

Tesista: Javier Camargo

Título al que aspira: Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Desarrollo de cerámicos pertenecientes al sistema $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ con aplicaciones piezoeléctricas y magnetoeléctricas”

Directora de tesis: Dra. Miriam Castro

Co-director de tesis: Dr. Leandro Ramajo

Lugar de Trabajo: Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 5 de marzo de 2020

Jurados:

Dr. José Antonio Eiras (UFSCar, Brasil)

Dra. Paula Bercoff (FAMAF, UNC)

Dra. María Andrea Camerucci (CDS, CONICET-UNMdP)

RESUMEN

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

Dentro de los materiales multiferroicos podemos encontrar materiales monofásicos o los llamados compuestos. En los materiales multiferroicos monofásicos se pueden distinguir dos clases principales. La primera clase, multiferroicos de Tipo I, comprende materiales donde los órdenes ferroicos aparecen independientemente unos de los otros. Estos materiales pueden mostrar altos valores de polarización y orden a altas temperaturas de los parámetros de orden individualmente. Sin embargo, la interacción entre los órdenes ferroeléctrico y magnético son típicamente muy débiles. La segunda clase de materiales, multiferroicos de Tipo II, presentan polarización ferroeléctrica como un producto de otro parámetro de orden, como puede ser el orden magnético. Una de las principales desventajas de los multiferroicos monofásicos es la temperatura de operación. En la mayoría de ellos se requieren temperaturas cercanas a 0 K para que se produzca el acoplamiento magnetoeléctrico y en los que tienen propiedades a temperatura ambiente dicho acoplamiento es muy débil como para poder ser usado en dispositivos.

Los materiales compuestos, tales como laminados o heteroestructuras, combinan materiales piezomagnéticos (magnetostrictivos) y piezoelectricos que están acoplados elásticamente mediante la deformación que se transmite a través de la interfaz entre ambas fases. El acoplamiento magnetoeléctrico es el resultado de la combinación de las propiedades magnetostrictiva y piezoelectrica de las fases individuales, las cuales están acopladas elásticamente y su valor es, típicamente, mucho más grande que el encontrado en los multiferroicos monofásicos y con posibilidad de ser utilizados a temperaturas superiores al ambiente.

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

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

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

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

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

La fase piezoelectrica obtenida mediante reacción en estado sólido con una etapa de activación mecanoquímica se probaron diferentes tiempos de sinterizado (2, 5 y 8 horas) a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, observándose un aumento del tamaño de grano con el tiempo de sinterización y una mejora importante en las propiedades piezoelectricas cuando las muestras fueron sinterizadas durante 5 horas. En este tiempo de sinterización se logró una conjunción óptima entre el crecimiento en el tamaño de grano de la fase principal, el contenido de la fase secundaria formada y la pérdida de elementos volátiles a los mayores tiempos de sinterizado. Posteriormente, se sintetizó la fase piezoelectrica mediante la técnica química de Sol-Gel con el objetivo de controlar

el tamaño de grano en las muestras y reducir las temperaturas de los tratamientos térmicos. Se estudiaron diferentes tratamientos de calcinación y se determinó que la calcinación a 700 °C durante 30 minutos permite obtener la fase principal con un mínimo contenido de fases secundarias que desaparecen en el tratamiento de sinterizado. Luego, se sinterizaron las muestras a temperaturas entre 1075 y 1125 °C durante 2 horas, obteniendo una dependencia de las propiedades eléctricas y del tamaño de grano con el aumento de la temperatura de sinterizado.

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

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

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

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

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

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

ABSTRACT

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

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

One of the main disadvantages of single phase multiferroics is the operating temperature. In most of them, temperatures close to 0 K are required for the magnetoelectric coupling to occur and where they have properties at room temperature, said coupling is too weak to be used in devices. Composite materials, such as laminates or heterostructures, combine piezomagnetic (magnetostrictive) and piezoelectric materials that are elastically coupled by deformation that is transmitted through the interface between both phases. The magnetoelectric coupling is the result of the combination of the magnetostrictive and piezoelectric properties of the individual phases, which are elastically coupled and their value is typically much larger than that found in single-phase multiferroics and with the possibility of being used at temperatures superior to the environment.

Bulk magnetoelectric compounds usually include components based on polymers, ceramics and/or metals. In materials containing ceramic components (for example, piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) and ferrimagnetic NiFe_2O_4) in type 3-0 form, the main unsolved problem is to minimize the chemical interaction and the mutual doped of the two phases that form the compound due to high sintering temperatures. On the other hand, the high leakage currents caused by the electrical conductivity at the boundaries of the grains and often the metallic properties of the magnetic phase, together with the insufficient quality of the mixed powders, reduce the measurable values of the magnetoelectric effect by a factor of tens compared to the theoretically expected value and compared to monocrystalline materials. Also, to achieve a high magnetoelectric effect, it is necessary to obtain a compound with well-defined interfaces and the maximum contact surface of the two phases. In addition, there is the problem of disorienting the crystals of the magnetic phase in the ferroelectric matrix, which often reduces the magnetoelectric effect.

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

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

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

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

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

Subsequently, the piezoelectric phase was synthesized by the chemical Sol-Gel technique with the objective of controlling the grain size in the samples and reducing the heat-treatment temperatures. Different calcination treatments were studied and it was determined that the main phase, with a minimum content of secondary phases that disappear during the sintering treatment, is obtained when samples were calcined at 700 °C for 30 minutes. Then, the samples were sintered at temperatures between 1075 and 1125 °C for 2 hours, obtaining a dependence on the electrical properties and the grain size with the increase in the sintering temperature.

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

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

After characterizing all the phases separately, magnetoelectric composite materials were studied. First, the compounds were formed based on the reagents obtained by the solid-state reaction method. The microstructural and structural characterization of the phases allowed to establish that the diffusion of the elements between the phases occurs. A maximum was found in the magnetoelectric coefficient in the composition 70BNKT-30NCF influenced by a large number of

variables such as the possibility of reaching the polarization of the samples, the content of the magnetic phase, the surface contact between both phases, and the interdiffusion of the elements that modify the original compositions of the phases.

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

Finally, a compound was formed using the piezoelectric phase obtained by the solid-state reaction method, to minimize the reactivity of the piezoelectric phase with high volatile element content, and the magnetic phase obtained by the chemical route, to reduce the grain size of the magnetic phase and thus optimize the interconnection between both phases. A maximum magnetoelectric coefficient was again found in the composition 70BNKT-30NCF registering similar values to that found by the solid-state reaction method.