

# Propiedades multiferroicas del compuesto bifásico $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtenido mediante mecano-síntesis asistida

## Multiferroic properties of the biphasic composite $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtained by assisted mechanosynthesis

J. P. Martínez-Pérez<sup>a,\*</sup>, A. M. Bolarín-Miró<sup>a</sup>, C.A. Cortés- Escobedo<sup>b</sup>, F. Sánchez-De Jesús<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo 42184. Hidalgo, México.

<sup>b</sup>Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, 02250, Ciudad de México, México.

### Resumen

Los materiales multiferroicos presentan simultáneamente ordenamiento ferroeléctrico y ferromagnético, lo cual hace que sean de gran interés tecnológico. Sin embargo, sólo se conoce un material monofásico con características multiferroicas a temperatura ambiente, la ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ). Una alternativa a materiales monofásicos, es el desarrollo de materiales multiferroicos bifásicos, con una fase ferromagnética y otra ferroeléctrica. En el presente trabajo se reporta la caracterización multiferroica del compuesto  $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , obtenido mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico. Se mezclaron proporciones adecuadas de  $\text{BaTiO}_3$  con  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mediante molienda de alta energía. La caracterización dieléctrica muestra un comportamiento típico de un material ferroeléctrico con una permitividad relativa de 45 a 1 MHz. El análisis mediante magnetometría de muestra vibrante muestra un comportamiento ferrimagnético, propio de la ferrita de cobalto, con la particularidad de que exhibe una magnetización menor (11.5 emu/g), debido a la proporción de ferrita presente en el compuesto. Los resultados dieléctricos y magnéticos demuestran el carácter multiferroico del compuesto.

### Palabras Clave:

Multiferroico bifásico, Ferrita de cobalto, Titanato de bario, Ferromagnético, Ferroeléctrico.

### Abstract

Multiferroic materials simultaneously exhibit ferroelectric and ferromagnetic orders, which make them highly interesting from the technological perspective. However, there is only one known room temperature monophasic multiferroic material, the bismuth ferrite ( $\text{BiFeO}_3$ ). An alternative to the single phase multiferroics is the development biphasic multiferroic materials, with a ferromagnetic and a ferroelectric phase. In the present work the multiferroic characterization of the composite  $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtained thru thermal treatment assisted high energy ball milling is reported. The DRX results confirm the presence of the ferroic phases  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , without evidence of chemical interaction between them. The dielectric characterization shows a typical behavior of a ferroelectric material with a relative permittivity of 400 at 1MHz. The vibrating sample magnetometry analysis showed a ferrimagnetic behavior, similar to that exhibited by the cobalt ferrite, with a lower remanent magnetization (11.5 emu/g), due to the proportion of the ferrite present in the composite. The dielectric and magnetic results demonstrate the multiferroic character of the composite.

### Keywords:

Biphasic multiferroic, Cobalt ferrite, Barium titanate, Ferromagnetic, Ferroelectric.

## 1. Introducción

Los materiales multiferroicos han despertado un gran interés debido a la coexistencia de propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas en un material, lo cual abre la posibilidad de desarrollar nuevos dispositivos electrónicos como filtros, resonadores, actuadores y transductores. Sin embargo debido a la

naturaleza estructuralmente excluyente (Hill & Filippetti, 2002) de los ordenamientos ferroeléctrico y ferromagnético, es difícil obtener un material que exhiba ambas propiedades. Hasta este momento, sólo se ha estudiado a profundidad un material multiferroico a temperatura ambiente, la ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ), la cual posee un ordenamiento ferroeléctrico y un orden ferromagnético débil, producido por el canteo de los espines en

\*Autor para la correspondencia: [jpablomartinez137@gmail.com](mailto:jpablomartinez137@gmail.com)

Correo electrónico: [jpablomartinez137@gmail.com](mailto:jpablomartinez137@gmail.com) (J. P. Martínez-Pérez), [anabolarin@msn.com](mailto:anabolarin@msn.com) (A. M. Bolarín-Miró), [claudia.corte@yahoo.com.mx](mailto:claudia.corte@yahoo.com.mx) (C.A. Cortés- Escobedo), [sanchez@uaeh.edu.mx](mailto:sanchez@uaeh.edu.mx) (F. Sánchez-De Jesús)

los iones  $Fe^{3+}$ , debido al origen del orden magnético la magnitud de la magnetización suele ser muy pequeña ( $M_r=0.017$ ) (Pedro-García, Sánchez-De Jesús, Cortés-Escobedo, Barba-Pingarrón, & Bolarín-Miró, 2017).

Para evitar estas desventajas, Van Suchtelen (van Suchtelen, 1972) propuso la síntesis de materiales multiferroicos bifásicos, los cuales están conformados por un material ferroeléctrico y otro ferromagnético, en dichos materiales también puede llamarse a presentar un acoplamiento magnetoeléctrico, el cual resulta de la interacción elástica entre ambas fases.

Este fenómeno se produce como resultado de aplicar un campo magnético al compuesto, ya que la fase ferromagnética sufrirá una deformación debido a la magnetostricción, y esta deformación a su vez, producirá una deformación sobre la fase ferroeléctrica, debido al contacto físico entre las fases, resultando en un cambio en la polarización ferroeléctrica.

El primer compuesto magnetoeléctrico fue obtenido mediante solidificación unidireccional de una composición eutéctica de la ferrita de cobalto  $Fe_2CoO_4$  tipo espinela junto con titanato de bario  $BaTiO_3$  con estructura perovskita (Van Den Boomgaard, Van Run, & Van Suchtelen, 1976; Van Run, Terrell, & Scholing, 1974), obtenido un multiferroico bifásico, Sin embargo, debido a la complejidad del proceso de obtención de estos compuestos, en la última década, se empezó a evaluar el comportamiento de compósitos obtenidos mediante metalurgia de polvos convencional, lo cual permite utilizar diferentes mezclas entre fases ferromagnéticas y ferroeléctricas, tales como  $BaTiO_3$ - $BiY_2Fe_5O_{12}$  (Yang, Zhang, Lin, Ye, & Kang, 2015),  $BaTiO_3$ - $NiFe_2O_3$  (Grigalaitis et al., 2014),  $BaTiO_3$ - $Y_3Fe_5O_{12}$  (Schileo et al., 2016).

El material más óptimo como fase ferroeléctrica, debido a su alto coeficiente piezoeléctrico de hasta 590 pC/N, es el PZT (Shrout & Zhang, 2007), por esta razón también han investigado composiciones con PZT/ferritas (Lopatin, Lopatina, & Lisnevskaia, 1994), y PZT- ferritas de nickel (Ryu, Carazo, Uchino, & Kim, 2001). Sin embargo, debido al contenido de plomo de los PZT, es necesario buscar alternativas para ocupar como material ferroeléctrico, bajo esa premisa se han hecho investigaciones para desarrollar materiales piezoeléctricos, con valor alto de coeficiente piezoeléctrico, aunque estas composiciones usualmente son soluciones sólidas o composiciones con elementos volátiles como el bismuto en las composiciones  $(Na, K)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (Zhao, Li, Ding, Wang, & Yin, 2006), o bien son composiciones con elementos alcalinos como en los niobatos de sodio-potasio  $Nb_{0.5}K_{0.5}NbO_3$  (Li, Wang, Zhang, & Zhang, 2006), las cuales tienen como desventaja la volatilidad e inestabilidad química y estructural, altamente dependiente de la temperatura.

Debido a los inconvenientes de los PZT y de las composiciones piezoeléctricas libres de plomo, se ha reevaluado la utilización de titanato de bario como fase ferroeléctrica, el cual se ha demostrado que es posible mejorar el coeficiente de acoplamiento piezoeléctrico de valores de alrededor 190 pC/N hasta 460 pC/N (Karaki, Yan, Miyamoto, & Adachi, 2007).

En referencia a la fase ferromagnética, los materiales que se han mostrado con mejores características son aquellos cerámicos ferromagnéticos suaves, entre los que destacan las ferritas, y en particular la ferrita de cobalto, por poseer bajo campo coercitivo

y elevada magnetización de saturación (40-80 emu/g) a campos aplicados relativamente bajos (2 kOe) (Khaja Mohaideen & Joy, 2013). Además posee el coeficiente magnetostricivo más grande para las ferritas el cual puede ir de  $\lambda \approx 200$  ppm hasta  $\lambda \approx 500$  ppm dependiendo del proceso de síntesis y procesamiento (Khaja Mohaideen & Joy, 2014; Mohaideen & Joy, 2012).

Con base en los antecedentes presentados, y la necesidad de obtener multiferroicos bifásicos, el objetivo de este trabajo es la caracterización multiferroica (dieléctrica y magnética), esto es la evaluación del orden eléctrico y magnético de un compuesto multiferroico bifásico con la composición  $0.8BaTiO_3$ - $0.2CoFe_2O_4$  sintetizado mediante mecanosíntesis asistida con tratamiento térmico y metalurgia de polvos convencional.

## 2. Experimental

La síntesis de ferrita de cobalto se llevó a cabo utilizando óxido de hierro  $Fe_2O_3$  y óxido de cobalto  $CoO$  como precursores. 5 gramos de mezcla de los precursores de acuerdo a la ecuación estequiométrica (1) se depositaron en un vial de acero con bolas, con una relación de bolas polvo 8:1, posteriormente molidos durante 4 horas y media en intervalos de 90 minutos para evitar el sobrecalentamiento del sistema, finalmente para finalizar la síntesis el polvo recuperado del proceso de molienda fue sometido a un tratamiento térmico a  $1000^\circ C$  durante 2 h.



Para obtener los compósitos fueron mezclados los polvos de ferrita de cobalto y titanato de bario de grado reactivo de acuerdo a la composición  $0.8BaTiO_3$ - $0.2CoFe_2O_4$ , 1.5 g de la mezcla además de un 5% de PVA como agente aglutinante se depositaron en un vial de acero con una relación de bolas polvo 60:1 para ser mezcladas durante 2 minutos. Después de recuperar la mezcla de ferrita y titanato, se utilizó 0.5 g para conformar una pastilla de 10 mm de diámetro utilizando un dado y una prensa hidráulica, la presión de compactación fue de 800 MPa. Finalmente la sinterización del compacto se llevó a cabo en un horno de tubo, a  $1300^\circ C$  y durante 2 h, en atmósfera oxidante. Con la finalidad de evaluar el cambio en las propiedades del compósito también se obtuvieron pastillas de titanato de bario y de ferrita de cobalto utilizando el proceso previamente descrito.

Una vez obtenidas las pastillas fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Siemens D500 diffractometer con  $CuK\alpha_1$  ( $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$ ) tomando valores a incrementos de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) en un intervalo  $2\theta$  de  $20$ - $70^\circ$ . Con la finalidad de evaluar la estabilidad química de las fases; la caracterización magnética y dieléctrica se llevó a cabo utilizando un magnetómetro de muestra vibrante MMV MicroSense EV7 VSM y un LCR Hioki 3532-50 con un rango de 50 Hz-5 MHz respectivamente.

## 3. Resultados y discusión

Los patrones de difracción de rayos X (figura 1) muestran la síntesis exitosa de ferrita de cobalto, así como la coexistencia de ambas fases ferroicas en el compósito:  $BaTiO_3$  y  $CoFe_2O_4$ . Adicionalmente, no se puede apreciar la presencia de otras fases, confirmando la obtención de un compósito bifásico sin interacción química entre las fases ferroicas.

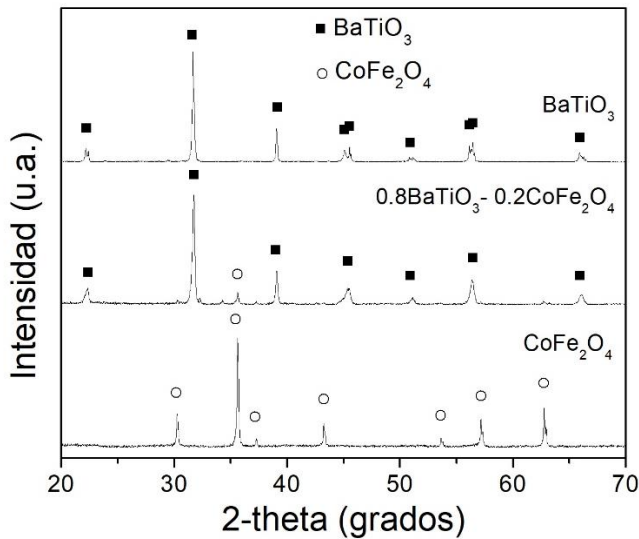


Figura 1: Difracción de rayos x de las pastillas sinterizadas.

La figura 2 muestra el comportamiento magnético del compuesto y de las fases por separado ( $BaTiO_3$  y  $CoFe_2O_4$ ), a través de su respectivo ciclo de histéresis magnético. Tal como se observa en dicha figura, el titanato de bario ( $BaTiO_3$ ) exhibe un comportamiento típico de un material diamagnético, sin magnetización remanente y con una susceptibilidad magnética muy baja y negativa, esto se debe a la ausencia de iones paramagnéticos con electrones desapareados. Por otro lado, la ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) exhibe un comportamiento ferrimagnético suave, con un campo coercitivo ( $H_c$ ) pequeño de 800 Oe, una magnetización remanente ( $M_r$ ) de 20 emu/g, y una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 80 emu/g. El ciclo de histéresis magnético del compuesto obtenido exhibe una forma sigmoidal similar a la presentada por la ferrita de cobalto, sin embargo, los valores de magnetización son menores, esto es debido a una menor concentración de ferrita de cobalto.

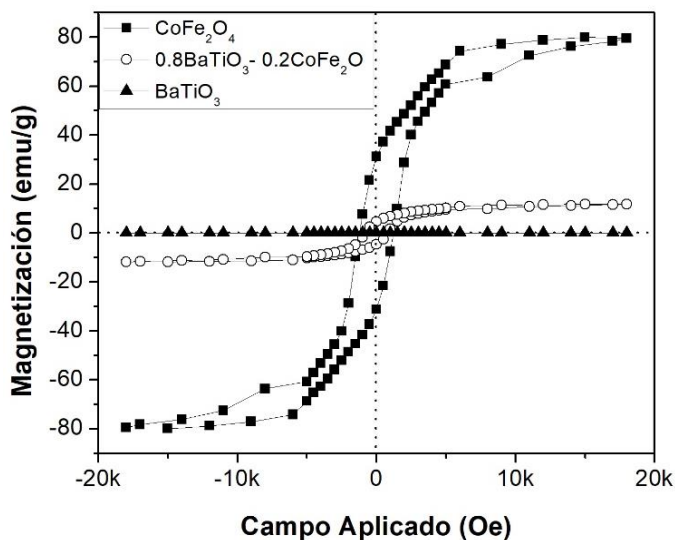


Figura 2: Ciclos de histéresis magnético de la ferrita de cobalto, titanato de bario y del compuesto  $0.8BaTiO_3-0.2CoFe_2O_4$

Los resultados de magnetometría de muestra vibrante confirman el orden ferrimagnético del compuesto, que es una de las propiedades ferroicas que se buscan que posea el compuesto obtenido.

En la figura 3 se muestra el comportamiento dieléctrico de las muestras analizadas, específicamente, se presenta la variación de la permitividad relativa en función de la frecuencia.

Los resultados muestran el comportamiento típico de las ferritas debido al salto de portadores de carga (Jonscher, 1981) con una resistividad eléctrica ( $\rho \approx 10^6 \Omega \cdot m$ ) relativamente menor a la del titanato de bario ( $\rho \approx 10^{12} \Omega \cdot m$ ), esto es un valor de permitividad relativa bajo a altas frecuencias ( $\epsilon_r=6$ ) debido a la estructura simétrica de la ferrita de cobalto y una fuerte variación característica a bajas frecuencias ( $\epsilon_r=250-20$ ), esto último es normal y producido por la acumulación de cargas en los límites de grano, los cuales son más resistivos en comparación con los granos de acuerdo al comportamiento tipo Maxwell-Wagner. Por otro lado, se puede ver observar el comportamiento ferroeléctrico del titanato de bario puro, es el esperado de este compuesto, con altos valores de permitividad relativa a altas y bajas frecuencias, además de una zona con un cambio pequeño en torno a 1 kHz, atribuido a la polarización Maxwell-Wagner (Jonscher, 1981).

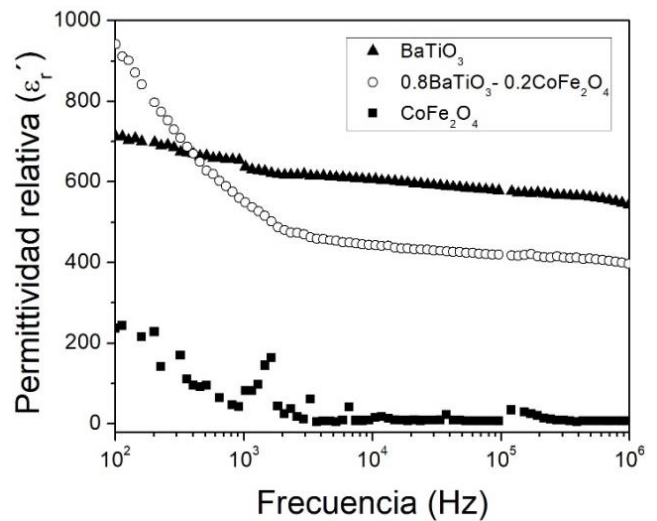


Figura 3: Comportamiento dieléctrico de la ferrita de cobalto, titanato de bario y del compuesto  $0.8BaTiO_3-0.2CoFe_2O_4$ .

Finalmente, el comportamiento dieléctrico del compuesto, mostrado como variación de la permitividad relativa con la frecuencia mostrado en la Figura 3, presenta un comportamiento intermedio, respecto al mostrado por las fases que lo componen (fases puras). Adicionalmente la adición de ferrita de cobalto produce un incremento en la polarización eléctrica, visible como un aumento en la permitividad relativa debido al comportamiento tipo Maxwell-Wagner, causando altos valores de permitividad a bajas frecuencias.

A pesar de lo anterior, la caída en el valor de permitividad propio de la relajación Maxwell-Wagner, es mayor que la observada en el titanato de bario puro, por lo que a bajas frecuencias la adición de ferrita de cobalto puede utilizarse para modificar la permitividad del titanato de bario. Los resultados dieléctricos confirman la presencia de un orden ferroeléctrico en el compuesto.

#### 4. Conclusiones

El compuesto multiferroico  $0.8BaTiO_3-0.2CoFe_2O_4$  fue exitosamente obtenido utilizando mecanosíntesis asistida. El

estudio de DRX demuestra la coexistencia de una fase ferroeléctrica y otra fase ferromagnética en el compuesto. Así también los resultados de magnetometría de muestra vibrante confirman un cambio en el comportamiento diamagnético de la fase ferroeléctrica ( $\text{BaTiO}_3$ ) hacia un comportamiento ferrimagnético del compuesto ( $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), exhibiendo una magnetización remanente ( $M_r$ ) de 4.6 emu/g y un capo coercitivo ( $H_c$ ) de 800 Oe. De forma análoga, la permitividad relativa del compuesto mejora respecto a sus componentes puros, esto es, la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) a 1 MHz incrementa de 20 para la ferita de cobalto pura, hasta 400 para el compuesto.

Los resultados estructurales (DRX), magnéticos (MMV) y dieléctricos demuestran la naturaleza multiferroica del compuesto debido a la coexistencia de un comportamiento ferroeléctrico y ferrimagnético.

## Referencias

- Grigalaitis, R., Vijatović Petrović, M. M., Bobić, J. D., Dzunuzovic, A., Sobiastianskas, R., Brilingas, A., Banys, J. (2014). Dielectric and magnetic properties of  $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$  multiferroic composites. *Ceramics International*, 40 (4) 6165–6170. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.069>
- Hill, N. A., & Filippetti, A. (2002). Why are there any magnetic ferroelectrics? *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242–245 (PART II), 976–979. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)01078-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)01078-2)
- Jonscher, A. K. (1981). Review A new understanding of the dielectric relaxation of solids. *Journal of Materials Science*, 16, 2037–2060.
- Karaki, T., Yan, K., Miyamoto, T., & Adachi, M. (2007). Lead-free piezoelectric ceramics with large dielectric and piezoelectric constants manufactured from  $\text{BaTiO}_3$  nano-powder. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 46 (4–7), 97–99. <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.L97>
- Khaja Mohaideen, K., & Joy, P. A. (2013). Influence of initial particle size on the magnetostriction of sintered cobalt ferrite derived from nanocrystalline powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 346, 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.07.016>
- Khaja Mohaideen, K., & Joy, P. A. (2014). High magnetostriction parameters for low-temperature sintered cobalt ferrite obtained by two-stage sintering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 371, 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.07.013>
- Li, J. F., Wang, K., Zhang, B. P., & Zhang, L. M. (2006). Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained  $\text{Na}_0.5\text{K}_0.5\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2), 706–709. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00743.x>
- Lopatin, S., Lopatina, I., & Lisnevskaya, I. (1994). Magnetolectric PZT/ferrite composite materials. *Ferroelectrics*, 162 (1), 63–68. <https://doi.org/10.1080/00150199408245091>
- Mohaideen, K. K., & Joy, P. A. (2012). Enhancement in the magnetostriction of sintered cobalt ferrite by making self-composites from nanocrystalline and bulk powders. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(12), 6421–6425. <https://doi.org/10.1021/am302053q>
- Pedro-García, F., Sánchez-De Jesús, F., Cortés-Escobedo, C. A., Barba-Pingarrón, A., & Bolarín-Miró, A. M. (2017). Mechanically assisted synthesis of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ : Effect of synthesis parameters. *Journal of Alloys and Compounds*, 711, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.292>
- Ryu, J., Carazo, a. V., Uchino, K., & Kim, H. E. (2001). Piezoelectric and magnetolectric properties of lead zirconate titanate/Ni-ferrite particulate composites. *Journal of Electroceramics*, 7, 17–24. <https://doi.org/10.1023/A:1012210609895>
- Chileo, G., Pascual-Gonzalez, C., Alguero, M., Reaney, I. M., Postolache, P., Mitoseriu, L., Feteira, A. (2016). Yttrium Iron Garnet/Barium Titanate Multiferroic Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(5), 1609–1614. <https://doi.org/10.1111/jace.14131>
- Shrout, T. R., & Zhang, S. J. (2007). Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT. *Journal of Electroceramics*, 19(1), 111–124. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9047-0>
- Van Den Boomgaard, J., Van Run, A. M. J. G., & Van Suchtelen, J. (1976). Magnetolectricity in Piezoelectric–Magnetostrictive Composites. *Ferroelectrics*, 10(1), 295–298. <https://doi.org/10.1080/00150197608241997>
- Van Run, A. M. J. G., Terrell, D. R., & Scholing, J. H. (1974). Grown Eutectic Magnetolectric Composite Material. *Journal of Materials Science*, 9(10), 1710–1714.
- van Suchtelen, J. (1972). Product properties: A new application of composite materials. *Philips Research Report*, 27, 28–37.
- Yang, H., Zhang, G., Lin, Y., Ye, T., & Kang, P. (2015). Electrical, magnetic and magnetolectric properties of  $\text{BaTiO}_3/\text{BiY}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$  particulate composites. *Ceramics International*, 41(5), 7227–7232. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.139>
- Zhao, S., Li, G., Ding, A., Wang, T., & Yin, Q. (2006). Ferroelectric and piezoelectric properties of  $(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead free ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(10), 2277–2281. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/10/042>