de un semicírculo perfecto y se obtiene un semi-elipsoide. Esto, debido a que las in-homogeneidades en la red cristalina promueven la existencia de diferentes tiempos de relajación en la estructura. Se han propuesto diversas funciones de distribución para parametrizar los resultados que no caen dentro del formalismo de Debye, que hacen uso de diferentes distribuciones de tiempos de relajación [18]. 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* por sus

I. ANTECEDENTES

siglas en inglés: *Constant Phase Element*), por la necesidad de tener un circuito equivalente que reproduzca los datos experimentales en todos los formalismos de impedancia (especialmente la dependencia de la admitancia con la frecuencia) y que no esté compuesto solo de los elementos ideales (resistencias, capacitancias e inductancias) incapaces de reproducir las respuesta dieléctrica de materiales in-homogéneos en un amplio intervalo de frecuencias.

1.2.2. Conductividad

Para un proceso de conductividad por saltos en ausencia de interacciones de largo alcance, asumiendo que una partícula cargada se mueve a lo largo de una red infinita de potenciales idénticos, se espera que la conductividad sea independiente de la frecuencia. En contraste, una partícula cargada yendo y viniendo dentro de un doble potencial, dará una respuesta de conductividad estática a bajas frecuencias, seguida por una región de transición tipo Debye a altas frecuencias en la cual, la conductividad comenzará depender de la frecuencia.

Según Jonscher, [19] el origen de la dependencia de la conductividad con la frecuencia se debe a la relajación de la atmósfera iónica como una consecuencia posterior a la migración de partículas cargadas. La conductividad en un material en bulto con múltiples potenciales puede ser descrita en términos de la frecuencia por medio de una relación de potencias:

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

donde σ_{DC} es la conductividad DC a largo alcance (o conductividad estática, cuando ω tiende a cero), 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 (o *UDR*, por las siglas en inglés: *Universal Dielectric Response*) y el segundo se refiere a las pérdidas cercanas constantes (o *NCL* por sus siglas en inglés: *Nearly Constant Loss*).

Tanto la conductividad σ_{DC} como la frecuencia ω_H son parámetros relacionados 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_0 y ω_0 son factores pre-exponenciales:

$$\sigma_{DC} T = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_{DC}}{k_B T}\right)},$$

$$\omega_H = \omega_0 e^{\left(\frac{-E_H}{k_B T}\right)}.$$

1.2.3. Ferroelectricidad

Un material ferroeléctrico se puede definir como aquel que presente una polarización espontánea y permanente, en ausencia de campo eléctrico y por debajo de una cierta temperatura llamada temperatura de Curie (T_C). Los materiales ferroeléctricos son dieléctricos por naturaleza, es decir, son materiales aislantes que impiden el transporte de carga a largo alcance y son capaces de polarizarse acumulándola. Además, todos los ferroeléctricos presentan piezoelectricidad y piroelectricidad, propiedades interesantes que se basan en la capacidad de hacer variar la polarización del material con la aplicación de esfuerzos mecánicos (materiales piezoeléctricos) y con cambios de temperatura (materiales piroeléctricos), respectivamente; y viceversa, inducir esfuerzos mecánicos y diferenciales de temperatura en el material, con la aplicación de campos eléctricos.

Los materiales ferroeléctricos presentan comportamientos macroscópicos análogos a los materiales ferri-ferromagnéticos, como la formación de dominios ferroeléctricos, resultado de la minimización de la energía electrostática entre momentos dipolares eléctricos espontáneamente polarizados. También presentan ciclos de histéresis cuando se les aplica un campo eléctrico en direcciones opuestas alternadamente y se mide la polarización inducida por efecto del campo. Además, pueden ser deformados bajo la aplicación de campos eléctricos por el efecto piezoeléctrico, que se define como el cambio de dimensiones en un material inducido por la aplicación de un campo eléctrico y es análogo a la magnetostricción en los materiales ferri-ferromagnéticos.

I. ANTECEDENTES

La polarización espontánea presente en un material ferroeléctrico se origina por el desplazamiento permanente de iones en su estructura, respecto a sus posiciones centro-simétricas. A temperaturas inferiores a la T_C , la red cristalina de un ferroeléctrico estabiliza en una estructura con menor simetría, en la cual, los centros de carga negativa y positiva (aniones y cationes, respectivamente) se sitúan fuera de las posiciones centro-simétricas formando arreglos dipolares eléctricos [20,21], que inducen la aparición de una polarización espontánea en el material. Ciertas estructuras cristalinas favorecen este fenómeno dentro de las cuales se encuentran las estructuras de tipo perovskita en titanatos y algunas ferritas (figura 4), así como las estructuras hexagonales en manganitas con metales del segundo y tercer grupo.

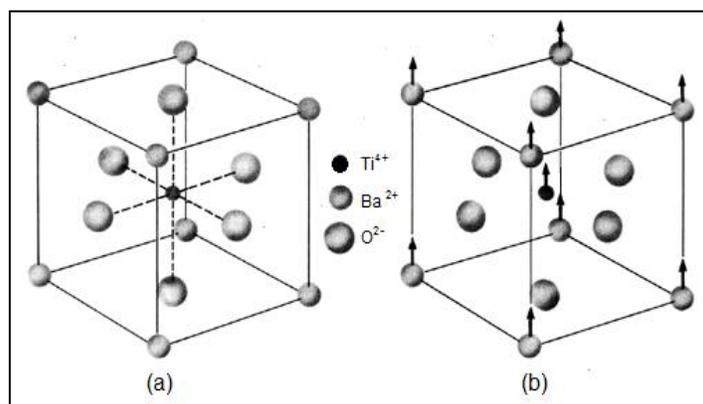


Figura 4. Celda unitaria de una perovskita de BaTiO₃, antes (a) y después (b) de su transición ferroeléctrica.

1.2.4. Titanato de bario

Por arriba de la temperatura de Curie (entre 110°C y 130°C), el titanato de bario cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo con átomos situados en las posiciones típicas de una estructura tipo perovskita, la cual posee la simetría del grupo espacial Pm3m y fórmula general: ABO₃, donde A y B son cationes metálicos divalentes (Ba²⁺) y tetravalentes (Ti⁴⁺), respectivamente. En ésta estructura, los cationes divalentes se encuentran en los sitios que forman las aristas de la celda unitaria, los cationes tetravalentes se encuentran al centro de la celda y los iones oxígeno (O²⁻) en las caras (figura 4). A temperaturas inferiores, la estructura anterior se vuelve inestable y el estado de menor energía resulta en una estructura tetragonal,

de grupo espacial $P4mm$. Los cambios que sufre la estructura al pasar por la T_C se deben al desplazamiento axial de los iones Ti^{4+} con respecto a la posición de los iones oxígeno, lo cual induce un momento dipolar eléctrico orientado en la dirección axial de la celda (dirección $[001]$) y por tanto la aparición de una polarización espontánea en el material [22]. Esto, no restringe sino incluye la posibilidad de que el desplazamiento de los aniones titanio, induzca también una rotación en las bipirámides tetragonales formadas por los oxígenos que, a su vez, podría inducir un desplazamiento en los iones Ba^{2+} y una contribución más a la polarización espontánea.

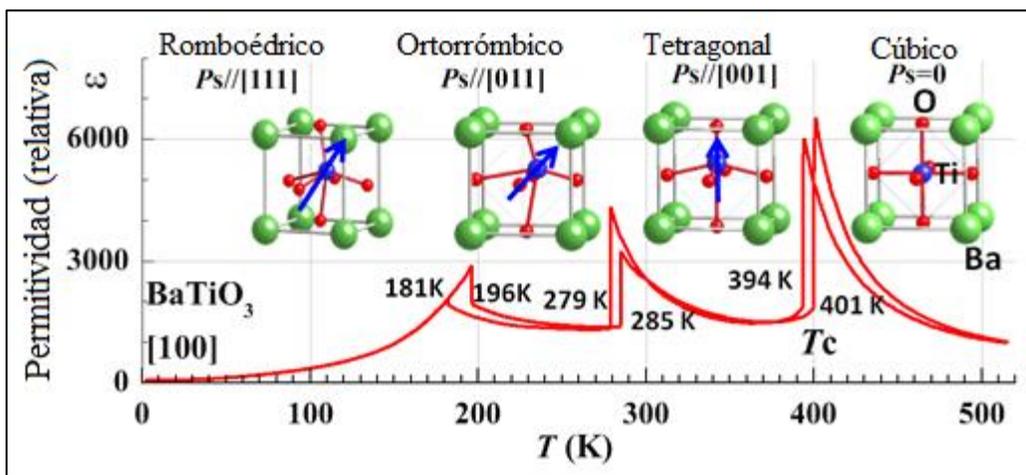


Figura 5. Constante dieléctrica y fases cristalinas del titanato de bario en función de la temperatura [23].

La estructura tetragonal también sufre modificaciones por debajo de 0°C , a una estructura ortorrómbica y por debajo de -90°C , a una estructura romboédrica (figura 5). Tanto la estructura tetragonal, como la ortorrómbica y la romboédrica presentan ferroelectricidad, sin embargo, la fase tetragonal cobra mayor importancia dado que es la fase estable a temperatura ambiente y por tanto sus propiedades son potencialmente útiles a esta temperatura.

2. Generalidades sobre los materiales multiferróicos

El término “multiferróico” fue usado por primera vez por N. Spaldin en el año 2000 definiendo de esta manera a los materiales multiferróicos como aquellos en los que se observa la existencia de dos o más ordenamientos ferróicos (como el ferri-ferromagnetismo y la ferroelectricidad) acoplados en la misma matriz o estructura [1]. Esto surgió por la necesidad de dar cabida en un solo concepto a los fenómenos MEs observados décadas atrás (1960's) en materiales con transiciones que involucran rompimientos de simetría en más de un parámetro ferróico. La coexistencia de distintos órdenes ferróicos en un solo material tiene como consecuencia el acoplamiento de propiedades como la polarización y la magnetización espontáneas, que, a su vez, pueden ser controladas por medio de la aplicación de campos magnéticos y/o eléctricos. Esto les brinda la capacidad de poder intercambiar diferentes tipos de energía (magnética, eléctrica y mecánica) que puede aprovecharse en distintas aplicaciones, sobre todo en dispositivos electrónicos como actuadores, sensores, transductores, memorias, detectores, generadores e incluso, en captadores de energía de fuentes ambientales [2-4]. Podemos darnos una idea del panorama que se espera en el futuro de estos materiales con solo pensar en la cantidad de dispositivos electromagnéticos que se venden en el mercado desde hace tiempo, que están siendo y podrían ser reemplazados por nuevos dispositivos multiferróicos (ej. motores, turbinas, generadores, transformadores, antenas, audífonos, bocinas, etc.). Además, otro aspecto sumamente interesante de los sistemas multiferróicos, es que involucran transiciones estructurales asociadas a rompimientos de simetría que, en algunos materiales bajo ciertas condiciones, pueden ser descritos por un análogo matemático al modelo de formación de cuerdas cósmicas en el universo temprano [24]. Por lo anterior, el entendimiento de la física detrás de estos materiales podría desencadenar en importantes avances en otros campos de la ciencia, como la cosmología.

En esta sección se describirán brevemente los aspectos más importantes sobre los materiales multiferróicos, como su clasificación (en multiferróicos de una o varias fases) y su caracterización (con base en los diferentes mecanismos de acoplamiento ME), finalizando con un comentario acerca de la importancia que tiene la investigación de los fenómenos multiferróicos a nanoescala.

2.1. Multiferróicos de una y varias fases (compósitos)

El efecto ME fue formulado teóricamente por primera vez en 1894, por P. Curie [25]. Hubo varios intentos para demostrarlo experimentalmente y fue hasta la década de 1960, cuando Astrov [26], siguiendo una predicción hecha por Dzyaloshinskii [27], reportó la observación de efectos MEs experimentalmente por primera vez en Cr_2O_3 . En años consecuentes, se observó un aumento considerable en el número de publicaciones enfocadas al área de los materiales con efectos MEs (o imanes ferroeléctricos, figura 6 dentro), reflejo de un fuerte interés de la comunidad científica, que duró solo esa década, ya que los materiales de una sola fase estudiados hasta ese momento mostraban efectos MEs muy débiles y a bajas temperaturas (lejos de las condiciones de aplicación) [28].

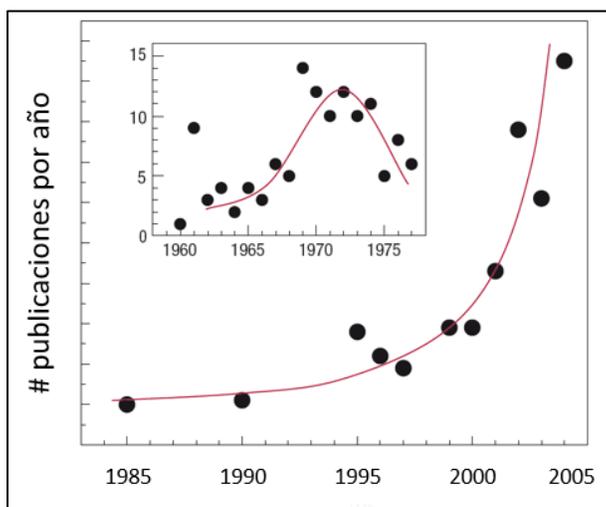


Figura 6. Número de publicaciones por año dedicadas al área de los multiferróicos [6].

Fue hasta finales del siglo pasado cuando resurgió el interés en el área debido un nuevo enfoque que se dio en la preparación de los materiales multiferróicos, basado en la combinación de las propiedades ferróicas de distintas fases en un solo material (o material compuesto). Actualmente, se sabe que los multiferróicos compósitos presentan efectos MEs mucho más fuertes [29, 30], motivo por el cual se observa un repunte en el número de investigaciones relacionadas al área a finales del siglo pasado y hasta la fecha (figura 6).

I. ANTECEDENTES

2.2. Coeficientes de acoplamiento magnetoeléctrico y magnetodieléctrico.

Los materiales multiferróicos se caracterizan en términos de su acoplamiento ME. Existen diversas formas de estudiar el acoplamiento ME en un material, la más empleada, sin duda es medir directamente los coeficientes MEs:

$$\alpha_{directo} = \frac{dE}{dH}$$

$$\alpha_{inverso} = \frac{dH}{dE}.$$

Esto se hace generalmente aplicando un campo magnético AC y midiendo los cambios de la polarización en la superficie del material, o bien aplicando un campo eléctrico AC y midiendo los cambios en la magnetización para determinar el efecto inverso.

Otras maneras de estudiar el acoplamiento ME se derivan de la observación de cambios en los parámetros de ordenamiento magnético o eléctrico, por efectos de una perturbación eléctrica o magnética, respectivamente. Estos pueden ser cambios en los ciclos de histéresis, temperaturas de Curie, constantes de anisotropía, magnetostricción y/o piezostricción, así como en la permeabilidad magnética y la permitividad eléctrica (o constante dieléctrica) del material. Una vez que se han observado cambios de este tipo, debe hacerse un análisis detallado de la información obtenida para finalmente atribuirlos a efectos por acoplamiento ME.

El acoplamiento ME puede ser analizado a través de medidas de la permitividad compleja (o constante dieléctrica dependiente de la frecuencia, relativa) bajo la perturbación de un campo magnético constante y un campo eléctrico alterno, aplicados simultáneamente. Para esto se hace uso del coeficiente magnetodieléctrico (MD), que se define como:

$$MD \equiv \{[\varepsilon'(H) - \varepsilon'(0)][\varepsilon'(0)]^{-1}\} \times 100$$

donde $\varepsilon'(H)$ y $\varepsilon'(0)$ son la parte real de la permitividad bajo campo magnético aplicado y a campo cero, respectivamente. El análisis de los datos debe llevarse a cabo con cautela ya que se han reportado efectos magnetodieléctricos en sistemas donde no hay presencia de acoplamiento ME [31], originados debido a fenómenos de magnetorresistencia (MR), en sistemas in-homogéneos. La combinación de fenómenos descritos por dispersiones conocidas como Maxwell-Wagner (MW), que involucran la acumulación de carga en las interfaces de

sistemas con grandes diferencias en los valores de su constante dieléctrica, y fenómenos de magnetorresistencia pueden originar una cierta contribución a MD (generalmente menor al 2 %). Debido a lo anterior debe complementarse el análisis con otro tipo de información, tal como medidas de la magnetostricción y piezostricción, observaciones de la estructura de dominios y la microestructura, ciclos de histéresis ferromagnéticos y ferroeléctricos, así como el análisis de las dependencias con la temperatura, la frecuencia de la señal AC y el campo magnético. Tomando en cuenta lo anterior, este tipo de caracterización puede llevar a importantes oportunidades en el diseño de nuevos dispositivos multifuncionales, basados en el control de la polarización con campo magnético. Añadiendo que, con un análisis minucioso de MD , es posible distinguir e identificar sus diferentes contribuciones y asociarlas al acoplamiento ME.

2.3 Mecanismos de acoplamiento magnetoeléctrico

En los últimos años se ha dado un gran desarrollo en la caracterización de materiales multiferróicos, con lo cual ha sido posible predecir y comprobar modelos que explican diferentes acoplamientos MEs [32-35]. Analizando la información que se ha acumulado al momento es posible identificar los diversos factores que intervienen en el intercambio de energía eléctrica y magnética, a través del ordenamiento acoplado de estos materiales. La aparición de efectos MEs puede involucrar diferentes fenómenos tanto macroscópicos como microscópicos, que contribuyen de distinto modo al acoplamiento. La contribución que cada uno aporta cualitativa y cuantitativamente, está íntimamente ligada al confinamiento de la estructura de dominios magnéticos y ferroeléctricos, así como a la estructura de bandas electrónicas dentro del material (conducción y valencia).

El efecto ME en materiales multiferróicos generalmente se explica por rompimientos (o perturbaciones) en la simetría del orden ferro-antiferroeléctrico o ferri-ferro-antiferromagnético, inducidos por la reorientación de dipolos magnéticos o eléctricos con la aplicación de un campo magnético o eléctrico, respectivamente. Esto puede describirse de forma sencilla suponiendo a la polarización eléctrica y a la magnetización del material como una combinación lineal de varias contribuciones, de la siguiente manera:

I. ANTECEDENTES

$$P = \chi_e E + \alpha H$$

$$M = \alpha E + \chi_m H$$

donde E es el campo eléctrico, H el campo magnético, χ_e la susceptibilidad eléctrica, χ_m la susceptibilidad magnética y α el coeficiente de acoplamiento ME (que se entiende como directo cuando está definido para la polarización e indirecto cuando está definido para la magnetización).

Como se ha mencionado antes, los efectos MEs en multiferróicos de una sola fase generalmente son pequeños y se dan en condiciones lejos de las condiciones de aplicación, razón por la cual disminuyó el interés en el área en la década de 1970 (figura 6 dentro). Sin embargo, a fines del siglo pasado los materiales multiferróicos recobraron la atención debido al surgimiento de nuevas técnicas de obtención y a la formulación de nuevos conceptos sobre el acoplamiento ME. Surgió un nuevo enfoque basado en la combinación y el producto de distintas propiedades ferróicas (como el ferromagnetismo y la ferroelectricidad), por medio de la mezcla y el acoplamiento de distintas fases en un mismo material (multiferróicos de varias fases o compósitos).

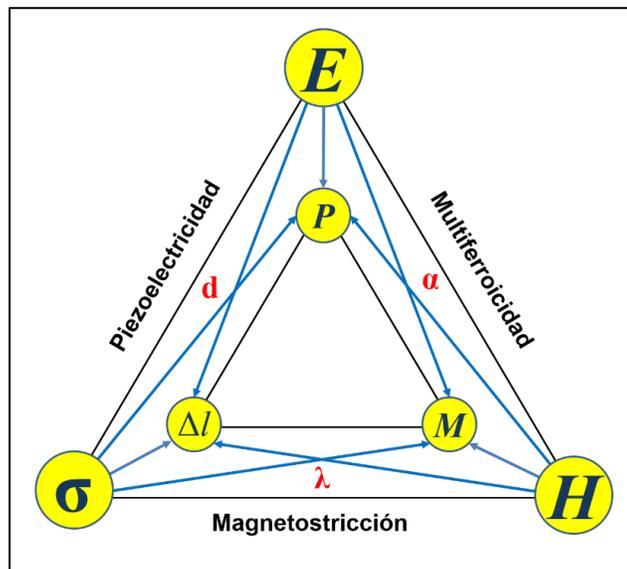


Figura 7. Producto y combinación de propiedades presentes en un material multiferróico. Siendo d , λ y α los coeficientes de acoplamiento de piezostricción, magnetostricción y ME, respectivamente, E y H el campo eléctrico y magnético aplicados, P la polarización, M la magnetización, σ el esfuerzo mecánico aplicado y Δl la elongación del material.

Los materiales compósitos multiferróicos se forman combinando y acoplando diferentes fases, generalmente ferroeléctricas y ferro-ferrimagnéticas, promoviendo el producto de sus propiedades. Presentan acoplamientos MEs mucho más fuertes que sus predecesores, los multiferróicos de una sola fase, debido a que el rompimiento en la simetría de los órdenes férricos involucrados no es causado por el reordenamiento de dipolos acoplados en una sola fase multiferróica al aplicar campos magnéticos y/o eléctricos, sino por efectos magneto-piezoelásticos acoplados (mediados por esfuerzos mecánicos generados en la interfaz por magnetostricción-piezostricción). Estos mecanismos involucran cambios macroscópicos en las características dimensionales de distintas fases (espontáneamente magnetizadas o polarizadas), que son promovidos por la aplicación de campos eléctricos y/o magnéticos, suelen ser mucho más fuertes porque el acoplamiento entre los diferentes ordenamientos ferróicos puede llevarse a cabo a escala macroscópica y es, por naturaleza, un acoplamiento mecánico. En el caso de un efecto ME directo, los esfuerzos mecánicos generados por la magnetostricción de la fase ferri-ferromagnética al aplicar un campo magnético, se transmiten a la fase ferroeléctrica haciendo variar, por tanto, su polarización. Análogamente para el caso de un efecto ME inverso, los esfuerzos generados por piezostricción en el ferroeléctrico se transmiten a la fase ferri-ferromagnética e inducen cambios en su magnetización. El traslape de propiedades que se dan en éste tipo de mecanismos se puede visualizar de forma gráfica en la figura 7. La relación que describe el acoplamiento ME en un compósito multiferróico mediado por un mecanismo de magnetostricción-piezostricción, puede describirse de manera sencilla tomando en cuenta el cambio de dimensiones:

$$\alpha_{ME} = \frac{dE}{dx} \times \frac{dx}{dH}$$

donde $\frac{dE}{dx}$ es el cambio de dimensión longitudinal por unidad de campo eléctrico, $\frac{dH}{dx}$ el análogo por unidad de campo magnético y α_{ME} el coeficiente de acoplamiento ME (que para este caso es directo).

Recientemente se han propuesto otros mecanismos de acoplamiento ME debido a la necesidad de describir los efectos observados en sistemas compósitos de baja dimensionalidad fuertemente correlacionados (cuyo acoplamiento espín-órbita es fuerte), donde la polarización de carga en las interfaces puede tener un fuerte impacto en el acoplamiento ME [36-38]. En

I. ANTECEDENTES

este tipo de sistemas, la carga se puede acumular en las interfaces fácilmente y ser polarizada por varios factores. Si se aplica un campo magnético, la carga acumulada en la interfaz se polarizará por efecto Hall, generando un desequilibrio de carga positiva y negativa en la región interfacial (lo cual representa una contribución importante a la polarización total), pero, además, debido a la alta correlación entre las fases acopladas y a la baja dimensionalidad, se puede generar también un desequilibrio entre estados ocupados $s = 1/2$ y $s = -1/2$ por efecto spin-Hall, que constituirá a su vez una contribución más a la polarización total, llamada polarización de espín. Este tipo de polarización puede contribuir fuertemente a cambios en la permitividad y en la magnetización si se tiene un fuerte acoplamiento ME y a su vez un fuerte acoplamiento espín-órbita. Esto hace viable la manipulación de sus estados de polarización y magnetización mediante señales electromagnéticas de baja energía, propiedad de alta importancia tecnológica. A este tipo de acoplamientos se les ha referido como acoplamientos MEs mediados por polarización de carga interfacial.

Bichurin et al, reportó recientemente un estudio teórico acerca del comportamiento en frecuencia y posibles procesos de relajación y resonancia, en los coeficientes de acoplamiento ME (coeficiente de voltaje ME y de susceptibilidad ME) de distintos compósitos multiferróicos [39]. En su trabajo, los autores muestran que los fenómenos de relajación de carga interfacial pueden tener un efecto, no solo en la constante dieléctrica, sino también en las constantes elásticas de las distintas fases involucradas en los compósitos. Esto, brinda las condiciones necesarias para que ocurra un acoplamiento ME mediado por interacciones de polarización de carga interfacial acopladas a interacciones de magnetostricción-piezostricción en las interfaces, con lo cual se tendrían que conceptualizar nuevos tipos de acoplamiento ME, co-mediados por diferentes mecanismos interfaciales.

2.4. Multiferróicos nanoestructurados

Una gran mayoría de los dispositivos MEs que se emplean en la industria hoy en día se basan en conceptos que fueron concebidos hace aproximadamente dos siglos y han sido perfeccionados con el tiempo. Sin embargo, a pesar de su buen desempeño y el profundo conocimiento que se ha acumulado sobre ellos desde hace años, sus propiedades se ven severamente afectadas cuando las dimensiones se reducen varios órdenes de magnitud. Con

la tendencia actual de la ciencia y la tecnología hacia la miniaturización (área conocida como nanotecnología), esto representa un verdadero desafío; cada vez es más necesario desarrollar dispositivos que sean capaces de manipular energía electromagnética en espacios reducidos (un chip comercial actual mide unos cuantos milímetros y está compuesto por millones de microtransistores), donde los cables, bulbos, bobinas y otros tipos de componentes clásicos quedan fuera de las opciones, añadiendo que, el uso de éste tipo de componentes generalmente involucra grandes pérdidas de energía y están basados en modelos clásicos que no contemplan los cambios microscópicos en la estructura de los sistemas involucrados. Los materiales multiferróicos, en este sentido, representan una alternativa para la conversión de energía en dispositivos cuyas dimensiones y funcionalidades deban desempeñarse a nanoescala, ya que permitirían transformar y manipular diferentes tipos de energía, haciendo uso de impulsos magnéticos, eléctricos y/o mecánicos como el interruptor de una lámpara, en espacios reducidos y de forma amigable con el ambiente.

El desempeño de un multiferróico está íntimamente relacionado con la estructura a través de la cual se acoplan sus propiedades. En los multiferróicos de varias fases (o compósitos), se espera incrementar el acoplamiento ME aumentando el área efectiva de contacto entre las fases involucradas, por medio de su integración en forma de nanoestructuras. Hoy en día, es posible acoplar nanoestructuras multiferróicas con diferentes conectividades haciendo uso de nuevas técnicas de fabricación de nanomateriales, como películas delgadas, nanohilos, nanotubos, sistemas núcleo-envolvente (o "*core-shell*" por su trad. al inglés) y sistemas nanoparticulados [40-41]. Sin embargo, es un campo de estudio aún reciente y por tanto afronta grandes desafíos, como las dificultades para escalar a grandes dimensiones los efectos MEs que se dan en unos cuantos nanómetros y las complicaciones involucradas en la caracterización de sus propiedades. Existe una gran necesidad de desarrollar técnicas eficientes de obtención de nanoestructuras multiferróicas, que permitan reproducir los efectos MEs que se dan a nanoescala, en un material en bulto, así como desarrollar nuevas técnicas de caracterización que permitan distinguir las diferentes contribuciones detrás de estos efectos.

3. Síntesis por hidrólisis en poliol

La preparación de óxidos cerámicos por métodos tradicionales (como el método por reacciones de estado sólido) generalmente involucra etapas de formación de las especies deseadas en las que se tiene un control mínimo sobre el tamaño y la morfología de las partículas obtenidas, además de otros parámetros importantes, como el contenido de impurezas, defectos en la estructura y el porcentaje de micro-esfuerzos presentes en las partículas sintetizadas. Durante las últimas décadas, han sido desarrollados diversos métodos para sintetizar partículas de óxidos cerámicos con dimensiones nanométricas, conocidos como métodos de química suave (o "*chimie douce*" por su trad. al francés). Estos métodos son ideales para controlar la homogeneidad en el tamaño y forma de las partículas obtenidas, además de otras propiedades importantes. Mientras que con los métodos tradicionales se obtienen anchas distribuciones de tamaño de partícula, con los métodos de química suave es posible ajustar los parámetros de síntesis para lograr una mejor estadística en el tamaño promedio de las partículas obtenidas. Los parámetros a controlar generalmente son: la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración, el pH, la velocidad de agitación, la naturaleza y tipo de los catalizadores, disolventes y reactantes utilizados, así como las técnicas para separar y recuperar las partículas. Aquí se citan algunos ejemplos de métodos de este tipo: sol-gel [42], coprecipitación-calcinación [43-44] e hidrólisis en poliol [45-47].

El método de hidrólisis en poliol es un método relativamente nuevo basado en el uso de disolventes orgánicos monoméricos de alta constante dieléctrica, que juegan roles importantes durante la formación de las especies deseadas como agentes quelatantes, hidrolizantes, surfactantes y nucleantes. El empleo de este tipo de disolventes permite una buena dispersión de los reactivos durante su disolución, favoreciendo las reacciones químicas a nivel atómico de forma controlada, lo que se traduce, en un crecimiento controlado de las partículas obtenidas. Dado que estos disolventes generalmente son polialcoholes (o polioles), al método se le conoce como método de hidrólisis en poliol. El poliol, disuelve 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 (menores o iguales a la temperatura de ebullición del poliol). Además, el poliol también juega un papel durante la reacción como nucleante de los centros de

crecimiento cristalino y como surfactante, facilitando el contacto de los reactivos por el abatimiento de la tensión superficial. Los disolventes más comúnmente utilizados son: etilenglicol (EG), di-etilenglicol (DEG), tri-etilenglicol (TriEG), tetra-etilenglicol (TEG) y 1,2-propanodiol, dependiendo del disolvente será la forma y tamaño de las partículas obtenidas [48].

Para montar un equipo de laboratorio de síntesis por hidrólisis en poliol no se requiere material de alta sofisticación ni alto costo, se requieren únicamente instrumentos de cristalería básica como matraces y refrigerantes, así como agitadores mecánicos y controladores de temperatura (en la figura 8 se muestra un diagrama donde se ilustra el montaje de un equipo para hidrólisis en poliol). Esto es una gran ventaja sobre otros métodos que utilizan condiciones duras para obtener los productos finales, como altas presiones, atmósferas especiales o altas temperaturas de reacción, que incrementan el costo de producción considerablemente.

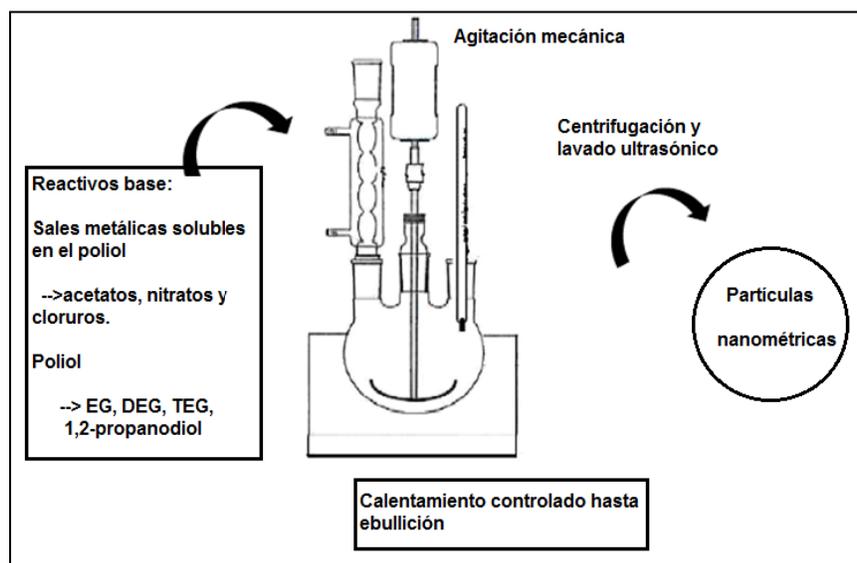


Figura 8. Montaje de un equipo *chimie douce* para síntesis por poliol.

Una metodología estándar para obtener nanopartículas (NPs) de óxidos cerámicos por hidrólisis en poliol puede describirse de la siguiente manera: se parte de acetatos de las especies metálicas involucradas y se disuelven en el poliol (en cantidades estequiométricas)

I. ANTECEDENTES

dentro de un matraz adaptado para agitación mecánica y reflujo; debido a que los acetatos son poco solubles en los polioles a temperatura ambiente, se debe aplicar calor al matraz hasta llegar a la temperatura de ebullición (T_e) y así promover la disolución total de los acetatos. La solución correspondiente se mantiene en ebullición durante cierto tiempo (tiempo de reacción) permitiendo que se lleven a cabo las reacciones necesarias para formar las especies finales, que precipitan dentro del matraz en forma de NPs. Estas, son finalmente recuperadas por centrifugación o decantación.

Las reacciones que se llevan a cabo durante el tiempo de reacción en el método polioliol siguen mecanismos que aún se están investigando y no se comprenden a la perfección. Sin embargo, a la fecha los grupos líderes han reportado avances importantes [49]. El mecanismo más aceptado hasta el momento se basa en asignar dos roles importantes a los iones acetato formados después de la disolución de los reactivos en el polioliol; por un lado, desprotonan parcialmente al polioliol dando lugar a la formación de grupos alcóxido y por otro, actúan como agentes acomplejantes rodeando al catión metálico para formar los alcoxiacetatos correspondientes. Es entonces que se induce o se fuerza (de lo cual término: “hidrólisis forzada en polioliol”) la hidrólisis de los alcoxiacetatos, calentando la solución a ebullición y con reflujo. Durante esta última etapa se llevan a cabo las reacciones de olación-oxolación que forman los óxidos finales, seguidas por la nucleación y la cristalización de las NPs. Este mecanismo, es muy similar al que ocurre en el método de sol-gel, en el cual los alcoxiacetatos se van formando al agregar una solución ácida a otra conteniendo el precursor alcóxido, a diferencia del método en polioliol, donde el alcoxiacetato se forma in-situ.

Es necesario tener control sobre el tamaño, la morfología y la composición de las NPs obtenidas ya que sus propiedades dependen fuertemente de ello. Se han identificado dos parámetros que juegan un papel crucial: la relación de hidrólisis, impuesta por la cantidad molar de agua respecto a la cantidad molar de metales presentes y la concentración total de sales. Una buena combinación de éstos dos parámetros dará como resultado NPs de alta cristalinidad (con pocos defectos estructurales), con dimensiones nanométricas y una forma homogénea. Otra propiedad importante a controlar es el grado de dispersidad o de aglomeración de las NPs después de la síntesis. Se pueden obtener partículas dispersas y aisladas unas de otras, o, variando sólo unos pocos parámetros, partículas agregadas en cúmulos (donde las

interacciones serán muy distintas a las interacciones de las partículas aisladas). Este aspecto es de suma importancia en el caso de NPs de óxidos ferrimagnéticos y ferroeléctricos (como la ferrita de cobalto y el titanato de bario) ya que la variación de las interacciones magnetostáticas o electrostáticas entre cada partícula, según sea el caso, tendrá un fuerte impacto en sus propiedades.

4. Sinterización por chispa de plasma (*Spark Plasma Sintering*)

La sinterización de materia sólida por medio de tratamientos térmicos para fabricar materiales tiene 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 que se conocen, 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 [50]. 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 como ciencia del estado sólido, comienza hasta los años 1920-1950 [51].

El dominio y la comprensión de los aspectos más importantes detrás de los procesos de sinterización, ha dado lugar a nuevas ramas de la ciencia que buscan desarrollar técnicas más eficientes de consolidación (o sinterización) de materiales. La eficiencia en un proceso de sinterización se puede optimizar incrementando la energía que activa la difusión de la materia sólida involucrada. Una forma de hacer esto, que recientemente ha dado muy buenos resultados, es activar los procesos de sinterización mediante el uso de corrientes eléctricas. Las primeras patentes registradas sobre el uso de descargas o corrientes eléctricas en la sinterización de muestras metálicas se remontan a 1933 [52, 53]. Posteriormente se reportaron varios trabajos que introdujeron el término "*Spark Sintering*" (del inglés que significa: "sinterización por chispa") como una forma de llamar al proceso de sinterización activado con corrientes eléctricas [54-57]. En las últimas décadas, han sido desarrollados diversos equipos comerciales para densificar (o consolidar) muestras sólidas por medio de sinterización activada

I. ANTECEDENTES

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 o sinterización asistida por plasma), “*Pulsed Electric Current Sintering*” (PECS o sinterización por pulsos de corriente eléctrica), “*Electric Pulse Assisted Consolidation*” (EPAC, también conocido como electroconsolidación) y “*Spark Plasma Sintering*” (SPS, o sinterización por chispa de plasma) [58-59]. A pesar de que los métodos de sinterización basados en la activación de la difusión por corrientes eléctricas han sido referidos con distintos nombres, de todos ellos, el más común muy probablemente sea el de sinterización por chispa de plasma (o SPS). Sin embargo, en publicaciones recientes investigadores que utilizaron algún equipo de nombre comercial registrado como SPS, reportaron sus experimentos como PECS, esto, para evitar 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: sinterización por chispa de plasma, y las siglas; SPS (por su traducción al inglés), con fines de practicidad y en vista del gran número de investigadores y publicaciones que han referido al método de esta manera.

La técnica SPS, conocida en español como sinterización por chispa de plasma, es una técnica no convencional que se basa en colocar una muestra en polvo dentro de un dado de moldeo especialmente diseñado para ello (generalmente se utilizan dados de grafito) y aplicarle una presión uniaxial, al mismo tiempo que se hacen pasar pulsos de corriente DC a través del dado de moldeo, que inducen el aumento en la temperatura de la muestra por efecto Joule (figuras 9 y 10). Para esto, el dado utilizado debe ser capaz de conducir la corriente y ser estable a las temperaturas y presiones de sinterización. La presión aplicada a la muestra suele estar entre 100 y 200 MPa, esto, aunado a la alta tasa de calentamiento que se alcanza por el paso de la corriente (hasta 1000°C/min en muestras muy conductoras) y a los altos valores de la corriente pulsada (desde unas decenas hasta cientos de amperes), permite reducir considerablemente las temperaturas y tiempos de sinterizado de diversos materiales. Además, esta forma de activar los procesos de sinterización hace posible una consolidación cuasi total de los precursores, que se traduce en la obtención de sólidos de alta densidad (mayor al 95% de la densidad teórica).

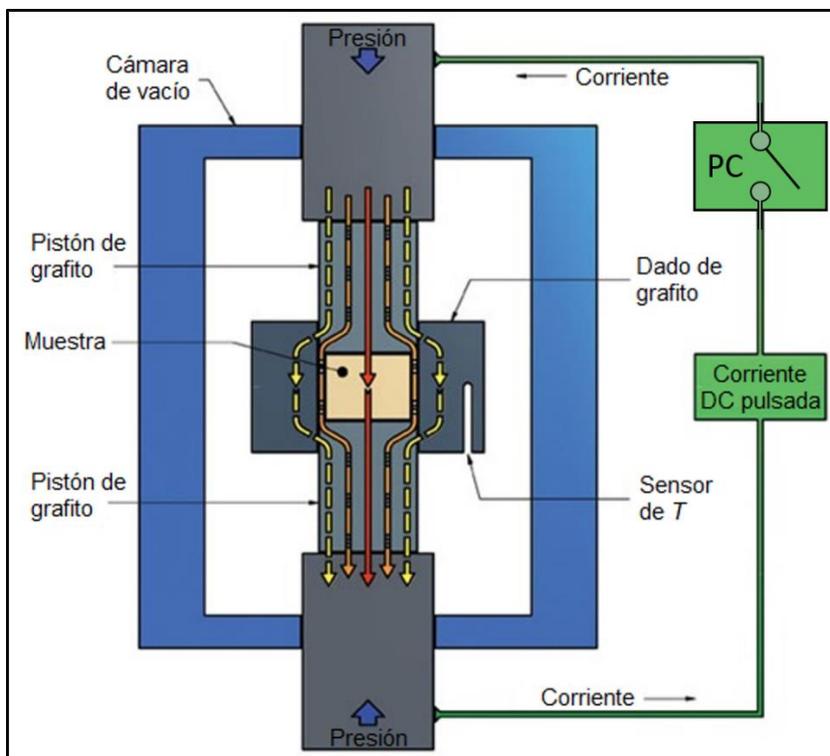


Figura 9. Diagrama ilustrativo de la técnica SPS. Las flechas indican un supuesto del sentido de la corriente para el caso de la sinterización de un material conductor; el color rojo representa las zonas más calientes y de color amarillo las más frías.

Los valores de corriente que deben ser aplicados para lograr una buena consolidación dependen en gran medida de la conductividad de la muestra que se va a sinterizar, además de la tasa de crecimiento granular de las fases presentes y, por supuesto, del diámetro del dado de moldeo. Si la muestra es conductora (figura 9), el flujo del campo eléctrico permeará en su interior fácilmente dando lugar a altas tasas de calentamiento, promovidas por altos valores de corriente (aplicando una diferencia de potencial moderada, menor a 20 V). Cuando la muestra es aislante, los valores de corriente inducidos por el mismo potencial son bajos ya que el flujo eléctrico no pasa a través de la muestra sino a través del dado de moldeo. A pesar de esto, incluso con muestras aislantes, los pulsos eléctricos presentes en el proceso SPS representan una contribución importante a la difusión, logrando así un sinterizado más eficiente (en comparación a un proceso de sinterización convencional sin activación por corriente eléctrica).

I. ANTECEDENTES

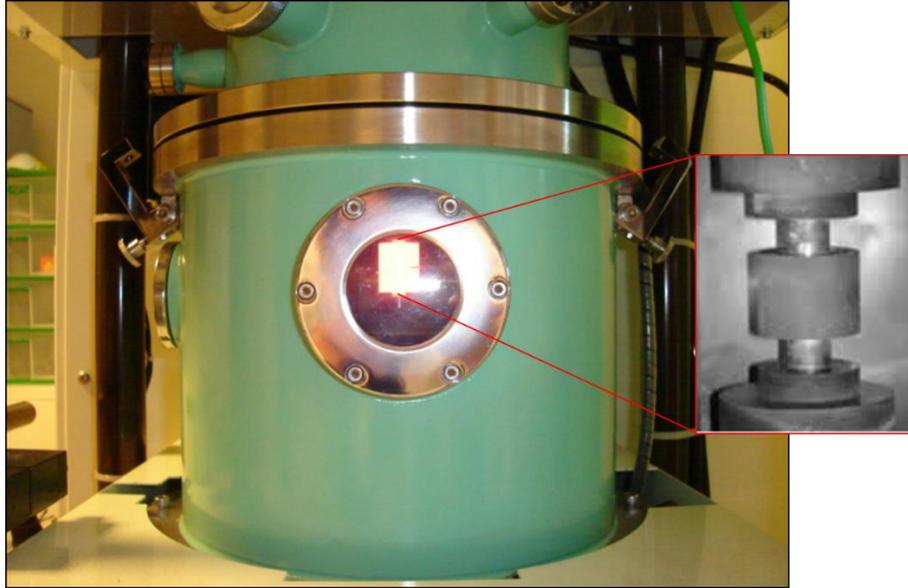


Figura 10. Fotografías del equipo *SPS* y el dado de moldeo utilizados para obtener las muestras de este trabajo.

En vista de que largos tiempos de sinterización generalmente 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 éxito de la técnica también se ha hecho notar por la mejora considerable en la microestructura de los materiales obtenidos, con base en los siguientes aspectos: se obtienen fronteras de grano más definidas, muy baja porosidad y densidades cercanas la densidad teórica, altas permitividades, mejores propiedades magnéticas y termoeléctricas, así como una menor segregación de impurezas a las fronteras de grano [60-67]. Aún más, el proceso *SPS* ha sido utilizado simultáneamente para sintetizar y densificar cerámicas nanoestructuradas, materiales intermetálicos y compósitos en bulto [68, 69].



II. EXPERIMENTOS

1. Síntesis por hidrólisis en poliol

1.1. Nanopartículas de ferrita de cobalto

Se sintetizaron NPs de ferrita de cobalto con diferentes composiciones de cobalto (CFO1 y CFO7) siguiendo el procedimiento que se muestra en el diagrama 1 y se describe a continuación. (Se escogieron estas composiciones debido a que se han reportado en la literatura valores máximos de magnetostricción y anisotropía, por tanto, diferencias importantes en las propiedades magnéticas [16]).

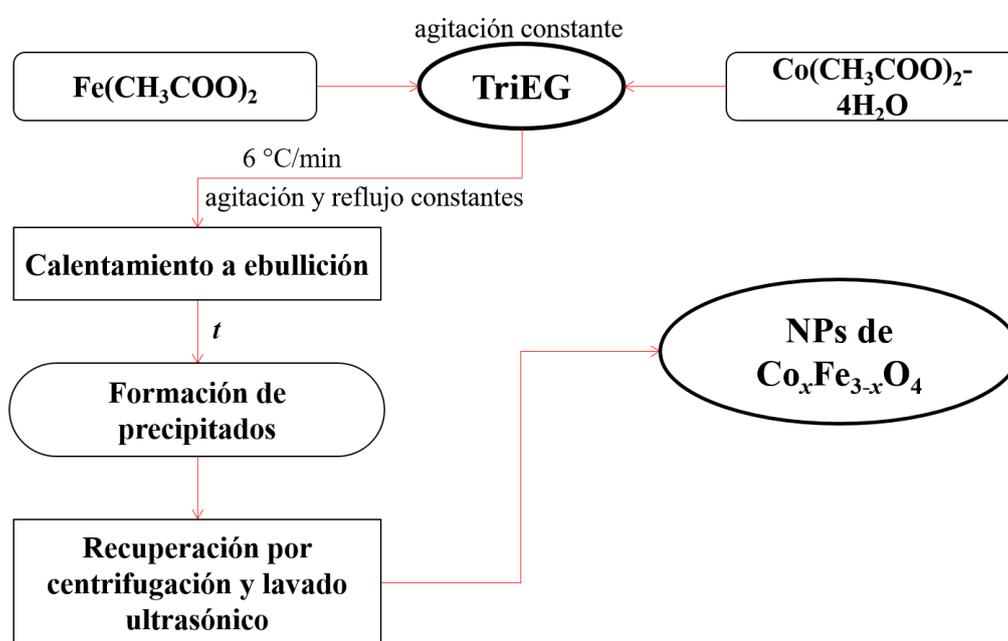


Diagrama 1. Síntesis de NPs de ferrita de cobalto.

Primero, se pesaron cantidades estequiométricas de acetato de cobalto tetrahidratado, con fórmula química: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y acetato de hierro, con fórmula química: $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (de Merck y Aldrich >95%, respectivamente), para ser vertidas posteriormente en un cierto volumen de tri-etilenglicol (TriEG, de Sigma-Aldrich >99%, tabla 1) dentro de un matraz redondo adaptado con un refrigerante y agitación mecánica constante. La solución correspondiente fue entonces llevada a ebullición a una tasa de calentamiento de 6 °C/min con reflujo y agitación constantes. A partir de este momento se comenzó a medir el tiempo y se mantuvo la solución en ebullición bajo las mismas condiciones hasta que se alcanzó el tiempo de reacción (t , ver tabla 1 para consultar tiempos

II. EXPERIMENTOS

y temperaturas de reacción). Al momento que comienza la ebullición, se observa que los reactivos están totalmente disueltos y se forma una suspensión con precipitados negros. Una vez que se alcanzó el tiempo de reacción, se retiró la fuente de calor del matraz y se permitió que la solución enfriara naturalmente hasta llegar a temperatura ambiente. Las NPs precipitadas dentro del matraz fueron recuperadas posteriormente por centrifugación a 22 rpm (máximo) y lavadas varias veces con etanol y acetona en un baño ultrasónico. Posteriormente se secaron en una estufa a 70°C con atmósfera de aire durante toda una noche y se molieron en un mortero de ágata. Finalmente, se obtuvieron alrededor de 8 g por litro de reacción de un polvo muy fino color negro.

Tabla 1. Cantidades estequiométricas y parámetros de reacción de la síntesis de $Co_xFe_{3-x}O_4$.

x	Co(CH ₃ COO) ₂ - 4H ₂ O (g)	Fe(CH ₃ COO) ₂ (g)	V(L)	t (h)	T_e (°C)
1	6.23	9.13	0.5	3	250
0.7	7.76	18.4	1	6	245

1.2. Nanopartículas de titanato de bario

Se sintetizaron NPs de titanato de bario haciendo uso del método de hidrólisis en poliol modificado que se muestra en el diagrama 2 y se describe detalladamente a continuación. Primero, se pesó una cierta cantidad de acetato de bario, con fórmula química: Ba(CH₃COO)₂ (de Normapur, Prolabo >98%) y se disolvió en 850 mL de di-etilenglicol (DEG, de Sigma-Aldrich >99%) dentro de un matraz redondo adaptado con agitación mecánica y atmósfera de Ar (sin calentamiento). En una primera etapa, se burbujeó gas Ar directamente a la solución durante 6 h (aproximadamente) agitando constantemente y con el sistema abierto, después, se cerró el sistema y se continuó burbujeando durante 5 min más para saturar la atmósfera de Ar. Una vez cerrado el sistema y detenido el burbujeo de Ar se mantuvo la agitación constante hasta observar la disolución total del acetato (aproximadamente 6 h después). Posteriormente, se abrió nuevamente el sistema y se añadió una cantidad estequiométrica de isopropóxido de titanio, con fórmula química: Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (de Acros Organics >98%, burbujeado con N₂) y se volvió a cerrar el sistema para agitar mecánicamente durante 1 h más (después de añadir el isopropóxido se volvió a burbujear Ar a la solución durante 5 min). Al momento de añadir el isopropóxido la solución previamente transparente adquiere un tono naranja. Se adapta entonces el matraz con un

refrigerante a sistema abierto y se añade una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio (NaOH, de Acros Organics, burbujeado con N₂) previamente disuelta en el volumen de DEG necesario para completar un litro de solución en el matraz. Se observa la aparición de precipitados blancos y se forma una suspensión de color blanquecino.

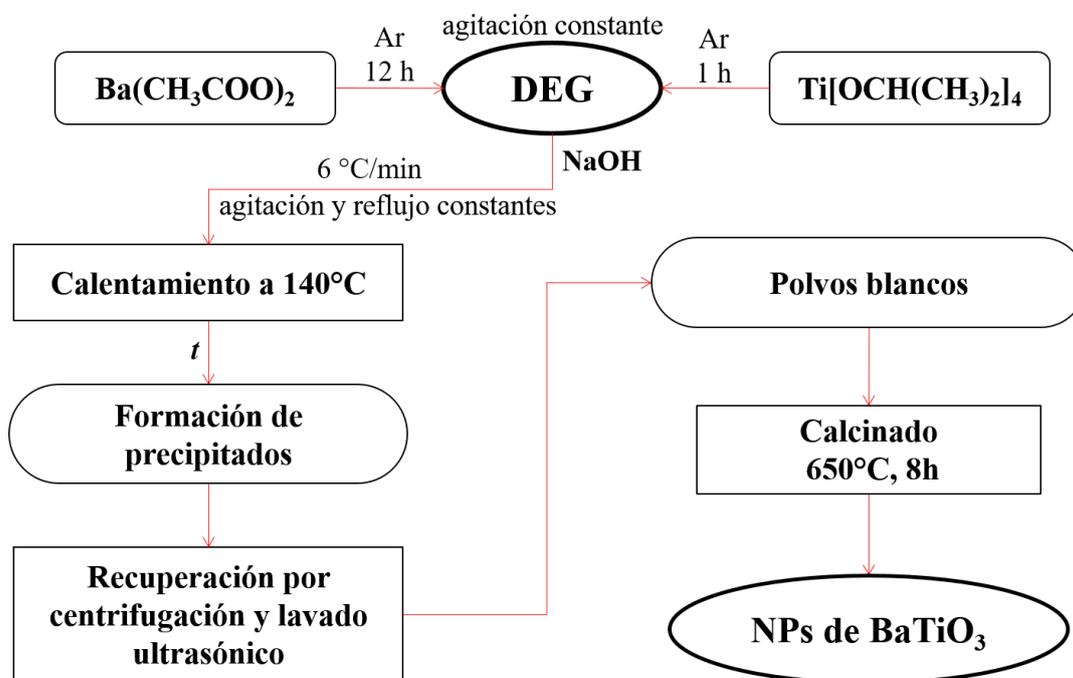


Diagrama 2. Síntesis de NPs de titanato de bario.

Una vez añadida la solución de NaOH, la mezcla resultante se calienta hasta 140 °C a una tasa de calentamiento de 6 °C/min, con agitación y reflujo constantes. A partir de este momento se comenzó a medir el tiempo y se mantuvo la solución bajo las mismas condiciones hasta que se alcanzó el tiempo de reacción (*t*, ver tabla 2 para consultar tiempos y temperaturas de reacción). Una vez cumplido el tiempo de reacción, se retiró la fuente de calor del matraz y se permitió que la solución enfriara naturalmente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los sólidos precipitados dentro del matraz fueron recuperados posteriormente por centrifugación a 22 rpm (máximo) y lavados varias veces con etanol y acetona en un baño ultrasónico. Los precipitados así recuperados se secaron dentro de una estufa a 70 °C con atmósfera de aire durante toda una noche. Los polvos obtenidos fueron calcinados en un horno a 650 °C con atmósfera de aire durante 2, 6 y 8 h, para averiguar el efecto del tiempo de calcinación en la cristalización de la fase de titanato de bario. Finalmente, se obtuvieron alrededor de 5 g por litro de reacción de un polvo muy fino color blanco.

II. EXPERIMENTOS

Tabla 2. Cantidades estequiométricas y parámetros de reacción de la síntesis de BaTiO₃.

Ba(CH ₃ COO) ₂ (g)	Ti(O ⁱ Pr) ₄ (mL)	NaOH (g)	V(L)	t (h)	T (°C)
10.43	11	3.2	1	3	140

2. Sinterización por chispa de plasma (SPS)

Las NPs sintetizadas mediante hidrólisis en poliol (BTO, CFO1 y CFO7), previamente caracterizadas estructural y microestructuralmente, fueron utilizadas como precursores para sinterizar materiales multiferróicos compósitos por SPS, en forma de pastillas sólidas de alta densidad con diferentes conectividades (en mezclas y multicapas) y proporciones de las fases de BTO, CFO1 y CFO7. También fueron sinterizadas muestras de las fases aisladas con las mismas condiciones para comparar sus propiedades. La dimensión de las pastillas sinterizadas mediante esta técnica depende del diámetro del dado de moldeo utilizado, así como de la cantidad y la densidad del precursor del que se parte; en los experimentos de este trabajo se utilizaron dados de moldeo de 8 mm de diámetro y se pesaron cantidades alrededor de 1 g de los precursores, para obtener pastillas con 3 mm de espesor y 1 mm por capa (aproximadamente), en el caso de las multicapas (ver figura 11).

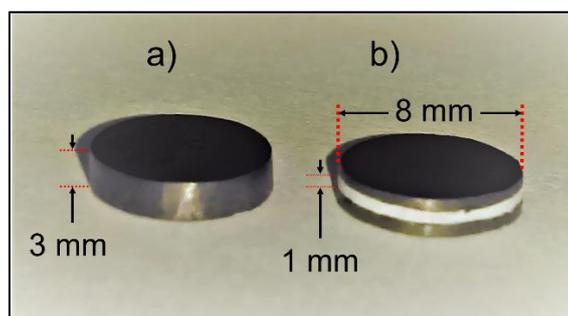


Figura 11. Fotografía de dos muestras sinterizadas: a) CFO1 sinterizada por separado y b) una tri-capa CFO1/BTO/CFO1.

El procedimiento llevado a cabo en los experimentos de sinterización SPS, para obtener las muestras aquí estudiadas se describe de forma general, a continuación:

1. Se comienza pesando aproximadamente 1 g del precursor y se deposita en el interior del dado de moldeo, previamente recubierto con papyex (papel grafito).

2. Se cierra el dado con dos pistones de grafito en caras opuestas (también recubiertas con papyex) y se transmite una presión de 50 MPa a través de ellos. Se hace vacío en la cámara.
3. Se hace pasar entonces una corriente pulsada a través de los pistones, con un equipo DR. SINTER515S SYNTEX SPS (ubicado en el ICMPE, CNRS Thiais, Francia), permitiendo que la temperatura ascienda por efecto joule con una tasa relativamente lenta (38°C/min) hasta una primera rampa de calentamiento a 280°C; durante los últimos 100°C se va incrementando la presión progresivamente desde 50 hasta 100 o 120 MPa (el tiempo de permanencia en esta rampa a 280°C no excede los 10 min). Se mantiene el proceso a estas condiciones para evitar una desgasificación descontrolada de la materia orgánica remanente de la síntesis en polioliol y así, evitar una posible explosión del dado de moldeo.
4. La temperatura entonces se incrementa hasta la temperatura de sinterización (a 500°C o 650°C, dependiendo del tratamiento) y se mantiene el sistema en estas condiciones alrededor de 5 min.
5. Finalmente, para terminar el tratamiento se libera la presión aplicada a los pistones progresivamente y se detienen los pulsos de corriente. La muestra sinterizada se deja enfriar naturalmente y se retira cuidadosamente del dado de moldeo.

La temperatura de sinterización se escogió con base en la observación de la derivada del desplazamiento de los pistones con respecto al tiempo (dZ/dt); se asume que un desplazamiento de los pistones a presión constante, es indicación de que se ha alcanzado la temperatura de mayor densificación.

Para el caso de la sinterización de mezclas de NPs de titanato y ferrita, antes de colocar los precursores en el dado de moldeo, estos se pesaron en la proporción deseada y se homogenizaron por medio de molienda mecánica lineal de baja energía (alrededor de 200 cpm durante 20 min), utilizando balines de carburo de tungsteno. Esto garantiza una buena homogeneidad de las fases involucradas sin riesgo de tener impurezas después de la molienda. Una vez teniendo los precursores homogenizados se procedió a sinterizar la muestra correspondiente siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

Para el caso de las multicapas, primero se colocó una capa de precursores de ferrita en el fondo del dado de moldeo y posteriormente estos se compactaron con una prensa manual. Después, se colocó otra capa de precursores de titanato por encima de los precursores de ferrita pre-compactados y se volvió a aplicar presión con la prensa manual;

II. EXPERIMENTOS

así sucesivamente hasta lograr el número de capas deseado. Una vez que se tuvieron todas las capas dentro del dado de moldeo previamente compactadas con la prensa manual, este se colocó en el interior de la cámara *SPS* y se procedió a su sinterización siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

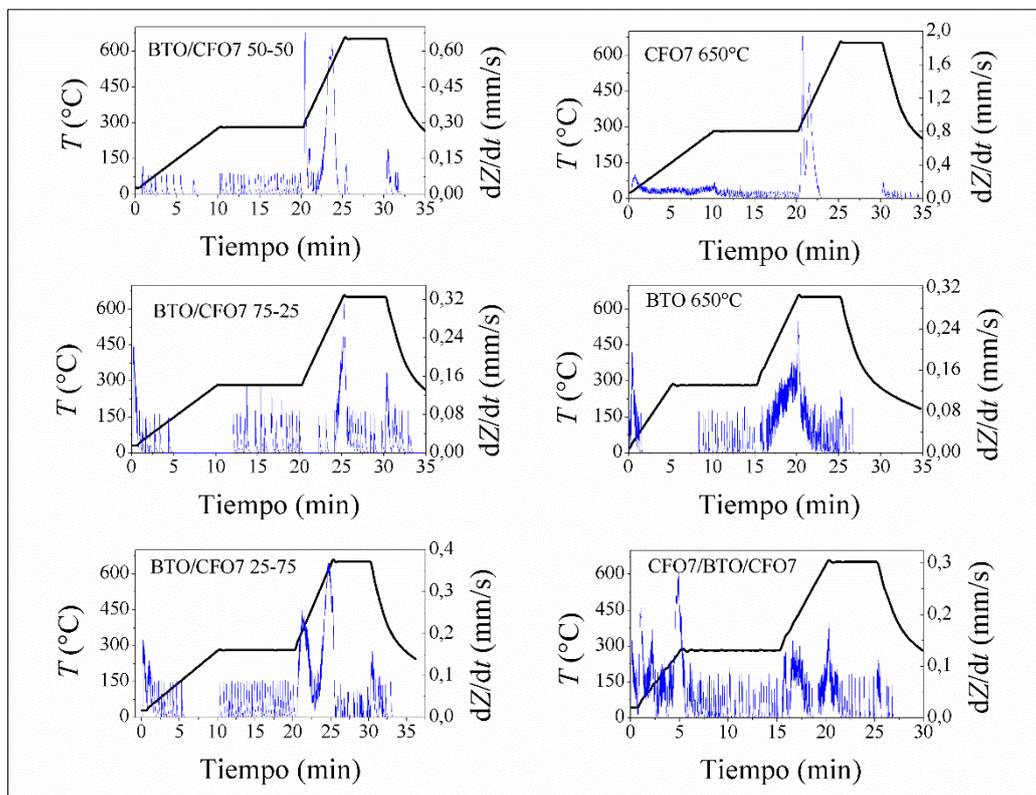


Figura 12. Perfiles de sinterización *SPS* de muestras seleccionadas. En negro el perfil de temperatura y en azul la derivada del desplazamiento de los pistones con respecto al tiempo.

En la figura 12 se muestran perfiles de sinterización seleccionados, empleados para densificar las muestras siguientes: mezclas de NPs BTO/CFO7 sinterizadas juntas a 650°C, en distintas proporciones; 50-50, 75-25 y 25-75, respectivamente, así como muestras aisladas de NPs de BTO y CFO7 sinterizadas a 650°C y una tri-capa CFO7/BTO/CFO7 sinterizada a la misma temperatura.

3. Difracción de rayos X

Se realizaron experimentos de difracción de rayos X (DRX) a muestras obtenidas directamente de la síntesis por hidrólisis en poliol y a las muestras sinterizadas por *SPS* para determinar la estructura y las fases cristalinas presentes en cada una de ellas. Para esto se

utilizaron dos difractómetros funcionando con radiación $K\alpha$ de un blanco de cobalto (Co, longitud de onda $\approx 1.79 \text{ \AA}$) en el rango $10\text{-}120^\circ$ de la escala 2θ (geometría Bragg-Brentano). Uno de los equipos es un difractómetro Panalytical X'pertPro, equipado con un detector multicanal X'celerator (ubicado en el laboratorio ITODYS de la Universidad de Paris Diderot); el otro, es un difractómetro Siemens D5000 equipado con un detector Scintillator y un monocromador de carbono en el segundo brazo (ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM). Se varió el tamaño y tiempo de paso utilizados en las corridas para lograr la mejor resolución en los patrones de difracción resultantes, dependiendo de la composición de cada muestra. Se utilizaron pasos alrededor de 0.025° para las muestras con una fase mayoritaria y alrededor de 0.1° para las muestras con composiciones relativas intermedias de titanato y ferrita. El tiempo de cada paso fue de aproximadamente 2 s, obteniendo alrededor de 4000 puntos por corrida con el equipo marca Panalytical y alrededor de 2000 puntos por corrida con el equipo Siemens.

Se determinó el parámetro de red, el diámetro promedio de dominio de difracción coherente (o tamaño de cristalita) y otros parámetros estructurales de las fases cristalinas identificadas, mediante el refinamiento de los patrones correspondientes con ayuda del software MAUD. El programa MAUD es un software desarrollado para analizar espectros de difracción/reflectividad que está basado en el método Rietveld [70] principalmente, pero no limitado a éste, ya que se complementa con el análisis simultáneo de diferentes espectros por transformada de Fourier (multi-espectro). Esto permite obtener la estructura cristalina, composición y microestructura de las fases analizadas, paralelamente con los parámetros de textura y estrés residual (micro-esfuerzos). El programa utiliza el método RITA/RISTA desarrollado por Lutterotti et al [71,72] y es diferente a otros programas por la forma en que trata el ensanchamiento de pico (característica de gran importancia para el análisis de NPs). En lugar de utilizar una sola fórmula de Caglioti (o análogas) para describir la variación del ensanchamiento en función de 2θ como una suma de las contribuciones del equipo y de la muestra, MAUD hace un tratamiento por separado de las aberraciones provenientes de cada contribución. La contribución instrumental es guardada en una fórmula de Caglioti y puede ser utilizada para otros análisis; en los análisis efectuados para este trabajo se utilizó una referencia de LaB_6 libre de micro-esfuerzos para calibrar la contribución por ensanchamiento instrumental de cada equipo. El ensanchamiento causado por aberraciones en la muestra fue entonces determinado para cada fase a partir del tamaño de cristalita y el porcentaje de micro-esfuerzos haciendo uso del método desarrollado por Popa [73].

II. EXPERIMENTOS

4. Fluorescencia de rayos X

La composición química de las NPs de ferrita sintetizadas por el método de hidrólisis en poliol, fue verificada analizando la radiación de la fluorescencia emitida por las capas internas de los átomos presentes en las muestras, al bombardearlas con un haz de electrones de alta energía. Para esto se utilizó un espectrómetro de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés: Energy Dispersive Spectrometer) montado en un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM 6100, operando a 15 kV.

5. Microscopías

La microestructura y la polidispersidad de las NPs sintetizadas por hidrólisis en poliol fue investigada por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés: Transmission Electron Microscopy). Pequeñas cantidades de las NPs sintetizadas fueron suspendidas en etanol y una gota de cada suspensión resultante fue evaporada en rejillas especiales. Las NPs depositadas en las rejillas después de la evaporación fueron observadas con un microscopio JEOL-100-CX II operando a 100 kV.

La microestructura y la porosidad de las muestras sinterizadas por SPS fue investigada por medio de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM por sus siglas en inglés: *Field Emission Scanning Electron Microscopy*). Antes de realizar el análisis, cada muestra fue fracturada golpeándola con un martillo seleccionando una porción de los trozos restantes para su análisis. De esta forma fue posible enfocar y observar el interior de la microestructura de las muestras con un microscopio Supra40 ZEISS FEG-SEM, operando a 5 kV.

6. Caracterización magnética

Haciendo uso de un magnetómetro de muestra vibrante (o VSM por sus siglas en inglés: *Vibrating Sample Magnetometer*) marca y modelo LDJ-9600, se midieron ciclos de histéresis magnética (aplicando un campo magnético hasta 12 kOe, a temperatura ambiente) a muestras de las NPs de ferrita de cobalto (CFO1 y CFO7) sintetizadas por hidrólisis en poliol y a las siguientes muestras sinterizadas por SPS: NPs de CFO1 y CFO7 sinterizadas por separado a 500°C, NPs BTO/CFO1 mezcladas en proporción 50-50 (respectivamente) y

sinterizadas a 500°C y, una tri-capa CFO1/BTO/CFO1 sinterizada a 650°C. En el caso de las muestras sinterizadas, se midieron los ciclos de histéresis aplicando el campo magnético de forma paralela al plano de las pastillas.

También se midieron curvas de magnetostricción aplicando un campo magnético (hasta 10 kOe) a muestras de NPs CFO1 y CFO7 sinterizadas por separado a 500°C. Para esto, las muestras en forma de pastilla con sus caras previamente pulidas se adaptaron con un dispositivo para medir la deformación. El dispositivo consta de un material conductor de referencia (cuya magnetorresistencia es despreciable) que se adhiere a una cara de la muestra (previamente pulida) con pasta epóxica, aplicando presión continua durante una noche (figura 13). La resistencia R de una porción de este material con una cierta longitud l y sección transversal A está dada por:

$$R = \rho_e \frac{l}{A}$$

donde ρ_e es su resistividad eléctrica. De tal forma que es posible medir el cambio de dimensiones en la muestra por medio del cambio en la resistencia del dispositivo (ΔR es proporcional a Δl). Se aplicó entonces un campo magnético (0 - 10 kOe) paralelo al plano de la muestra y se midió su cambio de dimensiones, para obtener así la respuesta en magnetostricción (λ , ver página 15).

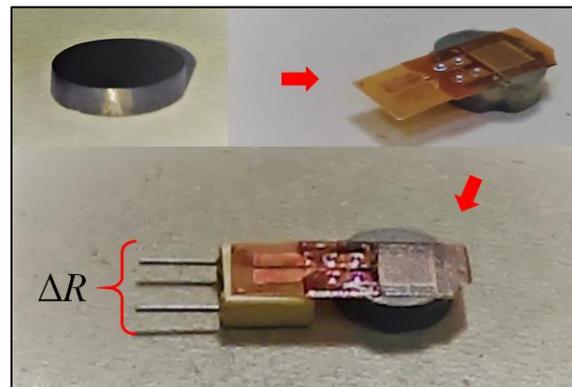


Figura 13. Adaptación del dispositivo para medir la magnetostricción de una muestra de ferrita sinterizada por SPS.

7. Caracterización ferroeléctrica

Se midieron ciclos de polarización en función del campo eléctrico aplicado a distintas muestras sinterizadas conteniendo BTO: una muestra de BTO sinterizado por separado, una

II. EXPERIMENTOS

porción de BTO extraída de una tri-capa y las multicapas CFO1/BTO/CFO1, CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1 y CFO7/BTO/CFO7. Para tal efecto se utilizó un polarizómetro RADIANT Tech. Inc. Precisión RT66B trabajando hasta 4 kV. Antes de polarizar las muestras, estas fueron adaptadas con electrodos en forma de capacitores de placas paralelas, depositando oro en cada una de sus caras (previamente pulidas) evaporado de un blanco con una evaporadora de arco eléctrico JEOL-JFC1100. Posteriormente, se recubrieron las áreas evaporadas (con alrededor de 5 mm de diámetro) con pasta de plata y se secaron en una estufa a 70°C durante toda una noche. Los electrodos finalmente quedaron adaptados a las muestras con la configuración de un capacitor de placas paralelas, con un factor geométrico igual al espesor de cada muestra dividido entre el área evaporada (figura 14, dentro). Se midieron ciclos sucesivos de polarización contra campo eléctrico aumentando el voltaje aplicado a los electrodos cada 200 V, desde 200 V hasta observar el voltaje de ruptura de las muestras (entre 1 y 3 kV). Se seleccionaron los ciclos a los cuales se obtuvo una señal con mayor resolución.

8. Caracterización magnetoeléctrica

Con el objetivo de analizar los efectos magnetoeléctricos presentes en las muestras obtenidas, se desarrolló la técnica de caracterización magnetoeléctrica: Espectroscopía de Impedancias bajo campo magnético (EI-H).

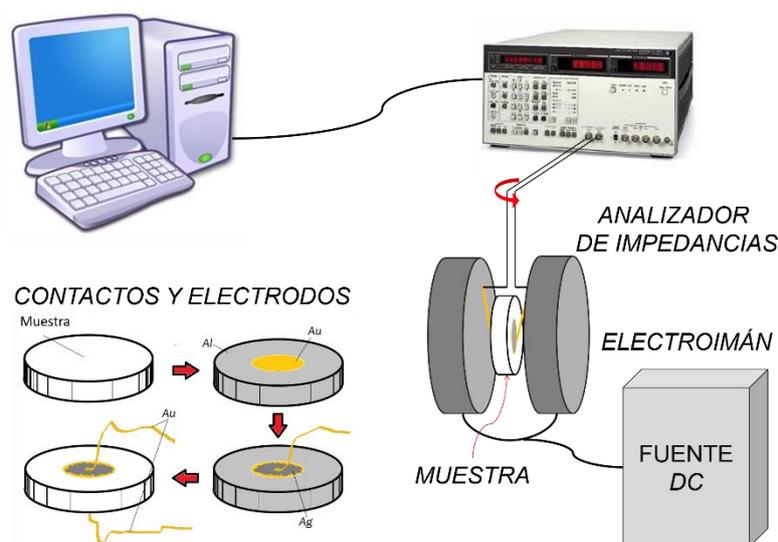


Figura 14. Ilustración del montaje experimental implementado para realizar las mediciones EI-H.

Esta técnica se basa en la medición de la respuesta de impedancia bajo los principios de la Espectroscopía de Impedancias (EI), mientras se aplica de manera simultánea un campo magnético DC (0 - 12 kOe), se hace barrer la frecuencia de la señal eléctrica AC (5 Hz – 13 MHz) y la temperatura, (ver figura 14). Antes de medir, las muestras fueron adaptadas con electrodos de la misma forma que fueron adaptadas para la caracterización ferroeléctrica (figura 14, dentro). Se midieron las diferentes corridas aplicando un voltaje eléctrico AC a los electrodos (con amplitud de 1 V) al mismo tiempo que se aplicó el campo magnético. Se hizo variar el ángulo entre el campo magnético y el plano de las muestras de 0 a 90°. Esto, a su vez, determinó dos configuraciones distintas: perpendicular y paralela, respectivamente, de la orientación del campo magnético con respecto a la dirección del campo eléctrico de la señal AC (figura 15).

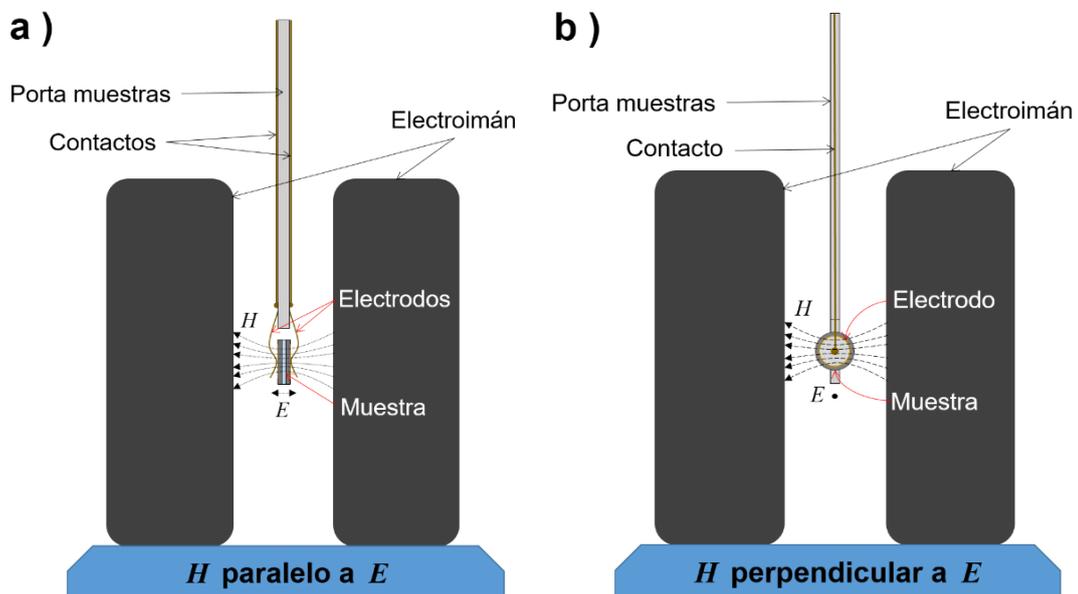


Figura 15. Ilustración de la forma en que se ajustaron las dos configuraciones de medición IS-H: a) el campo magnético perpendicular al plano de la muestra y paralelo al campo eléctrico y b) el campo magnético paralelo al plano de la muestra y perpendicular al campo eléctrico.

De esta forma se midió la respuesta en impedancia a diferentes campos magnéticos (0 - 12 kOe), en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz y a distintas temperaturas (40 - 170°C), de muestras de NPs mezcladas: BTO/CFO1 y BTO/CFO7 en proporción 50-50, sinterizadas a 500°C y a 650°C respectivamente. También se midió una muestra de NPs de ferrita de cobalto CFO1 sinterizadas por separado a 500°C, así como las multicapas: CFO1/BTO/CFO1 y CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1.



III. RESULTADOS

1. Síntesis por hidrólisis en poliol

1.1. Nanopartículas de ferrita de cobalto

1.1.1. Análisis de difracción de rayos X

Los patrones de difracción correspondientes al análisis *DRX* efectuado a las NPs de ferrita de cobalto (CFO1 y CFO7) obtenidas directamente de la síntesis por hidrólisis en poliol, se presentan en la figura 16. Ambas composiciones muestran reflexiones anchas en los ángulos característicos de una estructura de tipo espinela, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$, la cual fue refinada haciendo uso del software MAUD. Los patrones refinados se muestran en rojo en la misma figura.

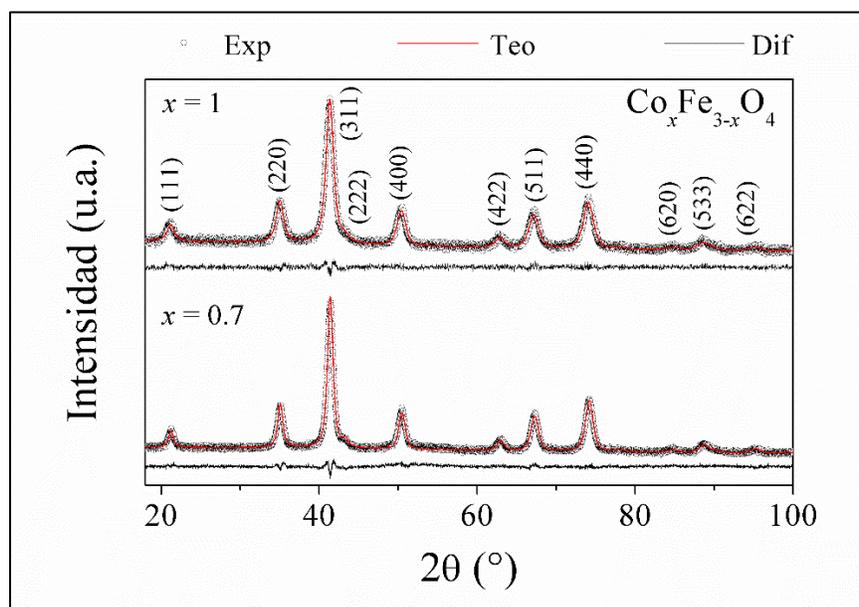


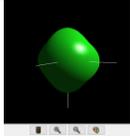
Figura 16. Patrones de difracción experimentales de las NPs obtenidas de ferrita de cobalto con diferentes composiciones y los refinamientos correspondientes.

1.1.1.1. Parámetros refinados con MAUD

Con el refinamiento de las estructuras observadas mediante el análisis DRX fueron obtenidos diferentes parámetros, como el parámetro de red (a), el diámetro ($\langle r \rangle$) y la forma promedio de cristalita, además del porcentaje de micro-esfuerzos presente en las muestras.

Estos parámetros se muestran en la tabla 3 junto con los parámetros de calidad de los refinamientos (sig, rw y rwb).

Tabla 3. Parámetros refinados a los patrones de difracción de las NPs de ferrita cobalto.

x	sig	rw	rwb	a (Å)	$\langle r \rangle$ (nm)	Micro-esfuerzos (%)	Forma aproximada
1	1	3.5	3.3	8.38 (1)	9.0 (1)	0.0060 (2)	
0.7	1.3	2.9	3.1	8.37 (2)	12.6 (1)	0.0045 (1)	

1.1.2. Análisis de fluorescencia de rayos X

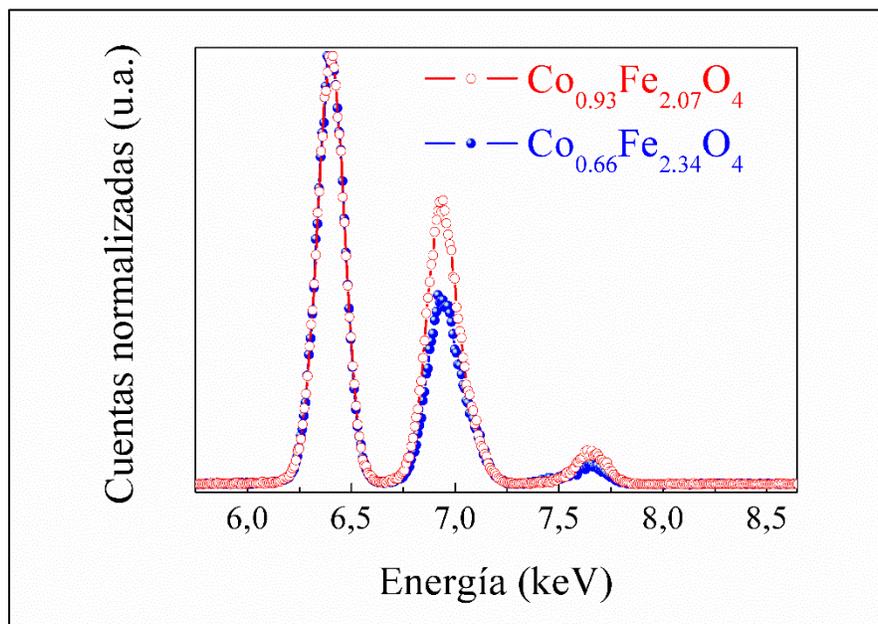


Figura 17. Espectro de fluorescencia de rayos X obtenido del análisis hecho a las NPs sintetizadas de ferrita de cobalto con diferentes composiciones.

III. RESULTADOS

La composición de las partículas obtenidas de ferrita de cobalto fue determinada precisa por medio de análisis de fluorescencia de rayos X. En la figura 17 se muestran los espectros de fluorescencia correspondientes, en los cuales se logran observar bandas provenientes de la fluorescencia de las capas internas $K\alpha$ del Fe y del Co. Se observa también una clara diferencia de intensidades en la banda perteneciente al Co entre las dos muestras analizadas. Finalmente, partiendo de la relación de intensidades entre las bandas de Fe y Co se determinó la relación estequiométrica de ambos elementos en cada muestra, como: $x = 0.93$ y $x = 0.66$, valores muy cercanos a las composiciones deseadas ($x = 1$ y $x = 0.7$).

1.1.3. Microscopía de electrónica de transmisión

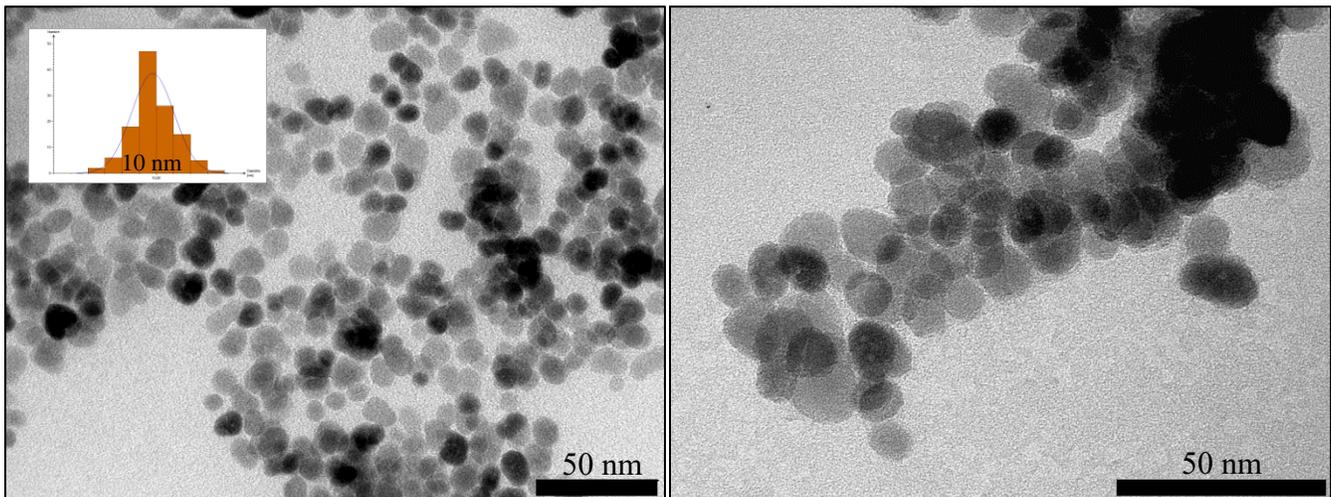


Figura 18. Micrografías MET de NPs de ferrita de cobalto sintetizadas por hidrólisis en poliol.

Se llevó a cabo la caracterización microestructural de las NPs de ferrita de cobalto obtenidas, por medio de microscopía electrónica de transmisión. En la figura 18 se presentan las micrografías correspondientes. Se pueden observar NPs cuasi-esféricas dispersas (no se observa acumulación) con un tamaño homogéneo alrededor de 10 nm, el cual coincide con el tamaño promedio y la forma de cristalita calculados con el refinamiento de los patrones de difracción (tabla 3). Dado que el diámetro promedio de dominios coherentes de difracción (o diámetro promedio de cristalita) y la forma calculadas en los refinamientos coinciden con el tamaño y la forma de las NPs observadas en las microscopías, podemos asumir que las NPs

obtenidas poseen una alta cristalinidad (partículas cuasi-monocristalinas), lo cual se refleja en la baja concentración de micro-esfuerzos mostrada en la tabla 3.

1.2. Nanopartículas de titanato de bario

1.2.1. Análisis de difracción de rayos X

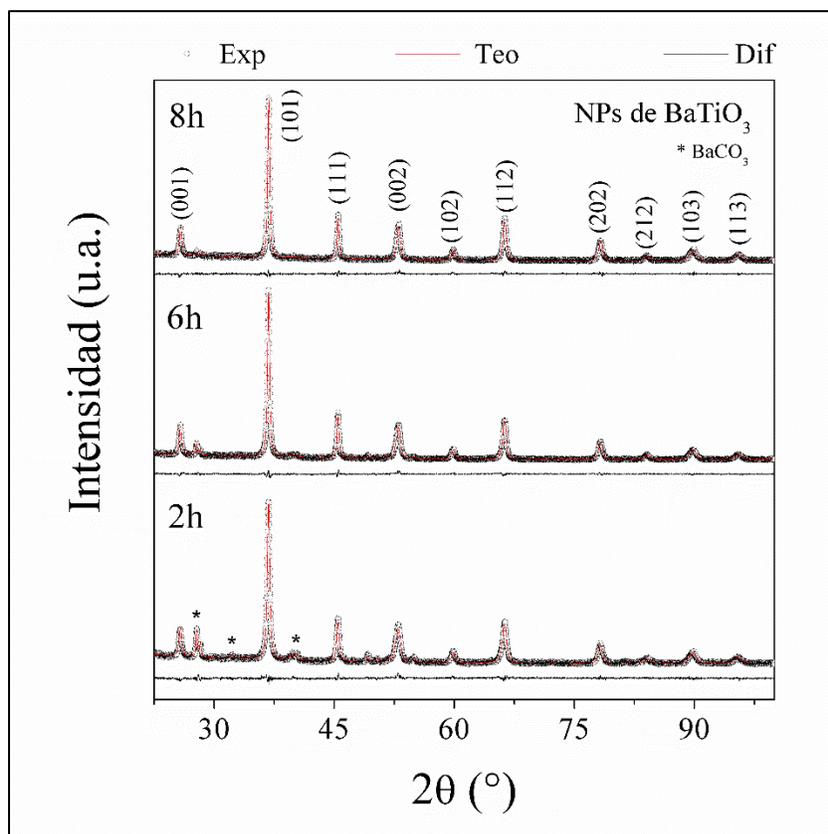


Figura 19. Patrones de difracción de las NPs de titanato de bario calcinadas a 650°C durante 2, 6 y 8 h junto a los refinamientos correspondientes.

Los patrones de difracción correspondientes al análisis DRX efectuado a los polvos de la síntesis de titanato de bario, calcinados a 650°C durante 2, 6 y 8 h, se muestran en la figura 19. En todos los casos se observan reflexiones anchas en ángulos característicos de una celda cúbica de tipo perovskita. También se observa una reflexión alrededor de 27° (2θ) correspondiente a una fase minoritaria a BaCO_3 . La cantidad de BaCO_3 (% en peso) presente en las muestras, calculado a partir de los refinamientos correspondientes, se muestra en la tabla 4. Se observa una disminución importante en el porcentaje de BaCO_3 con el aumento del tiempo

III. RESULTADOS

de calcinación. Después de 8 h de calcinación a 650°C el porcentaje en peso de BaCO₃ es de 2%.

El ancho de un pico de difracción puede relacionarse a tres diferentes tipos de contribuciones: ensanchamiento causado por el aparato utilizado (o instrumental), ensanchamiento por una alta concentración de micro-esfuerzos y ensanchamiento causado por un diámetro pequeño en los dominios coherentes de difracción; la primera, es tomada en cuenta al considerar una calibración adecuada del instrumento al momento de hacer el refinamiento de los patrones de difracción, las últimas dos son determinadas a partir de los parámetros refinados. El diámetro promedio de cristalita y la concentración de micro-esfuerzos calculados para las NPs de titanato de bario se muestran en la tabla 4. A simple vista, no se logran observar desdoblamientos en ninguno de los picos, salvo un ancho inusual en la reflexión (200). Este ensanchamiento se debe a un desdoblamiento de las reflexiones (200) y (002) (traslapadas en una simetría cúbica) provenientes de una estructura con simetría tetragonal que, debido a las fuertes contribuciones al ensanchamiento de la señal por el tamaño nanométrico de las partículas, se resuelven en una sola envolvente.

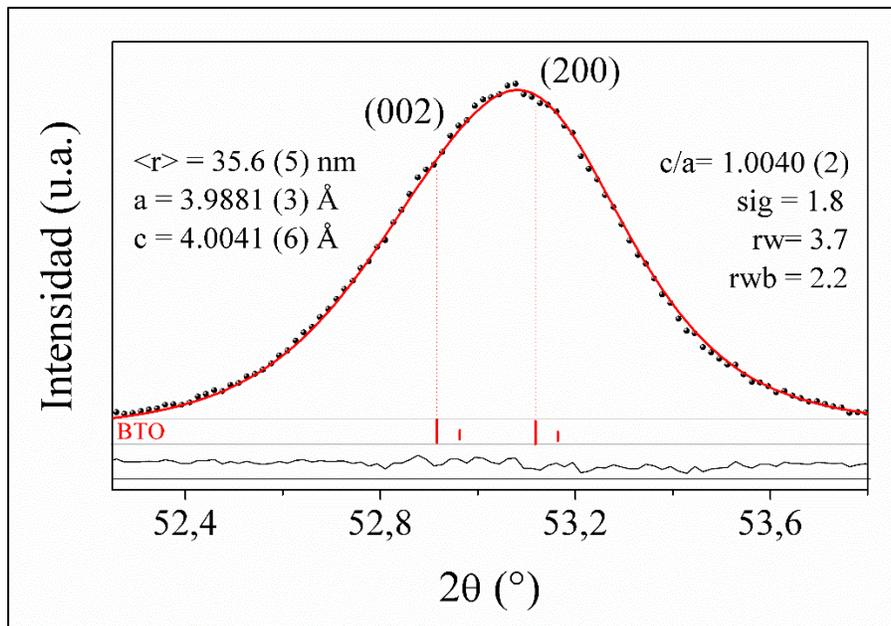
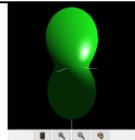
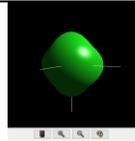
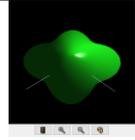


Figura 20. Región del patrón de difracción de 52° a 54° (2θ) adquirido con un paso de alta resolución para las NPs de BTO calcinadas a 650°C por 8 h y el refinamiento correspondiente. Se observa el desdoblamiento de los picos (200) y (002) por los efectos de una simetría tetragonal en la estructura cristalina de las partículas obtenidas.

Para analizar la tetragonalidad de la fase de BTO cristalizada en las NPs obtenidas, se realizó un análisis con un paso de alta resolución en el intervalo de difracción de los picos (200) y (002) (de 52 a 54°, escala 2 θ) a la muestra calcinada por 8 h (figura 20). La estructura resultante pudo entonces ser refinada (haciendo uso del software MAUD) a una celda tetragonal de tipo perovskita y grupo espacial P4mm. Se determinó un índice de tetragonalidad (definido como la relación entre los parámetros de red: c/a) igual a 1.004, lo cual indica que las NPs calcinadas a 650°C durante 8 h son tetragonales y, por tanto, se espera que posean propiedades ferroeléctricas.

1.2.1.1. Parámetros refinados con MAUD

Tabla 4. Parámetros refinados de los patrones de difracción de las NPs de titanato de bario calcinadas durante diferentes tiempos de calcinación. *Parámetros del refinamiento al análisis DRX de 52 a 54 ° (2 θ).

$t_{\text{calcinado}}$ (h)	sig	rw	rwb	% de BaCO ₃	a (Å)	c (Å)	<r> (nm)	Micro- esfuerzos (%)	Forma aproximada
2	1.2	6.6	5	14.4	4.033 (2)	4.037 (2)	36.7 (8)	0.0046 (5)	
6	1.2	6.2	4.6	7.2	4.033 (2)	4.038 (2)	46.8 (4)	0.0031 (2)	
8	1.1	7	5.2	2.0	4.021 (3)	4.038 (2)	37.5 (8)	0.0026 (2)	
8*	1.8	3.7	2.2	-	3.9881 (3)	4.0041 (6)	-	-	-

Con el refinamiento de las estructuras observadas en los patrones de difracción fueron obtenidos diferentes parámetros, como los parámetros de red (a y c), el diámetro promedio y la forma aproximada de cristalita y, el porcentaje de micro-esfuerzos presente en las muestras. Estos parámetros se muestran en la tabla 4 junto con los parámetros de calidad de los refinamientos (sig, rw y rwb). En contraste a las NPs de ferrita, para las cuales la forma de cristalita calculada es cuasi-esférica (ver tabla 3), la forma de cristalita calculada para las NPs

III. RESULTADOS

de titanato es muy irregular. Esto último se debe un posible crecimiento anisotrópico del titanato de bario durante la síntesis por hidrólisis en poliol. Los parámetros de red refinados del análisis efectuado a los picos (200) y (002) (de 52 a 54°, 2 θ) también se muestran en la tabla 4; los parámetros microestructurales no se presentan ya que carecen de un valor estadísticamente significativo (no es posible hacer un análisis microestructural sin caer en ambigüedades basándose únicamente en información obtenida de dos picos de difracción).

1.2.2. Microscopía electrónica de transmisión

Se llevó a cabo la caracterización microestructural de las NPs de titanato de bario calcinadas a 650°C durante 8h, por medio de microscopía electrónica de transmisión.

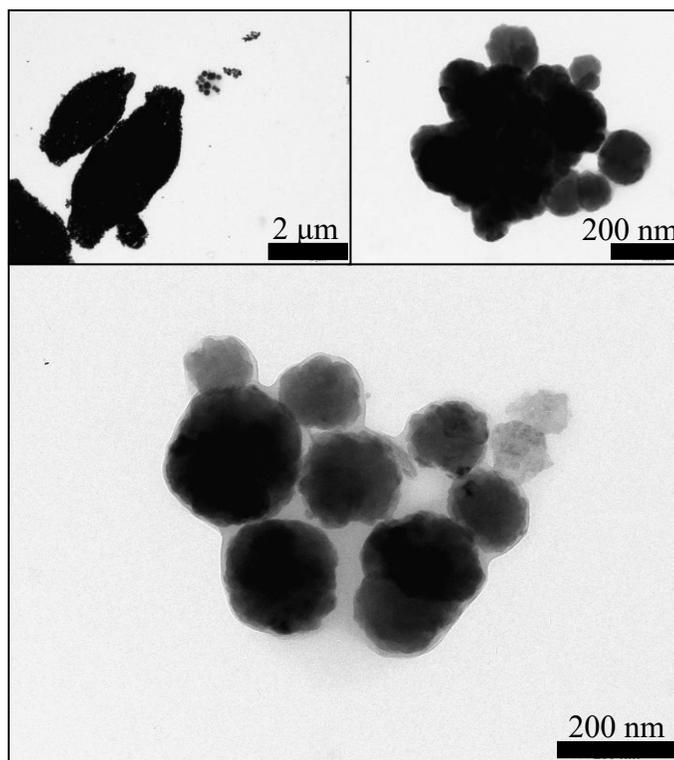


Figura 21. Micrografías MET de NPs de BTO sintetizadas por hidrólisis en poliol calcinadas a 650°C durante 8 h.

En la figura 21 se logran observar agregados de partículas con un tamaño alrededor de 200 nm. Dado que el tamaño de cristalita en esta muestra (según el refinamiento del patrón de difracción correspondiente) es alrededor de 36 nm (tabla 4), podemos asumir que cada cristalita

corresponde a una nanopartícula y que las NPs en conjunto se aglomeran en cúmulos de diámetro alrededor de 200 nm. La baja dispersidad observada en las micrografías probablemente se debe a que las fuertes interacciones electrostáticas entre NPs ferroeléctricas de titanato de bario (espontáneamente polarizadas), promueven su agregación. Es importante aclarar y enfatizar que, esto no ocurre en el caso de las NPs de ferrita de cobalto, ya que, como se mostrará más adelante, estas presentan un ordenamiento superparamagnético, en el cual, la magnetización espontánea en cada nanopartícula se comporta como un solo momento magnético (NPs monodominio) que oscila con la temperatura entre diferentes estados de magnetización (debido a que la energía térmica es mayor a la energía de anisotropía por el tamaño de las NPs). Esto hace que las interacciones magnetostáticas entre NPs superparamagnéticas no sean lo suficientemente fuertes como para promover su aglomeración.

2. Sinterización por chispa de plasma (SPS)

2.1. Sinterización de nanopartículas de ferrita de cobalto

2.1.1. Análisis de difracción de rayos X

Los patrones de difracción correspondientes a las NPs de ferrita de cobalto (CFO7) sinterizadas por SPS a 290, 500 y 650°C, se muestran en la figura 22. En todos los patrones se puede identificar una fase cristalina correspondiente a una estructura espinela de grupo espacial Fd3m. A 500°C, se observa la aparición de una reflexión alrededor de 52° (2θ) correspondiente a una fase minoritaria de cobalto metálico (de estructura cúbica centrada en las caras y grupo espacial Fm3m) formada durante el tratamiento SPS por reducción del Co²⁺ en la espinela y su posterior segregación a las fronteras. La cantidad de Co⁰ (% en peso) presente en las muestras analizadas se determinó con el refinamiento hecho a los patrones correspondientes. Este y otros parámetros estructurales se muestran en la tabla 5.

Se ha visto [74] que el empleo de grafito en el proceso SPS impone fuertes condiciones reductoras, que favorecen la reducción de los cationes presentes para formar su correspondiente especie metálica y segregarse del óxido. Para tomar en cuenta este efecto, se realizaron experimentos con dados de moldeo de distinto material (empleando nitruro de boro en lugar de papyex para recubrir las paredes) a las mismas condiciones de sinterización y

III. RESULTADOS

partiendo de los mismos precursores. Sin embargo, en los resultados obtenidos (no mostrados) se observó el mismo comportamiento; la aparición de un pico alrededor de 52° (2θ) a temperaturas mayores a 500°C , correspondiente al cobalto metálico. Este resultado sugiere un efecto más fuerte por la sinterización al vacío a una temperatura mayor a 500°C , que por el efecto que pudiera imponer el empleo de dados de grafito y el uso de papyex durante el proceso SPS en la segregación del cobalto de la espinela.

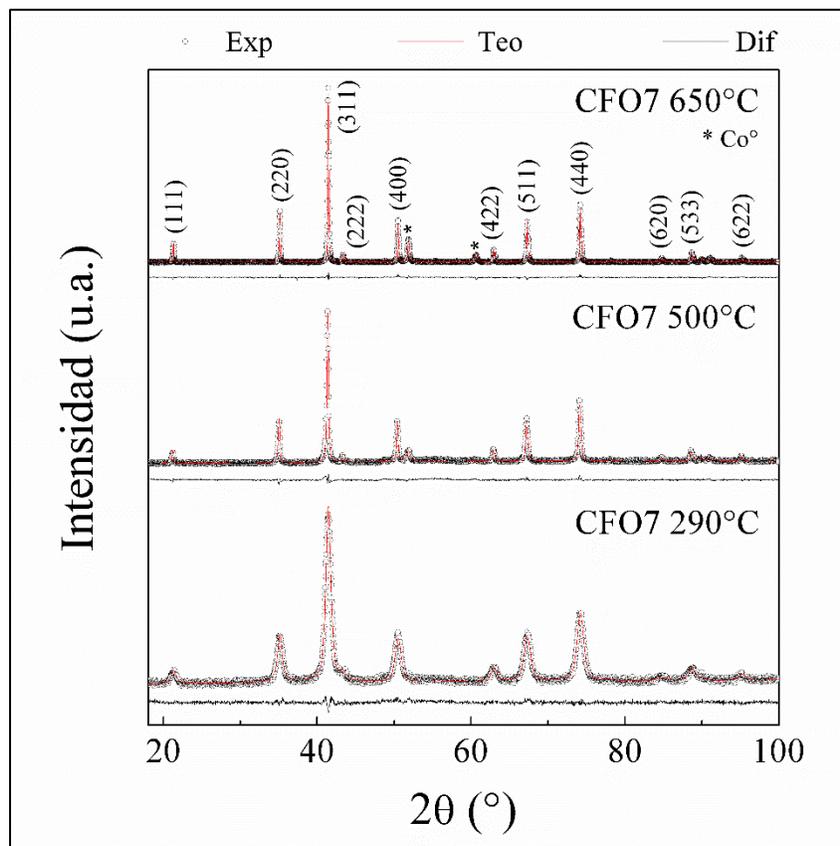


Figura 22. Patrones de difracción de muestras de NPs de ferrita de cobalto (CFO7) sinterizadas por SPS a 290, 500 y 650°C y, los refinamientos correspondientes.

En la figura 23 se muestran los patrones de difracción correspondientes a las NPs de ferrita de cobalto con diferente composición de cobalto (CFO1 y CFO7), sinterizadas por separado con SPS a 500°C . En ambos patrones se puede identificar una fase cristalina correspondiente a la espinela y una reflexión alrededor de 52° (2θ), que corresponde a una fase minoritaria de cobalto metálico. La cantidad de Co° (% en peso) determinada a partir del refinamiento correspondiente en ambas muestras es muy baja ($<5\%$) y es menor en la muestra

CFO1 (<2 %) (tabla 5). El hecho de que la cantidad de cobalto metálico sea menor en la muestra CFO1 sugiere un ligero efecto de la estequiometría de las NPs precursoras de ferrita de cobalto, en la segregación de cobalto de la espinela por reducción.

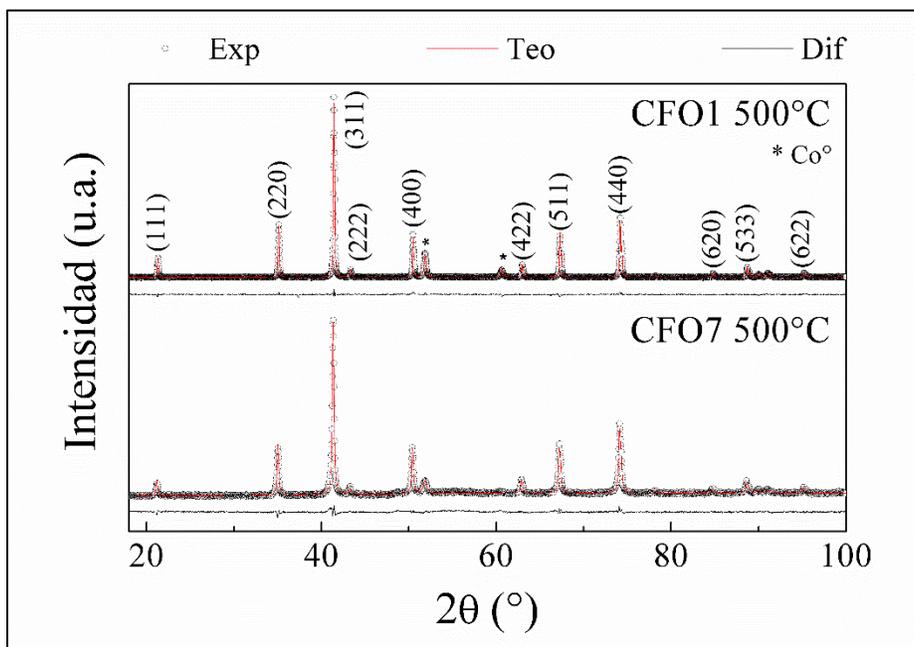


Figura 23. Patrones de difracción de muestras de NPs de ferrita de cobalto (CFO1 y CFO7) sinterizadas por SPS a 500°C y los refinamientos correspondientes.

2.1.1.1. Parámetros refinados con MAUD

Tabla 5. Parámetros refinados a los patrones de difracción de las NPs de ferrita de cobalto (CFO1 y CFO7) sinterizadas por SPS a distintas temperaturas (290, 500 y 650°C).

Muestra	T_{SPS} (°C)	sig	rw	rwb	% de Co°	a (Å)	<r> (nm)	Micro-esfuerzos (%)
CFO7	290	1.2	3	3.2	0	8.37 (1)	12.6 (4)	0.0056 (2)
CFO7	500	1.5	4.3	5	4	8.34 (1)	54.6 (5)	0.0006 (1)
CFO7	650	1.5	3.2	3.4	11.3	8.37 (1)	160 (1)	0.0004 (1)
CFO1	500	1.5	3.8	3.9	1.8	8.38 (1)	38.5 (4)	0.0010 (1)

Con el refinamiento de las estructuras observadas mediante el análisis DRX fueron obtenidos diferentes parámetros, como el parámetro de red (a), el diámetro promedio de

III. RESULTADOS

crystalita y el porcentaje de cobalto metálico (% en peso) presente en las muestras. Estos parámetros se muestran en la tabla 5 junto con los parámetros de calidad de los refinamientos (sig, rw y rwb)

2.1.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Se llevó a cabo la caracterización de la microestructura de muestras de NPs de ferrita de cobalto sinterizadas por *SPS* a 650°C, enfocando fracturas en una porción de las muestras.

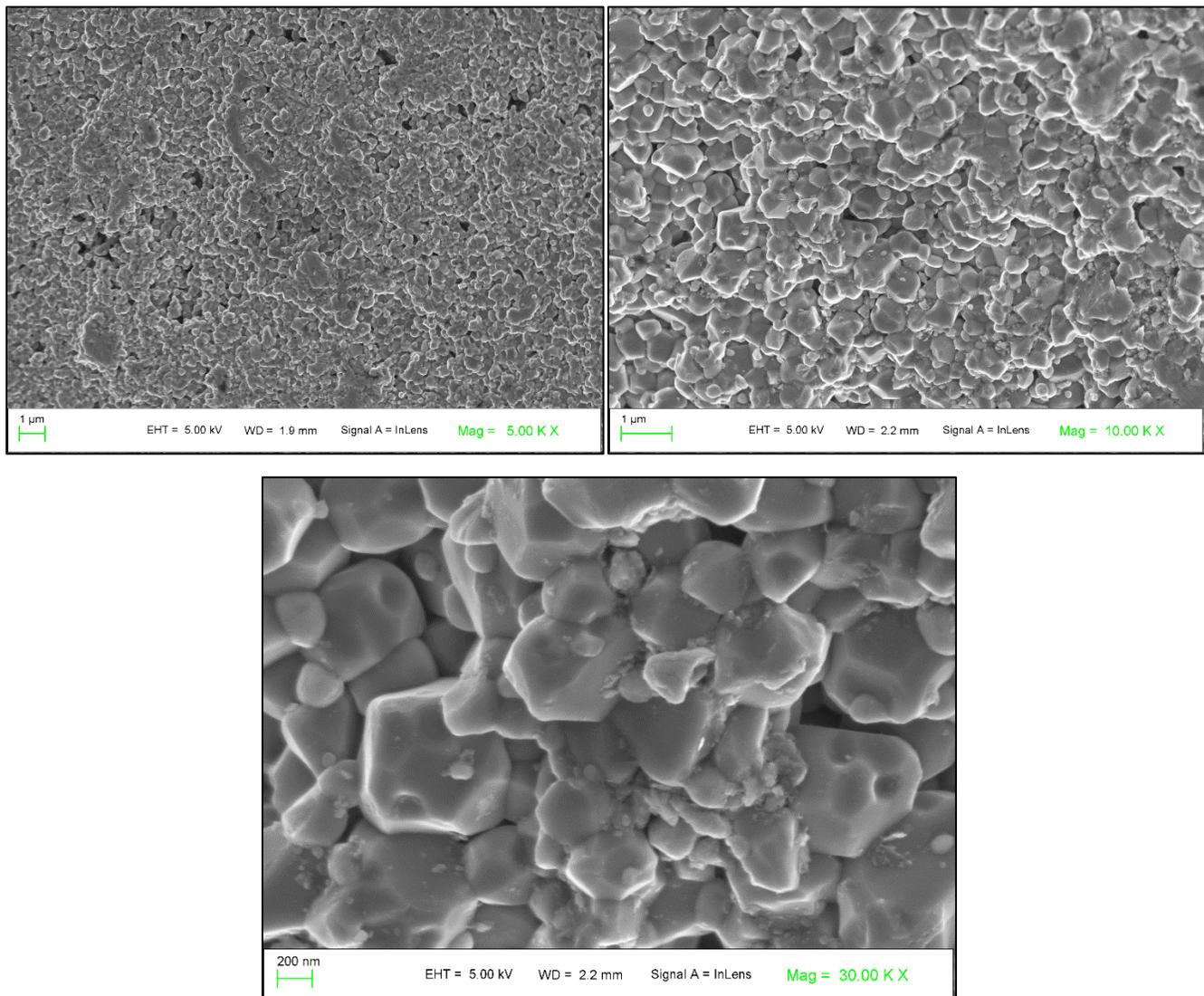


Figura 24. Micrografías MEB tomadas a diferentes aumentos de una fractura en la microestructura de la muestra CFO7 650°C.

En la figura 24 se presentan micrografías a diferentes aumentos tomadas a la muestra CFO7 650°C. Las imágenes fueron creadas a partir de las cuentas de electrones retrodispersados detectados después de interactuar con las muestras. Se puede observar una microestructura con granos y fronteras de grano bien definidas. Los granos observados tienen tamaño alrededor de 200 nm, el cual coincide con el diámetro promedio de cristalita calculado con el refinamiento MAUD, que pasa de 12 a 160 nm después del tratamiento *SPS*.

Se midió la densidad de las muestras sinterizadas por el método de desplazamiento de gas (helio) y se determinó una densidad igual a 5.19 g/cm³, mayor al 98 % de la densidad teórica (5.28 g/cm³). La alta densidad se puede corroborar en las micrografías, ya que se observa una baja porosidad.

2.2. Sinterización de nanopartículas de titanato de bario

2.2.1. Análisis de difracción de rayos X

En la figura 25 se presenta el patrón de difracción de una muestra de NPs de BTO sinterizadas por *SPS* a 650°C, junto con el patrón de difracción de las NPs precursoras de BTO (calcinaadas a 650°C durante 8h).

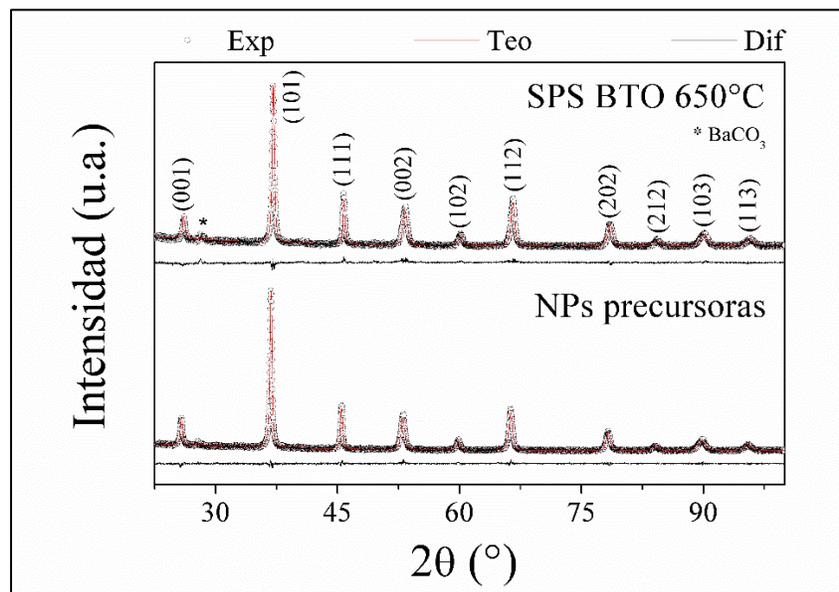


Figura 25. Patrones de difracción de una muestra de NPs de BTO sinterizadas por *SPS* a 650°C y una muestra de las NPs precursoras (calcinaadas durante 8 h).

III. RESULTADOS

En los dos espectros de difracción mostrados en la figura 25 fue posible refinar reflexiones relativamente anchas en los ángulos característicos para una celda tetragonal de tipo perovskita, con grupo espacial $P4mm$. Se sigue observando la reflexión alrededor de 27° (2θ) en la muestra sinterizada, sin embargo, el porcentaje en peso de $BaCO_3$ calculado disminuye ($<2\%$, ver tabla 6). Se puede observar que el diámetro promedio de cristalita aumenta alrededor de 10 nm después del tratamiento *SPS*, lo cual indica una tasa de crecimiento de grano muy baja durante la sinterización del BTO (en comparación con la ferrita).

2.2.1.1. Parámetros refinados con MAUD

Con el refinamiento de las estructuras observadas mediante el análisis DRX fueron obtenidos diferentes parámetros, como los parámetros de red (a y c), el diámetro promedio de cristalita y la cantidad de $BaCO_3$ (% en peso) presente en las muestras. Estos parámetros se presentan en la tabla 6 junto con los parámetros de calidad de los refinamientos (sig , rw y rwb).

Tabla 6. Parámetros refinados a los patrones de difracción de las NPs precursoras de BTO (calcinadas a 650°C durante 8 h) y sinterizadas por *SPS* a 650°C y 120 MPa.

<i>Muestra</i>	sig	rw	rwb	% de $BaCO_3$	a (\AA)	c (\AA)	$\langle r \rangle$ (nm)	Micro- esfuerzos (%)
NPs precursoras	1.1	7	5.2	2.0	4.021 (3)	4.038 (2)	37.5 (8)	0.0026 (2)
BTO <i>SPS</i> 650°C	1.5	10	9.2	1.7	3.999 (2)	4.003 (2)	47.8 (6)	0.27

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Se llevó a cabo la caracterización de la microestructura de muestras de NPs de BTO sinterizadas por *SPS*, enfocando fracturas en una porción de las muestras. En la figura 26 se presentan micrografías a diferentes aumentos tomadas a una muestra sinterizada a 650°C . Las imágenes fueron creadas a partir de las cuentas de los electrones retrodispersados detectados después de interaccionar con la muestra. Se aprecia una microestructura con granos pequeños y fronteras de grano difusas, se distinguen también algunas regiones con cierta coalescencia de granos. Estos granos tienen un tamaño menor a 50 nm, el cual coincide con el diámetro promedio de cristalita calculado con el refinamiento MAUD. El diámetro promedio de cristalita

pasa de 36 a 50 nm después del tratamiento *SPS*, lo cual indica que los granos de titanato tienen una tasa de crecimiento más baja durante el tratamiento *SPS*, en comparación con la ferrita (que pasa de 12 a 160 nm aproximadamente, después del tratamiento *SPS*).

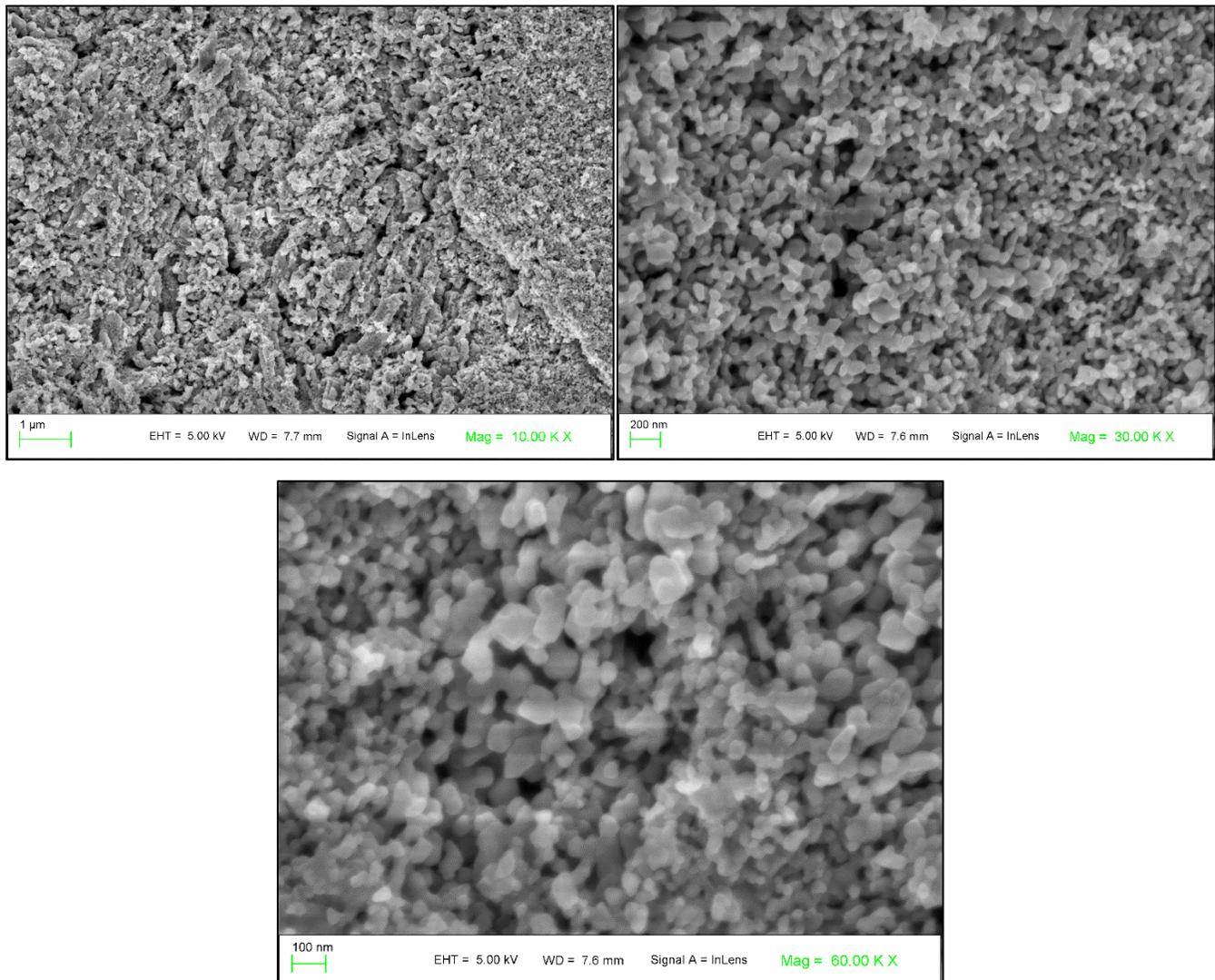


Figura 26. Micrografías MEB tomadas a una fractura de una muestra de NPs de BTO sinterizadas por *SPS* a 650°C durante 5 minutos.

Se midió la densidad de las muestras sinterizadas por el método de desplazamiento de gas (helio) y se determinó una densidad igual a 5.9 g/cm³, mayor al 98 % de la densidad teórica (6 g/cm³). A pesar de esto, en las micrografías se observa una porosidad considerable, mayor a la porosidad observada en la muestra de ferrita.

III. RESULTADOS

2.3. Mezclas

2.3.1. Análisis de difracción de rayos X

Se analizaron muestras de NPs de BTO y ferrita de cobalto (CFO1 y CFO7) mezcladas en proporción molar 50-50 y sinterizadas juntas por SPS a 500 y 650°C. En la figura 27 se muestran los patrones de difracción de una muestra BTO/CFO1 50-50 sinterizada a 500°C y otra muestra BTO/CFO7 50-50 sinterizada a 650°C.

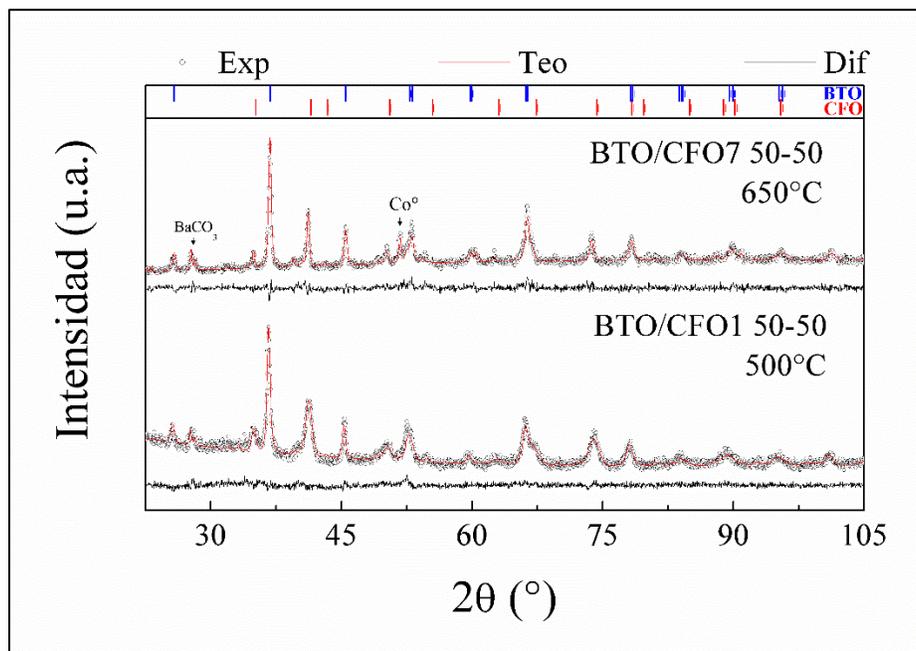


Figura 27. Patrones de difracción de muestras de NPs de BTO y ferrita de cobalto (CFO1 y CFO7), mezcladas en proporción 50-50 y sinterizadas juntas por SPS a 500 y 650°C.

En los dos patrones mostrados en la figura 27 se pueden identificar dos fases mayoritarias, una correspondiente a la estructura espinela de la ferrita y otra a la perovskita del titanato, también se observan las reflexiones alrededor de 27 y 52° (2θ) correspondientes al BaCO₃ y al Co^o, respectivamente. Las cantidades porcentuales (% en peso) de cada fase fueron determinadas con el refinamiento correspondiente y se muestran en la tabla 7. Las cantidades relativas de titanato y ferrita presentes en cada una de estas muestras corresponden a una composición cercana a la composición deseada (50-50). Las desviaciones observadas se deben a una posible pérdida de materia durante la preparación del dado de moldeo y a la reducción del cobalto durante el sinterizado. Las cantidades de BaCO₃ y Co^o presentes en la

muestra sinterizada a 500°C son menores al 5% (en esta muestra se partió de NPs de BTO calcinadas a 650°C durante 6h), mientras que, en la muestra sinterizada a 650°C son cercanas a 10 % (en esta muestra se partió de NPs de BTO calcinadas a 650°C durante 2 h).

También se prepararon muestras de NPs de BTO y CFO7 mezcladas en proporciones molares: 75-25 y 25-75 respectivamente y sinterizadas juntas por SPS a 650°C. En la figura 28 se muestran los patrones de difracción correspondientes. Las cantidades porcentuales (% en peso) de las fases cristalinas presentes en cada muestra fueron determinadas con el refinamiento correspondiente y se pueden ver en la tabla 7. Las cantidades relativas de titanato y ferrita presentes en cada una de las muestras corresponden a una composición cercana a la composición deseada (75-25 y 25-75), las desviaciones observadas probablemente se deben a una pérdida de materia durante la preparación del dado de moldeo y a la reducción del cobalto durante el sinterizado a temperaturas mayores a 500°C.

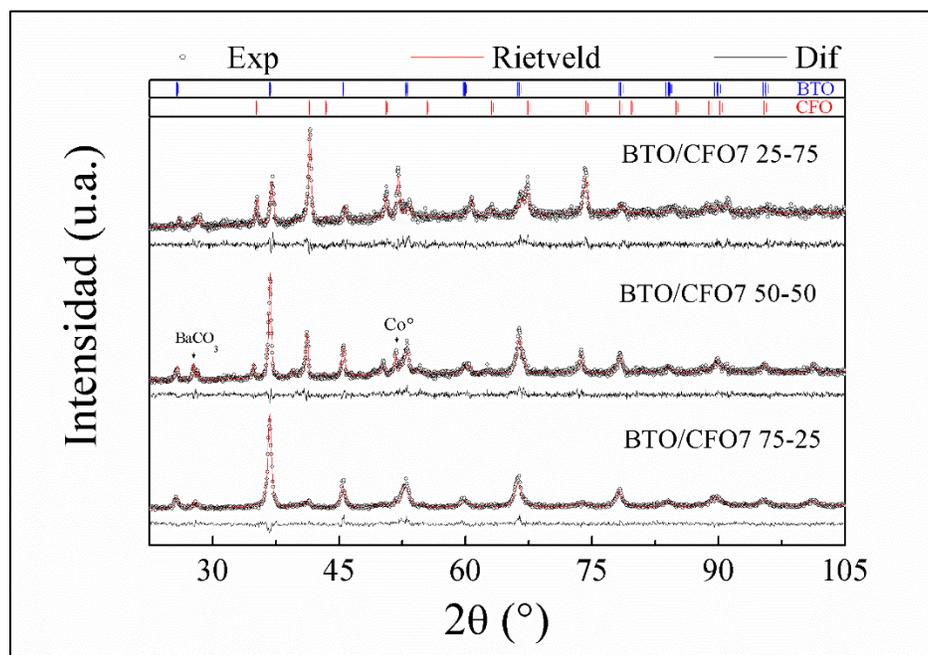


Figura 28. Patrones de difracción de muestras de NPs de BTO y CFO7, mezcladas en distintas proporciones y sinterizadas juntas por SPS a 650°C.

2.3.1.1. Parámetros refinados con MAUD

Con el refinamiento de las estructuras observadas mediante el análisis DRX fueron obtenidos diferentes parámetros, como los parámetros de red, el diámetro promedio de cristalita

III. RESULTADOS

y el porcentaje de cada fase cristalina (% en peso) presente en las muestras estudiadas. Estos parámetros se muestran a continuación (tabla 7).

Tabla 7. Parámetros refinados a los patrones de difracción de las NPs de BTO y CFO (CFO1 y CFO7) mezcladas en diferentes proporciones y sinterizadas juntas por *SPS*.

Muestra	Proporción BTO/CFO	sig	% de BTO	% de CFO	% de BaCO ₃	% de Co ^o	<r> (nm) BTO	<r> (nm) CFO
BTO/CFO7	75-25	1.2	80	10	5	4	29 (1)	100 (30)
BTO/CFO7	50-50	1.2	47	36	9	8	45 (3)	60 (6)
BTO/CFO7	25-75	1.2	12	60	4	24	100 (30)	35 (10)
BTO/CFO1	50-50	1.2	38	58	4	2	55 (7)	84 (25)

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Se llevó a cabo la caracterización de la microestructura de muestras de NPs de BTO y CFO7 mezcladas en diferentes proporciones y sinterizadas juntas por *SPS* a 650°C. Se enfocaron fracturas de una porción de las muestras después de fracturarlas. En la figura 29 se presentan las micrográficas correspondientes, a diferentes aumentos. Las imágenes fueron creadas a partir de las cuentas de los electrones retrodispersados detectados después de interactuar con la muestra. En todas las muestras, se puede observar una microestructura con granos y fronteras de grano bien definidas, también se observa un fuerte efecto de la composición relativa de titanato y ferrita en el tamaño de los granos sinterizados. Con base en los tamaños de grano observados en las muestras aisladas de titanato y ferrita (ver sección 2.1.2. y 2.2.2.) y los observados en las mezclas sinterizadas (además de los diámetros de dominio coherente mostrados en la tabla 7), podemos inferir que el titanato controla el crecimiento de grano de ambas fases, debido a su baja tasa de crecimiento granular durante el proceso. Esta baja tasa de crecimiento se debe probablemente a la diferencia de densidades entre el titanato y la ferrita, siendo la fase más densa la que crece más lentamente.

Puede apreciarse una menor porosidad en la muestra de composición intermedia (BTO/CFO7 50-50). Se midió la densidad de las muestras por el método de desplazamiento de gas (helio) y se determinaron densidades iguales al 98 % de la densidad teórica (ver tabla 8).

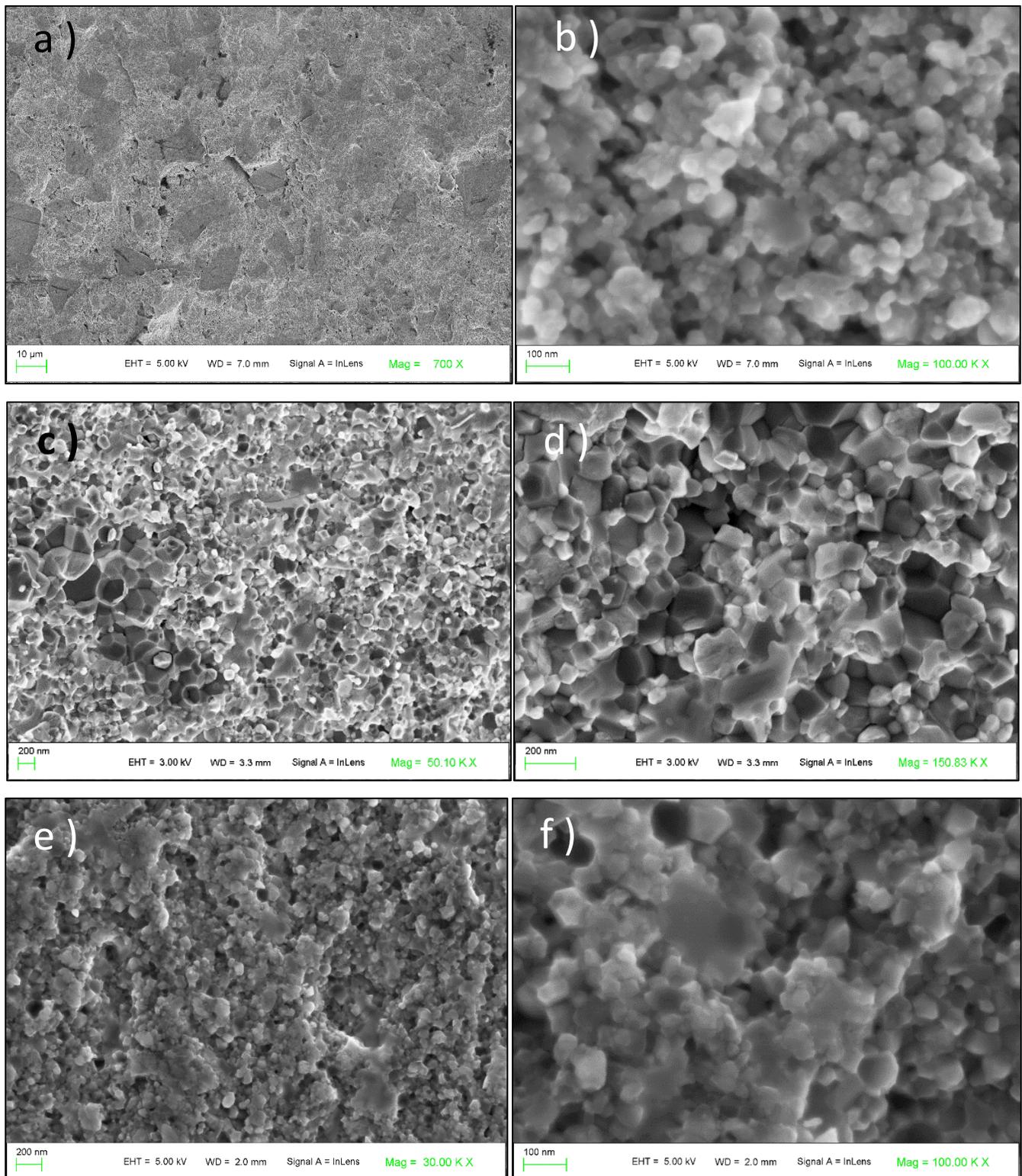


Figura 29. Micrografías MEB tomadas a fracturas en la microestructura de las muestras: a,b) BTO/CFO7 75-25, c,d) BTO/CFO7 50-50 y e,f) BTO/CFO7 25-75.

III. RESULTADOS

Tabla 8. Densidades teóricas y experimentales de muestras de NPs de BTO y CFO7 mezcladas y sinterizadas juntas en diferentes proporciones.

Muestra	BTO/CFO7 75-25	BTO/CFO7 50-50	BTO/CFO7 25-75
ρ_{exp} (g/cm ³)	5.7	5.5	5.4
ρ_{teo} (g/cm ³)	5.8	5.6	5.5

2.4. Multicapas

2.4.1. Análisis de difracción de rayos X

Para analizar la estructura cristalina de las muestras sinterizadas en multicapas, se extrajo la porción interior del titanato de una tri-capa CFO1/BTO/CFO1 sinterizada a 650°C y se analizó por medio de DRX. También se estudió la superficie de una de las caras de ferrita. En la figura 30 se presentan los patrones de difracción junto a los refinamientos correspondientes.

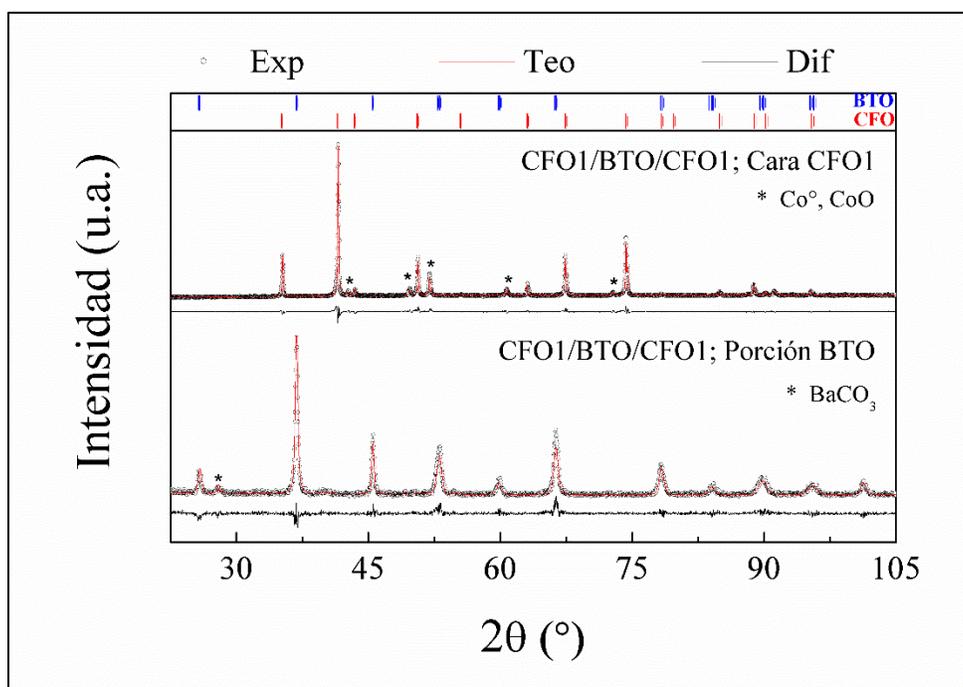


Figura 30. Patrones de difracción correspondientes a las secciones de ferrita (arriba) y titanato (abajo), de una tri-capa CFO1/BTO/CFO1 sinterizada por SPS a 650°C.

En el patrón correspondiente a la cara de ferrita se puede identificar una fase mayoritaria correspondiente a la estructura espinela de la ferrita. También se observan reflexiones correspondientes al Co^o (cúbico) y a una cierta cantidad de CoO (monoclínico) formado por re-

oxidación del Co° segregado de la espinela. En el patrón correspondiente a la porción de BTO se puede identificar una fase mayoritaria correspondiente a la estructura perovskita del titanato y una cierta cantidad de BaCO_3 . Las cantidades porcentuales (% en peso) de cada fase determinadas con el refinamiento de cada patrón de difracción se muestran en la tabla 9.

2.4.1.1. Parámetros refinados con MAUD

Con el refinamiento de las estructuras observadas mediante el análisis *DRX* fueron obtenidos diferentes parámetros, como los parámetros de red, el diámetro promedio de cristalita y el porcentaje de cada fase cristalina (% en peso) presente en las muestras estudiadas. Estos parámetros se muestran a continuación (tabla 9) junto con los parámetros de calidad de los refinamientos (sig, rw y rwb).

Tabla 9. Parámetros refinados a los patrones de difracción de diferentes secciones de una tri-capa CFO1/BTO/CFO1 sinterizada por *SPS* a 650°C .

Muestra	sig	% de BaCO_3	% de Co°	% de CoO	a (Å)	c (Å)	<r> (nm)	Micro- esfuerzos (%)
Porción de BTO	1.2	4.5	0	0	4.007 (1)	4.010 (1)	46 (2)	0.0032 (1)
Cara de CFO1	1.7	0	7	6	8.388 (1)	-	150 (2)	0.0010 (1)

2.4.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

En la micrografía de menor aumento se observa claramente el contraste debido a la diferencia de pesos moleculares de ambas fases (figura 31 arriba izquierda). En esta técnica, los electrones dispersados con mayor energía son aquellos dispersados por la fase de mayor peso molecular, el titanato, y corresponden a la zona más clara de la micrografía (situada entre dos zonas oscuras correspondientes a las capas de ferrita). En las micrografías de mayor aumento (figura 31 arriba derecha y abajo al centro) se enfocó una cierta sección de la zona ubicada entre la zona clara (titanato) y la zona oscura (ferrita). En esta zona se observa una región interfacial con espesor de alrededor de 500 nm en la cual se aprecia una menor porosidad que en las zonas de las fases aisladas, así como un tamaño de grano homogéneo y fronteras de grano bien definidas. La microestructura que se observa en la región interfacial es

III. RESULTADOS

muy semejante a la microestructura observada en las muestras de NPs mezcladas con composición 50-50 (ver sección 2.3.2.). Lo anterior es evidencia de la buena cohesión de las fases sinterizadas en forma de multicapas, lograda por la sinterización *SPS*.

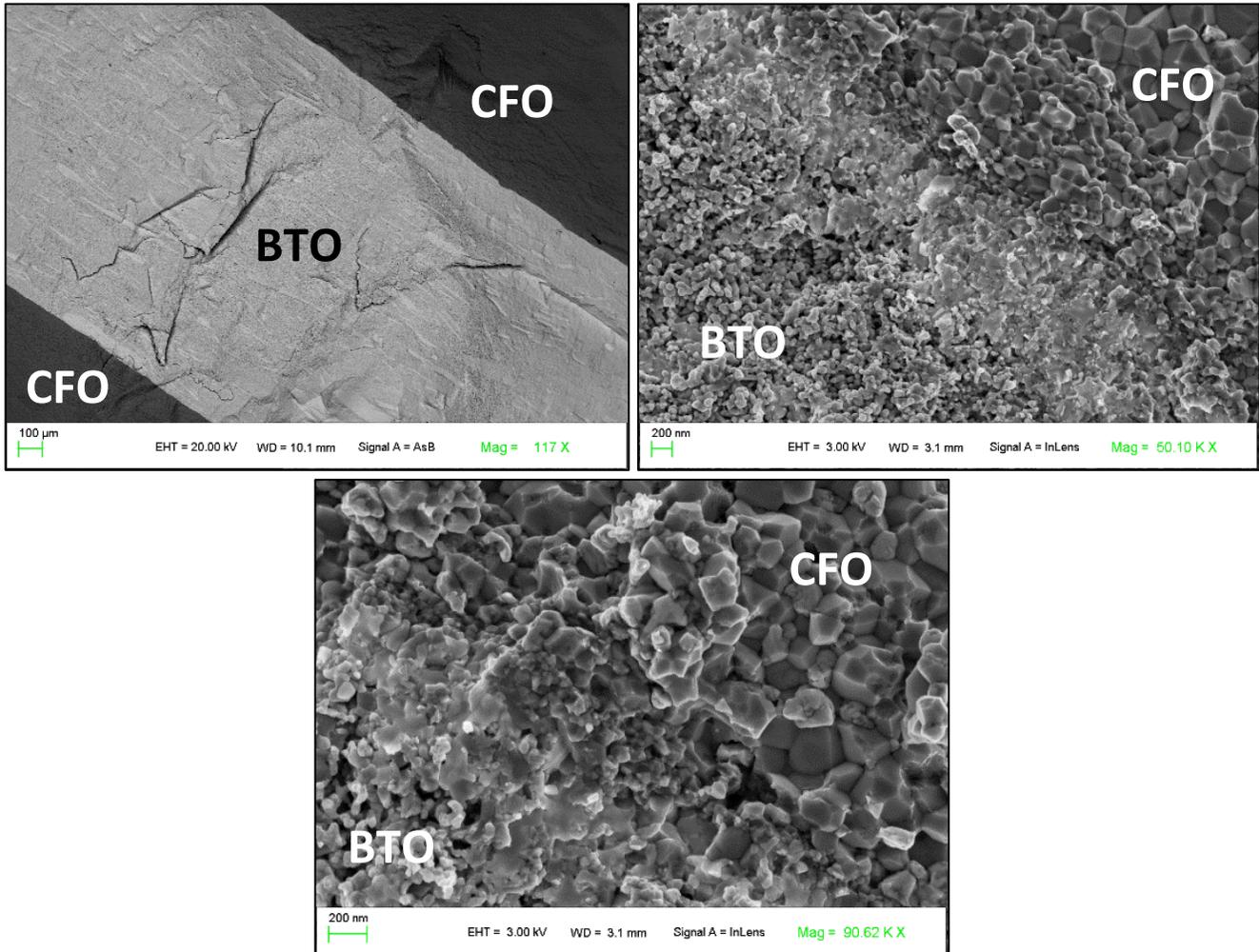


Figura 31. Micrografías MEB tomadas a la sección transversal de una muestra CFO7/BTO/CFO7 sinterizada por *SPS* a 650°C.

3. Caracterización magnética

3.1. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Los ciclos de histéresis medidos a muestras de las NPs de ferrita de cobalto (CFO1 y CFO7) sintetizadas por hidrólisis en poliol se muestran en la figura 32. Las NPs de ferrita de cobalto estequiométrica (CFO1) muestran un ciclo de histéresis muy angosto con un campo coercitivo

pequeño. Esta curva refleja las contribuciones de dos tipos de ordenamientos magnéticos compitiendo en cada nanopartícula debido al tamaño pequeño de estas; el superparamagnetismo y el ferrimagnetismo. La muestra de NPs CFO7 en contraparte muestra contribuciones ferrimagnéticas más fuertes. Este comportamiento se debe a que las NPs sintetizadas se encuentran a una temperatura muy cercana a la temperatura de bloqueo (T_b).

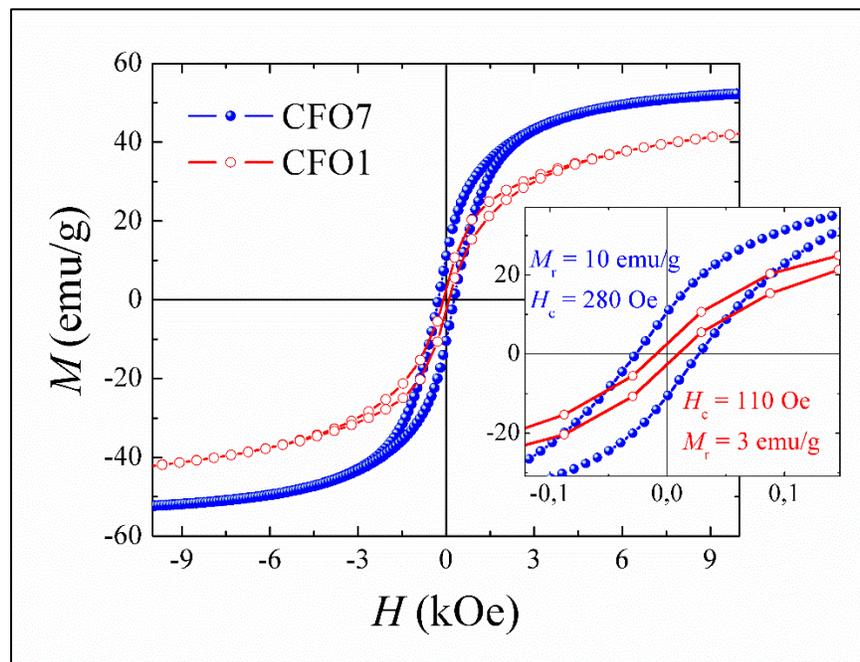


Figura 32. Ciclos de histéresis de las NPs de ferrita de cobalto sintetizadas por hidrólisis en poliol.

En la figura 33 se presentan los ciclos de histéresis medidos a muestras de NPs de CFO1 y CFO7 sinterizadas por separado a 500°C y, una mezcla de NPs BTO/CFO1 en proporción 50-50, sinterizada a 500°C . Ambas muestras presentan lazos de histéresis con campos coercitivos dentro del rango reportado previamente para la ferrita de cobalto [14, 15, 45]. Se observa una variación de la magnetización de saturación y el campo coercitivo con la composición de cobalto de la ferrita (CFO1 y CFO7). La magnetización a saturación es mayor en la muestra CFO7, con un valor alrededor de 100 emu/g , el cual es muy cercano a los valores reportados para magnetita (Fe_3O_4) en bulto. En contraste, la magnetización a saturación para la muestra CFO1 tiene un valor alrededor de 70 emu/g , muy cercano a los valores reportados para ferrita de cobalto en bulto ($x = 1$) [14, 15]. Podemos explicar este comportamiento si tomamos en cuenta que, a medida que la ferrita de cobalto se desvía de la composición estequiométrica hacia

III. RESULTADOS

composiciones bajas en cobalto, se generan vacantes en sitios octaédricos que son ocupadas por iones Fe^{2+} . Por lo tanto, el comportamiento magnético macroscópico va adquiriendo las características de la magnetita. Dado que los átomos de hierro poseen un número de espín mayor al cobalto, la magnetización a saturación es mayor para la muestra con menor contenido de cobalto (CFO7). Por otro lado, debido a que el acoplamiento espín-órbita es más fuerte en átomos de cobalto que en átomos de hierro, al disminuir la composición de cobalto disminuye la anisotropía magnetocristalina, dando como resultado un comportamiento magnético más suave (y parecido al de la magnetita), que se traduce en un menor campo coercitivo y una mayor magnetización a saturación para la muestra CFO7.

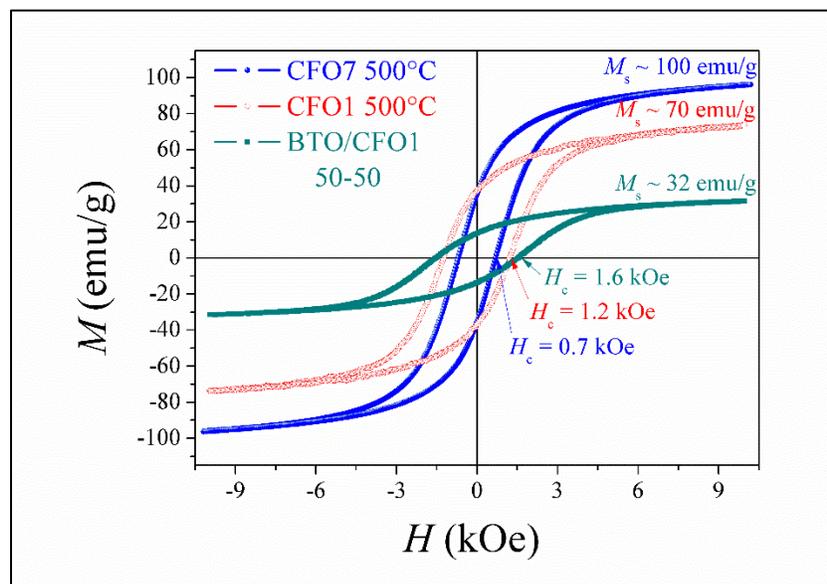


Figura 33. Ciclos de histéresis medidos a muestras seleccionadas, aplicando el campo magnético de forma paralela al plano de las pastillas

Se observa también una disminución de la magnetización del material al aumentar el contenido de BTO en la muestra BTO/CFO1 50-50, así como un aumento del campo coercitivo. La magnetización a saturación para esta muestra es aproximadamente la mitad del valor para la muestra CFO1 (entre 30 y 35 emu/g). Esto se debe a que, como el BTO no posee espines desapareados en su última capa de valencia, el número de espines por unidad de volumen disminuye. Además, la presencia de granos diamagnéticos de BTO aleatoriamente mezclados con granos de ferrita, dificulta la percolación de las líneas de fuerza magnética generadas por

la magnetización en la ferrita, promoviendo un aumento en las interacciones magnetostáticas entre ellos y como consecuencia, un endurecimiento del comportamiento magnético global de la muestra. Lo anterior se traduce en una disminución de la magnetización a saturación del material, proporcional a la composición relativa de titanato/ferrita; como la relación de composiciones es 50-50, la magnetización de saturación disminuye a la mitad.

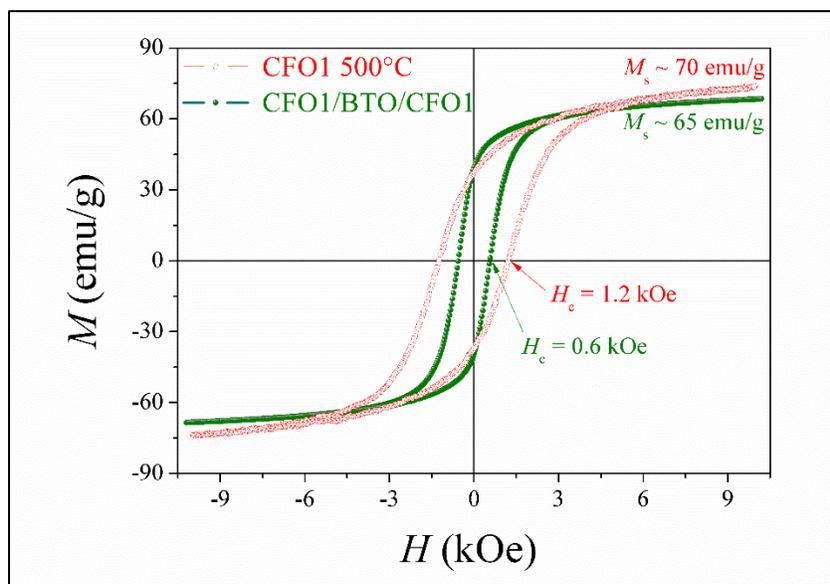


Figura 34. Ciclos de histéresis medidos a una tri-capa CFO1/BTO/CFO1 y la muestra CFO1 sinterizada a 500°C, aplicando un campo magnético de forma paralela al plano de las pastillas.

Se presenta también el ciclo de histéresis medido a una tri-capa CFO1/BTO/CFO1, junto al ciclo de histéresis de la muestra de ferrita aislada CFO1, sinterizada a 500°C (figura 34). A campos altos (mayores a 6 kOe) ambas curvas presentan una tendencia a la saturación alrededor de 70 emu/g, lo cual indica que la composición de cobalto en la ferrita de ambas muestras es muy cercana a la composición estequiométrica. Sin embargo, el campo coercitivo disminuye casi el doble en la tri-capa, lo cual, nos revela que la anisotropía total en esta muestra es aproximadamente la mitad menor que en la muestra de ferrita aislada CFO1. Un análisis de las posibles contribuciones a las diferencias en los procesos de desmagnetización observados en estas muestras, nos lleva a descartar contribuciones por efectos de la anisotropía magnetocristalina, ya que no estamos variando la naturaleza ni la composición de la ferrita (la magnetización a saturación es muy similar), sin embargo, la anisotropía inducida por la

III. RESULTADOS

geometría de las muestras representa una contribución importante. Los momentos magnéticos ubicados en las caras planas de cada capa de ferrita (considérese cada interfaz BTO-CFO como otra cara plana) siguen al campo más fácilmente, ya que en éstas regiones la anisotropía de forma favorece cualquier orientación paralela al plano de la superficie y restringe las orientaciones perpendiculares. Dado que hay dos veces más caras planas en la tri-capa que en la muestra de ferrita aislada CFO1, la cantidad de momentos magnéticos con orientaciones perpendiculares restringidas aumenta el doble. Tomando esto en cuenta y recordando que los ciclos de histéresis fueron medidos aplicando el campo magnético de forma paralela al plano de las muestras, se entiende por qué el campo coercitivo disminuye el doble en la tri-capa, en comparación con la muestra de ferrita aislada CFO1.

3.2. Medidas de magnetostricción

Las curvas de magnetostricción contra campo magnético aplicado para las muestras CFO1 y CFO7 sinterizadas a 500°C se muestran en la figura 35. En la región de campos menores a 2 kOe, se observa una magnetostricción negativa para ambas muestras. Esta alcanza un valor máximo negativo de aproximadamente -23 ppm en la muestra CFO7 (alrededor de 3 kOe), valor que concuerda con el reportado en trabajos previos [15]. La magnetostricción de la muestra CFO1 aumenta negativamente con el campo magnético en todo el intervalo, mostrando un cambio de pendiente entre 0.5 y 1.5 kOe, otro entre 2 y 3 kOe y una tendencia asintótica a la saturación aproximándose a un valor alrededor de -106 ppm, en la región de campos altos (mayores a 6 kOe).

En el sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ la magnetostricción resultante proviene de una competencia entre contribuciones negativas en direcciones [100] (λ_{100}) y positivas en direcciones [111] (λ_{111}). Al aumentar el contenido de cobalto las contribuciones negativas se ven favorecidas sobre las positivas ya que el cobalto presenta un fuerte acoplamiento espín-órbita en la dirección axial. En una curva de magnetostricción típica para ferrita de cobalto, con $x = 1$, la parte inicial (a campos bajos, $< H_C$) exhibe una pendiente negativa y la amplitud de la magnetostricción aumenta hasta llegar a un valor máximo negativo. A campos mayores, la pendiente se vuelve positiva y la amplitud de la magnetostricción comienza a disminuir. Los puntos críticos observados en estas curvas de magnetostricción pueden relacionarse a variaciones en la anisotropía de las direcciones cristalinas [100] y [111]. En las muestras aquí estudiadas, la

amplitud de la magnetostricción disminuye al disminuir el contenido de cobalto debido a una mayor competencia entre λ_{100} y λ_{111} . Sin embargo, la amplitud de la magnetostricción negativa para la muestra CFO1 aumenta asintóticamente con el aumento del campo en todo el intervalo (no se alcanza un máximo negativo). Estas desviaciones al comportamiento típico de la magnetostricción en la ferrita de cobalto indican que el acoplamiento espín-órbita en dirección [100] para esta muestra, es mucho más fuerte que el acoplamiento en dirección [111]. Por lo tanto, solo se observan contribuciones negativas a la magnetostricción.

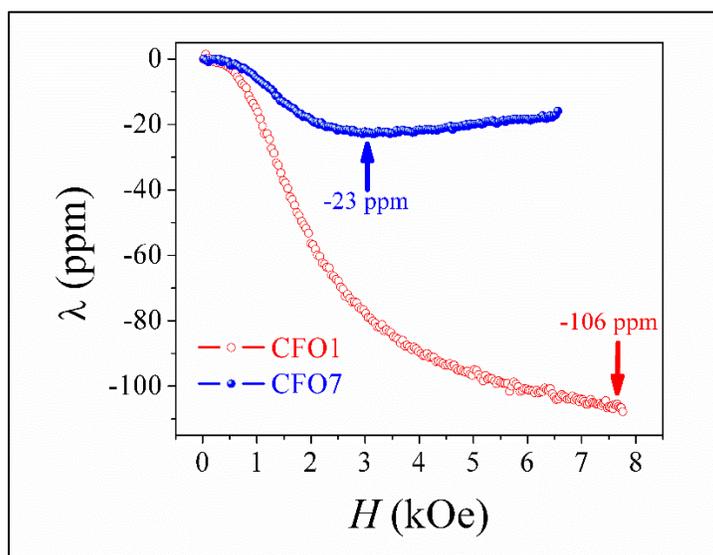


Figura 35. Curvas de magnetostricción contra campo magnético aplicado para las muestras CFO1 y CFO7 sinterizadas a 500°C.

4. Caracterización ferroeléctrica

4.1. Medida de la polarización contra el campo eléctrico

En la figura 36a se presentan los ciclos de polarización contra campo eléctrico aplicado medidos a una muestra de NPs BTO sinterizadas por separado y a la porción de BTO extraída de una de las tri-capas (aplicando el campo directamente a electrodos depositados sobre superficies de titanato). Ambas curvas pueden describirse como ciclos de histéresis ferroeléctrica con desviaciones al comportamiento típico consecuencia de pérdidas por conductividad. Debido a las altas pérdidas observadas no es posible extraer parámetros como la polarización de saturación y de remanencia con precisión. Sin embargo, las curvas de histéresis mostradas en

III. RESULTADOS

la figura 36 se presentan con valores de polarización normalizados al valor de la polarización a campo máximo (12.5 kV/cm en la figura 36a y 15 kV/cm en la 36b), de esta forma, es posible hacer una mejor comparación entre ellas sin caer en ambigüedades. El valor del campo coercitivo extraído de ambas curvas se encuentra alrededor del reportado para titanato de bario en bulto ($H_C \sim 10$ kV/cm) [75]. La muestra de BTO sinterizada por separado presenta mayores desviaciones por pérdidas de conductividad que la muestra de BTO extraída de una tri-capa.

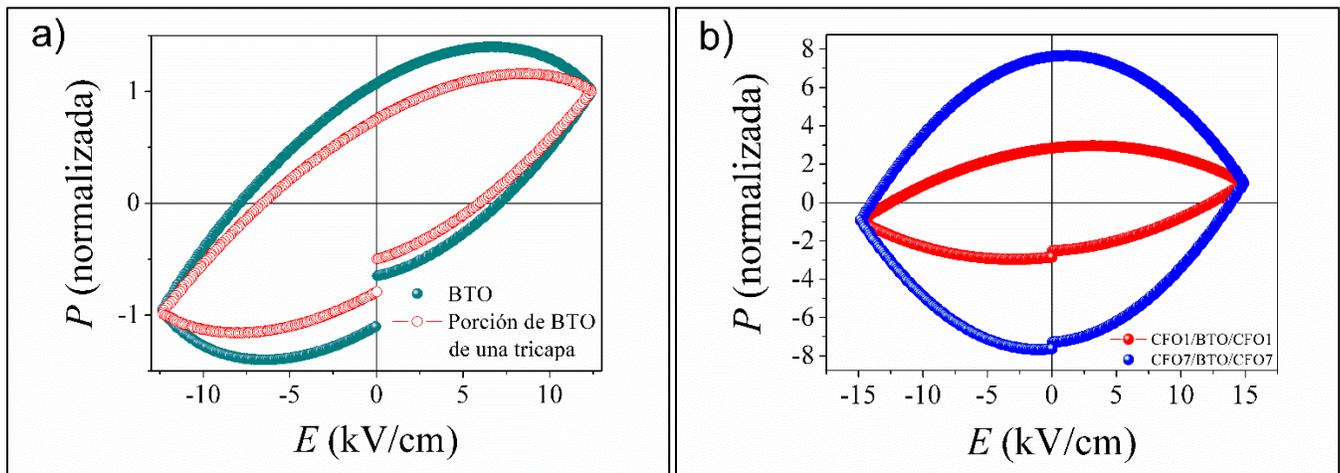


Figura 36. Ciclos de polarización eléctrica normalizada a la polarización a campo máximo, de a) muestras seleccionadas de BTO sinterizadas por *SPS* (BTO sinterizado por separado y la porción de BTO extraída de una tri-capa) y b) tri-capas CFO1/BTO/CFO1 y CFO7/BTO/CFO7.

Las pérdidas observadas se deben a que el tamaño nanométrico de los granos sinterizados de BTO involucran la presencia de una gran superficie de fronteras de grano, que son menos resistivas y en las cuales, la carga acumulada por la polarización de los granos es drenada a los electrodos. Lo anterior provoca ciclos no saturados con una forma redonda en la región de saturación, característica de las pérdidas por conductividad. Este efecto es mayor en la muestra de BTO sinterizada por separado probablemente a causa del efecto que impone la presencia de la ferrita durante el proceso de sinterización. Debido a que la ferrita es un material semiconductor y el titanato aislante, la corriente que pasa través de ella durante el proceso *SPS* es mayor que en el titanato, promoviendo un calentamiento por efecto joule más homogéneo y eficiente. Cuando el BTO es sinterizado conjuntamente con la ferrita, ésta promueve calentamiento más eficiente de la fase de BTO (en comparación a la muestra de BTO

sinterizada por separado) y, por tanto, induce una microestructura con granos más grandes, lo cual, a su vez, reduce las pérdidas por conductividad en la muestra de BTO extraída de la tri-capa.

En la figura 36b se presentan ciclos de polarización contra campo eléctrico aplicado para las tri-capas: CFO1/BTO/CFO1 y CFO7/BTO/CFO7 (aplicando el campo directamente a electrodos depositados en las caras externas de las capas de ferrita). Ambas curvas muestran ciclos de histéresis ferroeléctrica con grandes pérdidas por conductividad (mayores a las observadas en los ciclos de la figura 36a) y un campo coercitivo alrededor del reportado para BTO en bulto ($H_C \sim 10$ kV/cm) [75]. Las pérdidas por conductividad aumentan al disminuir la composición de cobalto en la ferrita y son mucho mayores en las tri-capas que en las muestras aisladas de BTO. Lo anterior ocurre debido que la carga generada por la polarización de granos ferroeléctricos en la fase de BTO, es acumulada en las interfaces situadas entre las capas de ferrita y titanato y, drenada continuamente a través de las capas de ferrita, que son más conductoras; las pérdidas aumentan si la conductividad es mayor en las capas de ferrita y esta es mayor en las muestras con $x = 0.7$ (CFO7) que en las muestras con $x = 1$ (CFO1).

5. Caracterización magnetoeléctrica

5.1. Multicapas

Se midió la respuesta en impedancia a una señal eléctrica AC de baja energía (1 V RMS) bajo un campo magnético DC a muestras seleccionadas, antes y después de polarizarlas (aplicando un voltaje de hasta 3kV a los electrodos) y, variando el ángulo entre el campo magnético aplicado y el campo eléctrico AC de 90° a 0° . A partir de la respuesta en impedancia se calculó la conductividad de las muestras estudiadas, su constante dieléctrica compleja (o permitividad) y, a partir de la parte real de la constante dieléctrica a diferentes campos magnéticos, se determinó el coeficiente magnetodieléctrico (MD).

5.1.1. Multicapa CFO1/BTO/CFO1

En la figura 37 se muestran curvas teóricas y experimentales de impedancia compleja, permitividad real, conductividad y MD , en función de la frecuencia y a varios campos magnéticos

III. RESULTADOS

para esta muestra, sin polarizarla; las medidas correspondientes se efectuaron con un ángulo perpendicular entre el campo magnético aplicado y el campo eléctrico AC.

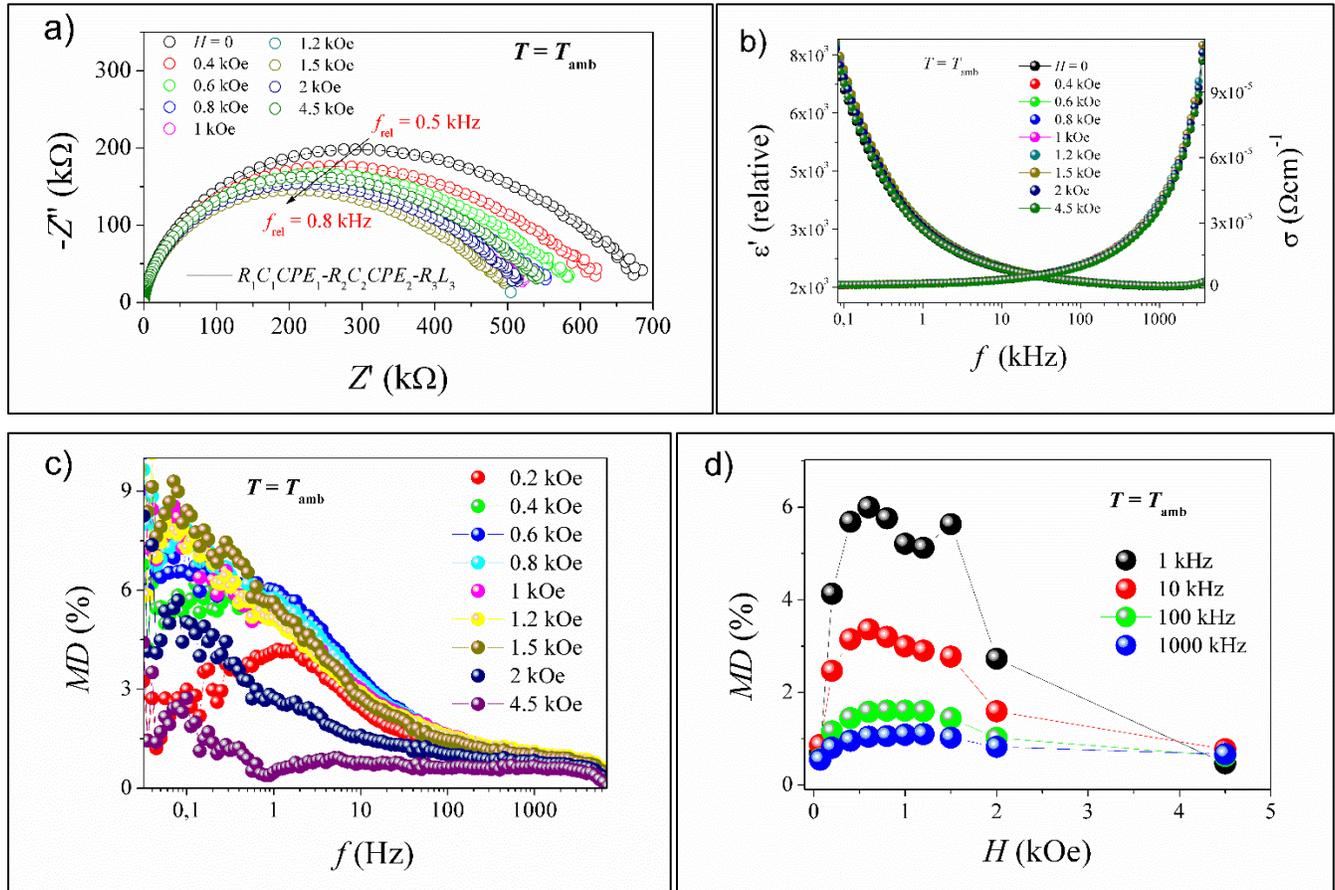


Figura 37. Curvas de a) impedancia compleja, b) permitividad real y conductividad en función de la frecuencia, c) MD en función de la frecuencia y d) MD en función el campo magnético aplicado para la muestra CFO1/BTO/CFO1, antes de polarizarla; las mediciones correspondientes fueron efectuadas con un ángulo entre el campo magnético aplicado y el campo eléctrico AC de 90° .

Se ajustó la respuesta de impedancia mostrada por medio del análisis mediante circuitos equivalentes. La señal de impedancia analizada en varios formalismos (permitividad, módulo, capacitancia, etc.) presenta fuertes contribuciones capacitivas provenientes de un circuito $R_1 C_1 CPE_1$ en paralelo, conectado en serie a otro circuito $R_2 C_2 CPE_2$ en paralelo. Estos dos circuitos, a su vez están conectados en serie a otro circuito $R_3 L_3$ en paralelo, que representa ciertas contribuciones por inducción magnética en la muestra. Los parámetros ajustados se

muestran en el apéndice B (página B1, un análisis de las dependencias de los parámetros ajustados con el campo magnético se presenta en el próximo capítulo).

Si extrapolamos la curva de impedancia a la intersección con el eje real (o eje de abscisas) en la parte derecha del plano complejo de impedancia mostrado en la figura 37a, es posible extraer un valor alrededor de 700 k Ω para la impedancia real cuando la frecuencia se aproxima a cero (a cero campo magnético). Este valor corresponde a la suma directa de las resistencias: R_1 , R_2 y R_3 y puede interpretarse como una medida de la resistencia global de la muestra al paso de una corriente constante (DC). Al aumentar el campo magnético ésta resistencia disminuye hasta llegar a un mínimo alrededor de 500 k Ω a 1.5 kOe; de aquí se puede estimar una magnetorresistencia (MR) negativa alrededor de 28 %. En la gráfica mostrada en la figura 37b se puede observar una permitividad alrededor de 8×10^3 (relativa) y una conductividad alrededor de 1×10^{-6} (Ωcm)⁻¹ a frecuencias cercanas a la frecuencia estática (aproximándose a cero, a cero campo magnético). De manera análoga, éstos valores pueden entenderse como los valores de permitividad y conductividad en un régimen estático y ambos caen en el orden de magnitud de los reportados previamente para BTO [22,23,76]. Lo anterior, indica que la respuesta capacitiva para esta muestra está dominada por las contribuciones a la polarización en las capas de BTO. Sin embargo, en la figura 37c se observa un efecto MD positivo máximo alrededor de 10% cuya dependencia con la frecuencia muestra un máximo a bajas frecuencias y se desplaza a la derecha conforme aumenta el campo magnético. Este efecto sugiere un cambio en la polarización de la capa de BTO inducido por el campo magnético, lo cual implicaría distintas contribuciones a la polarización. La dependencia de MD con el campo magnético para esta muestra presenta máximos alrededor de 0.8 y 1.5 kOe (1 kHz) que pueden estar relacionados a puntos críticos en los procesos de magnetización de la ferrita, respectivamente (figura 37d).

5.1.2. Multicapa CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1

En la figura 38 se muestran curvas teóricas y experimentales de impedancia compleja, permitividad real, conductividad y MD , en función de la frecuencia y a varios campos magnéticos para esta muestra; las medidas correspondientes se efectuaron con un ángulo perpendicular entre el campo magnético aplicado y el campo eléctrico AC.

III. RESULTADOS

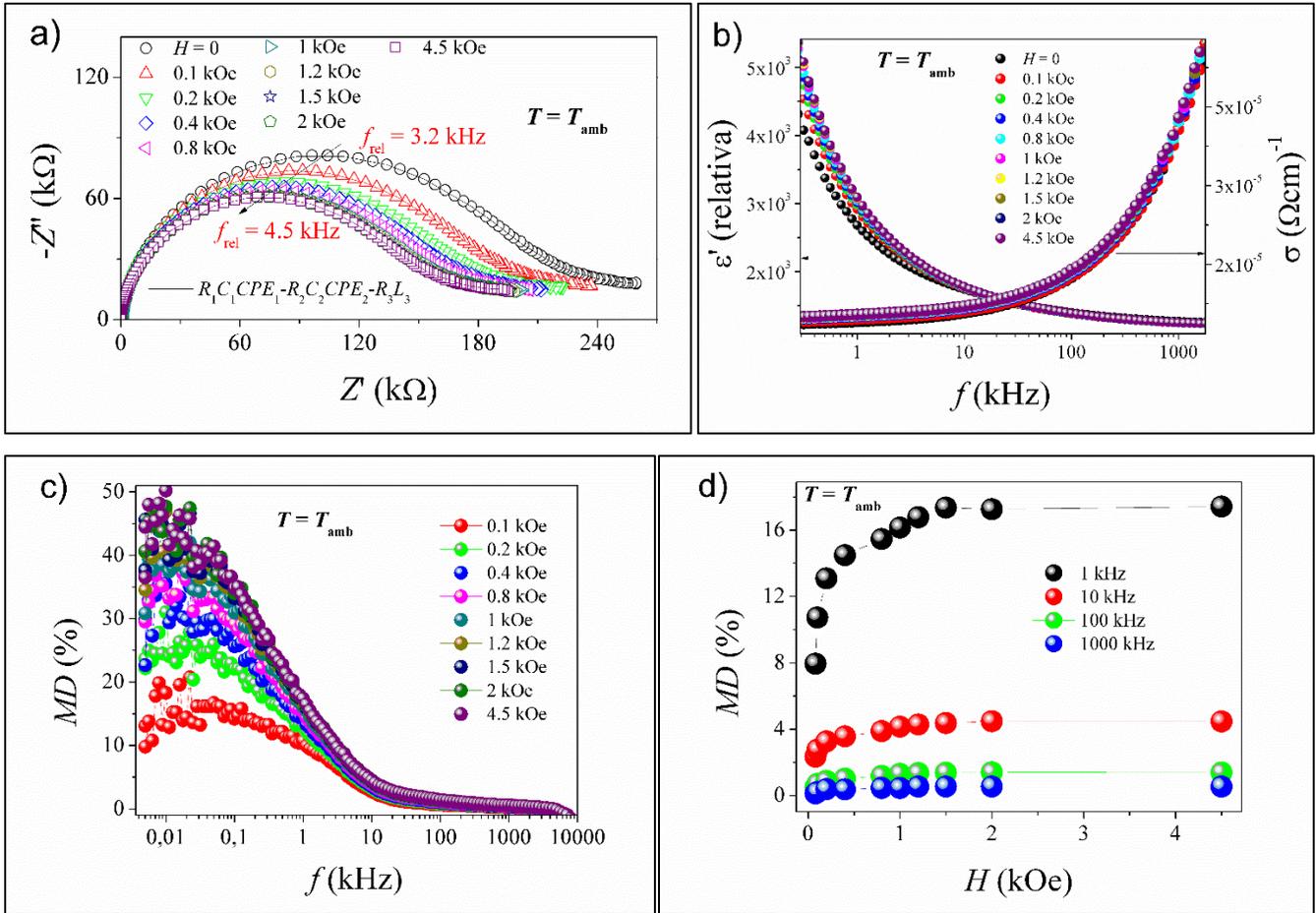


Figura 38. Curvas de a) impedancia compleja, b) permitividad real y conductividad en función de la frecuencia, c) MD en función de la frecuencia y d) MD en función el campo magnético aplicado para la muestra CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1, antes de polarizarla; las mediciones correspondientes fueron efectuadas con un ángulo entre el campo magnético aplicado y el campo eléctrico AC de 90° .

Se realizaron los ajustes de las curvas de impedancia bajo distintos campos magnéticos por medio del análisis con circuitos equivalentes, antes y después de polarizar la muestra. El circuito que mejor modela la señal en todos los formalismos de impedancia (permitividad, módulo, capacitancia, etc.) es un circuito compuesto por un circuito $R_1C_1CPE_1$ en paralelo, conectado en serie a otro circuito $R_2C_2CPE_2$ en paralelo, que, a su vez, está conectado en serie a un circuito R_3L_3 en paralelo. Los parámetros ajustados se muestran en el apéndice B (página B2, un análisis de las dependencias de los parámetros ajustados con el campo magnético se presenta en el próximo capítulo).

El valor de la suma de las resistencias: R_1 , R_2 y R_3 para esta muestra, a cero campo magnético, se encuentra alrededor de 290 k Ω (figura 38a), al aumentar el campo magnético este valor disminuye a un valor alrededor de 220 k Ω ; de aquí se puede estimar una MR negativa para esta muestra alrededor de 25 %, un valor muy similar al presentado por la tri-capa. De la figura 38b se pueden extraer una permitividad real y una conductividad estáticas alrededor de 4×10^3 (relativa) y 4×10^{-6} (Ωcm)⁻¹, respectivamente ($H = 0$). La permitividad disminuye y la conductividad aumenta al aumentar el número de capas; este efecto puede relacionarse con el aumento en las pérdidas observado en los ciclos de histéresis ferroeléctrica (ver figura 36b). Nuevamente, esto nos hace pensar que las contribuciones a la polarización global de las multicapas estudiadas están dominadas por la polarización en las capas de BTO. Sin embargo, el coeficiente MD presenta un cierto valor en la muestra CFO1/BTO/CFO1 y aumenta considerablemente para la muestra CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1. En la figura 38c se puede observar un efecto MD positivo en la región de bajas frecuencias ($< 1\text{kHz}$) alrededor de 50% (a 4.5 kOe) que alcanza un valor máximo a todos los campos magnéticos. En contraste con los resultados mostrados para la tri-capa, la dependencia de MD con el campo magnético aplicado a esta muestra, antes de polarizarla, refleja un aumento exponencial a campos bajos con ligeros cambios de pendiente alrededor de 0.8 y 1.5 kOe y un aumento asintótico hacia un valor constante para campos altos ($> 2\text{ kOe}$, figura 38d).

En la figura 39, se muestran curvas de los mismos parámetros, obtenidas de mediciones efectuadas a la misma muestra después de hacer variar el ángulo entre el campo magnético DC y el campo eléctrico AC, de 90 a 0°. Se ajustó la respuesta de impedancia bajo distintos campos magnéticos con el mismo circuito. Un análisis de las dependencias de los parámetros ajustados con el campo magnético se presenta en el próximo capítulo. No se observa un cambio significativo en la permitividad real y la conductividad a la frecuencia estáticas, así como tampoco en la resistencia global de la muestra al variar el ángulo entre el campo magnético y el campo eléctrico (figura 39b). Sin embargo, la respuesta en frecuencia de MD cambia considerablemente mostrando una relajación invertida al aumentar la frecuencia y un efecto positivo que es mínimo (alrededor de 20%) a bajas frecuencias ($< 1\text{ kHz}$) y máximo (alrededor de 60%) a frecuencias altas ($> 100\text{ kHz}$, figura 39c). La dependencia de MD con el campo magnético refleja la misma tendencia observada antes girar la muestra 90°, exhibiendo un

III. RESULTADOS

aumento exponencial a campos bajos y tendiendo asintóticamente a la saturación a campos altos (figura 39d).

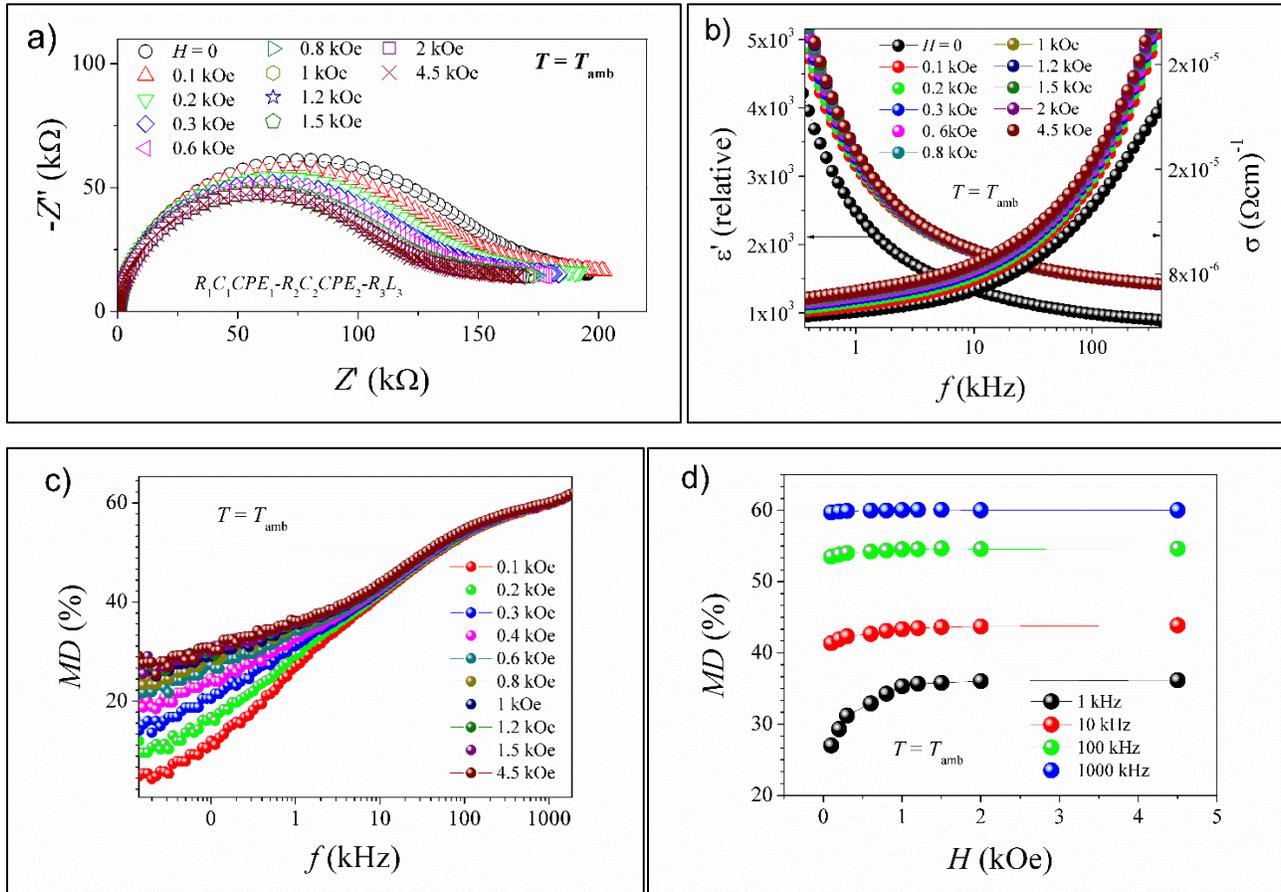


Figura 39. Curvas de a) impedancia compleja, b) permitividad real y conductividad en función de la frecuencia, c) MD en función de la frecuencia y d) MD en función el campo magnético aplicado para la muestra CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1, antes de polarizarla; las mediciones correspondientes fueron efectuadas con un ángulo entre el campo magnético aplicado y el campo eléctrico AC de 0° .

En la figura 40 se muestran curvas experimentales de impedancia compleja, permitividad real, conductividad y MD , en función de la frecuencia y a varios campos magnéticos para esta muestra, después de polarizarla (aplicando un voltaje de 1.4 kV a los electrodos); las medidas correspondientes se efectuaron con un ángulo entre el campo magnético aplicado y el campo eléctrico AC de 90° . La señal de impedancia analizada en varios formalismos (permitividad, módulo, capacitancia, etc.) presenta únicamente contribuciones capacitivas provenientes de un circuito $R_1 C_1 CPE_1$ en paralelo, conectado en serie a otro circuito $R_2 C_2 CPE_2$ en paralelo que, a su

vez, está conectado en serie a otro circuito R_3C_3 en paralelo. Los parámetros ajustados se muestran en el apéndice B (página B3).

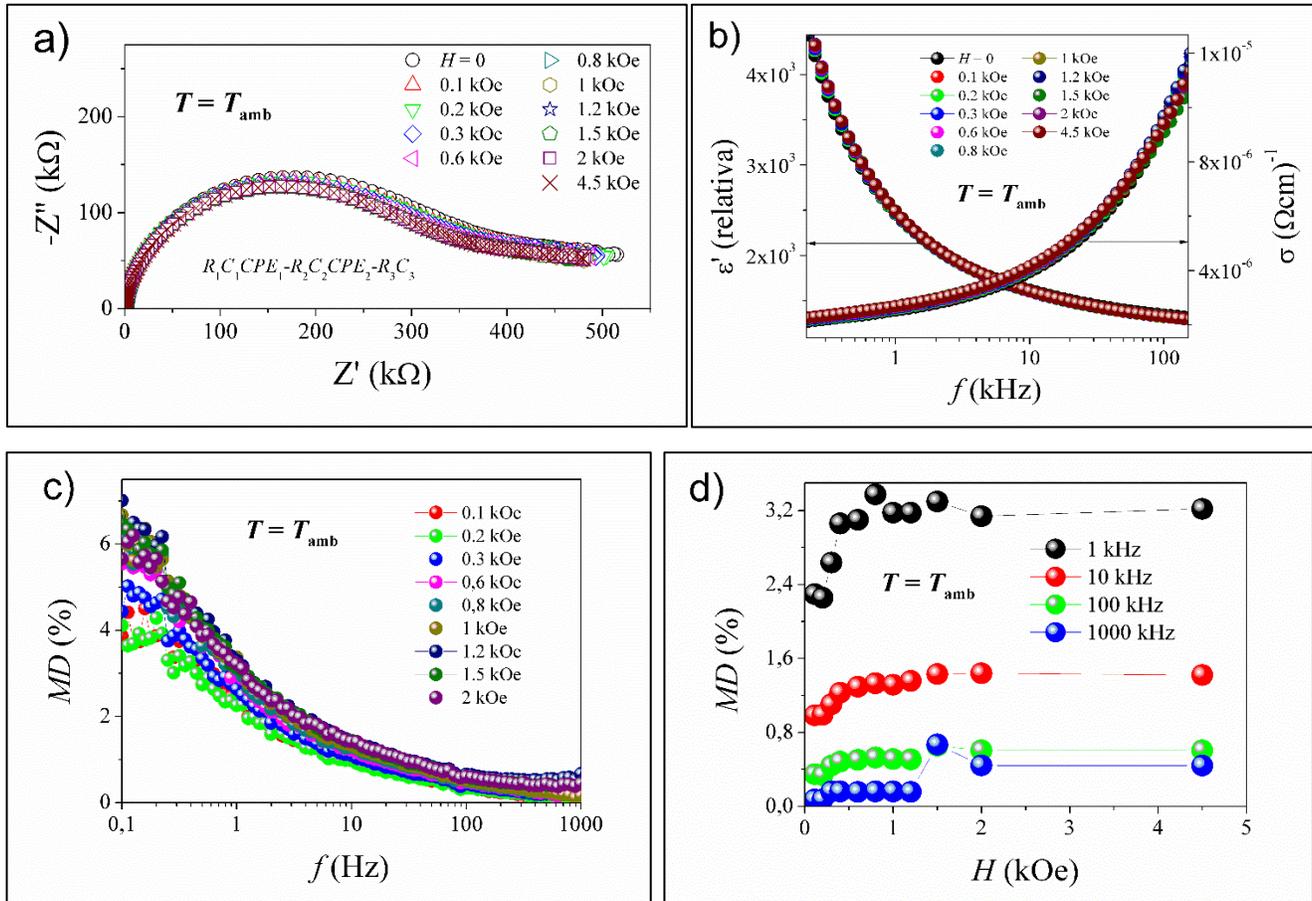


Figura 40. Curvas de a) impedancia compleja, b) permitividad real y conductividad en función de la frecuencia, c) MD en función de la frecuencia y d) MD en función del campo magnético aplicado para la muestra CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1, después de polarizarla; las mediciones correspondientes fueron efectuadas con un ángulo entre el campo magnético aplicado y el campo eléctrico AC de 90° .

En la figura 40b se puede observar que los valores de permitividad y conductividad a la frecuencia estática no cambian significativamente después de polarizar la muestra. Sin embargo, la respuesta en el plano complejo de impedancias cambia considerablemente y la resistencia global de la muestra aumenta (figura 40a). La dependencia de MD con la frecuencia sigue mostrando una relajación a bajas frecuencias, pero el valor máximo es de aproximadamente 5 % (mucho menor que en la muestra antes de polarizar, figura 40c). La variación de MD con el campo magnético también muestra un cambio significativo; los cambios

III. RESULTADOS

de pendiente observados en la figura 38d se hacen más evidentes y se observa una clara desviación a la tendencia exponencial alrededor de 0.8 y 1.5 kOe (figura 40d).

5.2. Mezclas

5.2.1. Muestras con alto contenido de cobalto metálico

Se midió la respuesta en impedancia a una señal eléctrica AC de baja energía (1 V RMS) bajo campo magnético a una muestra de NPs de BTO y CFO7 mezcladas en proporción 50-50 y sinterizadas juntas a 650°C con un ángulo entre el campo magnético aplicado y el campo eléctrico AC de 90°. A partir de la respuesta en impedancia se calculó la conductividad de las muestras estudiadas, su constante dieléctrica compleja (o permitividad) y, a partir de la parte real de la constante dieléctrica a diferentes campos magnéticos, se determinó el coeficiente *MD*.

En la figura 41 se presentan curvas de impedancia compleja, permitividad real, conductividad y *MD*, en función de la frecuencia y a varios campos magnéticos para esta muestra. Se ajustó su respuesta de impedancia por medio del análisis mediante circuitos equivalentes y se encontró una señal resonante ($f_{res} \approx 0.8$ MHz), dominada por fuertes contribuciones de conductividad e inductancia, con débiles contribuciones capacitivas (figura 41a). El circuito que mejor modela la señal en todos los formalismos de impedancia (permitividad, módulo, capacitancia, etc.) es un circuito compuesto por un circuito $R_1C_1L_1$ en paralelo, conectado en serie a otro circuito $R_2C_2CPE_2$ en paralelo, que, a su vez, está conectado a una resistencia en serie R_3 . Los parámetros ajustados se muestran en el apéndice B (página B4). En las figuras 41b y 41c se observa una permitividad colosal a bajas frecuencias ($\approx 6 \times 10^4$, relativa) y un efecto *MD* alrededor de 5% lejos de la resonancia y mayor al 10 % alrededor de ésta. La conductividad estática o conductividad DC se puede leer de la gráfica mostrada en la figura 41b en la región donde ω tiende a cero (siendo $f = 2\pi\omega$), con un valor alrededor de 0.1 (Ωcm)⁻¹, valor que está dentro del intervalo establecido para materiales semiconductores (entre 10⁻⁴ y 10² (Ωcm)⁻¹).

Con el fin de comparar los efectos MEs observados en las muestras pasadas con una muestra aislada de ferrita se midió la respuesta en impedancia a una señal eléctrica AC bajo campo magnético de una muestra de NPs de ferrita (CFO1) sinterizadas por separado a 500°C.

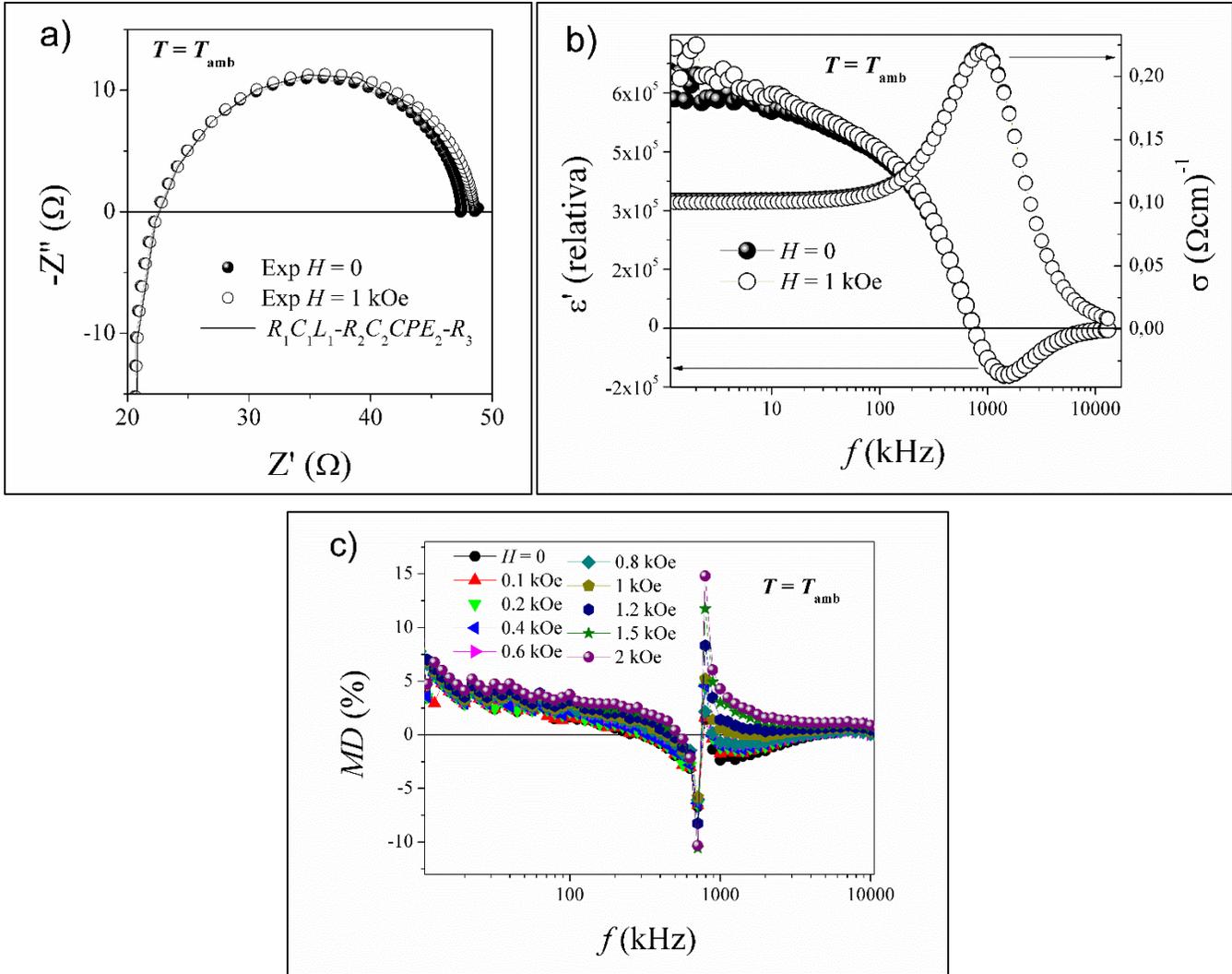


Figura 41. Curvas de a) impedancia compleja, b) permitividad real y conductividad en función de la frecuencia y c) MD en función de la frecuencia para la muestra BTO/CFO7 50-50, sinterizada a 650°C.

En la figura 42 se presentan las curvas correspondientes de impedancia compleja, permitividad real, conductividad y MD , a varios campos magnéticos. Se ajustó la respuesta de impedancia bajo distintos campos magnéticos de esta muestra por medio de análisis de circuitos equivalentes. Se encontró una señal resonante ($f_{res} \approx 0.8\text{MHz}$) muy parecida a la encontrada en la muestra BTO/CFO7 50-50 sinterizada a 650°C y puede ser modelada con un circuito del mismo tipo. Los parámetros ajustados se muestran en el apéndice B (página B5). En las figuras 42b y 42c se observa nuevamente una permitividad colosal a bajas frecuencias ($\approx 1 \times 10^4$, relativa) y un efecto MD alrededor de 2% lejos de la resonancia y mayor al 40 % alrededor de ésta.

III. RESULTADOS

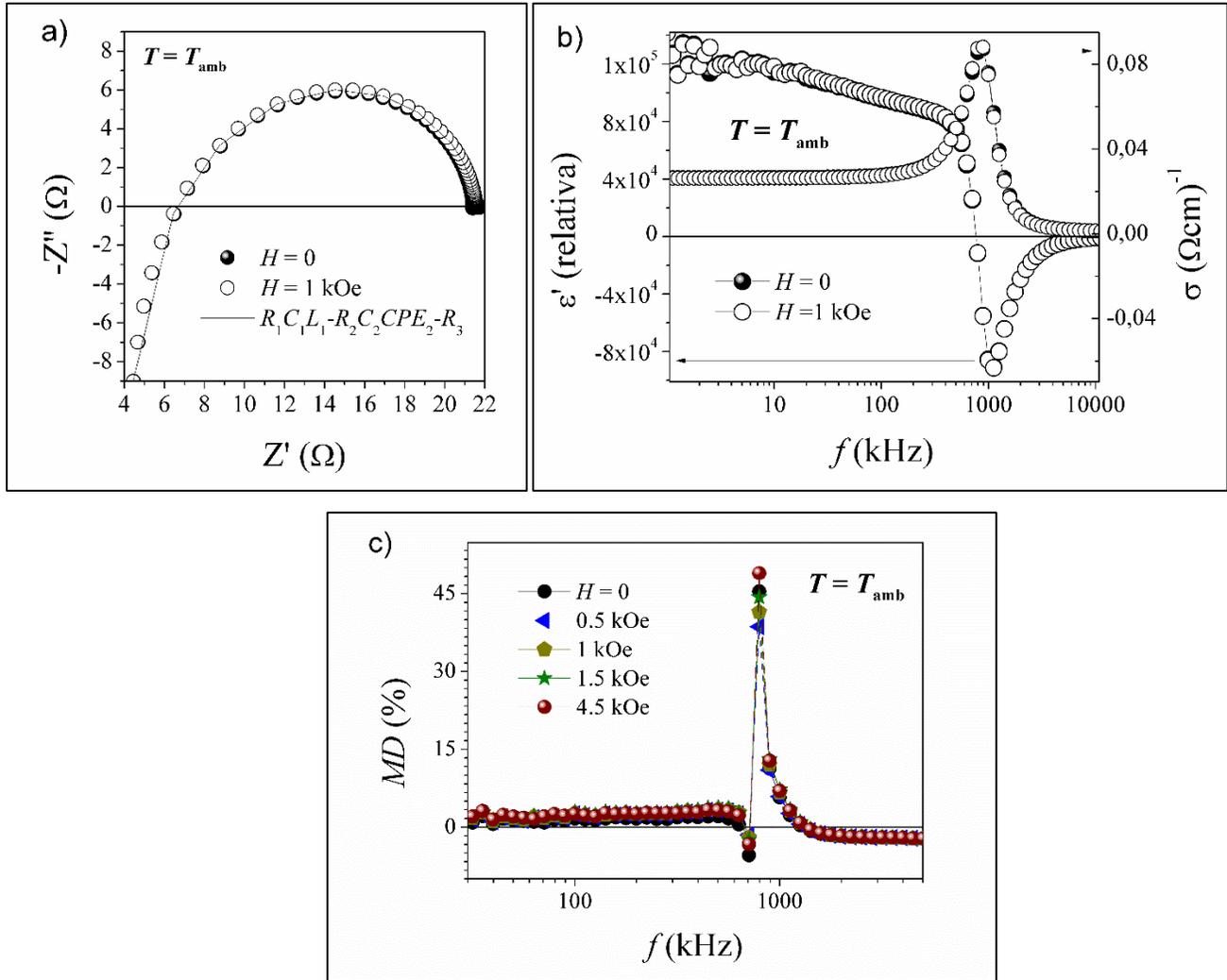


Figura 42. Curvas de a) impedancia compleja, b) permitividad real y conductividad en función de la frecuencia y (c) MD en función de la frecuencia para la muestra de ferrita aislada CFO1, sinterizada a 500°C.

La conductividad estática para esta muestra se encuentra alrededor de $0.03 (\Omega\text{cm})^{-1}$, valor que es menor a la conductividad de la muestra BTO/CFO7 50-50 sinterizada a 650°C. Esto, probablemente es debido a una mayor cantidad de cobalto segregada de la espinela en la muestra sinterizada a una temperatura de 650°C.

5.2.2. Muestra BTO/CFO1 50-50 sinterizada a 500°C

Se midió la respuesta en impedancia a la perturbación de una señal eléctrica AC bajo la aplicación de un campo magnético transversal a esta, a una muestra de NPs de BTO y CFO1 mezcladas en proporción 50-50 y sinterizadas juntas a 500°C. En la figura 43 se presentan

curvas de impedancia en el plano complejo medidas a cero (figura 43a) y bajo 7.5 kOe (figura 43b) de campo magnético aplicado, a varias temperaturas. La respuesta en impedancia fue analizada y modelada mediante análisis de circuitos equivalentes. El circuito que mejor modela la señal en todos los formalismos de impedancia (permitividad, módulo, capacitancia, etc.) es un circuito compuesto por tres circuitos R_iC_i en paralelo, conectados en serie: $R_1C_1-R_2C_2-R_3C_3$. Los parámetros ajustados se muestran en el apéndice B (página B6, un análisis de las dependencias de los parámetros ajustados con la temperatura se presenta en el próximo capítulo).

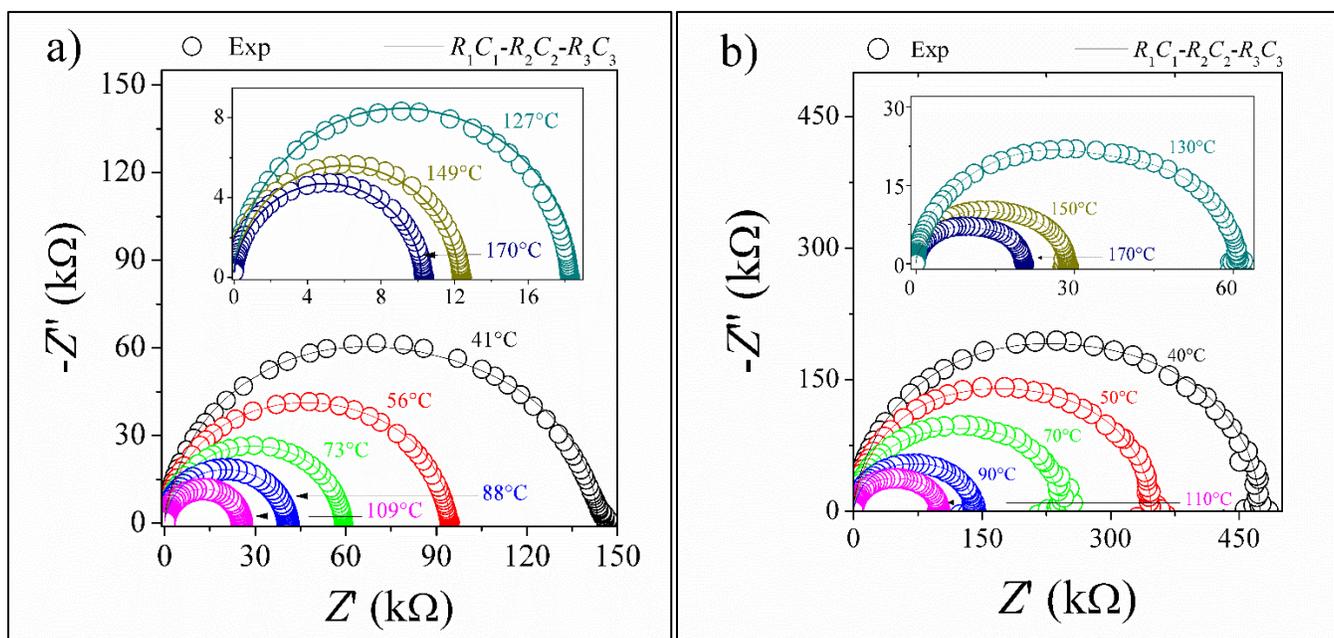


Figura 43. Curvas de impedancia compleja modeladas y experimentales para la muestra BTO/CFO1 50-50 sinterizada a 500°C, bajo a) cero y b) 7.5 kOe de campo magnético aplicado.

A partir de la respuesta en impedancia se calculó la constante dieléctrica compleja (o permitividad) y, a partir de la parte real de la constante dieléctrica a diferentes campos magnéticos, se determinó el coeficiente MD (figuras 44 y 45). En la figura 44 se presentan curvas de MD en función del campo magnético, a dos frecuencias distintas y a varias temperaturas. En todos los casos, se observa un aumento en MD con la aplicación del campo magnético que tiende asintóticamente a un valor constante (o valor de saturación). Para campos mayores a 6 kOe, un aumento posterior en el campo magnético induce mínimos cambios en MD . En este intervalo

III. RESULTADOS

de campo magnético (campos mayores a 6 kOe) MD alcanza un valor mayor al 50 % a una temperatura de 40°C. Conforme aumenta la temperatura, el valor de MD aumenta hasta llegar alrededor de 200% entre 110 y 130°C.

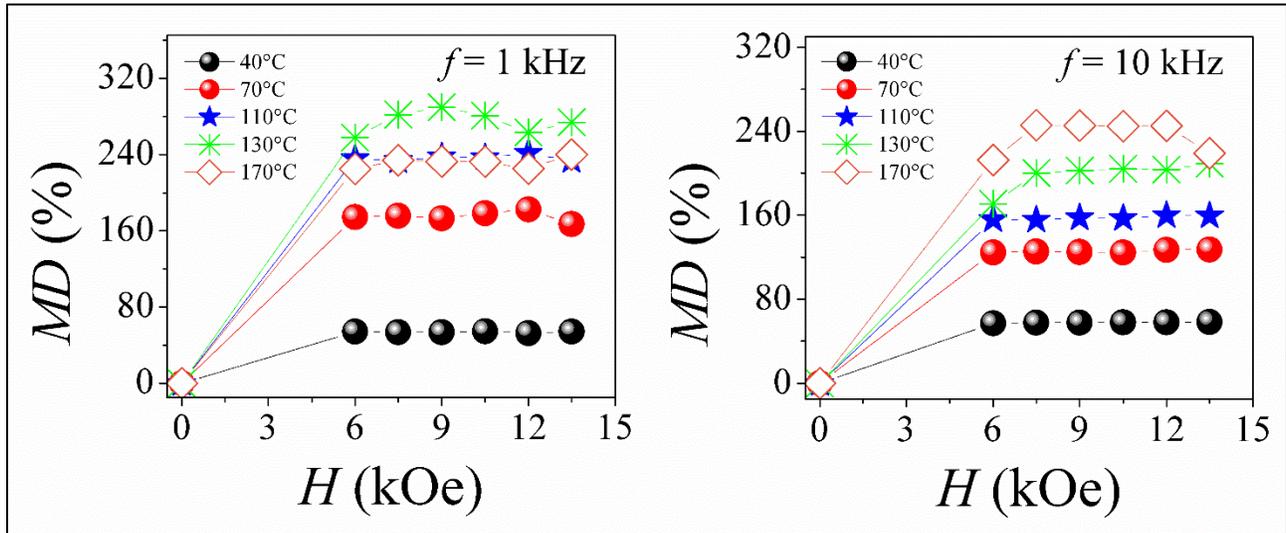


Figura 44. Coeficiente magnetodieléctrico (MD) en función del campo magnético aplicado a dos frecuencias distintas (1 y 10 kHz) y a varias temperaturas, para la muestra BTO/CFO1 50-50 sinterizada a 500°C.

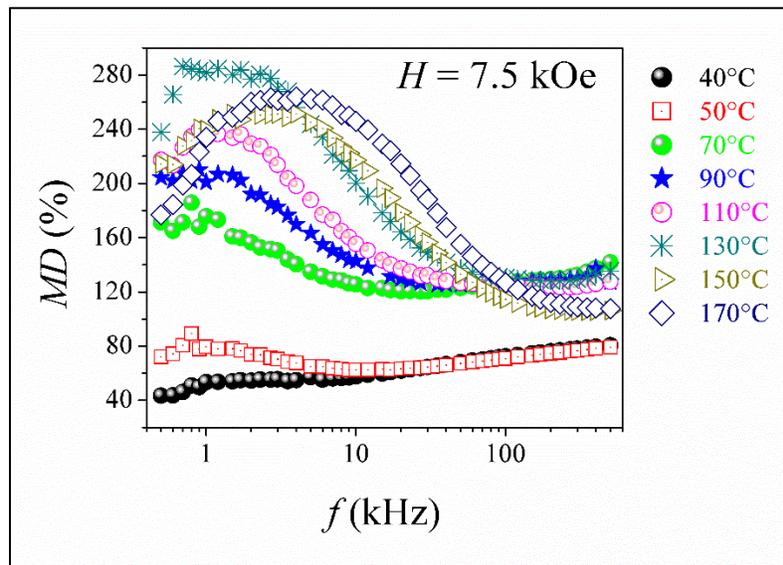


Figura 45. Coeficiente magnetodieléctrico (MD) en función de la frecuencia y a varias temperaturas (bajo un campo magnético aplicado de 7.5 kOe) para la muestra BTO/CFO1 50-50 sinterizada a 500°C.

En la figura 45 se presentan curvas de MD en función de la frecuencia con un campo aplicado de 7.5 kOe y a varias temperaturas. En todas las temperaturas se logra apreciar una alta variación en la región de bajas frecuencias (< 1 kHz) y, para ciertos valores de frecuencia, se observa un máximo en MD . Los valores de frecuencia a los cuales MD es máximo exhiben una variación con la temperatura de tipo Arrhenius, la cual presenta un cambio de pendiente alrededor de 110°C ; la curva correspondiente y los parámetros extraídos de su ajuste, serán analizados en el siguiente capítulo.

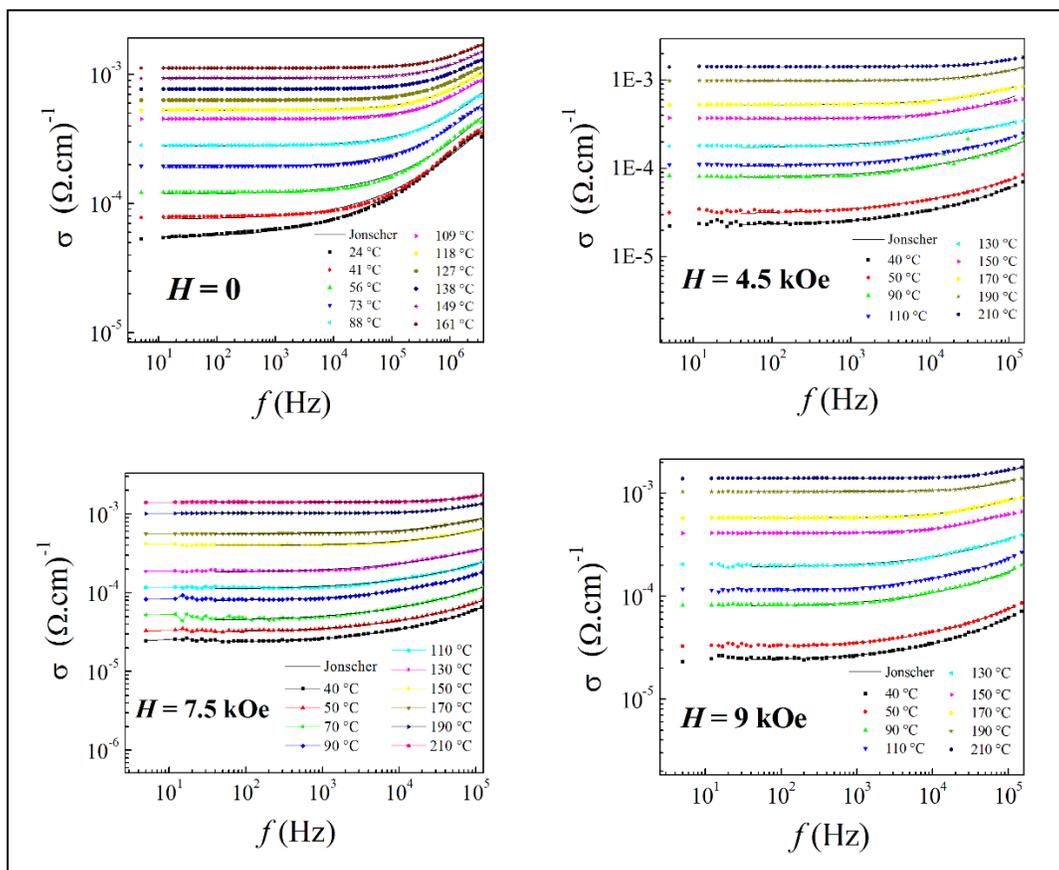


Figura 46. Curvas experimentales de conductividad en función de la frecuencia a varios campos magnéticos y varias temperaturas, ajustadas mediante la ley de Jonscher, para la muestra BTO/CF01 50-50 sinterizada a 500°C .

Partiendo de la impedancia compleja también fue calculada la conductividad y su dependencia con la frecuencia para esta muestra fue ajustada mediante la ley de relajación universal de Jonscher [19]. Las curvas teóricas y experimentales correspondientes de

III. RESULTADOS

conductividad en función de la frecuencia, a distintos campos magnéticos aplicados y a varias temperaturas, se muestran en la figura 46. Un análisis detallado de los resultados aquí mostrados se presenta en el siguiente capítulo.



IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

1. Síntesis y caracterización estructural

Se determinaron los parámetros óptimos de síntesis por el método de polioles para obtener una buena cantidad (aproximadamente 8 g por litro de volumen de reacción) de NPs de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ con una composición muy cercana a la composición deseada, sin fases complementarias, tamaño alrededor de 10 nm, alta cristalinidad y una baja concentración de micro-esfuerzos (menor a 0.01 %). Además, se desarrolló un método modificado de síntesis por polioles, mediante el cual se redujo el contenido de carbonato de bario remanente en la síntesis de NPs de BaTiO_3 . Con este método, es posible obtener una buena cantidad de NPs de BaTiO_3 (aproximadamente 5 g por litro de reacción), con una estructura tetragonal (fase ferroeléctrica), tamaño alrededor de 35 nm y un contenido de carbonato de bario menor al 2%.

La microestructura obtenida en las mezclas de NPs de titanato y ferrita (CFO1 y CFO7) sinterizadas por *SPS* muestra una baja porosidad (como consecuencia la alta densidad lograda) y una fuerte dependencia con la composición relativa de titanato-ferrita. Se encontraron tamaños de grano en las muestras obtenidas de aproximadamente 150 nm para las fases de ferrita y de 40 nm para el titanato. En el caso de los compósitos con fases mezcladas, se observó el mejor acoplamiento microestructural (mayor densidad, mejor cohesión entre diferentes fases, mayor homogeneidad de granos y fronteras bien definidas) en las muestras con composición intermedia (50-50). El titanato controla el crecimiento de grano de la fase de ferrita, probablemente debido a que es más denso y su rapidez de crecimiento a las condiciones de presión y temperatura impuestas es muy baja. Para el caso de las multicapas sinterizadas, se observa una buena cohesión de las fases en la región interfacial (entre el titanato y la ferrita). Lo anterior indica que se logró una buena consolidación y cohesión entre las fases de ferrita y titanato en las muestras obtenidas, mediante la sinterización *SPS* con los parámetros aquí presentados y, en las diferentes conectividades estudiadas (mezclas y multicapas).

Durante la sinterización *SPS* de las NPs de ferrita se encontró que el cobalto tiende a reducirse para salir de la estructura espinela y formar cobalto metálico. Con el estudio realizado a diferentes temperaturas empleando dados de moldeo de distinto material, se encontró que la reducción del cobalto se debe a un efecto de la temperatura más que a un efecto de las

condiciones que impone el material del dado de moldeo utilizado durante el proceso de sinterización. Además, fue posible determinar un intervalo de temperatura ideal para evitar la reducción del cobalto durante el sinterizado de las NPs de ferrita, logrando una buena densificación de las muestras, entre 300 y 500°C.

2. Caracterización magnética

Las propiedades magnéticas de las muestras CFO1, CFO7, BTO/CFO1 50-50 y CFO1/BTO/CFO1 fueron caracterizadas por medio de la medición de ciclos de histéresis de magnetización. Las muestras CFO1 y CFO7 mostraron lazos de histéresis con campos coercitivos dentro del rango reportado previamente para ferrita de cobalto. Se observó una tendencia de los sistemas estudiados a suavizar las propiedades magnéticas al disminuir la composición de cobalto en la espinela (de $x \approx 1$ a $x \approx 0.7$), este comportamiento puede explicarse sistemáticamente asumiendo que, a medida que la ferrita de cobalto se desvía de la composición estequiométrica hacia composiciones bajas en cobalto, el comportamiento magnético macroscópico adquiere las características de la magnetita. Se observó también un efecto de la composición de cobalto (CFO1 y CFO7) en la magnetostricción de las muestras de ferrita: la muestra CFO1 mostró una mayor magnetostricción que la muestra CFO7.

Analizando el ciclo de histéresis de la tri-capa CFO1/BTO/CFO1 se encontró que el campo coercitivo disminuye a la mitad en comparación con el ciclo de la muestra de ferrita aislada. Esto se explica en términos de variaciones del campo de desmagnetización (por tanto, variaciones en la anisotropía de forma), que es menor cuando hay un mayor número de espines de ferrita ubicados en superficies planas de la muestra (cada interfaz BTO-CFO cuenta como una superficie plana, además de las caras externas de cada capa de ferrita). Cuando el campo aplicado es paralelo a las capas de ferrita el campo de desmagnetización disminuye dado que la geometría es más favorable.

3. Caracterización ferroeléctrica

Se estudiaron las propiedades ferroeléctricas de muestras seleccionadas de BTO por medio de la medición de curvas de polarización en función del campo eléctrico aplicado. La muestra

de BTO sinterizado por separado, así como una porción de BTO extraída de una tri-capa y la tri-capa misma CFO1/BTO/CFO1, muestran todos ciclos de histéresis ferroeléctrica con un campo coercitivo dentro del intervalo reportado previamente para titanato de bario en bulto. Los ciclos observados presentan grandes pérdidas por conductividad (alta conductividad) debido al efecto que impone el tener una gran superficie de fronteras de grano (granos nanométricos) en las cuales las cargas generadas por la polarización de los dominios ferroeléctricos se drenan continuamente. Además, también debemos tomar en cuenta la contribución por conductividad a través de granos de BTO. Se ha visto que las vacantes de oxígeno pueden jugar un papel importante en la conductividad macroscópica de óxidos de tipo perovskita sinterizados en condiciones reductoras [77,78]. Es importante hacer notar que la presencia de inhomogeneidades de oxígeno en óxidos ferroeléctricos favorece mecanismos de transporte electrónico por saltos que, como se ha visto anteriormente [39], presentan dispersiones a bajas frecuencias (< 1 kHz) debido a la relajación de la atmósfera iónica. Este tipo de dispersiones pueden influir en los coeficientes de piezostricción y/o de acoplamiento ME, en caso que se encuentren en contacto con una fase espontáneamente magnetizada.

4. Caracterización magnetoeléctrica IS-H

4.1. Multicapas CFO1/BTO/CFO1 y CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1

El análisis y la modelación de la respuesta de impedancia bajo distintos campos magnéticos antes y después de polarizar las muestras (aplicando un voltaje de hasta 2.5 kV a los electrodos) permitió extraer diferentes parámetros, como la conductividad, la permitividad y los coeficientes MR , MD y χ_{ME} . Una inspección del comportamiento de estos al hacer variar la frecuencia de la señal eléctrica y la magnitud del campo magnético aplicado, exhibe evidencias de diferentes mecanismos de transporte electrónico ocurriendo en estas muestras, que inducen diferentes contribuciones a los cambios de impedancia y polarización. Antes de polarizar las capas de BTO en ambas muestras aplicando un alto voltaje a los electrodos (2.5 kV), su respuesta de impedancia a una señal eléctrica de baja energía (1 V RMS) presentó una dispersión por relajación que puede ser reproducida por el circuito mostrado en el apéndice B (páginas B1 y B2).

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Cuando se aplicó un campo magnético de 1.5 kOe a la tri-capa CFO1/BTO/CFO1, ésta presentó un coeficiente de magnetorresistencia MR negativo alrededor de 28 %. Este comportamiento puede explicarse en términos de un mecanismo clásico de magnetorresistencia, en el cual, ocurre una menor dispersión de portadores de carga al pasar a través de las capas de un material ferri-ferromagnético cuando éste se encuentra próximo a un estado de saturación magnética (el campo 1.5 kOe es mayor al campo coercitivo reportado para esta muestra, ver figura 34), produciendo un estado de alta resistencia (o impedancia, en caso de corriente alterna) a campo magnético cero y de baja resistencia cuando se aplica un campo magnético mayor al campo coercitivo de las capas ordenadas magnéticamente. Fenómenos de este tipo pueden ocurrir en sistemas donde no hay presencia de acoplamiento ME. Es preciso entonces observar y analizar otros tipos de formalismos en la respuesta dieléctrica, así como otros efectos magnetoeléctricos, como el coeficiente MD y χ_{ME} . La frecuencia de relajación promedio en la tri-capa CFO1/BTO/CFO1 se encuentra en el régimen de frecuencias menores a 1 kHz, mientras que los valores para su permitividad y conductividad estáticas son cercanos a los reportados anteriormente para BTO [76]. Lo anterior, indica que la respuesta en impedancia para esta muestra está dominada por las contribuciones a la polarización y conductividad en la capa de BTO. Recordando que la presencia de inhomogeneidades en el BTO puede favorecer la formación de caminos de conducción electrónica por saltos, los cuales, presentan relajaciones a frecuencias menores a 1 kHz; es muy probable que la dispersión a bajas frecuencias observada en esta muestra para la impedancia y para MD , esté relacionada con la relajación de la atmosfera iónica del BTO. Esto implicaría una respuesta en MD acoplada a la polarización de carga espacial en la capa de BTO. La respuesta en MD de 10 % observada en esta muestra podría tener entonces contribuciones por este fenómeno. Como se vio en la sección 2.2 del primer capítulo de esta tesis, se han reportado efectos magnetodieléctricos en sistemas donde no hay acoplamiento ME originados por mecanismos de magnetorresistencia en sistemas altamente in-homogéneos. Sin embargo, los valores de MD relacionados a este tipo de mecanismo generalmente son muy bajos (< 1 %). Por lo tanto, debe haber otros mecanismos involucrados al cambio de la polarización de esta muestra al variar el campo magnético, que contribuyen a la respuesta en MD aquí observada. El coeficiente de susceptibilidad ME (χ_{ME}) fue calculado a partir de la

respuesta en MD obtenida para esta muestra haciendo uso del método propuesto por Jang et al [79], con la expresión:

$$MD = \left(\frac{\chi_{ME}}{E_o} \right) H_{DC},$$

donde E_o y H_{DC} son la amplitud de la señal eléctrica AC y el campo magnético aplicado, respectivamente. De esta forma se determinó un coeficiente de susceptibilidad ME alrededor de 4 mV/cmOe, un valor que, lejos de estar dentro del orden de magnitud de los coeficientes magnetoeléctricos más altos reportados al momento, da evidencia de cierto acoplamiento ME sucediendo en las interfaces BTO-CFO de esta muestra.

En la multicapa CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1 también se observó una respuesta en MR negativa y alrededor de 25% que puede explicarse en el mismo sentido, una menor dispersión de portadores de carga al pasar por las capas de ferrita cuando ésta se encuentra próxima a su estado de saturación magnética. Sin embargo, otros parámetros reflejan evidencias de un fortalecimiento del acoplamiento ME para esta muestra. El efecto MD aumenta alrededor del 50 % (figura 38c) y se observa también una dispersión para éste parámetro a frecuencias menores a 1 kHz, relacionada a fenómenos de relajación de la carga espacial en las capas del BTO. Sorprendentemente, esta dispersión se invierte al cambiar el ángulo entre el campo magnético y el plano de la pastilla, de una configuración perpendicular a una configuración paralela (figuras 38c y 39c, respectivamente), lo cual refleja un claro efecto de la anisotropía magnética de la ferrita en MD . Además, la dependencia de MD con el campo magnético aplicado a esta muestra, antes de polarizar, refleja una tendencia exponencial típica de fenómenos de MR (figuras 42d y 43d) que, después de polarizarla (aplicando un alto voltaje a los electrodos), cambia considerablemente presentando desviaciones a este comportamiento alrededor de 0.5 Oe y 1 kOe, los cuales, pueden estar relacionados a puntos críticos en los procesos de magnetización y/o magnetostricción de la ferrita (figura 40d). Haciendo uso del método mostrado anteriormente, el coeficiente de acoplamiento χ_{ME} fue calculado a partir de la respuesta en MD obtenida para esta muestra y se determinó un valor alrededor de 20 mV/cmOe, lo que comprueba un fortalecimiento del acoplamiento ME al aumentar el número de capas en estas muestras. Esto puede explicarse en términos de un aumento del área de

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

contacto entre las fases ferroeléctrica y ferromagnética al aumentar el número de interfaces BTO-CFO.

Los valores de las resistencias ajustadas mediante el análisis por circuitos equivalentes para estas muestras (antes de polarizarlas aplicando alto voltaje a los electrodos) presentan tendencias con el campo magnético (figuras 47 y 48) en las cuales se puede apreciar una disminución para R_2 , mientras que los elementos R_1 y R_3 , presentan desviaciones alrededor de 0.5 y 1.5 kOe. Estas desviaciones o puntos críticos, pueden estar relacionados a los procesos de magnetización y/o magnetostricción en la ferrita (ver figuras 34 y 35).

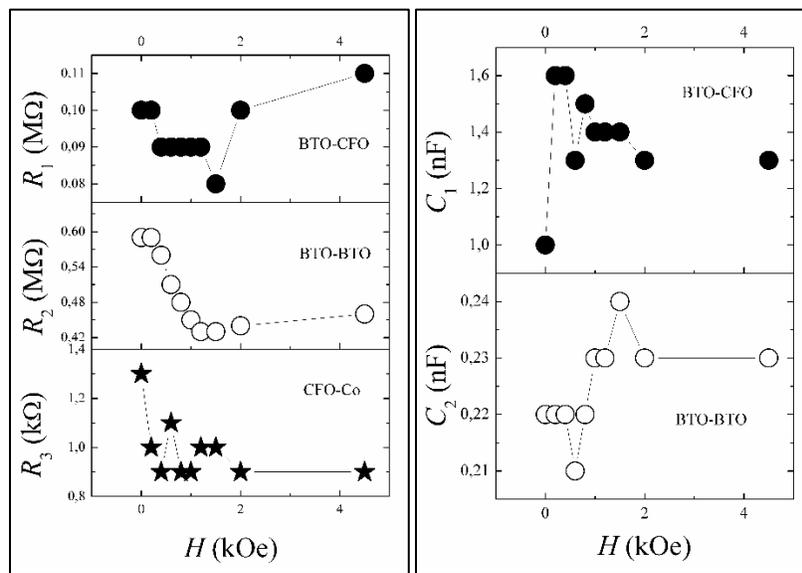


Figura 47. Parámetros ajustados de la respuesta de impedancia en función del campo magnético para la muestra CFO1/BTO/CFO1, antes de polarizar (configuración perpendicular del campo magnético DC con el campo eléctrico AC).

Observando los valores de capacitancia relacionadas a cada sub-circuito ajustado para estas muestras (páginas B1 y B2), nos damos cuenta que los valores caen dentro de los órdenes de magnitud reportados para fronteras de grano y, por tanto, podemos asumir que la respuesta en capacitancia para estas muestras proviene de un transporte de portadores de carga en las fronteras. Ahora, el valor de R_2 es considerablemente mayor que R_1 y se encuentra en el orden de resistencias para ferroeléctricos semi-conductores [76, 78], con esto, podemos relacionar el sub-circuito en paralelo: R_2 - C_2 - CPE_2 a la contribución de las fronteras BTO-BTO. Esta aseveración implica un transporte de carga por saltos ocurriendo a través de las fronteras

de grano del titanato, que explica la conductividad estática de la muestra cuando no se le aplica campo magnético ($f = 0$, $H = 0$). La presencia de elementos de tipo CPE generalmente es relacionada a in-homogeneidades en las interfaces muestra-electrodos que, para el caso del elemento CPE_2 , serían las interfaces BTO-CFO (en las cuales los portadores de carga quedan atrapados). Este mecanismo representa ciertas contribuciones a la permitividad originadas por la formación de barreras de potencial tipo Maxwell-Wagner en las fronteras de grano del titanato, la cuales también explican la respuesta en permitividad de la muestra observada a frecuencia y campo magnético cero ($f = 0$, $H = 0$). Es de suma importancia enfatizar que los portadores de carga son electrones y que estos atraviesan las capas de ferrita (que son menos resistivas) antes de acumularse en las interfaces BTO-CFO. Cuando se aplica un campo magnético cercano al campo de saturación en las capas de ferrita de las muestras, se produce también una acumulación de electrones con espín orientado en el sentido de la magnetización de la ferrita en la interfaz BTO-CFO, por tanto, se genera un desequilibrio en la densidad de estados de espín en sentido positivo y negativo a la magnetización. Lo anterior, representa una contribución más a la polarización global de la muestra que no proviene de las fronteras de grano en el BTO sino de las interfaces BTO-CFO. Esto explica los altos valores de MD , así como su aumento al incrementarse el número de capas en las muestras (ya que aumenta también en número de interfaces BTO-CFO).

Ahora, el sub-circuito formado por la resistencia R_3 (alrededor de $1 \text{ k}\Omega$) conectada en paralelo a la inductancia L_3 , sugiere la presencia de una región en el material con caminos de conducción electrónica que sean capaces de inducir un campo magnético opuesto al campo aplicado (L_3). Este comportamiento se puede relacionar con las fronteras de grano de la ferrita, si recordamos que estas muestras fueron sinterizadas a 650°C y, por tanto, en la fase de ferrita hay más de 5 % de Co° segregado en las fronteras, se tienen entonces granos de ferrita rodeados por cobalto metálico en las fronteras de grano, en las cuales, los portadores de carga se pueden mover en trayectorias semi-circulares por efecto de la señal eléctrica AC. Podemos entonces asignar el sub-circuito R_3 - L_3 a las fronteras CFO-Co. Esto nos lleva entonces a la asignación del sub-circuito faltante: R_1 - C_1 - CPE_1 , a la interfaz BTO-CFO, con lo cual se explican las variaciones observadas entre 0.5 y 1.5 kOe para R_1 , al aumentar el campo magnético y se comprueba la existencia de acoplamiento ME en estas muestras.

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

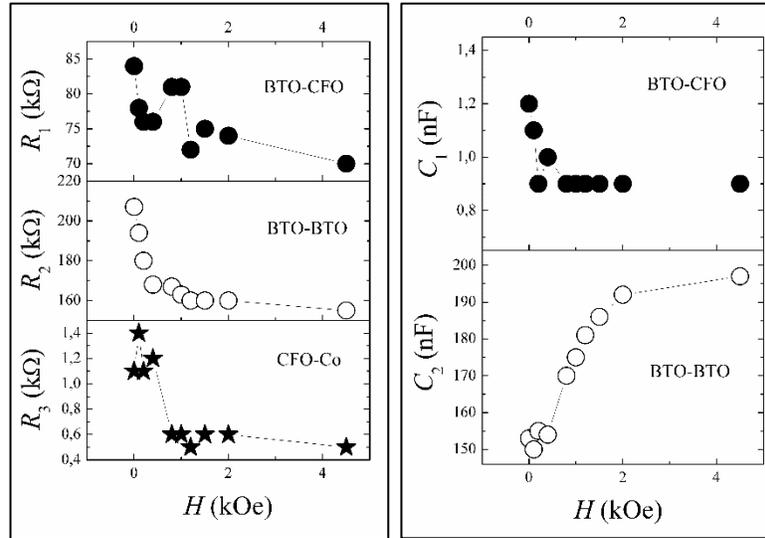


Figura 48. Parámetros ajustados de la respuesta de impedancia en función del campo magnético para la muestra CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1, antes de polarizar (configuración perpendicular del campo magnético DC con el campo eléctrico AC).

4.2. Muestras con alto contenido de cobalto metálico

En una muestra aislada de ferrita de cobalto (sin BTO) se observó una permitividad colosal y un efecto *MD* alrededor de 2% lejos de la resonancia y mayor al 50 % alrededor de ésta. La dependencia de los parámetros ajustados R_i 's C_i 's con el campo magnético en ésta muestra se puede observar en la figura 49. Las tres resistencias reflejan un aumento en la amplitud de la señal de forma exponencial a campos bajos y una tendencia asintótica a la saturación para campos altos, como se esperaría observar en fenómenos de magnetorresistencia. El mecanismo de saltos electrónicos entre cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} es la contribución principal de la conductividad en ferritas de este tipo. Además, la aparición de un efecto *MD* alrededor de 2% ha sido reportado antes en ferritas nanoestructuradas y se explica en términos de la formación de barreras de potencial (llamadas comúnmente barreras de Schotkky) según el modelo de Maxwell-Wagner que, en combinación con el fenómeno de magnetorresistencia puede inducir una variación en la capacitancia de las fronteras de grano si el tamaño de los granos de ferrita es lo suficientemente pequeño (granos nanométricos) [31, 80].

Con base en el valor ajustado para la resistencia R_3 ($\approx 2.5 \Omega$ sin campo magnético), podemos asignar este elemento a la presencia de Co° , segregado de la espinela por efecto de la sinterización a una temperatura de 650°C , al vacío (condiciones altamente reductoras). Además, los cambios con el campo magnético para ésta resistencia son negativos, contrario a las resistencias R_1 y R_2 que aumentan con el campo magnético. Tomando en cuenta que las capacitancias C_1 y C_2 tienen valores que están dentro del intervalo de capacitancias reportadas para fronteras de grano, además de que la formación de barreras de Schottky en las fronteras formadas por granos de distinta fase se traduce en fronteras más resistivas, podemos asignar el sub-circuito $R_1-C_1-L_1$ a las interfaces CFO-Co y el sub-circuito $R_2-C_2-CPE_2$ a las interfaces CFO-CFO (fronteras de grano en la fase de ferrita). Es importante notar que el elemento inductivo L_1 aparece en las fronteras CFO-Co ya que este sistema se presta para producir inducción magnética por la acción de cargas moviéndose en trayectorias semi-circulares por el efecto del campo y la señal eléctrica AC.

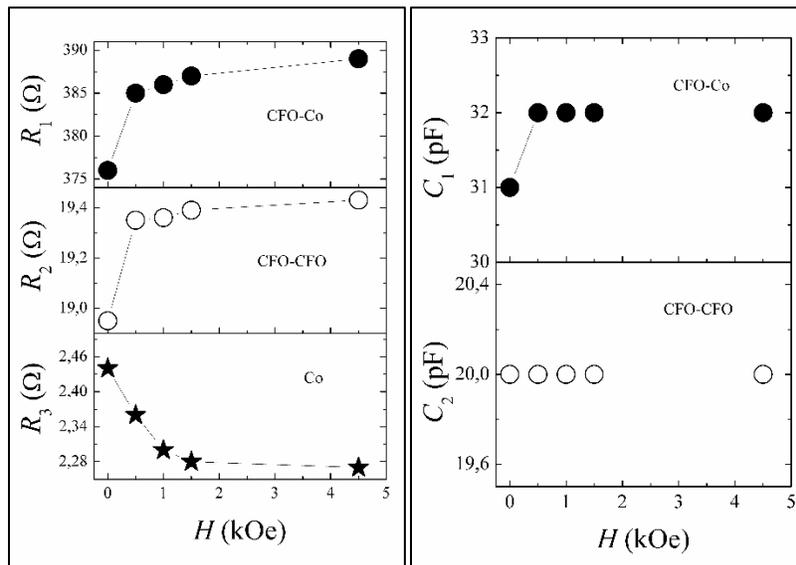


Figura 49. Parámetros ajustados de la respuesta de impedancia en función del campo magnético para la muestra CFO1, sinterizada a 500°C (configuración perpendicular del campo magnético con el campo eléctrico AC).

La respuesta de impedancia para la muestra BTO/CFO7 50-50 también está dominada por el transporte de carga a través de las fronteras ferrita y de la ferrita con el cobalto metálico segregado. Esto, debido al efecto reductor que impone la sinterización a una temperatura de

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

650°C, al vacío. Siguiendo el mismo criterio que se usó anteriormente para la muestra de ferrita aislada, se puede entonces asignar el sub-circuito $R_1.C_1.L_1$ a las fronteras CFO-Co, el sub-circuito $R_2.C_2.CPE_2$ a las fronteras CFO-CFO y el elemento restante R_3 al cobalto metálico segregado de la espinela por efecto de la reducción por temperatura durante el tratamiento SPS a 650°C. A pesar de que en esta muestra no se observa la contribución en impedancia del BTO (debido a las altas pérdidas por conductividad involucradas), MD aumenta hasta un valor de 5 % y los parámetros ajustados R_i y C_i reflejan distintas dependencias con el campo magnético (figura 50), mostrando puntos críticos relacionados a la historia magnética (magnetostricción y coercitividad) que no se observan en la ferrita aislada (figura 53). Esta diferente dependencia con el campo magnético exhibe la aparición de contribuciones a MD por efectos distintos a la magnetorresistencia al agregar la fase de BTO. Lo anterior es una evidencia directa del efecto que tiene la fase ferroeléctrica sobre el transporte de carga en la fase de la ferrita.

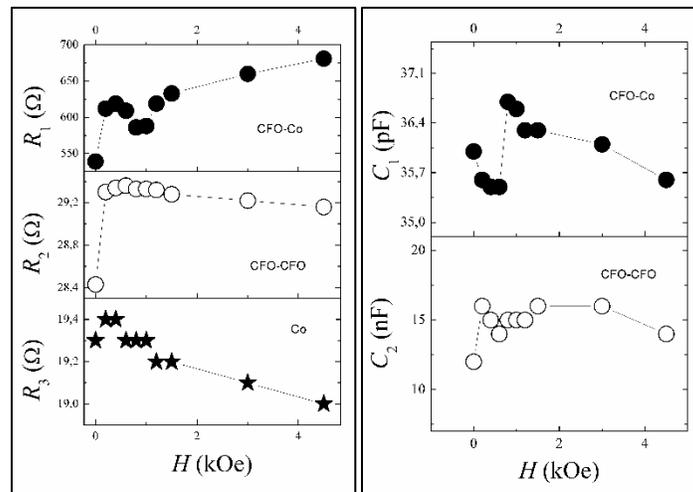


Figura 50. Parámetros ajustados de la respuesta de impedancia en función del campo magnético para la muestra BTO/CFO7 50-50, sinterizada a 650°C (configuración perpendicular del campo magnético con el campo eléctrico AC).

4.3. Muestra BTO/CFO1 50-50 sinterizada a 500°C

El ajuste realizado a las curvas de conductividad en función de la frecuencia y a varias temperaturas, por medio de la ley de Jonscher, permitió extraer parámetros importantes para poder entender y describir diferentes mecanismos de transporte de carga ocurriendo en el material, como las energías de activación para la conductividad de largo alcance (U_{DC}) y para

la frecuencia de “*hopping*” (U_H , la palabra *hopping* viene del inglés: *saltando*). Se le llama frecuencia de “*hopping*” al punto a partir del cual, la conductividad comienza a depender con la frecuencia y es un parámetro que se relaciona directamente a los mecanismos de conductividad por saltos electrónicos.

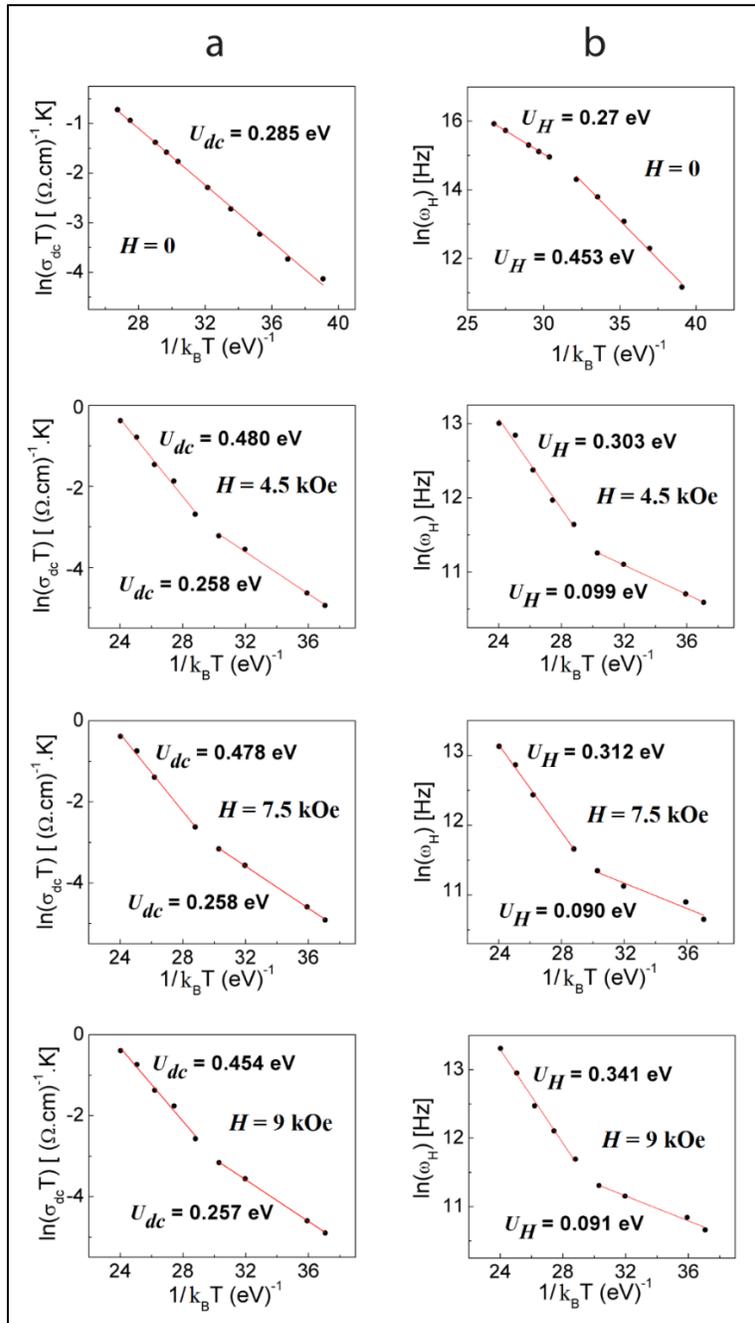


Figura 51. Curvas tipo Arrhenius para la energía de activación a) U_{DC} y b) U_H , bajo distintos campos magnéticos.

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 51 se muestran las curvas tipo Arrhenius correspondientes para cada una de estas energías, bajo distintos campos magnéticos aplicados. Se observa un cambio en el régimen de transporte de carga a temperaturas inferiores y superiores a la transición paraeléctrica-ferroeléctrica del titanato de bario ($T_C \approx 110^\circ\text{C}$). El valor de la energía de activación U_H calculada por debajo de la T_C sin campo magnético aplicado, puede asociarse a la primera ionización del oxígeno ($U_H \approx 0.45\text{eV}$) [81]. Cuando se aplica un campo magnético mayor al campo coercitivo de esta muestra (figura 33, ver curvas de histéresis correspondientes en la sección de resultados), la energía de activación del “hopping” cambia a 0.09 eV , valor que puede asociarse con la transferencia electrónica entre Fe^{2+} y Fe^{3+} [82]. Lo anterior muestra que, a temperaturas inferiores a la T_C del BTO, este mecanismo de transporte de carga puede ser modulado con la aplicación de un campo magnético mayor al campo coercitivo.

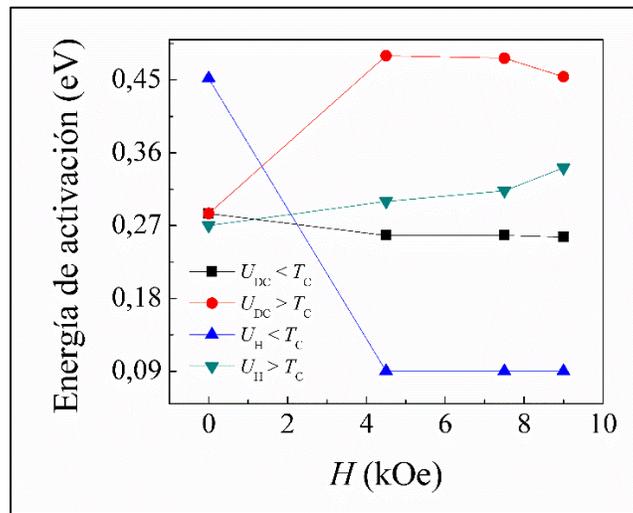


Figura 52. Energías de activación U_{DC} y U_H en función del campo magnético aplicado.

En la figura 52 se muestra una gráfica de las energías U_{DC} y U_H contra el campo magnético aplicado. Se pueden observar grandes cambios antes y después de pasar por el campo coercitivo ($H_C \approx 2 \times 10^3\text{ kOe}$) que ponen en evidencia la dependencia de los procesos de transferencia de carga con los cambios en la estructura magnética dentro de la muestra medida. Además, lo anterior indica que la aplicación de un campo magnético mayor al campo coercitivo

(o cercano al campo de saturación) puede modificar las barreras de Schottky en las interfaces, haciendo variar las propiedades dieléctricas globales en el compuesto.

Los efectos del campo magnético sobre la parte real de la constante dieléctrica y las pérdidas tangenciales para esta muestra se pueden observar en la figura 53. La parte real de la constante dieléctrica aumenta más de 50 % mientras que las pérdidas tangenciales disminuyen casi un 70 %. Esto quiere decir que la polarización global del compuesto es mayor y más eficiente cuando se aplica el campo magnético.

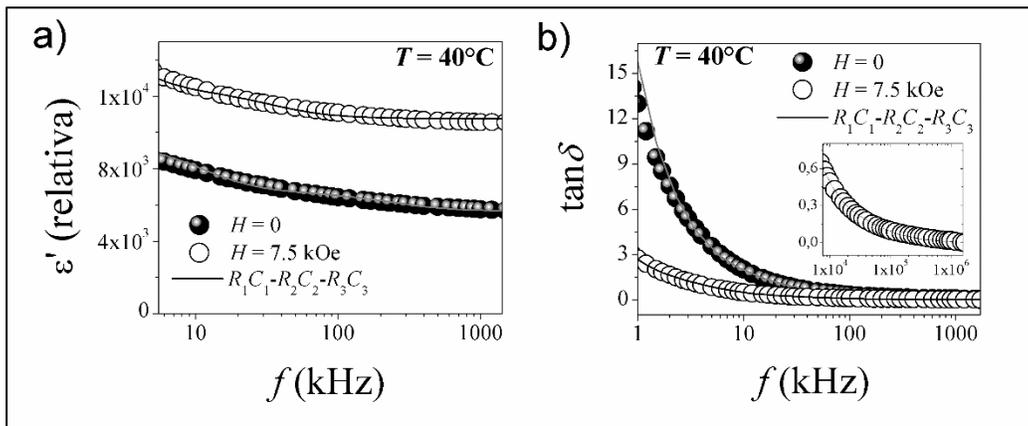


Figura 53. a) Parte real de la constante dieléctrica o permitividad y b) pérdidas tangenciales bajo cero y 7.5 kOe de campo magnético aplicado, para la muestra BTO/CFO1 50-50 (se presentan curvas experimentales y teóricas). b dentro) Pérdidas tangenciales bajo 7.5 kOe en la región dentro de la cual se cumple la condición: $\tan^2 \delta \ll 1$.

El comportamiento del coeficiente magnetodieléctrico MD con el campo magnético para esta muestra presentado en el capítulo anterior (figuras 44 y 45), puede ser descrito cualitativamente mediante modelos de relajación dieléctrica del tipo Maxwell-Wagner combinados con modelos exponenciales para los valores de las resistencias asociadas (o modelos de magnetorresistencia), sin embargo, una simulación partiendo de valores experimentales medidos para esta muestra y utilizando estos modelos (no mostrada aquí) predice únicamente valores bajos de MD (menores al 2%) [31,83]. Lo anterior sugiere que existen otras contribuciones a tomar en cuenta dentro del compuesto, responsables del fuerte efecto magnetodieléctrico presentado por esta muestra.

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A partir del coeficiente MD obtenido para esta muestra se determinó χ_{ME} de la misma forma que se determinó para las muestras pasadas. Este método es válido sólo para casos en los que se cumple la condición: $\tan^2\delta \ll 1$ y para campos magnéticos cercanos a la saturación. En la parte interior de la figura 53b se muestra la región de las pérdidas tangenciales para este compuesto (bajo un campo magnético de 7.5 kOe) en la que esta condición se satisface. Se determinó entonces el coeficiente de susceptibilidad ME con un valor alrededor de 110 mV/cmOe, el cual, se encuentra dentro del orden de magnitud de los coeficientes magnetoeléctricos más altos, reportados para sistemas compósitos multiferróicos nanoparticulados [83, 84].

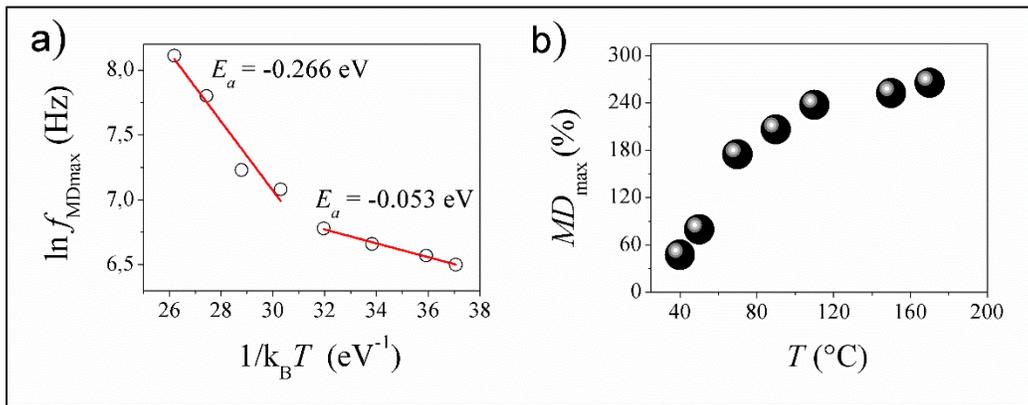


Figura 54. a) Curvas tipo Arrhenius para $f_{MD_{max}}$ y las energías de activación correspondientes y, b) variación de MD_{max} con la temperatura.

El comportamiento de MD con la frecuencia para esta muestra presentado en el capítulo anterior (figura 45), muestra máximos en MD (MD_{max}) a ciertos valores de frecuencia que, a su vez, siguen una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura. Esto indica que el mecanismo de acoplamiento magnetodieléctrico mediante el cual se maximiza MD es un proceso térmicamente activado. La variación logarítmica de las frecuencias a las cuales se maximiza MD ($f_{MD_{max}}$) con el inverso de la temperatura se muestra en la figura 54a. Se observa un cambio de pendiente alrededor de 110°C. Este cambio de pendiente, muy cerca de 120°C, puede relacionarse con la transición (T_C) del titanato de bario que pasa de una simetría tetragonal y ferroeléctrica a una cúbica y paraeléctrica. El efecto de la T_C del titanato también puede observarse en la figura 54b, en la cual se presenta la variación directa de MD_{max} con la

temperatura; una vez que se alcanzan los 120°C la respuesta magnetodieléctrica máxima parece estabilizarse y tender a un valor constante (un comportamiento similar ha sido previamente reportado en [85]).

El mecanismo mediante el cual MD se maximiza puede explicarse de la siguiente manera. Por debajo de la T_C del BTO, la energía de activación estimada para $f_{MD_{max}}$ es igual a 0.05 eV, que corresponde a la transferencia electrónica entre cationes Fe^{3+} - Fe^{2+} dentro de la espinela [82]. Con este escenario, los portadores de carga son capaces de conducirse a través de los granos de ferrita y acumularse en las fronteras, lo cual provoca la formación de barreras de Schottky entre granos de ferrita-ferrita (CFO-CFO) y entre granos de titanato-ferrita (BTO-CFO). Cuando se aplica el campo magnético el reordenamiento de los momentos magnéticos en la ferrita modifica las barreras de Schottky, lo cual, provoca un reacomodo de los estados de energía posibles para los espines electrónicos y genera un desequilibrio entre estados $s = 1/2$ y $s = -1/2$ que, a su vez, promueve la polarización de espín en las interfaces. Lo anterior demuestra que existe cierta contribución al acoplamiento ME en esta muestra por efectos interfaciales. Por arriba de la T_C del BTO, la energía de activación estimada para $f_{MD_{max}}$ es igual a 0.27 eV, valor que corresponde al calculado para la energía de activación U_H después de la T_C del BTO (ver figura 52, $U_H > T_C$). Esta energía de activación cae en un valor intermedio dentro del intervalo comprendido entre los valores calculados para U_H , a temperaturas menores a la T_C del BTO; antes (0.45 eV) y después de aplicar un campo magnético mayor al coercitivo (0.09 eV). Además, el valor de 0.27 eV también coincide con la energía de activación calculada para U_{DC} antes de la T_C del BTO. Con base en esto, podemos proponer que existe un acoplamiento entre los dos mecanismos de conductividad por saltos electrónicos identificados, sucediendo dentro del material: transferencia electrónica entre pares Fe^{2+} - Fe^{3+} en la ferrita (con una energía de activación asociada de 0.09 eV) y transferencia electrónica entre pares electrón-hueco asociados a vacantes oxígeno (con una energía de activación asociada de 0.45 eV) en el titanato. Este acoplamiento se resuelve en caminos de conducción de largo alcance que explican un valor alrededor de 0.27 eV para U_{DC} antes de la T_C del BTO. Mientras exista este acoplamiento, la conductividad a largo alcance estará mediada por diferentes mecanismos de transferencia electrónica por saltos acoplados y, su dependencia con la frecuencia estará, por tanto, controlada por el mecanismo que tenga una mayor constante de tiempo, esto es, el mecanismo por reorientación de la carga espacial con el campo eléctrico AC en la fase de BTO.

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Esto explica porque la energía de activación para U_H , a campo magnético cero y por debajo de la T_C del BTO, tiene un valor de 0.45 eV. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético mayor a 4.5 kOe esta energía disminuye hasta 0.09 eV, ya que existe una menor dispersión de portadores a través de la ferrita magnetizada casi a la saturación. Ahora, cuando el BTO es paraeléctrico ($T > T_C$) U_H varía muy poco y de forma inversa con el campo magnético, mientras que U_{DC} pasa de 0.27 eV a 0.45 eV cuando se aplica el campo magnético. Esto quiere decir que la aplicación de un campo magnético al compuesto favorece los mecanismos de conductividad en la ferrita, solamente cuando el BTO es ferroeléctrico. Esto es una evidencia sobre como las deformaciones estructurales que sufre la fase de BTO, al reorientarse la carga espacial con la señal eléctrica AC y al pasar por la T_C (reordenamiento de los sitios $[\text{TiO}_6]^{8-}$ y $[\text{BaO}_6]^{10-}$ a sus posiciones centro-simétricas) tienen un impacto en los mecanismos de transporte de carga en la ferrita. Lo anterior comprueba la existencia de un fuerte acoplamiento ME entre la magnetización de la ferrita y la polarización del titanato en las fronteras BTO-CFO por debajo de 110°C. Este acoplamiento es mediado por efectos de polarización de carga y espín en las interfaces que, probablemente también estén acoplados a interacciones mecánicas entre las distintas fases de esta muestra.

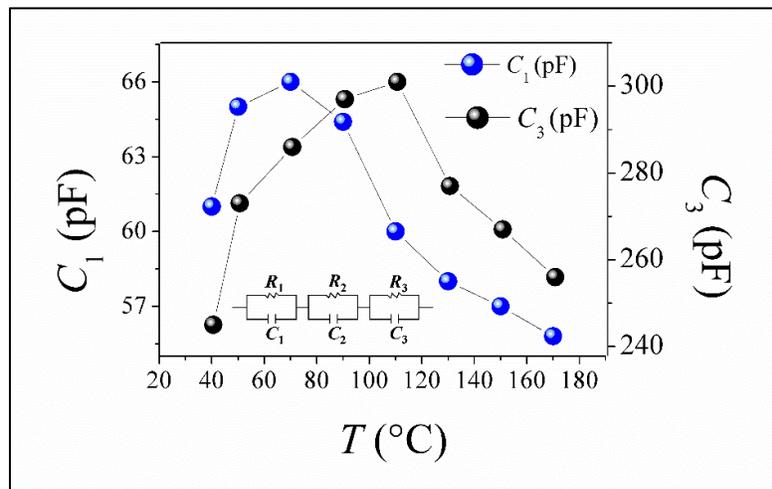


Figura 53. Dependencia de las capacitancias C_1 y C_3 con la temperatura, para la muestra BTO/CFO1 50-50 sin campo magnético aplicado.

La respuesta en impedancia medida bajo campo cero y aplicando un campo magnético de 7.5 kOe (en la región de saturación) fue modelada para esta muestra a diferentes

temperaturas, mediante un circuito compuesto por tres sub-circuitos R_iC_i en paralelo, conectados en serie: $R_1C_1-R_2C_2-R_3C_3$. Debido a que los valores ajustados de las capacitancias C_1 , C_2 y C_3 caen todos dentro del intervalo reportado anteriormente para fronteras de grano podemos asociar entonces la respuesta en impedancia de cada sub-circuito R_iC_i a las diferentes fronteras de grano dentro de la microestructura del compuesto (que son efectivamente, las interfaces): fronteras de grano entre granos de titanato consigo mismo (interfaces BTO-BTO), entre granos de titanato con ferrita (interfaces BTO-CFO) y entre granos de ferrita consigo misma (interfaces CFO-CFO). Sin campo magnético aplicado, los valores de las resistencias equivalentes R_1 , R_2 y R_3 son muy diferentes (ver apéndice B, página B6) y exhiben un decaimiento exponencial con el aumento de la temperatura, típico de los materiales semiconductores. Las capacitancias C_1 y C_3 muestran un máximo con la temperatura alrededor de 120°C (figura 53), en contraste C_2 mostró un comportamiento diferente, al aumentar progresivamente con la temperatura.

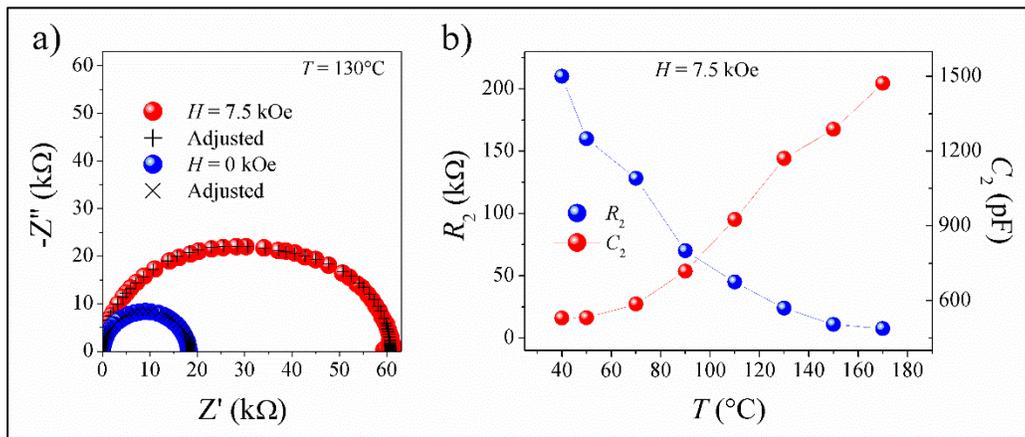


Figura 54. a) Diagramas complejos de impedancia a 130°C y el ajuste correspondiente bajo cero y 7.5 kOe de campo magnético aplicado; b) dependencia de la resistencia R_2 y la capacitancia C_2 con la temperatura bajo 7.5 kOe.

Para analizar esto revisemos los resultados bajo 7.5 kOe de campo magnético aplicado. Con este campo se espera observar un gran cambio en la magnetización de la ferrita y por tanto influir los mayores efectos en el compuesto estudiado. A campos mayores se espera una variación muy pequeña en la magnetización de la ferrita ya que el sistema se encuentra cerca de la saturación. La respuesta en impedancia aumenta considerablemente en todas las

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

temperaturas con la aplicación del campo magnético (figuras 43 y 54a). Los valores ajustados por medio de los circuitos equivalentes muestran la misma variación de C_1 y C_3 con la temperatura, presentando un máximo alrededor de 120°C . En un trabajo publicado por West et al, se afirma que un componente de las fronteras de grano en el BTO posee carácter ferroeléctrico [76], información que nos sirve para relacionar el máximo observado con la transición (T_C) del titanato de bario, que pasa de una simetría tetragonal y ferroeléctrica, a una cúbica y sin ordenamiento ferróico (paraeléctrica). Podemos asignar entonces, los elementos C_1 y C_3 a las fronteras de grano BTO-CFO y BTO-BTO presentes en el compósito; con base en los altos valores ajustados para la capacitancia C_3 se sugiere a este elemento como representativo de las fronteras BTO-BTO y a C_1 , con menor capacitancia, de las fronteras BTO-CFO. Con lo cual, también podemos asignar la respuesta en impedancia del sub-circuito R_3C_3 a las fronteras BTO-BTO y la del sub-circuito R_1C_1 a las fronteras BTO-CFO. En contraste, C_2 muestra nuevamente un incremento con el aumento de la temperatura en cierto modo anti-simétrico a R_3 (figura 54b).

Es importante enfatizar que el proceso de sinterizado se llevó a cabo en un ambiente reductor. Como consecuencia a esto se da una reducción parcial de cationes Fe^{3+} a Fe^{2+} en la espinela. Ambos cationes tienen preferencia a ocupar sitios octaédricos y cuando se encuentran en sitios vecinos, una temperatura mayor a -153°C (120K) es suficiente para promover saltos cuánticos (o “*hopping*”) del electrón extra del catión Fe^{2+} al catión Fe^{3+} . Una consecuencia de esto es la disminución drástica de varios órdenes de magnitud en la resistividad eléctrica de la magnetita después de esta temperatura, a la cual se le conoce como transición de Verwey [86]. Por lo tanto, una pequeña cantidad de Fe^{2+} es capaz de inducir una alta conductividad en los granos de ferrita. El titanato de bario también es sensible a la pérdida de oxígeno durante el sinterizado, fenómeno que explica un aumento considerable de su conductividad [78,87]. La presencia granos con distinta conductividad, separados por interfaces resistivas con grandes diferencias en la constante dieléctrica, tiene como consecuencia la formación de barreras de “Schottky”, en las cuales se pueden acumular (o dispersar, dependiendo de la polaridad del campo eléctrico AC) los portadores de carga, dando lugar a dispersiones del tipo Maxwell-Wagner [88]. La presencia de pares electrónicos Fe^{3+} - Fe^{2+} en sitios octaédricos también induce la formación de momentos dipolares eléctricos dentro de la espinela, que contribuyen a altos valores de capacitancia. Esto concuerda con el comportamiento mostrado en la figura 54b,

donde los valores ajustados de R_2 y C_2 muestran una dependencia anti-simétrica con la temperatura.

Con el objetivo de entender mejor estos resultados, a continuación, se presenta una breve revisión sobre las propiedades magnetoeléctricas de las ferritas. En 1994 fueron reportadas por primera vez anomalías en la magnetorresistencia de ferritas MnFe_2O_4 no solo en los altos valores negativos de MR sino también en las grandes diferencias entre configuraciones perpendiculares y paralelas del campo magnético aplicado [89]. Recientemente han sido también reportados valores negativos de MR en películas delgadas CFO/CuO/CFO obtenidas por “*sputtering*” asistido con magnetrón [90], ferritas de MnZn (con dopantes de Fe_3O_4 y Ti^{4+}) y ferritas hexagonales $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ preparadas por estado sólido [91]. En el caso de heteroestructuras de películas delgadas de CFO/ SiO_2 /p-Si obtenidas por deposición pulsada por láser (o “*Pulsed Laser Deposition*” por su trad. al inglés), se reportaron valores negativos de MR para la película de CFO y positivos para las interfaces [92]. En el caso de los resultados aquí presentados se observa una fuerte MR positiva (mayor al 50 %) en todas las interfaces. Esto puede explicarse si se asume que, como se reporta en las referencias, la naturaleza de la interfaz puede tener una influencia en el signo de MR .

El comportamiento observado puede explicarse en términos de un acoplamiento ME mediado por contribuciones de polarización interfacial de carga y de espín, que tiene su origen en la acumulación selectiva de portadores en las fronteras de grano. Bajo la acción de una señal eléctrica AC (de baja energía) los portadores de carga se acumulan en las interfaces, fenómeno que contribuye a la polarización de carga. Los comportamientos observados de los valores ajustados R_iC_i 's bajo la acción del campo magnético indican que los portadores acumulados en las interfaces BTO-CFO también pueden ser modulados por los cambios en la magnetización de la ferrita, lo cual genera un desequilibrio entre estados $s = 1/2$ y $s = -1/2$ y representa una contribución a la polarización de espín. La consecuencia de esto es un cambio inusual en la polarización global del compósito que se manifiesta en variaciones importantes de la respuesta de impedancia (MR gigante, alta capacitancia y un efecto MD gigante y positivo).

Con base en los resultados mostrados y el análisis presentado anteriormente, se propone entonces un mecanismo de acoplamiento ME interfacial presente en esta muestra, con posibles efectos (u otras contribuciones) por interacción mecánica entre las fases de ferrita y titanato. Por un lado, la carga interfacial acumulada en las fronteras BTO-CFO y CFO-CFO

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

generada por saltos electrónicos entre Fe^{2+} y Fe^{3+} y por el transporte de carga espacial a través de vacantes de oxígeno, es dispersada por los cambios en la magnetización de la ferrita, provocando un desequilibrio entre estados $s = 1/2$ y $s = -1/2$. Por otro lado, los esfuerzos mecánicos generados en las fronteras de BTO al reorientarse la carga espacial con la señal eléctrica AC y, al pasar por la T_C , son transmitidos a los granos de la ferrita y promueven la redistribución de portadores de carga acumulados en las fronteras BTO-CFO y BTO-BTO. La combinación de éstos fenómenos se traduce en una respuesta en MD y MR gigante y positiva (mayor al 50 %) y, en un alto coeficiente de susceptibilidad ME (dentro de los mayores reportados al momento para sistemas granulados). De todas las muestras obtenidas, la muestra con fases mezcladas BTO/CFO1 en una proporción 50-50, sinterizada a 500°C , mostró los efectos MEs más fuertes. Esto se explica como un efecto del aumento del área interfacial (o área de contacto entre las fases ferrimagnética y ferroeléctrica) y de las buenas propiedades microestructurales logradas por medio de la sinterización *SPS* de nanoprecursores sintetizados por poliol, con los parámetros y las condiciones aquí reportadas.

Con base en una extensiva investigación bibliográfica, es importante mencionar que, esta es la primera vez que se reporta un acoplamiento de este tipo en sistemas multiferróicos nanoparticulados.



V. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado un estudio completo sobre la elaboración y la caracterización de compósitos multiferróicos: $\text{BaTiO}_3/\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, con diferentes composiciones, conectividades y propiedades magnetoeléctricas. Se desarrolló un método de obtención basado en la sinterización controlada *SPS* de nanoprecursores sintetizados vía hidrólisis en poliol, que permite aumentar considerablemente el área interfacial del sistema estudiado. Además, se presenta un método de caracterización magnetoeléctrica con el cual es posible analizar diferentes contribuciones al acoplamiento ME, en función de distintos parámetros (H , T y f) y en un amplio intervalo de frecuencias.

Se encontraron parámetros importantes para el control de las propiedades del sistema estudiado, tales como la composición de cobalto en la ferrita, la cantidad de cobalto segregado de la espinela (por efecto de la reducción durante el tratamiento *SPS*) y la conectividad de fases de ferrita y titanato. La primera puede ser controlada variando la estequiometría de las NPs precursoras en la ferrita y tiene un efecto importante en las propiedades magnéticas. La segunda, puede ser controlada por medio de la temperatura de sinterización *SPS* y tiene un efecto importante sobre la conductividad. La tercera, puede ser controlada haciendo variar la conectividad de los compósitos, de capas intercaladas con conectividad 2-2 a mezclas con conectividad 3-3 y afecta directamente al acoplamiento ME. Diferentes combinaciones de éstos parámetros ofrecen una posibilidad para manipular el acoplamiento ME en distintos intervalos de frecuencia y regímenes de conductividad e impedancia. Se caracterizó la respuesta en impedancia bajo campo magnético de muestras seleccionadas y se observaron distintos efectos magnetoeléctricos: MR , MD y χ_{ME} . Haciendo variar la temperatura de sinterización y la conectividad del sistema estudiado se obtuvieron materiales con diferentes propiedades, como relajaciones y resonancias en los mecanismos de transporte de carga y de espín, que pueden ser moduladas por la aplicación de campos magnéticos y/o eléctricos. Todos éstos atributos, se pueden aprovechar en aplicaciones tecnológicas basadas en los distintos efectos aquí presentados, que podrían generar un alto impacto en el desempeño y la eficiencia de nuevos dispositivos electrónicos.

V. CONCLUSIONES

La técnica de caracterización desarrollada en este trabajo: IS-H, es una herramienta poderosa para la caracterización magnetoeléctrica de materiales multiferróicos. Mediante el análisis por circuitos equivalentes de la respuesta de impedancia, medida en función del campo magnético y a distintas temperaturas, fue posible asignar los elementos ajustados a diferentes regiones en los materiales estudiados y analizar sus dependencias con la temperatura, el campo magnético y la frecuencia; en particular las tres interfaces: BTO-BTO, BTO-CFO y CFO-CFO. A través del análisis de éstas dependencias se identificaron diferentes contribuciones al acoplamiento ME, mediadas principalmente por mecanismos de transporte y polarización de carga y de espín en las fronteras (acoplamiento interfacial). Estos mecanismos se deben a la presencia de pares Fe^{2+} - Fe^{3+} en la ferrita, acoplados a pares por vacantes de O^{2-} en el titanato, que se ven afectados por los cambios en la polarización y en la magnetización dentro de la microestructura de los compósitos obtenidos.



Referencias

- [1] Nicola A. Hill, *J. Phys. Chem. B*, 104 (29), 6694–6709 (2000).
- [2] W. Eerenstein, N. D. Mathur y J. F. Scott, *Nature* 442, 759 (2006).
- [3] H. Schmid. *Bull. Mater. Sci.*, 17 (7), 1411-1414 (1994).
- [4] Jian-ping Zhou, Hongcal He, Zan Shi y Ce-Wen Nan, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 013111 (2006).
- [5] N.A. Spaldin y M. Fiebig, *Science*, 309, 391 (2005).
- [6] R. Ramesh and N. Spaldin, *Nature Mater.* 6, 21 (2007).
- [7] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini y M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.* 41, 763-777 (2006).
- [8] T. Gaudisson, U. Acevedo, R. Valenzuela, S. Ammar, et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96(10), 3094-3099 (2013).
- [9] B. D. Cullity, “*Introduction to Magnetic Materials*”. Reading, MA: Addison-Wesley. 1972.
- [10] E. C. Stoner y E. P. Wohlfarth. *Phil. Trans. Roy. Soc.* 240A, 599-642 (1948).
- [11] E.P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.* 29, 595 (1958).
- [12] D. C. Jiles y D. L. Atherton, *J. Magn. Magn. Mater.* 61, 48-60 (1986).
- [13] I. D. Mayergoyz, *J. Appl. Phys.* 63, 2995-3000 (1988).
- [14] R.Valenzuela. “*Magnetic Ceramics*”. Cambridge University Press. 1994.
- [15] L. Néel. *Ann. Phys.* 3, 137-198 (1948).
- [16] I.C. Nlebedim, J. E. Snyder, A.J. Moses y D.C. Jiles, *IEEE Transactions On Magnetics*, 48-11, 3084-3087 (2012).
- [17] J. R. Macdonald y E. Barsoukov. “*Impedance Spectroscopy*”, 2^a ed. John Wiley & Sons, Inc. Cap. 1 y 2. 2005.
- [18] K. S. Cole y R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* 9, 341-351 (1941).
- [19] A. K. Jonscher, “*Universal Relaxation Law*”. Chelsea Dielectrics Press. 1996.
- [20] Uchino K. “*Ferroelectric Devices*”. Marcel Dekker, New York. 2000.

Referencias

- [21] Grigas J. “*Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials*”. Gordon & Breach. 1996.
- [22] A. von Hippel, *Rev. of Modern Phys.*, 22 (3), 221-237 (1950).
- [23] Fu D. y Itoh M. “*Role of Ca off-Centering in Tuning Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Zr,Ti)O₃System*, *Ferroelectric Materials - Synthesis and Characterization*”, Aimé Peláiz-Barranco (Ed.), InTech, 2015.
- [24] N. Spaldin “*Electronic Structure Calculations from the very big to the very small: Multiferroics, Higgs Bosons, the Big Bang and all that...*”, conferencia plenaria presentada en la 26ª reunión de la Sociedad Europea de Física, División de Materia Condensada (*European Physical Society, Condensed Matter Division, EPS-CMD 26*).
- [25] P. Curie, *J. Physique*, 3, 393 (1894).
- [26] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP*, 11, 708 (1960).
- [27] I. E. Dzyaloshinski, *Sov. Phys. JETP*, 10, 628 (1959).
- [28] H. Schmid, *Bull. Mater. Sci.*, 17-7, 1411-1414 (1994).
- [29] Fiebig. M, *Journal of physics. D, Applied physics*, 38-8, R123- R152 (2005).
- [30] Jing Ma, Jiamian Hu, Zheng Li y Ce-Wen Nan, *Adv. Mater.*, 23, 1062–1087 (2011).
- [31] Catalan G. *Appl. Phys. Lett.* 88, 102902 (2006).
- [32] D.A. Filippov, *Physics of the Solid State* 47-6, 1118-1121 (2005).
- [33] Z. Huang, *Journal of Applied Physics*, 100, 114104 (2006).
- [34] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino y H. Kim, *J. of Electroceramics*, 8, 107-119 (2002).
- [35] V. M. Petrov, G. Srinivasan, M. I. Bichurin y A. Gupta, *Phys. Rev. B* 75, 224407 (2007).
- [36] J. Rondinelli, M. Stengel y N. Spaldin, *Nature* 3, 46-50, (2008).
- [37] Vlasín O., Cherifi-Hertel S., et al, *ACS Appl. Mater. Inter.* 8, 7553 (2016).
- [38] Eerenstein W., Wiora M., Prieto J. L., Scott J. F. y Mathur N. D., *Nature Materials, Letters* 6, 348 (2007).
- [39] M. Bichurin y V. Petrov, “*Modelling of Magnetoelectric effects in composites*”, Cap. 3. Series in Materials Science 201. Springer (2014).

- [40] S. A. Jennifer, D. S. Justin y A.K. Budi Maeve, *Scripta Materialia* 74, 38–43 (2014).
- [41] Giorgio Schileo, *Progress in Solid State Chemistry*, 41, 87-98 (2013).
- [42] F. X. Cheng, Z. Y. Peng, C. S. Liao, Z. G. Xu, S. Gao y C. H. Yan, *Solid State Commun.* 107, 471 (1996).
- [43] 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.*, 149, 14 (1995).
- [44] M. Grigorova, H. J. Blythe, et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 193, 163 (1998).
- [45] Z. Beji,, J.M. Greneche, S. Ammar, F. Fiévet et al. *Chem. Mater.* 22 (4), 1350–1366 (2010).
- [46] S. Ammar, F. Fiévet, et al. *J. Phys.: Condens. Matter.* 23, 506001 (2011).
- [47] M. Siemons, Th. Weirich, J. Mayer y U. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630, 2083-2089 (2004).
- [48] T. Gaudisson, U. Acevedo, R. Valenzuela, S. Ammar et al, *J. Magn. Magn. Mater.* 370, 87 (2014).
- [49] F. Fiévet y R. Brayner, “*The Polyol Process, Nanomaterials: A danger or a promise?*”, F. Fiévet, R. Brayner y T. Coradin (Ed.) Springer, 2013.
- [50] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M.Ohyanagi, *J. Mater. Sci.* 41, 763-777 (2006).
- [51] J . E. Burke, *Ceramics and Civilization.* 1, 315 (1985).
- [52] G. F. Taylor, US Patent No. 1,896,854, (1933).
- [53] G. D. Cremer, US Patent No., 2,355,954, (1944).
- [54] V. F. Lenel, *Trans. AIME.* 203, 158 (1955).
- [55] R. W. Boesel, M. I . Jacobson y I .S. Yoshioka. *Proc. Fall Powder Met. Conf. Metal Powder Industries Federation.* pp. 75–99 (1970).
- [56] C. G. Goetzel y V. S . Demarchi, *Powder Met. Int.* 3, 80 (1971).
- [57] K. Inoue, US Patent 3,340,052 (1967).
- [58] I . J . Shon y Z. A. Munir, *Mater. Sci. Engin.* A202, 256 (1995).
- [59] G. Xie, O. Ohashi, M. Song, K. Mitsuishi y K.Furuya, *Appl. Surf. Sci.* 241, 102 (2005).
- [60] S . H. Risbud, J . R. Groza y M. J . Kim, *Phil. Mag.* B69, 525 (1994).

Referencias

- [61] X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan y L. G. Yu. *Mater. Sci. Eng.* A374, 64 (2004).
- [62] Z. Shen, H. Peng y M. Nygren. *Adv. Mater.* 15,1006 (2003).
- [63] T. Takeuchi, D. C. Sinclair, A. R. West, et al. *J. Mater. Sci.* 34, 917 (1999).
- [64] M. Yue, J. Zhang, Y. Xiao, G. Wang y T. Li. *IEEE Trans Magnetics.* 39, 3551 (2003).
- [65] N. Ichinose. *Ceram. Trans.* 74, 133 (1997).
- [66] H. Furuhashi y O. Ohhashi, *J. Jpn. Instit. Metals.* 67,448 (2003).
- [67] J. Yamamoto, Y. Shimizu, H. Ohtani, K. Shiozaki y K. Skakaki. *ibid.* 67, 555 (2003).
- [68] R. Orru, J. Woolman, G. Cao y Z. A. Munir, *J.Mater. Res.* 16, 1439 (2001).
- [69] F. Bernard, F. Charlot, E. Gaffet y Z. A. Munir, *J. Amer. Ceram. Soc.* 84, 910 (2001).
- [70] R. A. Young (Ed.), “*The Rietveld method*” Int. Union of Cryst., Oxford University Press, New York. 1993.
- [71] H.-R. Wenk, S. Matthies y L. Lutterotti, *Mater. Sci. Forum*, 157-162, 473 (1994).
- [72] M. Ferrari y L. Lutterotti, *J. Appl. Phys.* 76 (11), 7246 (1994).
- [73] N. C. Popa, *J. Appl. Cryst.* 31, 176 (1998).
- [74] R. Valenzuela, T. Gaudisson and S. Ammar, *J. Magn. Magn. Mater.* 400, 311 (2016).
- [75] S. Horiuchi y Y. Tokura, *Nature Mater.* 7, 357 (2008).
- [76] A. West, D. Sinclair y N. Hirose, *J. Electroceramics* 1, 65 (1997).
- [77] F. D. Morrison, D. C. Sinclair y A. R. West, *Int. J. Inorg. Mater.* 3, 1205 (2001).
- [78] M. Maglione, *J. Adv. Dielect.* 6-2, 1630006 (2016).
- [79] H. M. Jang, J. H. Park, S. Ryu y S. R. Shannigrahi *Appl. Phys. Lett.* 93, 252904 (2008).
- [80] R. Mondal, B. Murty y V. R. Murthy, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 17, 2432 (2015).
- [81] A. Peláiz, R. López, et al *J. Appl. Phys.*, 102, 114102 (2007).
- [82] E. J. Verwey, P. W. Haayman y F. C. Romeijn, *J. Chem. Phys.*, 15, 181 (1947).
- [83] Fina I., Fontcuberta J. et al, *Thin Solid Films* 518, 4634 (2010).
- [84] Yang H., Zhang G. y Lin Y., *J. Alloys Compd.* 644, 390-397 (2015).
- [85] Mamin R., Egami T., Marton Z. y Migachev S. *Phys. Rev. B* 75, 115129 (2007).

- [86] E. J. W. Verwey, *Nature* 144, 327 (1939).
- [87] A. R. West, T. B. Adams, F. D. Morrison y D. C. Sinclair, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 1439 (2004).
- [88] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison y A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2153 (2002).
- [89] K. P. Belov, *Phys. Uspekhi* 37, 563 (1994). (Traducción desde *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* 164, 603 (1994)).
- [90] M. Djamal, R. Khairurrijal y F. Haryanto, *Acta Phys. Pol. A* 128, B-19 (2015).
- [91] X. M. Xu y. Zhang, *AIP Adv.* 5, 117130 (2015).
- [92] J. Panda y T. K. Nath, *Appl. Sci. A* 122, 50 (2016).

APÉNDICE A. Impedancia y funciones relativas

Un voltaje o potencial eléctrico alterno 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 alterno 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 desfasan a la corriente del potencial, en el circuito eléctrico. Se sabe que los elementos resistivos no desfasan la corriente, contrario a los elementos inductivos y capacitivos que si lo hacen.

La corriente alterna 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.

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 elemento presente en el circuito. 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 del electrodo portador de 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 A.1 se muestran éstas relaciones.

APÉNDICE A

Tabla A.1. Funciones relativas a la impedancia.

	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^*

Los tres principales elementos de los circuitos eléctricos son: la resistencia R , la capacitancia C y la inductancia L , cada uno contribuye individualmente a la impedancia total con el valor de su propia impedancia: Z_R , Z_C y Z_L , que están definidas mediante las siguientes fórmulas:

$$Z_R = R \qquad Z_C = \frac{1}{j\omega C} \qquad Z_L = j\omega L$$

Para calcular la impedancia total Z^* de un circuito cuyos elementos son conocidos, es necesario saber cómo están conectados los elementos. Si están conectados en serie se sumarán directamente los valores de impedancia para cada elemento, la suma total corresponderá al valor de la impedancia Z^* para el circuito calculado. Si los elementos están conectados en paralelo se sumarán los inversos de la impedancia de cada elemento para obtener el inverso de la impedancia total: $1/Z^*$.

Supóngase un circuito que se compone de una resistencia R y una capacitancia C conectadas en paralelo, la impedancia para el elemento R es precisamente el valor de su resistencia: $Z_R = R$, la impedancia para el elemento C es: $Z_C = \frac{1}{j\omega C}$. La suma de los inversos de cada una de éstas impedancias dará el valor del inverso de la impedancia total Z^* . Como se observa a continuación:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + \frac{1}{\frac{1}{j\omega C}} = \frac{1}{R} + j\omega C$$

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1 + jR\omega C}{R}; Z^* = \frac{R}{1 + jR\omega C}$$

para eliminar el número j del denominador, multiplicamos arriba y abajo por el conjugado del denominador, obteniendo así la expresión final para la impedancia total:

$$Z^* = \frac{R}{1 + jR\omega C} \left(\frac{1 - jR\omega C}{1 - jR\omega C} \right) = \frac{R + jR^2\omega C}{1 + (R\omega C)^2}$$

de donde sacamos la parte real Z' y la parte imaginaria Z'' :

$$Z' = \frac{R}{1 + (R\omega C)^2} \qquad Z'' = j \frac{R^2\omega C}{1 + (R\omega C)^2}$$

Generalmente se proponen circuitos equivalentes elaborados con elementos resistivos, capacitivos o inductivos, conectados en serie o en paralelo (figura A.1), si el material es eléctricamente in-homogéneo, habrá que caracterizar la respuesta de cada región individualmente y asignar un elemento eléctrico que la modele.

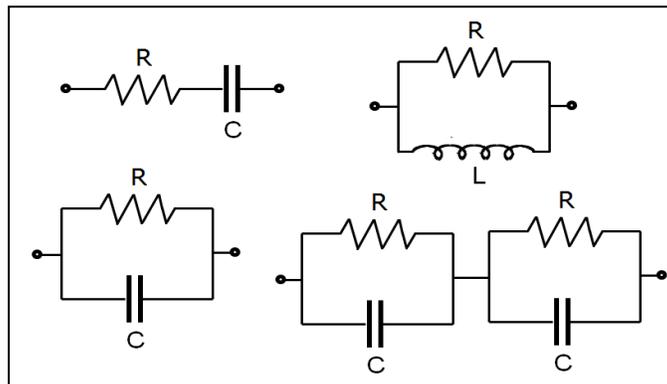


Figura A.1. Ejemplos de circuitos equivalentes típicos.

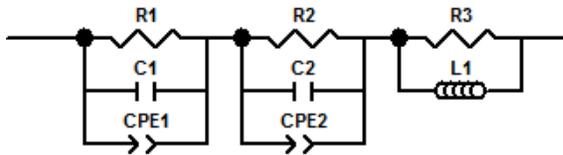
En ocasiones resulta sumamente complicado asignar los elementos correctos a cada señal sin tener que caer en ambigüedades y en supuestos equívocos, ésta y otras dificultades

APÉNDICE A

asociadas a la elección del circuito equivalente, deben tomarse en cuenta. Una forma de hacer esto es analizar la respuesta del circuito en cuestión en diferentes formalismos de impedancia. Además, una vez que se haya identificado el circuito equivalente correcto, la muestra para nosotros seguirá siendo una “caja negra” hasta que se determine la conexión que hay entre los diferentes elementos del circuito y las regiones de la muestra. Para proponer el circuito equivalente adecuado debemos tomar en cuenta que los elementos resistivos representan trayectorias de conducción, ya sea a través de los granos o a través de las fronteras de grano y que los elementos capacitivos se asociarán a regiones de polarización de carga espacial, en ocasiones con absorción específica y fenómenos interfaciales.

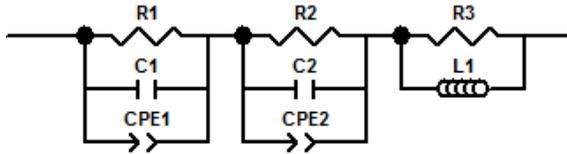
APÉNDICE B. Elementos ajustados mediante circuitos equivalentes

Muestra: Multicapa **CFO1/BTO/CFO1**/ sin polarizar (90°C de ángulo entre E y H).



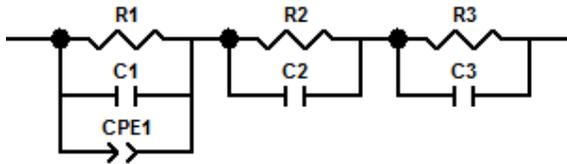
H (kOe)	R_1 (M Ω)	R_2 (M Ω)	R_3 (k Ω)	C_1 (nF)	C_2 (nF)	Y_0^1 (μFs^{n-1})	n_1	Y_0^2 (nFs $^{n-1}$)	n_2	L_3 (μH)
0	0.10 (3)	0.59 (3)	1.3 (1)	1 (3)	0.22 (1)	0.08 (1)	0.77 (4)	17 (2)	0.53 (1)	0.89 (1)
0.2	0.10 (2)	0.59 (2)	1.0 (1)	1.6 (3)	0.22 (1)	0.10 (3)	0.70 (5)	21 (2)	0.52 (1)	0.88 (8)
0.4	0.09 (3)	0.56 (3)	0.9 (1)	1.6 (5)	0.22 (1)	0.20 (4)	0.67 (5)	23 (3)	0.51 (1)	0.88 (8)
0.6	0.09 (3)	0.51 (2)	1.1 (1)	1.3 (4)	0.21 (1)	0.12 (3)	0.75 (5)	19 (2)	0.53 (1)	0.88 (8)
0.8	0.09 (3)	0.48 (2)	0.9 (1)	1.5 (4)	0.22 (2)	0.16 (4)	0.67 (5)	22 (3)	0.51 (2)	0.88 (8)
1	0.09 (2)	0.45 (2)	0.9 (1)	1.4 (4)	0.23 (1)	0.16 (4)	0.66 (4)	22 (3)	0.51 (2)	0.88 (8)
1.2	0.09 (2)	0.43 (2)	1.0 (1)	1.4 (4)	0.23 (1)	0.13 (3)	0.68 (4)	20 (3)	0.52 (2)	0.88 (8)
1.5	0.08 (3)	0.43 (3)	1.0 (1)	1.4 (4)	0.24 (2)	0.15 (5)	0.69 (4)	22 (5)	0.51 (2)	0.88 (9)
2	0.10 (3)	0.44 (3)	0.9 (1)	1.3 (4)	0.23 (2)	0.11 (3)	0.67 (4)	20 (5)	0.51 (2)	0.88 (9)
4.5	0.11 (4)	0.46 (4)	0.9 (1)	1.3 (4)	0.23 (2)	0.13 (4)	0.67 (4)	20 (7)	0.51 (3)	0.88 (9)

Muestra: Multicapa **CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1** sin polarizar (90°C de ángulo entre E y H).



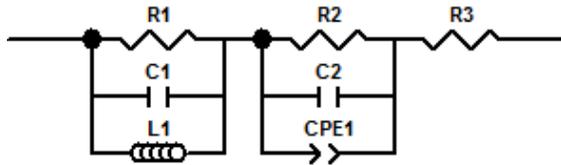
H (kOe)	R_1 (k Ω)	R_2 (k Ω)	R_3 (k Ω)	C_1 (nF)	C_2 (pF)	Y_0^1 (μFs^{n-1})	n_1	Y_0^2 (nFs $^{n-1}$)	n_2	L_3 (μH)
0	84 (2)	207 (1)	1.1 (3)	1.2 (1)	153 (2)	1.6 (1)	0.44 (1)	8.6 (8)	0.57 (1)	0.70 (1)
0.1	78 (11)	194 (6)	1.4 (8)	1.1 (4)	150 (10)	1.8 (6)	0.45 (5)	13 (5)	0.53 (4)	0.68 (3)
0.2	76 (10)	180 (6)	1.1 (5)	0.9 (3)	155 (10)	2.0 (6)	0.44 (5)	15 (6)	0.51 (4)	0.68 (3)
0.4	76 (10)	168 (5)	1.2 (6)	1 (3)	154 (10)	2.1 (7)	0.44 (5)	15 (6)	0.52 (4)	0.66 (3)
0.8	81 (9)	167 (5)	0.6 (3)	0.9 (3)	170 (9)	2.7 (7)	0.43 (5)	23 (6)	0.48 (4)	0.57 (3)
1	81 (9)	163 (5)	0.6 (3)	0.9 (3)	175 (8)	2.8 (7)	0.43 (5)	24 (7)	0.48 (4)	0.57 (3)
1.2	72 (9)	160 (5)	0.5 (3)	0.9 (2)	181 (8)	2.6 (8)	0.43 (4)	24 (8)	0.48 (4)	0.57 (3)
1.5	75 (10)	160 (5)	0.6 (4)	0.9 (3)	186 (9)	2.8 (9)	0.43 (5)	24 (8)	0.48 (4)	0.57 (3)
2	74 (9)	160 (5)	0.6 (3)	0.9 (3)	192 (9)	2.8 (8)	0.43 (5)	24 (8)	0.48 (5)	0.57 (3)
4.5	70 (9)	155 (5)	0.5 (4)	0.9 (3)	197 (9)	2.2 (8)	0.44 (5)	19 (8)	0.50 (5)	0.57 (3)

Muestra: multicapa **CFO1/BTO/CFO1/BTO/CFO1** después de polarizar (90°C de ángulo entre E y H).



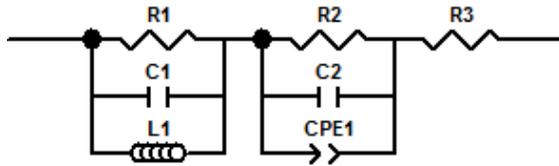
H (kOe)	R_1 (M Ω)	R_2 (k Ω)	R_3 (k Ω)	C_1 (nF)	C_2 (nF)	C_3 (nF)	Y_0^1 (μFs^{n-1})	n_1
0	0.82 (1)	6 (3)	0.2 (1)	0.18 (2)	0.8 (3)	1.5 (5)	0.4 (1)	0.19 (3)
0.2	0.77 (1)	5 (3)	0.2 (1)	0.18 (2)	0.9 (3)	1.6 (5)	0.4 (1)	0.21 (3)
0.3	0.77 (1)	6 (3)	0.2 (1)	0.18 (2)	0.9 (3)	1.5 (5)	0.4 (2)	0.20 (3)
0.4	0.75 (1)	5 (3)	0.2 (1)	0.18 (2)	0.9 (3)	1.5 (5)	0.4 (2)	0.20 (3)
0.6	0.75 (1)	6 (3)	0.2 (1)	0.18 (2)	0.9 (3)	1.5 (5)	0.4 (2)	0.20 (3)
0.8	0.74 (1)	6 (3)	0.2 (1)	0.18 (2)	0.9 (3)	1.5 (5)	0.4 (2)	0.20 (3)
1	0.73 (1)	5 (3)	0.2 (1)	0.18 (2)	0.9 (3)	1.5 (5)	0.4 (2)	0.20 (3)
1.2	0.73 (1)	6 (3)	0.2 (1)	0.18 (2)	0.9 (3)	1.5 (5)	0.4 (2)	0.20 (3)
1.5	0.80 (5)	29 (15)	3 (2)	0.25 (12)	0.7 (3)	0.9 (6)	0.6 (3)	0.17 (8)
2	0.78 (8)	20 (9)	3 (2)	0.22 (9)	0.8 (3)	1.0 (7)	0.5 (5)	0.18 (7)
4.5	0.78 (4)	19 (8)	3 (2)	0.22 (8)	0.8 (3)	1.0 (7)	0.5 (5)	0.18 (7)

Muestra: mezcla homogénea **BTO/CFO7 50-50**, sinterizada a **650°C** (90°C de ángulo entre *E* y *H*).



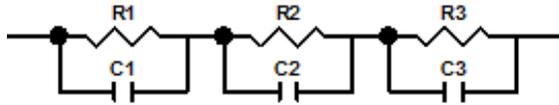
<i>H</i> (kOe)	<i>R</i> ₁ (Ω)	<i>R</i> ₂ (Ω)	<i>R</i> ₃ (Ω)	<i>C</i> ₁ (pF)	<i>C</i> ₂ (nF)	<i>Y</i> ₀ ² (μFs ⁿ⁻¹)	<i>n</i> ₂	<i>L</i> ₁ (μH)
0	539 (7)	28.43(6)	19.3 (1)	36.0 (8)	12 (3)	0.056 (3)	0.94 (1)	1.69 (1)
0.1	585 (7)	29.35 (7)	19.4 (1)	35.9 (7)	16 (4)	0.10 (2)	0.82 (4)	1.69 (1)
0.2	612 (8)	29.30 (8)	19.4 (1)	35.6 (7)	16 (5)	0.10 (1)	0.84 (5)	1.69 (1)
0.4	619 (8)	29.34 (7)	19.4 (1)	35.5 (7)	15 (5)	0.10 (2)	0.84 (4)	1.70 (1)
0.6	609 (8)	29.36 (8)	19.3 (1)	35.5 (7)	14 (5)	0.10 (2)	0.85 (4)	1.70 (1)
0.8	586 (7)	29.33 (7)	19.3 (1)	36.7 (7)	15 (4)	0.10 (2)	0.84 (4)	1.69 (1)
1	588 (7)	29.33 (7)	19.3 (1)	36.6 (7)	15 (5)	0.10 (2)	0.85 (4)	1.69 (1)
1.2	619 (8)	29.32 (7)	19.2 (1)	36.3 (7)	15 (4)	0.10 (2)	0.84 (4)	1.70 (1)
1.5	633 (8)	29.28 (7)	19.2 (1)	36.3 (7)	16 (4)	0.10 (2)	0.83 (4)	1.70 (1)
3	660 (9)	29.22 (7)	19.1 (1)	36.1 (7)	16 (3)	0.12 (3)	0.81 (4)	1.70 (1)
4.5	681 (10)	29.16 (8)	19.0 (1)	35.6 (7)	14 (6)	0.10 (2)	0.86 (5)	1.70 (1)

Muestra: **CF01** aislada, sinterizada a 500°C (90°C de ángulo entre *E* y *H*).



<i>H</i> (kOe)	<i>R</i> ₁ (Ω)	<i>R</i> ₂ (Ω)	<i>R</i> ₃ (Ω)	<i>C</i> ₁ (pF)	<i>C</i> ₂ (nF)	<i>Y</i> ₀ ² (μFs ⁿ⁻¹)	<i>n</i> ₂	<i>L</i> ₁ (μH)
0	376 (5)	18.95 (5)	2.44 (6)	31 (1)	20 (5)	0.4 (2)	0.65 (7)	1.53 (1)
0.1	393 (6)	19.01 (7)	2.41 (7)	33 (1)	20 (3)	0.2 (1)	0.69 (8)	1.55 (1)
0.5	385 (5)	19.35 (5)	2.36 (6)	32 (1)	20 (5)	0.3 (1)	0.66 (7)	1.55 (1)
1	386 (5)	19.36 (5)	2.30 (6)	32 (1)	20 (5)	0.4 (2)	0.64 (6)	1.56 (1)
1.5	387 (5)	19.39 (5)	2.28 (6)	32 (1)	20 (5)	0.3 (1)	0.66 (7)	1.56 (1)
4.5	389 (5)	19.43 (5)	2.27 (6)	32 (1)	20 (5)	0.4 (2)	0.65 (6)	1.56 (1)

Muestra: Mezcla **BTO/CFO1 50-50**, sinterizada a **500°C** (90°C de ángulo entre *E* y *H*).



<i>T</i> (°C)	<i>R</i> ₁ (kΩ)		<i>R</i> ₂ (kΩ)		<i>R</i> ₃ (kΩ)		<i>C</i> ₁ (pF)		<i>C</i> ₂ (pF)		<i>C</i> ₃ (pF)	
<i>H</i> (kOe)	0	7.5	0	7.5	0	7.5	0	7.5	0	7.5	0	7.5
40	91	256	51	210	2.3	6.5	61	111	307	530	245	502
50	53	182	40	160	1.4	5.1	65	124	274	532	273	539
70	34	108	24	128	0.99	4.23	66	167	265	586	286	625
90	25	68	15	70	0.79	2.51	64.4	173	293	719	297	593
110	18	52	7.3	45	0.63	2.56	60	176	393	926	301	489
130	14	30	4.1	24	0.52	3.33	58	204	548	1171	277	34
150	9.6	15	2.2	11	0.42	3.37	57	199	683	1288	267	27
170	8.2	9.5	1.6	7.6	0.37	3.47	55.8	218	816	1452	256	19.5

PUBLICACIONES, CONGRESOS Y CONFERENCIAS

A continuación, se enlistan los congresos y conferencias en los cuales se participó con contribuciones derivadas del trabajo desarrollado en esta tesis:

- DESIGN OF MAGNETOSTRICTIVE AND FERRIMAGNETIC COBALT FERRITE NANOCRYSTALS AS BUILDING BLOCKS OF FLEXIBLE PVDF BASED MULTIFERROIC FILMS, **5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials 2017**, Lisboa, Portugal.
- MAGNETODIELECTRIC COUPLING IN NANOPARTICULATED BaTiO₃-CoFe₂O₄ COMPOSITES, **European Physical Society Condensed Matter Division 29. Multiferroics, Skyrmions... 2016**, Groningen, Holanda.
- AN IMPEDANCE SPECTROSCOPY STUDY OF MAGNETODIELECTRIC COUPLING IN BaTiO₃-CoFe₂O₄ NANOSTRUCTURED MULTIFERROICS, **61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials 2016**, Nueva Orleans, EUA.
- ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF BaTiO₃/Co_xFe_{1-x}Fe₂O₄ LAMINATED MULTIFERROIC NANOCOMPOSITES, OBTAINED BY SPARK PLASMA SINTERING FROM POLYOL PRECURSORS, **XXV International Materials Research Congress 2016**, Cancún Q. Roo, México.
- PREPARATION OF NANOSTRUCTURED HIGH DENSITY HYBRID MULTIFERROICS BY SPARK PLASMA SINTERING STARTING FROM POLYOL PRECURSORS, **2nd International Conference on Polyol Mediated Synthesis 2016**, Hikone, Japón.
- ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES MULTIFERROÏQUES INORGANIKES, **12ème Congrès des Doctorants de l'ITODYS 2015**, Université Paris Diderot, Paris, Francia.
- EFFECTS OF MAGNETIC FIELD AND FREQUENCY ON DIELECTRIC PERMITTIVITY IN BTO-CFO MULTIFERROIC NANOCOMPOSITES, **XXIV International Materials Research Congress 2015**, Cancún Q. Roo, México. Beca de monitor otorgada por la SMM-MRS.
- MAGNETODIELECTRIC FREQUENCY BEHAVIOR IN NANOPARTICULATED BTO-CFO MULTIFERROIC COMPOSITES, **20th International Conference on Magnetism ICM 2015**, Barcelona, España. Beca de asistencia y participación otorgada por el "ICM Organizing Committee".
- ENHANCED TETRAGONALITY IN NANOSTRUCTURED BaTiO₃ BY MEANS OF POLYOL SYNTHESIS COMBINED WITH SPARK PLASMA SINTERING (SPS), **1st International Conference on Polyol Mediated Synthesis 2014**, Paris, Francia.
- MAGNETOELECTRIC COUPLING IN BaTiO₃-CoFe₂O₄ NANOCOMPOSITES STUDIED BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY UNDER MAGNETIC FIELD, **IEEE International Magnetism Conference INTERMAG Europe 2014**, Dresde, Alemania. Beca de asistencia y participación otorgada por la "IEEE Magnetism Society".

A continuación, se enlistan las publicaciones derivadas del trabajo desarrollado en esta tesis:

- Romain Breitwieser, Ulises Acevedo, Souad Ammar y Raul Valenzuela “*Ferrite Nanostructures Consolidated by Spark Plasma Sintering (SPS)*”. *Nanostructured Materials*, Edited by Dr. Mohindar Seehra, **InTechOpen 2017**. ISBN 978-953-51-5244-6. www.intechopen.com
- Ulises Acevedo, Rene Lopez-Noda, Romain Breitwieser, Francisco Calderon, Souad Ammar y Raul Valenzuela “*An impedance spectroscopy study of magnetodielectric coupling in BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructured multiferroics*”, **AIP Advances**, Vol. 7, 055813 (2017). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4974493>
- René Lopez Noda, Ulises Acevedo Salas, Thomas Gaudisson, Francisco Calderón Piñar, Souad Ammar y Raúl Valenzuela “*Magnetolectric coupling in BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanocomposites studied by impedance spectroscopy under magnetic field*”, **IEEE-Transactions on Magnetics**, Vol. 50-11, 8002304 (2014). <https://doi.org/10.1109/TMAG.2014.2323942>
- T. Gaudisson, M. Artus, U. Acevedo, F. Herbst, S. Nowak, R. Valenzuela y S. Ammar “*On the microstructural and magnetic properties of fine-grained CoFe₂O₄ ceramics produced by combining polyol process and Spark Plasma Sintering*”, **JMMM**, Vol. 370, 87-95 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.014>
- Ulises Acevedo, Thomas Gaudisson, Raul Ortega-Zempoalteca, Sophie Nowak, Souad Ammar and Raul Valenzuela, *Magnetic properties of ferrite-titanate nanostructured composites synthesized by the polyol method and consolidated by Spark Plasma Sintering*”, **Journal of Applied Physics**, Vol. 113-17, 17B519 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4798604>