



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas"

Relación estructura-propiedades dieléctricas del compuesto multiferroico $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3.5}$

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA

I. M. Alina Liuba García Gómez

ASESORES

Dr. Ulises Salazar Kuri

Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez

PUEBLA, MÉXICO

ENERO, 2017

Le dedico a las personas más importantes de mi vida: mi pequeño hijo José de Jesús Tadeo Mendieta García por tu paciencia y comprensión en mis ausencias; a mis padres Luis García Ortega y Ana Gómez Vázquez por estar a mi lado en toda circunstancia.

A mis hermanos Ana Luisa, Luis de Jesús y León Emmanuel por todos los momentos; a mi amiga Paulina por ser una gran compañera.

A mis asesores el Dr. Ulises Salazar Kuri y la Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez, por su paciencia y tiempo dedicado a mi superación.

Al Dr. Osmany García por el apoyo y conocimientos brindados.

Al Ingeniero Leonel San Román por ser una gran guía, y a todos aquellos que a lo largo de mi camino me han aconsejado y enseñado por que sin todos ellos no sería lo que hoy soy.

Agradecimientos.

Agradezco a mis asesores, Dr. Ulises Salazar Kuri y la Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez, por compartir su conocimiento y por su paciencia.

Agradezco a los miembros del jurado el tiempo dedicado a la lectura de la tesis: al Dr. Justo. Miguel Gracia y Jiménez., a la Dra. Ana Lilia González Ronquillo, a la Dra. Mou Pal y al Dr. Ulises Salazar Kuri.

Agradezco al Dr. Rutilo Silva González y al Dr. Osmani García Saldivar por la obtención de las micrografías SEM y las mediciones dieléctricas en las instalaciones del IFUAP y CINVESTAV campus Querétaro, respectivamente. Al Dr. José Octavio Estévez del Instituto de Física de la UNAM por la obtención de micrografías TEM, al CIDS-ICUAP por la obtención del espectro de fluorescencia de rayos-X.

Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, especialmente al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”.

Por último, agradezco a CONACyT por el apoyo económico de la beca 329988 durante mis estudios de maestría y a la VIEP por su apoyo económico para el término de éste trabajo de investigación.

Resumen

En este trabajo se sintetizó el nanocompuesto con estructura núcleo-capa $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3.5}$ por una combinación de técnicas de química verde. Para el núcleo ferromagnético CoFe_2O_4 se usó la técnica de coprecipitación variando el pH, y para la capa ferroeléctrica $\text{LaTiO}_{3.5}$ por la técnica de sol-gel. El patrón de rayos-X y los espectrogramas Raman muestran que el compuesto está formado por dos fases: CoFe_2O_4 y $\text{LaTiO}_{3.5}$. El estudio elemental de las muestras se realizó por espectroscopia de energía dispersada de rayos-X y por fluorescencia de rayos-X, mostrando la presencia de los elementos Co, Fe, La, Ti y O y en algunos casos ligeras trazas de Na como residuo de la síntesis. Por microscopia electrónica de barrido se estudió la morfología de las nano y micropartículas, mientras que por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución se confirmó la estructura núcleo-capa del compuesto. Finalmente el análisis de permitividad dieléctrica en función de la frecuencia mostró un comportamiento altamente conductivo en el compuesto que disminuye con el aumento de la cantidad de $\text{LaTiO}_{3.5}$ indicando por lo tanto un bajo comportamiento capacitivo.

Índice

CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Espinela $CoFe_2O_4$	3
1.3 Perovskita distorsionada $LaTiO_{3.5}$	5
1.4 Objetivos	6
Objetivo General.....	6
Objetivos Particulares	6
CAPÍTULO II.....	7
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	7
2.1 Síntesis.....	7
2.1.1 Síntesis por reacción en estado sólido (RES)	7
2.1.2 Síntesis por co-precipitación	10
2.1.3 Síntesis por sol-gel.....	12
2.1.4 Preparación del compuesto	15
2.2 Caracterización	15
2.2.1 Difracción de Rayos X	15
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	19
2.2.3 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS)	23
2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión.....	24
2.2.5 Espectroscopia micro Raman	26
2.2.6 Espectrometría de fluorescencia de rayos-X	28
2.2.7 Mediciones dieléctricas.....	29
CAPÍTULO III	34
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1 Ferrita $CoFe_2O_4$	34
3.1.1 Difracción de rayos-X.....	34
3.1.2 Análisis morfológico y EDS.....	40
3.2 $LaTiO_{3.5}$	47
3.2.1 Difracción de rayos-X.....	47
3.3 Compósito $CoFe_2O_4/LaTiO_{3.5}$	49
3.3.1 Difracción de rayos-X.....	49
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido y EDS	50
3.3.3 Espectroscopia micro Raman	51
3.3.4 Fluorescencia de rayos-X	54
3.3.5 Microscopía electrónica de transmisión.....	56
3.3.6 Permitividad dieléctrica	58
CONCLUSIONES.....	61
REFERENCIAS.....	63

Índice de figuras

<i>Figura 1-1. Estructura FCC de espinela normal con tetraedros AO_4 y los otros cuatro cubos tienen iones $B(III)$ y $O(II)$ en los vértices, formando unidades B_4O_4. Los átomos de oxígeno se presentan en color rojo, en amarillo los iones $A(II)$ y en blanco los iones $B(III)$ [8]</i>	4
<i>Figura 1-2. a) Estructura perovskita, el catión A se encuentra rodeado por ocho cationes del metal B ubicados en los vértices de un cubo y por ocho octaedros formados por iones de oxígeno. b) Estructura perovskita distorsionada $LaTiO_{3.5}$</i>	5
<i>Figura 2-1. a) Óxidos precursores durante la síntesis por RES de $CoFe_2O_4$, b) mezcla de polvos triturados durante dos horas, c) pastillas de $CoFe_2O_4$ sinterizados a $1200^\circ C$ durante doce horas</i>	9
<i>Figura 2-2. Ruta de síntesis por co-precipitación de la espinela $CoFe_2O_4$</i>	11
<i>Figura 2-3. Síntesis por sol-gel de $LaTiO_{3.5}$. a) Metoxietanol, acetilacetona e isopropóxido de lantano. b) nitrato de lantano disuelto en metoxietanol</i>	14
<i>Figura 2-4. Esquema de dispersión de rayos-X</i>	17
<i>Figura 2-5. Difractómetro marca Panalytical modelo Empyrean, ubicado en el laboratorio de difracción de rayos-X del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la BUAP</i>	19
<i>Figura 2-6. Microscopio electrónico de barrido</i>	21
<i>Figura 2-7. Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de barrido</i>	22
<i>Figura 2-8. Microscopio electrónico de barrido ubicado en el laboratorio de análisis de superficies del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la BUAP</i>	23
<i>Figura 2-9. Esquema de componentes en un microscopio electrónico de transmisión</i>	25
<i>Figura 2-10. Microscopio electrónico de transmisión ubicado en el laboratorio central de microscopía del Instituto de Física de la UNAM</i>	25
<i>Figura 2-11. Diagrama de dispersión de Raman</i>	26
<i>Figura 2-12. Equipo micro Raman ubicado en el laboratorio central del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la BUAP</i>	27
<i>Figura 2-13. Espectrómetro de fluorescencia de rayos-X ubicado en el Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores del ICUAP</i>	29
<i>Figura 2-14. Contribuciones a la polarizabilidad en función de la frecuencia</i>	30
<i>Figura 2-15. Polarización de un material dieléctrico dentro de placas paralelas $Q+$ y $Q-$ ante la aplicación de un campo eléctrico E</i>	31
<i>Figura 2-16. Medidor de impedancias. Ubicado en CINVESTAV campus Querétaro</i>	33
<i>Figura 3-1. Patrón de difracción de rayos-X de $CoFe_2O_4$ sintetizado por RES</i>	38
<i>Figura 3-2. Patrón de difracción de rayos-X de $CoFe_2O_4$ sintetizado por co-precipitación a pH 7</i>	38
<i>Figura 3-3. Patrón de difracción de rayos-X de $CoFe_2O_4$ sintetizada por co-precipitación con un sinterizado a $900^\circ C$</i>	39

<i>Figura 3-4. a) Patrón de difracción de rayos-X de la muestra sintetizada por RES, b) Patrón de difracción de rayos-X de la muestra obtenida por Co –precipitación sin sinterizado, c) Patrón de difracción de rayos-X de a ficha de referencia para la fase CoFe_2O_4 (PDF 04-016-3954)</i>	40
<i>Figura 3-5. Patrón de difracción de rayos-X de CoFe_2O_4 sintetizada por el método de co precipitación a pH 9 y con un sinterizado a 900 °C</i>	41
<i>Figura 3-6. Patrón de difracción de rayos-X de CoFe_2O_4 sintetizada por el método de co-precipitación a pH 12 y con un sinterizado a 900 °C</i>	42
<i>Figura 3-7. Micrografía SEM, espectro EDS y distribución de tamaño de partícula de la pastilla sintetizada por RES</i>	43
<i>Figura 3-8. Micrografías SEM de una pastilla y de partículas dispersadas y espectro EDS de la muestra sintetizada por co-precipitación sin tratamiento térmico o sinterizado</i>	45
<i>Figura 3-9. Micrografía SEM, espectro EDS y distribución de tamaño de partícula de la pastilla sintetizada por co-precipitación pH 7 con un sinterizado a 900 °C por 3 hrs.</i>	45
<i>Figura 3-10. Micrografía SEM, espectro EDS y distribución de tamaño de partícula de la pastilla sintetizada por co-precipitación pH 9 con un sinterizado a 900 °C por 3 horas</i>	47
<i>Figura 3-11. Micrografía SEM, espectro EDS y distribución de tamaño de partícula de la pastilla sintetizada por co-precipitación pH 12 con un sinterizado a 900 °C por 3 hrs</i>	48
<i>Figura 3-12. Patrón de difracción de rayos-X de $\text{LaTiO}_{3,5}$ sintetizado por sol-gel</i>	49
<i>Figura 3-13. Micrografía y EDS de una pastilla de $\text{LaTiO}_{3,5}$ sintetizada por sol-gel</i>	50
<i>Figura 3-14. Patrón de difracción de rayos-X del compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3,5}$. Se indexan los picos más intensos para cada una de las fases</i>	51
<i>Figura 3-15. Micrografía SEM y EDS del compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3,5}$</i>	53
<i>Figura 3-16. a) Espectro Raman de núcleo CoFe_2O_4, b) Espectro Raman de capa $\text{LaTiO}_{3,5}$, c) Espectro Raman de compuesto CFO/LTO</i>	55
<i>Figura 3-17. Espectro de fluorescencia de rayos-X del compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3,5}$</i>	56
<i>Figura 3-18. De izquierda a derecha: micrografía HRTEM del compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3,5}$ con partículas dispersas menores a 10 nm; Centro, partículas núcleo-capa mayores a 50 nm y derecha, partículas núcleo-capa fusionadas</i>	57
<i>Figura 3-19. Micrografía HRTEM de nanopartículas núcleo-capa $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3,5}$ (CFO/LTO). Se observan planos cristalográficos con orientación (220) tanto para el LTO como para el CFO</i>	59
<i>Figura 3-20. a) Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia para diferentes espesores de la capa b) Pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia para diferentes espesores de la capa. El espesor de las capas de las muestras está simbolizado por las relaciones porcentuales 1:1, 2:1, 3:1</i>	60

Índice de tablas

Tabla 1. Posición angular, intensidad y FWHM de los picos más intensos de CoFe_2O_4 . Síntesis por RES-1200°C-12 hrs., Co-precipitación sin tratamientos térmicos y co-precipitación sinterizado-900°C-3hrs, comparados con la referencia PDF 04-074-6403. Las condiciones en que se realizaron los experimentos en todos los casos fueron 2θ , 10-90°; 45kV, 40mA, step size: 0.0167.....35

Tabla 2. Tamaño de cristalita determinado mediante la ecuación de Scherrer a partir del pico más intenso..... 38

Tabla 3. Tamaño promedio de partículas obtenidas por diferentes técnicas de síntesis..... 46

Tabla 4. Porcentaje en peso teórico y cuantificado para la muestra sintetizada por RES y co-precipitación a pH 7 y con un sinterizado a 900 °C por 3 hrs..... 46

Tabla 5. Modos de vibración Raman de CoFe_2O_453

Tabla 6. Modos de vibración Raman de $\text{LaTiO}_{3,5}$ 53

Capítulo I

Introducción

1.1 Antecedentes

En los últimos años se ha incrementado el interés en el estudio de los materiales multiferroicos, los cuales se definen como aquellos que presentan dos o más de las llamadas propiedades ferroicas: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad. Actualmente se incluye al ferrotoroidismo y los antiferroicos [1].

Los materiales ferroeléctricos presentan una polarización espontánea (\mathbf{P}_s) que puede ser reorientada y revertida mediante la aplicación de un campo eléctrico. Para un valor de temperatura, conocida como la temperatura de Curie ferroeléctrica, el material se transforma en paraeléctrico, es decir, desaparece \mathbf{P}_s . De forma análoga, los materiales ferromagnéticos presentan magnetización espontánea (\mathbf{M}_s), que puede ser reorientada y revertida mediante la aplicación de un campo magnético. Para este tipo de materiales también existe una temperatura de transición crítica, conocida como la temperatura de Curie ferromagnética, a temperaturas mayores a esta, desaparece la magnetización espontánea y el material se transforma en paramagnético. Por su parte los materiales ferroelásticos son aquellos que presentan deformación espontánea (σ_s) que puede ser reorientada y revertida mediante la aplicación de un esfuerzo [1].

La característica común de estos tres fenómenos es la existencia de ciclos de histéresis, que describen el comportamiento macroscópico (magnetización, polarización o deformación) cuando el material es sometido a campos externos [2].

Dentro de los materiales multiferroicos podemos encontrar a los materiales magnetoeléctricos. En estos coexisten la ferroelectricidad y el ferromagnetismo [3]. El acoplamiento entre las dos fases produce un efecto magnetoeléctrico (ME) que se define como la inducción de la magnetización mediante la aplicación de un campo eléctrico o de la polarización al aplicar un campo magnético, o bien vía deformación [1].

Desde el punto de vista de los materiales constituyentes, los materiales multiferroicos magnetoeléctricos pueden clasificarse en dos tipos: monofásicos o de fase simple y compósitos.

El primer material magnetoeléctrico descubierto fue la boracita de níquel $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ (Ni-I), en 1966 [4]. Sin embargo, en todos los estudios de los materiales monofásicos magnetoeléctricos, como las boracitas, el efecto magnetoeléctrico está presente a bajas temperaturas en un rango de 60 a 90 K [4].

La magnitud del efecto ME en los materiales monofásicos es del orden de $\sim 1\text{-}20$ mV / cm Oe para la boracita Ni-I, que no es suficiente para aplicaciones prácticas porque ocurre a temperaturas bajas (61 K para esta boracita) y la intensidad es pequeña. Para aplicaciones se requieren intensidades superiores a pocas decenas de mV/cm Oe. Otra limitación en el uso de estos materiales es el rango de temperatura de operación.

Así pues, como los materiales monofásicos presentan un efecto ME pequeño, Van Suchtelen *et. al.* propusieron que un camino posible para incrementar el valor del efecto ME, podría ser utilizando materiales compósitos, siendo una de las fases piezoeléctrica y la otra magnetostrictiva, las cuales se pueden acoplar por la vía de esfuerzos mecánicos. Los materiales piezoeléctricos se polarizan cuando se les aplica un estrés mecánico o, de forma inversa, cuando se aplica un campo eléctrico; teniendo como consecuencia que los materiales piezoeléctricos sufran una deformación. De forma análoga, cuando un material ferromagnético es magnetizado, éste sufre una deformación a la que se le conoce como magnetostricción [5].

Con el objetivo de mejorar la interacción de acoplamiento en la interface magnética-piezoeléctrica, se han estudiado diferentes patrones de conectividad en policristales y en películas delgadas. Sin embargo, los efectos de desajuste entre las redes cristalinas, los esfuerzos residuales, las fronteras de grano, los defectos o anclajes en el sustrato, en el caso de las películas delgadas, provocan un apantallamiento del acoplamiento elástico entre las fases, lo que limita la respuesta de acoplamiento ME en el compósito [9].

Dentro de los posibles candidatos para preparar compósitos, se han propuesto materiales tipo perovskita y los tipo espinela, ya que comparten similitudes en el tipo de estructura, ambas

tienen estructura cúbica y los poliedros de coordinación de los cationes son similares, lo que aumenta las posibilidades de crecer estructuras en tres dimensiones, debido a que el acoplamiento ME está altamente influenciado por las interfaces.

Las nanoestructuras del tipo núcleo-capa (*core/shell* en inglés), compuestas por materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos con interfaces bien definidas, proporcionan modelos ideales para estudiar el acoplamiento ME.

Se han reportado investigaciones para multiferroicos del tipo núcleo-capa para $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{BaTiO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{BaTiO}_3$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4 / \text{BaTiO}_3$ [6], [7].

Los materiales más usados como núcleo en este tipo de compósitos, por sus propiedades ferro/ferrimagnéticas son la magnetita Fe_3O_4 y las ferritas tipo espinela.

Para el recubrimiento del núcleo del compósito se han propuesto compuestos del tipo perovskita ABO_3 , que tienen estructura cúbica descrita por el grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, con una sola unidad fórmula por celda unitaria. A este grupo pertenecen los óxidos de titanio-lantano con fórmula general $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln =tierras raras).

En este proyecto se realizó la síntesis por métodos de química verde, de compósitos núcleo/capa de la espinela CoFe_2O_4 como núcleo y el ferroeléctrico $\text{LaTiO}_{3.5}$ como capa.

1.2 Espinela CoFe_2O_4

Espinelas

Las ferritas tipo espinela son un gran grupo de óxidos con fórmula general AB_2O_4 , en donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente. Poseen la estructura de la espinela natural MgAl_2O_4 . Se pueden encontrar espinelas normales, inversas y mixtas y muchas de las espinelas comerciales son sintéticas, predominantemente iónicas.

La fórmula general de las espinelas se escribe como $(\text{M}^{2+}_{1-x} \text{Fe}^{3+}_x) [\text{M}^{2+}_x \text{Fe}^{3+}_{2-x}] \text{O}_4$ en donde los cationes dentro de los paréntesis semicirculares y cuadrados ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. La x representa el grado de inversión, definido como la

fracción de sitios tetraédricos ocupados por el catión trivalente, el cual depende del método de síntesis y de la temperatura de preparación usados. Si $x=0$ la espinela es normal, si $x=1$ la espinela es inversa, en ellas las posiciones tetraédricas se encuentran ocupadas por cationes trivalentes y las posiciones octaédricas por iones divalente y trivalentes, pero si $0 < x < 1$ entonces es una espinela mixta.

La estructura ideal de la espinela presenta iones A(II) en una disposición cúbica centrada en las caras (en los vértices y en los centros de las caras). Dentro de ese cubo se encuentran ocho cubos más pequeños; cuatro de ellos constan de tetraedros AO_4 y los otros cuatro cubos tienen iones B(III) y O(II) en los vértices, formando unidades B_4O_4 . Estas unidades AO_4 y B_4O_4 se distribuyen en la celda de manera simétrica. En la figura 1-1, para mayor claridad, se han representado sólo la mitad de los cubos [8].

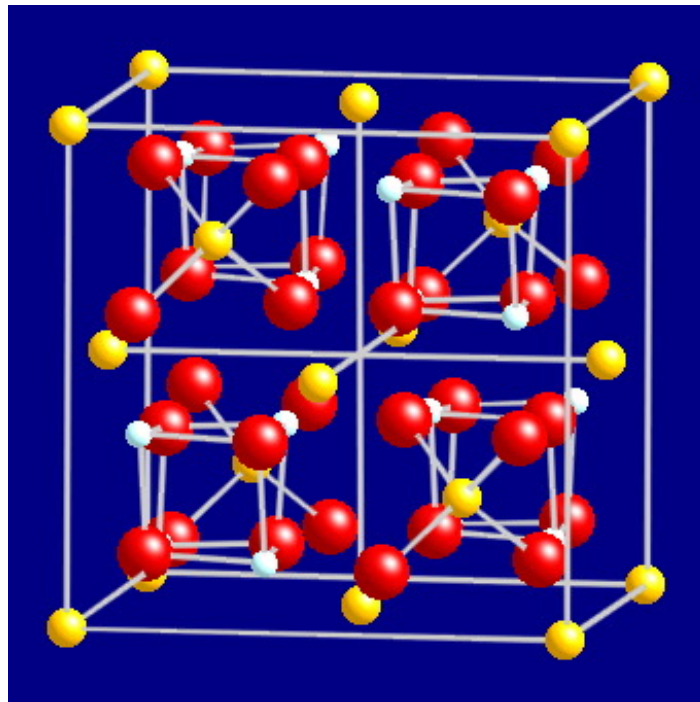


Figura 1-1. Estructura FCC de espinela normal con tetraedros AO_4 y los otros cuatro cubos tienen iones B(III) y O(II) en los vértices, formando unidades B_4O_4 . Los átomos de oxígeno se presentan en color rojo, en amarillo los iones A(II) y en blanco los iones B(III) [8].

En la espinela $CoFe_2O_4$, los cationes Fe^{3+} y Co^{2+} ocupan sitios octaédricos y tetraédricos respectivamente. Esta distribución de cationes se indica usualmente como: $(Co) [Fe_2] O_4$.

Esta espinela tiene una distribución normal [8] con una temperatura de Néel en 793 K [10] y temperatura de Curie de 773K [11].

1.3 Perovskita distorsionada $\text{LaTiO}_{3.5}$

Los compuestos del tipo perovskita ABO_3 , tienen estructura cúbica descrita por el grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ y una sola unidad fórmula por celda unitaria.

En esta estructura los cationes B se encuentran en sitios octaédricos interconectados por los vértices; el catión A se encuentra en el centro del cubo, rodeado por ocho octaedros de oxígeno como se muestra en la figura 1.2b).

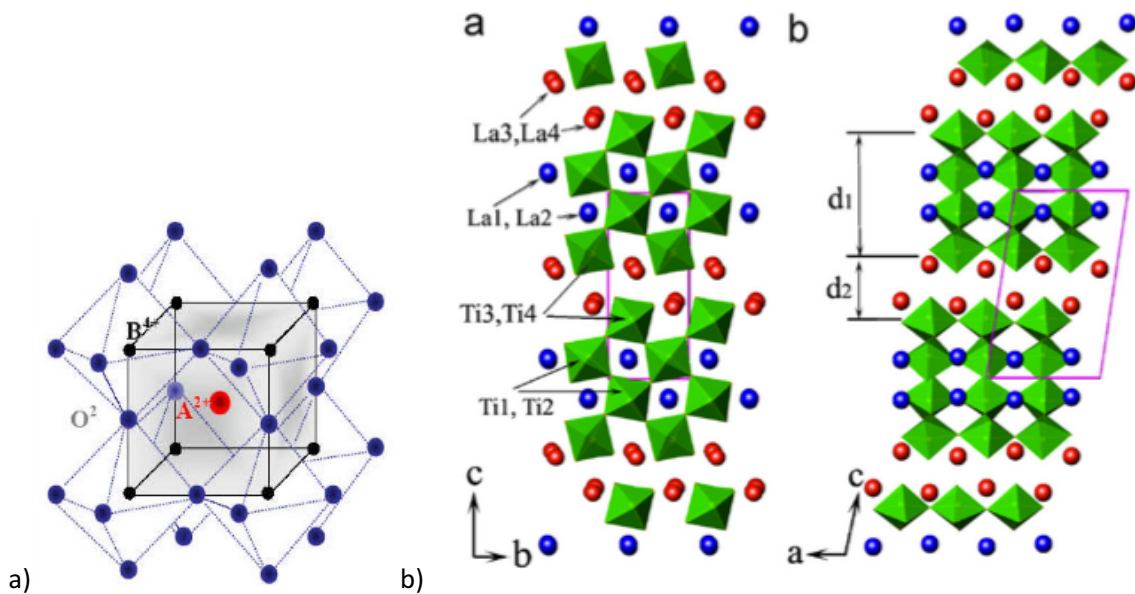


Figura 1-2. a) Estructura perovskita, el catión A se encuentra rodeado por ocho cationes del metal B ubicados en los vértices de un cubo y por ocho octaedros formados por iones de oxígeno [13]. b) Estructura perovskita distorsionada $\text{LaTiO}_{3.5}$ [4].

A este grupo pertenecen los óxidos de titanio-lantano con fórmula general $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln =tierras raras). Uno de estos óxidos es la perovskita distorsionada LaTiO_{3+x} , con estructura monoclinica $\text{P}2_1$, que resulta interesante porque de acuerdo a su contenido de oxígeno ($0 < x < 0.5$) puede ser metálica, semiconductor o ferroeléctrica a temperatura ambiente. La fase ferroeléctrica de interés se encuentra para la composición $x = 0.5$, con una temperatura de Curie ferroeléctrica de 1715 K [12].

En el presente trabajo se crecieron compósitos multiferroicos del tipo núcleo/capa con un material ferromagnético como núcleo y un ferroeléctrico como capa a fin de favorecer el acoplamiento ME aprovechando la similitud de sus estructuras cristalinas (espinela/perovskita). Aunque cabe mencionar que para el caso particular de este compósito con $\text{LaTiO}_{3.5}$ no se han realizado estudios dieléctricos ni magnéticos.

1.4 Objetivos

Objetivo General

Crear compósitos multiferroicos núcleo-capa con núcleo ferromagnético CoFe_2O_4 y capa ferroeléctrica $\text{LaTiO}_{3.5}$ y estudiar la relación de sus propiedades dieléctricas con la estructura.

Objetivos Particulares

- Preparar los compósitos núcleo/capa $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3.5}$.
- Identificar las fases cristalinas y su pureza.
- Estudiar la estructura cristalina de cada una de las fases de interés.
- Estudiar la morfología y microestructura del compósito.
- Estudiar las propiedades dieléctricas del compósito.

Capítulo II

Síntesis y caracterización

2.1 Síntesis

Para la preparación de materiales cerámicos existe una amplia variedad de métodos, sin embargo, la elección de una o más de estas técnicas depende en gran medida de la forma en que se desee obtener el material, de la disponibilidad de los reactivos y de la termoquímica de estas reacciones.

Para materiales policristalinos las técnicas más utilizadas son la reacción en estado sólido, la co-precipitación, el método sol-gel, el método de pulverización en seco, entre otros.

En este trabajo, como se ha mencionado, fueron sintetizados materiales del tipo núcleo-capa. Las técnicas utilizadas para el material ferromagnético, que constituye el núcleo fueron la reacción en estado sólido y la co-precipitación, mientras que para la capa de material ferroeléctrico fue empleado el método de síntesis por sol-gel.

2.1.1 Síntesis por reacción en estado sólido (RES)

La síntesis por reacción en estado sólido es el método más antiguo, más simple y ampliamente utilizado para la síntesis de sólidos inorgánicos. Consiste en mezclar reactivos en polvo y someterlos a presión para después realizar un tratamiento térmico a alta temperatura. En esta reacción un proceso fundamental es la difusión de los reactantes que se ve favorecida por la reducción del tamaño de partícula y el aumento de la temperatura. La formación inicial del producto tiene lugar en la superficie de contacto entre las partículas de los reactantes, a medida que se lleva a cabo la difusión y por lo tanto la reacción química, la interfase crece y disminuye la velocidad de reacción. Un método simple para aumentar la velocidad de reacción consiste en reducir el tamaño de partícula mediante molido mecánico [8]. La reducción de la energía libre de la superficie del polvo es la fuerza impulsora para la

difusión. Parte de ésta energía libre se transforma en energía interfacial en el policristal resultante [15].

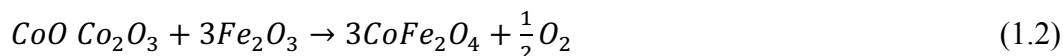
Como se ha mencionado, la difusión se ve afectada por la energía libre de la superficie, por lo tanto, es necesario comprender que la difusión en los sólidos es una medida del movimiento de átomos, moléculas o iones dentro de otro material. En este proceso de activación los iones deben rebasar una barrera de energía potencial y para ello es necesario suministrar energía en forma de calor. La expresión de Arrhenius describe la dependencia de la difusión respecto de la temperatura.

$$D = D_0 e^{(-Q/RT)} \quad (1.1)$$

En donde D_0 es la constante de difusión propia del material, Q es la energía de activación, R es la constante universal de los gases con un valor de 8.314 J/mol K y T es la temperatura absoluta [16].

En la síntesis de la espinela CoFe_2O_4 por reacción en estado sólido [14] los reactantes utilizados fueron Co_3O_4 (Merk 99%) y Fe_2O_3 (Sigma Aldrich 99.999%) mezclados en relación molar 1:2 en un mortero de ágata para obtener 1 gr.

La reacción balanceada es:



Para garantizar la reacción completa de los reactantes, estos fueron sometidos a varios sinterizados. El sinterizado es definido como el proceso para obtener un cuerpo denso y duro por el calentamiento de polvos compactos durante cierto tiempo a temperaturas altas, cercanas a la fusión del material para promover la difusión [16].

Entonces para favorecer las condiciones en las que la síntesis por reacción en estado sólido se lleva a cabo, en este trabajo, se sintetizó la espinela CoFe_2O_4 mezclando mecánicamente los reactantes (Co_3O_4 y Fe_2O_3) en un mortero de ágata para posteriormente calentar en un horno marca Thermolyne modelo 46100, con controlador Eurotherm modelo 2408, con una

rampa de calentamiento de 5°C/min de 30°C a 1200°C manteniéndola durante 12 horas en esta última. Posteriormente una rampa de enfriamiento de 1200°C a 800°C con una razón de 2°C/min con la finalidad de reducir esfuerzos residuales y finalmente una rampa de enfriamiento de 5°C/min de 800°C a 30°C.

La síntesis del material se realizó con la guía de un artículo previo [18] debido a la falta de un diagrama de fases para los precursores utilizados.

Por último, se trituraron los polvos y se fabricaron pastillas con dados de 13 mm a una presión de 4 toneladas métricas (295 MPa) para someterlos a dos sinterizados bajo el mismo procedimiento y mismas condiciones.

En la figura 2-1a) se muestran los polvos precursores, el óxido de hierro Fe₂O₃ (polvo de color rojo) y óxido de cobalto Co₃O₄ (polvo color negro) en un mortero de ágata al iniciar la síntesis.

En la figura 2-1b) se muestran los polvos precursores después de dos horas de molienda y se aprecia un cambio de color respecto a la imagen anterior. Con el polvo se formaron pastillas con dados de 13 mm y presión de cuatro toneladas métricas (295 MPa), se sometió a dos sinterizados con T_{max}= 1200°C. Por último, en la imagen 2-1c) se muestran las pastillas de CoFe₂O₄ y el cambio de color que presentan.

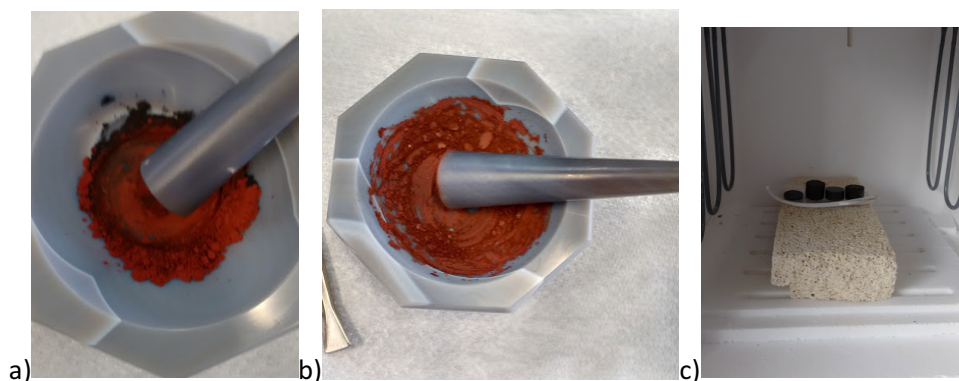


Figura 2-1 a) Óxidos precursores durante la síntesis por RES de CoFe₂O₄, b) mezcla de polvos triturados durante dos horas, c) pastillas de CoFe₂O₄ sinterizados a 1200°C durante doce horas.

2.1.2 Síntesis por co-precipitación

Este método se basa en la utilización de soluciones acuosas de cloruros, nitratos o sulfatos de iones trivalentes y divalentes en concentraciones requeridas para la formación del producto. La precipitación de estos iones se debe a la introducción de hidróxidos [34]. El precipitado es lavado, filtrado y secado. Finalmente, se trituran los polvos para sinterizarlos a temperaturas considerablemente menores comparadas con la síntesis por reacción en estado sólido.

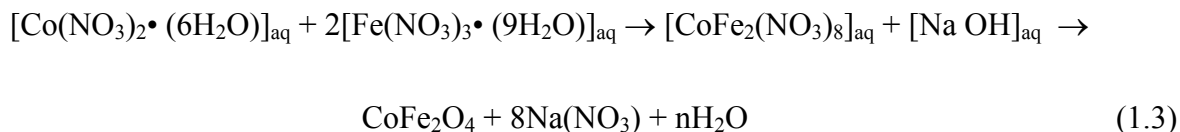
Una razón común de la falta de homogeneidad en las ferritas se asocia a los cambios de concentración de los reactivos y de pH durante la síntesis [15]. Ya que los metales tienen una solubilidad diferente entre ellos respecto al pH, la relación de cationes en el precipitado puede ser diferente. Para evitar este problema a las soluciones de iones de metales se suelen añadir soluciones alcalinas lentamente y por goteo. Al añadir esta solución alcalina a la solución de iones metálicos, el pH de la disolución es llevado a un valor mayor a 10 y así se evitan diferencias en la composición del precipitado.

En el caso particular de la espinela, Mouad A. & Mohammed K. [17], realizaron un análisis de solubilidad de los iones metálicos utilizados; allí presentan el estudio termodinámico del sistema ternario, modelan parámetros para las interacciones entre los iones de cobalto y hierro y determinan que la solubilidad de los nitratos de hierro es mayor a temperaturas superiores a los 70°C.

Para la preparación del CoFe_2O_4 [18], se utilizaron 17.21 gr de nitrato de hierro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.0852 mol) y 6.19 gr de nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0426 mol) disueltos en 125 ml de agua desionizada, los cuales se mantuvieron en agitación magnética constante durante una hora a 800 rpm y a una temperatura de 70°C. De forma simultánea fueron disueltos 10.24 gr de hidróxido de sodio NaOH (0.25625 mol) en 125 ml de agua desionizada bajo las mismas condiciones que los nitratos. Posteriormente, esta disolución de hidróxido de sodio fue añadida por goteo a la solución con los nitratos. La mezcla se dejó por una hora a 70°C y 1000 rpm. Después de ese periodo se dejó enfriar la solución hasta temperatura ambiente, para finalmente obtener el precipitado después de varios lavados hasta

alcanzar un pH = 7. El precipitado fue secado a una temperatura de 80°C para obtener los polvos deseados.

La reacción química se expresa de la siguiente manera:



Para el sinterizado de los polvos se utilizó un horno marca Thermolyne modelo 46100 con controlador Eurotherm modelo 2408 y un crisol de platino; con una rampa de calentamiento 5°C/min de 30°C a 900°C manteniéndola durante 3 horas, posteriormente una rampa de enfriamiento de 900°C a 800°C con una razón de 2°C/min con la finalidad de reducir esfuerzos residuales y, finalmente, una rampa de enfriamiento de 5°C/min de 800°C a 30°C.

La figura 2.2 muestra esquemáticamente la síntesis de la ferrita de cobalto CoFe_2O_4 por la técnica de co-precipitación. Una ventaja importante de esta síntesis sobre la reacción en estado sólido es la reducción de la temperatura para la formación de la espinela.

Se pesaron entonces 0.0852 mol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot (9\text{H}_2\text{O})$ (polvo rojizo) y 0.0426 mol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$ (polvo grisaseo), como se aprecia en la figura 2-2a). En la figura 2-2b) se muestran los nitratos disueltos en 125 ml de agua desionizada, así como escamas de NaOH (0.5125 mol) disueltas también en 125 ml de agua desionizada (ver figura 2-2c) que es adicionada por goteo a la disolución de los nitratos. Como resultado de la adición, el material comienza a cambiar de coloración lo que se aprecia en la figura 2-2d). Después de una hora de agitación constante se observa nuevamente cambio de color (figura 2-2e). Midiendo el pH con un peachímetro marca Thermo Scientific modelo Orion 2 Star, marcando pH = 14.

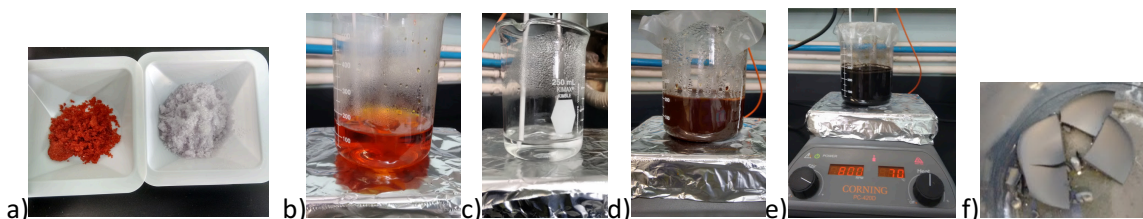


Figura 2-2. Ruta de síntesis por co-precipitación de la espinela CoFe_2O_4 .

El proceso de lavado del material para reducir su pH fue decantando y vertiendo nuevamente agua desionizada en repetidas veces hasta alcanzar el pH deseado.

Finalmente, después de precipitar el material, lavar y secar, los polvos obtenidos presentan una coloración negro grisáceo (ver figura 2-2f) y como se presentará más adelante la ferrita en fase espinela ya se encuentra formada después de la síntesis.

2.1.3 Síntesis por sol-gel

La técnica sol-gel ha recibido mucha atención debido a que se puede aplicar a la síntesis de una amplia variedad de materiales, con la posibilidad no sólo de controlar el tamaño y distribución de las partículas, sino también su forma.

El proceso implica la preparación del sol, es decir, de una suspensión coloidal resultado de la dispersión de partículas sólidas en un líquido. Éste es preparado mediante la mezcla de soluciones concentradas que contienen los cationes de interés, con un solvente orgánico denominado “medio dispersivo” [8], que posteriormente se transforma en un gel que es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas [19].

Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersa es de tal tamaño que las fuerzas de gravedad son insignificantes, por lo tanto, las interacciones están determinadas por fuerzas de corto alcance, tales como las de van der Waals y entre las cargas en la superficie de las partículas [20].

En general, la técnica requiere de la formación de una dispersión estable de partículas con diámetros menores a 0.1 micrómetros suspendidas en un líquido. La evaporación del medio dispersivo induce la polimerización hasta la formación del gel, la deshidratación del gel y por último la transformación al compuesto cerámico de interés. Para la formación de soles estables de óxidos metálicos que provienen de reacciones de hidrólisis o policondensación, se utilizan complejos como la acetilacetona para el control de la velocidad de hidrólisis o de policondensación, lo que ayuda a mantener la homogeneidad del producto [19].

Durante la formación de estos soles se requiere agitación constante del disolvente y el complejo. La dureza del gel durante la formación evita la migración de átomos durante el secado, lo que garantiza la homogeneidad y tamaños de partícula que van de 1 a 100 nm, lo que permite densificar los materiales con temperaturas más bajas que las utilizadas en otras técnicas. Por otra parte, los geles se clasifican en xerogeles y aerogeles dependiendo del medio dispersivo. Dentro de los xerogeles podemos encontrar los alcogeles e hidrogel.

En el presente trabajo se utilizó esta técnica para obtener el $\text{LaTiO}_{3.5}$ (LTO) [12] como capa del compuesto, en donde se utiliza metoxietanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_12$) como ligando y disolvente, acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) para controlar la velocidad de la policondensación, isopropóxido de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ti}$) y nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$) como reactantes, el proceso se realizó en atmósfera de nitrógeno y agitación constante.

Para la síntesis de un gramo, en un matraz se colocan 6.16 ml de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_{12}$ y 0.633 ml de $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, dejándolos en agitación constante con 340 rpm durante dos horas a temperatura ambiente y flujo de nitrógeno.

Una vez transcurridas las dos horas a la solución se le agrega 1.22 ml de $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ti}$ y nuevamente se deja en agitación constante a 340 rpm y temperatura ambiente con flujo de nitrógeno.

De manera simultánea a esta adición, en otro matraz se colocan 1.78 gr de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$ y 2.1 ml de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_{12}$, que se agitan de forma constante durante dos horas a 340 rpm, 55°C y atmósfera de nitrógeno.

Transcurridas las dos horas la disolución de nitrato de lantano es adicionada a la solución de metoxietanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_{12}$), acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) e isopropóxido de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ti}$). Para favorecer la homogeneidad se deja en agitación constante a 340 rpm, 55°C , atmósfera de nitrógeno por un lapso de 3 horas.

Después de las tres horas, se vierte el contenido en un vaso de precipitados para secarlo colocándolo en una parrilla a temperatura inicial de 80°C e incrementos de 20°C con intervalos de 15 minutos hasta alcanzar los 220°C .

Una vez que el gel fue secado, se obtuvieron polvos, estos fueron sometidos a una rampa de calentamiento 5°C/min de 30°C a 900°C manteniéndola durante 12 horas, posteriormente una rampa de enfriamiento de 900°C a 800°C con una razón de 2°C/min, y finalmente una rampa de enfriamiento de 5°C/min de 800°C a 30°C.

Posteriormente se realizó una molienda, en seguida se fabricaron pastillas de los polvos (0.5 gr) con dados de 13 mm y presión de 2 toneladas métricas (147.5 MPa) para someterla a un sinterizado con una rampa de calentamiento 5°C/min de 30°C a 600°C posteriormente una rampa de calentamiento 5°C/min de 600°C a 900°C, manteniendo esta temperatura durante 3 horas; subsiguientemente una rampa de enfriamiento de 900°C a 800°C con una razón de 2°C/min, y finalmente una rampa de enfriamiento de 5°C/min de 800°C a 30°C.

La figura 2-3 muestra el proceso de síntesis del $\text{LaTiO}_{3.5}$ por sol-gel. Las figuras 2-3a) y b) muestran las soluciones con nitrato de lantano e isopropóxido de titanio, respectivamente en atmósfera de nitrógeno, la figura 2-3c) muestra la mezcla de las soluciones antes descritas.

La figura 2-3d) muestra el polvo obtenido después de la gelificación y el secado del material. Por último, el polvo se sometió a un tratamiento térmico a 1000°C durante 12 horas para formar el material deseado. De la figura 2.3 d) y e) se observa un notorio cambio de color café a blanco como resultado de la reacción final para formar el titanato de lantano.

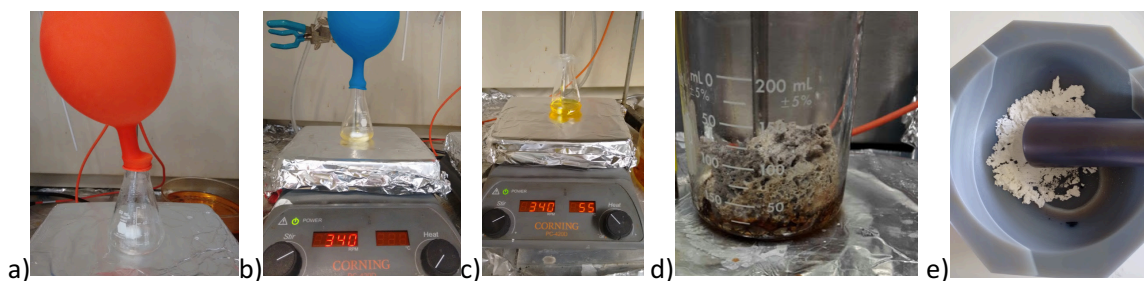


Figura 2-3. Síntesis por sol-gel de $\text{LaTiO}_{3.5}$. a) Metoxietanol, acetilacetona e isopropóxido de lantano. b) nitrato de lantano disuelto en metoxietanol.

2.1.4 Preparación del compósito

Para la formación del compósito, una vez obtenido el núcleo por coprecipitación y con pH 7 se comenzó con la formación de la capa. Para este propósito, se dispersaron las partículas de CoFe_2O_4 (1 gr) en 12 ml de solución precursora del $\text{LaTiO}_{3.5}$ por medio de agitación vigorosa y constante, dejando secar finalmente a 210°C y con el fin de obtener una composición núcleo-capa 1:1. Los polvos obtenidos, fueron triturados mecánicamente y se fabricaron pastillas (0.5 gr) con dados de 13 mm y presión de 2 toneladas métricas (147.5 MPa) para someterlos a un sinterizado con una rampa de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ de 30°C hasta 1000°C , manteniendo esta temperatura durante 3 horas; posteriormente una rampa de enfriamiento de 1000°C a 800°C con una razón de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y, finalmente una rampa de enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ de 800°C a 30°C .

2.2 Caracterización

En la caracterización del núcleo, de la capa y del compósito se utilizó difracción de rayos-X en polvos (XRPD por sus siglas en inglés) para la identificación de las fases cristalinas presentes; en el análisis de la morfología fue utilizada la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés); la espectroscopía de energía dispersada (EDS por sus siglas en inglés) para el análisis de composición y espectroscopía micro Raman para analizar la energía de vibración de los enlaces en el material y la impedancia para la permitividad dieléctrica. Estas técnicas se describen a continuación.

2.2.1 Difracción de Rayos X

Dentro de las diferentes técnicas de caracterización de materiales se encuentra la difracción de rayos-X, con ella es posible realizar el estudio de la estructura cristalina de monocristales y policristales.

Los rayos-X son radiación electromagnética con longitud de onda entre 10 y 0.01 \AA [23]. Estos se encuentran en el espectro electromagnético entre los rayos gamma y los ultravioleta.

Los rayos-X se producen cuando partículas cargadas eléctricamente y de alta energía (por ejemplo, electrones) son aceleradas por una diferencia de potencial de algunas decenas de kilo volts y colisionan con un objetivo. Varios de estos electrones son desacelerados o detenidos en el proceso de colisión por lo que la energía perdida en el proceso se convierte en energía radiativa. Este proceso da lugar a la conocida como “radiación blanca” (espectro continuo), en analogía a la luz blanca, ya que está compuesta por diferentes longitudes de onda. Un segundo proceso radiativo se genera cuando otro grupo de electrones tienen la energía suficiente para ionizar los átomos cuando los electrones del orbital 1s (capa K) del material usado como blanco (usualmente el cobre) adquieren la energía suficiente para abandonarlo. Un electrón de un orbital externo (2p o 3p) inmediatamente decae para ocupar la vacancia dejada en el nivel 1s y la energía liberada en la transición aparece como rayos-X monocromáticos. Aparecen entonces picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda que están superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan “líneas características” (rayos-X característicos). Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc., en orden de la longitud de onda (λ) creciente y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco.

Normalmente sólo las líneas K son útiles en difracción. Las de longitud de onda más larga son absorbidas con facilidad. Hay varias líneas en el conjunto K, pero sólo las tres más intensas se observan en el trabajo de difracción habitual: $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\beta_1$ [22].

Los rayos-X característicos impactarán posteriormente la muestra que se analiza y esta interacción da lugar a la difracción. Cuando los rayos-X característicos son dispersados por los componentes ordenados de manera periódica en la muestra, tienen lugar interferencias constructivas o destructivas entre los rayos dispersados.

La difracción se debe a la interferencia constructiva de un grupo de ondas cuando éstas se superponen. Esto es, si la amplitud de las ondas se encuentra en fase cuando llegan a un punto común, estas interfieren de manera constructiva, es decir, incrementan el valor de la intensidad; pero si en el mismo punto la fase de las ondas es diferente habrá una interferencia destructiva lo que reducirá o anulará la intensidad. La figura 2-1 muestra una sección de un

arreglo de átomos sobre diferentes series de planos paralelos separados por una distancia interplanar “d”. Uno de los principios para entender la difracción de rayos-X es la ecuación de Bragg que se describe a continuación.

Ecuación de Bragg

William Henry y William Lawrence Bragg describieron a los materiales como arreglos de átomos distribuidos de forma periodica, a lo que se le denominó red cristalina. Ellos describieron la difracción de rayos-X como reflexiones que provenían de la interacción de un haz de rayos-X con los planos de un cristal y cuando este haz incide en un cristal una parte de estos rayos-X penetran la muestra y lo atraviesan, pero otra parte son dispersados. Esta dispersión se debe a la presencia de los electrones en los átomos del material. Las ondas dispersadas que tienen la misma fase tienen una interferencia constructiva, es decir, se refuerzan. Las ondas dispersadas que interfieren destructivamente se anulan [24].

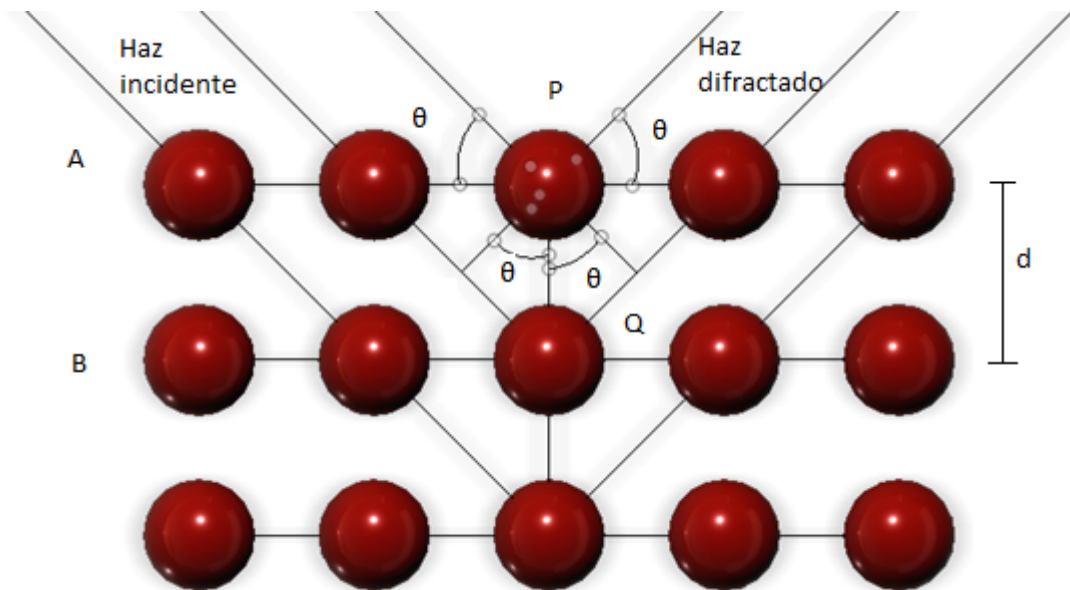


Figura 2-4. Esquema de dispersión de rayos-X.

Como se puede observar en la figura 2-4 cuando los rayos-X característicos impactan con los átomos del material, estos son difractados y si existe interferencia constructiva entonces las direcciones en que los fotones se refuerzan están determinadas por la ecuación de Bragg:

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda \quad (1.4)$$

donde:

λ es la longitud de onda del haz incidente,

d es la distancia interplanar,

θ es el ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión,

n es un número entero, denominado orden de difracción

Cualquier conjunto de planos de un cristal orientados respecto a la fuente de rayos-X de modo que se cumpla la ecuación de Bragg es capaz de ‘reflejar’ ondas en fase y dar lugar a un haz difractado.

La ecuación de Bragg permite calcular las distancias entre los planos de la red cristalina (los planos cristalinos están representados por los índices de Miller: h, k, l). El conjunto de haces difractados por un cristal constituye su patrón de difracción. Dado que cada sustancia tiene distancias interplanares características, los difractogramas serán diferentes.

La difracción de rayos-X en polvos se realizó con un difractómetro marca PANalytical modelo EMPYREAN con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), intervalo de medición 2θ de 10° a 90° en todas las muestras. Las rejillas utilizadas para el arreglo óptico del haz incidente fueron: soller de 0.04 rad , divergente de $1/2^\circ$, anti-dispersión de 1° y una máscara de 10 mm . Por otro lado, las rejillas usadas en arreglo óptico del detector fueron: máscara anti-dispersión de 6.6 mm , soller de 0.04 rad y filtro de Ni. El tamaño de paso fue de 0.0167° con un tiempo por paso de 93s.



Figura 2-5. Difractómetro marca Panalytical modelo Empyrean, ubicado en el laboratorio de difracción de rayos-X del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la BUAP.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Cuando el haz de electrones incide sobre un material, hay interacciones entre los electrones incidentes y los átomos que componen la muestra. Es importante conocer y entender la naturaleza de dichas interacciones para interpretar correctamente la imagen observada.

Un electrón interactúa con la materia de diversas formas. Los electrones incidentes chocan con la superficie de la muestra e interactúan elástica e inelásticamente con los átomos que la componen. Como consecuencia de esto se producen rayos-X, luz visible, electrones Auger, electrones retrodispersados, electrones secundarios y, si la muestra es delgada, electrones difractados, electrones transmitidos y electrones no dispersados; algunos de los cuales se describen a continuación:

Electrones secundarios: son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Poseen baja energía (50 eV). Brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

Electrones retrodispersados: provienen de las interacciones elásticas y por lo tanto, tienen

alta energía. Estos electrones tienen energías cercanas a la del haz incidente. Pueden interactuar con átomos de la muestra para generar electrones secundarios y los otros tipos de señales nombradas anteriormente. Son empleados para obtener imágenes de contraste, número atómico y topográfico.

Rayos-X característicos: este fenómeno se produce cuando un electrón de un orbital interno de un átomo es desalojado por un electrón del haz incidente. La vacancia es llenada con un electrón de un orbital más externo. En este salto el exceso de energía es liberado en forma de radiación electromagnética (rayos-X). Se sabe que cada orbital tiene una cantidad discreta de energía que es característica para cada elemento. Por lo tanto, la diferencia de energía entre orbitales es también una cantidad discreta y característica de un átomo en particular, por ello la espectroscopia EDS brinda información sobre la composición elemental de la muestra. El material de muestra es bombardeado con electrones de un SEM y los rayos-X producidos son medidos con un espectrómetro de rayos-X. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por ésta.

Existen dos tipos de eventos de dispersión, la dispersión elástica y la dispersión inelástica. Si el electrón incidente interactúa con un electrón del átomo las energías de ambos se distribuyen y entonces hay una dispersión elástica que da lugar a los electrones retrodispersados. En la dispersión inelástica el electrón incidente sufre una pérdida de energía que provoca una disminución de su velocidad desviando su trayectoria en un pequeño ángulo lo que da lugar a los electrones secundarios y Auger.

En la figura 2-6 se presenta un esquema de las principales señales que tienen lugar en un sólido cuando es bombardeado por un haz de electrones.

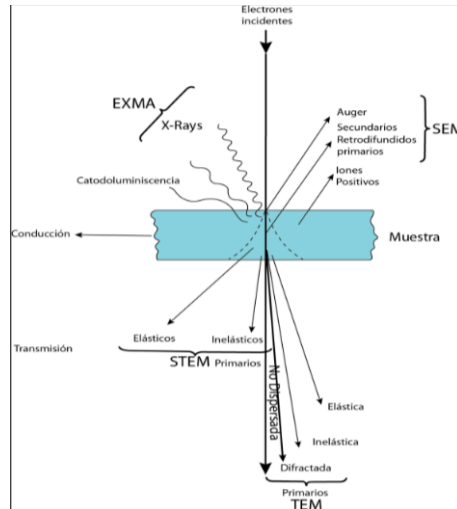


Figura 2- 6. Microscopio electrónico de barrido [21].

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) por sus siglas en inglés, se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por uno de electrones, consiguiendo con esto una resolución de 0.001-0.01 nm, superior a cualquier instrumento óptico.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un haz de electrones, el cual es generado en la parte superior del microscopio por medio del calentamiento de un filamento de Tungsteno (W). El haz de electrones sigue un recorrido a través de la columna de vacío del microscopio. Para evitar la dispersión de los electrones se usan arreglos de bobinas deflectoras para direccionar el haz y de bobinas condensadoras para enfocararlo, logrando así que el haz barra la muestra punto por punto a lo largo de líneas paralelas. El tamaño del haz de electrones es modificado por una rejilla de apertura de diferentes diámetros llamada *Spot Size* que permite el manejo de la intensidad del haz sobre la muestra como se ilustra en la Figura 2-7.

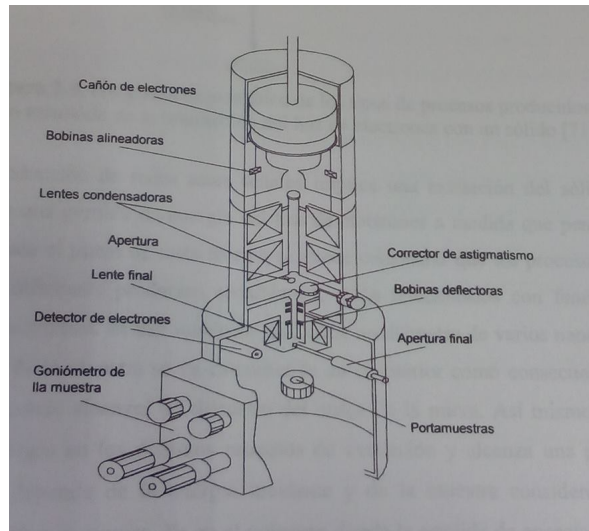


Figura 2- 7. Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de barrido [23].

La muestra es colocada en un pequeño espacio, al cual se le hace vacío. El portamuestras se introduce al microscopio electrónico a través de la antecámara, en la cual se debe generar un vacío con la finalidad de mantener las condiciones óptimas en el brazo del microscopio por donde viaja el haz de electrones, este vacío es de aproximadamente 10^{-4} Torr. El microscopio permite 5 grados de libertad para la platina que sirve de base para colocar el portamuestras [23].

La microscopia electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los sólidos, permitiendo entender algunas propiedades de los materiales. Esta técnica es muy versátil, pues permite obtener micrografías de amplificaciones hasta de 200,000 veces de las muestras que se analizan y hacer observaciones, que en condiciones óptimas son de hasta unas decenas de Å de la superficie del sólido. Para la caracterización por microscopia electrónica de barrido se usó un microscopio JSM-7800F marca JEOL, con voltaje de 15 kV y corriente de 132.5 micro amperes para SEM.



Figura 2-8. Microscopio electrónico de barrido ubicado en el laboratorio de análisis de superficies del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la BUAP.

2.2.3 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS)

Cuando un haz de electrones choca contra una muestra los electrones incidentes penetran en el material una distancia que es directamente dependiente de la energía del haz e inversamente dependiente del número atómico de los átomos que componen la muestra. La región en la cual los electrones penetran la muestra se conoce como volumen de excitación primaria.

La profundidad de penetración y el volumen de excitación aumentan con el incremento de la energía del haz incidente y decrece con el incremento del número atómico. Una muestra compuesta por átomos de alto número atómico tendrá más partículas disponibles para detener la penetración del haz, que un material compuesto de elementos de bajo número atómico.

Con el incremento de la energía del haz los electrones pueden penetrar más profundamente en la muestra. Por lo tanto, el volumen de excitación aumenta su diámetro y profundidad. Esto provocará una pérdida del detalle de la estructura superficial en la imagen debido al

incremento de la generación de señales adicionales (ruido). Ésta es una de las razones por las cuales el voltaje de aceleración es uno de los elementos limitantes de la resolución en el microscopio.

Para la caracterización por microscopia electrónica de barrido se usó un microscopio JSM-7800F marca JEOL, con voltaje de 15 kV y corriente de 132.5 micro amperes para SEM y EDS.

2.2.4 Microscopia electrónica de transmisión

La microscopia electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), es una de las técnicas que permite obtener información de las propiedades estructurales (tamaño y morfología) de los materiales en la nanoescala, con una mayor resolución que el SEM. La información de mayor interés es la de los electrones transmitidos, debido que son los que proporcionan imágenes de la muestra mediante películas fotográficas o pantallas fluorescentes.

La fuente del TEM se encuentra en la parte superior como se muestra en la figura 2-9, el TEM utiliza lentes electromagnéticas que enfocan a los electrones en un haz muy delgado, el cual viaja a través del material que se estudia y dependiendo de la densidad del material, algunos electrones son dispersados. Al final de la columna los electrones que no fueron dispersados interactúan con una pantalla fluorescente, dando lugar a una imagen oscura de la muestra.

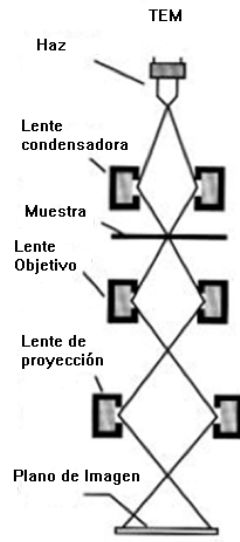


Figura 2-9. Esquema de componentes en un microscopio electrónico de transmisión [27].

Las micrografías TEM del compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3.5}$ fueron realizadas en el Instituto de Física de la UNAM, con un microscopio marca JEOL 210 “*Field Emission Gun*”, con voltaje de 200 kV.

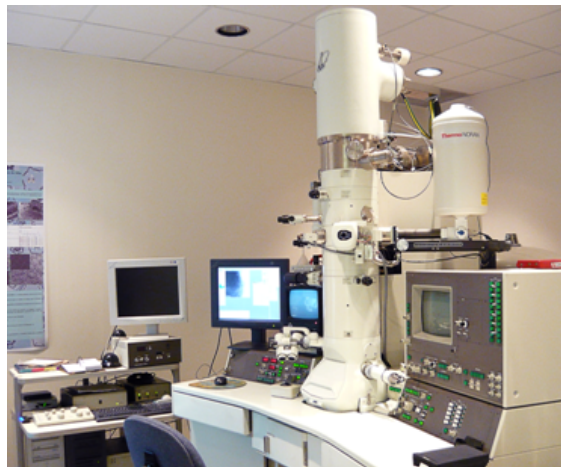


Figura 2-10. Microscopio electrónico de transmisión ubicado en el laboratorio central de microscopia del Instituto de Física de la UNAM.

2.2.5 Espectroscopia micro Raman

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una muestra iluminada con una fuente monocromática. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula.

Para que un material exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en la polarizabilidad molecular. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas. Cuando los fotones interactúan con los átomos una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de los enlaces moleculares. Si estos enlaces se encontraban inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la anti-Stokes. [25]

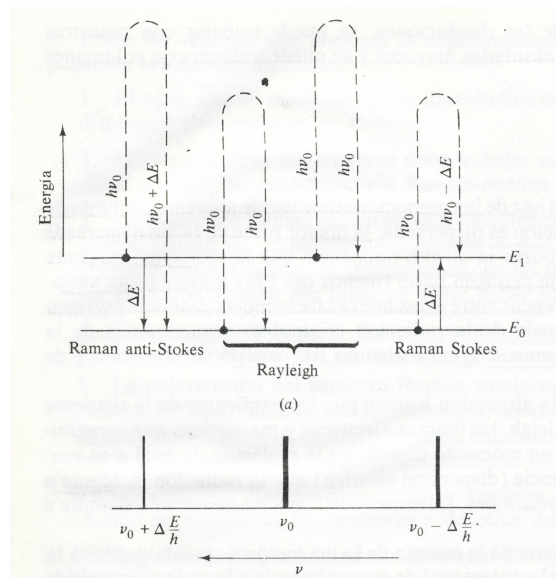


Figura 2-11. Diagrama de dispersión de Raman [26].

En la figura 2-11 se representa el fenómeno mediante un diagrama de niveles de energía en donde $h\nu_0$ representa la energía de un fotón incidente (h es la constante de Planck con un valor de 6.6×10^{-34} Js o 4.13×10^{-15} eVs), cuando este interacciona con los electrones de la muestra en cualquiera de sus estados estables, la energía de los electrones puede incrementarse $h\nu_0$; si esta energía no corresponde a un nivel energético permitido de las vibraciones moleculares, entonces el electrón vuelve a su estado energético menor emitiendo la energía correspondiente a la radiación incidente y se observa la dispersión Raleigh; si los electrones quedan en un estado energético distinto al inicial entonces se observa dispersión Raman.

En la práctica, los espectros micro Raman muestran las líneas Raman Stokes debido a que son más intensas que las líneas anti-Stokes, aunque ambas proveen mayor información.

Para el análisis de las muestras el equipo utilizado fue un micro-Raman modelo LabRAM HR marca HORIBA JOBIN YVON con láser He-Ne (632.8 nm) y un microscopio óptico marca OLYMPUS modelo BX41. Con un filtro D1 para la capa de $\text{LaTiO}_{3.5}$ y para el núcleo CoFe_2O_4 .



Figura 2-12. Equipo micro Raman ubicado en el laboratorio central del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la BUAP.

2.2.6 Espectrometría de fluorescencia de rayos-X

La espectrometría de fluorescencia de rayos-X es una técnica de espectroscopia atómica. En el átomo los electrones se encuentran distribuidos en los distintos niveles y subniveles de energía. Si estos electrones son bombardeados con un haz de electrones o con fotones de rayos-X, una pequeña parte de esta energía produce un espectro característico de rayos-X de los elementos que componen la muestra.

En estos casos las transiciones de electrones de los átomos se producen debido a que la radiación electromagnética incide en la muestra y se produce la excitación del átomo que pasa de un estado de mínima energía a otro de mayor energía; este átomo en estado excitado tiende a volver a su estado fundamental y para ello se producen saltos de electrones de niveles más externos al hueco que dejó el electrón excitado de forma análoga a como ocurre con EDS por excitación de electrones. La pérdida de energía, única para cada material, se manifiesta en forma de radiación electromagnética que corresponde a la región de los rayos-X y precisamente al proceso de emisión de estos rayos-X se le conoce como fluorescencia de rayos-X [28].

La energía mínima de los rayos-X es de 100 eV y es de 4 a 25 veces más grande que la requerida para la disociación de un enlace covalente típico y la energía de ionización del electrón de valencia de un átomo respectivamente [29].

Este estudio para el compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3.5}$ se realizó con un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X marca BRUKER modelo S8 TIGER, con radiación de Ir $K\alpha$ 0.1910 Å.



Figura 2-13. Espectrómetro de fluorescencia de rayos-X ubicado en el Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores del ICUAP.

2.2.7 Mediciones dieléctricas

Un material dieléctrico ideal se define como un material aislante que se polariza cuando se somete a un campo eléctrico. La polarización eléctrica es la formación de dipolos eléctricos, generando un momento dipolar.

La polarizabilidad total es la suma de cuatro contribuciones importantes en la polarización de un material dieléctrico, éstas son:

$$P_T = P_e + P_i + P_d + P_{CE} \quad (2.1)$$

Donde P es la polarización, P_e electrónica, P_i iónica, P_d dipolar y P_{CE} carga espacial. Cada polarización tiene origen diferente y diferente dependencia de la frecuencia como se muestra en la figura 2-14.

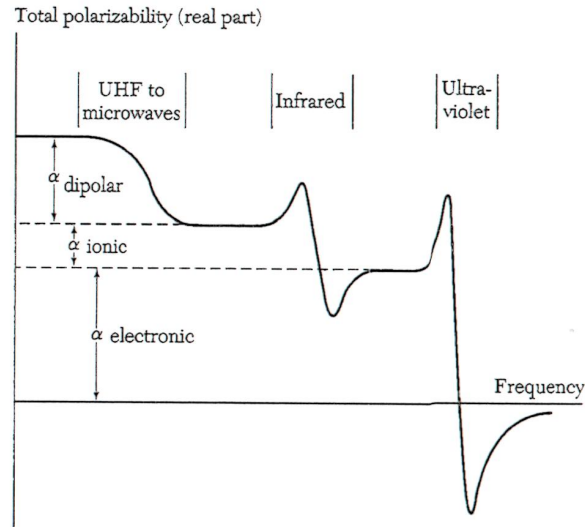


Figura 2-14. Contribuciones a la polarizabilidad en función de la frecuencia [31].

La polarización electrónica se presenta a altas frecuencias y se da en todos los materiales, mientras que la polarización iónica se presenta en materiales que tienen enlaces iónicos (como los haluros alcalinos) en donde los iones cargados se moverán en direcciones opuestas al aplicar un campo eléctrico generando una polarización.

El cambio de orientación que sufren los momentos dipolares cuando se aplica un campo eléctrico da origen a la polarización dipolar. La polarizabilidad de carga espacial se origina por la migración de las partículas portadoras de carga en las fronteras de grano del material dieléctrico [31]. Ahora bien, la dependencia de la polarización \mathbf{P} respecto a la permitividad eléctrica, a la susceptibilidad eléctrica y al campo eléctrico aplicado, se describe con las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\mathbf{E} = \epsilon_0\chi\mathbf{E} \tag{2.2}$$

donde ϵ_0 es la permitividad o constante dieléctrica en el vacío con valor de $8.8541878 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$, ϵ_r es la permitividad relativa, la cual describe cómo el campo eléctrico afecta y es afectado por el material, \mathbf{E} es el campo eléctrico aplicado y χ es la susceptibilidad definida como la facilidad con la cual se polariza un material.

En los materiales dieléctricos la constante dieléctrica se determina con mediciones similares a las que se hacen en un condensador. Un condensador o capacitor almacena carga, un ejemplo de estos es el condensador de placas paralelas. En un condensador de placas paralelas se aplica una diferencia de potencial, esto hace que las cargas positivas y negativas se muevan a los extremos del condensador y así una de las placas quedará cargada positivamente mientras que la otra placa queda cargada negativamente. La cantidad de carga sobre las placas depende de la diferencia de potencial, del área y de la separación de las placas paralelas; la capacidad o capacitancia del condensador se expresa por la siguiente ecuación:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.3)$$

donde Q es la carga almacenada, V la diferencia de potencial, A es el área de las placas y d es la distancia de separación entre ellas.

Si dentro de esas placas paralelas colocamos un material dieléctrico este material se polarizará en la dirección del campo eléctrico aplicado.

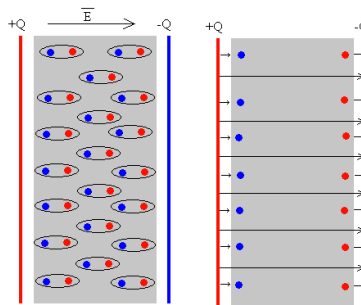


Figura 2-15. Polarización de un material dieléctrico dentro de placas paralelas Q+ y Q- ante la aplicación de un campo eléctrico E [32].

En la figura 2-15 se esquematiza el efecto del campo aplicado en las placas paralelas y el dieléctrico. La placa positiva del condensador Q+ está en contacto con una superficie de cargas negativas de los momentos dipolares; en la placa negativa Q- sucede algo similar con las cargas positivas del dieléctrico. Esto produce un campo eléctrico Eo, que se opone al campo eléctrico aplicado E. El campo eléctrico aplicado disminuye en proporción inversa a la constante dieléctrica del material.

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}/k \quad (2.4)$$

$$\text{donde } k = \epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0 \quad (2.5)$$

Ahora, la capacitancia para el condensador y el dieléctrico se calcula con la ecuación 2.6,

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (2.6)$$

donde ϵ es la permitividad del material dieléctrico (muestra). Por lo tanto, midiendo la capacitancia del material es posible determinar su constante dieléctrica.

Por otro lado, al tener cargas capacitivas existe un desfase δ entre el voltaje AC aplicado en el material y el movimiento de las cargas de polarización que dependen de la frecuencia. El movimiento de cargas (dipolos) se describe por el modelo efectivo de un medio viscoso cuya solución nos lleva a las relaciones de Debye:

$$\epsilon = \frac{\Delta\epsilon}{1+i\omega^2\tau^2} - i \frac{\Delta\epsilon\omega\tau}{1+i\omega^2\tau^2} \quad (2.7)$$

donde ω es la frecuencia, τ el tiempo de relajación y $\Delta\epsilon$ es el valor de la permitividad una vez que la polarización ha alcanzado el equilibrio. Esto se puede expresar simplemente como:

$$\epsilon = \epsilon' + \epsilon'' \quad (2.8)$$

donde ϵ' es la parte real de la permitividad dieléctrica y ϵ'' es la parte imaginaria.

De esta forma las pérdidas dieléctricas se expresan como:

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.9)$$

Finalmente, la permitividad dieléctrica se asocia con la impedancia Z de la siguiente manera:

$$\epsilon = (i\omega C)^{-1} Z^{-1} \quad (2.10)$$

En la figura 2-16 se presenta el medidor de impedancias marca Agilent modelo 4294A utilizado para caracterizar el compuesto.



Figura 2-16. Medidor de impedancias. Ubicado en CINVESTAV campus Querétaro.

Capítulo III

Resultados y discusión

3.1 Ferrita CoFe_2O_4

3.1.1 Difracción de rayos-X

Los difractogramas de los productos de la síntesis por RES con dos sinterizados a 1200°C , por co-precipitación a pH 7 y por co-precipitación de polvos hechos pastilla con un sinterizado a 900°C de la espinela CoFe_2O_4 para la fase FCC se presentan en las figuras 3-1, 3-2 y 3-3, respectivamente. Todos los patrones de difracción coinciden totalmente con el reportado en la base de datos para la fase CoFe_2O_4 (ficha PDF 04-074-6403). La posición, intensidad y anchura media de los picos (FWHM por sus siglas en inglés) más intensos se presentan en la tabla 1. Para la muestra preparada por RES, el pico más intenso tiene una intensidad de 40,000 conteos; para la obtenida por co-precipitación a pH 7 y sin ningún tratamiento térmico o sinterizado, el pico con intensidad máxima es de 25,000 conteos y para la muestra sintetizada por coprecipitación a pH 7 y con un sinterizado, el pico de mayor intensidad tiene también 40,000 conteos, empero, al analizar con detenimiento las figuras 3-2 y 3-3 se observa que la línea base comienza alrededor de los 6,000 conteos para la figura 3-2 y 10,000 para la 3-3. Esto se debe principalmente a dos razones, la primera a la presencia de precursores que aún no se han descompuesto por completo produciendo una fase amorfa, la segunda, que tiene mayor influencia, se debe a la fluorescencia generada por el cobalto y el hierro de la espinela, ya que ambos materiales tienen energías de excitación de los electrones internos muy cercanas a los 8 keV, similar a la que tiene la K_α del cobre (6.39 keV para el Fe y 6.92 para el Co). Este efecto es característico de la difracción de rayos-X cuando hay un alto valor del conteo en la intensidad de la línea base, y además este crece conforme aumenta 2θ . Aún con esto, aunque la muestra sinterizada por RES presenta un patrón de difracción de rayos-X con picos de mayor intensidad y definición, la razón más importante para elegir la técnica de co-precipitación como la más recomendable, es que la espinela se puede obtener sin necesidad de ningún tratamiento térmico o sinterizado y a temperaturas no lejanas a la ambiente, lo que implica un ahorro de energía y por tanto un proceso de síntesis

de química verde. Para observar con mayor claridad lo discutido en las líneas precedentes, en la figura 3-4 se presenta un comparativo entre las tres muestras y la ficha de referencia.

Tabla 1. Posición angular, intensidad y FWHM de los picos más intensos de CoFe_2O_4 . Síntesis por RES-1200°C-12 hrs., co-precipitación sin tratamientos térmicos y co-precipitación sinterizado-900°C-3hrs, comparados con la referencia PDF 04-016-3954. Las condiciones en que se realizaron los experimentos en todos los casos fueron 2θ , 10-90°; 45kV, 40mA, tamaño de paso: 0.0167.

Muestra: RES							Muestra: Co-precipitación ST					
No.	h	k	l	$2\theta(^{\circ})$	I(%)	FWHM	h	k	l	$2\theta(^{\circ})$	I(%)	FWHM
1	0	2	2	30.4416	26.85	0.1291	0	2	2	30.3446	28.82	0.1001
2	1	1	3	35.8022	100	0.1296	1	1	3	35.7022	100	0.900
3	0	0	4	43.4465	20.61	0.1304	0	0	4	43.3416	20.07	0.1009
4	3	3	9	57.3609	27.28	0.1325	3	3	9	57.2446	28.78	0.1001
5	0	4	4	62.9602	30.09	0.1336	0	4	4	62.8387	34.76	0.900

Muestra: Co-precipitación						Referencia PDF 04-016-3954					
h	k	l	$2\theta(^{\circ})$	I(%)	FWHM	h	k	l	$2\theta(^{\circ})$	I(%)	FWHM
0	2	2	30.1451	28.35	0.1000	0	2	2	30.13	27.98	0.0787
1	1	3	35.5056	100	0.1011	1	1	3	35.4916	100	0.072
0	0	4	43.1499	20.4	0.1002	0	0	4	43.1382	20.44	0.072
3	3	9	57.0644	29.4	0.1010	3	3	9	57.0555	29.72	0.072
0	4	4	62.6637	35.31	0.1000	0	4	4	62.6556	37.26	0.072

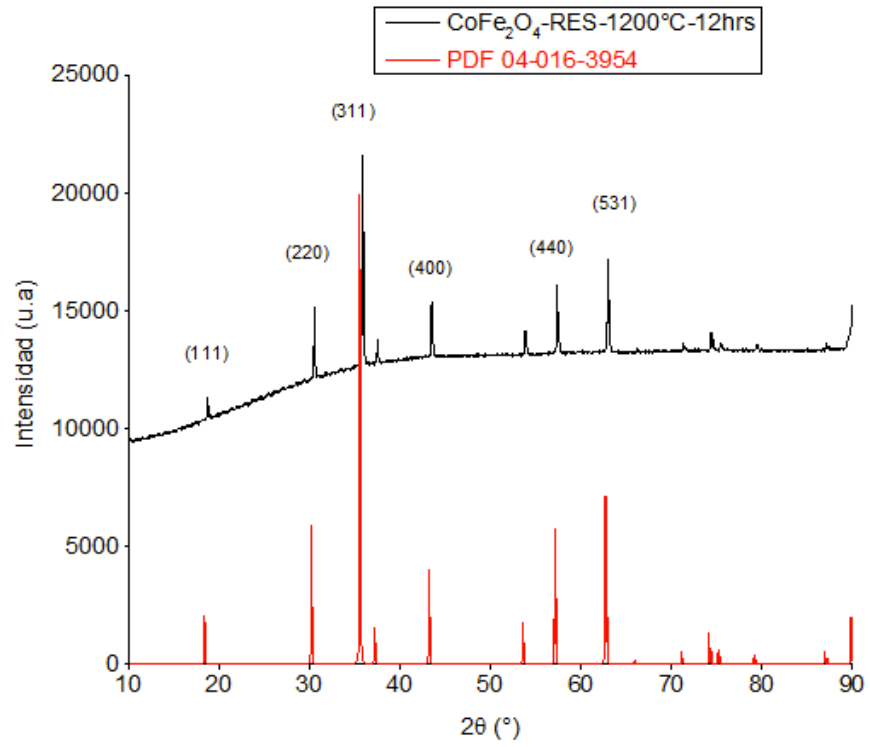


Figura 3-1. Patrón de difracción de rayos-X de CoFe_2O_4 sintetizado por RES.

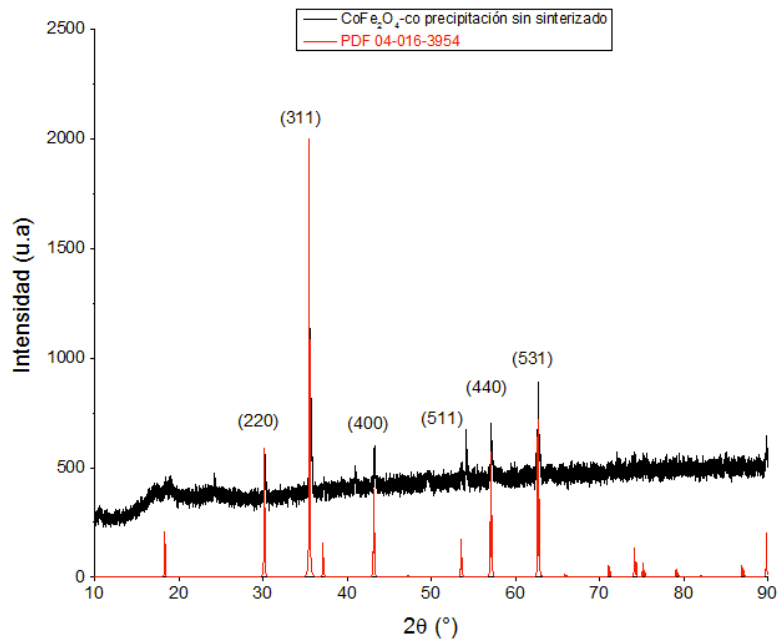


Figura 3-2. Patrón de difracción de rayos-X de CoFe_2O_4 sintetizado por co-precipitación a pH 7.

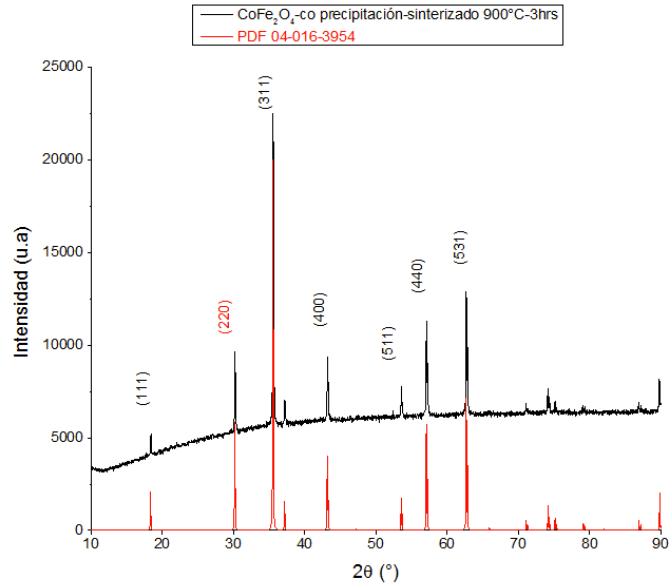


Figura 3-3. Patrón de difracción de rayos-X de CoFe_2O_4 sintetizada por co-precipitación con un sinterizado a 900°C .

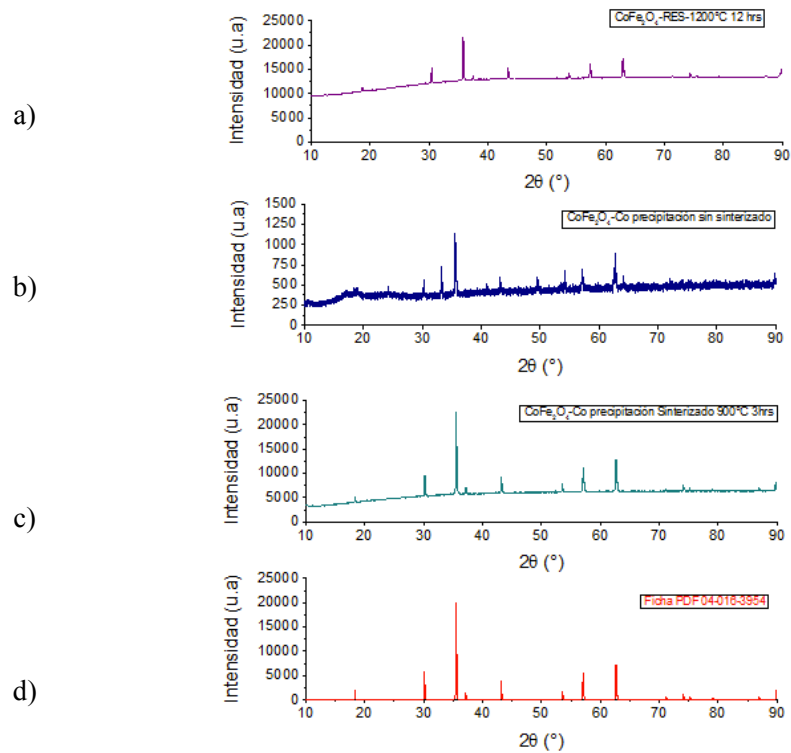


Figura 3-4. a) Patrón de difracción de rayos-X de la muestra sintetizada por RES, b) Patrón de difracción de rayos-X de la muestra obtenida por co-precipitación sin sinterizado, c) Patrones de difracción de rayos-X de a ficha de referencia para la fase CoFe_2O_4 (PDF 04-016-3954).

Una estimación del tamaño del elemento difractor más pequeño (“cristalita”) se puede realizar mediante la ecuación de Scherrer [10]

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (3.1)$$

Donde k es una constante de proporcionalidad con valor igual a 0.95, la longitud de onda de la radiación del cobre $\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$, B el ancho medio del pico más intenso y θ_B es la coordenada del pico de mayor intensidad $2\theta_B$ en el difractograma. El tamaño de cristalita para la ferrita de cobalto CoFe_2O_4 sintetizada por RES, por co-precipitación a pH 7 y por co-precipitación a pH 7 con un sinterizado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Tamaño de cristalita determinado mediante la ecuación de Scherrer a partir del pico más intenso.

Plano 113			
Muestra	2 Theta	FWHM	Tamaño (nm)
RES	35.8022	0.1296	61.30
Co-precipitación sin sinterizado	35.7022	0.1000	79.52
Co-precipitación con sinterizado	35.5056	0.1011	78.64

El tamaño de cristalita no varía significativamente entre las diferentes rutas de preparación de la ferrita de cobalto, indicando que la síntesis por co-precipitación y sin necesidad de tratamientos térmicos o sinterizados presenta características análogas a sus contrapartes preparadas por otros métodos que conllevan a un mayor gasto energético.

Para determinar el efecto del pH en el tamaño de partículas se estudió la síntesis por coprecipitación a tres pH diferentes. Anteriormente se presentaron los difractogramas de las muestras sintetizadas por co-precipitación con pH 7. En las figuras 3-5 y 3-6 se presentan los difractogramas de las muestras preparadas a pH 9 y 12 respectivamente, después de formar pastillas y realizarles un sinterizado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ como en el caso descrito anteriormente para aquella con pH 7. El objetivo principal del análisis de estas muestras se centra en morfología y tamaño de partícula.

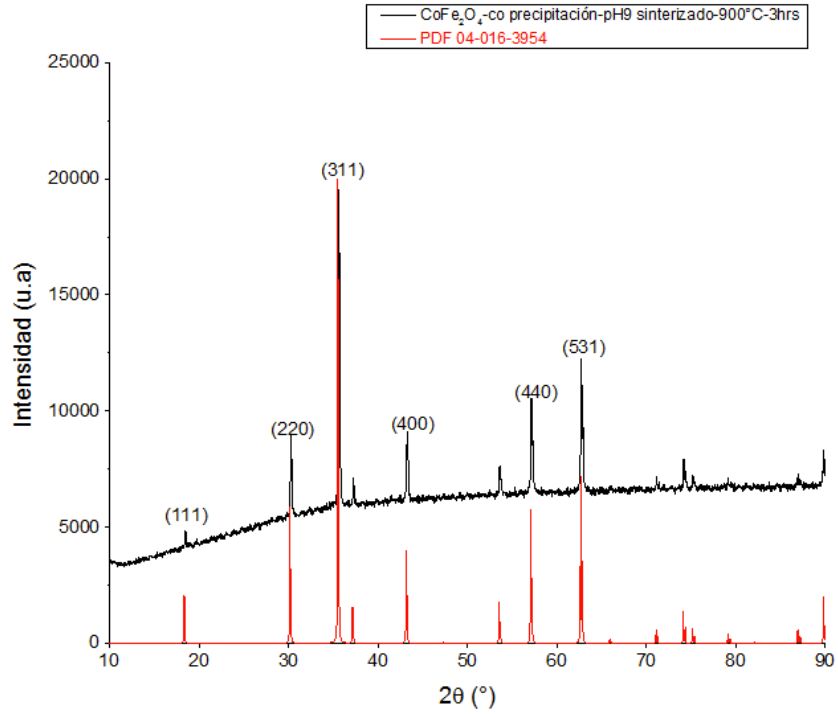


Figura 3-5. Patrón de difracción de rayos-X de CoFe_2O_4 sintetizada por el método de co precipitación a pH 9 y con un sinterizado a 900 °C.

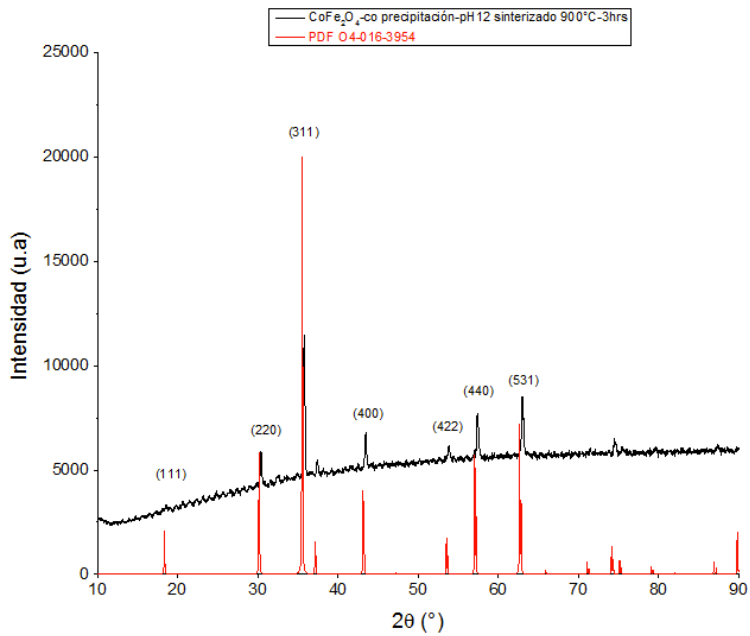


Figura 3-6. Patrón de difracción de rayos-X de CoFe_2O_4 sintetizada por el método de co-precipitación a pH 12 y con un sinterizado a 900 °C.

Ambos patrones de difracción coinciden con el reportado en la base de datos para la ficha PDF 04-016-3954 indicando que independientemente del pH se forma la fase CoFe_2O_4 y no hay fases extras.

El proceso de sinterizado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ se mantuvo en las muestras con el propósito de eliminar cualquier material remanente de la síntesis por co-precipitación. Sin embargo, el tiempo de sinterizado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ es de tres horas, aún por debajo de los $1200\text{ }^\circ\text{C}$ y 12 horas necesarias en la síntesis por RES.

3.1.2 Análisis morfológico y EDS

En las figuras 3-7 a 3-11 se presentan las micrografías de las pastillas sintetizadas por RES, co-precipitación a pH 7 y sin sinterizado, y co-precipitación a pH 7, 9 y 12 con un sinterizado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 hrs, respectivamente.

En las micrografías 3-7 y 3-8 es posible observar claramente la diferencia en morfología y en tamaño de partícula de centenas de nanómetros (237.3 nm en promedio) para la síntesis por RES a sólo 18 nm para la síntesis por co-precipitación (medida en partículas dispersadas en una micrografía tomada por transmisión en el mismo equipo JEOL) y sin tratamiento térmico o sinterizado. El tamaño promedio de partícula obtenido para las diferentes muestras se resume en la tabla 3.

Se realizó un análisis semicuantitativo de la composición de la pastilla en la que se analizaron 15 zonas mediante EDS. En el espectro del compuesto CoFe_2O_4 para cada muestra es posible observar los picos característicos de los elementos presentes cobalto (Co), hierro (Fe) y oxígeno (O).

El pico cercano al cero de energía pertenece al carbono ubicado en 0.282 keV y se debe a posibles impurezas producto de la síntesis. Como el hierro tiene 26 electrones y el cobalto tiene 27, las líneas asociadas a $L\alpha$ de Fe y Co son cercanas y por esto es difícil distinguirlas.

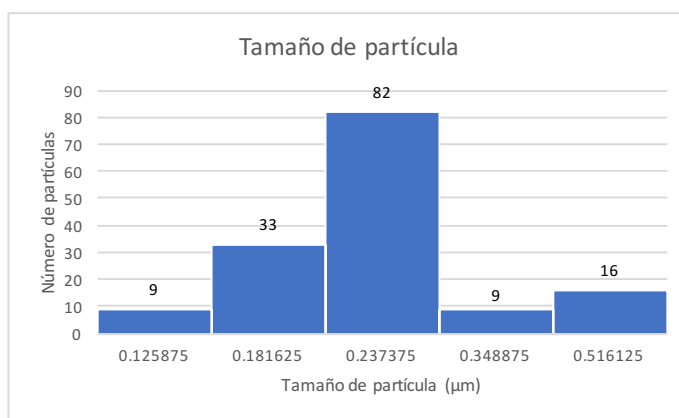
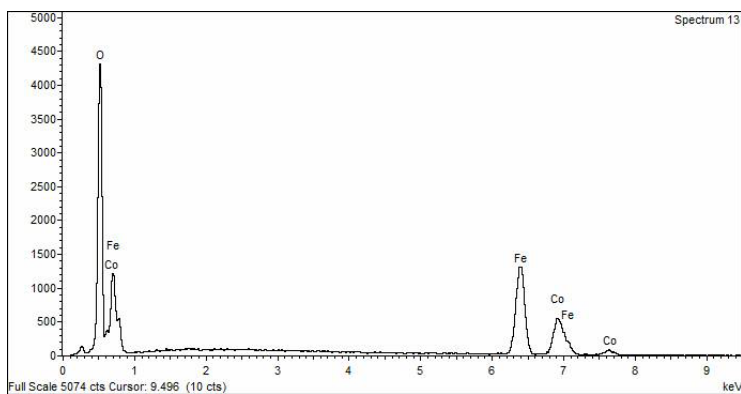
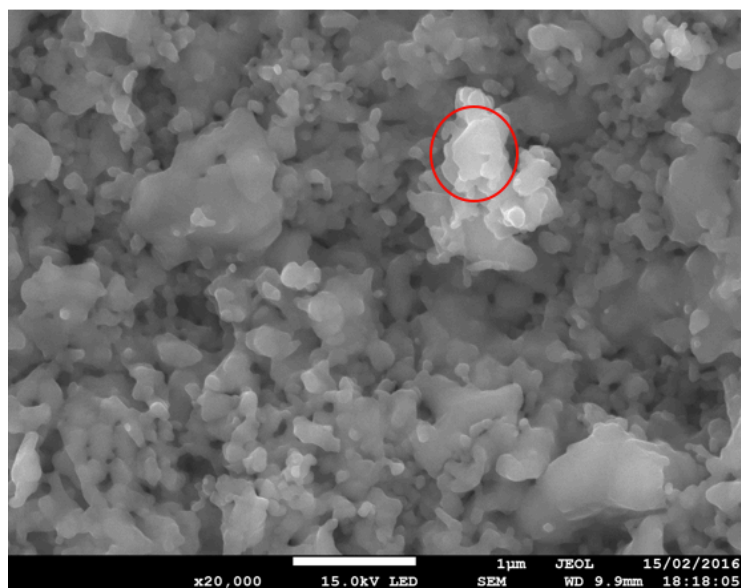


Figura 3-7. Micrografía SEM, espectro EDS y distribución de tamaño de partícula de la pastilla sintetizada por RES.

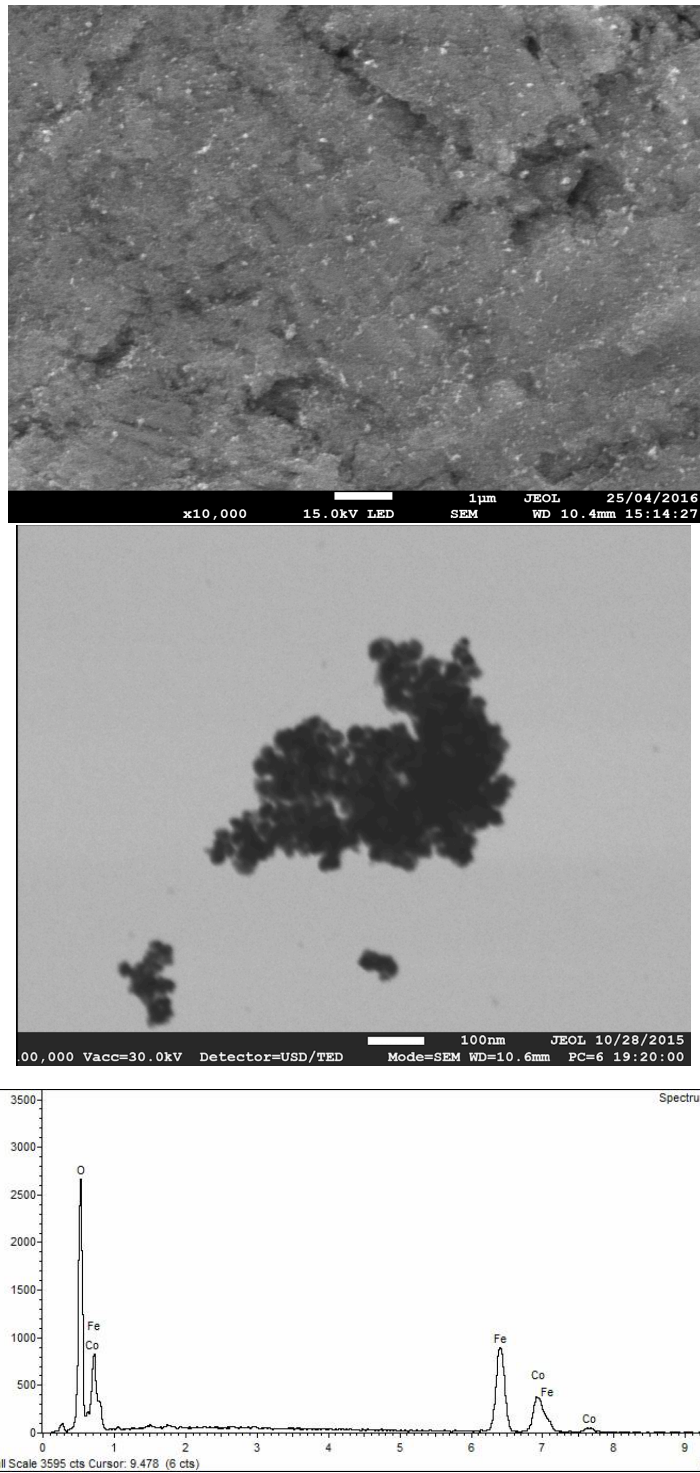


Figura 3-8. Micrografías SEM de una pastilla y de partículas dispersadas y espectro EDS de la muestra sintetizada por co-precipitación sin tratamiento térmico o sinterizado.

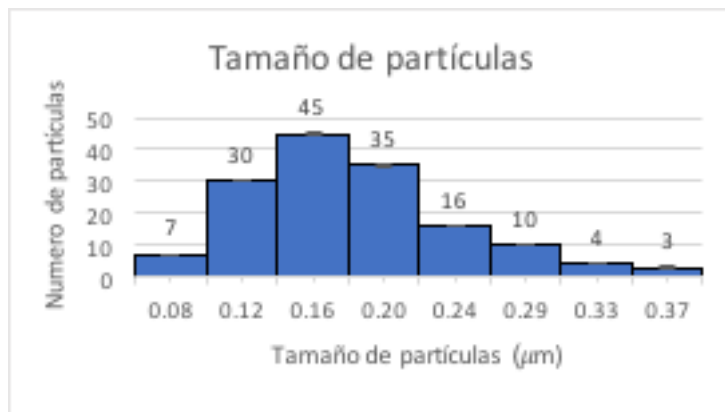
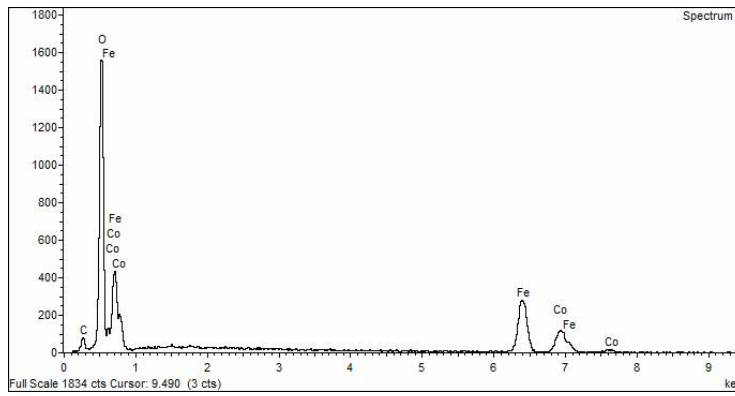
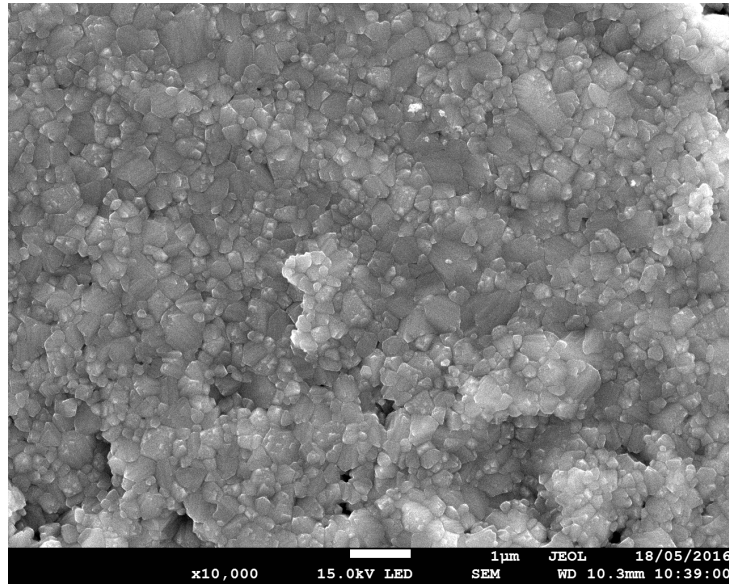


Figura 3-9. Micrografía SEM, espectro EDS y distribución de tamaño de partícula de la pastilla sintetizada por co-precipitación pH 7 con un sinterizado a 900 °C por 3 hrs.

En la figura 3-10 se observa una micrografía con una morfología muy similar a la de la muestra preparada con pH 7, sin embargo, en el espectro EDS se observa un pico asociado al sodio (Na) proveniente del NaOH usado como agente precipitante, además de que el tamaño de partícula aumenta considerablemente de 160 nm para el pH 7 a 250 nm para el pH 9.

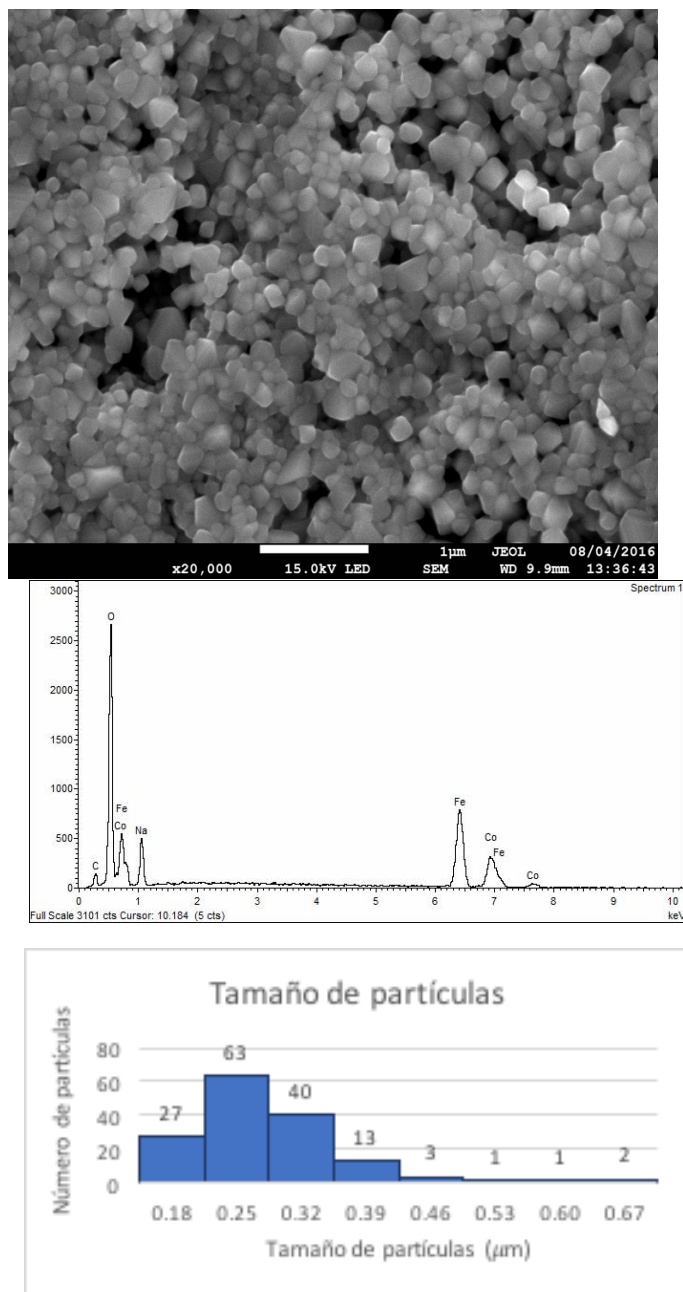


Figura 3-10. Micrografía SEM, espectro EDS y distribución de tamaño de partícula de la pastilla sintetizada por co-precipitación pH 9 con un sinterizado a 900 °C por 3 horas.

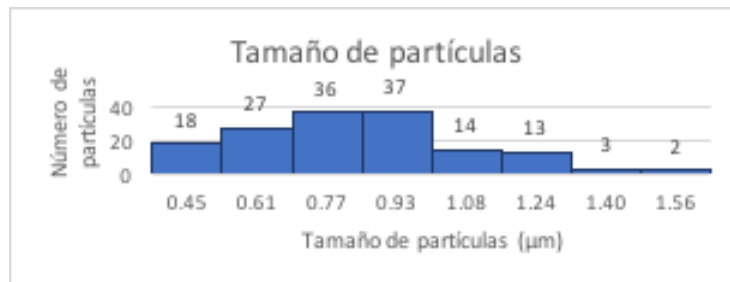
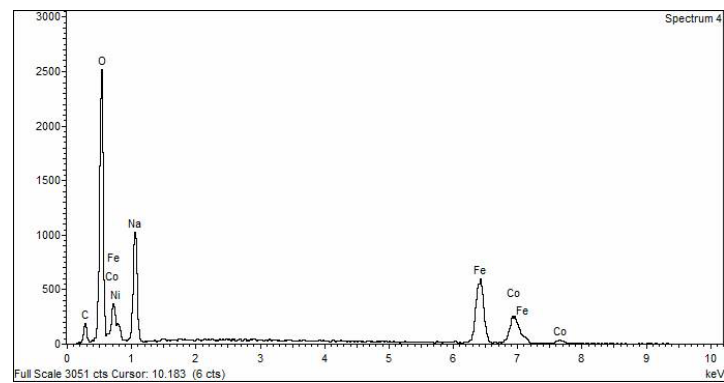
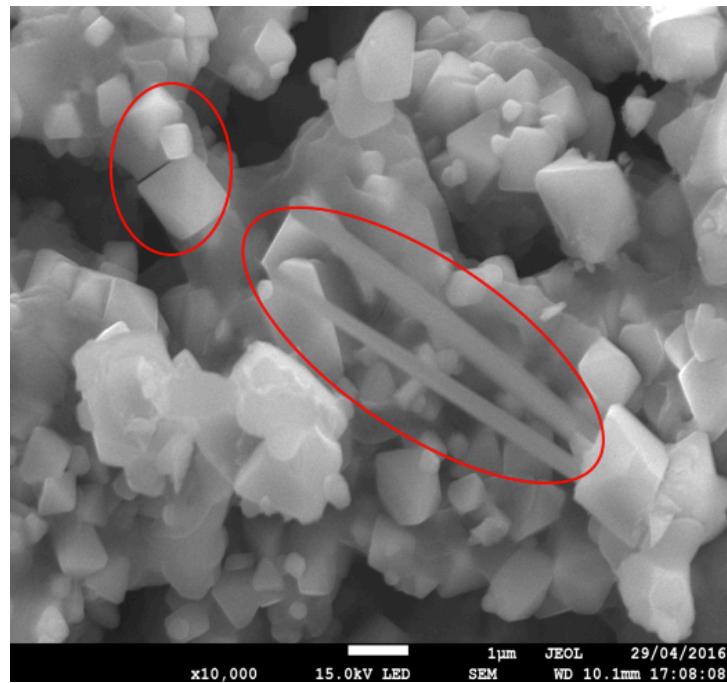


Figura 3-11. Micrografía SEM, espectro EDS y distribución de tamaño de partícula de la pastilla sintetizada por co-precipitación pH 12 con un sinterizado a 900 °C por 3 hrs.

La micrografía 3-11 muestra granos con morfología en forma de alambres aparte de los poliedros con tamaño promedio de 930 nm. El espectro EDS tiene un pico mucho más intenso de sodio que el visto para la muestra preparada a pH 9. Las diferentes morfologías se asocian entonces a los residuos de la síntesis por co-precipitación.

Tabla 3. Tamaño promedio de partículas obtenidas por diferentes técnicas de síntesis.

Muestra	Tamaño promedio de partícula (nm)
RES	237.3
Co-precipitación pH 7 sin sinterizado	18.0
Co-precipitación pH 7 con sinterizado	160.0
Co-precipitación pH 9 con sinterizado	250.0
Co-precipitación pH 12 con sinterizado	930.0

Con el análisis EDS fue posible confirmar la presencia de los elementos Co, Fe y O (además de contaminación con Na para las muestras preparadas por co-precipitación a pH mayor a 7). Sin embargo, con esta técnica no es posible determinar la composición del material, sólo se puede cuantificar el porcentaje en peso atómico teórico presente. En la tabla 4 se muestra los valores teóricos y los cuantificados con EDS.

Tanto para la síntesis por RES, así como por co-precipitación a pH 7 existe un exceso de oxígeno y una deficiencia de Fe y de Co de los valores experimentales respecto a los teóricos que es mayor para la síntesis por co-precipitación, muy probablemente debido a que un porcentaje de los metales se queda en la solución.

Tabla 4. Porcentaje en peso teórico y cuantificado para la muestra sintetizada por RES y co-precipitación a pH 7 y con un sinterizado a 900 °C por 3 hrs.

Elemento	O %w	Fe %w	Co %w
Átomico teórico	57.14	28.57	14.28
RES	60.28	25.96	13.76
Co-precipitación pH7 C.S.	62.91	24.89	11.38

A pesar de que las muestras sintetizadas por coprecipitación a pH 7 y con un sinterizado a 900 °C por 3 hrs muestran la mayor desviación del porcentaje atómico teórico, éstas presentaron la mejor uniformidad, sin residuos de la síntesis y además con tamaños que se acercan a las nanoestructuras deseadas para formar compósitos núcleo-capa que mejoren el acoplamiento ME deseado.

3.2 LaTiO_{3.5}

3.2.1 Difracción de rayos-X

La figura 3-12 muestra el patrón de difracción de rayos-X del titanato de lantano LaTiO_{3.5} sintetizado por la técnica de sol-gel. El patrón coincide en su totalidad con la ficha PDF-04-007-2817 de la base de datos para la fase monoclinica del LaTiO_{3.5}.

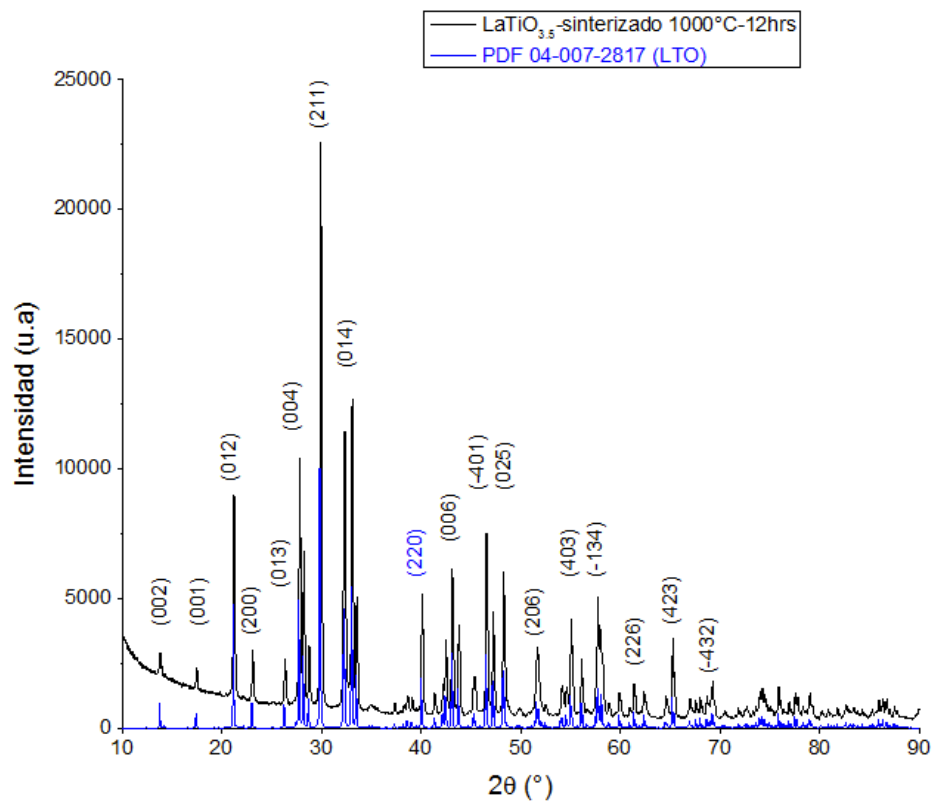


Figura 3-12. Patrón de difracción de rayos-X de LaTiO_{3.5} sintetizado por sol-gel.

La micrografía de la figura 3-13 muestra un material homogéneo ya que no hay cambios de contraste, se observan poros y granos micrométricos de diferentes tamaños. En los granos se puede también observar crecimiento laminar. En el espectro EDS es posible identificar los picos característicos de los elementos constituyentes de la capa.

Obtenido el núcleo y la capa en las fases deseadas, se procedió entonces a formar el compuesto núcleo-capa $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LaTiO}_{3.5}$.

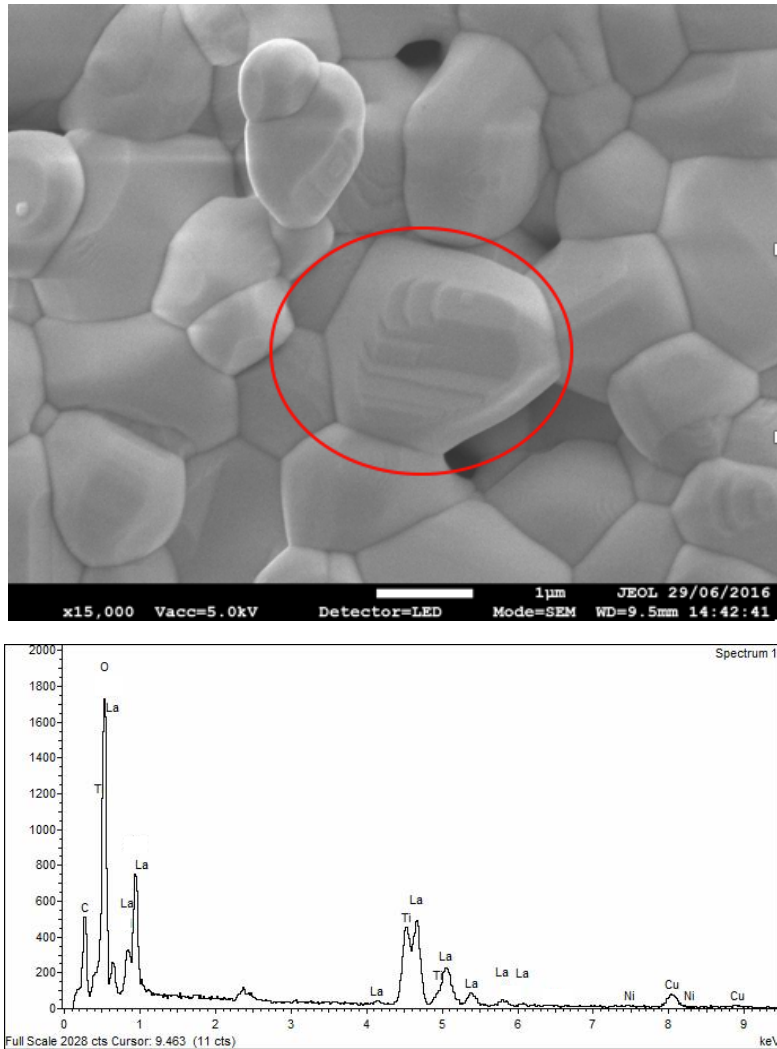


Figura 3-13. Micrografía y EDS de una pastilla de $\text{LaTiO}_{3.5}$ sintetizada por sol-gel.

3.3 Compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3.5}$

3.3.1 Difracción de rayos-X

La figura 3-14 muestra el patrón de difracción de rayos-X del compuesto comparado con las fichas PDF-04-016-3954 de la fase CoFe_2O_4 y PDF-04-007-2817 para el $\text{LaTiO}_{3.5}$. No se observaron picos extras, indicando que no existe una mezcla de fases.

También hay que resaltar que en la figura 3-2 y en cualquiera de la fase espinela CoFe_2O_4 , el pico asociado al plano (113) es el de mayor intensidad, sin embargo, al formar al compuesto, los cristalitas se orientan en la dirección del plano (220) lo que se observa por la mayor intensidad de este pico en el patrón de difracción de la figura 3-14.

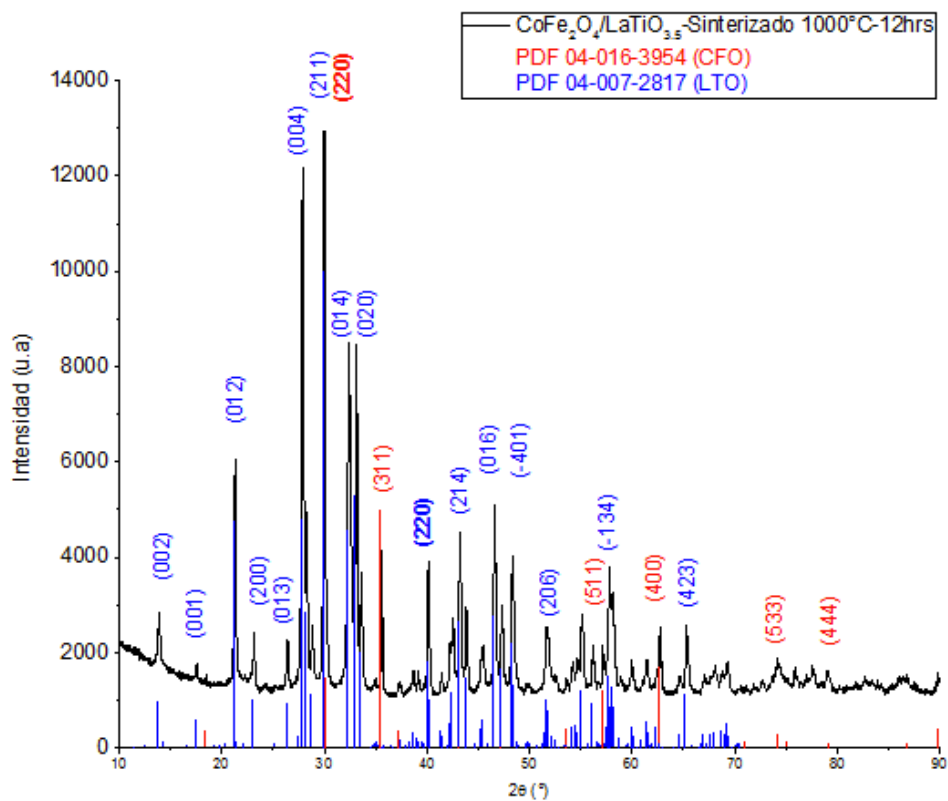


Figura 3-14. Patrón de difracción de rayos-X del compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3.5}$. Se indexan los picos más intensos para cada una de las fases.

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido y EDS

En la figura 3-15 se presenta una micrografía SEM del compuesto.

Se observa una morfología completamente diferente a la mostrada en las micrografías tanto para el CoFe_2O_4 (ver figura 3-9) como del $\text{LaTiO}_{3.5}$ (ver figura 3-13) con poros y granos de diversos tamaños e incluso en algunas zonas debido al sinterizado no es posible ver fronteras de grano. Esta diferencia entre las morfologías del compuesto y de las fases independientes indica la posible formación del compuesto núcleo capa.

En el espectro EDS se identifican los elementos constituyentes tanto del CoFe_2O_4 como del $\text{LaTiO}_{3.5}$ y la señal de los elementos constituyentes del CoFe_2O_4 reducida y, aunque no se puede confirmar la presencia del material en forma de núcleo/capa, con estos resultados se infiere que ambos materiales se encuentran presentes.

Para complementar el análisis se realizó espectroscopia micro Raman para identificar los modos de vibración características de los componentes de la muestra y verificar que ambos materiales se encuentran presentes sin fases extras.

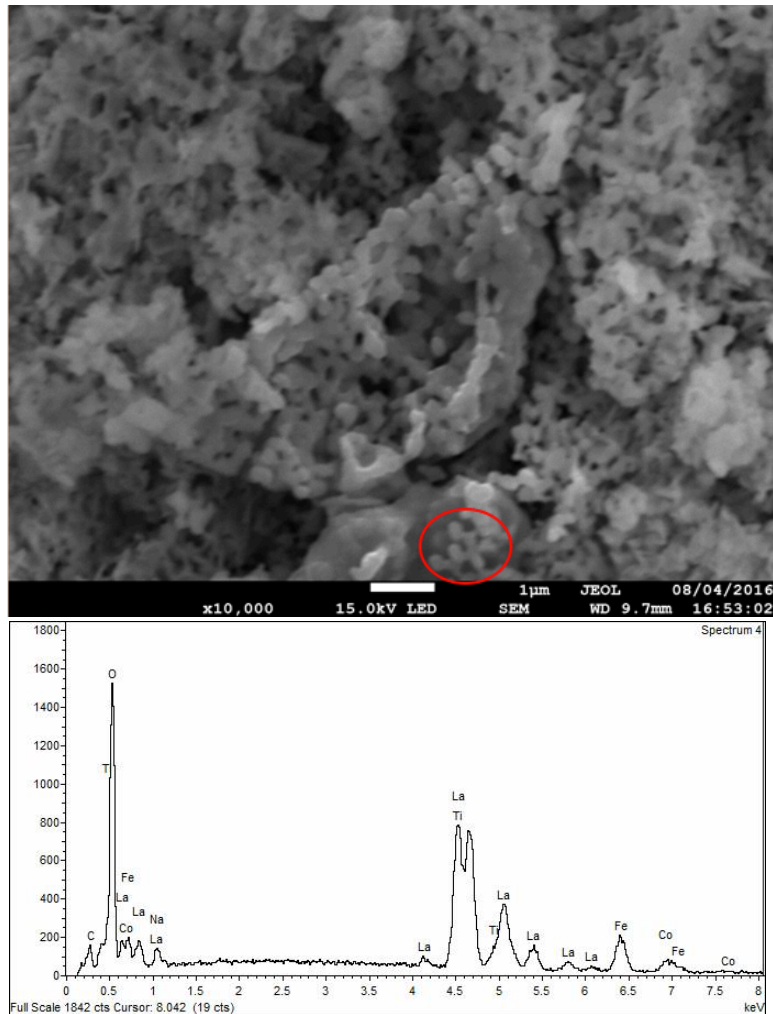


Figura 3-15. Micrografía SEM y EDS del compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3.5}$.

3.3.3 Espectroscopia micro Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que proporciona información sobre transiciones vibratorias, rotatorias y otras de baja frecuencia en los enlaces presentes en el material. Kumar y Mrittunjoy [34] realizaron un estudio de espectroscopia Raman del CoFe_2O_4 . Las bandas que ellos encontraron las compararon con el trabajo reportado en [33].

La figura 3-16 muestra los espectros Raman para el CoFe_2O_4 sintetizado por co-precipitación a pH 7 y con un sinterizado, para el $\text{LaTiO}_{3.5}$ sintetizado por sol-gel y para el compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LaTiO}_{3.5}$ sintetizado por una mezcla de ambas síntesis.

De acuerdo con lo reportado en las referencias [33] y [34] para el CoFe_2O_4 , la banda de alta frecuencia entre 500 y 600 cm^{-1} (no observada en este trabajo) se asigna a las vibraciones de los enlaces entre el oxígeno y el ión metálico ubicado en sitios tetraédricos, las bandas de baja frecuencia en el rango de 400 a 490 cm^{-1} se asignan a la vibración de enlace entre el oxígeno y el ión metálico ubicado en los sitios octaédricos. En este trabajo se obtuvo una banda en 476 cm^{-1} que se asigna a esta vibración.

Los modos A_{1g-1} se asocian a tensiones simétricas, los modos A_{1g-2} tensiones asimétricas.

El espectro Raman de la figura 3-16b) muestra las vibraciones características del $\text{LaTiO}_{3.5}$ y en la tabla 6 se compara con los datos reportados en las referencias [35].

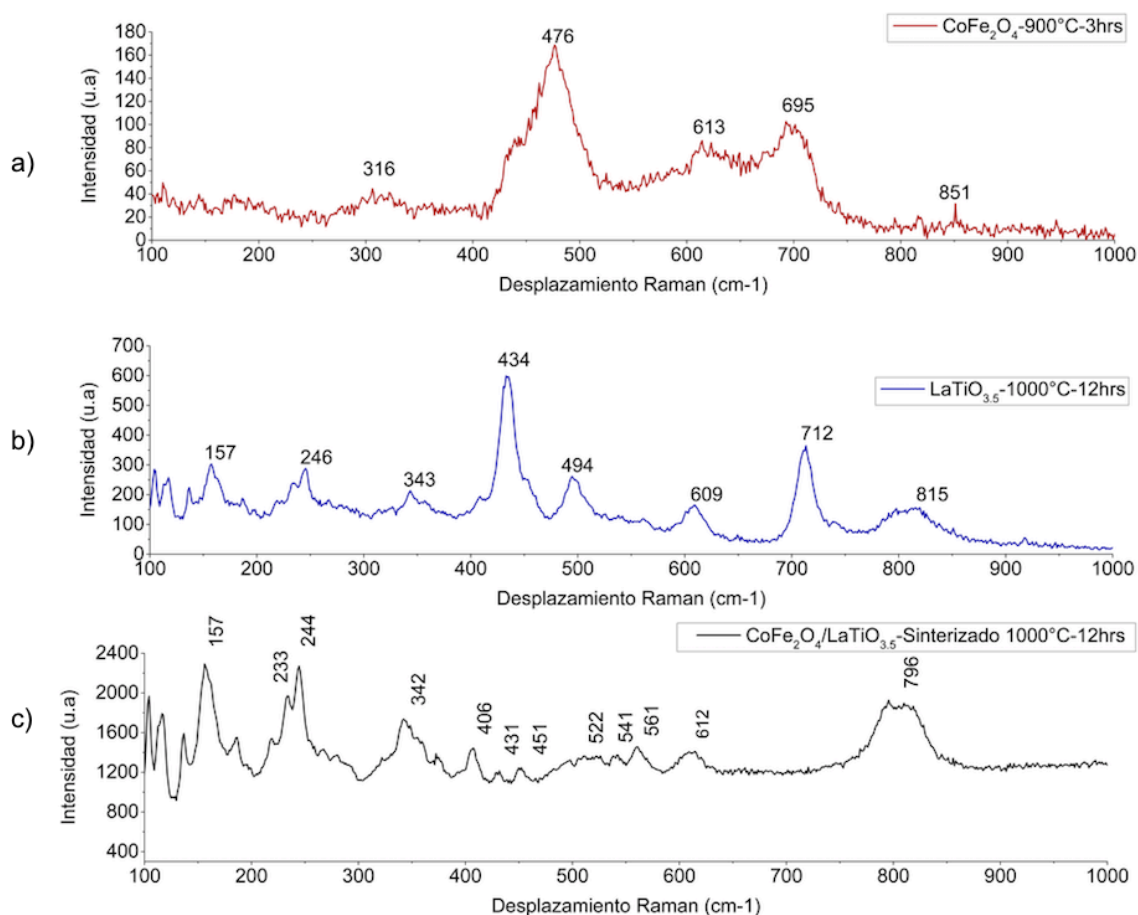


Figura 3-16 a) Espectro Raman del núcleo CoFe_2O_4 , b) Espectro Raman de la capa $\text{LaTiO}_{3.5}$, c) Espectro Raman del compuesto CFO/LTO.

Tabla 5. Modos de vibración Raman de CoFe_2O_4

Modos	Referencia [33]	Referencia [34]	En este trabajo
A_{1g-1}	695 cm^{-1}	694 cm^{-1}	695
A_{1g-2}	625 cm^{-1}	616 cm^{-1}	613
T_{1g-1}	575 cm^{-1}	575 cm^{-1}	-
T_{1g-2}	470 cm^{-1}	474 cm^{-1}	476
F_g	312 cm^{-1}	310 cm^{-1}	316
T_{1g-3}	210 cm^{-1}	210 cm^{-1}	-

Tabla 6. Modos de vibración Raman de $\text{LaTiO}_{3.5}$.

Referencia [35]	En este trabajo
155	157
242	246
340	343
606	609
800	815

De las vibraciones mencionadas en [35] sólo se pudieron identificar cinco que están asociadas a tensiones de los enlaces entre los poliedros de oxígeno. Sin embargo, son cinco características del $\text{LaTiO}_{3.5}$ lo que confirma la formación de la fase deseada.

En el compuesto podemos observar las vibraciones tanto del CoFe_2O_4 como del $\text{LaTiO}_{3.5}$. Fue necesario utilizar un filtro para reducir la fluorescencia presente.

A diferencia de difracción de rayos-X donde hay un análisis en un área amplia de la muestra (aproximadamente 1 cm²), con espectroscopia Raman se verificó de forma puntual la presencia de las dos fases deseadas del compuesto en diferentes regiones confirmando no solamente la formación del compuesto, sino su uniformidad.

3.3.4 Fluorescencia de rayos-X

Con esta técnica es posible identificar los elementos presentes, pero a diferencia de los resultados obtenidos por EDS, al ser una técnica más sensible, se observó una pequeña línea que pertenece al sodio; esto nos indica que los lavados fueron insuficientes. Por otra parte, se detectan las líneas de transición características de Lantano, tanto las líneas K como las L. Y también a diferencia de lo obtenido por EDS en donde las señales de Cobalto y Hierro se encuentran atenuadas por la señal del LTO, aquí fue posible observar las líneas K y L de ambos materiales. La presencia del Rodio se debe al material del haz incidente.

En la figura 3.17 se muestra el espectro de fluorescencia de rayos-X del compuesto.

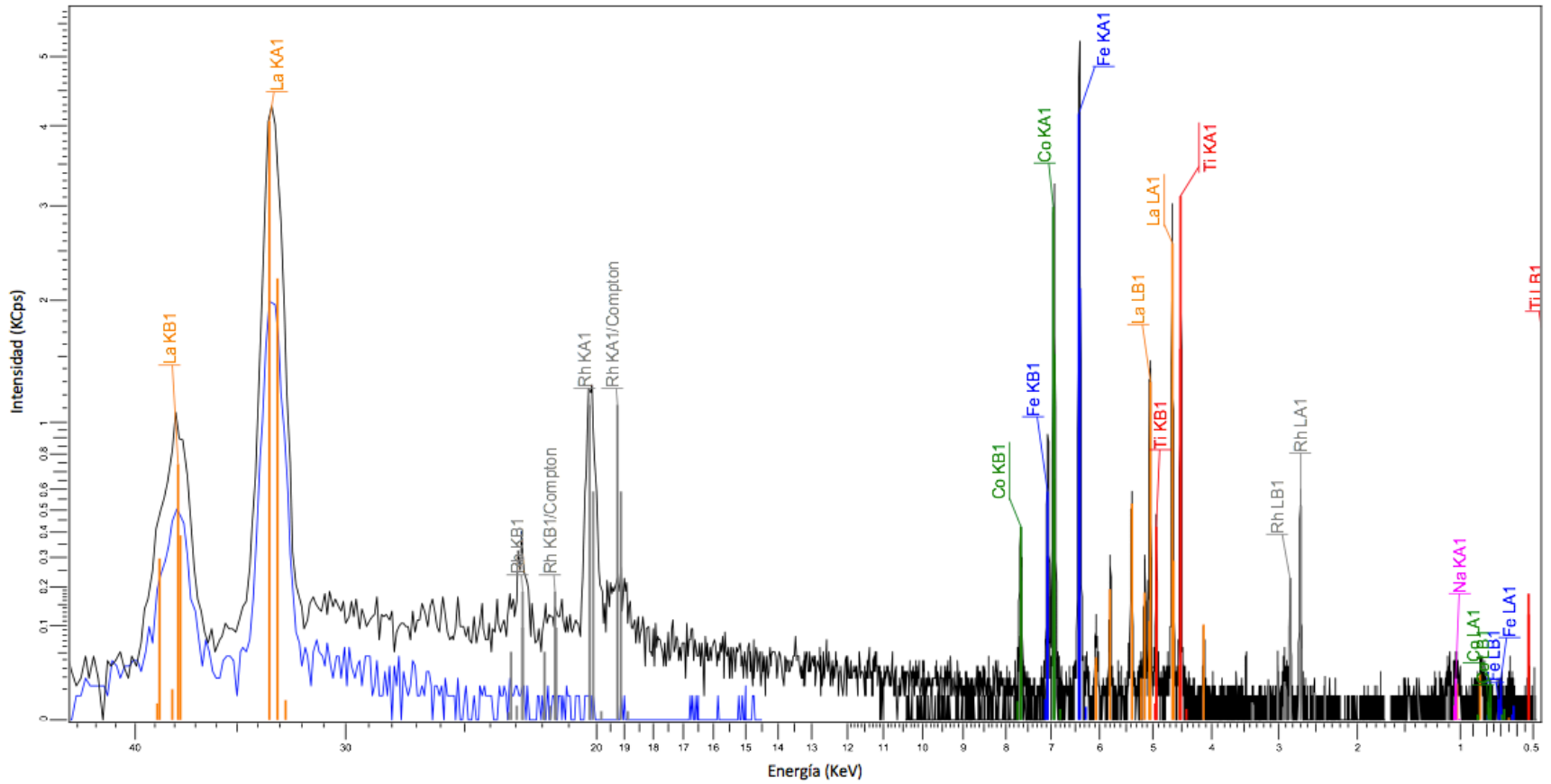


Figura 3-17. Espectro de fluorescencia de rayos-X del compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3.5}$.

3.3.5 Microscopia electrónica de transmisión

Una vez obtenidos los resultados de difracción de rayos-X, micrografías y de espectroscopía de micro Raman fue necesario verificar la formación del compuesto núcleo-capa, por lo que se tomaron micrografías TEM de alta resolución (HRTEM). Los resultados se muestran en las figuras 3-19 y 3-20.

En las micrografías TEM de la figura 3-18, se muestra la presencia de partículas nanométricas dispersadas del compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LaTiO}_{3.5}$ con diferentes tamaños. En la figura 3-18a) hay varias nanopartículas dispersadas con tamaños menores a 10 nm. En las figuras 3-18b) y c) se observan nanopartículas con estructura núcleo-capa, las cuales fue posible distinguir en diferentes regiones de la muestra. Debido a la temperatura de formación de los compósitos (1000 °C) algunas nanopartículas comienzan a fusionarse. Sin embargo, es aún apreciable la formación núcleo-capa.

La figura 3-19 muestra una micrografía HRTEM donde se distinguen los planos cristalográficos (220) para el CoFe_2O_4 y para el $\text{LaTiO}_{3.5}$.

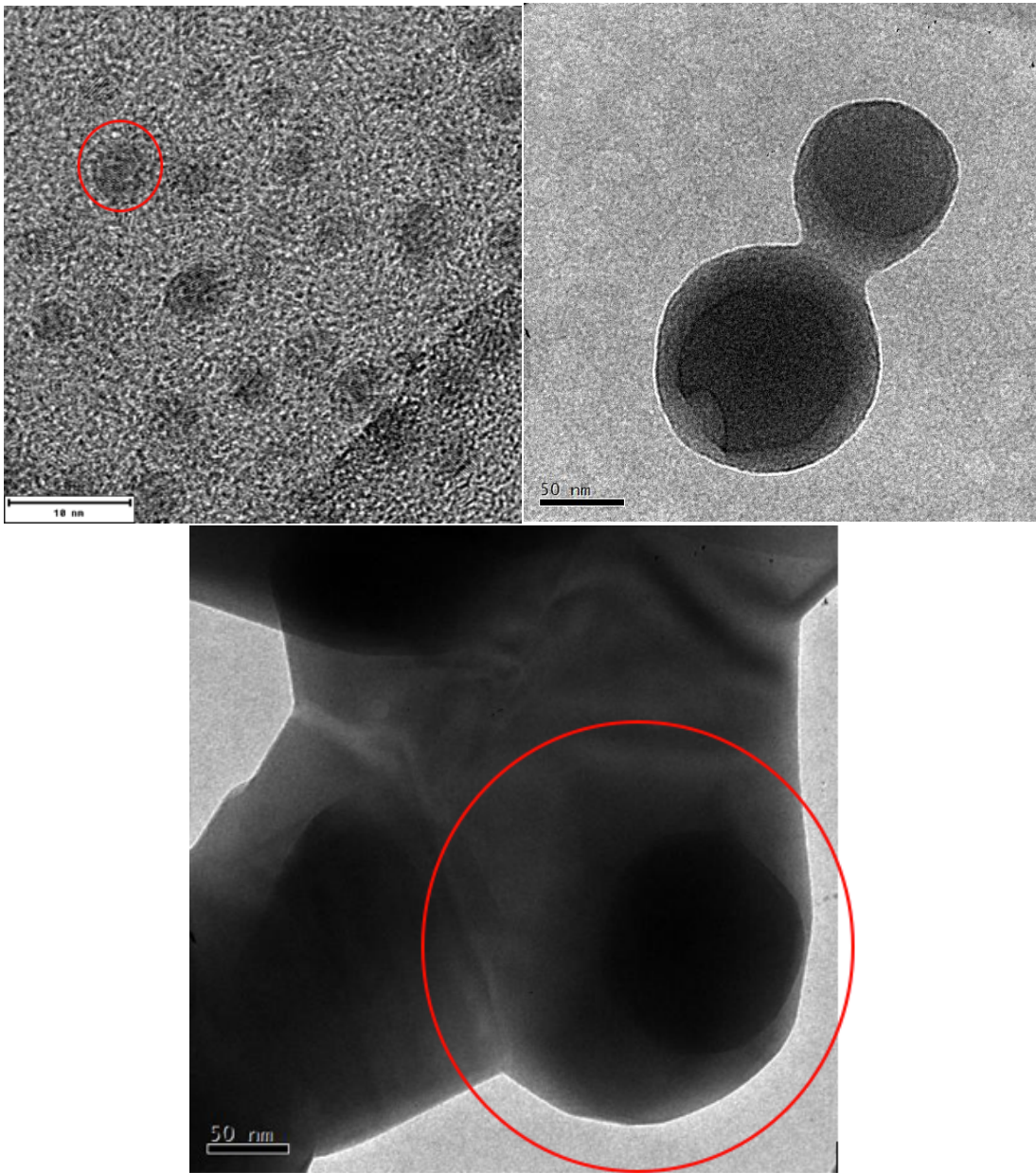


Figura 3-18. De izquierda a derecha: micrografía HRTEM del compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3.5}$ con partículas dispersas menores a 10 nm; Centro, partículas núcleo-capa mayores a 50 nm y derecha, partículas núcleo-capa fusionadas.

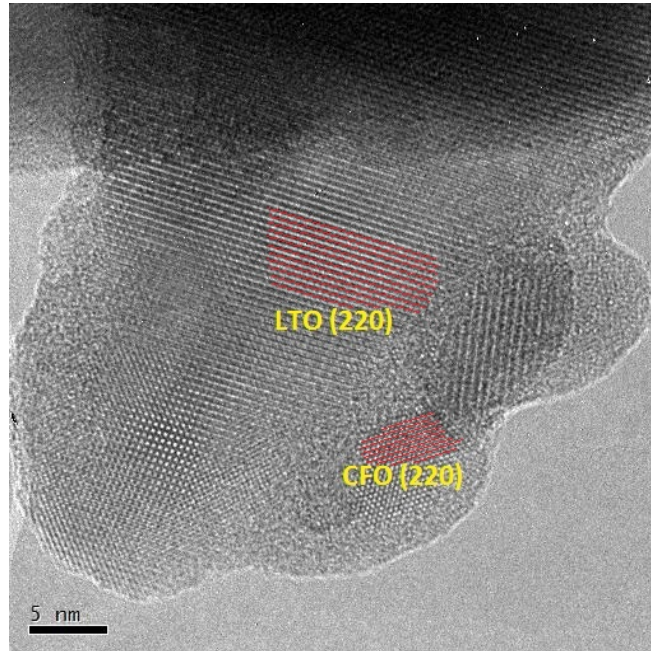


Figura 3-19. Micrografía HRTEM de nanopartículas núcleo-capa $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3.5}$ (CFO/LTO). Se observan planos cristalográficos con orientación (220) tanto para el LTO como para el CFO.

La orientación (220) observada en la figura 3-19 para el CoFe_2O_4 , coincide con lo observado en el patrón de difracción de la figura 3-14, indicando que al formar el compuesto, el CoFe_2O_4 se reorienta en esta dirección.

3.3.6 Permitividad dieléctrica

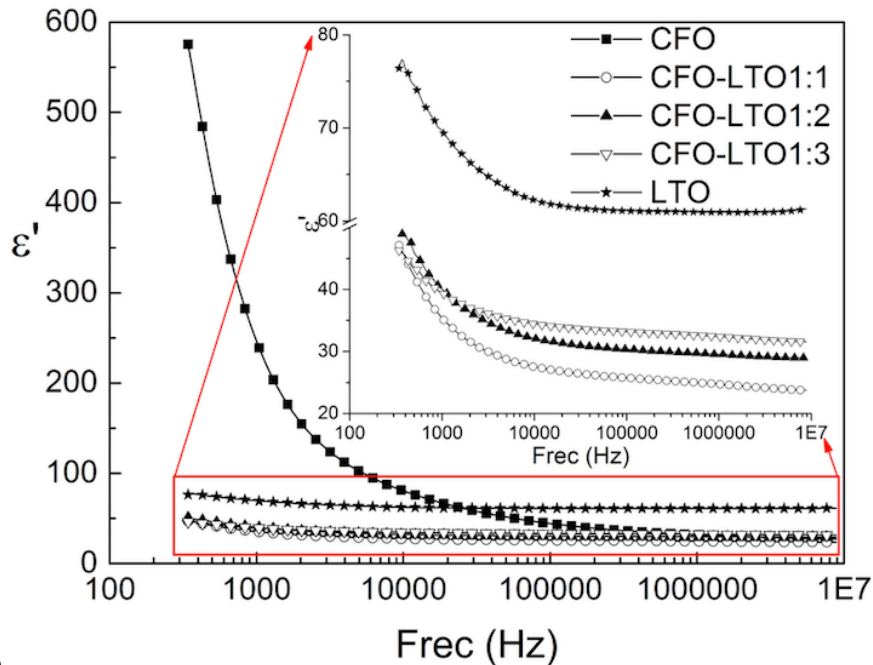
La Figura 3-20 muestra el comportamiento de la parte real de la permitividad dieléctrica (ϵ') y del factor de disipación ($\tan \delta$) en función de la frecuencia y a temperatura ambiente para la espinela CoFe_2O_4 , y para el compuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_{3.5}$ (CFO/LTO) preparado en porcentajes en peso 1:1, 1:2 y 1:3, es decir, se prepararon los composites de forma que se obtuviera 1g de CFO y 1 g de LTO, 1g de CFO y 2 g de LTO y por último 1 g de CFO y 3 g de LTO para finalizar con la pseudoperovskita LTO.

Para el caso del CFO se observa una dispersión de ϵ' en la región de relativamente bajas frecuencias, es decir, hay una gran variación de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia en esa región; por arriba de 100KHz el comportamiento es casi independiente de

la frecuencia. Esto se ve reflejado también en el factor de disipación, indicando que a bajas frecuencias el material es mayormente conductivo. Dicho de otra forma, el CFO tiene una gran movilidad de cargas lo cual hace que se comporte como un conductor.

Por otro lado al generar el compuesto, el comportamiento conductivo disminuye casi seis veces y prácticamente en todo el intervalo de frecuencias hay una independencia de la permitividad dieléctrica con respecto a la frecuencia. Sin embargo, a bajas frecuencias, alrededor de 1 kHz, hay una ligera dependencia en la frecuencia (ver el recuadro en la gráfica de ϵ'). El comportamiento conductivo disminuye aún más al aumentar la cantidad de LTO, sin embargo, aún cuando se tiene sólo el LTO el material sigue siendo conductivo, lo que se observa por el valor tan bajo de ϵ' y del factor de disipación.

Un material ferroeléctrico como el monocristal de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, que presenta características de buen capacitor, presenta valores de ϵ' del orden de 10^6 y la independencia de la permitividad dieléctrica con la frecuencia se da a los 100 Hz [36] muy por debajo de 1 kHz que se presenta en el compuesto, y aún más lejano de los 100 kHz observados en el CFO.



a)

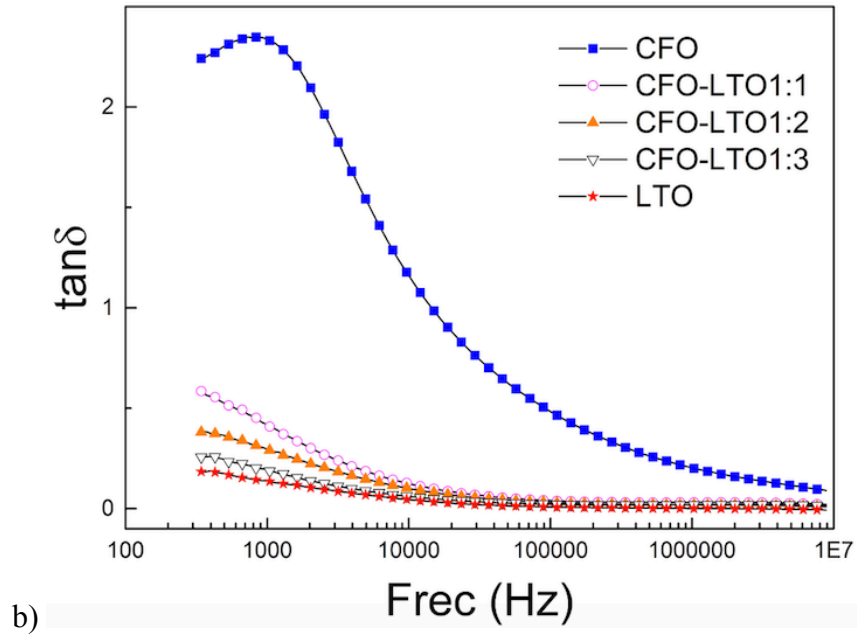


Figura 3-20. a) Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia para diferentes espesores de la capa b) Pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia para diferentes espesores de la capa. El espesor de las capas de las muestras está simbolizado por las relaciones porcentuales 1:1, 2:1, 3:1.

El hecho de tener un material altamente conductivo, no significa que el material no pueda ser ferroeléctrico (debido a la pobre capacitancia). Materiales como el PbTiO_3 [37] presenta características conductivas debido a movimiento de paredes de dominio, o el BiFeO_3 que también tiene características conductivas debido a corrientes de fuga producto de la mezcla de iones magnéticos Fe^{+2} y Fe^{+3} que producen movimiento de cargas por efecto “hopping”, o por el movimiento de vacancias de oxígeno [38].

Conclusiones

Las partículas de ferrita CoFe_2O_4 sintetizadas por reacción en estado sólido presentan mejor cristalinidad, pero la síntesis implica una gran cantidad de energía ya que se requiere realizar la reacción de estado sólido a una temperatura máxima de 1200°C por 12 hrs. Sin embargo, las partículas presentan una distribución de tamaño promedio de 237 nm. A diferencia de la técnica RES la síntesis por co-precipitación genera partículas de tamaño entre 10 y 30 nm. Para la formación de la fase se requiere simplemente realizar la síntesis y eso representa un gasto energético menor ya que no se necesita de un tratamiento térmico.

Se observó por SEM, EDS y fluorescencia de rayos-X que la síntesis por co-precipitación con pH 7 y con un tratamiento térmico es la mejor debido a que se obtienen partículas con tamaño nanométrico, uniformes y prácticamente no hay presencia de residuos de la síntesis.

La fase $\text{LaTiO}_{3.5}$ es posible generarla desde los 800°C , a partir de la descomposición de los precursores preparados por sol-gel.

Los patrones de difracción de rayos-X y los espectros obtenidos por la técnica micro Raman mostraron que sólo hay dos fases presentes en el compuesto: CoFe_2O_4 y $\text{LaTiO}_{3.5}$.

La formación de la estructura núcleo capa del compuesto se verificó por HRTEM, identificándose que las fases de CoFe_2O_4 y $\text{LaTiO}_{3.5}$ presentan ambas la orientación (220).

El estudio de permitividad dieléctrica y de factor disipación en función de la frecuencia mostró un comportamiento muy conductivo, principalmente a bajas frecuencias tanto para las fases individuales, es decir CoFe_2O_4 y $\text{LaTiO}_{3.5}$, como para el compuesto. La ferrita CoFe_2O_4 es casi 6 veces más conductiva que la pseudoperovskita $\text{LaTiO}_{3.5}$ o que cualquier concentración de ésta en el compuesto; sin embargo, es claro que la conductividad en el compuesto disminuye con el aumento de la cantidad de $\text{LaTiO}_{3.5}$ indicando que existe un mayor comportamiento capacitivo, sin embargo, es débil comparado con las cargas libres existentes dentro del material.

A pesar de que el material no parezca prometedor en sus características ferroeléctricas debido a la alta conductividad y por lo tanto sin saturación de cargas en la polarización, esto no significa que sus propiedades magnéticas sean inadecuadas para el acoplamiento ME. Debido a esto, una siguiente fase de este trabajo se debe enfocar al estudio de sus propiedades magnéticas.

Referencias

- [1] W. Eerenstein, N. D. Mathur and J. F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature*, **422**, 759-765 (2006).
- [2] J.A Saucedo, Introducción al estudio de los materiales multiferroicos, *Rev. Esc. Fis. UNAH*, **2**, 11-37 (2014).
- [3] R. Liu, Y. Zhao, R. Huang, Y. Zhao and H. Zhou, Multiferroic ferrite/perovskite oxide core/shell nanostructures, *J. Mater. Chem.*, **20**, 10665-10670 (2010).
- [4] J. Van Suchtelen, Product properties- new application of composite materials, *Philips Res. Rep.* **27**, pp. 28 (1972).
- [5] H. D. Chopra and M. Wuttig, Non-Julian magnetostriction, *Nature*, **521**, 340-343 (2015).
- [6] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wutting, A. Roytburd and R. Ramesh, Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures, *Science*, **303**, 661-663 (2004).
- [7] M. Fiebig, Revival of the magnetoelectric effect, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38**, 113-152 (2005).
- [8] R. Valenzuela, Magnetic Ceramics, *Cambridge University Press*, 44-52 (2005).
- [9] J. Van Suchtelen, Product properties- new application of composite materials, *Philips Res. Rep.* **27**, pp. 28 (1972).
- [10] L. Kumar, P. Kumar, A. Narayan and M. Kar, Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite, *Int. Nano Lett.*, **3:8**, (2013).
- [11] G. Sheet., A. R. Cunliffe., E. J. Offerman, C. M. Folkman, DC and high frequency magnetic properties of nanopatterned CoFe₂O₄ arrays fabricated using sol-gel precursors, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **107**, 104309 (2010).
- [12] J. Fompernyne, J. W. Seo and J. P. Locquet, Growth and characterization of ferroelectric LaTiO_{3,5} thin films, *J. Eur. Cer. Soc.* **19**, 1493-1496 (1999).

- [13] B. Yazid, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de Lanthane, *Université de Jijel. Algeria* (2007).
- [14] C.M. Kanamadi; J.S. Kim, H. K. Yang, Synthesis and characterization of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ magnetoelectric composites whit dielectric and magnetic properties, *Appl. Phys. A.* **97**, 575-580 (2009).
- [15] W. D. Kingery; H.K. Bowen; D. R. Uhlman, Introduction to Ceramics, *Wiley & Sons*, 1960.
- [16] D. Askeland, Ciencia e ingeniería de los materiales, 3^a edición; *Thomson Editores*; pp. 82-83 (1999)
- [17] A. Mouad; K. Mohammed.; et. al. Solubility Model of the Binary Systems $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ and the Ternary System $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Co}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ with the Extended Universal Quasichemical (UNIQUAC) Model, *J. Solution Chem.* **45**, 534-545 (2016).
- [18] G. Evans, G.V. Duong, M.J. Ingleson, Z. Xu, T.A. Jones, Y.Z. Khimyak, J.B. Claridge and M.J. Rosseinsky, Chemical Bosing Assembly of Multifunctional Oxide, *Adv. Fun. Mat.* **20**, 231-238 (2009).
- [19] L. Larry West, K. Jon, sol-gel-process, *Chem. Rev.* **90**, 33-72, (1990).
- [20] J. C. Brinker, W. George Sherer, Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of sol-gel Processing, *Academic Press*, pp. 265-283 (1990).
- [21] G. H. Milchler, Electron Microscopy of polymers. *Springer Verlag, Berlin* (2008).
- [22] W. L. Bragg, P.P. Ewald, The Growing power of X-ray analysis. Fifty Years of X-Ray Diffraction, pp. 120-135 (1962).
- [23] B, D. Cullity, Elements of X-Ray Difrraction, *Addison-Welsey Publ. Co. Inc. USA* (1978).
- [24] J. Golstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawye & J. Michel, Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis. *Springer USA* (2007)
- [25] G. Turrell, J. Corset, Raman Microscopy, *Academic Press, France* (1996).

- [26] D. E. Olsen, Métodos ópticos de análisis, *Editorial Reverté, S.A.* pp. 33-378, Madrid (1990).
- [27] D. B. Williams, C. B. Carter; The Transmission Electron Microscope, *Springer Verlag* Berlin (1995)
- [28] K. Tsuji, J. Injuk y R.V. Grieken, X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances, *John Wiley & Sons Ltd*, West Sussex (2004).
- [29] X. Hou, Y. He, y B.T. Jones, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1-25 2004.
- [30] H. Schmid, Introduction to the proceedings of the 2nd international conference on magnetoelectric interaction phenomena in crystals, MEIPIC-2, *Ferroelectrics* **161**, 1-28 (1994).
- [31] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, *Reverté*, (Barcelona) pp. 464 (2005).
- [32] Extraída de:
http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/electromagnet/campo_electrico/dielectrico/dielectrico.htm
 el 15 de marzo del 2015.
- [33] P. Chandramuhan, M.P. Srinivasan, S. Velmurugan, Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe₂O₄. *J. Stat. Chem.*, **184**, 89-96 (2011).
- [34] M. G. Majumdar, Analysis of Stress-Coupled Magneto-Electric Effect in BaTiO₃-CoFe₂O₄ Composites Using Raman Spectroscopy, *Int.J. Sci.Eng.Res*, **3**, 518 (2012)
- [35] A.V. Presandaro, U. Selvara, S. Komarneni, Grain Orientation in sol-gel derived Ln₂Ti₂O₇ ceramics (Ln=La, Nd), *J. Phys. D. Appl. Phys.* **37**, 1404-1405 (1966).
- [36] U. Salazar-Kuri, M. E. Mendoza, D. Damjanovic, N. Setter, Conductivity and Ferroelectric Hysteresis in Bi₄Ti₃O₁₂ Single Crystals Around Room Temperature. *Ferroelectrics*. **448**, 114-122 (2013)
- [37] L. Sun, Y. F. Chen, W. H. Ma, L. W. Wang, T. Yu, M. S. Zhang and N. B. Ming, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3728-3730, (1996)
- [38] A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, G. B. Loiu, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D. J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui and A. Burger, *J. Appl. Phys.*, **97**, 1881775 (2005)].