Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Compositos elastoméricos multiferroicos: aplicaciones en electrónica flexible

Saleh Medina, Leila María

2016-12-02

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Saleh Medina, Leila María. (2016-12-02). Compositos elastoméricos multiferroicos: aplicaciones en electrónica flexible. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:
Saleh Medina, Leila María. "Compositos elastoméricos multiferroicos: aplicaciones en electrónica flexible". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016-12-02.

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Compositos elastoméricos multiferroicos: aplicaciones en electrónica flexible

Tesis presentada para optar por el título de Doctora de la Universidad de Buenos Aires en el área Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

---

Lic. Leila María Saleh Medina

Director de tesis: **Dr. R. Martín Negri**

Consejera de Estudios: **Dra. Sara Aldabe Bilmes**

Lugar de Trabajo:

- Departamento de Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física
- Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE)

Ciudad Autónoma de Buenos Aires

Fecha de defensa: 02/12/16

Compositos Elastoméricos Multiferroicos: Aplicaciones en Electrónica Flexible

Los materiales multiferroicos poseen simultáneamente al menos dos órdenes ferroicos (por ejemplo, ferromagnético y ferroeléctrico), observándose acoplamiento cruzado entre propiedades. Dicha característica está presente en sistemas monofásicos o multifásicos de varios componentes. Las ferritas de bismuto son cerámicos multiferroicos a temperatura ambiente, si bien es difícil obtenerlas con alta pureza y el acoplamiento magneto-eléctrico suele ser bajo. El primer objetivo de la presente tesis ha sido sintetizar y caracterizar ferritas de bismuto de estequiometría definida ($BiFeO_3$), excelente pureza, y sustituidas parcialmente con itrio como estrategia para modificar los órdenes magnéticos y eléctricos. Se observaron variaciones de las propiedades magnetoeléctricas que se correlacionan con cambios de tamaño de partícula e inducción de nuevas fases.

El segundo objetivo fue desarrollar y caracterizar películas flexibles con propiedades dieléctricas que permitan su uso como capacitores multiferroicos para electrónica flexible. Se prepararon compositos flexibles, dados por dispersiones de $BiFeO_3$ en diferentes elastómeros: caucho sintético (SBR, no ferroeléctrico) y difluoruro de polivinilideno (PVDF, ferroeléctrico). Se prepararon películas micrométricas flexibles que presentan altas constantes dieléctricas, ferroelectricidad y acoplamiento magneto-eléctrico. La respuesta dieléctrica se caracterizó en función del contenido de $BiFeO_3$. En SBR estas propiedades se incrementan al preparar los compositos en presencia de campos magnéticos o eléctricos.

También se sintetizaron ferritas de cobalto (ferromagnéticas), observándose acoplamiento magneto-eléctrico al ser dispersadas en PVDF.

Se demostró que los compositos basados en SBR y PVDF pueden ser empleados como filtros de alta frecuencia en circuitos eléctricos, cuyo comportamiento puede regularse variando el contenido de cerámico.

Palabras Claves: Materiales Multiferroicos - Capacitores - Efecto Magneto Eléctrico - Electrónica Flexible - $BiFeO_3$ - Elastómeros - Ferroelectricidad

Elastomeric Multiferroic Composites: Applications on Flexible Electronics

Multiferroic materials have simultaneously at least two ferroic orders (e.g. ferromagnetic and ferroelectric), that allows cross coupling of properties. This characteristic is present in single-phase or multiphase (made of several components) systems. Bismuth ferrites are multiferroic ceramics at room temperature, although it is difficult to obtain them with high purity and they generally present low magnetoelectric coupling. The main objective of this thesis has been synthesising and characterising bismuth ferrite of defined stoichiometry ($BiFeO_3$), excellent purity and partially substituted with yttrium in order to modify the magnetic and electric structural orders. Changes in magnetoelectric properties, that can be attributed to particle size and new phase induction, have been found.

The second objective was to develop and characterise flexible films with dielectric properties that allow their use as multiferroic capacitors for flexible electronics. Flexible composites were prepared by adding $BiFeO_3$ dispersions into different elastomers: synthetic rubber (SBR, non-ferroelectric) and polyvinylidene difluoride (PVDF, ferroelectric). Flexible micrometric films were obtained with large values of dielectric constant, ferroelectricity and magnetoelectric coupling. Dielectric response was characterised as a function of $BiFeO_3$ content. These properties were enhanced in SBR films prepared under the application of electric or magnetic fields.

Cobalt ferrites (ferromagnetic) were also synthesised. Magnetoelectric coupling was observed when they were dispersed in PVDF.

It has been demonstrated that SBR and PVDF composites can be used as high frequency filters, whose behaviour can be adjusted by modifying the ceramic content.

Keywords: Multiferroic Materials - Capacitors - Magnetoelectric Effect - Flexible Electronics - $BiFeO_3$ - Ferroelectricity

A mi mamá y a la memoria de mi papá.

A mis mascotas Bulma y Roger.

Tarda en llegar

y al final

hay recompensa

—Gustavo Cerati

So understand

Don't waste your time always searching for those wasted years

Face up... make your stand

And realise you're living in the golden years

—Adrian Smith

Índice

Lista de Figuras v

Lista de Tablas xi

Lista de Acrónimos y Símbolos xiii

1. Introducción 1

1.1 Materiales Multiferroicos 1

1.1.1 Definición y Clasificación 1

1.1.2 $BiFeO_3$ 3

1.1.2.1 Estructura 3

1.1.2.2 Estrategias para mejorar las propiedades multiferroicas 5

1.2 Compositos Elastoméricos 7

1.3 Matrices 7

1.3.1 Caucho estireno-butadieno 7

1.3.2 Difluoruro de polivinilideno 8

1.4 Modelado de las propiedades dieléctricas 9

1.4.1 Mecanismos de polarización 9

1.4.2 Modelo de Debye: Limitaciones 12

2. Técnicas de Caracterización 15

2.1 Difracción de Rayos X de polvos 15

2.2 Microscopía Electrónica de Barrido 16

2.3 Análisis Químico Elemental 16

2.4 Espectroscopía de Infrarrojo 16
2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido 17
2.6 Termogravimetría 17
2.7 Determinación de Área Superficial 17
2.8 Perfilometría 18
2.9 Microscopía de Fuerza Atómica 18
2.10 Curvas de Magnetización 19
2.11 Espectroscopía Mössbauer 19
2.12 Diseño de experimentos de propiedades dieléctricas 21
2.12.1 Cerámicos 21
2.12.2 Películas elastoméricas 21
2.13 Medidas de propiedades dieléctricas 22
2.13.1 Espectroscopía de Impedancia Dieléctrica 22
2.13.2 Corrientes de Fuga 23
2.13.2.1 Cerámicos 23
2.13.2.2 Películas Elastoméricas 23
2.13.3 Curvas de Polarización Dieléctrica 24
2.13.4 Medición de efecto magneto-eléctrico 25
2.14 Métodos Computacionales 25

3. Síntesis y Caracterización de Cerámicos 27

3.1 Nomenclatura de las muestras 27
3.2 Síntesis de BYFO-100x 27
3.3 Caracterización de BYFO-100x e influencia del grado de sustitución con Y 29
3.3.0.1 Análisis Estructural 29
3.3.0.2 Propiedades Magnéticas 37
3.3.0.3 Espectroscopía Mössbauer: Correlación entre propiedades estructurales y magnéticas 40

3.3.0.4 Propiedades dieléctricas de discos compactos de BYFO-100x 43
3.3.1 Simulaciones Computacionales 47
3.4 Síntesis y Caracterización de óxidos de hierro 49
3.5 Conclusiones 54

4. Películas Elastoméricas de matriz SBR 57
4.1 Preparación de las muestras 57
4.2 Análisis Estructural 58
4.3 Propiedades Dieléctricas 61
4.3.1 Corrientes de fuga 61
4.3.2 Impedancia Dieléctrica 62
4.3.3 Curvas de Polarización Dieléctrica y Efecto Magneto-Eléctrico . 67
4.4 Incorporación de las películas a un circuito 69
4.5 Conclusiones 71

5. Películas Elastoméricas de matriz PVDF 73
5.1 Preparación de las películas 74
5.2 Análisis Estructural 75
5.2.1 IR 75
5.2.2 Análisis de superficie y tamaño de las muestras 79
5.3 Análisis de Impedancia 80
5.3.1 Estructura de las muestras 80
5.3.2 Muestras B-W 81
5.3.2.1 Impedancia (Z) 81
5.3.2.2 Módulo y Constante Dieléctrica Compleja 86
5.3.2.3 Conductividad AC 91
5.3.3 Muestras C-W 92
5.3.3.1 Impedancia (Z) 93

5.3.3.2 Módulo y Constante Dieléctrica Compleja 95
5.3.3.3 Conductividad AC 98
5.4 Polarización Dieléctrica 99
5.4.1 Curvas de Polarización Dieléctrica 99
5.4.2 Efecto magneto-eléctrico 100
5.5 Incorporación de las muestras a un circuito 102
5.6 Conclusiones 103

6. Conclusiones Generales **105**

Apéndices **109**

A. Preparación y caracterización de películas por ablación láser **111**
A.1 Ablación láser o *Pulsed Laser Deposition* (PLD) 111
A.2 Condiciones de deposición 112
A.3 Caracterización 112
A.4 Conclusiones 114

B. Caracterización de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ **115**
B.1 Síntesis 115
B.2 Caracterización 115
B.3 Conclusiones 120

Agradecimientos **133**

Lista de Figuras

1.1 Materiales multiferroicos. 2

1.2 Estructura de $BiFeO_3$ perteneciente al grupo espacial R3c realizada con el programa Diamond 4.1.4. Las flechas indican la dirección del momento magnético de espín de los iones Fe^{3+}. 4

1.3 Estructura de monómeros y SBR. 8

1.4 Monómero y fases en las cuales puede cristalizar PVDF. 8

1.5 Esquematización pictórica de los principales mecanismos de polarización. 11

2.1 Esquema de la preparación de contactos de películas elastoméricas para las mediciones de propiedades dieléctricas. 21

2.2 Perfil de voltaje utilizado para la medición de corrientes de fuga en películas elastoméricas. 24

2.3 Perfil de voltaje utilizado para mediciones de polarización dieléctrica. . 24

2.4 Diseño experimental empleado para la medición del efecto magnetoeléctrico (Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, UBA). 25

3.1 Difractogramas de rayos X de $BiFeO_3$ sintetizados por el método sol-gel, calcinados a diferentes temperaturas. Las estrellas señalan los picos correspondientes a la fase perovskita. 29

3.2 Difractogramas de Rayos X a temperatura ambiente de BYFO-100x calcinadas a 500 °C. 30

3.3 Micrografías SEM de BYFO-100x. 32

3.4 Histogramas de distribución de tamaño de BYFO-100x. 33

3.5 Espectros FTIR de BYFO-100x. 34
3.6 Curvas de DSC de los compuestos BYFO-100x. 35
3.7 Isotermas de adsorción de N_2 (g) de BYFO-100x. Las curvas continuas representa el ajuste por isotermas BET. 36
3.8 Curvas de magnetización a temperatura ambiente de BYFO-100x. . . . 37
3.9 Representación pictórica de la estructura de espines de Fe (III) a lo largo del eje perpendicular al $[001]_{hex}$. 39
3.10 (a) Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de BYFO-100x. D (doblete), S (sexteto). (b) Distribución de campo magnético hiperfino (B_{hf}) asignada a la componente WFM, P(B_{hf}): probabilidad asociada a cada valor de B_{hf}. 41
3.11 Corrientes de fuga de discos compactos de BYFO-100x, ejerciendo una presión entre los contactos de 37 kPa. 43
3.12 Esquema de circuito R//C. 44
3.13 Gráficos de (a) |Z| vs ω de BYFO-0, (b) |Z"| vs Z' de BYFO-100x y (c) |Y"| vs ω de BYFO-0. Las líneas continuas representan el ajuste para un circuito R//C. 45
3.14 Energía corregida de las estructuras en función del grado de dopaje con Y (100x). 48
3.15 Difractogramas de rayos X de $CoFe_2O_4$ y Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3 obtenidos por co-precipitación. 50
3.16 Micrografías SEM de $CoFe_2O_4$ y Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3. 50
3.17 Curvas de magnetización de $CoFe_2O_4$ y Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3 medidas a temperatura ambiente. 51
3.18 Espectro Mössbauer de Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3. 52
3.19 Espectro Mössbauer de $CoFe_2O_4$. 53

4.1 Micrografías SEM de películas F-10V. 59
4.2 Imágenes de AFM. 60

4.3 Gráfico de corrientes de fuga (J-E). 62
4.4 Gráficos de $\frac{Y''\cdot\ell}{\varepsilon_0\cdot A}$ vs ω denominados como $\frac{Y''}{\varepsilon_0}$ normalizado vs ω de películas F-WV. 63
4.5 Gráficos de ε_s vs W para muestras preparadas en (a) ausencia de campos y (b) presencia de campo magnético. 64
4.6 Curvas P-E medidas a diferentes campos magnéticos. Se tomó P=100 a la polarización dieléctrica a E=0 y H'=0. 67
4.7 Aumento relativo de P_R en función de H'. 68
4.8 Circuito empleado para evaluar la performance de las películas como filtros de frecuencia. 69
4.9 Respuesta de F-WH dentro del circuito de la **Fig. 4.8** frente a VAC. . 70

5.1 Estructura de las diferentes fases de PVDF. 73
5.2 Espectros FTIR de muestras de polvo de PVDF y una de las películas preparadas con $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$. 76
5.3 Espectro FTIR donde se aprecia la presencia de enlaces de hidrógeno en PVDF-Mg. 76
5.4 Esquema de la estabilización de las cadenas de PVDF en la fase β. . 77
5.5 Espectros ATR-FTIR de las películas de PVDF preparadas con diferentes concentraciones de cerámicos. 78
5.6 Micrografías SEM de las películas PVDF y cerámicos. 79
5.7 Profundidad vs distancia recorrida por la punta del perfilómetro. Se consideraron 5 muestras, para cada una de las cuales se realizaron 5 mediciones. 79
5.8 Gráficos de (a) Z' y (b) $|Z''|$ vs f para PVDF-Mg y B-W. 81
5.9 Circuito empleado para modelar la respuesta frente a VAC de las películas de PVDF. 83
5.10 Gráficos y ajustes de $|Z''|$ vs Z', φ vs f y $|Z|$ vs f para B-W utilizando el programa EIS Analyser. 84

5.11 Gráficos de (a) ε' y (b) ε'' vs f de B-W. 87
5.12 Gráficos de M" vs f de B-W. Se muestran en dos figuras diferentes para apreciar mejor las diferentes escalas. 89
5.13 Gráficos de M″ normalizado vs log f normalizada. Para el caso B-275 se tomó $f_{máx}$ igual al valor de la máxima frecuencia medida. 89
5.14 Gráficos de Z″ vs f y M″ vs f de PVDF-Mg. 90
5.15 Ajustes de σ_{AC} vs ω empleando la **Ec. 5.5**. 91
5.16 Gráficos de (a) Z′ y (b) |Z″| vs f para PVDF-Mg y B-W. 93
5.17 Gráficos y ajustes de |Z″| vz Z′, φ vs f y |Z| vs f para C-W utilizando el programa EIS Analyser. 94
5.18 Gráficos de (a) ε'y (b) ε'' vs f de C-W. 95
5.19 Gráficos de M″ vs f de C-W. Se muestran en dos figuras diferentes para apreciar mejor las diferentes escalas. 96
5.20 Gráficos de M″ normalizado vs log f normalizada. Para los casos C-100 y C-275 se tomó $f_{máx}$ igual al valor de la máxima frecuencia medida. . 97
5.21 Ajustes de σ_{AC} vs ω empleando la **Ec. 5.5**. 98
5.22 Curvas de polarización dieléctrica de PVDF-Mg y B-275 99
5.23 Curvas de polarización dieléctrica de C-100 en presencia de distintos campos magnéticos estáticos. 100
5.24 Variación de P_R porcentual con el campo magnético externo aplicado H para (a) B-W y (b) C-W. 101
5.25 Circuito empleado para evaluar la performance de las películas como filtros de frecuencia. 102
5.26 Respuesta de (a) B-W y (b) C-W dentro del circuito de la **Fig. 5.25**. . 103

A.1 Esquema de una cámara de ablación láser. 111
A.2 Imagen SEM de la película de $Bi_{0,90}Ba_{0,10}FeO_3$ (60 nm) depositado por ablación láser sobre n-Si. 113

A.3 Difractogramas de películas de $BaTiO_3$ depositadas sobre n-Si en distintas condiciones. 113
A.4 Curva de polarización de una película de $Bi_{0,90}Ba_{0,10}FeO_3$. 114

B.1 Difractogramas de rayos X de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$. 116
B.2 Micrografías SEM de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$. 117
B.3 Curvas de Magnetización a temperatura ambiente de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$. . . 118
B.4 Curvas de polarización dieléctrica de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$. 119
B.5 Curvas de polarización dieléctrica de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$. 120

Lista de Tablas

3.1 Nomenclatura utilizada para nombrar a $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$. 28

3.2 Tamaños de cristalita y partícula obtenidos a partir de la ecuación de Scherrer y el programa ImageJ respectivamente. 31

3.3 Valores relativos de concentración de elementos obtenidos por EDS. Se tomó la cantidad de Bi igual a 1 como referencia. 34

3.4 Valores de parámetros magnéticos de BYFO-100x. 38

3.5 Valores de propiedades dieléctricas obtenidos por mediciones en VDC y VAC. 46

3.6 Valores de B_{hf} para Fe^{3+} en diferentes sitios. 54

4.1 Nomenclatura utilizada para nombrar a las películas de matriz SBR. . 58

4.2 Valores de tamaños y densidad de aglomerados de partículas en las muestras. 60

4.3 Valores de las f_{cutoff} de las películas F-WV. 71

5.1 Nomenclatura utilizada para nombrar a las películas de matriz PVDF . 74

5.2 Valores de los parámetros del circuito de la **Fig. 5.9**, ajustados usando el programa EIS Analyser. Los valores de P_i son los que se obtienen cuando $|Z''|$ y Z' se expresan en Ω. 86

5.3 Valores de los ajustes de σ_{AC} para B-W. A^{-1} y B^{-1} normalizados por $\frac{\ell}{A}$. Los valores corresponden al promedio de 5 replicados. 92

5.4 Valores de los parámetros del circuito de la **Fig. 5.9**, ajustados usando el programa EIS Analyser. Los valores de P_i son los que se obtienen cuando Z' y Z'' se expresan en Ω. 95

5.5 Frecuencias a las cuales se observan máximos de Z'' y M''. Los valores que no se informan corresponden a muestras en las cuales no se observan máximos. 97

5.6 Valores de los ajustes de σ_{AC} para C-W. A^{-1} y B^{-1} normalizados por $\frac{\ell}{A}$. Los valores corresponden al promedio de 5 replicados. 98

A.1 Parámetros utilizados para preparar películas por ablación láser. 112

B.1 Volumen de cristalita obtenidos por refinamientos de Rietvield. 116

Lista de Acrónimos y Símbolos

ρ resistividad.

ε constante dieléctrica.

ε_0 permitividad dieléctrica del vacío.

ε_s constante dieléctrica estática.

f_{cutoff} frecuencia de corte.

$\mathbf{B_{hf}}$ campo magnético hiperfino.

E campo eléctrico.

AFM microscopía de fuerza atómica.

ATR reflectancia total atenuada.

CI corrimiento isomérico.

CPE elementos de fase constante.

DFT teoría del funcional de la densidad.

DMF dimetilformamida.

DRX difracción de rayos X.

DSC calorimetría diferencial de barrido.

EDS espectroscopía de dispersión de rayos X.

FTIR espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

MPB fases morfotrópicas de frontera.

MWS polarización de Maxwell-Wagner o Maxwell-Wagner-Sillars.

$\mathbf{P_R}$ polarización de remanencia.

PVDF difluoruro de polivinidileno.

QS desdoblamiento cuadrupolar.

SBR caucho estireno-butadieno.

SEM microscopía electrónica de barrido.

SPM comportamiento de tipo superparamagnético.

$\mathbf{T_C}$ temperatura de Curie.

$\mathbf{T_N}$ temperatura de Neél.

TGA análisis termogravimétrico.

VAC voltaje de alterna.

VDC voltaje de continua.

WFM débilmente ferromagnético.

1. Introducción

> Puede decirse que la diferencia más sobresaliente entre los hombres de ciencia y los demás profesionales es que los primeros aceptan su ignorancia y parten de ella para realizar sus trabajos y observaciones, mientras que los segundos basan sus actividades en los conocimientos que ya poseen o creen poseer.
>
> —Ruy Perez Tamayo (1924-)

1.1. Materiales Multiferroicos

1.1.1. Definición y Clasificación

Los compuestos multiferroicos son aquellos que presentan dos o más órdenes ferroicos simultáneamente (**Fig. 1.1**). La presencia de más de un orden ferroico permite el acoplamiento entre ambas propiedades. Por ejemplo, si se trata de un compuesto que tiene órdenes magnético y eléctrico, es posible modular las propiedades dieléctricas por aplicación de campos magnéticos (efecto magnetoeléctrico directo) y las propiedades magnéticas mediante aplicación de campos eléctricos (efecto magnetoeléctrico inverso) [1]. Este tipo de materiales resulta muy atractivo no sólo desde el punto de vista de la ciencia básica sino también para su potencial aplicación tecnológica en sensores magnetoeléctricos, memorias y dispositivos de conversión de energía. Entre los problemas que limitan su aplicación se encuentran la baja constante de acoplamiento y la presencia de este acoplamiento a muy bajas temperaturas.

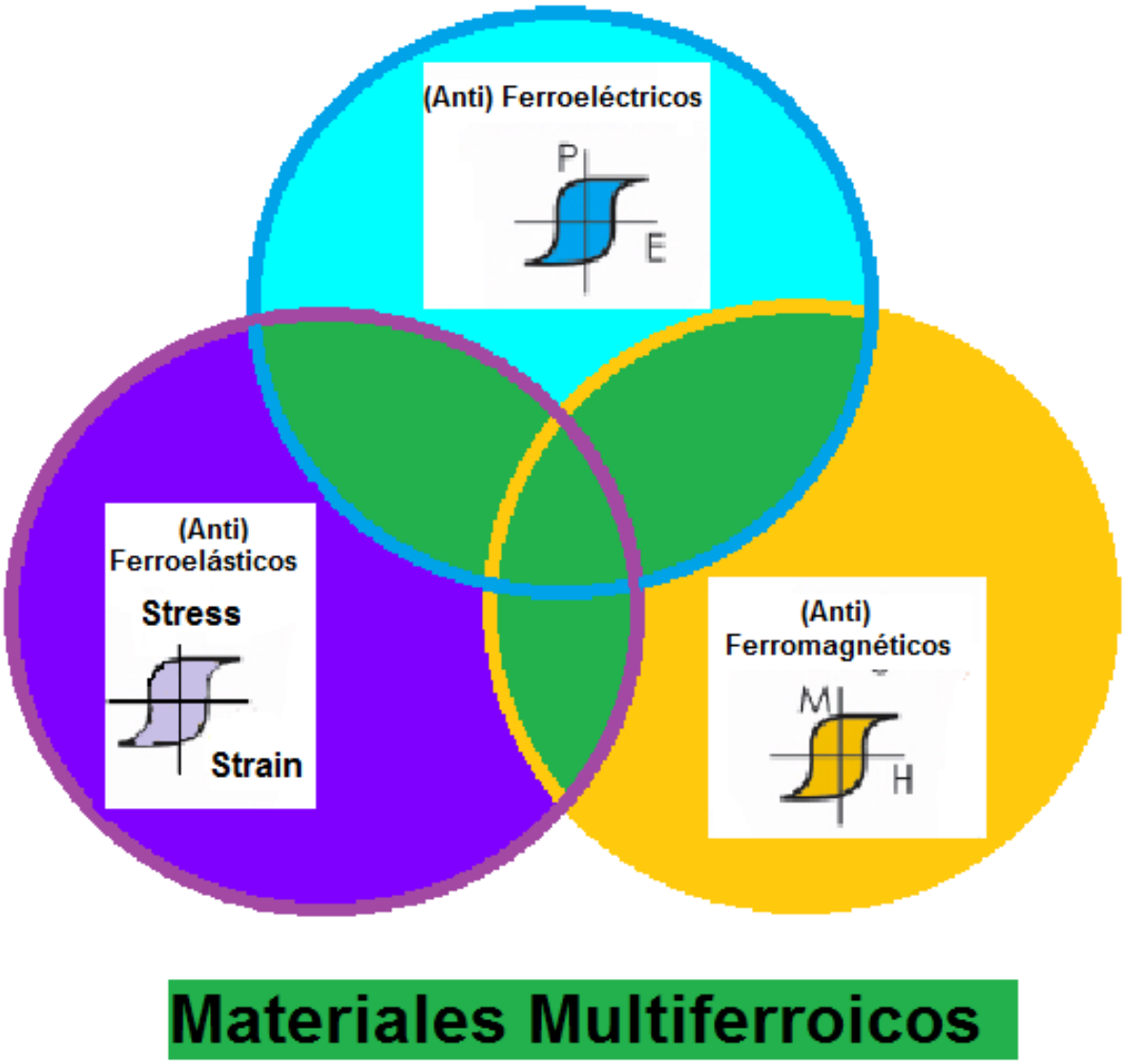

Figura 1.1: Materiales multiferroicos.

Los materiales multiferroicos se clasifican en:

- Homogéneos: se trata de compuestos monofásicos que presentan simultáneamente dos órdenes ferroicos.
- Heterogéneos: son materiales multicomponentes donde el acoplamiento de las propiedades ferroicas ocurre a través de la interacción superficial entre las distintas fases.

Los compuestos multiferroicos homogéneos suelen presentar bajos valores de magnetización, polarización y coeficiente magnetoeléctrico. Si bien no existe un consenso

general de por qué tales propiedades poseen valores bajos, se está de acuerdo que para que ocurra multiferroicidad se debe dar una combinación simultánea de factores. Por ejemplo, en compuestos que contienen Fe, Hill (ahora Spaldin) indica que la ocupación de orbitales *d* es esencial para el magnetismo. Sin embargo, este hecho reduciría la tendencia a la distorsión necesaria para que se genere un orden ferroeléctrico [2].

Otra de las limitaciones para la aplicación de estos compuestos en dispositivos es que la mayoría presenta acoplamiento entre las propiedades eléctricas y magnéticas a bajas temperaturas, bastante inferiores que temperatura ambiente. Por encima de una determinada temperatura crítica, la energía térmica kT es mayor que la estabilización por orientación de dipolos y el estado sin polarizar del material se convierte en más estable [2]. Cuando se trata de un compuesto con orden eléctrico o magnético de tipo *ferro-* a la temperatura crítica se la denomina temperatura de Curie (T_C) mientras que para ordenamientos de tipo *antiferro-* se conoce como temperatura de Neél (T_N).

1.1.2. $BiFeO_3$

1.1.2.1. Estructura

Las ferritas de bismuto ($BiFeO_3$) se encuentran entre los compuestos multiferroicos homogéneos más estudiados. Pertenecen al grupo espacial R3c (**Fig. 1.2**). En su estado *bulk* presenta orden ferroeléctrico y antiferromagnético a temperatura ambiente ($T_C \approx 1100$ K y $T_N \approx 643$ K [3]). Los Fe^{3+} se encuentran desplazados respecto del octaedro de O^{2-} mientras que los Bi^{3+} se encuentran desplazados entre dos octaedros vecinos [4].

$BiFeO_3$ *bulk* es un antiferromagneto tipo G a lo largo del eje $[001]_{hex}$ en la representación hexagonal, lo que en principio se traduce en una magnetización neta nula [5]. Superpuesto a este orden, existe una estructura de espín en forma de espiral cuyo vector de onda a lo largo del eje $[110]_{hex}$ tiene una longitud de onda de 64 nm. Si ese vector es interrumpido por imperfecciones tales como efectos de borde en partículas nanométricas, la estructura helicoidal es incompleta, resultando en un

comportamiento débilmente ferromagnético [5].

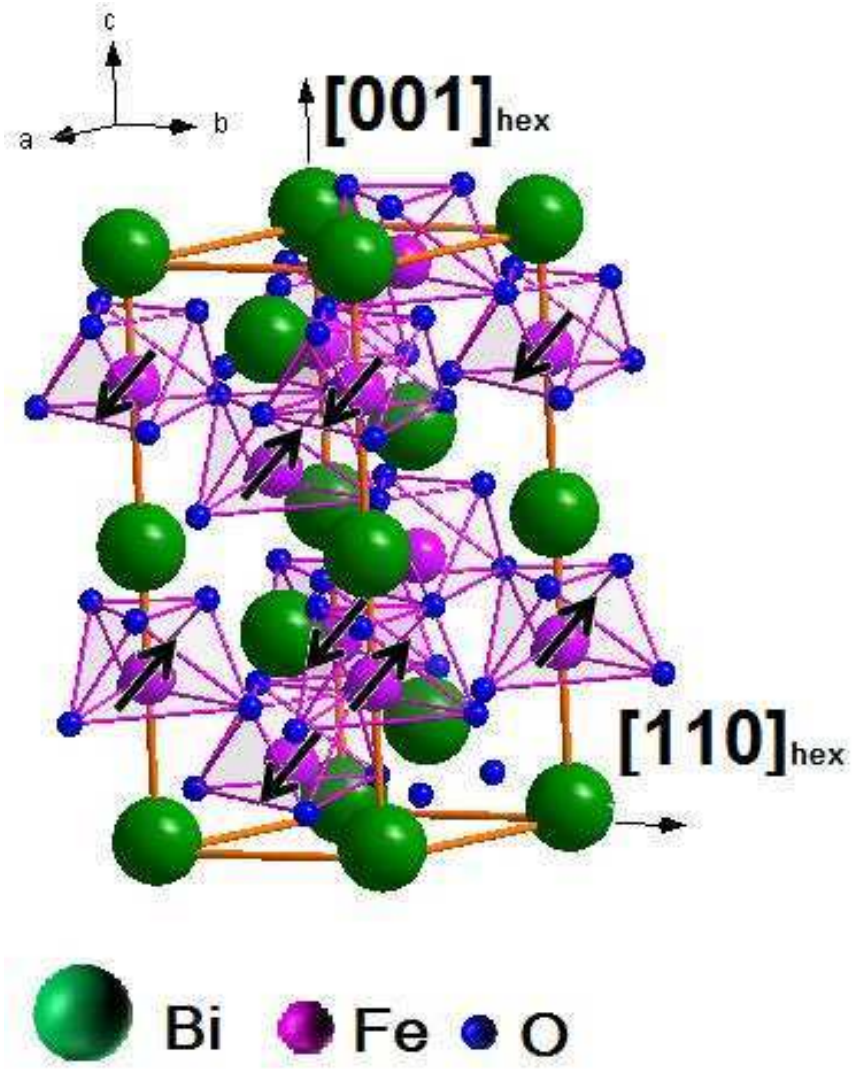

Figura 1.2: Estructura de $BiFeO_3$ perteneciente al grupo espacial R3c realizada con el programa Diamond 4.1.4. Las flechas indican la dirección del momento magnético de espín de los iones Fe^{3+}.

La polarización ferroeléctrica en $BiFeO_3$ se encuentra a lo largo de la diagonal de la celda unitaria de la perovskita (eje $[001]_{hex}$). El origen de la ferroelectricidad en este compuesto es atribuido principalmente a los iones Bi^{3+}. El par solitario en el orbital 6s posee una alta polarizabilidad, condición necesaria para que exista orden ferroeléctrico, ya que de esta forma es más favorable la generación de dipolos. Se propone que a nivel microscópico, estos pares solitarios se orientan en una misma dirección [3]. Se sabe que los iones ns^2 tienden a perder inversión de simetría, lo

cual puede explicarse a través de la mezcla del orbital *ns* del estado fundamental con un orbital excitado cercano energéticamente del tipo $(ns)^1(np)^1$ [6]. Esto puede ocurrir únicamente si el estado iónico no tiene inversión de simetría [7].

1.1.2.2. Estrategias para mejorar las propiedades multiferroicas

A pesar de poseer las interesantes propiedades enumeradas en la **Sec. 1.1.2**, es difícil obtener experimentalmente $BiFeO_3$ con las mencionadas características. Otra de las causas que impide la obtención de las propiedades multiferroicas deseadas está dada por síntesis con bajos rendimientos de $BiFeO_3$. Es muy usual obtener impurezas tales como $Bi_2Fe_4O_9$, $Bi_{12}(Bi_{0,5}Fe_{0,5})O_{19,5}$ y $Bi_{25}FeO_{40}$ debido a que el rango de temperaturas para obtener $BiFeO_3$ es muy estrecho [8-10]. Las mismas pueden eliminarse parcialmente formando soluciones sólidas de $BiFeO_3$ con otras perovskitas de tipo ABO_3 [11, 12], lavando con HNO_3 luego de la calcinación [9] o por sinterizado rápido en fase líquida [13].

Entre otras estrategias dirigidas hacia la mejora en las propiedades de $BiFeO_3$, se encuentran: modificaciones en el protocolo de síntesis [14-18], sustitución parcial de Bi^{3+} y/o Fe^{3+} [8, 19-25] y preparación de diferentes tipos de compositos [26-29]. Los compositos son materiales multicomponentes tales como soluciones sólidas, películas multicapas, rellenos inorgánicos en matrices poliméricas, etc.

Efecto de la sustitución de iones Entre las condiciones que se requieren para que una sustitución sea efectiva se encuentra el tamaño relativo de los iones originales y sustituyentes. Si se sustituyen iones con otros cuya diferencia en tamaño es muy grande puede ocurrir separación de fases o distorsiones muy grandes no deseables que den lugar a estructuras sin las propiedades deseadas.

El objetivo principal de sustituir parcialmente Fe^{3+} con otros iones es cambiar las propiedades magnéticas, ya que este ion es el responsable de tal respuesta. Algunos autores utilizan iones con propiedades magnéticas como Mn^{3+} [21]. Sin embargo existen numerosos trabajos en los cuales se observa un aumento de las propiedades

magnéticas simplemente por una disminución en el tamaño de partícula, independientemente si la sustitución se hace en los sitios de Fe^{3+} y/o Bi^{3+} [8, 10, 20, 23, 30-33].

Como la ferroelectricidad de $BiFeO_3$ se origina en la presencia de pares solitarios en el orbital 6*s* de Bi^{3+}, es de esperar que sustituciones en este sitio mejoren o al menos modifiquen las propiedades ferroeléctricas. Al sustituir Bi^{3+} (radio iónico 1,03 Å) con metales de tierras raras se producen cambios en las propiedades multiferroicas, los cuales son atribuidos al tamaño del catión sustituyente. Debido al menor tamaño de los iones de metales de tierras raras respecto del de Bi^{3+}, se ha observado la transición de fase romboédrica a ortorrómbica [22]. En tales casos la concentración de sustituyente necesaria para producir dicha transición es menor cuanto menor es el radio iónico del metal de tierra rara. Este efecto también se observó en otros sistemas [34] y es el mismo que se obtiene al aplicar una presión hidrostática externa. Además, *Kan et al* [22] ha corroborado que la transición de fase es independiente del sustrato empleado para el crecimiento de las películas.

La sustitución parcial con metales de menor radio iónico puede provocar, entre otros [32]:

- cambio en la estructura cristalina
- modificaciones en la estequiometría por vacancias de oxígeno
- reducción del tamaño de partícula
- cambio en la anisotropía magnética.

A la luz de estos resultados, la sustitución de iones Bi^{3+} por Y^{3+} (radio iónico 0,9 Å) es una buena estrategia para mejorar las propiedades multiferroicas. Como antedentes de sustituciones de Bi^{3+} por Y^{3+} , se debe mencionar el trabajo de Mishra *et al*. En dicho trabajo, todas las partículas obtenidas son menores a 64 nm y se observa un cambio de estructura cuando se alcanza una sustitución del 15 %.

1.2. Compositos Elastoméricos

Los compositos elastoméricos están compuestos por una matriz polimérica orgánica y partículas inorgánicas. Existe una gran variedad de posibilidades de matrices y partículas, según la aplicación específica que se desee. Materiales basados en polímeros con altos valores de constante dieléctrica tienen potenciales aplicaciones en dieléctricos para transistores de efecto campo (FET), memorias dinámicas de acceso remoto, capacitores miniatura para electrocomunicaciones, actuadores, transductores y dispositivos de almacenamiento de energía [35-38]. En el caso de sensores de presión se utilizan matrices orgánicas aislantes rellenas con partículas conductoras [39].

Como se ha visto en la **Sección 1.1.2**, una forma de potenciar el efecto magnetoeléctrico es preparando sistemas multifásicos, donde una de las fases tiene orden magnético y la otra posee orden eléctrico. En estos casos el acoplamiento entre las propiedades dieléctricas y magnéticas se da mediante tensiones entre las diferentes estructuras cristalinas (*strain*). Para que este tipo de acoplamiento ocurra es necesario que ambas fases estén en íntimo contacto, lo cual puede lograrse en compositos, como así también en películas laminadas y multicapas epitaxiales [40].

1.3. Matrices

1.3.1. Caucho estireno-butadieno

El caucho estireno-butadieno (SBR) es un copolímero de estireno-butadieno (**Fig. 1.3**) amorfo y de baja constante dieléctrica. Sin embargo, posee propiedades mecánicas muy interesantes que le otorgan flexibilidad y un consecuente sencillo manipuleo y mecanización. Además, es posible disolverlo en solventes orgánicos comunes como tolueno, lo que le da una amplia versatilidad para su preparación y manipulación. Por otro lado es resistente a soluciones minerales, condiciones oxidantes e ionizantes.

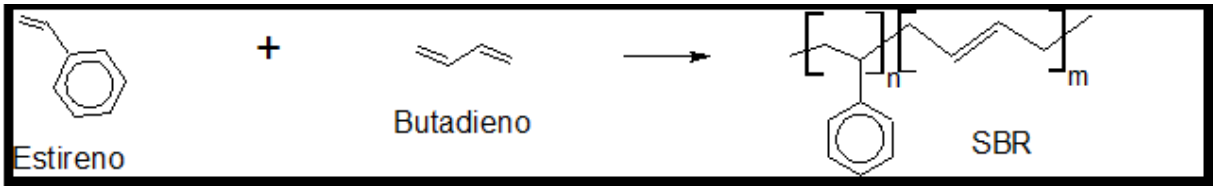

Figura 1.3: Estructura de monómeros y SBR.

1.3.2. Difluoruro de polivinilideno

El difluoruro de polivinidileno (PVDF) es un homopolímero que puede cristalizar en **tres fases** diferentes: **α**, **β** y **γ** (**Fig 1.4**). La fase **β** es la más interesante pues posee un momento dipolar neto lo que le confiere propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas e histéresis eléctrica (ferroelectricidad).

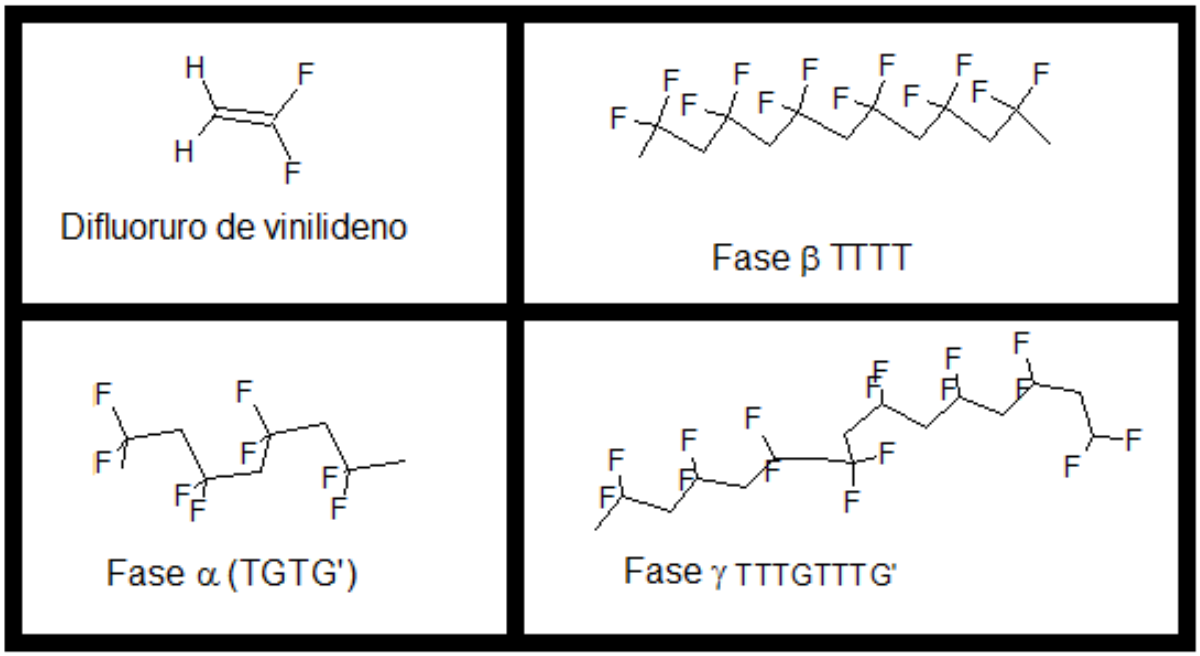

Figura 1.4: Monómero y fases en las cuales puede cristalizar PVDF.

Existen tres tipos de relajación dieléctrica en PVDF que han sido bien estudiados [41]:

1. Relajación tipo β (no confundir con **fase β**), relacionada con los movimientos locales de la cadena principal.

2. Relajación tipo α_a. Tiene que ver con el movimiento de segmentos generalizados en la estructura del polímero.

3. Relajación tipo α_c, que representa los movimientos en la sección cristalina de la estructura.

Las relajaciones tipo α_a y α_c son las de mayor importancia al momento de analizar la presencia de estructuras amorfas y cristalinas en las muestras preparadas. La relajación α_a está relacionada con el movimiento browniano de los segmentos de cadena en las regiones amorfas, lo que permite la reorganización del polímero a gran escala. Según la teoría de regiones de rearreglos cooperativos [42], existen regiones donde se pueden producir rearreglos independientemente de su entorno.

La presencia de cada una de estas relajaciones va depender altamente de la distribución de fases en el polímero, lo cual a su vez es fuertemente dependiente de las condiciones de preparación del mismo. En el **Cap. 5** se buscarán optimizar las condiciones de preparación de películas de matriz PVDF con el fin de obtener la **fase β** ferroeléctrica.

1.4. Modelado de las propiedades dieléctricas

1.4.1. Mecanismos de polarización

A nivel macroscópico la polarización está relacionada con el índice de refracción y la constante dieléctrica de los materiales. En ausencia total de polarización, ambas propiedades son iguales a 1, lo cual ocurre únicamente en el vacío. Existen cuatro tipos principales de polarización (dependiendo de la naturaleza del material): electrónica, interfacial (también conocida como iónica-interfacial), dipolar molecular y desplazamiento atómico-iónico (**Fig. 1.5**; [43]). El aporte de cada una de ellas depende principalmente de la densidad numérica de cada una de las especies involucradas como así también de la resistencia al movimiento que presente el medio, especialmente en los casos de polarización interfacial y dipolar.

Polarización Eléctrica

Cuando un átomo o molécula se coloca en un campo eléctrico, los electrones se desplazan ligeramente hacia la dirección positiva del campo. Este proceso ocurre prácticamente de forma instantánea. Este tipo de polarización define la constante dieléctrica a altas frecuencias (ε_∞) y está relacionado directamente con el índice de refracción, $\boldsymbol{n}$. Contribuye a la constante dieléctrica de todos los materiales dieléctricos. La polarización eléctrica está presente en todos los materiales y constituye el aporte principal a la constante dieléctrica de materiales poco polares (líquidos y resinas orgánicos) en el rango de frecuencias en la región UV-visible.

Polarización por desplazamiento Atómico-Iónico

Abarca el rango de frecuencias desde voltaje de continua (VDC) ($f \rightarrow 0$) hasta el infrarrojo. Es el principal mecanismo presente en vidrios, cerámicos y cristales, donde haya iones. Un ejemplo particular de este tipo de polarización es la polarización ferroeléctrica. En los materiales ferroeléctricos existe un desplazamiento de los iones respecto de su centro de simetría, lo que les permite tener una polarización neta en ausencia de campos eléctricos externos.

Polarización Dipolar Molecular

Es importante en el rango VDC hasta la zona de microondas, dependiendo de los dipolos permanentes presentes y de la resistencia de la estructura interna a la rotación. La polarización dipolar es muy importante en el caso de líquidos orgánicos y polímeros, donde las moléculas dipolares tienen una mayor libertad para seguir al campo eléctrico.

Polarización Interfacial

Involucra un movimiento de cargas de largo alcance, el cual puede observarse generalmente a bajas frecuencias. Ocurre típicamente en materiales multifásicos

así como también en cerámicos. Las distintas fases (o granos y bordes de grano en cerámicos, ver **Cap. 3 Sec. 3.3.0.4**) presentan diferentes resistencias al pasaje de corriente, lo que da lugar a una acumulación de cargas en la interfase al aplicar un voltaje. Cada una de estas fases, idealmente, puede representarse como una resistencia en paralelo con una capacitancia.

La polarización interfacial fue una de las primeras en ser descubiertas a principios del siglo XX por Maxwell-Wagner, por lo que también se la conoce como polarización de Maxwell-Wagner o Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Es importante en las mediciones DC y a frecuencias bajas en AC, ya que es la que se desarrolla más lentamente.

El movimiento de largo alcance de los iones hacia las interfases se desarrolla por lo general más lentamente que la rotación de dipolos. Es por este motivo que la polarización interfacial puede observarse a bajas frecuencias mientras que la polarización dipolar puede persistir a mayores frecuencias, pudiendo ambas coexistir en un determinado rango de frecuencias.

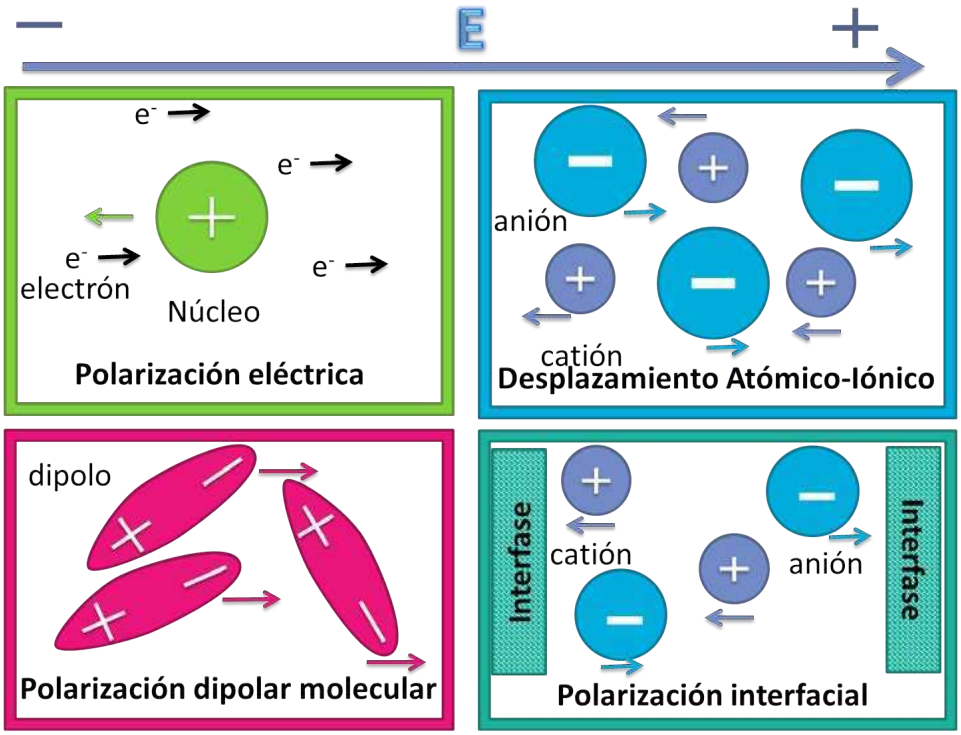

Figura 1.5: Esquematización pictórica de los principales mecanismos de polarización.

1.4.2. Modelo de Debye: Limitaciones

Cuando se aplica un campo eléctrico (**E**) durante tiempos muy largos a un material dieléctrico (no ferroeléctrico) los mecanismos de polarización presentes en el mismo son la polarización eléctrica y la polarización dipolar (**Secc. 1.4.1**). La polarización dieléctrica P del material a un cierto tiempo t está relacionada con la permitividad dieléctrica del vacío (ε_0), la constante dieléctrica (ε) y el campo eléctrico (E). Viene dada por:

$$P(t) = E(t) \cdot \varepsilon_0(\varepsilon - 1) \tag{1.1}$$

En materiales sencillos se asume comúnmente que luego de la aplicación de un campo eléctrico escalón, la polarización decae monoexponencialmente con una constante de decaimiento τ. Si la **Ec. 1.1** se resuelve para un potencial escalón, bajo la condición de decaimiento monoexponencial, y se pasa del análisis temporal al análisis en frecuencia angular, ω, con variables complejas, se obtiene la siguiente expresión para ε en función de ω:

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} - j \cdot \frac{\omega \cdot \tau \cdot (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \tag{1.2}$$

donde ε_s es la constante dieléctrica estática, ε_∞ es la constante dieléctrica a altas frecuencias, ω es la frecuencia angular y τ el tiempo de relajación.

Las partes real e imaginaria de la **Ec. 1.2** son las conocidas expresiones de las relaciones de relajación de Debye [44]. Este tipo de comportamiento es rara vez observado en sistemas reales ya que las propiedades no se encuentran distribuidas homogéneamente en todo el material. Entre otros factores que contribuyen a esta distribución en materiales reales se pueden mencionar:

- escalones, esquinas y terrazas
- inhomogeneidades locales de carga
- regiones donde se conectan dos o más fases

- especies adsorbidas
- variaciones en composición y estequiometría

La cantidad de estos defectos y su distribución en el material determinarán si el mismo puede modelarse o no con el modelo original propuesto por Debye.

2. Técnicas de Caracterización

> Cuando puedes medir aquello de lo que hablas, y expresarlo con números, sabes algo acerca de ello; pero cuando no lo puedes medir, cuando no lo puedes expresar con números, tu conocimiento es pobre e insatisfactorio: puede ser el principio del conocimiento, pero apenas has avanzado en tus pensamientos a la etapa de ciencia.
>
> —William Thomson Kelvin (1824-1907)

2.1. Difracción de Rayos X de polvos

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un difractómetro Philips X-Pert, con una fuente de radiación de Cu Ka (λ = 0,154056 nm). Se realizaron barridos angulares entre 20-60°.

Los tamaños de cristalita promedio, D, fueron determinados mediante la ecuación de Debye-Scherrer (**Ec. 2.1**), ajustando los picos con una función Lorentziana, a partir de la cual se obtuvo el ancho a media altura, β (Full Width Half Maximum, FWHM).

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \tag{2.1}$$

El parámetro k es el factor de forma, el cual en el caso de partículas esféricas es igual a 0,9 (se hizo la aproximación que las partículas obtenidas son esféricas) y θ es el ángulo de Bragg correspondiente al máximo del pico. La indexación se realizó por comparación con datos bibliográficos.

2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de las muestras fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo FESEM Zeiss Supra 40 Gemini. La tensión aplicada fue de 5 kV, con magnificaciones en el rango 500X-200 kX. Las muestras fueron colocadas directamente sobre cinta de carbón. En el caso de las películas elastoméricas, las mismas fueron recubiertas con metales (Au, Pt) para mejorar la calidad de las imágenes, disminuyendo la distorsión de las imágenes por efecto de carga.

La distribución de tamaños fue hecha en base a una muestra no menor a 300 partículas en todos los casos. Los ajustes de los histogramas se hicieron con una función de tipo Lorentziana. Se utilizó el programa ImageJ para determinar los tamaños de las partículas y el programa Origin 8.1 para realizar los ajustes.

2.3. Análisis Químico Elemental

Para analizar la composición química de las muestras se realizaron análisis de espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS) con un detector Oxford, modelo INCAx-Sight. Se adquirieron tomas en diferentes zonas de cada una de las muestras para obtener estadística en cuanto a la composición elemental de las muestras.

2.4. Espectroscopía de Infrarrojo

Cerámicos. Se realizaron estudios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los espectros fueron adquiridos con un equipo Nicolet 8700, utilizando un detector DTGS. Las muestras fueron introducidas en pastillas de KBr. El rango espectral abarcó (4000-400) cm^{-1} y la resolución fue de 4 cm^{-1}.

Películas Elastoméricas. Cuando se requiere trabajar de modo no invasivo con las muestras, como es el caso de las películas, se utiliza la técnica de reflectancia

total atenuada (ATR). En conjunto con la espectroscopía IR permite el análisis *in situ* de las muestras sin necesidad de procesarlas. Los espectros FTIR de las películas elastoméricas fueron adquiridos con un equipo Nicolet 8700 con accesorio de ATR Smart Orbit, de única reflexión horizontal con cristal de diamante. El detector empleado fue del tipo DTGS. Se barrió en el rango de números de onda de (4000-400) cm^{-1} y la resolución fue de 4 cm^{-1}.

2.5. Calorimetría Diferencial de Barrido

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) es posible observar la temperatura correspondiente a transiciones de fase. En el caso de los materiales (anti)ferroicos es posible ver las temperaturas de Curie (Néel). Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de 10 °C $\cdot min^{-1}$ y un flujo de N_2 (g) de 30 mL $\cdot$ min $^{-1}$.

2.6. Termogravimetría

La pérdida de masa de muestras de $BiFeO_3$ preparadas por diferentes métodos se estudió por análisis termogravimétrico (TGA) hasta 1000 °C en atmósfera oxidante. Se empleó una termobalanza TGA 51H SHIMADZU. El flujo de oxígeno fue de 75 mL$\cdot min^{-1}$ y la rampa de calentamiento de 10 °C $\cdot$ min $^{-1}$.

2.7. Determinación de Área Superficial

El área superficial se determinó por el método BET basado en la teoría de Braunauer, Emmett y Teller. La formulación matemática de la misma se muestra en la **Ec. 2.2**

$$V_{ads}(STP) = \frac{V_m(STP) \cdot K_m \cdot \frac{P}{P_0}}{(1 - \frac{P}{P_0})[1 + (K_m - 1) \cdot \frac{P}{P_0}]} \tag{2.2}$$

donde $V_{ads}(STP)$ es el volumen adsorbido en condiciones STP (1 atm y 273 K), $V_m(STP)$ es el volumen de gas máximo adsorbido en condiciones STP cuando todos los centros activos están cubiertos por una molécula de gas (sorbato), también denominado volumen de monocapa y K_m es la constante termodinámica de adsorción de monocapa.

La técnica consiste en aplicar diferentes presiones de N_2 a una masa conocida de muestra a temperatura de N_2 líquido y calcular la cantidad de N_2 adsorbido por diferencia de presión. Previo a su análisis las muestras fueron degasadas a 200 °C por 7 horas.

2.8. Perfilometría

El espesor de las películas de matriz SBR y PVDF (ℓ) se midieron con un perfilómetro de superficie (Veeco, modelo Dektak 150). Las muestras se colocaron en un portaobjetos de microscopio, el cual se mueve debajo de una punta de diamante, analizando la muestra a una velocidad del orden de 125 $\mu m \cdot s^{-1}$. La punta está conectada a un transformador diferencial variable lineal, el cual produce y procesa la señal eléctrica que corresponde a las vibraciones de superficie de la muestra. Se removió parte de la muestra en el centro de las películas para determinar la línea de base. Las mediciones fueron realizadas en diferentes regiones de las películas. El rango de la distancia total barrida por la punta fue de 5000 μm, incluyendo el sustrato.

2.9. Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica útil para analizar la rugosidad de las películas y la distribución de las partículas en la matriz polimérica. El equipo empleado fue un AFM-STM Di-Veeco MMAFM Nanoscope IIIA. Se barrieron áreas de hasta $20 \times 20\ \mu m^2$.

2.10. Curvas de Magnetización

Se midieron curvas de magnetización a temperatura ambiente en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM, LakeShore 7400). Para ello se pesaron 10-80 mg de muestra, se envolvieron en cinta de Teflon y se colocaron en el portamuestra del equipo. Se realizaron ciclos llevando primeramente al campo máximo (1,8 T), luego disminuyendo hasta el mínimo y finalmente volviendo al punto de partida, midiendo cada 25 mT. La constante de integración utilizada fue de 10 s para cada punto medido.

2.11. Espectroscopía Mössbauer

La absorción resonante de fotones γ, provenientes de transiciones nucleares, sin pérdida de energía por retroceso, se conoce como efecto Mössbauer. La técnica asociada a este efecto requiere dos núcleos prácticamente idénticos, uno de los cuales funciona como fuente y el otro es el receptor. Para lograr esta condición la fuente de radiación gamma (en el caso estudiado ^{57}Co que decae a ^{57}Fe) debe moverse a cierta velocidad.

Un espectro Mössbauer provee información sobre la energía del núcleo y cómo la misma se ve modificada por el entorno y sobre la dinámica de las transiciones y la red que contiene el núcleo. En concreto, esta técnica hipersensible permite estudiar tanto la estructura atómica y nuclear y las propiedades químicas y magnéticas de los materiales como los estados de oxidación y de spin. El espectro experimental representa la envolvente de la superposición de los espectros individuales (subespectros) de todos los compuestos de hierro contenidos en la muestra en estudio y el área de cada subespectro es proporcional a la cantidad de fase presente.

Las interacciones eléctricas y magnéticas que existen entre el núcleo sonda y su entorno, se denominan interacciones hiperfinas y se cuantifican a partir de tres parámetros hiperfinos o parámetros Mössbauer: el corrimiento isomérico (CI), el des-

doblamiento cuadrupolar (QS) y el campo magnético hiperfino ($\mathbf{B}_{hf}$). Tanto CI como QS son parámetros que dan información sobre la interacción entre las distribuciones de carga electrónica y nuclear. Por otro lado, B_{hf} brinda información sobre la interacción entre el espín electrónico y los momentos magnéticos nucleares.

CI describe la interacción monopolar eléctrica entre la carga nuclear y el potencial debido a los electrones de su entorno y se manifiesta en un espectro como un desplazamiento del cero de velocidad. Este parámetro brinda información, entre otras, sobre las propiedades de enlace, la electronegatividad, el estado de espín y el estado de oxidación del Fe presente en la muestra.

QS, por otro lado, describe la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo. La interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración de los niveles nucleares, por lo que produce un desdoblamiento del espectro, obteniéndose un doblete. En el espectro se mide el QS como la distancia entre los dos picos del doblete.

Por su parte, $\mathbf{B}_{hf}$ brinda información sobre las interacciones entre el momento dipolar magnético y un campo magnético B externo al núcleo. La interacción magnética rompe completamente la degeneración de los niveles nucleares con espín distinto de cero. El espectro observado en este caso posee 6 picos, es decir, es un sexteto.

Las mediciones Mössbauer a temperatura ambiente se llevaron a cabo en el Centro Atómico Constituyentes en colaboración con la Dra. Cinthia Ramos, con un espectrómetro convencional en geometría de transmisión con aceleración constante. La fuente utilizada fue de ^{57}Co en matriz de Rh. Los barridos fueron realizados en un rango de velocidades $\pm$ 11 $mm \cdot s^{-1}$. Los ajustes de los espectros obtenidos se realizaron con el programa Normos [45]. Los valores de CI están referidos al del Fe metálico. Tanto CI como QS tienen unidades de $mm \cdot s^{-1}$ y $\mathbf{B}_{hf}$ se expresa en Tesla (T).

2.12. Diseño de experimentos de propiedades dieléctricas

2.12.1. Cerámicos

Para las mediciones de propiedades dieléctricas los polvos fueron compactados en forma de discos (F=300 kgf). Con el fin de mejorar el contacto entre las muestras y los electrodos, se introdujo una lámina de oro entre los electrodos de bronce y los discos y se aplicó una presión sobre la muestra. La presión ejercida fue medida con un sensor de fuerza. Se varió la presión para analizar si se producen cambios en las propiedades dieléctricas de las muestras por deformación mecánica.

2.12.2. Películas elastoméricas

El electrodo inferior utilizado fue el sustrato conductor correspondiente (n-Si para películas de matriz SBR o Al para películas de matriz PVDF). El electrodo superior fue fabricado con pintura de plata y se diseñó por fotolitografía (**Fig. 2.1**).

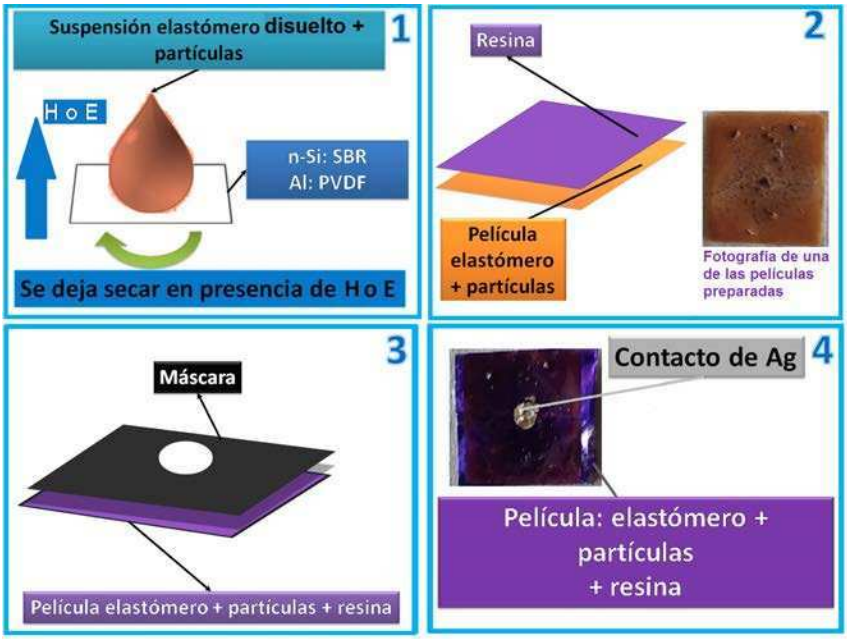

Figura 2.1: Esquema de la preparación de contactos de películas elastoméricas para las mediciones de propiedades dieléctricas.

Se empleó un spin coater modelo SPIN-1200D (MIDAS SYSTEM) y un equipo de fotolitografía MDA-400M (MIDAS SYSTEM). El fotolitógrafo posee una lámpara de mercurio de 350 W. Sobre las muestras se depositó una capa de laca fotosensible negativa MEHWELL II (Argentina). Se dejaron las muestras expuestas a luz ultravioleta durante 300 s. Posteriormente se revelaron (revelador MEHWELL, Argentina) y se enjuagaron las películas cubiertas con sus máscaras.

2.13. Medidas de propiedades dieléctricas

2.13.1. Espectroscopía de Impedancia Dieléctrica

Se realizaron barridos entre 0,1 Hz y 1 MHz con un potenciostato TEQ 4 (Argentina). La amplitud del voltaje de alterna (VAC) utilizada fue de 50 mVpp (cerámicos $Bi_{1-x}Y_xO_3$) o 1000 mVpp (películas elastoméricas). Los datos obtenidos a partir de las mediciones son la frecuencia (f), el módulo de la impedancia (Z), la parte real de la impedancia (Z'), la parte imaginaria de la impedancia (Z") y la fase (φ) mediante el programa TEQ4_Z. A partir de los mismos es posible calcular las otras funciones de impedancia, que revelan información adicional sobre las propiedades dieléctricas, tal como se detalla en las **Ecs. (2.3-2.6)**.

Cuando los valores de ε son tan grandes no es posible apreciar los procesos de relajación en los gráficos de ε' vs *f*. En tales casos es conveniente utilizar el formalismo del módulo dieléctrico (**M**) (ver **Cap. 5 Subsc. 5.3.3.2**).

$$\varepsilon' = \frac{|Z''|}{\omega \cdot C_0 \cdot |Z|^2} \tag{2.3}$$

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega \cdot C_0 \cdot |Z|^2} \tag{2.4}$$

$$M' = \frac{\varepsilon'}{|\varepsilon|^2} \tag{2.5}$$

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{|\varepsilon|^2} \tag{2.6}$$

donde $|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$, $|\varepsilon|^2 = \varepsilon'^2 + \varepsilon''^2$, $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ es la frecuencia angular y C_0 es la capacidad dieléctrica del vacío:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{\ell} \tag{2.7}$$

siendo ε_0 la constante dieléctrica en el vacío, ℓ el espesor de la muestra y A el área del electrodo. El análisis de los resultados se realizó con los programas Origin 8.1 y EIS Spectrum Analyser 1.0 [46].

2.13.2. Corrientes de Fuga

La resistividad medida aplicando VDC de las muestras, ρ, se obtuvo a partir de gráfico de corrientes de fuga. La relación matemática que vincula la resistividad (ρ) con la resistencia, R, es:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{\ell} \tag{2.8}$$

2.13.2.1. Cerámicos

Se hizo un barrido manual de voltaje entre 0-30 V y se midió la corriente utilizando un amperómetro Keithley 193A System DMM.

2.13.2.2. Películas Elastoméricas

La medición de corriente eléctrica en función del voltaje aplicado se realizó con un equipo Precision LC Material Analyzer (Radiant Technologies). El perfil de voltaje aplicado se muestra en la **Fig. 2.2**. El voltaje máximo aplicado depende de la conductividad de la muestra. Se tomó como criterio el voltaje máximo al cual la muestra presenta conductividad del orden de 1×10^{-5} A.

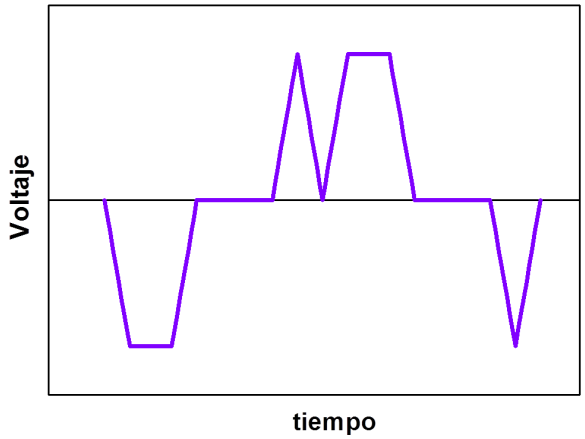

Figura 2.2: Perfil de voltaje utilizado para la medición de corrientes de fuga en películas elastoméricas.

.

2.13.3. Curvas de Polarización Dieléctrica

Las curvas de polarización dieléctrica de las películas elastoméricas se midieron en un Precision LC Material Analyzer (Radiant Technologies). La técnica consiste en aplicar un barrido de voltaje en una serie de pasos. En cada paso, la corriente inducida en la muestra es convertida en polarización por el software Vision provisto por Radiant Technolgies. La velocidad de barrido utilizada fue de 1562.5 Hz y se utilizó una onda bipolar (**Fig. 2.3**). En el caso de las mediciones de polarización dieléctrica de los discos compactos de BYFO-100x resultaron muy ruidosas por lo que no fue posible obtener información sobre este tipo de muestras y por lo tanto se omite informar sus resultados.

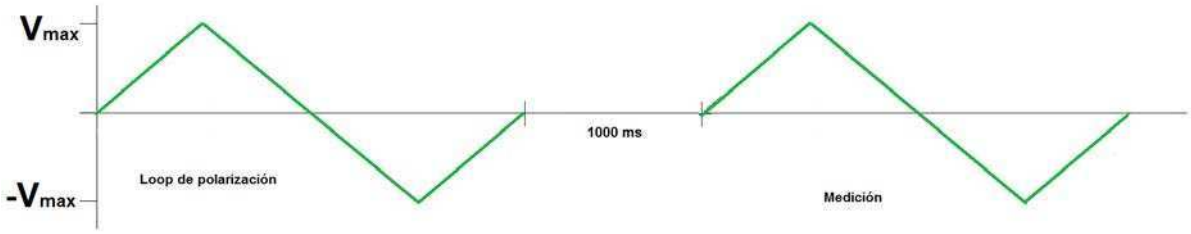

Figura 2.3: Perfil de voltaje utilizado para mediciones de polarización dieléctrica.

2.13.4. Medición de efecto magneto-eléctrico

Se midieron las curvas de polarización dieléctrica a temperatura ambiente y a diferentes campos magnéticos estáticos, utilizando electroimanes de baja impedancia Varian modelo V3703 (**Fig. 2.4**). Estos electroimanes proveen campos magnéticos estáticos muy estables.

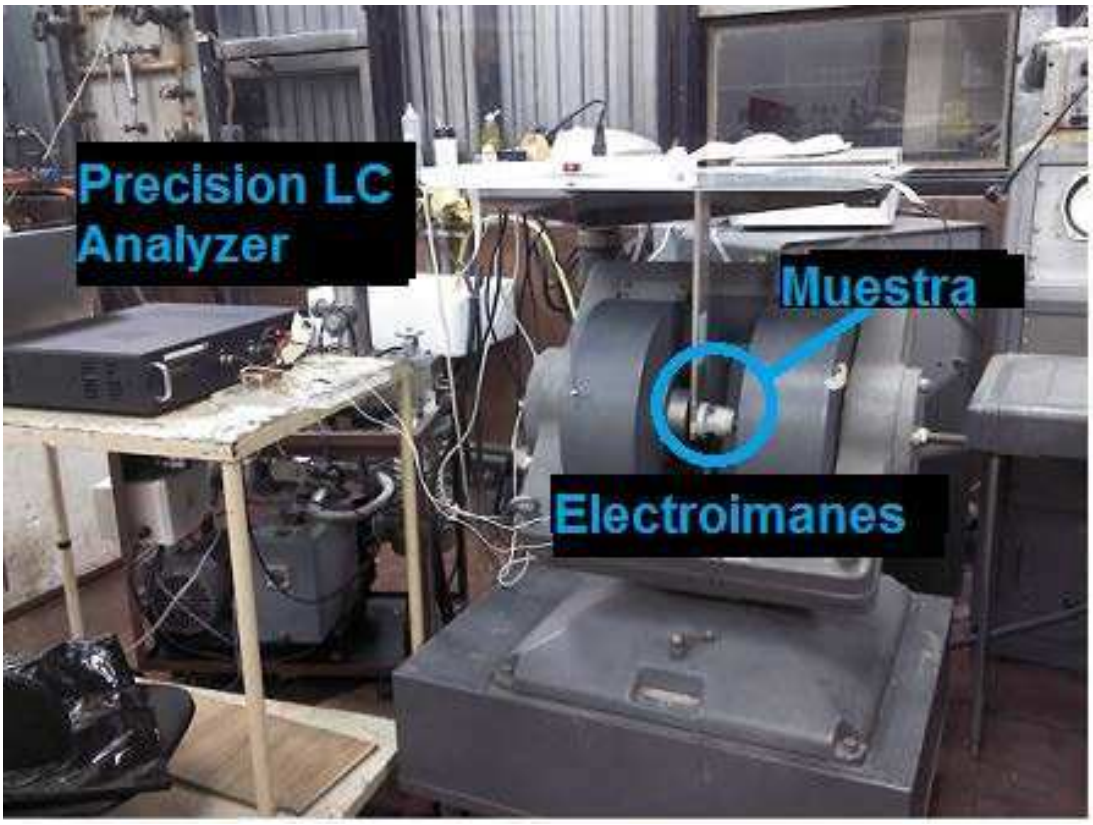

Figura 2.4: Diseño experimental empleado para la medición del efecto magneto-eléctrico (Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, UBA).

2.14. Métodos Computacionales

Con el fin de analizar la relación entre estructura y propiedades en $BiFeO_3$ se llevaron a cabo simulaciones computacionales. Los cálculos fueron realizados por las Dras. Andrea Barral y Solange Di Napoli en el Centro Atómico Constituyentes (Comisión Nacional de Energía Atómica).

Se realizaron cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT), basados en

primeros principios o *ab initio*. Se caracterizan por ser independientes de parámetros, o sea que basta definir la carga nuclear y la estructura cristalina para obtener por resultado la densidad de carga de los electrones del sistema a temperatura del cero absoluto.

Estos cálculos tienen un alto costo computacional que lleva al desarrollo de distintas tácticas para resolverlos. Uno de los códigos más usados es el VASP [47], que sólo tiene en cuenta los electrones de valencia. Este código utiliza una base de ondas planas deslocalizadas en todo el espacio.

Se tomó una celda de 40 átomos, los cuales fueron ordenados en una estructura *R3c* y *Pnma* ambas con estructura antiferromagnética tipo G. En estos cálculos los efectos de tamaño de grano no fueron tenidos en cuenta, es decir, se trabajaron con estructuras tipo *bulk*. Se calcularon las energías de las mencionadas estructuras variando los parámetros de red (y así el volumen) a temperatura cero. Para observar con mayor claridad el cambio en la energía de las estructuras, es un método usual restar una función empírica de referencia E_{ref} [48]. Esta E_{ref} depende de cada sistema. En este caso se tomó la siguiente función:

$$E_{ref}(eV) = -252 - 68x \tag{2.9}$$

donde x es la proporción de Y que reemplaza a Bi (ver **Tabla 3.1**). La misma metodología fue empleada para analizar la influencia de la sustitución con Y. Debido a los largos tiempos de cálculo requeridos, las simulaciones fueron realizadas para sustituciones del 12,5, 25 y 50 % de Bi por Y.

3. Síntesis y Caracterización de Cerámicos

> Los químicos son una extraña clase de mortales que, impedidos por un impulso casi maníaco, buscan su placer entre humos y vapores, hollín y llamas, venenos y miserias. Y aún así, entre estos males vivo tan placenteramente que antes moriría que cambiar de lugar con el rey de Persia.
>
> —Johann Joachim Becher
>
> Physica Subterranea (1667)

3.1. Nomenclatura de las muestras

En este capítulo se presentarán resultados relacionados con la síntesis y caracterización de muestras de ferritas de bismuto (Bi) sin sustituir y sustituidas en la posición del Bi por itrio (Y). Se denomina x a la proporción de Y (en relación a Bi) empleada en la síntesis. La nomenclatura que se utilizará para nombrar los compuestos sintetizados se presenta en la **Tabla 3.1**.

3.2. Síntesis de BYFO-100x

Existen diversas rutas sintéticas para obtener $BiFeO_3$ y sus derivados sustituidos, tales como basadas en precursores de complejos metálicos [32, 49], sol-gel [15, 50],

co-precipitación [16], estado sólido [8] y el método hidrotermal [17, 19]. En una primera instancia se intentó obtener $BiFeO_3$ mediante síntesis del tipo sol-gel, usando etilenglicol (EG), ácido tartárico y ácido málico [15]. Sin embargo los compuestos obtenidos en la síntesis no resultaron de excelente pureza, como se mostrará en la **Secc. 3.3**.

Tabla 3.1: Nomenclatura utilizada para nombrar a $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$.

Fórmula	Código BYFO-100x
$BiFeO_3$	BYFO-0
$Bi_{0,95}Y_{0,05}FeO_3$	BYFO-5
$Bi_{0,90}Y_{0,10}FeO_3$	BYFO-10
$Bi_{0,80}Y_{0,20}FeO_3$	BYFO-20

Método Sol-Gel Se disuelven cantidades equimolares de $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ y $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ en HNO_3 (pH 1-2). A la mezcla de precursores metálicos se le agrega EG y ácido tartárico. Se deja agitando todo a 150 °C durante 1,5 hs. Se obtiene un gel, el cual se deja secar a 200 °C. Se realizan lavados con agua calidad MilliQ y finalmente con etanol con el fin de eliminar impurezas y restos de precursores. Se calcina a 400 y 600 °C por 2 hs.

Método Co-precipitación La síntesis de BYFO-100x que resultó satisfactoria se realizó mediante el método de coprecipitación ácido-base [51]. Se disuelven cantidades estequiométricas de $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$, $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ o $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ y Y_2O_3 en 25 mL de HNO_3 65 %. La mezcla se mantiene bajo agitación a 60 °C hasta disolución completa. Se deja enfriar a temperatura ambiente y luego se gotea desde una ampolla de decantación hacia un vaso de precipitados que contiene 200 mL de NH_3 3 M. El pH se mantiene constante en 9,3 por adición de NH_3. La aparición de sólido rojo ocurre de forma inmediata. Finalizada la adición de la solución que contiene los

cationes metálicos se deja la suspensión bajo agitación vigorosa por 2 horas. El sólido se separa por centrifugación a 12.000 G por 20 minutos. El precipitado obtenido se lava con agua MilliQ hasta que el sobrenadante alcance pH 7. Luego se seca a 50 °C por 24 horas y finalmente se calcina a 400 y 500 °C. Las muestras se pulverizan para su posterior caracterización.

3.3. Caracterización de BYFO-100x e influencia del grado de sustitución con Y

3.3.0.1. Análisis Estructural

Método Sol-Gel Se realizaron estudios de termogravimetría para determinar la temperatura óptima de calcinación que permite eliminar los precursores orgánicos. Se observó pérdidas de masa entre 150-200 °C, correspondiente a agua y dióxido de carbono. La mayor pérdida de masa ocurre cerca de los 300 °C que corresponde a los nitratos y precursores orgánicos.

Mediante DRX se analizó la pureza de los compuestos sintetizados y la influencia de la temperatura de calcinación en la estructura cristalina (**Fig. 3.1**).

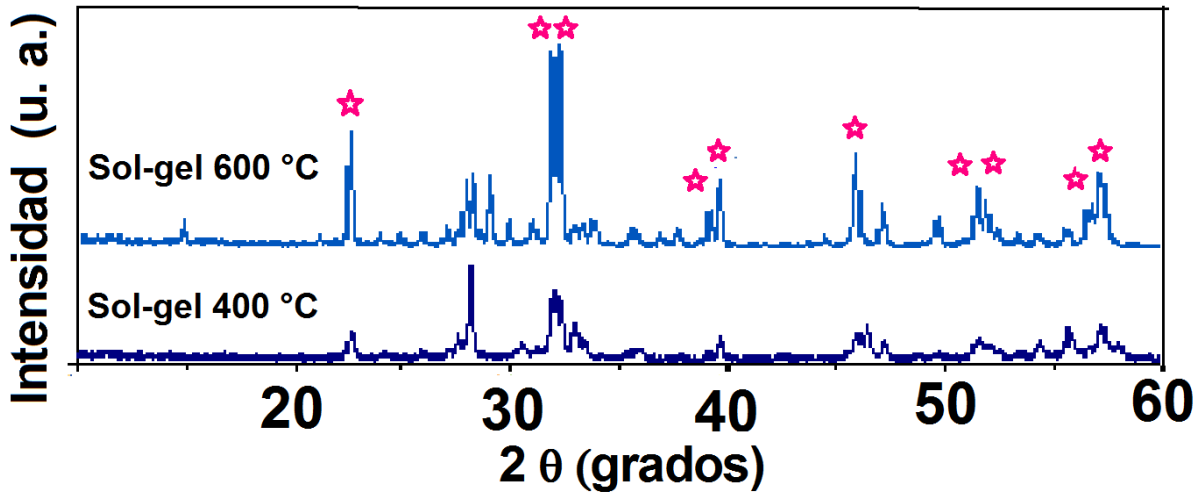

Figura 3.1: Difractogramas de rayos X de $BiFeO_3$ sintetizados por el método sol-gel, calcinados a diferentes temperaturas. Las estrellas señalan los picos correspondientes a la fase perovskita.

Se observa que además de los picos correspondientes a la estructura de perovskita (indicados con estrellas en la **Fig. 3.1**) hay otros picos correspondientes a otras fases no deseadas. Si bien a temperaturas mayores a 300 °C los precursores de síntesis son eliminados, ocurre una separación de fases en las muestras de $BiFeO_3$ sintetizadas por este método. Por este motivo se decidió no proseguir con la caracterización y cambiar el método de síntesis.

Método Co-precipitación Una vez determinadas las condiciones óptimas para la síntesis de $BiFeO_3$ cristalino y puro, se procedió a estudiar el efecto de la sustitución parcial de Bi por Y. Los difractogramas de rayos X para las muestras con diferente grado de sustitución se muestran en la **Fig. 3.2**.

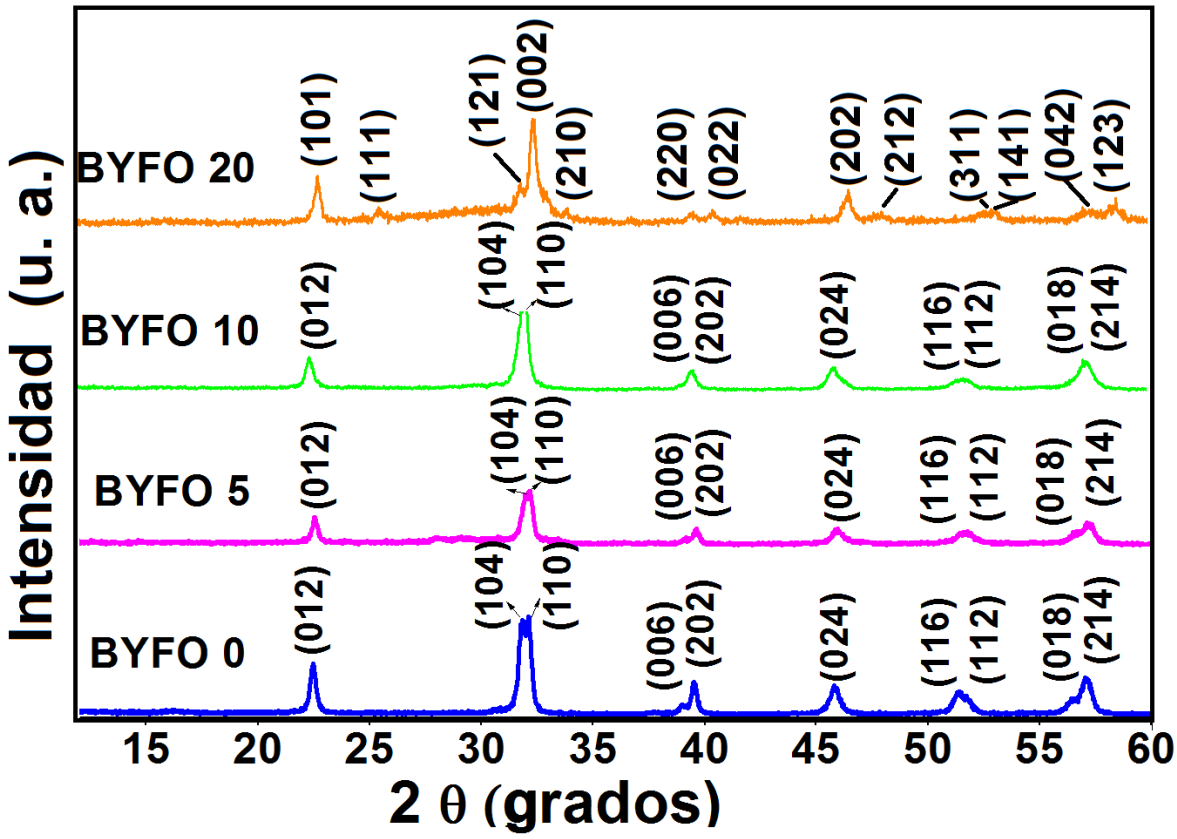

Figura 3.2: Difractogramas de Rayos X a temperatura ambiente de BYFO-100x calcinadas a 500 °C.

La estructura de los compuestos BYFO-100x con 100x=0-10 es romboédrica, tal como se espera para las perovskitas (JCPD 01-072-7678). Para 100x=20 se observan

cambios importantes en la cantidad de picos y en su intensidad, lo cual es coherente con una transición de fase observada por diferentes autores al reemplazar Bi con diferentes iones metálicos [10, 32, 33, 52-54]. Por comparación con estos trabajos y teniendo en cuenta que $YFeO_3$ presenta una estructura ortorrómbica [55] se puede inferir que BYFO-20 presenta una fase ortorrómbica. Este cambio de fase está asociado a la distorsión de la red cristalina por el reemplazo de Bi con Y, tal como informan otros autores que sustituyen el Bi con . Este tipo de transiciones son conocidas como transiciones morfotrópicas de fase y también fueron observadas mediante los cálculos de DFT (**Secc. 3.3.1**). En compuestos piezoeléctricos exiten las denominadas fases morfotrópicas de frontera (MPB), donde los mismos presentan propiedades dieléctricas y piezoléctricas anormalmente elevadas, las cuales se originan en el acoplamiento entre las fases romboédrica y ortorrómbica [56]. Finalmente es importante destacar que todos los compuestos obtenidos son esencialmente puros, a diferencia de otros métodos de síntesis [17, 32, 57]. Sin embargo, para la determinación concluyente de la ausencia de otras fases se requiere de técnicas hiperfinas como la espectroscopía Mössbauer, tal como se analizará en la **Sec. 3.3.0.3**.

En la **Tabla 3.2** se muestran los tamaños de cristalita obtenidos para las muestras a partir de los difractogramas de la **Fig. 3.2**.

Tabla 3.2: Tamaños de cristalita y partícula obtenidos a partir de la ecuación de Scherrer y el programa ImageJ respectivamente.

Muestra	Tamaño de cristalita (nm)	Tamaño de partícula (nm)
BYFO-0	25 ± 6	38,4 ± 0,4
BYFO-5	19 ± 7	27,9 ± 0,4
BYFO-10	15 ± 5	21,9 ± 0,3
BYFO-20	6 ± 2	11,4 ± 0,3

Las partículas obtenidas por el método de co-precipitación se encuentran fusio-

nadas entre sí, formando aglomerados, tal como se muestra en la **Fig. 3.3**. Los aglomerados tienen en general límites bien definidos, lo cual junto a los difractogramas de rayos X (**Fig. 3.2**), son indicios de que las muestras presentan un alto grado de cristalinidad [49].

La formación de aglomerados es común para este tipo de compuestos, independientemente del método de síntesis empleado [49, 50]. Este hecho está relacionado con la naturaleza de las sustancias de tamaño nanoscópico, donde la interacción entre partículas debido a fuerzas de tipo London son muy importantes [58]. La formación y el tamaño de los aglomerados está relacionado directamente con la temperatura de calcinación. A mayor temperatura, mayor cantidad y tamaño de los aglomerados [58]. Reduciendo la temperatura se obtendrían menos aglomerados y de menor tamaño, pero como contrapartida la densidad y en consecuencia las propiedades dieléctricas y mecánicas de las muestras así sntetizadas serían deficientes. Por estos motivos se decidió fijar la temperatura de calcinación en 500 °C.

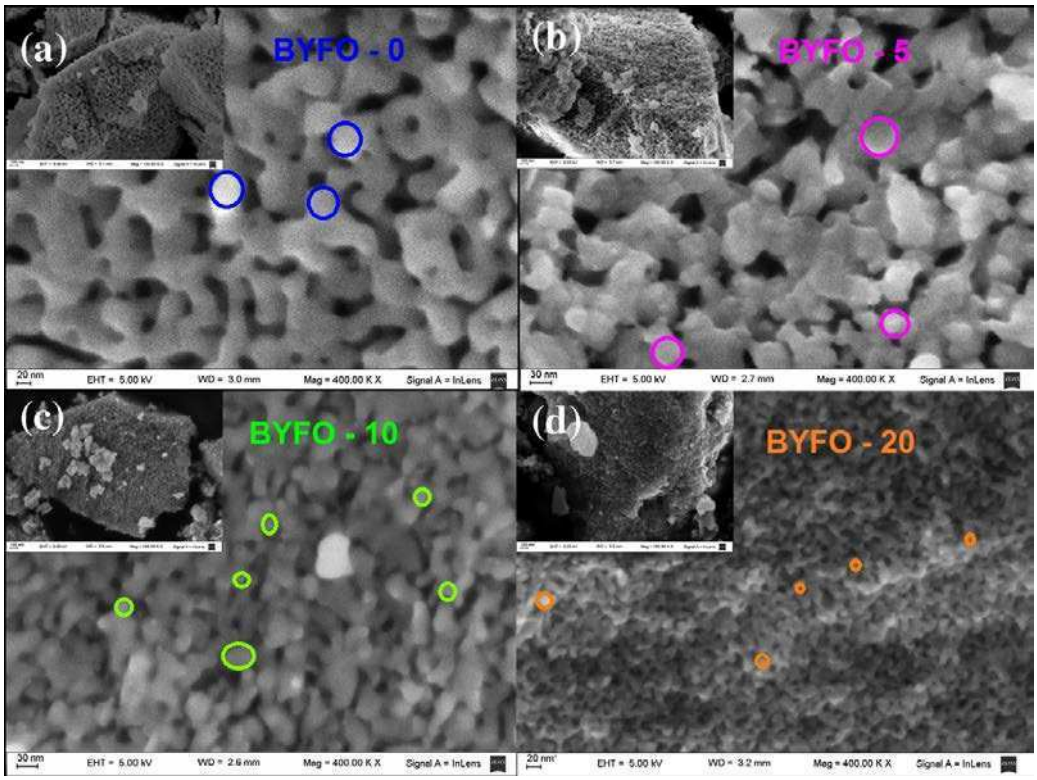

Figura 3.3: Micrografías SEM de BYFO-100x.

El tamaño de partícula se estimó considerando que las partículas individuales son esferoides (ver **Fig. 3.3**). Los histogramas de distribución de tamaños se muestran en la **Fig. 3.4**. Se observa una disminución tanto en el tamaño de partícula como en el tamaño de cristalita al aumentar el grado de sustitución con Y (**Tabla 3.2**). La disminución del tamaño de partícula podría en principio relacionarse con la disminución de las vacancias de oxígeno que ocurre con el aumento del grado de sustitución con Y, tal como postulan Zhang *et al* [33]. Así, al disminuir el número de aniones libres también lo haría la velocidad de crecimiento de las partículas [59]. Sin embargo, como se verá en el análisis por espectroscopía Mössbauer (**Sección 3.3.0.3**), en las muestras sintetizadas en esta tesis no se detectó la presencia de Fe^{2+} y por ende tampoco vacancias de oxígeno. Por otro lado, el radio iónico del Y (0,9 Å) es menor que el de Bi (1,03 Å) [60], lo cual puede contribuir a la disminución en el tamaño de cristalita.

La composición promedio de las muestras determinadas por EDS se muestran en la **Tabla 3.3**. Los valores obtenidos son similares a las cantidades usadas para la preparación de las muestras, lo que indica que la sustitución fue altamente satisfactoria.

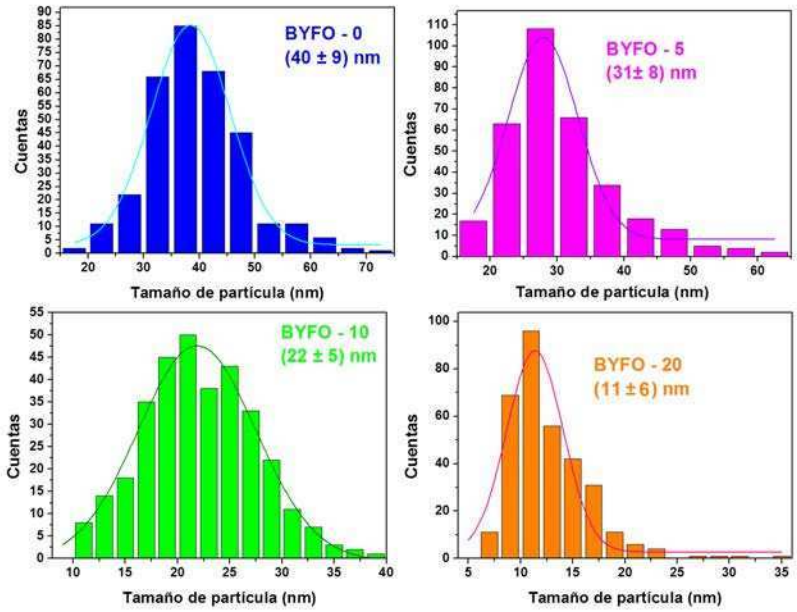

Figura 3.4: Histogramas de distribución de tamaño de BYFO-100x.

Tabla 3.3: Valores relativos de concentración de elementos obtenidos por EDS. Se tomó la cantidad de Bi igual a 1 como referencia.

Muestra	Bi	Fe	O	Y
BYFO-0	1	0,96	4,32	-
BYFO-5	1	0,95	4,70	0,02
BYFO-10	1	0,9	4,2	0,1
BYFO-20	1	1,2	4,7	0,2

Por FTIR (**Fig. 3.5**) se detectaron picos de absorción característicos de arreglos octaédricos en perovskitas, tales como el flexión Fe–O (430 cm^{1}), estiramientos Fe–O ($\approx$ 525 cm^{1}) y Bi/Y–O ($\approx$ 490 y $\approx$ 590 cm^{1}) [17, 32]. Se observan ligeros corrimientos por la presencia de Y.

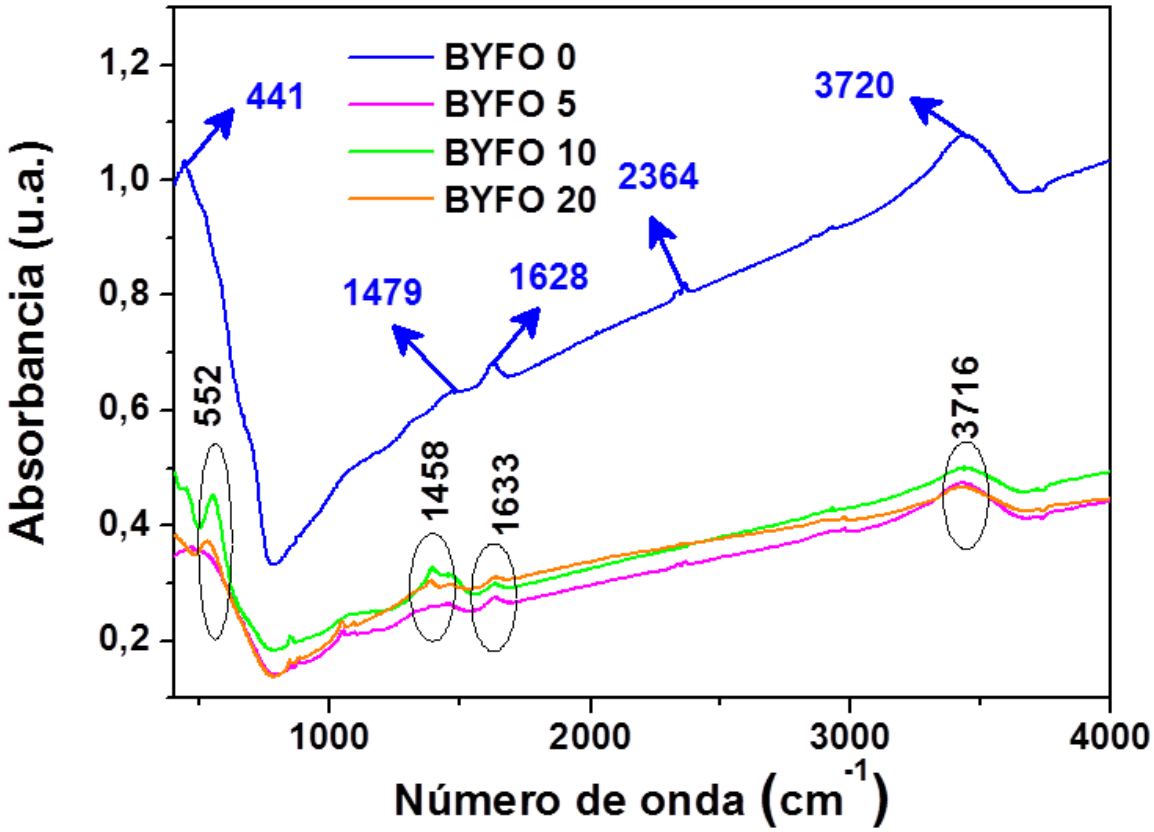

Figura 3.5: Espectros FTIR de BYFO-100x.

Mediante DSC (**Fig. 3.6**) se detectaron picos de absorción de calor en temperaturas asociadas a la transición antiferromagnética (T_N, temperatura de Néel), similares a las reportadas previamente para ferritas de bismuto [15, 61, 62]. Los valores de calor de

transición antiferromagnética se encuentran en el rango 3,8-6,3 $J \cdot g^{-1}$. La disminución en los valores de T_N con el grado de sustitución ha sido reportada para ferritas de bismuto sustituidas con diferentes cationes y en mezclas [29, 63-65]. La temperatura de transición magnética depende de la fuerza de la interacción de intercambio, la cual se ve debilitada por la disminución del tamaño de partícula [63]. Esto constituye una nueva evidencia que la disminución del tamaño de partícula inducido por el aumento del grado de sustitución con Y genera cambios en la estructura de las ferritas de bismuto.

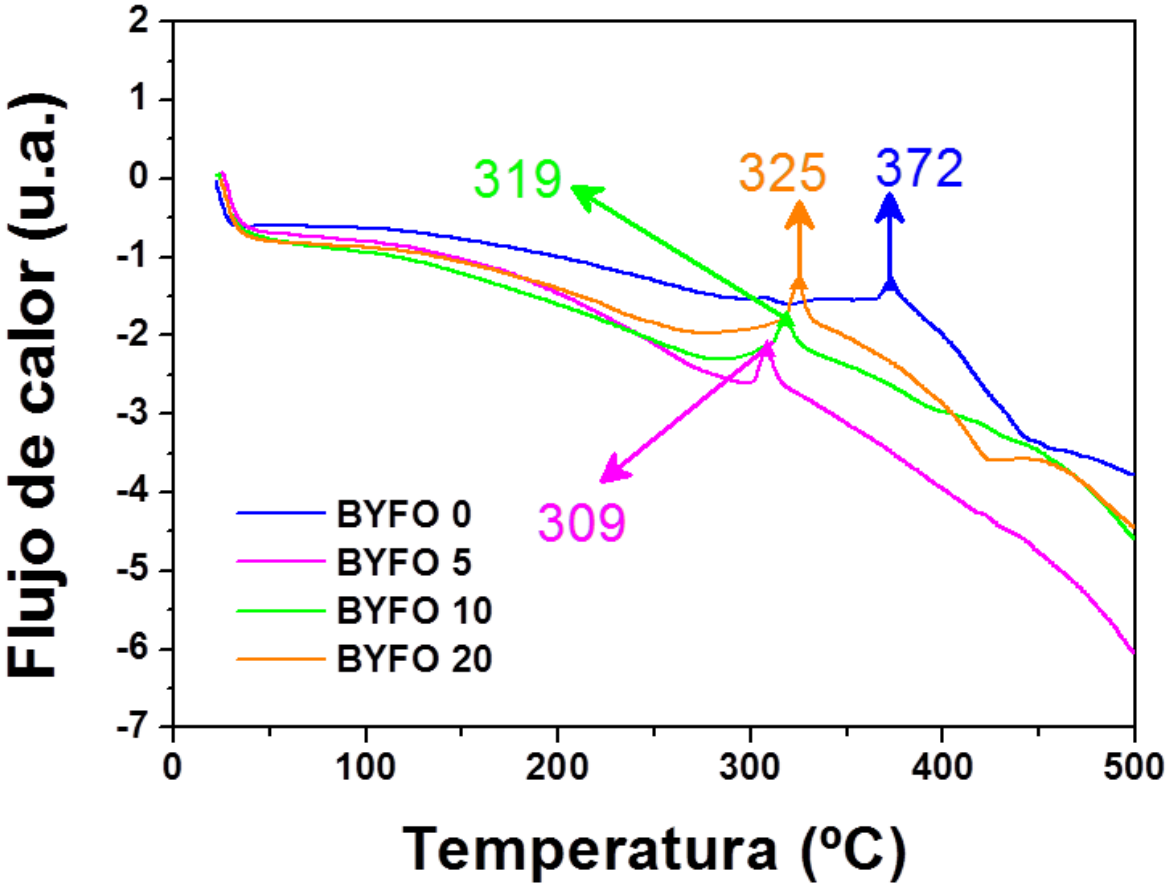

Figura 3.6: Curvas de DSC de los compuestos BYFO-100x.

Los ajustes por isotermas BET se muestran en la **Fig. 3.7**, donde se puede apreciar la presencia de una leve histéresis en todas las muestras. Este hecho, sumado a la presencia de una meseta en prácticamente todo el rango de presiones permite concluir que son isotermas denominadas de tipo IV [66]. La aparición de la histéresis en

general se encuentra relacionada con presencia de poros de determinada geometría [66]. Al producirse la adsorción el gas se condensa primeramente en las paredes de los poros hasta llenarlos. Pero al ocurrir la desorción, la misma comienza a darse desde las partes externas de los poros. Esta diferencia en los procesos de adsorción y desorción es la responsable de la presencia de histéresis. No se encontró una relación entre la cantidad de Y en las muestras con el área superficial. Las áreas superficiales calculadas por BET se encuentran en el rango 2-30 $m^2 \cdot g^{-1}$ comparable a lo reportado por otros autores para ferritas de bismuto sin sustituir [67-69]. Estos valores junto a la no muy marcada histéresis de las isotermas BET permiten inferir que la muestra no es altamente porosa, lo cual es deseable por ejemplo para optimizar las propiedades dieléctricas ya que implica un alto grado de compactación en las muestras [58].

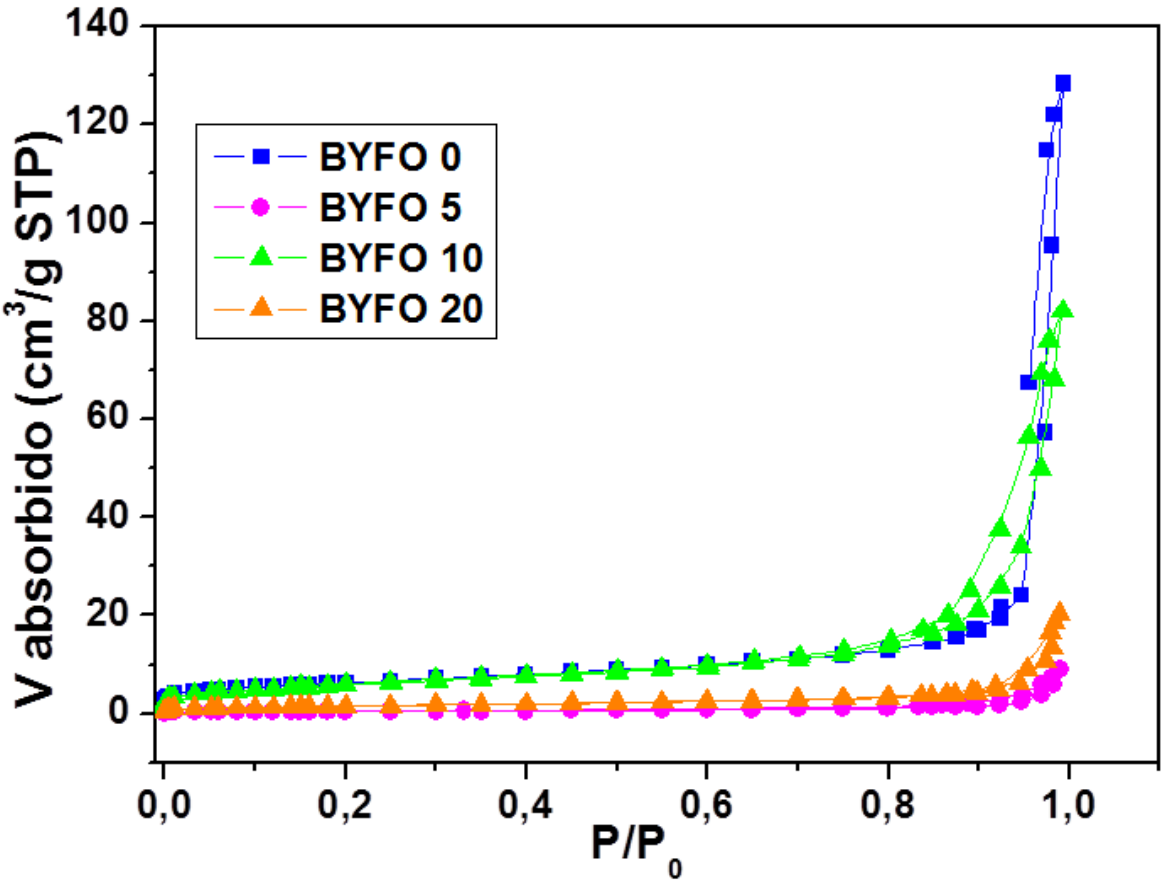

Figura 3.7: Isotermas de adsorción de N_2 (g) de BYFO-100x. Las curvas continuas representa el ajuste por isotermas BET.

La caracterización estructural de las muestras BYFO-100x muestra que los compuestos sintetizados por el método de co-precipitación son puros (monofásicos). Además hay una clara influencia del grado de sustitución con Y en la estructura, hecho que se relaciona con la disminución del tamaño de partícula. Se observan distorsiones en la estructura cristalina, corrimientos en los valores de temperatura de Néel y en los máximos de los espectros FTIR.

3.3.0.2. Propiedades Magnéticas

En la **Fig. 3.8** se muestran las curvas de magnetización medidas a temperatura ambiente y los parámetros más relevantes obtenidos a partir de ellas en la **Tabla 3.4**. Los compuestos BYFO-100x (100x=0-10) presentan un comportamiento débilmente ferromagnético (WFM). Los valores de magnetización remanente son similares a los reportados por otros autores [8, 33, 70-72]. El campo coercitivo obtenido para BYFO-10 es de un orden de magnitud mayor que los obtenidos para $Bi_{0,7}Eu_{0,3}FeO_3$ [33] y $BiFeO_3$ de tamaño similar [72], 5 veces mayor que para $BiFe_{0,95}Co_{0,05}O_3$ [71] y 2 veces mayor que para $Bi_{0,9}Sm_{0,1}FeO_3$ [8]. Con $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$ se obtienen mayores campos coercitivos pero el compuesto sintetizado es una mezcla de fases [53].

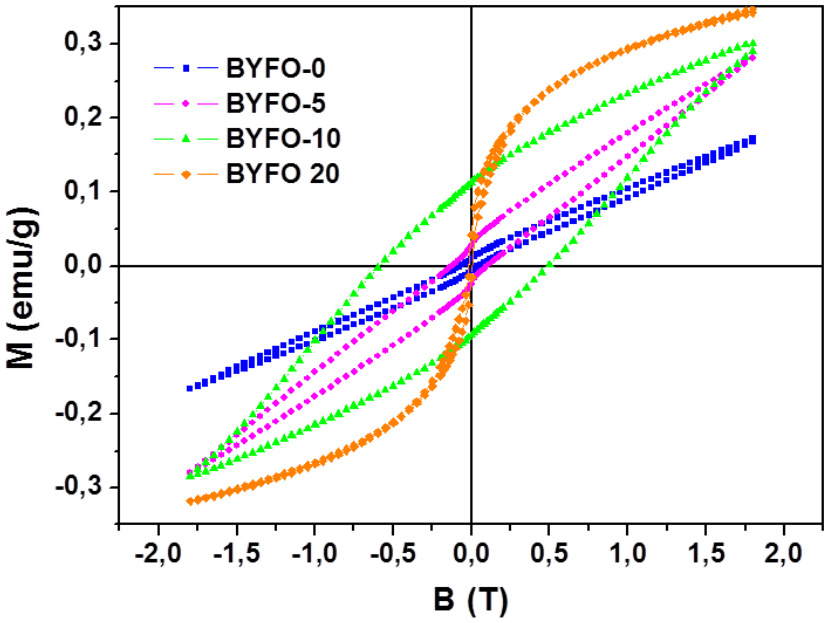

Figura 3.8: Curvas de magnetización a temperatura ambiente de BYFO-100x.

El aumento de campo coercitivo con el grado de sustitución con Y para BYFO-100x (100x=0-10) puede relacionarse con el tamaño de las partículas, las cuales están formadas por diferentes monodominios magnéticos. Al reducir el tamaño de partícula, aumenta el número de monodominios totales, entonces la energía necesaria para invertirlos (campo coercitivo, H_c) también aumenta. Para llegar a esta conclusión es necesario recordar que la energía necesaria para invertir los monodominios es mayor que la necesaria para invertir las paredes de dominios.

Tabla 3.4: Valores de parámetros magnéticos de BYFO-100x.

Muestra	$\mathbf{H_c}$ (T) [a]	$\mathbf{M_r}$ (emu· g^{-1})[a]	$\mathbf{B_{hf}}$ (T) promedio[b]
BYFO-0	0,08	0,02	47,6
BYFO-5	0,1	0,03	44,8
BYFO-10	0,5	0,11	42,8
BYFO-20	-	-	32,0

[a] Parámetros obtenidos a partir de VSM.
[b] Parámetros obtenidos por ajustes de espectros Mössbauer.

Por otro lado se puede observar que los valores de magnetización también aumentan con el grado de sustitución con Y. Esto podría explicarse considerando que al disminuir el tamaño de partícula, aumenta la relación superficie/volumen,y así la contribución a la magnetización total de los espines superficiales sin compensar se incrementa.

La respuesta magnética de las ferritas de bismuto con 100x=20 es muy diferente. Las mismas tienen en principio un comportamiento de tipo superparamagnético (SPM) a temperatura ambiente, teniendo en cuenta que prácticamente no se observa histéresis en la curva ($\mathbf{H_c}$ despreciable) y porque a medida que aumenta el campo magnético aplicado se tiende a llegar a un valor de saturación. Este tipo de comportamiento se puede apreciar cuando las partículas son suficientemente pequeñas como

para que cada una de ellas represente un único monodominio magnético. Cuando se supera una determinada temperatura (temperatura de bloqueo, T_B) la energía térmica, kT, supera la diferencia de energía entre los dos estados de espín posibles, ocurre un cambio continuo de la orientación de los dominios, por lo que el comportamiento observado es similar al caso de materiales paramagnéticos [73]. Se han reportado valores de T_B entre 75 y 120 K para compuestos basados en $BiFeO_3$ de tamaño de partícula similares a los analizados en este capítulo, lo cual es compatible con el comportamiento observado [72, 74].

Con el fin de interpretar estos resultados es preciso describir la estructura magnética de los compuestos y cómo la misma puede ser modificada. Recordando lo mencionado en el **Cap. 1**, $BiFeO_3$ *bulk* tiene un orden antiferromagnético (AFM) a temperatura ambiente. La estructura cristalina presenta un ordenamiento AFM de tipo G a lo largo del eje $[001]_{hex}$ en la representación hexagonal (equivalente a $[111]_c$ en la representación pseudocúbica), lo que en principio daría lugar a una magnetización nula (espines en posiciones vecinas se encuentran orientados antiparalelamente). Pero esta descripción de la estructura magnética no es completa. Además de la estructura AFM tipo G, posee a lo largo del eje perpendicular al $[001]_{hex}$ una estructura cicloidea de espines con un vector de onda de 64 nm (**Fig. 3.9**). Esta estructura cicloidea puede ser interrumpida por campos eléctricos o magnéticos altos, limitación epitaxial y/o sustitución parcial de Bi o Fe, y en consecuencia presentar ferromagnetismo débil [75]. Esta descripción permite explicar el ferromagnetismo observado para BYFO-100x (100x=0-10).

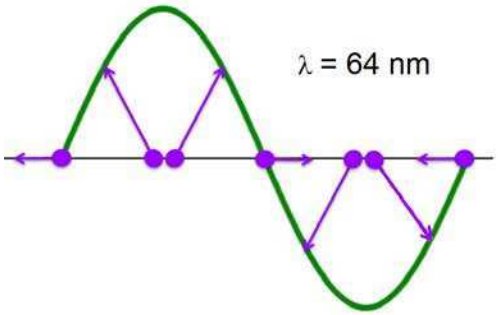

Figura 3.9: Representación pictórica de la estructura de espines de Fe (III) a lo largo del eje perpendicular al $[001]_{hex}$.

La estructura de las partículas BYFO-20 ya no puede ser descripta por una estructura AFM tipo G superimpuesta a una estructura cicloidea debido a su pequeño tamaño ($\langle d \rangle$=11 nm). Cuando el tamaño de las partículas es suficientemente pequeño, como es este caso, comienzan a aparecer distorsiones en la estructura que introducen modificaciones en la coordinación de los átomos y desorden en toda la red (superficie y parte interna de las partículas). Otra consecuencia de la disminución del tamaño de partícula es el incremento de las interacciones entre las mismas, el cual también puede verse reflejado en el hecho de que ninguna de las curvas de magnetización alcanza saturación. Park *et al.* describen un cambio estructural similar cuando las partículas tienen tamaños igual o menores a 14 nm [72].

La influencia del grado de sustitución con Y también se ve reflejada en las propiedades magnéticas de las muestras y, como en el caso de la propiedades estructurales, las modificaciones están íntimamente relacionadas con el tamaño de partícula.

3.3.0.3. Espectroscopía Mössbauer: Correlación entre propiedades estructurales y magnéticas

Al ser la espectroscopía Mössbauer una técnica hiperfina permite elucidar con mayor precisión la presencia de distintas fases y/o impurezas y la distribución de tamaños de partícula.

Los espectros Mössbauer se ajustaron (a excepción de BYFO-5) con una distribución de campo magnético hiperfino (sexteto ancho, S, que señala ordenamiento magnético) y un doblete cuadrupolar, D. Los parámetros respectivos indican la presencia de iones Fe^{3+} de alto espín. Estos subespectros (**Fig. 3.10**), se asignan a una única fase de tipo perovskita [76].

Los ajustes denotan una amplia distribución de tamaños de partícula, incluyendo un porcentaje importante de partículas tan pequeñas que sus correspondientes temperaturas de bloqueo quedan por debajo de temperatura ambiente y su espectro magnético colapsa a un doblete. Este doblete (fracción SPM) aumenta considerable-

mente para 100x = 20, pasando a representar prácticamente la totalidad del espectro. Esto puede apreciarse en la **Fig. 3.10**, donde se advierte que hasta 100x = 10 las proporciones relativas del sexteto (componente WFM) y del doblete son bastante equitativas, mientras que para la muestra con 100x = 20 el doblete conforma casi la totalidad del espectro. Esta fracción SPM representa el subconjunto de partículas más pequeñas en la distribución de tamaños. La información obtenida es coherente además con la brindada por los histogramas ajustados con líneas Lorentzianas para las distribuciones de tamaño de partícula (**Fig. 3.4**), donde la muestra con distribución más ancha corresponde a 100x = 10.

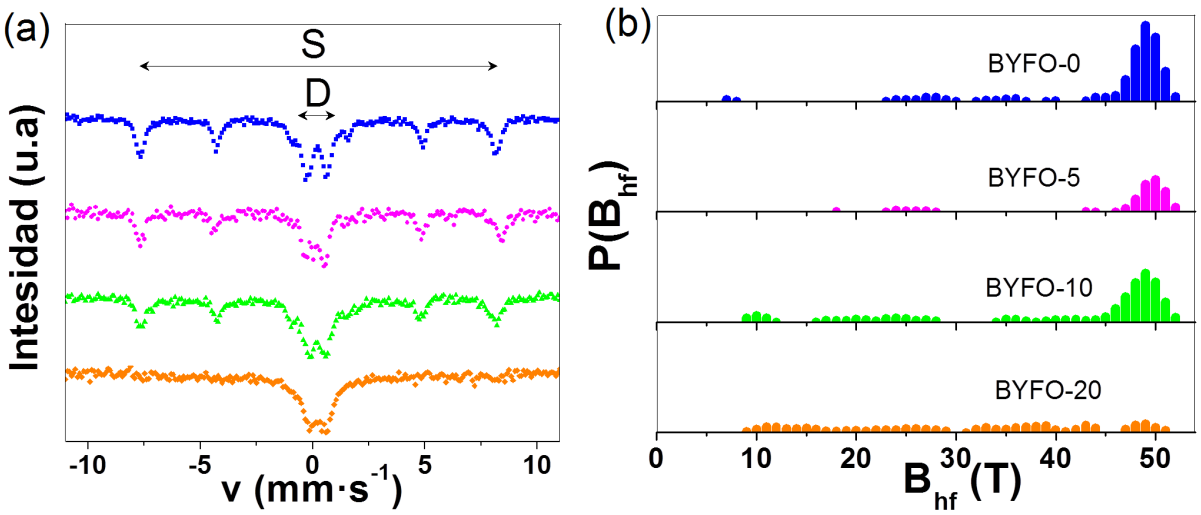

Figura 3.10: (a) Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de BYFO-100x. D (doblete), S (sexteto). (b) Distribución de campo magnético hiperfino (B_{hf}) asignada a la componente WFM, $P(B_{hf})$: probabilidad asociada a cada valor de B_{hf}.

Por otra parte, se advirtió que los valores de campo magnético hiperfino promedio de las distribuciones disminuyen con el contenido de Y en las muestras (**Tabla 3.4**).

Para el caso particular de la muestra 100x=5 se utilizaron dos dobletes paramagnéticos adicionales minoritarios para lograr un mejor ajuste, que señalan la existencia de impurezas de tipo $Bi_2Fe_4O_9$ [76], presentes en baja proporción. En el resto de las muestras no se observaron subespectros con parámetros hiperfinos correspondientes a segundas fases producto de la síntesis. Estas observaciones coinciden con los resultados obtenidos mediante DRX (**Fig. 3.2**). No se observó tampoco en ningún caso la

contribución de subespectros de tipo Fe^{2+}, descartando así una posible deficiencia de oxígeno en las muestras estudiadas, cuya presencia sería indeseable pues modificaría los valores de magnetización y propiedades dieléctricas.

Teniendo en cuenta el análisis de las curvas de magnetización (**Fig. 3.8**) se había propuesto un comportamiento WFM para 100x $\leq$ 10 con valores de H_c crecientes con el contenido de Y y un comportamiento similar a SPM para 100x=20. Como la barrera de activación para el movimiento de las paredes de dominio es menor que la requerida para la rotación de monodominios magnéticos, si el número de partículas monodominio crece cuando disminuye el tamaño de partícula, la barrera de activación también crece. En consecuencia, H_c aumenta cuando el tamaño medio de partícula disminuye para $0 \leq 100x \leq 10$. Estos resultados se corroboran en parte a partir de los obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer, en los cuales la contribución SPM y de bajos campos en la distribución (correspondientes a partículas más pequeñas) se incrementa levemente para 100x=10 respecto de 100x=5, para finalmente pasar a ser la proporción preponderante para 100x=20. Sin embargo, se puede asegurar que la contribución SPM en la muestra 100x=20 es dominante pero no única, ya que como se observa en la **Fig. 3.10** hay una escasa contribución de partículas multidominio, que es la responsable de la pequeña histéresis en la curva de magnetización mostrada en **Fig. 3.8**. Es importante resaltar que esta técnica hiperfina aporta mayor detalle sobre la estructura, ya que permite identificar dos componentes (SPM y WFM) en cada una de las muestras medidas a temperatura ambiente. Esas componentes dan una idea acabada de la distribución de tamaño de partícula y de la proporción de partículas muy pequeñas para cada caso particular.

Se puede concluir entonces que la magnetización exhibe una clara dependencia con el tamaño de partícula y que el cambio estructural (romboédrico a ortorrómbico para BYFO-20) también influye; sin embargo no se detectaron otros factores que pudiesen alterar las propiedades magnéticas, ya que se descarta la naturaleza magnética del dopante o una posible variación en la estequiometría del O (es decir contribución

de Fe^{2+}). También se desestima la presencia de $Bi_2Fe_4O_9$ en la muestra 100x=5 como factor influyente en la magnetización ya que se trata de una fase paramagnética.

3.3.0.4. Propiedades dieléctricas de discos compactos de BYFO-100x

Para determinar las propiedades dieléctricas de sólidos se requiere tener muestras con un alto grado de densificación, para minimizar la cantidad de poros [58], cuyas propiedades dieléctricas son bien diferentes. Considerando estas cuestiones, se prepararon discos compactos como se detalló en el **Cap. 2 Secc. 2.12**.

Corrientes de fuga Los discos compactos de BYFO-100x presentan bajos valores de corrientes de fuga (**Fig. 3.11**) en comparación a compuestos similares [33, 53, 77]. Si bien en dicha figura se observa en principio una disminución de la conductividad de las muestras ($\frac{\partial J}{\partial E}$) con el aumento de la sustitución con Y, no hay una tendencia definida tomando en cuenta varios replicados.

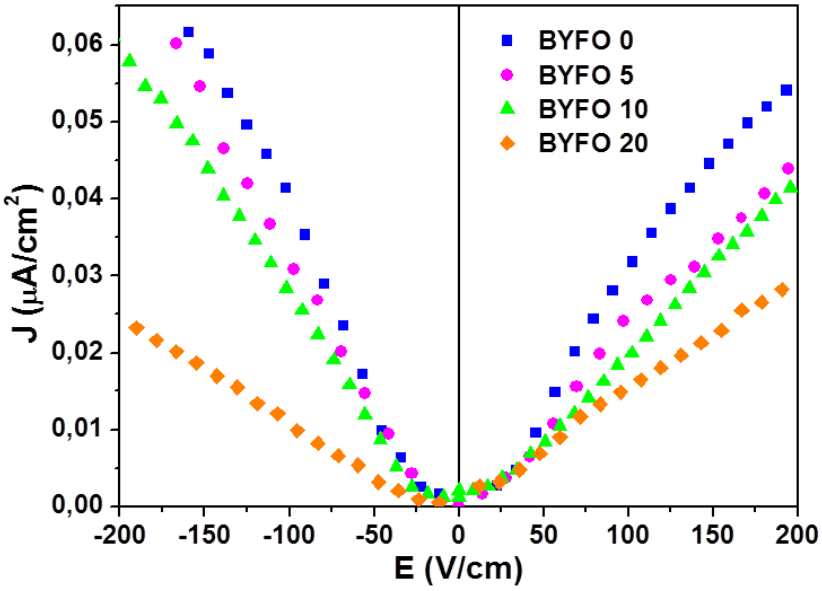

Figura 3.11: Corrientes de fuga de discos compactos de BYFO-100x, ejerciendo una presión entre los contactos de 37 kPa.

En general, las corrientes de fuga disminuyen al sustituir Bi^{3+} con otros cationes, si los mismos forman óxidos que son menos volátiles que el Bi_2O_3 y por lo tanto

disminuyen la cantidad de vacancias de oxígeno [59, 78]. Sin embargo, por las observaciones provenientes de los espectros de Mössbauer (**Sec. 3.3.0.3**), las muestras no presentan vacancias de oxígeno. No se observaron cambios apreciables en los valores de las corrientes de fuga al variar la presión ejercida sobre las muestras (10-500 kPa). La principal variabilidad vino dada por la preparación de los discos compactos.

Respuesta en corriente alterna AC Los datos obtenidos por análisis de impedancia pudieron ajustarse por un circuito R//C (**Fig. 3.12**).

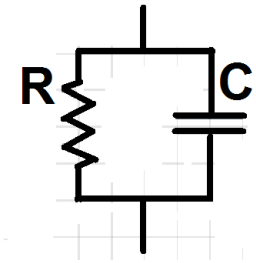

Figura 3.12: Esquema de circuito R//C.

La ecuación que describe el comportamiento en frecuencia de la impedancia de un circuito R//C es:

$$Z = \frac{R \cdot Z_c}{R + Z_c} \tag{3.1}$$

siendo Z_c es la impedancia del capacitor, dada por:

$$Z_c = -j \cdot \frac{1}{\omega \cdot C} \tag{3.2}$$

donde j $=\sqrt{-1}$. Se define la admitancia Y como la inversa de la impedancia:

$$Y = Z^{-1} = Y' + j \cdot Y'' \tag{3.3}$$

Los ajustes de $|Z|$ vs ω, $|Z|''$ vs Z' y $|Y''|$ vs ω resultaron satisfactorios con el modelo R//C propuesto (**Figs.3.13 (a)-(c)**). De la pendiente de $|Y''|$ vs ω se obtiene con mucha precisión el valor de la capacidad C de las muestras. Los valores obtenidos del ajuste resultan independientes de la presión ejercida entre los contactos (10-500

kPa) y del grado de sustitución con Y. La constante dieléctrica estática (ε_s) de las muestras se obtiene mediante:

$$\varepsilon_s = \frac{C}{\varepsilon_0} \cdot \frac{\ell}{A} \tag{3.4}$$

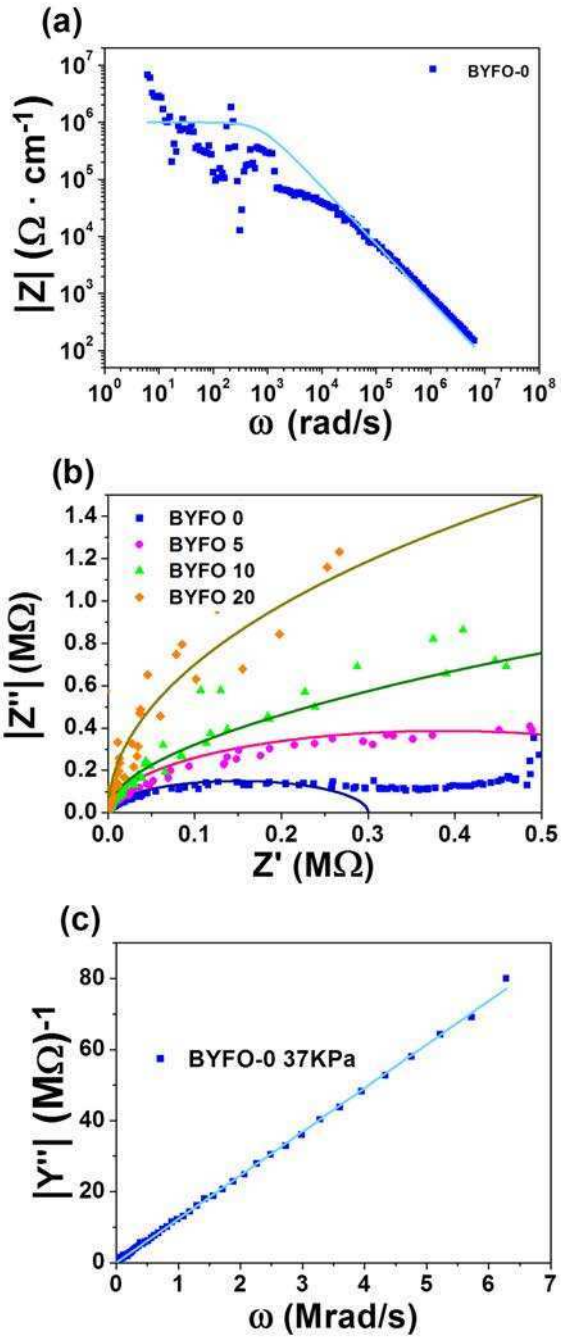

Figura 3.13: Gráficos de (a) |Z| vs ω de BYFO-0, (b) |Z"| vs Z' de BYFO-100x y (c) |Y"| vs ω de BYFO-0. Las líneas continuas representan el ajuste para un circuito R//C.

A partir del análisis de impedancia también se puede recuperar el valor de la resistividad de las muestras, ya sea del ajuste de |Z| vs ω como de la intersección con el eje de absisas de los gráficos |Z"| vs Z', según el modelo R//C. En todos los casos los errores obtenidos fueron mayores al 100 %, debido a la gran dispersión de datos a bajas frecuencias. Todos los valores de propiedades dieléctricas recuperados de los ajustes se muestran en la **Tabla 3.5**.

Tabla 3.5: Valores de propiedades dieléctricas obtenidos por mediciones en VDC y VAC.

Muestra	**ρ DC** (MΩ·cm)	**ρ AC** [a] (MΩ·cm)	ε_s
BYFO-0	1,7 ± 0.1	8	16 ± 4
BYFO-5	2,20 ± 0,03	21	12± 3
BYFO-10	7,8 ± 0,1	27	13 ± 3
BYFO-20	13,90 ± 0,01	33	14 ± 4

[a] Los valores de resistividad obtenidos por VAC presentan errores superiores al 100 % por lo que se omite informarlos.

Este modelo R//C sencillo permite describir con bastante precisión el comportamiento dieléctrico frente a la frecuencia y se ha utilizado ampliamente en literatura para distintos sistemas [79, 80]. Se considera que el material a nivel microscópico está formado por un arreglo cúbico de granos separados entre sí por una delgada capa de otro material [81]. Además la conducción es unidimensional, lo que significa que la misma puede pasar únicamente por dos caminos:

1. a través de los granos y los límites de grano
2. a lo largo de los límites de grano.

La presencia de un único semicírculo en los gráficos de |Z"| vs Z' indica que la mayor contribución a las propiedades dieléctricas proviene de los granos, es decir de la parte interna o bulk. Sin embargo, nada puede decirse respecto a la estructura

interna según este modelo. En el caso de BYFO-0 comienza a verse un segundo arco, por lo que puede inferirse que existe una contribución de la interfase a las propiedades dieléctricas. La interfase puede estar constituida por presencia de otras fases o simplemente por efectos de borde denominados efectos de carga espacial [81]. En las muestras BYFO-100x no se han observado presencia de otras fases. En consecuencia, la aparición de un segundo semicírculo en los gráficos de Z" vs Z' en BYFO-0 está relacionada con los efectos de carga espacial que aparecen en los bordes del grano. Es bastante probable que la ausencia del segundo semicírculo en las muestras sustituidas con Y esté relacionada con una limitación de índole instrumental: al tener impedancias más elevadas sería necesario medir a frecuencias aún más bajas para poder observar la contribución de los bordes de grano a las propiedades dieléctricas. Pero como ya se mencionó, el error con que puede medirse a frecuencias menores a 0,1 Hz es muy elevado.

3.3.1. Simulaciones Computacionales

Las simulaciones computacionales fueron realizadas por las Dras. Solange Di Napoli y Andrea Barral del Departamento de Física de CNEA-CAC, con quienes se trabajó en colaboración.

Para cada una de las composiciones se varió el volumen de la celda unidad para analizar cómo el mismo afecta la energía del sistema. El mínimo de las curvas de Energía vs Volumen corresponde a la energía en ausencia de presión, la cual es posteriormente empleada para analizar la influencia de la composición en la estructura (**Fig. 3.14**).

En el caso de las simulaciones con sustitución parcial de Y se han probado diferentes configuraciones de Y en la red, sin observar cambios significativos en las energías. A partir de este hecho se puede decir que el cambio en la estabilidad de la estructura provendría principalmente de la presencia de Y en sí misma y no de cómo el mismo se ubique en la red.

En cuanto a las propiedades magnéticas, los cálculos determinaron que tanto *R3c* como *Pnma* en su estado *bulk* poseen una estructura antiferromagnética de tipo G. En consecuencia, es posible atribuir los cambios observados experimentalmente en las propiedades magnéticas a efectos de tamaño de grano. Como se mencionó anteriormente, el efecto de tamaño de grano no fue tenido en cuenta en las simulaciones.

Las propiedades dieléctricas no se ven mayormente afectadas por la sustitución con Y, dado que los valores de *band gap* calculados para cada una de las composiciones es el mismo.

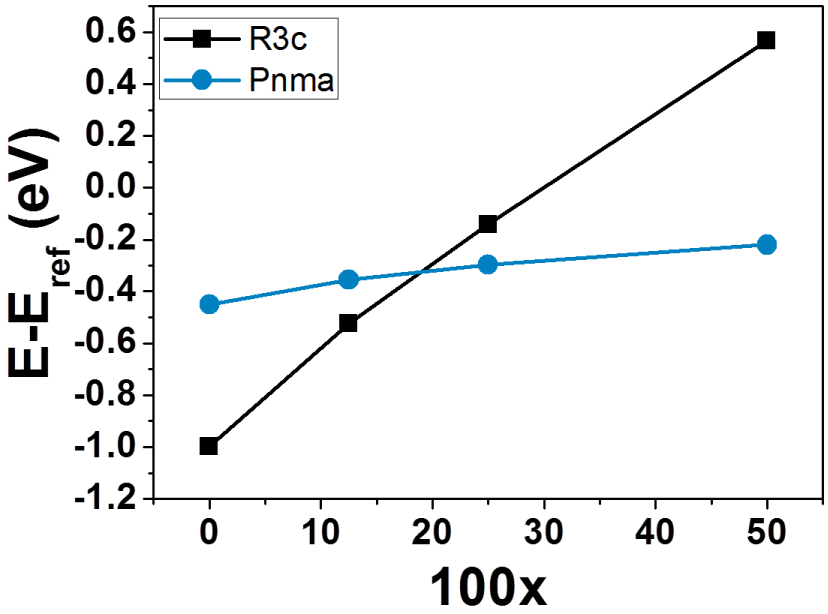

Figura 3.14: Energía corregida de las estructuras en función del grado de dopaje con Y (100x).

De la **Fig. 3.14** puede verse que para x $\leqslant$ 10 la estructura *R3c* resulta ser la más estable mientras que la *Pnma* se vuelve más estable para 100x $\gtrsim$ 20. En el punto donde se cruzan las curvas, las estructuras *R3c* y *Pnma* tienen la misma energía, lo que significa que ambas coexistirían a presión cero, dando lugar a la fase MPB. El modelo computacional empleado predice la presencia de esta estructura para 100x $\approx$ 20. De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos para BYFO-100x, la composición de la mencionada fase MPB estaría entre 100x=10 y 100x=20, pues es dentro de ese rango de composiciones donde se produce la transición de

romboédrica a ortorrómbica. Teniendo en cuenta las diferencias entre las condiciones de simulación (material *bulk*, ausencia de efectos de grano, temperatura cero) y las del experimento, es posible postular que hay una buena concordancia entre los resultados de simulaciones y los obtenidos experimentalmente.

3.4. Síntesis y Caracterización de óxidos de hierro

Se buscan obtener compuestos ferromagnéticos de óxidos de hierro, tales como ferritas de cobalto, $CoFe_2O_4$, y magnetita/maghemita, Fe_3O_4/γ - Fe_2O_3, para después poder incorporarlos a películas elastoméricas de matriz ferroeléctrica. De esta forma se espera obtener un acoplamiento magneto-eléctrico por interacción mecánica entre las fases ferroeléctrica y ferromagnética. A temperatura ambiente ambos compuestos son ferromagnéticos si su tamaño es superior a un determinado tamaño crítico, por debajo del cual tienen comportamiento SPM.

En cada caso se disuelven estequiométricamente $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ y $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ en HCl 4 M y se colocan en una ampolla de decantación. Esta mezcla de cationes se deja gotear sobre NaOH 1,5 M bajo continua agitación y controlando la temperatura con un baño de agua (ambiente para Fe_3O_4/γ - Fe_2O_3 y 60 °C para $CoFe_2O_4$.

Los precipitados obtenidos se mantienen en agitación durante dos horas. Posteriormente se lava, seca y en el caso de $CoFe_2O_4$, se calcina a 800 °C. La metodología detallada de la síntesis y caracterización de estos compuestos fue desarrollada previamente por el grupo [39, 82].

Los difractogramas (**Fig. 3.15**) muestran que los picos observados son compatibles con una estructura de espinela cúbica inversa (ICDD 03-0864) [83]. Magnetita y maghemita son isoestructurales, por lo que no se puede distinguir por DRX las posiciones de las líneas principales y sus intensidades relativas son las mismas. Las pequeñas diferencias entre ambos son solapadas por el ancho de las líneas, consecuencia de que todas las partículas son extremadamente pequeñas.

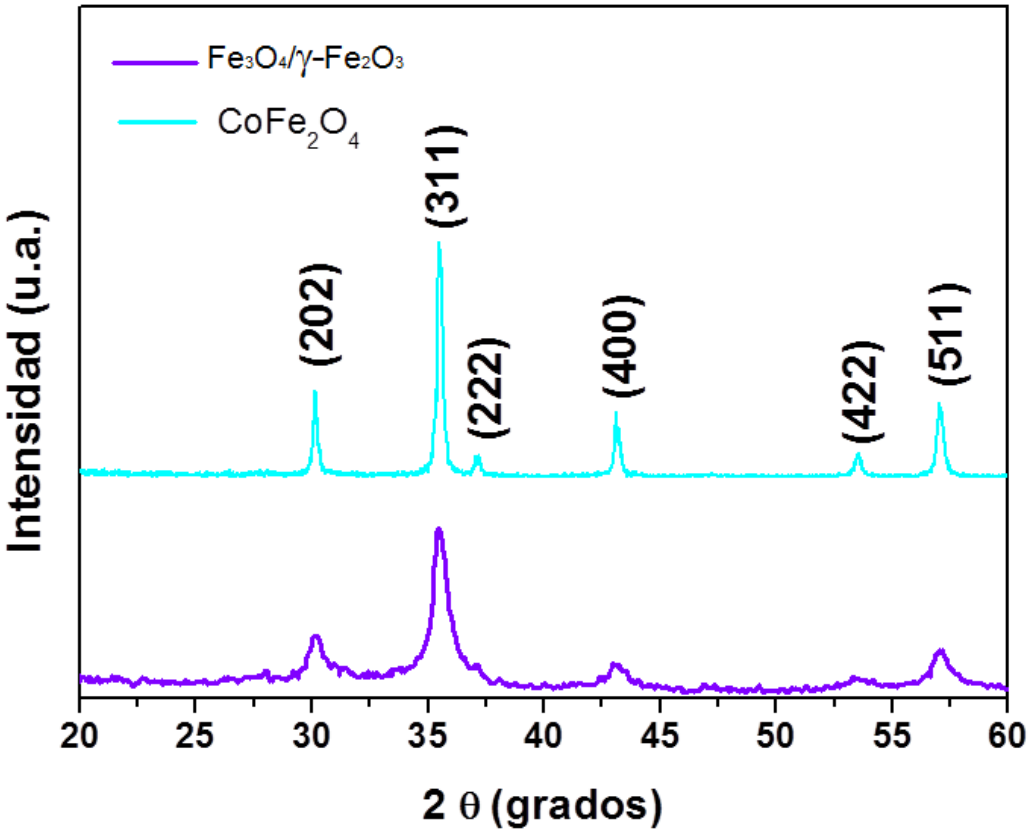

Figura 3.15: Difractogramas de rayos X de $CoFe_2O_4$ y Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3 obtenidos por co-precipitación.

Las micrografías SEM de $CoFe_2O_4$ y Fe_3O_4 (**Fig. 3.16**) muestran partículas esféricas que se encuentran altamente aglomeradas. Junto con los resultados de DRX se puede concluir que se obtuvieron partículas con alto grado de cristalinidad.

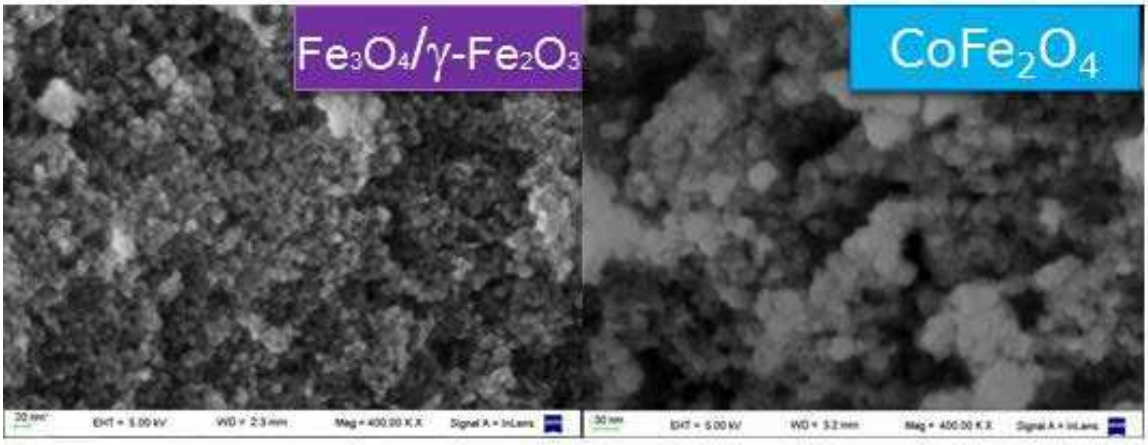

Figura 3.16: Micrografías SEM de $CoFe_2O_4$ y Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3.

Para determinar si los compuestos obtenidos presentan orden ferromagnético a temperatura ambiente se midieron las curvas de magnetización de los mismos (**Fig. 3.17**).

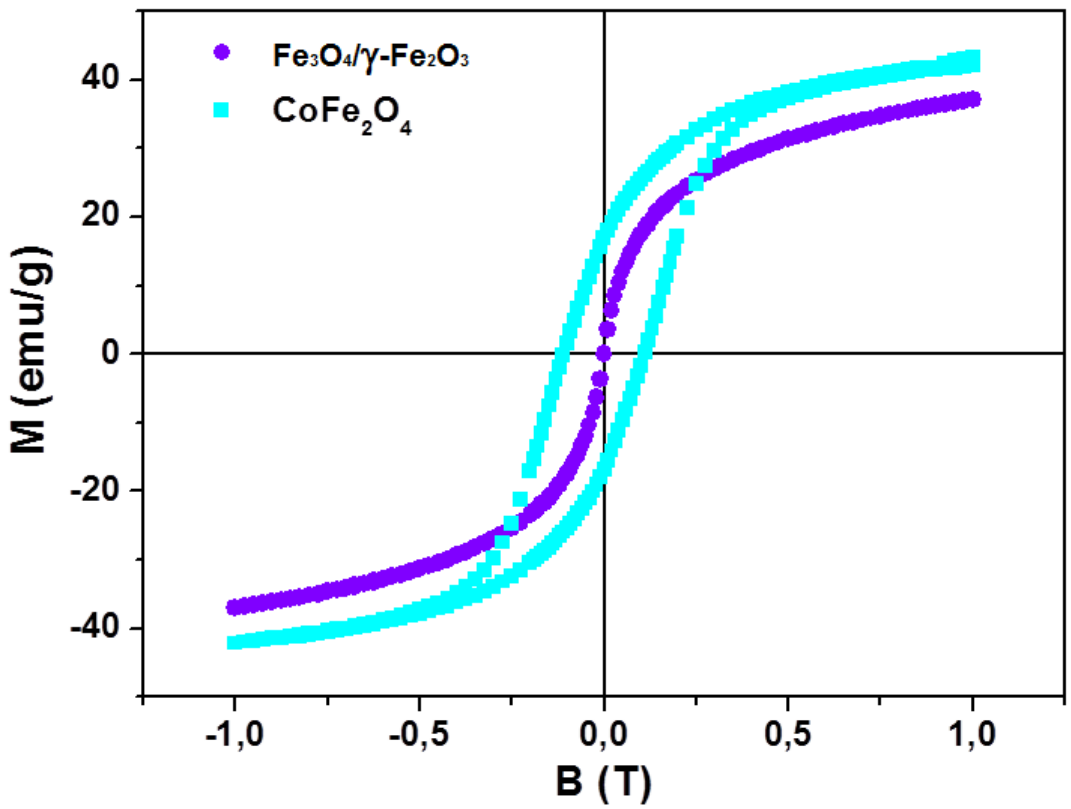

Figura 3.17: Curvas de magnetización de $CoFe_2O_4$ y Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3 medidas a temperatura ambiente.

Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3 se encuentra en estado superparamagnético (SPM) a temperatura ambiente pues la curva no presenta histéresis y al aumentar el campo magnético aplicado tiende a llegar a un valor de saturación (no se llega a saturación debido a la presencia de grandes interacciones entre partículas como se explica en la **Secc. 3.3.0.2**). El estado SPM es observable cuando se trabaja con partículas muy pequeñas ferro- o ferrimagnéticas, que al ser monodominios magnéticos indivuales tienen tiempos de relajación muy pequeños, lo que les permite seguir la dirección del campo magnético aplicado. Existe un consenso generalizado de que T_B para Fe_3O_4 se encuentra alrededor de 200 K [39]. Los materiales superparamagnéticos pueden

utilizarse para el desarrollo de sensores, debido a su respuesta reversible frente al campo magnético.

$CoFe_2O_4$ presenta comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, lo que los hace interesantes para su utilización como memorias magnéticas. Además permitiría la obtención, en simultáneo con materiales ferroeléctricos, de sistemas con propiedades multiferroicas. Los valores de campo coercitivo y magnetización de saturación y remanencia de ambos compuestos son similares a los hallados previamente [39, 82].

Para complementar la caracterización se realizaron espectros de Mössbauer de las muestras (**Fig. 3.18**). Tanto Fe_3O_4 como /γ—Fe_2O_3 bien cristalizadas y con tamaños superiores al crítico están ordenadas magnéticamente y por lo tanto su espectro Mössbauer presentaría sextetos [84]. Sin embargo, para la muestra Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3 obtenida en esta tesis, se observa un ancho doblete cuadrupolar característico de un espectro que presenta efecto de relajación (estado SPM).

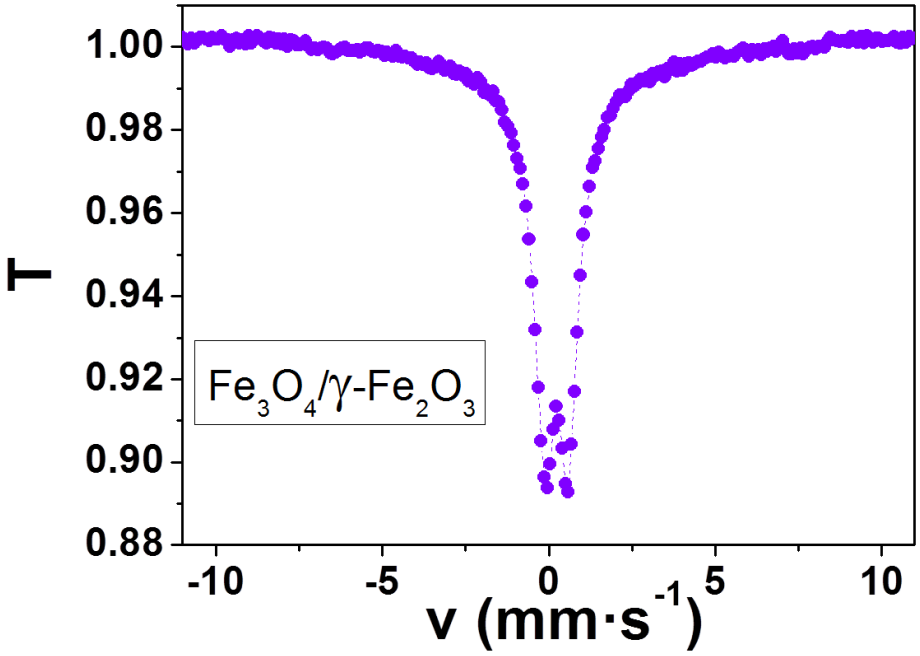

Figura 3.18: Espectro Mössbauer de Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3.

Los parámetros hiperfinos obtenidos a partir del ajuste (CI: 0,34 mm·s^{-1} y DC: 0,74 mm·s^{-1}) denotan la presencia de Fe_3O_4 y/o Fe_2O_3 con comportamiento completamente

SPM a temperatura ambiente, típico de partículas con diámetros menores a 5 nm [84, 85]. Esto está en concordancia los tamaños observados en las micrografías electrónicas de barrido, los anchos picos en los difractogramas de rayos X y la falta de histéresis en la curva de magnetización.

Por su parte, el espectro Mössbauer a temperatura ambiente de $CoFe_2O_4$ (**Fig. 3.19**) fue ajustado con 5 subespectros magnéticos, uno de los cuales corresponde a Fe^{3+} en los sitios tetraédricos (A) y los cuatro restantes a Fe^{3+} en los sitios octaédricos (B) en distintas configuraciones de primeros vecinos (es decir, distintas configuraciones de Fe^{3+} y Co^{2+} en los sitios (A)) . El modelo de ajuste se basó en las consideraciones adoptadas en [86] para una distribución de Co^{2+} en los sitios (B). Los valores de $\mathbf{B_{hf}}$ para los distintos tipos de sitios se muestran en la **Tabla 3.6**

Para Fe^{3+} en sitios octaédricos se observa una disminución de $\mathbf{B_{hf}}$ de cuando aumenta el número de primeros vecinos Co^{2+}. Esto es razonable ya que la interacción Co-Fe de superintercambio, entre sitios A y B respectivamente, es menos intensa que la interacción Fe-Fe. Los parámetros hiperfinos obtenidos se corresponden con una única fase de polvo de $CoFe_2O_4$ bien cristalizada [86-88].

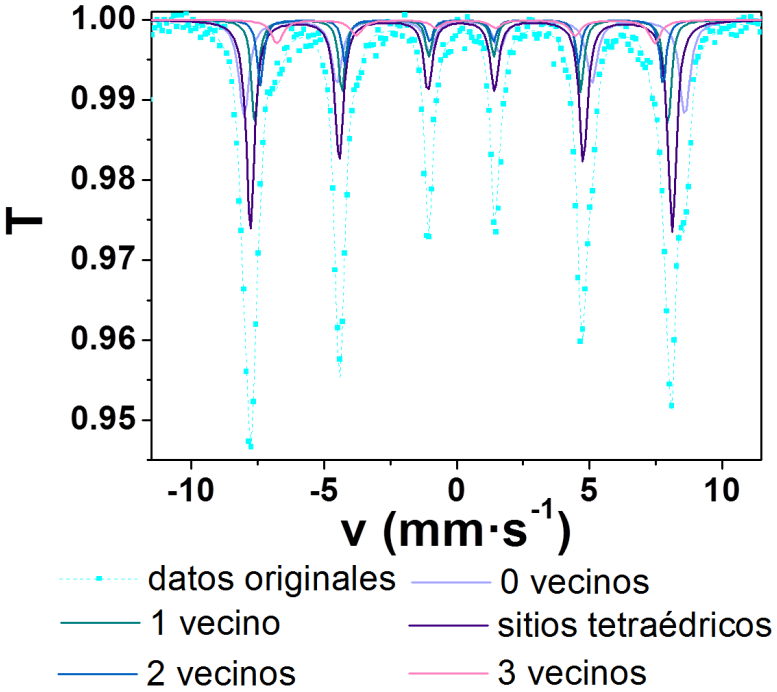

Figura 3.19: Espectro Mössbauer de $CoFe_2O_4$.

Tabla 3.6: Valores de B_{hf} para Fe^{3+} en diferentes sitios.

Sitio	# Vecinos Co^{2+}	B_{hf} (T)
Td	-	49,3
Oh	0	51,5
Oh	1	48,3
Oh	2	47,1

3.5. Conclusiones

Compuestos del tipo $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$ fueron sintetizados por el método de co-precipitación, de bajo costo, luego de optimizar los procedimientos de síntesis detallados en bibliografía.

Los compuestos obtenidos resultaron de alta pureza y cristalinidad. La variación en las propiedades dieléctricas y magnéticas con el grado de sustitución con Y pueden ser racionalizadas en función del tamaño de partícula y el efecto que el mismo produce en la estructura.

La sustitución parcial de Bi^{3+} por Y^{3+} produce modificaciones en los parámetros de red y en el comportamiento magnético. Sin embargo, no se observa una tendencia ni en el valor de la constante dieléctrica ni en las corrientes de fuga con el grado de sustitución con Y. Sustituciones de Bi^{3+} por Y^{3+} de hasta 10 % no producen importantes distorsiones en las propiedades magnéticas. Los compuestos BYFO-0, BYFO-5 y BYFO-10 presentan histéresis magnética a temperatura ambiente mientras que BYFO-20 tiene un comportamiento predominantemente superparamagnético. El análisis más detallado provisto por espectroscopía Mössbauer permite confirmar la pureza de las muestras BYFO-0, BYFO-10 y BYFO-20 al mismo tiempo que pone en mayor evidencia la presencia de amplias distribuciones en los tamaños de partículas.

Además, la muestra BYFO-20 no está compuesta únicamente por partículas SPM sino que hay una fracción no despreciable de partículas más grandes con comportamiento WFM.

La respuesta a VAC de las muestras BYFO-100x puede ajustarse por un modelo R//C. Este modelo puede interpretarse en base al análisis de la microestructura, compuesta por granos y bordes de grano a través de los cuales el flujo de corriente puede circular.

Se lograron obtener $CoFe_2O_4$ y Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3, cada uno de los cuales presentan propiedades magnéticas distintivas. Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3 tiene comportamiento SPM a temperatura ambiente, por lo que puede utilizarse para el desarrollo de sensores. En el caso de $CoFe_2O_4$, al presentar orden ferromagnético a temperatura ambiente puede ser utilizado en el desarrollo de dispositivos magneto-eléctricos por acoplamiento con fases que presenten ferroelectricidad, como se verá en **Cap. 5**.

Habiendo obtenido materiales con diferentes propiedades dieléctricas y magnéticas, se procedió a utilizarlos en la preparación de películas delgadas de compositos partículas-matriz elastomérica. La preparación, caracterización y aplicación de las películas delgadas se describen en los **Caps. 4 y 5**.

4. Películas Elastoméricas de matriz SBR

> Lo importante en ciencia no es tanto obtener nuevos hechos como descubrir nuevas formas de pensar sobre ellos.
>
> —William Lawrence Bragg (1890-1971)

4.1. Preparación de las muestras

Una vez sintetizados los compuestos con diferentes propiedades magnéticas y eléctricas, la idea es utilizarlos para diseñar algún tipo de dispositivo basado en compositos elastoméricos. En este capítulo se muestran los resultados obtenidos empleando películas elastoméricas de matriz SBR.

La matriz de SBR empleada fue provista por FATE S.A.I.C.I. (Argentina). Mediante cromatografía de exclusión de tamaño se determinó que el peso molecular promedio del polímero es 390000. La relación estireno:butadieno se calculó por resonancia magnética nuclear protónica, resultando en 23.5:76.5 con 2 % de aditivos carboxilados [89, 90]. Las películas de SBR/$BiFeO_3$ se prepararon sobre *waffers* de silicio dopado tipo n (n-Si). Dichos sustratos fueron lavados con acetona bajo ultrasonido y finalmente secados con N_2 previo a su uso.

Una masa de ~ 100 mg de SBR se disolvió en unos ~ 2 mL de tolueno. A esa solución de tolueno/SBR se le adicionó cantidades variables de $BiFeO_3$ (**Tabla 4.1**).

Tabla 4.1: Nomenclatura utilizada para nombrar a las películas de matriz SBR.

Código FW-V	$W = 100 \cdot \frac{masa\ BiFeO_3}{masa\ SBR}$	Campo
F-W	W	-
F-WH	W	Magnético
F-WE	W	Eléctrico

Se dejó evaporar el solvente por una hora, y la suspensión resultante fue depositada sobre n-Si por *spin coating* (velocidades de barrido entre 500 y 700 rpm durante 20 segundos). Se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente por 24 hs, en presencia o no de campos externos (magnéticos o eléctricos). El campo magnético fue provisto por dos imanes permanentes de tierras raras (discos de 36 mm de diámetro). La magnitud del campo magnético aplicado cerca de la película fue medida con un sensor Hall (Allegro Probe Model 1302A) y se estimó en ~ 360 mT. Las muestras preparadas en presencia de campos eléctricos fueron sometidas a un voltaje fijo de 99 V durante 6 hs, que dependiendo del espesor final de la película genera un campo de 10-100 kV $\cdot$ cm^{-1}. La preparación de los contactos eléctricos de las películas se describen en el **Cap. 2**.

4.2. Análisis Estructural

En primera instancia se estudió por SEM la morfología de las muestras. Las micrografías obtenidas para muestras con W=10 preparadas en diferentes condiciones se muestran en la **Fig. 4.1**.

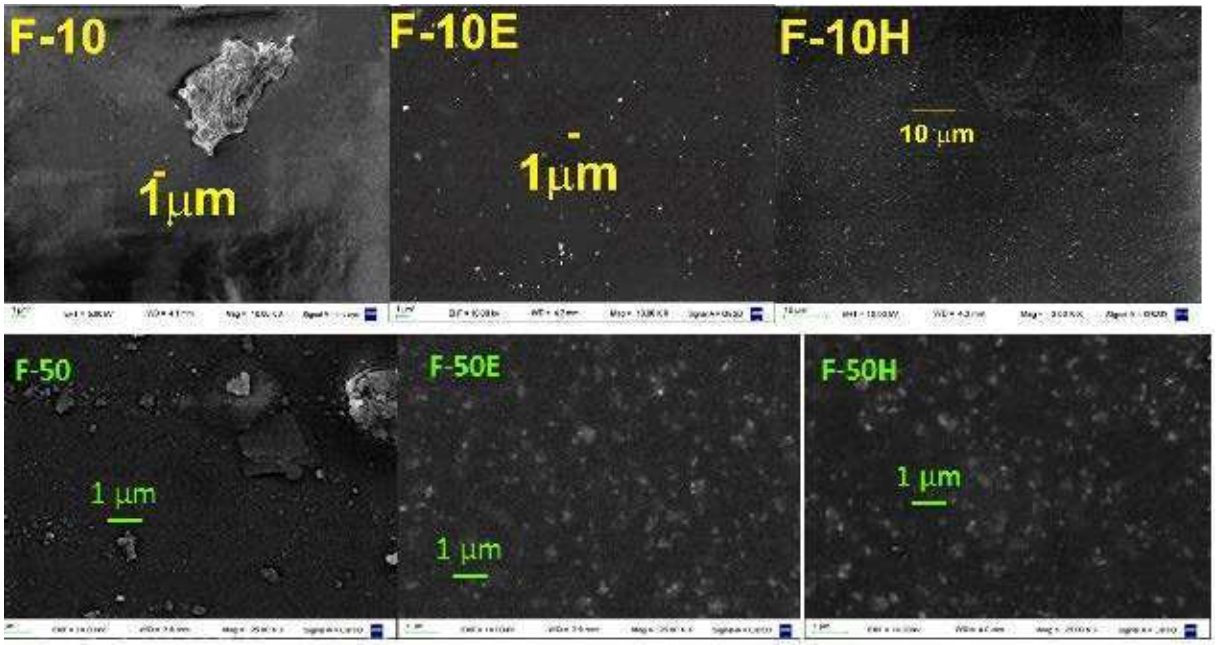

Figura 4.1: Micrografías SEM de películas F-10V.

Por un lado puede observarse que la preparación de las muestras en presencia de campos externos, magnéticos o eléctricos, produce aglomerados de $BiFeO_3$ de menor tamaño que en ausencia de los mismos (regiones claras en las micrografías SEM). Si bien todas las suspensiones fueron agitadas y sonicadas previas a su deposición sobre el substrato, durante la evaporación del solvente pueden ocurrir movimientos de los cerámicos dentro de la matriz de SBR. Una posible explicación de este hecho sería que debido a su naturaleza magnética y eléctrica, existen interacciones que favorecen la aglomeración de los cerámicos. Si se aplican campos externos durante la evaporación del solvente, la interacción de las partículas entre sí es menor que entre las mismas y el campo, por lo que tienden a alinearse con el campo aplicado en detrimento de la aglomeración con otras partículas, formando aglomerados de menor tamaño. Este mismo fenómeno permitiría explicar que en el caso de las muestras preparadas en presencia de campos externos se obtiene una distribución más homogénea de los aglomerados dentro de la matriz. En la **Tabla 4.2** se resumen los valores de tamaño de aglomerado y densidad de los mismos en la matriz para las muestras más representativas. La distribución más homogénea de aglomerados de partículas en la

matriz SBR y el menor tamaño de los mismos al preparar las películas en presencia de campos también puede verse por las imágenes de AFM (**Fig. 4.2**).

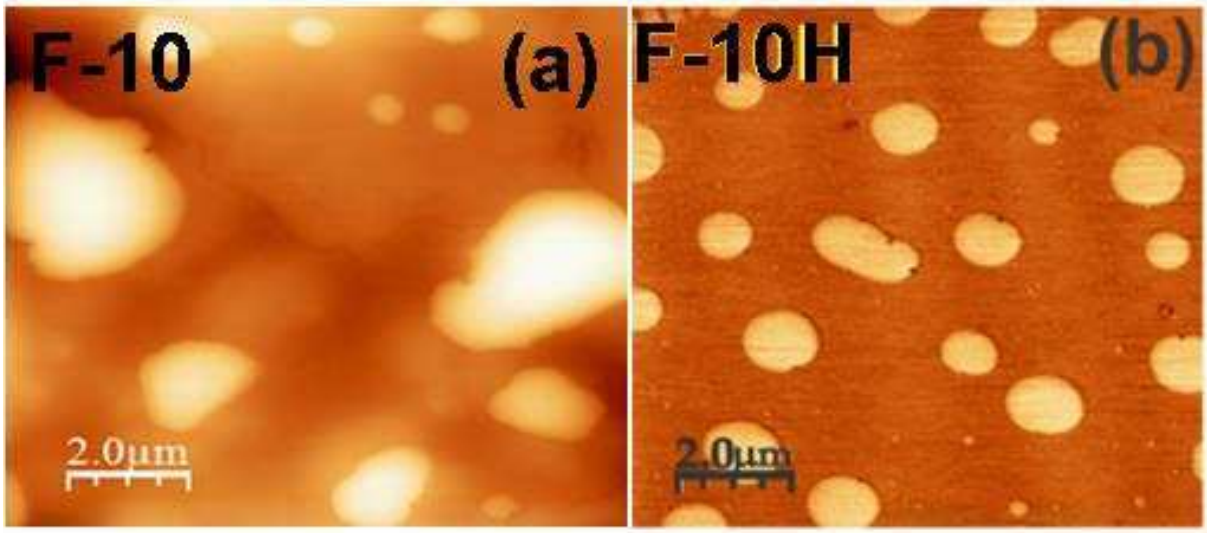

Figura 4.2: Imágenes de AFM.

Tabla 4.2: Valores de tamaños y densidad de aglomerados de partículas en las muestras.

Muestra	Área promedio (μm^2)	Densidad (μm^{-2})
F-50	6 ± 5	0,04
F-50H	0,3 ± 0,1	2,10
F-50E	0,3 ± 0,1	1,86
F-10	4 ± 12	0,05
F-10H	0,5 ± 0,3	0,2
F-10E	0,17 ± 0,08	0,6

4.3. Propiedades Dieléctricas

4.3.1. Corrientes de fuga

Las resistividades en DC se calcularon a partir de la pendiente de J vs E de los gráficos de la **Fig 4.3** cuando E→0. Los valores se encuentran en el orden de 1-500 GΩ · cm. Estos valores son varios órdenes de magnitud mayores a los de los discos compactos de $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$ (1-10 MΩ · cm, [51]), lo que es razonable para estas películas con matriz SBR, donde parte del mismo (con valores mucho menores de constante dieléctrica y conductividad) es reemplazado por $BiFeO_3$. Las corrientes de fuga aumentan notablemente al aumentar W para las películas preparadas en presencia de campos eléctricos y magnéticos (**Fig. 4.3 (b),(c)**). También se observa un leve aumento de las mismas con W para las películas preparadas en ausencia de campos externos (**Fig. 4.3 (a)**).

Este aumento de las corrientes de fuga con el aumento W, está relacionado con la mejor (aunque aún suficientemente baja para la utilización de las pelìculas como capacitores) conducción a través de las partículas que a través del SBR. Al alcanzar una determinada concentración existe una mayor conexión entre las partículas a través de las películas que facilitaría la conducción (fugas).

Aumentos en los valores de las corrientes de fuga en las películas preparadas en presencia de campos externos han sido reportadas por otros autores [91]. Una de las causas de este fenómeno podría relacionarse con un aumento en la orientación de los dipolos eléctricos durante la exposición frente a campos eléctricos.

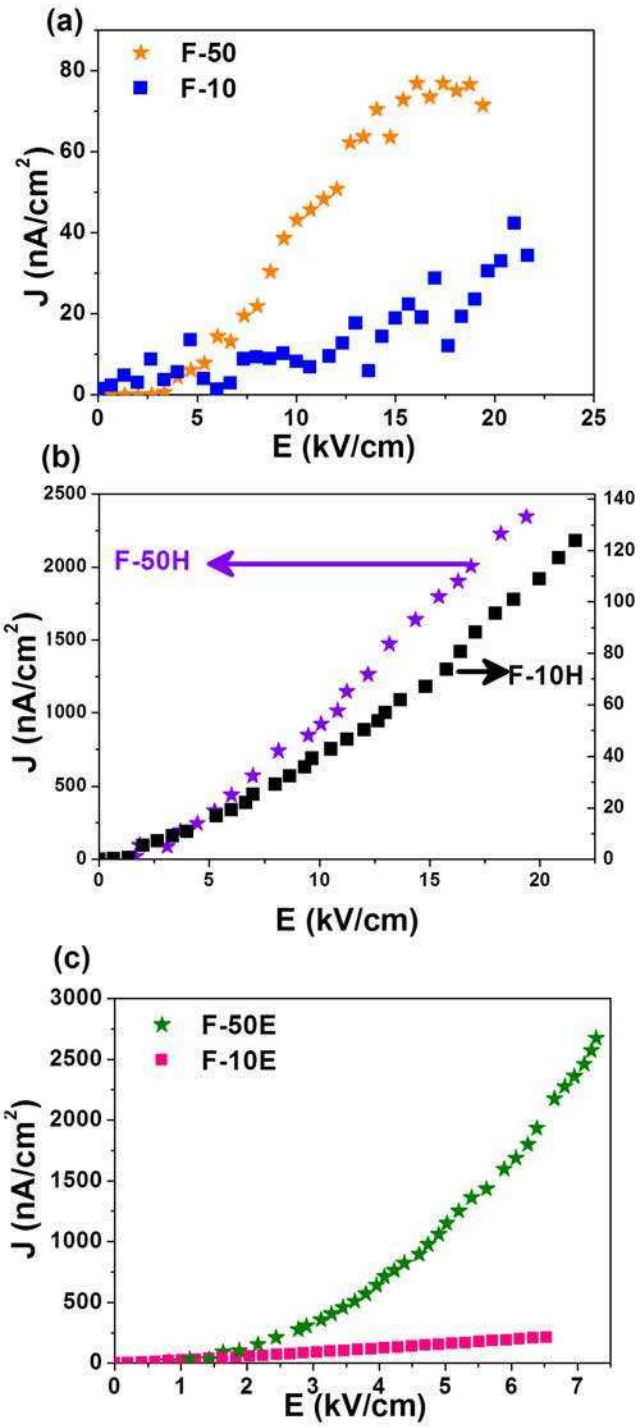

Figura 4.3: Gráfico de corrientes de fuga (J-E).

4.3.2. Impedancia Dieléctrica

La respuesta de las muestras frente a un campo sinusoidal externo pudo modelarse por un circuito R//C (ver ecuaciones en **Cap. 3 Secc. 3.3.0.4**). A partir de los gráficos

de $\frac{Y''\cdot\ell}{\varepsilon_0\cdot A}$ vs ω que se presentan en la **Fig. 4.4** es posible obtener directamente de la pendiente los valores de constante dieléctrica estática.

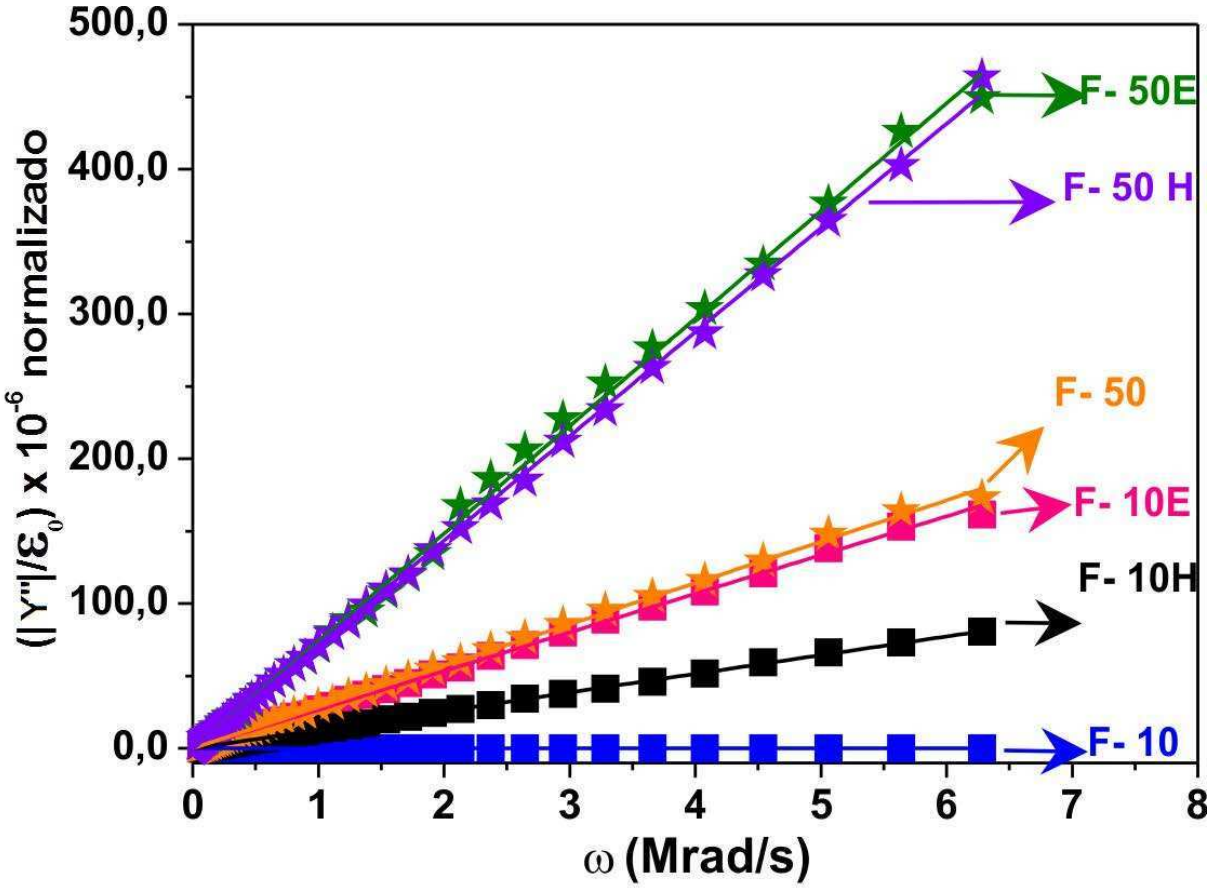

Figura 4.4: Gráficos de $\frac{Y''\cdot\ell}{\varepsilon_0\cdot A}$ vs ω denominados como $\frac{Y''}{\varepsilon_0}$ normalizado vs ω de películas F-WV.

Tanto la concentración de partículas como la forma de preparación de las películas (en presencia o ausencia de campos externos) tienen una influencia en el valor de las constante dieléctrica. $BiFeO_3$ posee una constante dieléctrica estática mucho mayor [17, 51, 59, 92, 93] que la matriz de SBR [89], por lo que resulta razonable el aumento de la constante dieléctrica con la concentración de $BiFeO_3$.

Para películas con igual valor de W, se obtiene un aumento del valor en la constante dieléctrica al prepararlas en presencia de H o E, en comparación a las preparadas en ausencia de campos externos. Al dejar evaporar el solvente de las muestras en presencia de campos magnéticos o eléctricos puede ocurrir una deformación de la estructura de $BiFeO_3$ debido a su naturaleza multiferroica. Estas modificaciones

pueden implicar, entre otras, desplazamientos de los iones en la red cristalina que generen un aumento en los dipolos (ya sea en cantidad o magnitud), el cual se ve reflejado en un aumento del valor de la constante dieléctrica.

Habiendo observado un importante cambio en la constante dieléctrica estática (ε_s) por el aumento en la concentración de $BiFeO_3$ desde W=10 a W=50, se decidió estudiar con mayor detalle cómo varía ε_s con W. Para ello se prepararon muestras con valores intermedios de W y mediante análisis de impedancia, tal como lo hecho para W=10 y W=50, se determinó el valor de la constante dieléctrica estática. Los resultados obtenidos se muestran en la **Fig. 4.5**

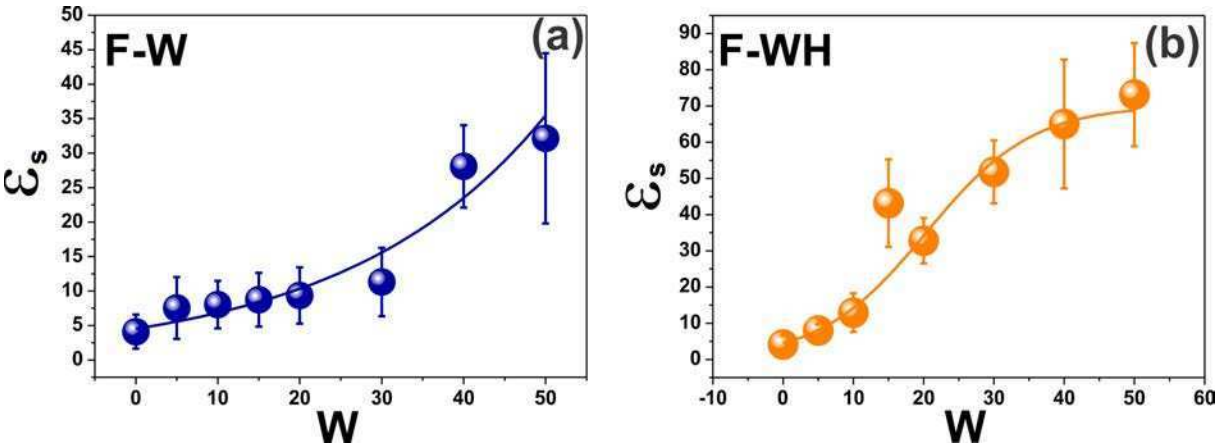

Figura 4.5: Gráficos de ε_s vs W para muestras preparadas en (a) ausencia de campos y (b) presencia de campo magnético.

El comportamiento de ε_s a bajos valores de W es similar a reportados previamente para $BiFeO_3$ en diferentes matrices poliméricas [35, 94] como para otros sistemas polímero/partículas de relleno [95-98]. A diferencia de esos trabajos no se observa en este caso una disminución de ε_s a altos valores de W.

Existen diversas teorías que describen el comportamiento de ε_s con la concentración de las partículas de relleno en una matriz (polimérica o no) [99]:

1. Percolación (Modelo de Microcapacitores)

2. Maxwell-Garnett

3. Bruggerman

El modelo de microcapacitores propone que a bajas concentraciones de partículas, las mismas están dispersas y aisladas entre sí por capas del material utilizado como matriz (con valores bajos de constante dieléctrica estática y corrientes de fuga). Al aumentar la concentración aumenta la cantidad de microcapacitores y por lo tanto se produce un aumento en la constante dieléctrica estática [100]. El incremento en ε_s ocurre hasta una determinada concentración límite donde los microcapacitores entran en contacto entre sí, se generan altas corrientes de fuga y en consecuencia disminuye ε_s con un posterior aumento en la concentración de relleno.

Este modelo está basado en la teoría de percolación, que permite explicar el incremento abrupto de ε_s a partir de determinada concentración de partículas de relleno, $f_{relleno}$: [100]:

$$\varepsilon_s(\text{relleno}) = \varepsilon_0 \cdot \left| \frac{f_C - f_{relleno}}{f_C} \right|^{-q} \tag{4.1}$$

f_C es la concentración correspondiente al límite de percolación y q es un exponente cercano a 1. El valor de f_C depende de la geometría de las partículas de relleno [96, 101, 102].

El modelo de Maxwell-Garnett está basado en la teoría de medio efectivo. Si se reemplaza parcialmente un medio continuo artificial (medio efectivo) por un volumen equivalente de otra sustancia que no altera la distribución de cargas original, la constante dieléctrica del nuevo sistema heterogéneo formado es igual a la constante dieléctrica del medio efectivo. Estas consideraciones implican que partículas vecinas experimentan un campo eléctrico uniforme, lo que limita su aplicación a sistemas diluidos [81]. Además, la expresión final tiene en cuenta la simetría de las partículas de relleno. En los casos en los cuales la geometría no esté perfectamente definida, como en el caso de $BiFeO_3$, debe aproximarse por el de geometría más similar [103].

Bruggerman dedujo un modelo que considera que la fase discontinua (partículas de relleno) se encuentra en un medio modificado por la misma [104]. Si bien en muchos casos resulta satisfactoria pues puede aplicarse a mayores concentraciones de partículas que el modelo de Maxwell-Garnett, en tantos otros resulta poco realista

debido a que no considera interacciones entre las partículas de relleno. En particular, esto no se cumple para materiales multiferroicos, donde las interacciones magnéticas y eléctricas no pueden despreciarse.

Un modelo más reciente es el de modelo de capacidades equivalente [99]. El mismo es independiente de la geometría de las partículas pero tiene en consideración que los sistemas se encuentran perfectamente ordenados. Además, tampoco tiene en cuenta la presencia de polarización interfacial.

Habiendo analizado las limitaciones de los modelos para describir el comportamiento de la variación de ε con la concentración de $BiFeO_3$. se decidió proponer un modelo alternativo. Se considera que un cambio infinitesimal en ε debido a un cambio infinitesimal en W viene dado por:

$$d\varepsilon_s = \beta \cdot \varepsilon_s \cdot (\varepsilon_{sat} - \varepsilon_s) \cdot dW \tag{4.2}$$

β es una constante y ε_{sat} es la constante dieléctrica de saturación. Si se integra la **Ec. 4.2** imponiendo la condición de contorno $\varepsilon_{sat} = \varepsilon_P$ cuando W=0 (ε_P es la constante dieléctrica del polímero) se obtiene:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{sat} \cdot \frac{1}{1 + exp^{-\beta \cdot (W - \mu)}} \tag{4.3}$$

μ representa el punto de inflexión y se define $\mu \equiv \frac{\ln\left(\frac{\varepsilon_{sat} - \varepsilon_P}{\varepsilon_{sat}}\right)}{\beta}$. Cuando $W \leq \mu$, ε varía poco con el aumento de W. Para $W \geq \mu$ se observa un aumento exponencial de ε hasta llegar al valor de saturación. La observación de saturación a altos valores de W está muy probablemente relacionado con las bajas corrientes de fuga que presenta el sistema (ver **Secc. 4.3.1**). Este comportamiento es novedoso al momento de publicación de esta tesis.

4.3.3. Curvas de Polarización Dieléctrica y Efecto Magneto-Eléctrico

Debido a los bajos valores (con mucho error) de polarizabilidad dieléctrica de las muestras F-10, F-50, F-10E y F-10H no se muestran tales curvas.

En la **Fig.4.6** se observan las curvas de polarización dieléctrica para las muestras F-50H medidas a diferentes campos magnéticos estáticos H'. Es notable la presencia de histéresis en las curvas. El campo eléctrico al cual P=0 (no se trata del campo coercitivo H_C ya que formalmente H_C se define para curvas de histéresis que alcancen saturación) es independiente de H'. El aspecto más destacable es el aumento de la polarización de remanencia con el aumento de H' (**Fig. 4.7**).

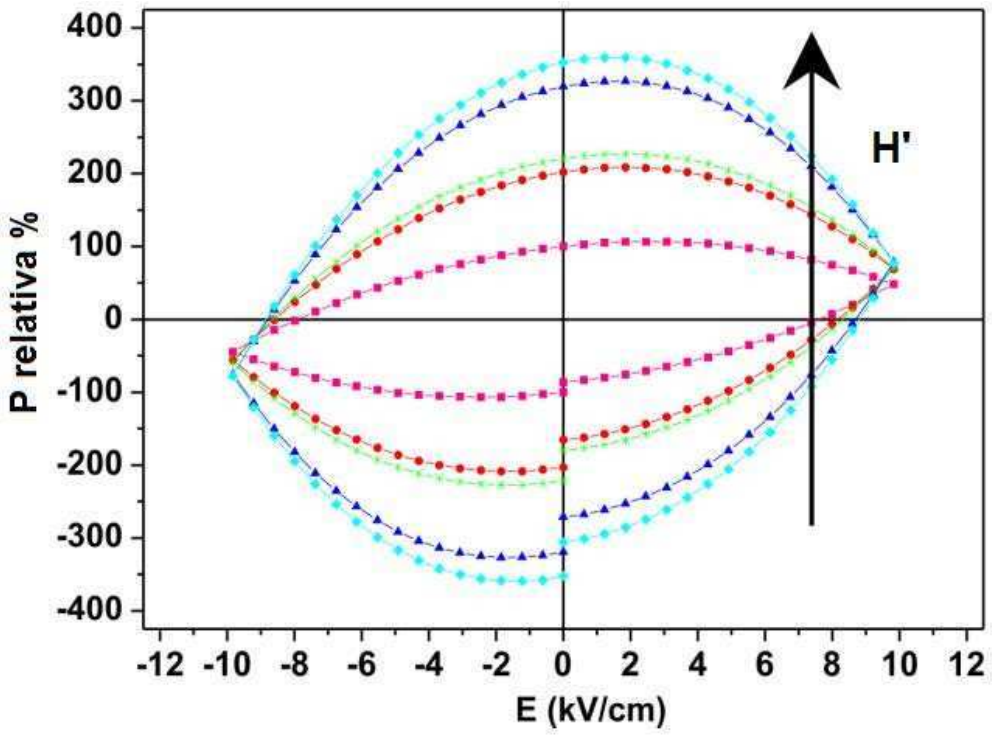

Figura 4.6: Curvas P-E medidas a diferentes campos magnéticos. Se tomó P=100 a la polarización dieléctrica a E=0 y H'=0.

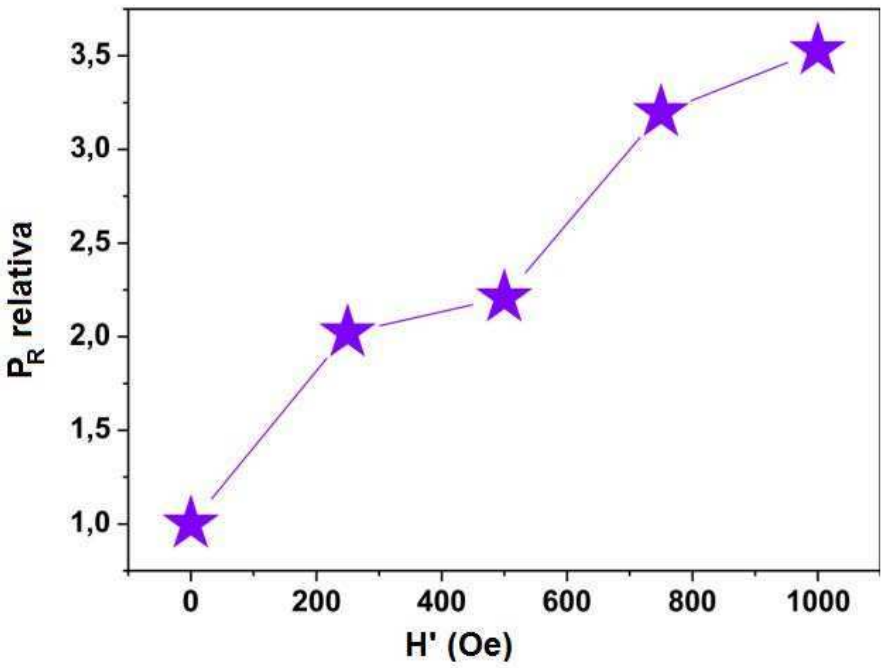

Figura 4.7: Aumento relativo de P_R en función de H'.

En las curvas de polarización dieléctrica no se observa polarización de saturación sino que a campos eléctricos altos la polarización disminuye con el campo eléctrico. Este factor está relacionado con la presencia de corrientes de fuga [105]. Curvas de polarización de similar forma (sin valores de polarización de saturación y un aumento de la polarización dieléctrica con el campo magnético) han sido también registradas para una mezcla $BaTiO_3$ y $ZnFe_2O_4$ [106]. En el caso de mezclas de $BaTiO_3$ y $BiFeO_3$ con valores similares de resistividad [107] también se han reportado similares curvas de polarización dieléctrica.

El aumento de la polarización dieléctrica al aumentar el campo magnético externo aplicado se observa únicamente hasta valores de H'=1000 Oe por cuestiones instrumentales. Este comportamiento es el observado para $BiFeO_3$ preparado por diferentes métodos [108, 109]. El hecho puede interpretarse de la siguiente manera: al aplicar un campo magnético a una muestra que contiene $BiFeO_3$ se induce una deformación en la red cristalina. Al ser $BiFeO_3$ un material piezoeléctrico (todo material ferroeléctrico es piezoeléctrico), esta deformación induce un campo eléctrico dentro del mismo

que orienta los dominios ferroeléctricos y en consecuencia aumenta la polarización [109].

En las películas SBR/$BiFeO_3$ se observa un aumento de 3,5 veces en el valor de P_R en un rango de 1000 Oe. Este valor puede compararse con estimaciones de $\frac{1}{P_R} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_{E=0}$, si bien dicha relación no es tan directa debido a la dispersión de valores reportados en bibliografía. Por ejemplo, han sido informados valores de P_R en el rango (0,1-20) $\mu C \cdot cm^{-2}$ únicamente para $BiFeO_3$ *bulk* [14, 30, 31, 110-114]. En cuanto a $\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_{E=0}$ puede ser estimado a partir de $\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{E=0} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial H}\right)_{E=0}$. A su vez $\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{E=0}$ se obtiene a partir de la pendiente de los gráficos P-E a E=0. Se encuentran valores para los mismos de 10^{-4}-10^{-1} $\mu C \cdot V^{-1} \cdot cm^{-1}$ [109, 110, 112]. El factor $\left(\frac{\partial E}{\partial H}\right)_{E=0}$, conocido como el coeficiente de acoplamiento magneto-eléctrico, se encuentra entre 10^{-1} V cm^{-1} Oe^{-1} y 12 V cm^{-1} Oe^{-1} [108, 115]. El valor obtenido ($\sim$ 3,5 Oe^{-1}) para las películas SBR/$BiFeO_3$ cae dentro del rango de $\frac{1}{P_R} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_{E=0}$ calculado a partir de la bibliografía, considerando la gran dispersión.

4.4. Incorporación de las películas a un circuito

Se estudió la respuesta de las películas elastoméricas en un circuito sencillo (**Fig. 4.8**) en un rango de frecuencias de 0,1-7 MHz bajo un campo eléctrico inferior a 10 $kV \cdot cm^{-1}$.

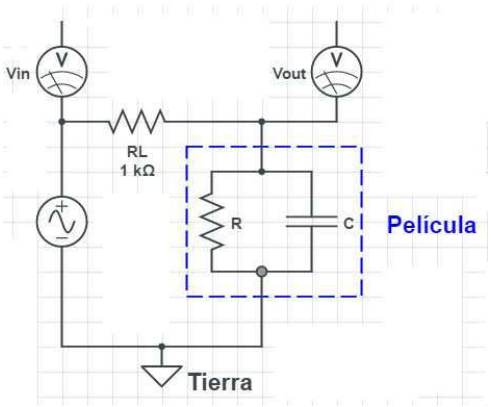

Figura 4.8: Circuito empleado para evaluar la performance de las películas como filtros de frecuencia.

El voltaje de entrada es de tipo sinusoidal que tiene la forma:

$$V_{in}(t) = V_{in}^{pp} \cdot \sin(\omega \cdot t) \tag{4.4}$$

El voltaje de salida viene dado por:

$$V_{out}(t) = V_{out}^{pp} \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \tag{4.5}$$

Se determinan V_{out}^{pp} y φ, los cuales dependen de V_{in}^{pp} y ω. Fijando V_{in}^{pp} y barriendo ω se obtienen los gráficos de la **Fig. 4.9**.

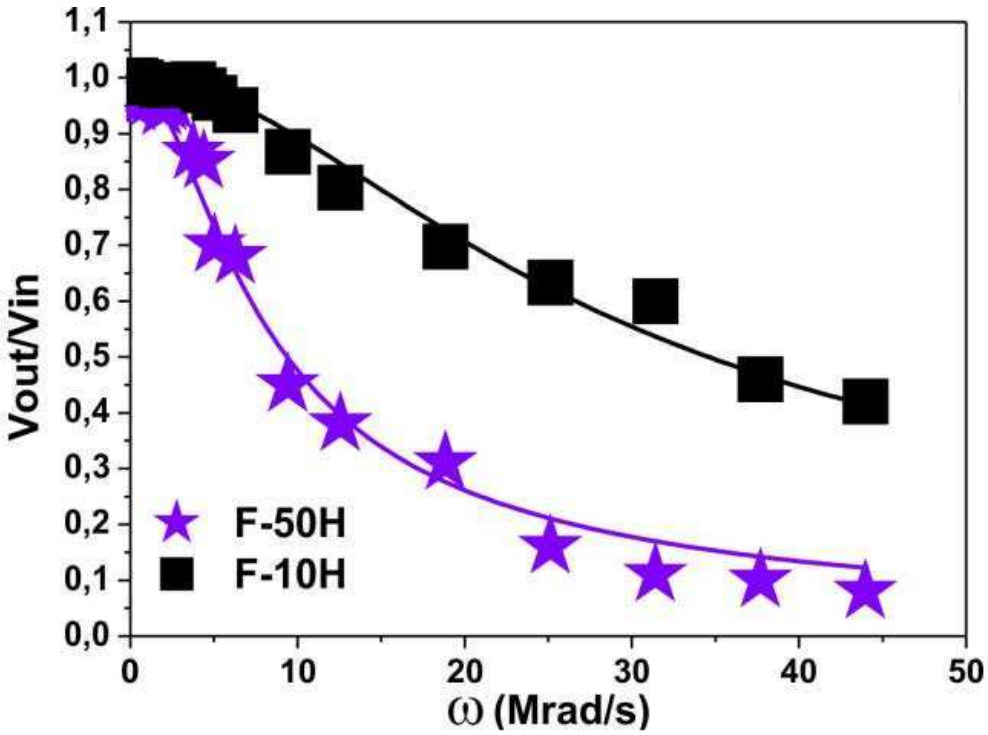

Figura 4.9: Respuesta de F-WH dentro del circuito de la **Fig. 4.8** frente a VAC.

Las líneas sólidas de la **Fig. 4.9** representan el ajuste de los datos experimentales, asumiendo que las películas se representan por un circuito R//C (con R y C independientes de ω). El ajuste obtenido es muy bueno y los valores de R y C son similares a los obtenidos en la **Secc. 4.3.2**.

Se define la frecuencia de corte (f_{cutoff}) como la frecuencia a la cual $V_{out}^{pp} =$

$\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot V_{in}^{pp}$. Se observa que esta frecuencia depende de W y de la preparación de las muestras (**Fig. 4.9**), por lo que a partir de estos sistemas es posible diseñar filtros de frecuencia con diferentes frecuencias de corte modulando la concentración de partículas.

Tabla 4.3: Valores de las f_{cutoff} de las películas F-WV.

Película	Frecuencia de corte (Mrad · s $^{-1}$)
F-10	-
F-10H	20
F-10E	38
F-50	38
F-50H	5
F-50E	32

4.5. Conclusiones

Se aprovecharon las propiedades multiferroicas de $BiFeO_3$ para preparar películas elastoméricas de matriz SBR (~ 100 μm de espesor).

Las películas se prepararon en presencia o no de campos magnéticos o eléctricos con el fin de analizar si se producen interacciones entre las partículas y los campos que modifiquen las propiedades magneto-eléctricas. En primer lugar se observó que las películas preparadas en presencia de campos tuvieron una distribución de aglomerados de partículas más homogénea que aquellas que no fueron preparadas en presencia de campos. Además, el tamaño de los aglomerados es menor cuando las películas son preparadas en presencia de campos.

Se analizó la influencia del modo de la preparación y la cantidad de partículas en las propiedades dieléctricas. A mayor cantidad de partículas en las películas, mayor

es el valor de la constante dieléctrica si bien también ocurre un aumento en la conductividad. En cualquier caso, las conductividades tienen valores aceptablemente bajos y algunos órdenes de magnitud menor a las medidas para los discos compactos de $BiFeO_3$ puros. Las corrientes de fuga son mucho menores en las películas que en las pastillas.

La preparación de las películas en presencia de campos magnéticos y eléctricos produce aumentos en los valores de la constante dieléctrica y la conductividad. Esto puede asociarse a modificaciones en la estructura producidas por la interacción con los campos magnéticos o eléctricos externos aplicados.

Las películas preparadas en presencia de campos magnéticos o eléctricos y con valores de W altos presentan efecto magnetoeléctrico. Los valores de polarización dieléctrica en estas películas aumentan al medirlos en presencia de campos magnéticos externos estáticos. Se observa un aumento de 3,5 veces el valor de la polarización dieléctrica al ir de 0 a 1000 Oe.

Se pudo incorporar las películas en circuitos para ver si es factible emplearlas como filtros de frecuencia. Dependiendo de la concentración de partículas en la matriz y de la forma de preparación de las mismas, la frecuencia de corte es distinta. En consecuencia, variando la cantidad de $BiFeO_3$ y preparando las películas en ausencia o presencia de campos magnéticos se pueden obtener capacitores con diferentes características.

Si bien se obtuvieron resultados muy satisfactorios (variación de las propiedades dieléctricas con la forma de preparación y concentración de partículas, presencia de efecto magnetoeléctrico a temperatura ambiente y potencialidad de las películas para ser utilizadas como filtros de frecuencias), se buscan curvas de polarización con menos influencia del aporte de corrientes de fuga. Además, el SBR es una matriz sin polarización dieléctrica permanente y con bajo valor de constante dieléctrica estática. Por esos motivos en el capítulo siguiente se describen los resultados obtenidos para películas elastoméricas con matriz PVDF, un bien conocido polímero ferroeléctrico.

5. Películas Elastoméricas de matriz PVDF

> Siempre que una teoría aparece como la única posible, tomarla a rajatabla es señal de que ni se ha entendido la teoría ni el problema que se pretende resolver.
>
> —Karl Popper (1902-1994)

Siguiendo con la idea de obtener capacitores multiferroicos de matriz flexible, pero con el objetivo de mejorar las propiedades dieléctricas de las películas, se decidió cambiar de matriz, sustituyendo SBR por PVDF. Además de proveer flexibilidad, el PVDF es un conocido ferroeléctrico, por lo que se puede investigar la posibilidad de potenciar el efecto magnetoeléctrico al incorporar cerámicos con propiedades multiferroicas o ferromagnéticas. Como se mencionó en el **Cap. 1**, PVDF puede presentar distintas fases como la α y β, de las cuales la β es ferroeléctrica a temperatura ambiente. Dicha fase se caracteriza por presentar una estructura donde todos los segmentos -CF_2-CH_2 se encuentran en posición *trans* (**Fig. 5.1**).

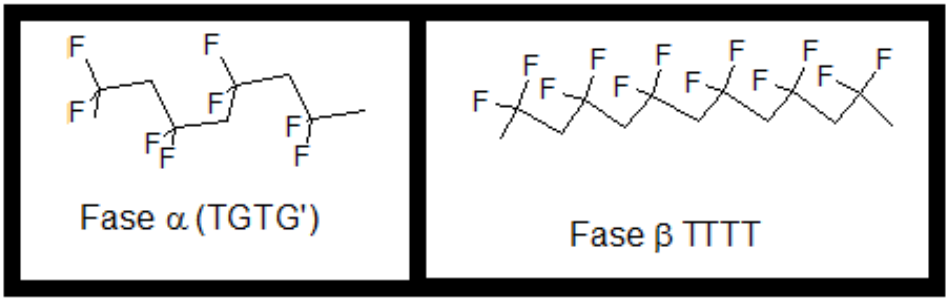

Figura 5.1: Estructura de las diferentes fases de PVDF.

5.1. Preparación de las películas

Para preparar las películas se disolvieron ~ 100 mg de PVDF (Sigma) en dimetilformamida (DMF) (solución PVDF:DMF 5 % m/m) bajo sonicación durante uan hora. Esta concentración fue elegida en base a estudios previos realizados por otros autores [116-119]. Posteriormente, a las soluciones preparadas se les agregó $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ hasta disolución total (20 % m/m respecto de PVDF), pues como ya se informó previamente la presencia de sales favorece la formación de la fase ferroeléctrica β [117, 119]. Por ejemplo, Chen *et al* observaron que a concentraciones de $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ mayores a 4 % respecto de PVDF la fase dominante que se obtiene es la β.

Una vez completamente disuelta la sal en la solución de PVDF, se le agregaron diferentes cantidades de $BiFeO_3$. Las suspensiones PVDF/$BiFeO_3$ fueron dejadas evaporar durante una hora previo a su deposición mediante *spin coating* (velocidades entre 500 y 700 rpm durante 10 segundos). Las películas obtenidas fueron dejadas secar por 10 minutos a 125 °C. Para simplificar la lectura se introduce en la **Tabla 5.1** la nomenclatura a utilizar para las películas en este capítulo.

Tabla 5.1: Nomenclatura utilizada para nombrar a las películas de matriz PVDF

Código	Cerámico	$W = 100 \cdot \frac{\text{masa cerámico}}{\text{masa PVDF}}$	$Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$
PVDF	-	W	-
PVDF-Mg	-	W	✓
B-W	$BiFeO_3$	W	✓
C-W	$CoFe_2O_4$	W	✓

5.2. Análisis Estructural

5.2.1. IR

Los espectros FTIR para el polvo PVDF usado para preparar las películas y para una de las películas PVDF-Mg se muestran en la **Fig. 5.2**.

El polvo PVDF empleado para preparar las películas consiste en una mezcla de fases, principalmente la fase α. En el espectro de la **Fig. 5.2** se observa un mayor número de picos y de mayor intensidad correspondientes a la fase α [118-120]. Al disolver PVDF y $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ en DMF para preparar las películas se pudo observar en este caso que se favorece la desaparición de la fase α y al mismo tiempo aparecen una mayor cantidad de picos correspondientes a la fase β, como era de esperar de resultados de trabajos previos. A partir de estos experimentos se pudo verificar que la presencia de $Mg(NO_3)_2{\cdot}\ 6H_2O$ promueve la formación de la fase más polar, β, en PVDF.

He *et al* [117] sugieren que $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ actúa como sitios de nucleación que favorecen la formación de la fase β de PVDF por establecimiento de enlaces de hidrógeno en la interfase entre PVDF y los iones de la sal inorgánica (**Fig. 5.4**). La posible presencia de estos enlaces está en concordancia con las características del espectro FTIR de la **Fig. 5.3**, donde se observa la típica banda ancha correspondiente al estiramiento O-H a $\approx 3000\ cm^{-1}$. Esto, sumado a las interacciones dipolares entre los átomos de F de PVDF y las moléculas de DMF durante la preparación podrían generar un empaquetamiento de dipolos CH_2-CF_2, tal como se esquematiza en la **Fig. 5.4**.

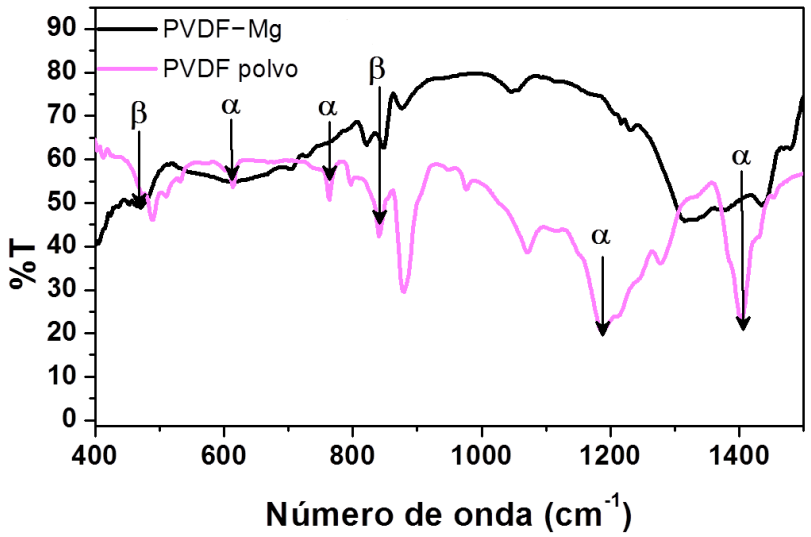

Figura 5.2: Espectros FTIR de muestras de polvo de PVDF y una de las películas preparadas con $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$.

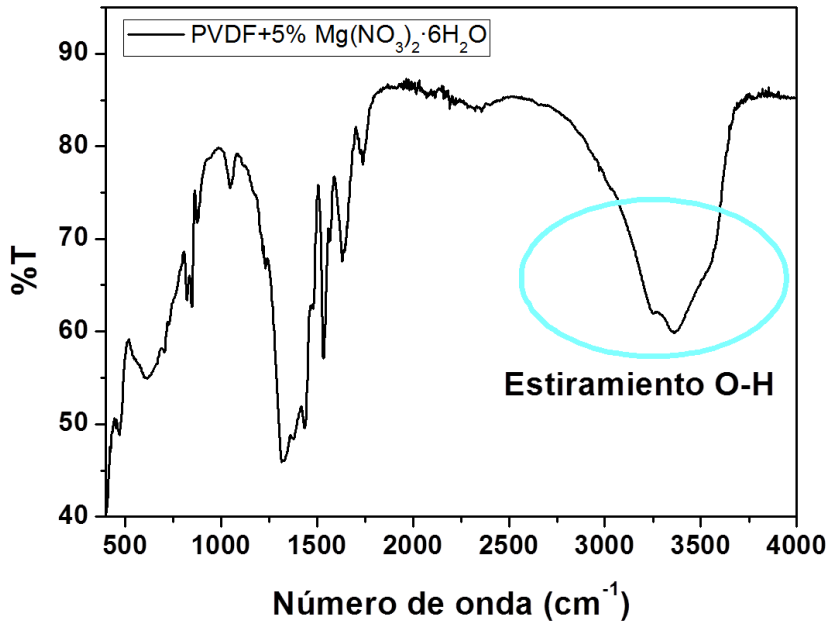

Figura 5.3: Espectro FTIR donde se aprecia la presencia de enlaces de hidrógeno en PVDF-Mg.

A partir de estudios IR y Raman se ha determinado que la fuerza entre los átomos de H de un grupo CH_2 con los átomos de F de un grupo CF_2 adyacente constituye la principal interacción molecular que mantiene a las cadenas empaquetadas (representadas por cada bloque CH_2CF_2 en la **Fig. 5.4**) [121]. Sin embargo, la magnitud de dicha interacción es débil debido al pequeño momento dipolar del grupo C-H. Las

moléculas de agua tienen ángulos y distancias de enlace similares a los grupos H-C-H pero momentos dipolares mucho mayores [119], por lo que se espera que estabilicen aún más a las cadenas y por lo tanto favorecen la formación de la fase β.

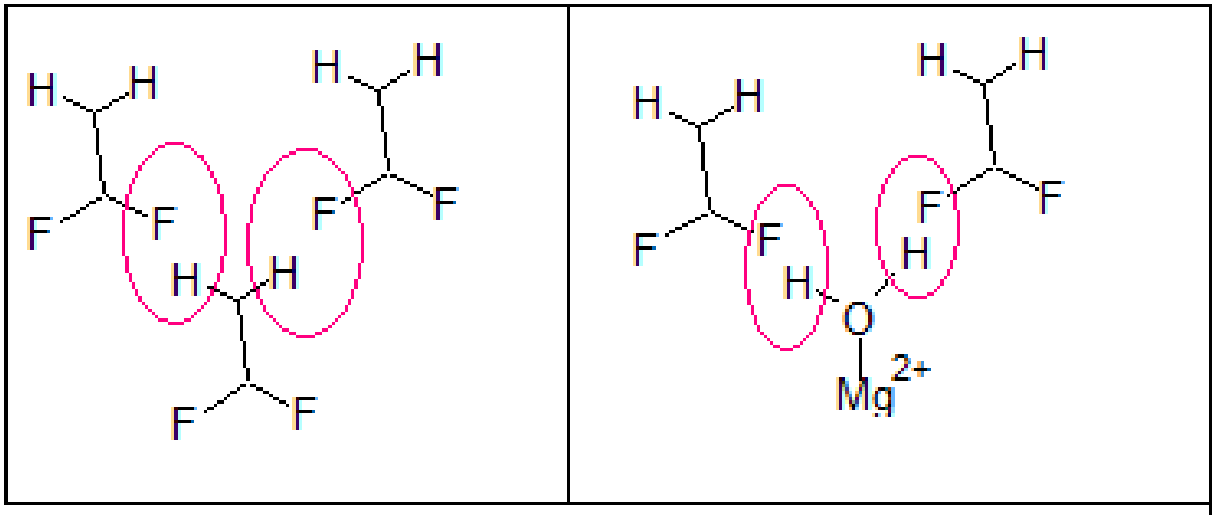

Figura 5.4: Esquema de la estabilización de las cadenas de PVDF en la fase β.

Al agregar los cerámicos aparecen más picos correspondientes a la fase β, como se aprecia en la **Fig. 5.5**. Siguiendo la propuesta de diferentes autores [122, 123], es posible cuantificar la proporción de fase β según la siguiente fórmula:

$$F(\beta) = \frac{A_{840}}{1,26 \cdot A_{763} + A_{840}} \tag{5.1}$$

donde A_{840} corresponde a la absorbancia a 840 cm^{-1}, asociada a una de las vibraciones de la fase β (vibración fuerte de CH_2 y estiramiento asimétrico de CF_2), y A_{763} es la absorbancia a 763 cm^{-1}, relacionada con la torsión de CF_2 individual y de cadena de la fase α [122]. Las fracciones de fase β así calculadas fueron de 53 % para el PVDF puro sin agregado de $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, y mayores al 90 % para PVDF-Mg y para las muestras que contienen cerámicos.

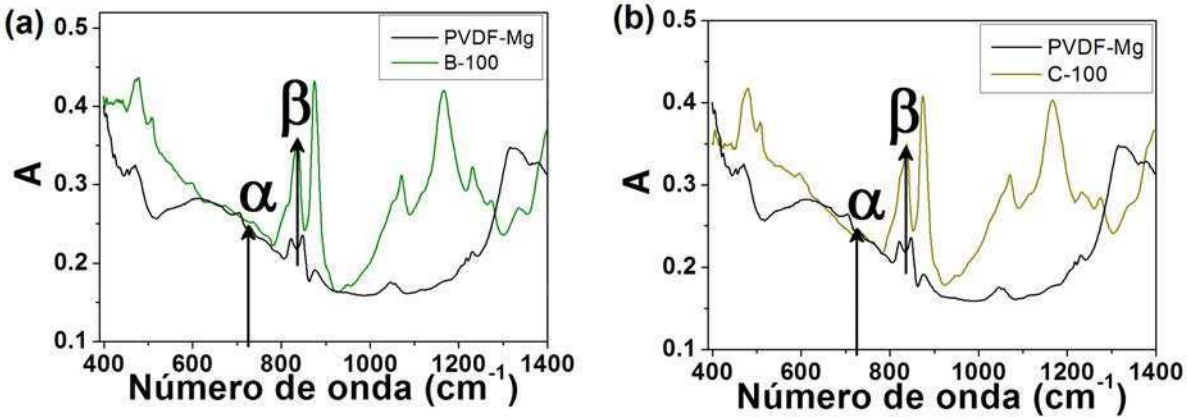

Figura 5.5: Espectros ATR-FTIR de las películas de PVDF preparadas con diferentes concentraciones de cerámicos.

En relación a los resultados analizados hasta el momento, otros autores reportan que la incorporación de materiales inorgánicos favorecen la formación de la fase **β**, si bien no existen estudios concluyentes sobre el mecanismo de formación de las diferentes fases y cómo el mismo es afectado por la presencia de otros materiales. Por ejemplo, Yu *et al* [123] proponen que la morfología tipo zigzag de nanotubos de carbono funciona como molde para el crecimiento preferencial de la fase **β**. Por otro lado, la adición de arcillas a fibras de PVDF favorece la formación de la fase **β** en detrimento de la **α**. Algunos autores han considerado que en este caso las arcillas pueden contener agua adsorbida que forman puentes de hidrógeno con los F de PVDF favoreciendo la formación de la fase más polar [41]. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede atribuir el aumento de la proporción de fase β a un aumento de las interacciones entre los átomos de F de PVDF y los distintos agregados de $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $BiFeO_3$ y/o $CoFe_2O_4$ (dipolares, puentes de hidrógeno, iónicas, etc). Independientemente del mecanismo, se concluye que modificando las condiciones de síntesis y/o agregando cerámicos ($BiFeO_3$ o $CoFe_2O_4$) es posible obtener una mayor proporción de fase **β**, ferroeléctrica, lo cual se puede observar tanto cualitativa como cuantitativamente a partir de los análisis de los espectros IR.

5.2.2. Análisis de superficie y tamaño de las muestras

Las películas PVDF-Mg presentan una alta homogeneidad en su estructura a nivel microscópico, tal como se observa en **Fig. 5.6**. El agregado de cerámicos genera protuberancias en la superficie de las películas.

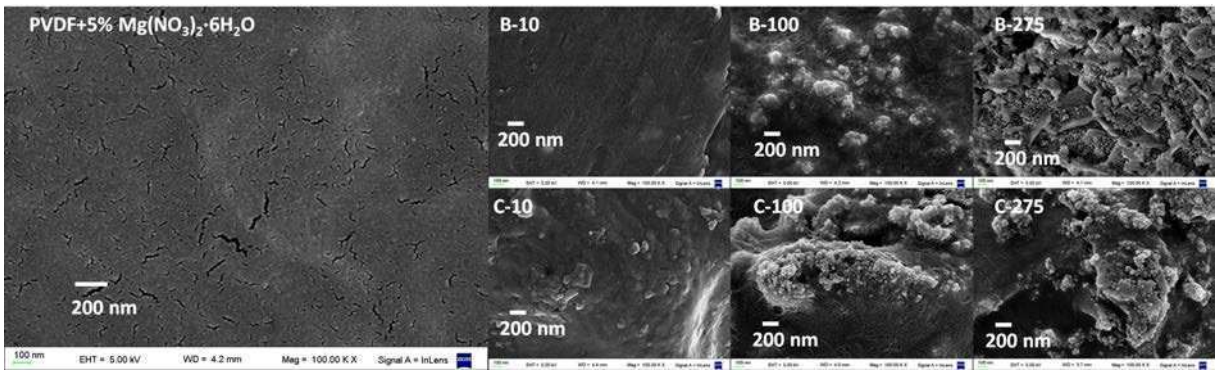

Figura 5.6: Micrografías SEM de las películas PVDF y cerámicos.

Los espesores de las muestras se determinaron mediante perfilometría. Los valores se encuentran en el rango de 30-300 μm. Se muestra a modo de ejemplo en la **Fig. 5.7** los datos obtenidos con el perfilómetro para replicados de muestras B-100, donde también se puede apreciar la alta rugosidad que presentan las muestras. Se observa un notorio aumento en los espesores al agregar los cerámicos respecto al PVDF puro.

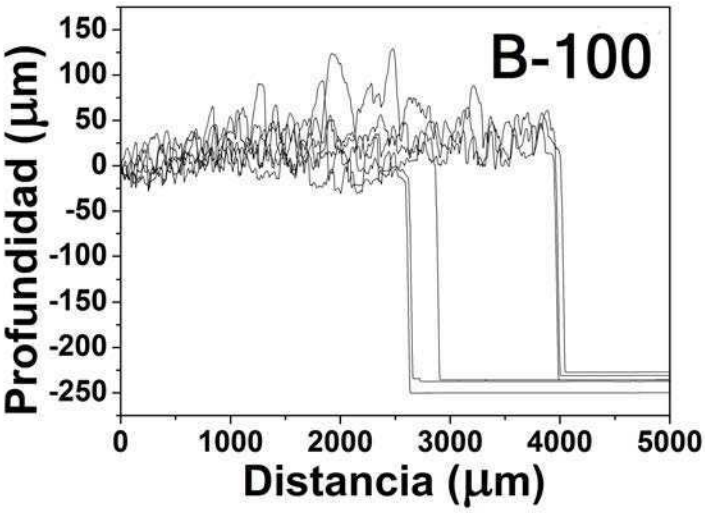

Figura 5.7: Profundidad vs distancia recorrida por la punta del perfilómetro. Se consideraron 5 muestras, para cada una de las cuales se realizaron 5 mediciones.

5.3. Análisis de Impedancia

5.3.1. Estructura de las muestras

En base a los resultados de investigaciones previas en sistemas compuestos, similares a los presentados en este Capítulo, se pueden visualizar diferentes contribuciones a la respuesta dieléctrica. Primeramente se tiene una matriz con una alta proporción de fase ferroeléctrica (fase β de PVDF) y una mínima proporción de fase amorfa (fase α de PVDF), que presenta por lo menos una distribución de momentos dipolares permanentes. Estas distribuciones de momentos dipolares se pueden originar en:

1. distintas distribuciones espaciales originada por cada una de las fases α y β.
2. distribución asociada a las diferentes interfases entre las regiones de fase α y β.

Hasta ahora se consideró unicamente el caso en que sólo está presente PVDF. La incorporación de $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ puede inducir tanto la generación de nuevas distribuciones de momentos dipolares en PVDF como también nuevos momentos, asociados a los iones y moléculas de agua. Además, se perturban las distribuciones existentes y eventualmente se podrían inducir nuevas en presencia de campos eléctricos.

El sistema es aún más complejo al incorporar los cerámicos. Los cerámicos poseen un momento dipolar inherente a su estructura cristalina (principalmente $BiFeO_3$ por ser ferroeléctrico). De esta forma se incorporan al composito momentos dipolares permanentes, los cuales pueden inducir nuevas polarizaciones electrónicas en la matriz y se generan interfases cerámico-polímero, que pueden generar nuevas distribuciones de cargas.

Por otro lado, ningún sistema es perfectamente aislante (como se vio en capítulos anteriores) sino que puede haber migración de cargas en presencia de campos eléc-

tricos (corrientes de fuga), las cuales influyen sobre la respuesta en impedancia y en las curvas de polarización dieléctrica.

Todos estos elementos serán contemplados al momento de analizar los espectros de impedancia, la polarización dieléctrica y el acoplamiento magneto-eléctrico.

5.3.2. Muestras B-W

5.3.2.1. Impedancia (Z)

Se realizaron análisis de impedancia para estudiar el comportamiento dieléctrico de las películas frente a campos eléctricos alternos. Los gráficos de Z′ y |Z″| en función de la frecuencia para las muestras B-W se muestran en la **Fig. 5.8**. En los gráficos de Z′ vs frecuencia se observa una diferencia importante en la forma de esta curva para las muestras B-275, que incluye un marcado descenso en los valores de Z′. En los gráficos de |Z″| vs frecuencia se observa un comportamiento no monótono. A frecuencias bajas primeramente aumenta el valor de |Z″| hasta llegar a un máximo y finalmente decrece a altas frecuencias.

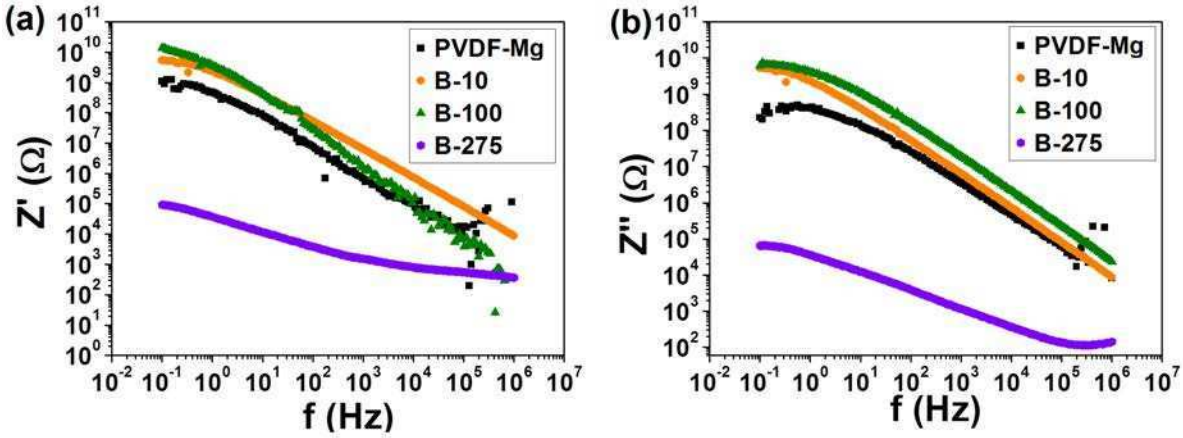

Figura 5.8: Gráficos de (a) Z′ y (b) |Z″| vs f para PVDF-Mg y B-W.

Las principales diferencias en respuesta dieléctrica se observan entre PVDF-Mg y B-275. Por otro lado, las diferencias en PVDF-Mg y hasta llegar a W=100 se consideran despreciables si se tiene en cuenta el error y la variación de la respuesta entre réplicas, por lo que de aquí en adelante sólo se mostrarán gráficos de B-10 y B-275

para simplificar el análisis visual de los gráficos. Las variaciones y fluctuaciones de impedancia entre muestras con $W \leq 100$ puede estar fuertemente influenciada por variaciones en la porosidad de las muestras, cómo ha sido propuesto en sistemas semejantes por otros autores [124]. En definitiva, la respuesta de impedancia se considera similar para las muestras PVDF-Mg y B-W con $W \leq 100$.

La presencia de máximos en los gráficos de $|Z''|$ vs f es típico de una distribución asimétrica de tiempos de relajación [125]. La presencia de este tipo de distribuciones de tiempos de relajación es compatible con la introducción de los denominados elementos de fase constante (CPE) para interpretar la respuesta de impedancia, como se detalla a continuación [81].

El sencillo modelo R//C utilizado para modelar tanto la respuesta de discos compactos de BYFO-100x (**Cap. 3**) como películas de matriz SBR (**Cap. 4**), ya no resulta completamente satisfactorio. Es preciso destacar que en los casos donde se modeló por un circuito R//C, como los sistemas de los capítulos anteriores, fue posible ajustar varias funciones de impedancia ($|Z|$, Z', $|Z''|$, $|Y''|$) por las correspondientes ecuaciones del modelo. En el caso de las películas de matriz PVDF esto no fue posible. Luego de intentar infructuosamente diferentes combinaciones de resistencias (R) y capacidades (C) para describir estos sistemas, se procedió a incorporar elementos de tipo CPE, que tienen la siguiente forma:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{P \cdot (j \cdot \omega)^n} \tag{5.2}$$

Este tipo de elementos fue introducido por Cole y Cole [126] y se emplea para describir sistemas donde hay distribuciones de momentos dipolares. Se probaron distintas combinaciones de R, C y CPE, obteniéndose los mejores ajustes empleando el siguiente circuito equivalente para todas las muestras:

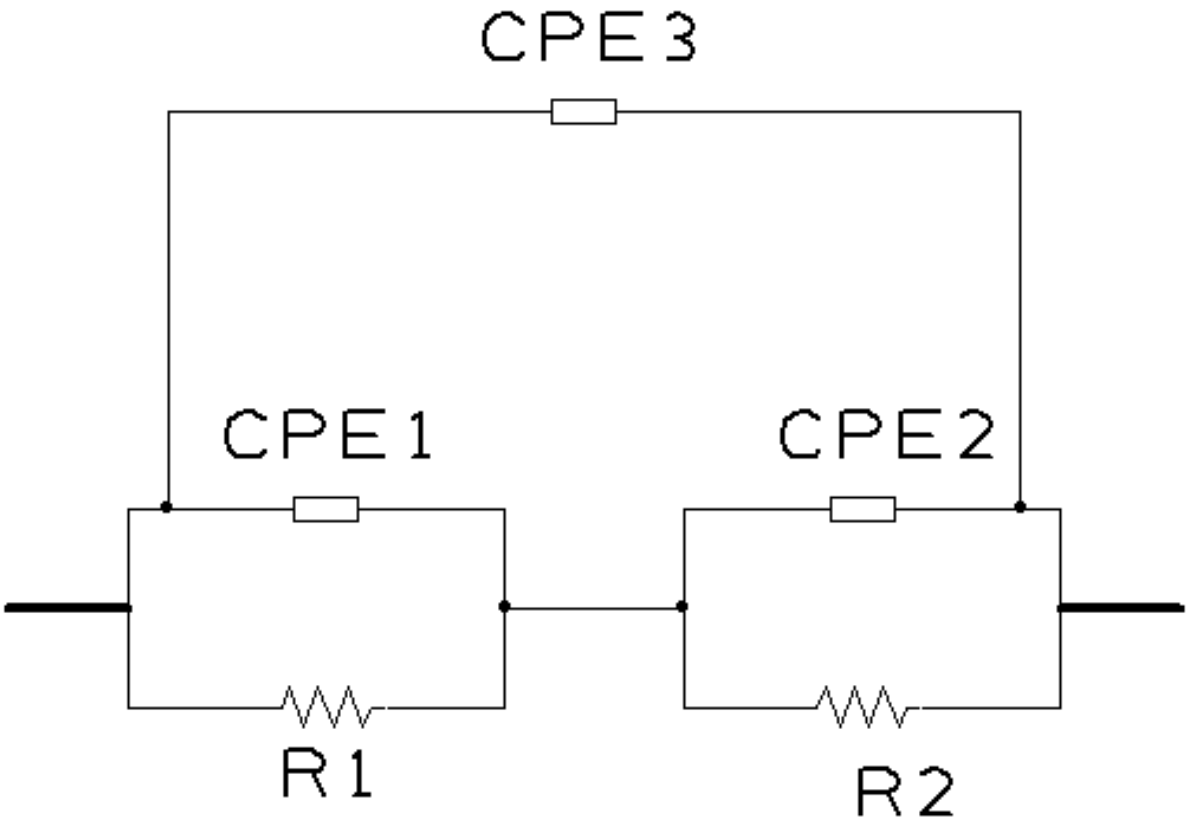

Figura 5.9: Circuito empleado para modelar la respuesta frente a VAC de las películas de PVDF.

En la **Fig. 5.10** se muestran algunos de los ajustes empleando el circuito de la **Fig. 5.9** y los valores recuperados de tales ajustes, en la **Tabla 5.2**.

Como ya fue mencionado, las principales diferencias se encuentran entre la muestra B-275 y el resto, razón por la cual se muestran a modo de ejemplo los ajustes obtenidos para B-10 y B-275. En el gráfico de |Z| vs f (**Fig. 5.10**) se ve que a frecuencias bajas (f< 1 Hz), la respuesta de impedancia está dominada por la migración de cargas (corrientes de fuga), pues en dicha zona el valor del módulo de la impedancia parece acercarse a un valor constante independiente de f [127]. Al aumentar suficientemente la frecuencia, |Z| disminuye, lo cual es característico de un dieléctrico [128].

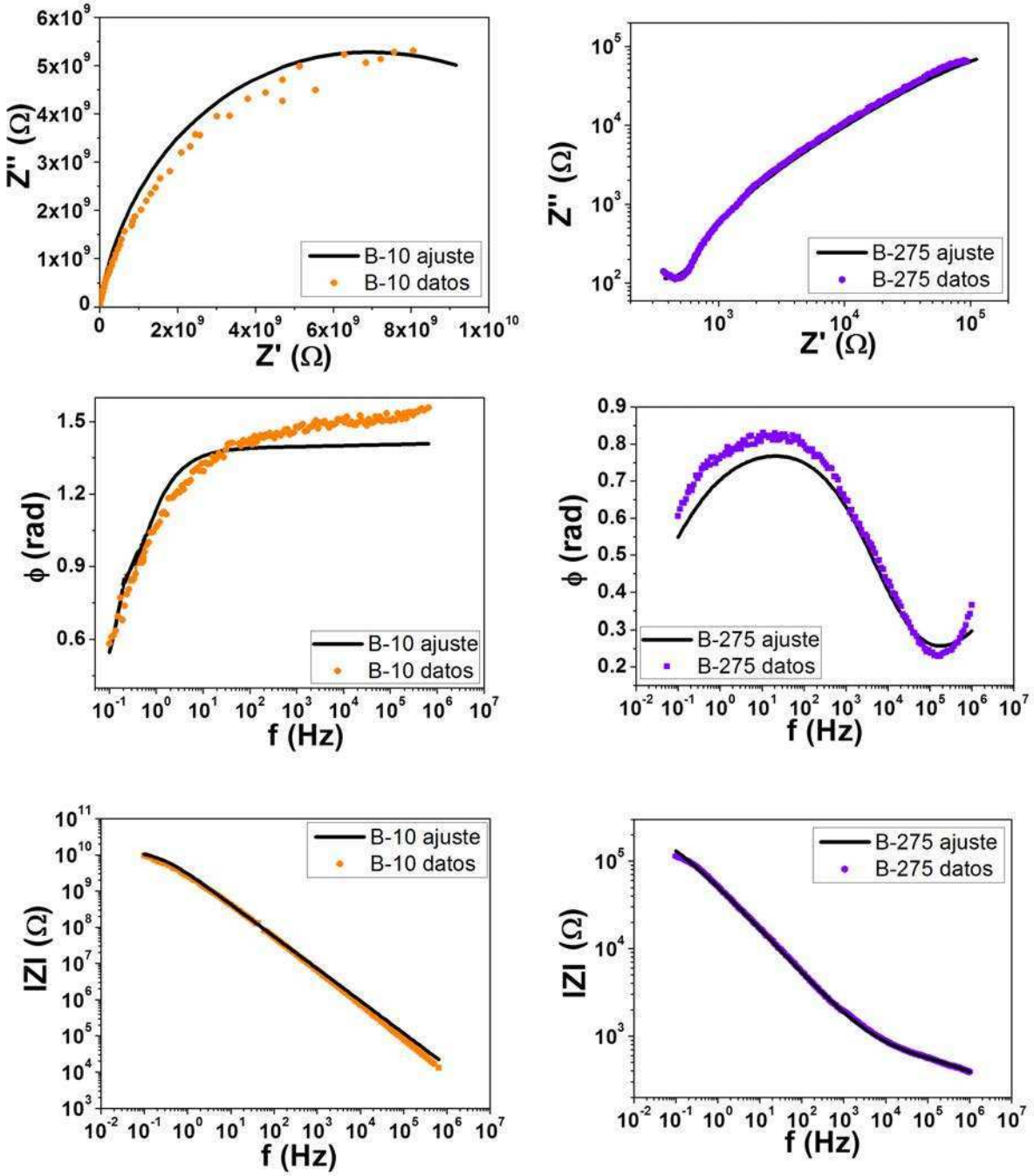

Figura 5.10: Gráficos y ajustes de $|Z''|$ vs Z', φ vs f y $|Z|$ vs f para B-W utilizando el programa EIS Analyser.

En los gráficos de la **Fig. 5.10** se aprecian grandes diferencias entre las muestras B-10 y B-275. En el caso de $|Z''|$ vs Z', prácticamente hay un único semicírculo para B-10 mientras que para B-275 se pueden vislumbrar dos, que además están bastante

distorsionados. Estas diferencias pueden explicarse a partir de los valores obtenidos de los ajustes (**Tabla 5.2**). Para B-10, la resistencia es muy grande, los valores de P_1 y P_2 se encuentran prácticamente en el mismo orden de magnitud mientras que los valores de n_i son mayores o iguales a 0,5, por lo que los CPE pueden aproximarse por capacidades, en concordancia con que se observa un semicírculo bien definido en los gráficos de Nyquist (gráficos de $|Z''|$ vs Z'). Además, en este caso se llega a un límite de φ cercano al esperado para un capacitor (según la convención del programa EIS Analyser [46] $\approx$ 1,57). Por otro lado, en el caso de B-275 se observa una caída de 5 órdenes de magnitud en la resistencia total, los parámetros n_i son menores o iguales a 0,5 y los P_i difieren entre sí en más de dos órdenes de magnitud. Por estos motivos se obtienen semicírculos muy distorsionados en los gráficos de Nyquist y una dependencia no trivial del desfasaje φ con la frecuencia. A partir de los resultados que se muestran en la **Tabla 5.2** se puede resumir que:

1. Para PVDF-Mg y $W \leq 100$ los n_i se encuentran entre 0,5 y 1, mientras que para B-275 son todos inferiores a 0,5. Esto indica que en las muestras con B-275 deben existir procesos de relajación dipolar diferentes a los que hay para las muestras con $W \leq 100$.

2. Para $W \leq 100$ las resistividades recuperadas son superiores a $G\Omega \cdot cm$, mientras que para B-275 son del orden de 100 $k\Omega \cdot cm$. Esto predice conductividades significativamente mayores para B-275.

3. Los P_i toman valores inferiores a 10^{-9} para $W \leq 100$, mientras que para B-275 se alcanzan valores que son tres órdenes de magnitud superiores. Esto refleja que las impedancias son mucho menores en B-275 que en las muestras con menor proporción de cerámico. Y además sugiere que tanto ε' y ε'' como la conductancia en AC deben ser mucho mayores para B-275. El análisis de estas variables se realiza en las siguientes secciones.

Tabla 5.2: Valores de los parámetros del circuito de la **Fig. 5.9**, ajustados usando el programa EIS Analyser. Los valores de P_i son los que se obtienen cuando $|Z''|$ y Z' se expresan en Ω.

Muestra	**PVDF-Mg** y **B-W** (W $\leq$ 100)	**B-275**
$\mathbf{R_{total}} = R_1 + R_2$ (Ω))	$10^9 - 10^{10}$	$10^5 - 10^6$
$\mathbf{n_3}$	$0,8 - 0,9$	0,4
$\mathbf{n_1}$	$0,7 - 0,9$	0,5
$\mathbf{n_2}$	$0,5 - 0,8$	0,2
$\mathbf{P_3}$	$10^{-12} - 10^{-10}$	$10^{-6} - 10^{-5}$
$\mathbf{P_1}$	$10^{-11} - 10^{-9}$	10^{-6}
$\mathbf{P_2}$	$10^{-11} - 10^{-10}$	10^{-9}

De los resultados de análisis de impedancia obtenidos hasta el momento se puede decir que la respuesta compleja está relacionada a la presencia de más de una distribución de momentos dipolares, originadas por la presencia de múltiples fases y especies en el material. Sin discutir sobre la estructura interna de las muestras, a grandes rasgos se ve que a frecuencias bajas (f< 1 Hz) los sistemas tienden a comportarse como elementos puramente resistivos mientras que a frecuencias mayores comienzan a mostrar comportamiento de tipo capacitivo (aunque no exactamente igual ya que fue necesario incorporar CPEs al modelado). Las mayores diferencias en el comportamiento de la impedancia se observan para B-275. Todos los replicados de B-275 presentan menores valores de impedancia, que como se corroborará en secciones siguientes, implican un aumento de las corrientes de fuga.

5.3.2.2. Módulo y Constante Dieléctrica Compleja

El comportamiento no trivial de estas muestras frente a un campo eléctrico oscilante, diferente a los observados previamente para los otros sistemas investigados

en esta tesis [51, 129], llevó a analizar otras funciones relacionadas a la impedancia y admitancia como la función módulo dieléctrico (**M**) y la constante dieléctrica compleja (ε).

Los valores de ε' y ε'' en función de la frecuencia son mucho mayores para B-275 que para B-W con W $\leq$ 100 (**Fig. 5.11**).

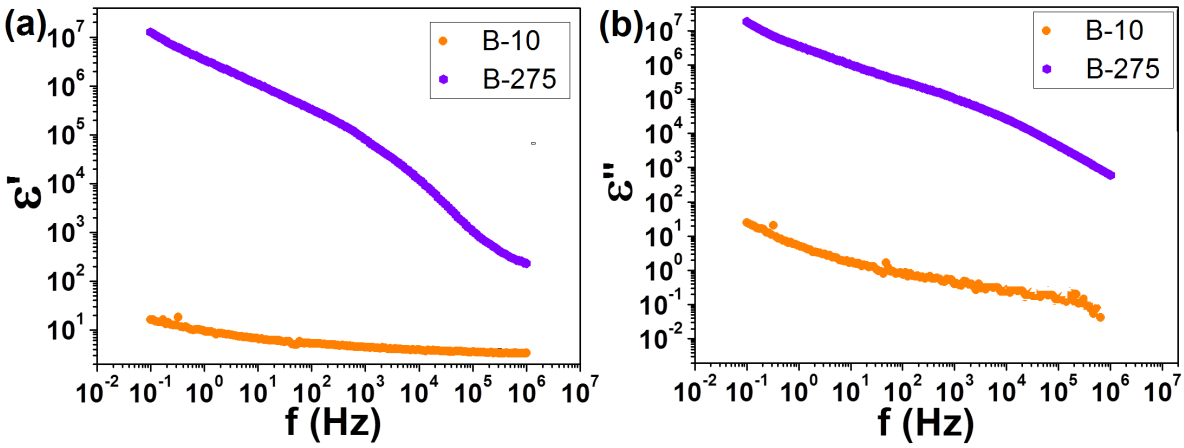

Figura 5.11: Gráficos de (a) ε' y (b) ε'' vs f de B-W.

Para las películas con W$\leq$100 se observa que tanto ε' como ε'' llegan a un valor prácticamente constante a altas frecuencias ($\lim \varepsilon'_{f\to\infty} = \varepsilon_\infty$). En cambio para B-275 no sólo no se alcanza este valor límite sino que además las pendientes con las que disminuyen los valores de ε' como ε'' no son constantes en el rango de frecuencias medidas.

Cuando los valores de ε son tan grandes, especialmente como en el caso de B-275, no se pueden apreciar los procesos de relajación en los gráficos de ε'. En tales casos es conveniente utilizar el formalismo del módulo dieléctrico (**M**) [130]. Concretamente, se analizará a continuación la variable M" pues la información que brinda M' no aporta nuevos resultados respecto de los que pueden analizarse a partir de ε' y ε''.

En los gráficos de M″ en función de la frecuencia (**Fig. 5.12**) se observan máximos que corresponden a las frecuencias de los procesos de relajación de las muestras. En el caso de PVDF-Mg se observa claramente un máximo a bajas frecuencias (7-70 Hz) y la primera parte de un pico a altas frecuencias (>10^5Hz). El proceso de relajación

a bajas frecuencias ha sido asociado por otros autores con los procesos que ocurren entre las distintas paredes de dominio $\beta - \beta$, interfases $\alpha - \beta$ y polímero-cerámico. El corrimiento del máximo a bajas frecuencias con W observado en la **Fig. 5.12** indica un aumento de la polarización interfacial del tipo MWS, como se mencionó en capítulos anteriores [130].

Para B-275 no se observa el pico a bajas frecuencias. Esto representa una diferencia muy importante en cuanto al comportamiento de B-275 respecto de las otras muestras. Si bien estos gráficos no brindan información completamente novedosa respecto a los de Z', Z'', ε'' y ε'' en función de la frecuencia constituyen una evidencia adicional de que el comportamiento observado es esencialmente distinto en B-275.

Varios autores [128, 131-134] proponen analizar M'' vs f normalizando por $M_{máx}$ y $f_{máx}$ respectivamente, para comparar las formas y los máximos de los picos a bajas frecuencias. Al igual que en los mencionados trabajos, en esta tesis se observa dispersión en las curvas a $\frac{f}{f_{máx}} > 1$. En el caso de compuestos multifásicos, cuando las mencionadas curvas coinciden perfectamente en su forma, el proceso de relajación es independiente de la composición. En consecuencia puede decirse que en PVDF, B-10 y B-100 ocurren los mismos procesos de relajación dado que las curvas de la **Fig. 5.13** se superponen.

A diferencia de los casos mencionados en bibliografía (cerámicos ferroeléctricos, sales orgánicos), el gráfico de $\frac{M''}{M''_{máx}}$ vs $\frac{f}{f_{máx}}$ correspondiente a B-275 no sólo no coincide con el de las otras muestras a bajas frecuencias, sino que además no presenta máximo absoluto en el rango de frecuencias analizados (**Fig. 5.12**). La ausencia de este máximo se relaciona con el aumento de la conductividad de las muestras (**Tabla 5.2**) [135].

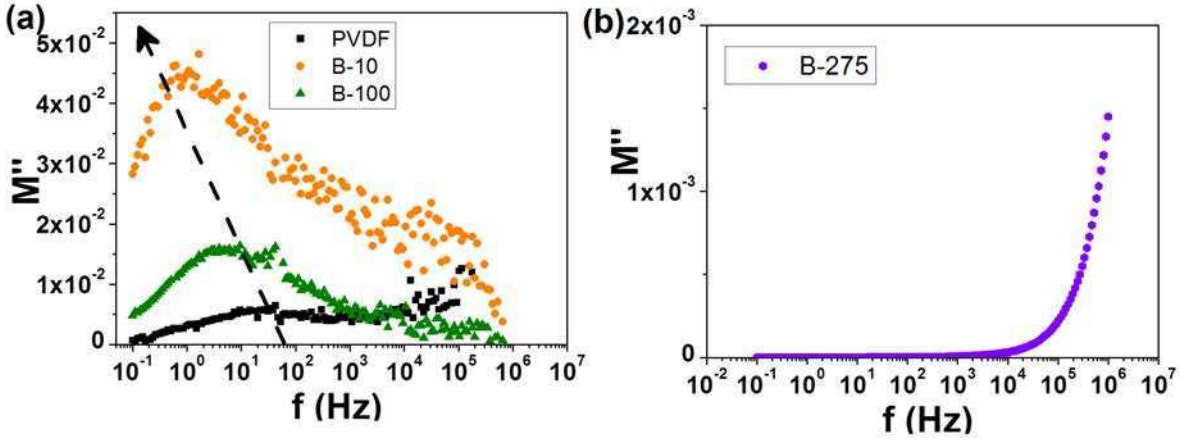

Figura 5.12: Gráficos de M" vs f de B-W. Se muestran en dos figuras diferentes para apreciar mejor las diferentes escalas.

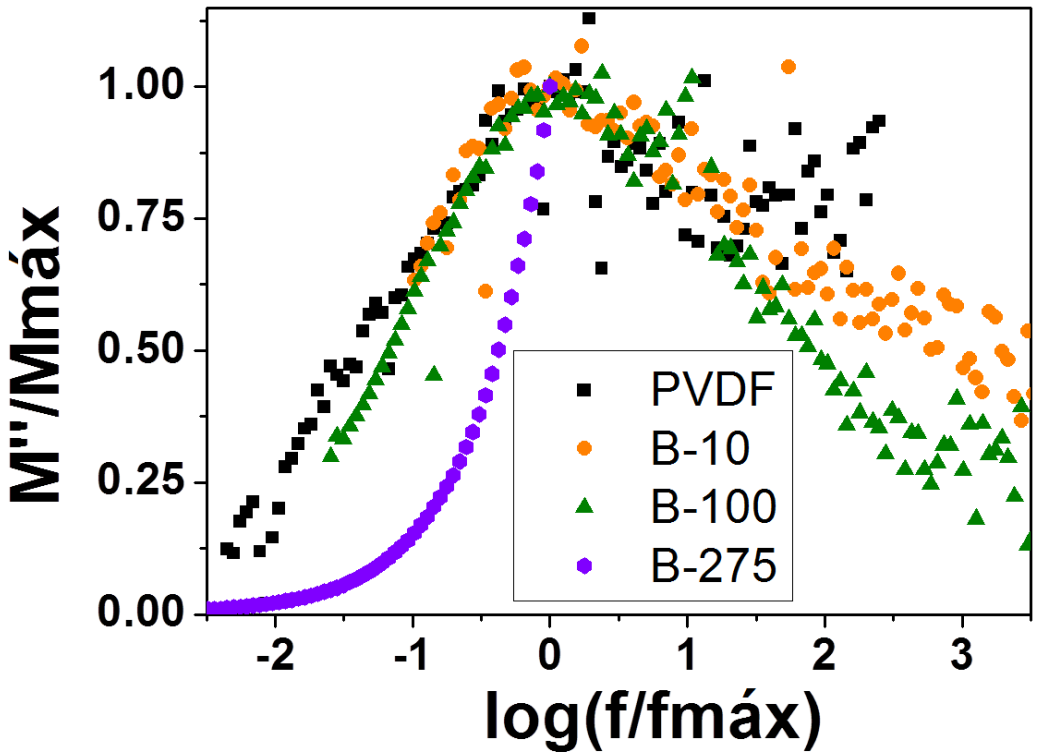

Figura 5.13: Gráficos de M″ normalizado vs log f normalizada. Para el caso B-275 se tomó $f_{máx}$ igual al valor de la máxima frecuencia medida.

Otra evidencia de la presencia de distribuciones de tiempos de relajación es la comparación de los gráficos de Z″ vs f y M″ vs f (**Fig. 5.14**). Si existiera un único tiempo de relajación, el comportamiento podría ser descripto por el modelo clásico

de Debye y los máximos en ambos gráficos debieran coincidir [136]. Como se ve en la **Fig. 5.14** para PVDF-Mg esto no ocurre. Al no coincidir tales máximos, se puede vislumbrar la presencia de al menos dos procesos de relajación, como los que se describieron en el **Cap. 1** [137]. Este comportamiento fue observado para todas las muestras analizadas (tanto B-W como C-W).

Por otro lado, la no coincidencia de los picos de M″ y Z″ sugiere que el principal proceso de relajación está asociado con el movimiento de cargas a distancias cortas [138]. Esto permite también justificar la presencia de polarización interfacial y su aumento con la concentración de cerámicos (W). Conforme aumenta W, se genera una mayor cantidad de interfases y la distancia entre las mismas disminuye. Por lo tanto, la carga acumulada sobre estas interfases puede desplazarse distancias menores, proceso que domina la relajación a bajas frecuencias.

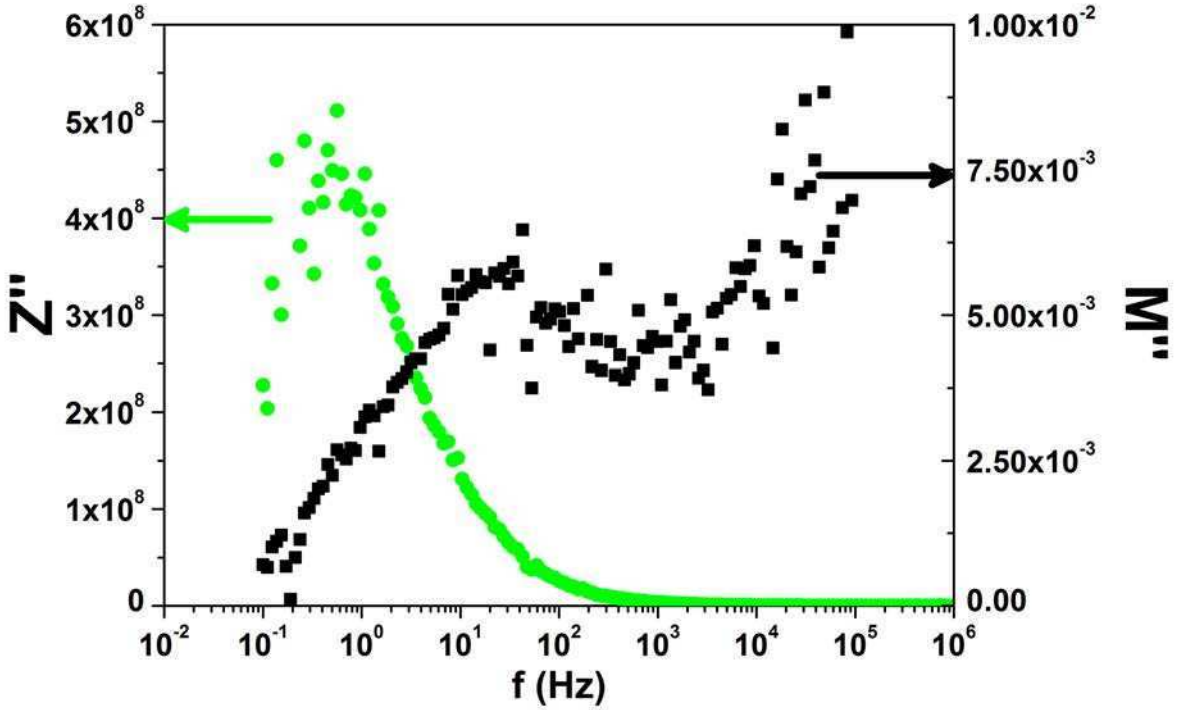

Figura 5.14: Gráficos de Z″ vs f y M″ vs f de PVDF-Mg.

5.3.2.3. Conductividad AC

La conductividad AC se define como [139]:

$$\sigma_{AC} = \frac{Z'}{|Z|^2} \cdot \frac{\ell}{A} \tag{5.3}$$

Según la ley universal de Jonscher, la conductividad AC puede modelarse según [136, 140]:

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + A \cdot \omega^s \tag{5.4}$$

donde σ_{DC} es la conductividad DC que aparece a bajas frecuencias y A es un parámetro dependiente de la temperatura. El exponente s está relacionado con el grado de interacción entre los factores que contribuyen a la respuesta dieléctrica (átomos polarizados, iones, electrones, dipolos moleculares, huecos, defectos, etc. [140]) y su entorno. En los casos en los cuales hay más de una distribución de tiempos de relajación es necesario agregar un término del tipo [139, 141]: $B \cdot \omega^t$

En consideración de lo discutido se propone la siguiente expresión para ajustar los datos de σ_{AC} vs ω:

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A \cdot \omega^s + B \cdot \omega^t \tag{5.5}$$

Los ajustes de algunas muestras y los parámetros obtenidos de ellos se muestran en la **Fig. 5.5** y **Tabla 5.3**.

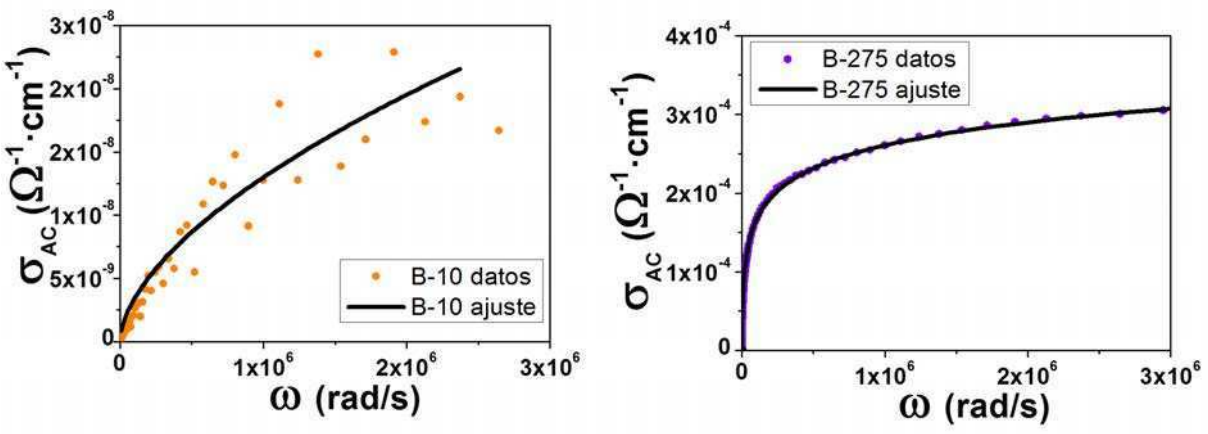

Figura 5.15: Ajustes de σ_{AC} vs ω empleando la **Ec. 5.5**.

La dependencia de la conductividad AC puede dividirse en tres secciones, cada una de las cuales es representada por un término de la **Ec. 5.5** [139]. En primer lugar, en la sección a bajas frecuencias, la conductividad adquiere un valor constante (σ_{DC}), pues el mecanismo es el mismo que el que gobierna la conducción en continua: salto o *hopping* de electrones. A partir de determinada frecuencia se produce un aumento no lineal de σ_{AC}, donde comienzan a contribuir los elementos capacitivos del sistema. Si se incrementa aún más la frecuencia, aparece el régimen de pérdidas prácticamente constantes (NCL por sus siglas en inglés: *nearly constant loss*). En otras palabras, este régimen significa que el gráfico de ε'' llega a un valor prácticamente constante, como puede apreciarse en la **Fig. 5.11** [139, 142].

Tabla 5.3: Valores de los ajustes de σ_{AC} para B-W. A^{-1} y B^{-1} normalizados por $\frac{\ell}{A}$. Los valores corresponden al promedio de 5 replicados.

Muestra	**PVDF-Mg y B-W** (W $\leq$ 100)	**B-275**
ρ_{DC} $(\Omega \cdot cm)$)	$10^{10} - 10^{12}$	10^{6}
A^{-1}	$10^{11} - 10^{12}$	10^{6}
B^{-1}	$10^{12} - 10^{13}$	10^{2}
s	0,7-1	0,5
t	0,2-0,9	0,01

5.3.3. Muestras C-W

Las muestras C-W fueron sometidas al mismo análisis que las muestras B-W. En las siguientes secciones se presentarán los gráficos obtenidos y las observaciones más destacadas. Los detalles ya fueron descriptos en las secciones correspondientes a muestras B-W.

5.3.3.1. Impedancia (Z)

La parte real y la parte imaginaria de la impedancia de estas películas se muestra en la **Fig. 5.16**. Hay una marcada diferencia en la variación de ambos parámetros con la frecuencia comparando PVDF y C-10 con C-100 y C-275. Nuevamente se observan máximos en los gráficos de Z″ vs f.

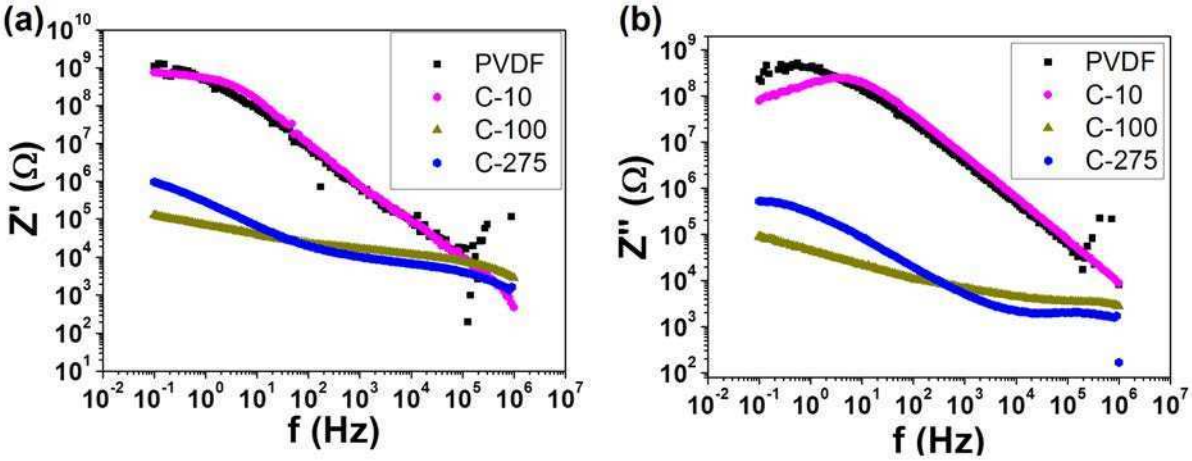

Figura 5.16: Gráficos de (a) Z′ y (b) |Z″| vs f para PVDF-Mg y B-W.

La impedancia de las muestras C-W tampoco pudieron modelarse usando elementos de circuito sencillos como resistencias y capacitores. Luego de intentar ajustar los datos por diferentes modelos que contienen CPE, aquel que resultó más adecuado fue el circuito de la **Fig. 5.9**. Los resultados de algunos de los ajustes se muestran en la **Fig. 5.17** y los parámetros en la **Tabla 5.4**. Se muestran los resultados de PVDF sin cerámicos a modo de comparación, siendo exactamente los mismos que los reportados en la sección de muestras B-W.

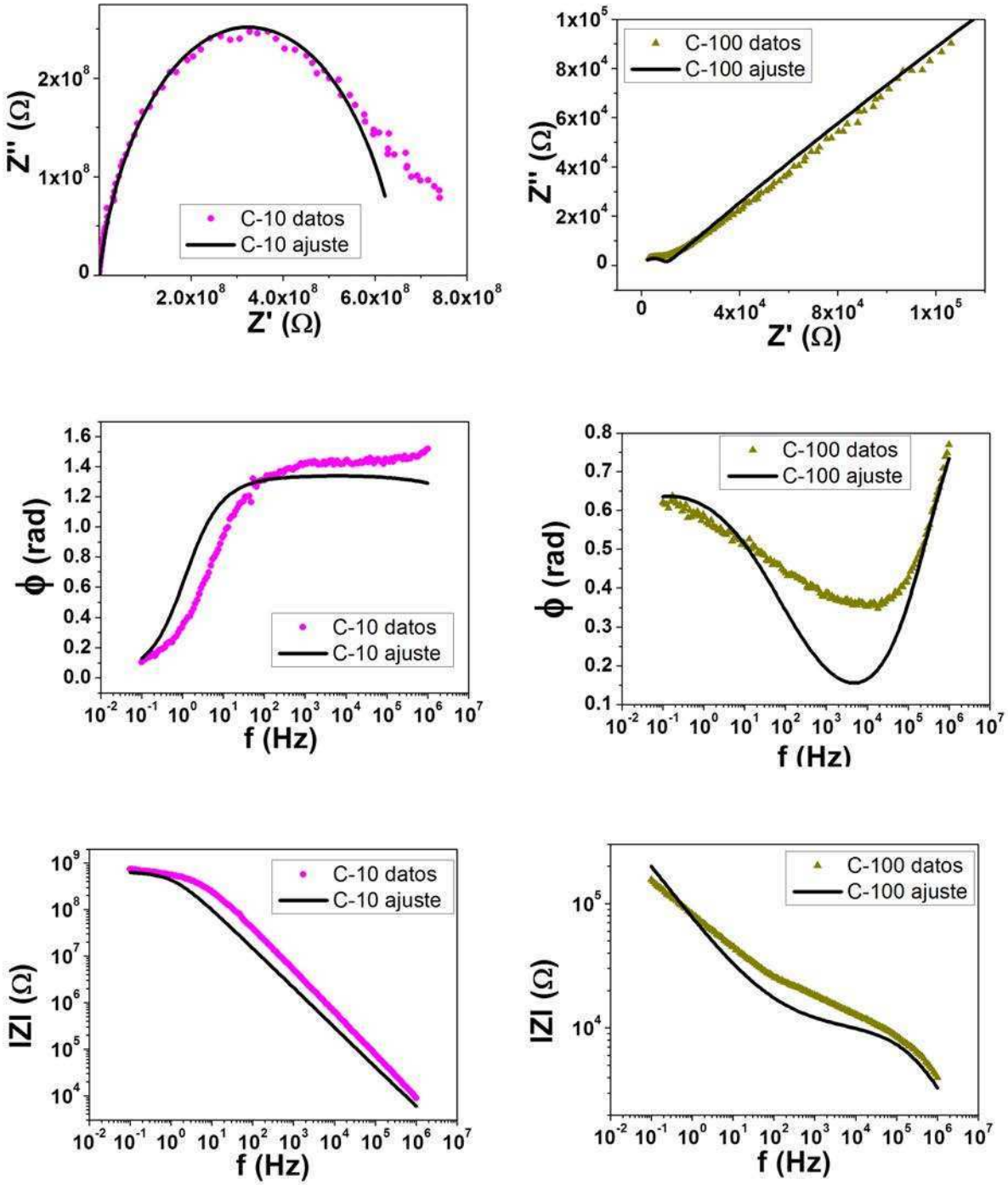

Figura 5.17: Gráficos y ajustes de |Z″| vz Z′, φ vs f y |Z| vs f para C-W utilizando el programa EIS Analyser.

Tabla 5.4: Valores de los parámetros del circuito de la **Fig. 5.9**, ajustados usando el programa EIS Analyser. Los valores de P_i son los que se obtienen cuando Z′ y Z″ se expresan en Ω.

Muestra	**PVDF-Mg y C-10**	**C-W** (100≤ W ≤ 275)
R_{total}=$R_1 + R_2$ (Ω))	10^{10}	10^6
n_3	$0,8 - 0,9$	0,4-0,6
n_1	$0,5 - 0,9$	0,5-0,6
n_2	$0,8 - 0,9$	0,3-0,8
P_3	$10^{-11} - 10^{-10}$	$10^{-10} - 10^{-8}$
P_1	$10^{-9} - 10^{-7}$	$10^{-6} - 10^{-7}$
P_2	10^{-10}	$10^{-10} - 10^{-8}$

5.3.3.2. Módulo y Constante Dieléctrica Compleja

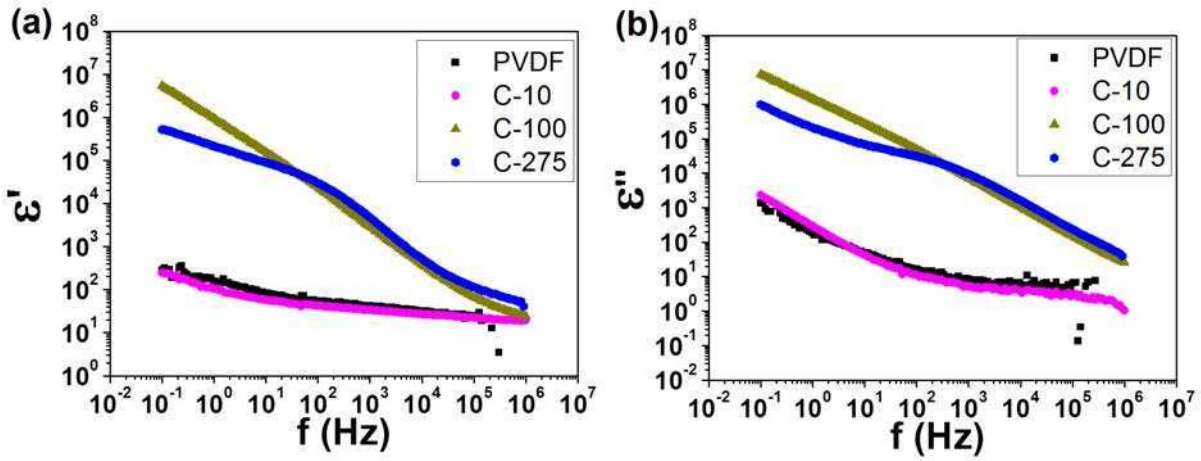

Figura 5.18: Gráficos de (a) ε′y (b) ε″ vs f de C-W.

En este caso también se tienen valores muy elevados de ε″, por lo que resulta más conveniente analizar los gráficos de M″ vs f para analizar la presencia de procesos de relajación.

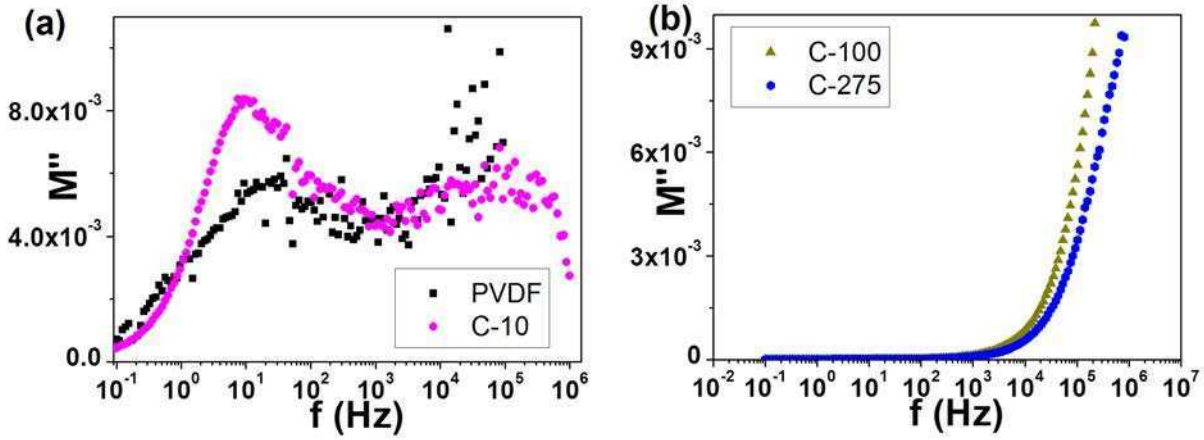

Figura 5.19: Gráficos de M″ vs f de C-W. Se muestran en dos figuras diferentes para apreciar mejor las diferentes escalas.

La ausencia de picos en C-100 y C-275 se relacionan con la disminución en la resistividad en esas muestras [135], lo cual se verificó también mediante los valores obtenidos a partir de los ajustes, donde se observa una diferencia de cuatro órdenes de magnitud (**Tabla 5.6**).

Al normalizar los valores de M″ vs f se puede discernir si los procesos de relajación dependen de la concentración o no. Se observa claramente en la **Fig. 5.20** que las curvas correspondientes a las muestras con cerámicos difieren notablemente de la de PVDF-Mg a bajas frecuencias. Como ya se mencionó, C-100 y C-275 no presentan máximos en el rango de frecuencias analizado, lo cual está relacionado con el aumento de la conductividad. Otros autores han encontrado que a diferentes temperaturas y/o composiciones, las curvas de M″ vs log f normalizadas coinciden completamente a bajas frecuencias ([128, 131-134]). Sin embargo, en las muestras estudiadas que presentan máximos en el rango de frecuencias analizados (PVDF y C-10), si bien el máximo se da en la misma frecuencia (normalizada), la forma en alcanzar el mismo es notoriamente diferente. Esto no sucedía en el caso de las muestras B-W. Por lo tanto se buscó un parámetro que pueda relacionarse con este comportamiento distintivo de M″ vs log f normalizados, no existiendo registros previos de este comportamiento. Se determinaron los máximos de los gráficos de M″ vs f y Z″ vs f y la diferencia relativa entre ellos (**Tabla 5.5**).

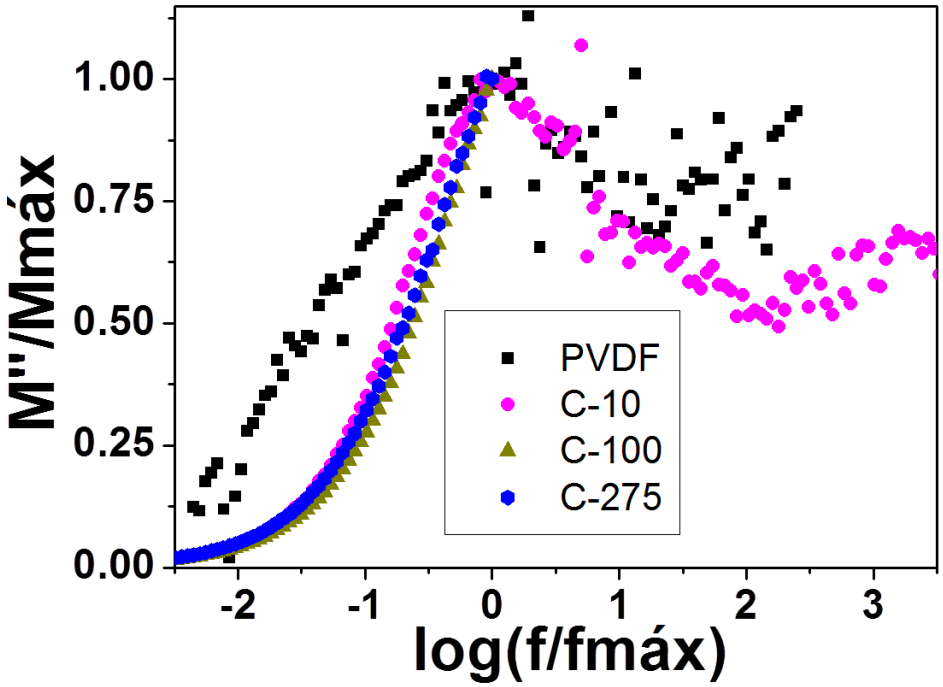

Figura 5.20: Gráficos de M″ normalizado vs log f normalizada. Para los casos C-100 y C-275 se tomó $f_{máx}$ igual al valor de la máxima frecuencia medida.

Tabla 5.5: Frecuencias a las cuales se observan máximos de Z″ y M″. Los valores que no se informan corresponden a muestras en las cuales no se observan máximos.

Muestra	$f_{Z''_{máx}}$ (Hz)	$f_{M''_{máx}}$ (Hz)	$f_{promedio\ máx} = \frac{f_{M''_{máx}} - f_{Z''_{máx}}}{\left(f_{Z''_{máx}} + f_{M''_{máx}}\right) \times \frac{1}{2}}$
PVDF	0,6	22	2
B-10	0,1	1	1,6
B-100	0,1	5	2
B-275	0,1	-	-
C-10	3,5	10	1
C-100	-	-	
C-275	-	-	

El análisis anterior ejemplifica cómo se obtiene información a partir de comparar

valores de $f_{promedio\ máx}$ pues las diferencias y/o similitudes entre muestras se resaltan en los gráficos con variables normalizadas. Cuando $f_{promedio}$ de dos muestras no difieren en más de 0,4, las curvas de M vs f normalizadas coinciden prácticamente a la perfección.

5.3.3.3. Conductividad AC

Los ajustes se muestran en la **Fig. 5.21** y los parámetros obtenidos del mismo se presentan en la **Tabla 5.6**.

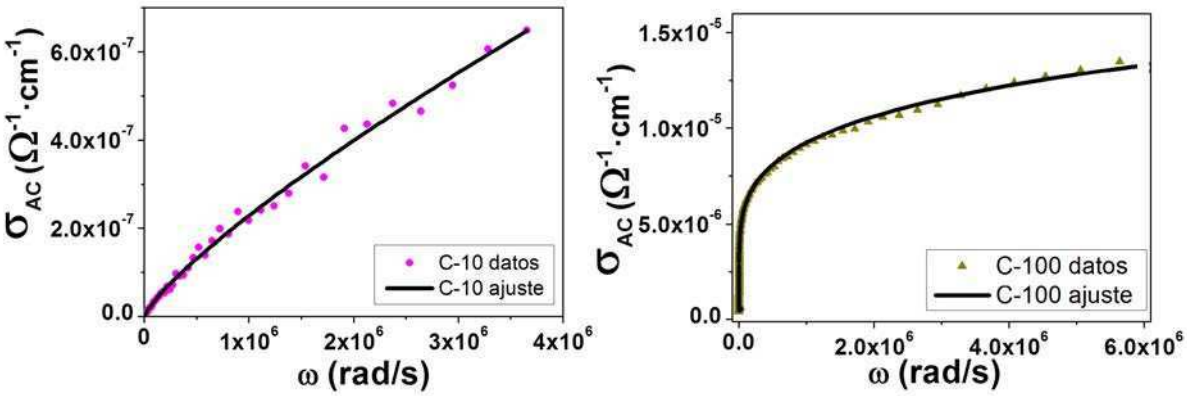

Figura 5.21: Ajustes de σ_{AC} vs ω empleando la **Ec. 5.5**.

Tabla 5.6: Valores de los ajustes de σ_{AC} para C-W. A^{-1} y B^{-1} normalizados por $\frac{\ell}{A}$. Los valores corresponden al promedio de 5 replicados.

Muestra	**PVDF-Mg y C-10**	**C-W**($100 \leq W \leq 275$)
ρ_{DC} $(\Omega \cdot cm))$	10^9	$10^7 - 10^8$
A^{-1}	$10^{10} - 10^{11}$	10^6
B^{-1}	$10^{11} - 10^{12}$	10^6
s	0,9-0,4	0,3-0,6
t	0,8-1	0,2-1

5.4. Polarización Dieléctrica

5.4.1. Curvas de Polarización Dieléctrica

En la **Fig. 5.22** se muestran las curvas de polarización dieléctrica de algunas muestras. El campo máximo aplicado a cada una de las muestras depende de las corrientes de fuga que las mismas presenten. En líneas generales se observa un aumento de la polarización dieléctrica con W. Si bien esta tendencia fue reportada por diversos autores, incluso utilizando partículas de baja constante dieléctrica [143-147], no hay consenso total respecto a la causa de dicha tendencia. A partir de un dado valor de W, la polarización disminuye, lo cual se puede atribuir al aumento en las corrientes de fuga. Parte del aumento de los valores de polarización dieléctrica con W pueden atribuirse al aumento de la fase **β** (**Fig 5.2**). También el aumento en la polarización interfacial puede contribuir a un incremento en los valores de polarización dieléctrica.

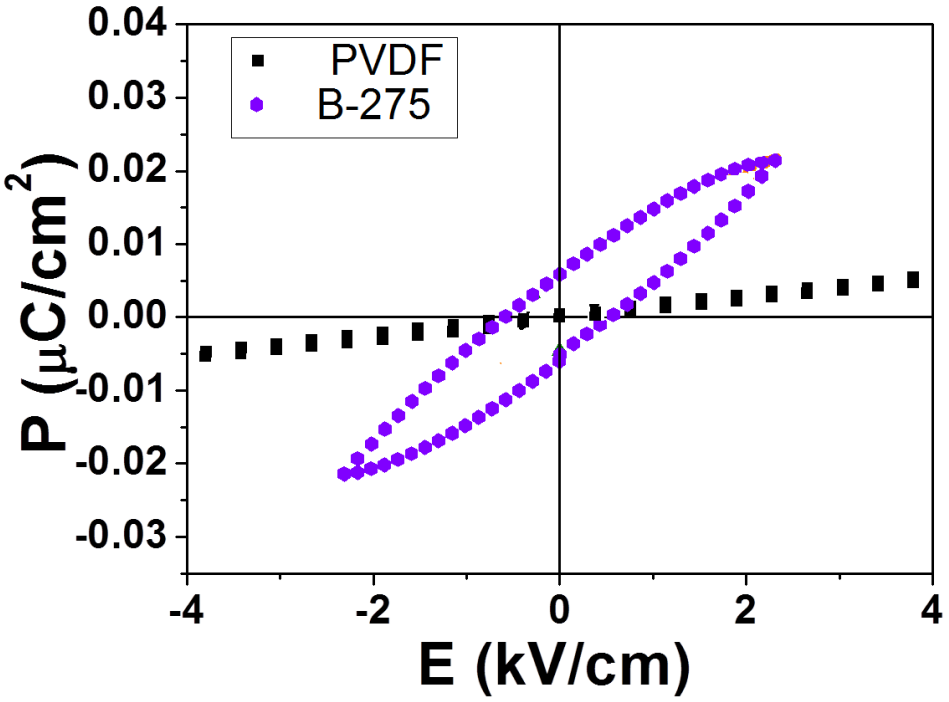

Figura 5.22: Curvas de polarización dieléctrica de PVDF-Mg y B-275

Debido a limitaciones de tipo instrumental y en algunos casos altas corrientes de fuga, no fue posible alcanzar valores de saturación en las curvas de polarización dieléctrica. Los valores típicos de campos eléctricos necesarios para obtener saturación en sistemas que contienen PVDF son del orden de los miles de kV·cm^{-1} [143, 146, 147].

5.4.2. Efecto magneto-eléctrico

Las curvas de polarización dieléctrica también fueron medidas en presencia de campos magnéticos estáticos externos, tal como se muestra para C-100 en la **Fig. 5.23**.

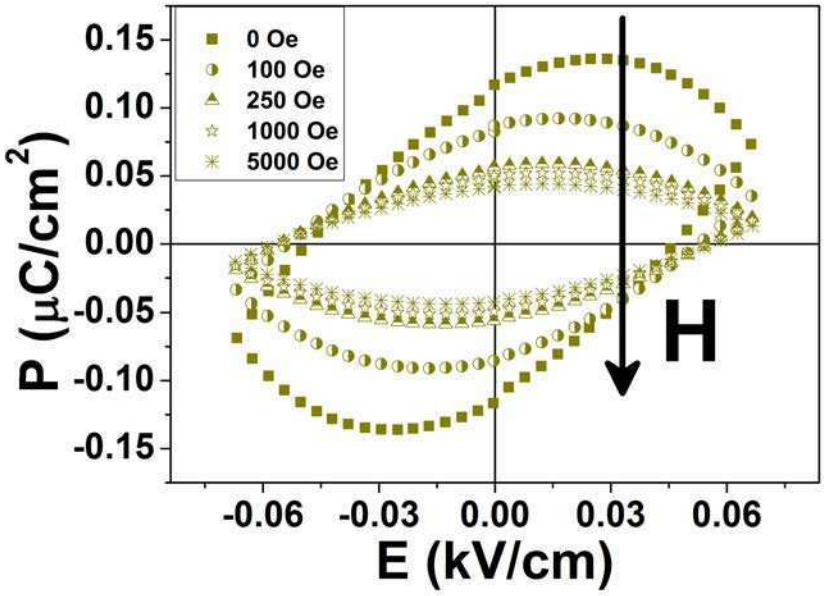

Figura 5.23: Curvas de polarización dieléctrica de C-100 en presencia de distintos campos magnéticos estáticos.

La variación de la polarización de remanencia con el campo magnético externo aplicado para las distintas muestras puede apreciarse en la **Fig. 5.24**.

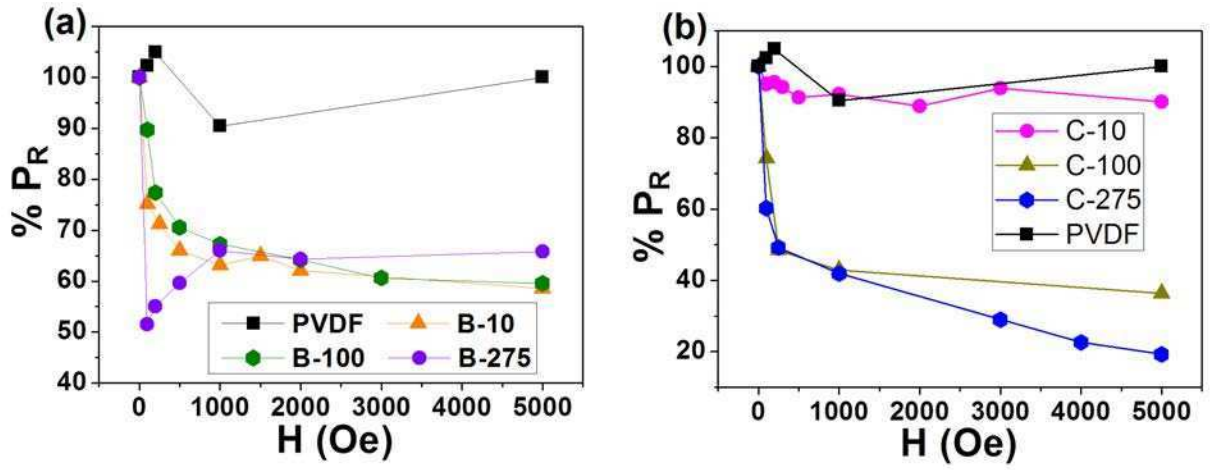

Figura 5.24: Variación de P_R porcentual con el campo magnético externo aplicado H para (a) B-W y (b) C-W.

En el caso de PVDF sin partículas se observa oscilaciones de los valores de polarización de remanencia (P_R) con el campo magnético H. Estas pequeñas oscilaciones pueden atribuirse a incertidumbres inherentes a las mediciones. Para las películas de PVDF con cerámicos se observa claramente un descenso en los valores de P_R con el campo magnético aplicado, lo cual constituye una evidencia de la presencia de efecto magnético-eléctrico a temperatura ambiente [106]. Estos resultados sugieren que al aplicar un campo magnético a muestras que poseen un orden ferroico se induce una distorsión en la estructura. Dicha distorsión debe ser tal que provoca la disminución del momento dipolar neto, en concordancia con la disminución observada de la polarización dieléctrica con H. Al aumentar W, hay un mayor número de dipolos del cerámico y una mayor distorsión generada por el campo magnético aplicado que se oponen a los dipolos del polímero. En consecuencia, la disminución en los valores de polarización dieléctrica es mayor.

Los mayores cambios se observan a bajos valores de campo magnético y en particular para las muestras C-100 y C-275. A partir de la primer observación puede inferirse que la distorsión inducida por campos magnéticos sobre la estructura se vuelve independiente de la magnitud del campo aplicado a partir de cierto valor. En cuanto a la segunda apreciación, al tener $CoFe_2O_4$ mayor momento magnético (ver **Cap. 3**), la distorsión producida por campos magnéticos resulta mayor que para

$BiFeO_3$ y así las muestras C-W producen una mayor disminución en la polarización dieléctrica.

5.5. Incorporación de las muestras a un circuito

Las películas fueron colocadas en serie junto a una resistencia, para analizar su respuesta frente a un campo AC. Se midieron los valores de voltaje de salida (V_{out}) y entrada (V_{in}) como se muestra en la **Fig. 5.25** en función de la frecuencia. Los resultados obtenidos para todas las muestras se encuentran graficados en la **Fig. 5.26**. Se puede ver que la caída de potencial es altamente dependiente del valor de W. De esta forma es posible regular la frecuencia de filtro variando el parámaetro W. En comparación con la respuesta de las películas SBR/$BiFeO_3$, la caída de voltaje es mucho mayor. Esto podría atribuirse a la presencia de interfases con altos valores de constante dieléctrica.

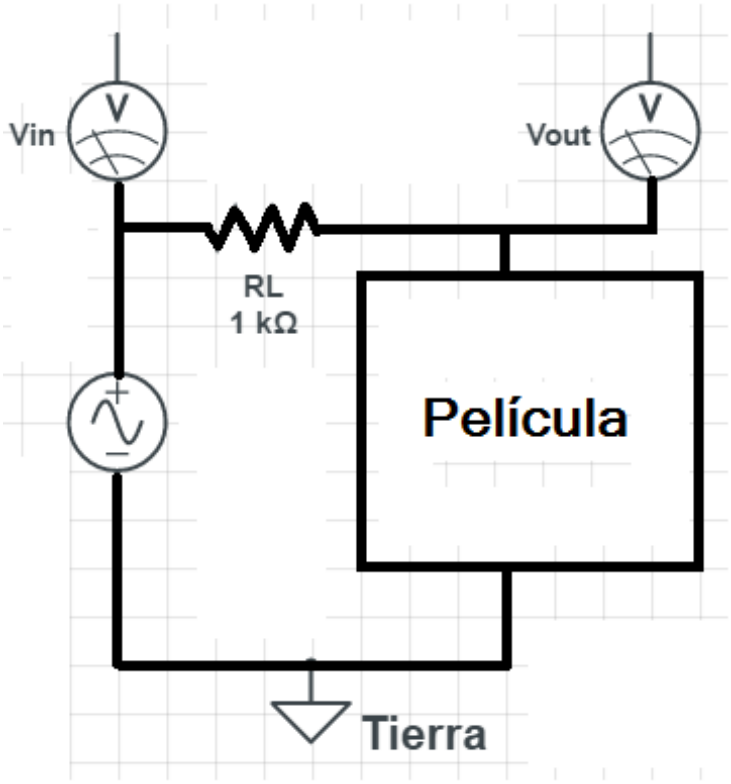

Figura 5.25: Circuito empleado para evaluar la performance de las películas como filtros de frecuencia.

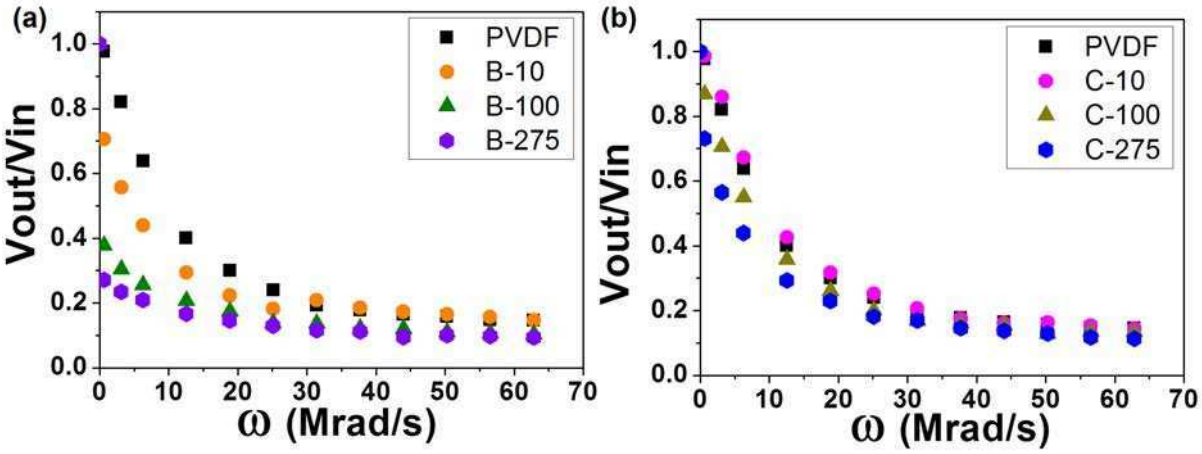

Figura 5.26: Respuesta de (a) B-W y (b) C-W dentro del circuito de la **Fig. 5.25**.

5.6. Conclusiones

Regulando las condiciones de cristalización del polímero semicristalino PVDF (agregado de sales, temperatura) fue posible aumentar la proporción de la fase β ferroeléctrica. A partir de la optimización en las condiciones de preparación se logró obtener películas flexibles de PVDF con cerámicos mediante un método sencillo y de fácil escalado. El agregado de cerámicos genera un aumento de la proporción de la fase ferroeléctrica y un notable aumento en la rugosidad de las películas.

La respuesta de las películas frente a campos eléctricos alternos no puede modelarse con elementos de circuito sencillos tales como resistencias y capacidades, tal como se venía haciendo para los cerámicos puros y para las películas de matriz SBR. En el rango de frecuencias analizado es posible observar procesos de relajación a partir de los gráficos de Z'' vs f y M'' vs f. La presencia de más de un proceso de relajación es un indicativo adicional de que el clásico modelo de Debye no puede aplicarse en estos casos. Una forma de abordar este problema es incorporando elementos de fase constante (CPE). Tales elementos son utilizados ampliamente para describir capacidades distorsionadas.

Al tratarse de materiales compuestos, en las películas con matriz de PVDF se pueden distinguir diferentes fases que contribuyen a la polarización dieléctrica: PVDF,

cerámico, interfases, iones Mg^{+2} y NO_3^-. El mecanismo de polarización interfacial es importante a bajas frecuencias debido a que las cargas acumuladas en las interfases se mueven lentamente. Al aumentar la frecuencia, otros mecanismos de relajación tienen contribuciones importantes, los cuales parecen estar asociados a reorientaciones de dipolos permanentes. Ambos procesos pueden observarse como máximos en el gráfico de M'' vs f.

Al aumentar W, se incrementan ε' y ε''. Si bien en todos los casos hay una fuerte dependencia de las mismas con la frecuencia, se llega a un valor constante a altas frecuencias, el cual también aumenta con W.

Las películas obtenidas también poseen propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente, a pesar de no poder observar curvas de histéresis con saturación por límites de índole instrumental y en ciertos casos altos valores de corrientes de fuga. Además, presentan apreciable efecto magnetoeléctrico a temperatura ambiente: al aplicar campos magnéticos, la polarización dieléctrica disminuye. Es posible atribuir este efecto a las distorsiones en la red producidas por la aplicación de campos magnéticos.

Es posible utilizar estas películas como filtros de frecuencia. La f_{cutoff}, parámetro que define este tipo de dispositivos, depende de la concentración de cerámico.

Resumiendo, al variar las condiciones de preparación se puede regular la proporción de la fase β. Entre los resultados obtenidos para las películas de matriz PVDF, se destaca la respuesta dieléctrica, la cual puede interpretarse a partir del aporte a la constante dieléctrica de las diferentes fases presentes. Las películas presentan histéresis eléctrica y efecto magnetoeléctrico a temperatura ambiente. Además pueden utilizarse como filtros de frecuencia cuyo f_{cutoff} depende de la concentración de partículas.

6. Conclusiones Generales

> Uno nunca se da cuenta de lo que se ha hecho, sólo puede ver lo que queda por hacer.
>
> —Marie Sklodowska-Curie (1867-1934)

A lo largo de esta tesis se ha explorado una parte del universo complejo que forman los materiales multiferroicos. A través de ese camino se ha encontrado una diversidad de formas de preparación y una consecuente variabilidad en las propiedades obtenidas.

Uno de los aspectos más importantes de este trabajo ha sido la optimización de la síntesis de $BiFeO_3$ mediante el método de co-precipitación. A partir de este método, totalmente reproducible, se pueden obtener compuestos puros y con alto grado de cristalinidad.

La sustitución parcial de Bi^{3+} con Y^{3+} da lugar a cambios en las propiedades estructurales y magnéticas. Se observa que el aumento en el grado de sustitución provoca una disminución en el tamaño de partícula, atribuido al menor tamaño de Y^{3+} respecto del de Bi^{3+}. Esto trae consecuencias en el comportamiento magnético a temperatura ambiente de las muestras por la liberación de la magnetización latente contenida en la estructura antiferromagnética *bulk*. Hasta una sustitución del 10 % se observa un aumento de la magnetización y del campo coercitivo. Para sustituciones del 20 %, el cambio es aún más profundo. El tamaño de partícula de estos compuestos es tan pequeño que cada una de ellas puede considerarse como un monodominio magnético. De esta forma, las mismas presentan comportamiento tipo SPM a temperatura ambiente. Es interesante ver que al analizar muestras con sustituyentes de radio intermedio entre los de Bi^{3+} e Y^{3+}, el porcentaje de sustitución que produce

cambios significativos en la estructura y comportamiento magnético es mayor (**Ap. B**). Estos resultados permiten concluir que las propiedades estructurales y magnéticas están íntimamente relacionadas con el tamaño de cristalita. En los sistemas estudiados también se observó una correlación entre el tamaño de partícula y el tamaño de cristalita.

Debido al carácter hiperfino provisto por espectroscopía Mössbauer se pudo terminar de elucidar y corroborar los resultados obtenidos por otras técnicas. En concordancia con los histogramas de distribución de tamaño (obtenidos mediante SEM), los espectros Mössbauer muestran una amplia distribución de tamaño de partícula. El tamaño promedio disminuye al aumentar el grado de dopaje con Y^{3+}. Al llegar a 100x=20 el tamaño promedio es tan pequeño que el comportamiento magnético para estas muestras es de tipo SPM. Sin embargo, existe una pequeña contribución débilmente ferromagnética, WFM. Los resultados sugieren que los valores de las propiedades dieléctricas (ρ y ε) no se ven mayormente afectadas por la sustitución con itrio.

Mediante cálculos de DFT se pudieron obtener resultados coincidentes con los experimentales, aún teniendo en cuenta las diferencias entre las condiciones empleadas en los cálculos y las experimentales. En ambos casos se observa que hay un cambio estructural de *R3c* a *Pnma* a una concentración de entre 10 y 20 % de Y^{3+}. La invariabilidad en las propiedades dieléctricas también fue observada a partir de las simulaciones computacionales, donde no se registró cambio en los valores de *band gap* para las distintas composiciones. Si bien por la metodología de cálculo aplicada no es posible obtener valores absolutos de *band gaps*, sí se puede ver que los mismos no cambian y por lo tanto no se esperan cambios en las propiedades dieléctricas.

A partir de $BiFeO_3$ y $CoFe_2O_4$ se pudieron desarrollar capacitores elastoméricos con propiedades dependientes de la matriz elastomérica empleada.

Las películas elastoméricas de matriz SBR pueden prepararse de modo sencillo. La distribución de $BiFeO_3$ en la matriz puede mejorarse mediante aplicación de campos

eléctricos o magnéticos externos durante la preparación de las películas (evaporación del solvente).

En cuanto a las propiedades dieléctricas de las películas $BiFeO_3$/SBR:

- La respuesta dieléctrica de las muestras pudo ajustarse satisfactoriamente por un sencillo modelo R//C.
- La constante dieléctrica aumenta respecto a las obtenidas para BYFO-100x ($0 \leqslant 100x \leqslant 20$) para todas las películas con $W \geqslant 30$, independientemente de su modo de preparación. La aplicación de campos externos durante la preparación tiene un efecto adicional en el aumento de los valores de constante dieléctrica.
- La resistividad de las muestras se incrementa en varios órdenes de magnitud en todas las películas respecto de BYFO-100x ($0 \leqslant 100x \leqslant 20$). Por otro lado, la resistividad aumenta con W así como también al aplicar campos externos durante su preparación.

Las películas $BiFeO_3$/SBR preparadas en presencia de campos externos presentan curvas de histéresis dieléctrica con valores apreciables a temperatura ambiente. No puede observarse la polarización de saturación por la presencia de corrientes de fuga que distorsionan la forma de las curvas.

Entre otro de los aportes principales a esta tesis se encuentra el hecho que las películas $BiFeO_3$/SBR tienen efecto magneto-eléctrico a temperatura ambiente. Al medir las curvas de polarización en presencia de campos magnéticos externos hay un aumento en la polarización dieléctrica remanente de 3,5 veces al ir de 0 a 1000 Oe.

Una posible aplicación de estas películas es como filtros de frecuencias. La frecuencia de corte puede ajustarse variando las condiciones de preparación (en presencia o no de campos magnéticos o eléctricos externos) y de la concentración de partículas (W).

Las condiciones de preparación de películas de matriz PVDF es fundamental para la obtención de la fase β ferroeléctrica. No sólo el solvente y la temperatura a la cual

se dejan secar influye en la proporción de fases que se obtenga sino también el agregado de otros materiales, como en este caso $MgNO_3 \cdot 6\ H_2O$, $BiFeO_3$ o $CoFe_2O_4$.

El análisis de la respuesta dieléctrica fue muy interesante ya que permitió asociarlo con la estructura microscópica fina de las muestras. La presencia de diferentes componentes (PVDF principalmente en fase β pero también con algo de fase α, cerámicos, interfases, $MgNO_3 \cdot 6H_2O$) hace que el sistema sea complejo, ya que todas las partes involucradas se ven reflejadas en las distintas funciones de impedancia vs frecuencia.

Las películas $BiFeO_3$/PVDF y $CoFe_2O_4$/PVDF ya no pueden describirse simplemente con combinaciones de elementos de circuito sencillos (resistencias, capacitores) sino que es necesario recurrir a los denominados CPE. Este tipo de elementos aparecen en la descripción de circuitos que presentan distribuciones de tiempos de relajación, originados en los distintos componentes del sistema.

Para las películas B-W se observan cambios importantes en el comportamiento de las muestras al pasar de W=100 a W=275. Estos cambios se ven reflejados también en los valores de los parámetros de ajuste. El parámetro n_i es igual a 1 cuando el CPE es una capacidad pura y 0 para una resistencia real. El valor de este parámetro es cercano a 0,5, especialmente para muestras con $W \geq 100$, lo que da un comportamiento que no puede ser descripto ni por una resistencia ni por un capacitor. A su vez, el decrecimiento de n_i viene acompañado de un aumento en la conductividad AC.

Para las películas C-W el cambio más abrupto se observa de W=10 a W=100. Es probable que el hecho de observar mayores cambios para muestras con C que con B esté relacionado con el mejor acomplamiento entre PVDF ferroeléctrico y $CoFe_2O_4$ ferromagnetico que entre PVDF y $BiFeO_3$ (WFM y ferroeléctrico).

A medida que aumenta el valor de W, en todos los casos se observa un aumento en la constante dieléctrica compleja, pero al mismo tiempo también los valores de conductividad AC se incrementan en todo el rango de frecuencias. En definitiva, para obtener capacitores con bajas pérdidas se requiere un compromiso entre altas

constantes dieléctricas y bajas conductividades, es decir emplear concentraciones intermedias de cerámicos.

Tanto las películas B-W como las C-W presentan efecto magnetoeléctrico a temperatura ambiente. En ambos casos se observa una disminución de la polarización dieléctrica por aplicación de campos magnéticos estáticos externos. Esto podría relacionarse con el hecho de que al aplicar un campo magnetico externo puede inducirse una distorsión en la estructura de la fase magnética que, mediante acoplamiento con la fase ferroeléctrica polimérica lleva a la cancelación parcial de dipolos eléctricos.

Como conclusión más relevante de este trabajo de tesis se destaca la observación de efecto magneto-eléctrico a temperatura ambiente en películas flexibles. Para llegar a medir este efecto fue necesario realizar pasos previos fundamentales como la optimización de la síntesis para obtener compuestos de la fase apropiada y la extensiva caracterización de los mismos, además de la exploración de diferentes polímeros para emplear como matriz. Otro hecho relevante tiene que ver con la posibilidad de poder usar un equipo Precision LC Analyzer (Radiant Technologies), que hasta el momento es el único equipo comercial disponible en el país para medir polarización dieléctrica.

A. Preparación y caracterización de películas por ablación láser

A.1. Ablación láser o *Pulsed Laser Deposition* (PLD)

Una de las técnicas de depósito de películas delgadas que ha dado notables resultados en los últimos años es la de ablación láser, o depósito por láser pulsado (PLD) por su siglas en inglés (*Pulsed Laser Deposition*).

La configuración experimental más sencilla consiste en un portasustrato y un portablanco (**Fig. A.1**). Un haz de alta intensidad de láser pulsado se hace incidir sobre el blanco (*target*), vaporizándolo y depositando una película delgada sobre el sustrato. Posteriormente puede someterse la película formada a diferentes presiones de gases y temperaturas (presiones y temperaturas de *annealing*).

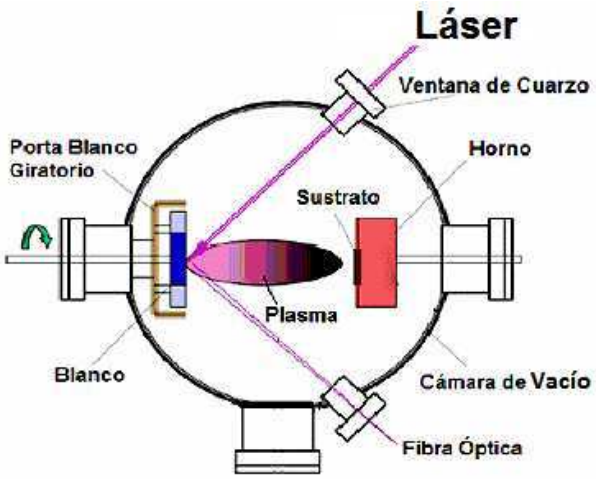

Figura A.1: Esquema de una cámara de ablación láser.

A.2. Condiciones de deposición

Las películas fueron preparadas en colaboración con el Dr. Diego Rubi en el Centro Atómico Constituyentes - CNEA. Se empleó un láser de estado sólido de 266 nm de Nd-YAG a una frecuencia de repetición de 10 Hz.

Se emplearon blancos de $BiFeO_3$, $Bi_{0,90}Ba_{0,10}FeO_3$ (sintetizados por el método de coprecipitación detallado en el **Cap. 3** durante esta tesis) y $BaTiO_3$ comercial. Las condiciones de deposición fueron variadas con el fin de obtener películas con propiedades ferroelécricas o ferromagnéticas. Los distintos parámetros utilizados se muestran en la **Tabla A.1**. En los casos en los que se realizó *annealing*, el mismo fue realizado con oxígeno y la temperatura de *annealing* fue la misma que la empleada durante el depósito.

Tabla A.1: Parámetros utilizados para preparar películas por ablación láser.

Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	600-700
Presión de O_2 durante deposición (Torr)	0,01-0,35
Tiempo de deposición (minutos)	10-20
Energía del pulso (mJ)	50-100
Presión de [annealing] (Torr)	0,01-0,35
Tiempo de *annealing* (horas)	1

A.3. Caracterización

El espesor de las películas preparadas fue determinado por SEM y se encuentra entre 60 y 150 nm, como se puede ver para el caso de la **Fig. A.2**.

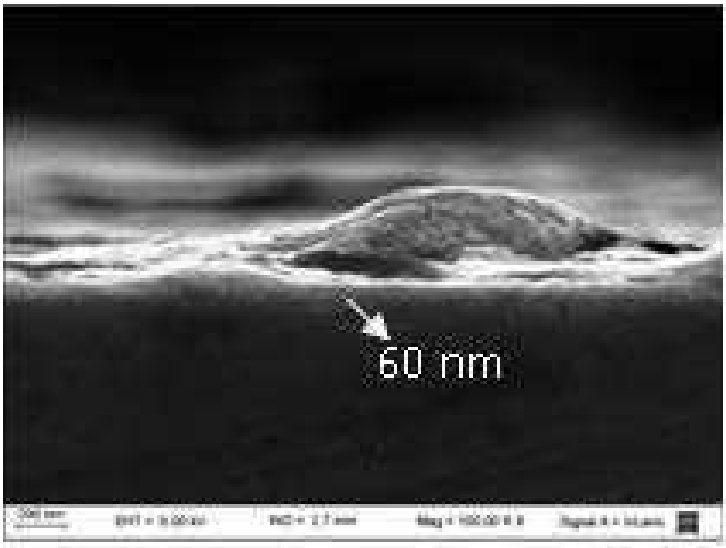

Figura A.2: Imagen SEM de la película de $Bi_{0,90}Ba_{0,10}FeO_3$ (60 nm) depositado por ablación láser sobre n-Si.

La cristalinidad de las películas se estudió por DRX. En particular, se muestran en la **Fig. A.3** los difractogramas para algunas de las películas de $BaTiO_3$ preparadas. Los picos no indexados corresponden a $BaTiO_3$ policristalino y fases asociadas a vacancias de oxígeno. El problema para la identificación unívoca es que tanto la fase tetragonal (ferroeléctrica) como la cúbica (no ferroeléctrica) no pueden ser diferenciadas por DRX [148].

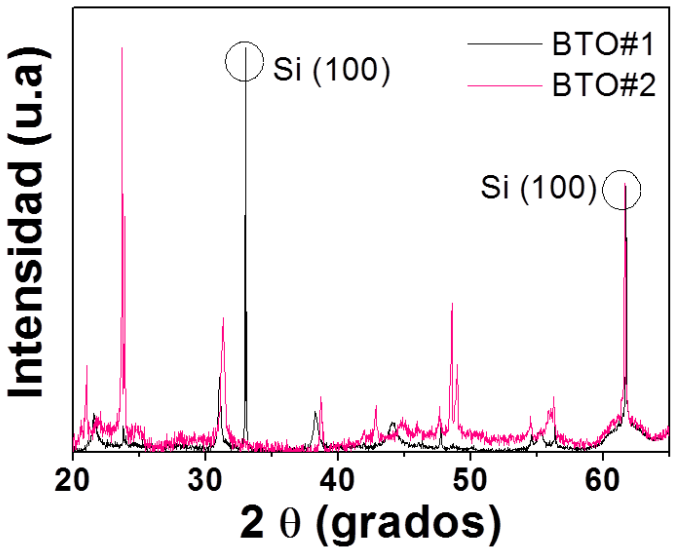

Figura A.3: Difractogramas de películas de $BaTiO_3$ depositadas sobre n-Si en distintas condiciones.

Finalmente se midieron las curvas de polarización de las muestras. En todos los casos se vio un comportamiento similar al de la **Fig. A.4**.

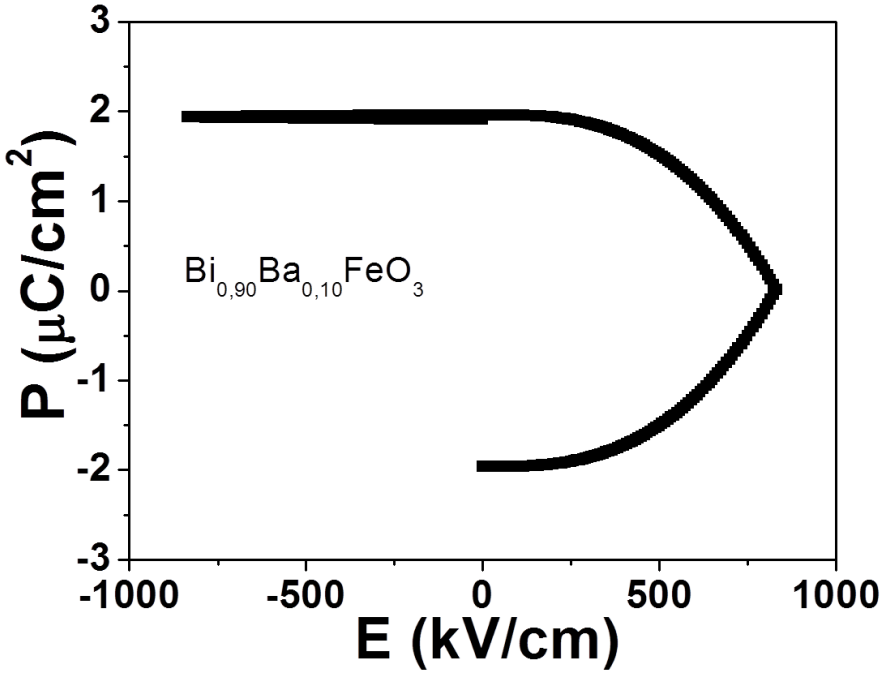

Figura A.4: Curva de polarización de una película de $Bi_{0,90}Ba_{0,10}FeO_3$.

Este tipo de curvas se observa cuando las corrientes de fuga son elevadas [149]. Cuando se tienen películas de espesor tan pequeño ($\approx$ 100 nm) cualquier defecto, por mínimo que sea, puede contribuir enormemente a la conductividad a través de la muestra.

A.4. Conclusiones

Si bien se variaron tanto las condiciones de deposición como la preparación de los blancos, no se lograron obtener películas con suficientemente bajas corrientes de fuga. Debido a esta limitación se decidió proseguir por otras vías para obtener películas delgadas.

Sin embargo, los conocimientos adquiridos a partir de la puesta a punto de esta técnica y la caracterización de las muestras obtenidas fueron muy valiosos para la mejor compresión de los materiales estudiados en esta tesis.

B. Caracterización de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$

B.1. Síntesis

La síntesis de los compuestos de ferritas sustituidas con neodimio (Nd), $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$, fue realizada en el Instituto de Química Inorgánica de la Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia de la Universidad Nacional de Tucumán por las Dras. María Inés Gómez y Carolina Navarro. Los compuestos sintetizados se obtuvieron a partir de complejos metálicos y fueron caracterizados por DRX, TGA, análisis térmico diferencial y FTIR. Los difractogramas fueron simulados por el método de Rietvield. Como parte de este trabajo de tesis se realizaron caracterizaciones de estos compuestos (SEM, EDS, VSM, curvas de polarización dieléctrica, corrientes de fuga). Los resultados de los análisis de estos compuestos fueron publicados durante el transcurso de esta tesis [49].

En primer lugar se sintetizaron los complejos trimetálicos $Bi_{1-x}Nd_x[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O$. Los mismos fueron posteriormente molidos y sometidos finalmente a un tratamiento térmico, con el fin de obtener $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$.

B.2. Caracterización

En la **Fig. B.1** se muestran los difractogramas de rayos X de los polvos de $Bi_{1-x}Nd_xO_3$. Allí puede observarse que para x=0,1 se detectan picos correspondientes a la estructura perovskita (grupo *R3c*) pero también a la fase Bi_2O_3. Para x=0,2 hay únicamente picos pertenecientes al grupo *R3c*.

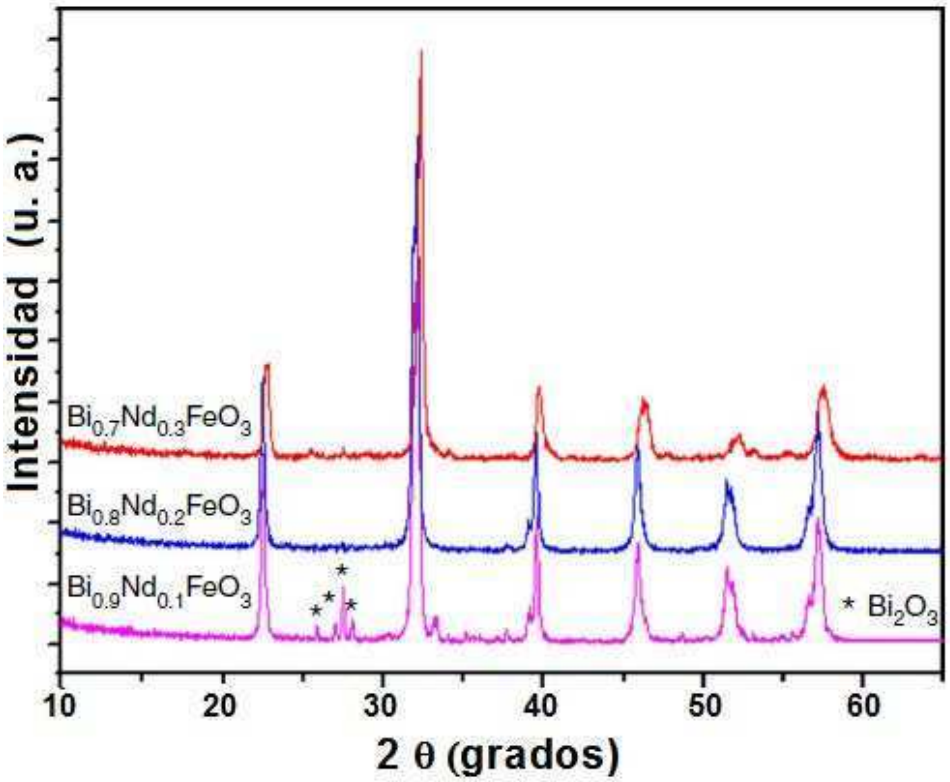

Figura B.1: Difractogramas de rayos X de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$.

Los parámetros de red obtenidos para los compuestos con $0 \leq x \leq 0{,}2$ son similares a los reportados para BYFO-100x ($0 \leq 100x \leq 10$, **Cap. 3**). La incorporación de Nd^{3+} produce un decrecimiento en el tamaño de cristalita, al igual que lo observado para sustituciones con Y^{3+} (**Tabla B.1**).

Tabla B.1: Volumen de cristalita obtenidos por refinamientos de Rietvield.

Muestra	Volumen (Å)
$BiFeO_3$	373,09
$Bi_{0,9}Nd_{0,1}FeO_3$	372,79
$Bi_{0,8}Nd_{0,2}FeO_3$	371,93
$Bi_{0,7}Nd_{0,3}FeO_3$	60,06

Para las muestras con x=0,3 se registra un cambio de fase. Los picos observados

se corresponden con una estructura *P1*. Este cambio de fase se relaciona con el menor tamaño de los iones sustituyentes de Nd^{3+}. El hecho de que el cambio de estructura ocurra a diferentes composiciones en $Bi_{1-x}Nd_xO_3$ y en $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$ puede asociarse a la diferencia de tamaños de Nd^{3+} e Y^{3+}: al ser Y^{3+} de menor tamaño que Nd^{3+}, se requiere una menor concentración de este ion para que ocurra tal cambio de fase.

Las micrografías SEM (**Fig. B.2**) muestran que se forman aglomerados de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$: cuando $0 \leq x \leq 0,2$, tienen forma de prisma mientras que para x=0,3 son más esféricos, menos angulosos. Aglomerados similares también se han formado en el caso de las ferritas sustituidas con Y^{3+} (**Cap. 3**).

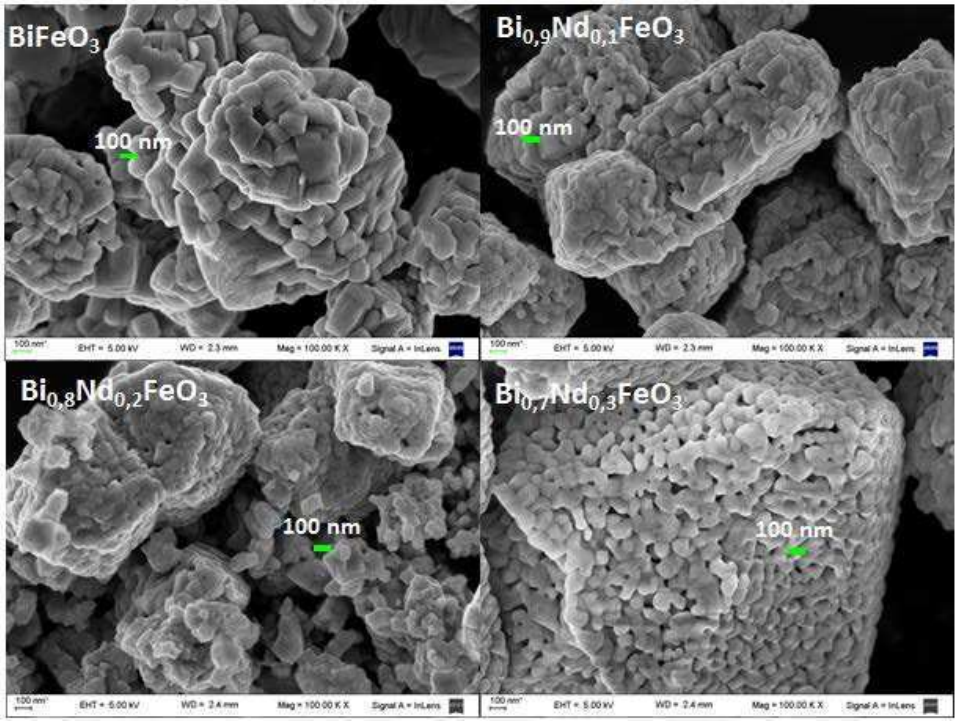

Figura B.2: Micrografías SEM de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$.

Mediante EDS se confirma la presencia de los elementos Bi, Nd, Fe y O. Sin embargo, en todos los casos, la cantidad medida es inferior a las cantidades agregadas durante la síntesis, considerando que se forma una única fase. El caso particularmente crítico es el de $Bi_{0,9}Nd_{0,1}FeO_3$, donde por DRX se ve claramente la presencia de Bi_2O_3 (**Fig. B.1**), con lo cual el cálculo presenta una mayor diferencia.

A las muestras también se le midieron las curvas de magnetización a temperatura ambiente (**Fig. B.3**). Para las muestras con x=0 y x=0,1 se observa un comportamiento principalmente SPM con cierta contribución ferromagnética. Si bien no se analizó en mayor detalle este caso, el hecho de observar una leve histéresis en estas muestras se asocia a la presencia de una amplia distribución de tamaño de partícula. Las muestras con x=0,2 tienen comportamiento paramagnético y los valores de momento magnético son inferiores que el del resto de las muestras. Si bien es una muestra monofásica, el volumen de los aglomerados formados es mayor que para los otros casos, con lo que es probable que las partículas que forman tales aglomerados sean mayores al tamaño crítico (64 nm) que da lugar al comportamiento débilmente ferromagnético observado para x=0 y x=0,1 y para las muestras sustituidas con Y^{3+}. Finalmente para el caso de las ferritas sustituidas con x=0,3 se obtiene un comportamiento fundamentalmente ferromagnético.

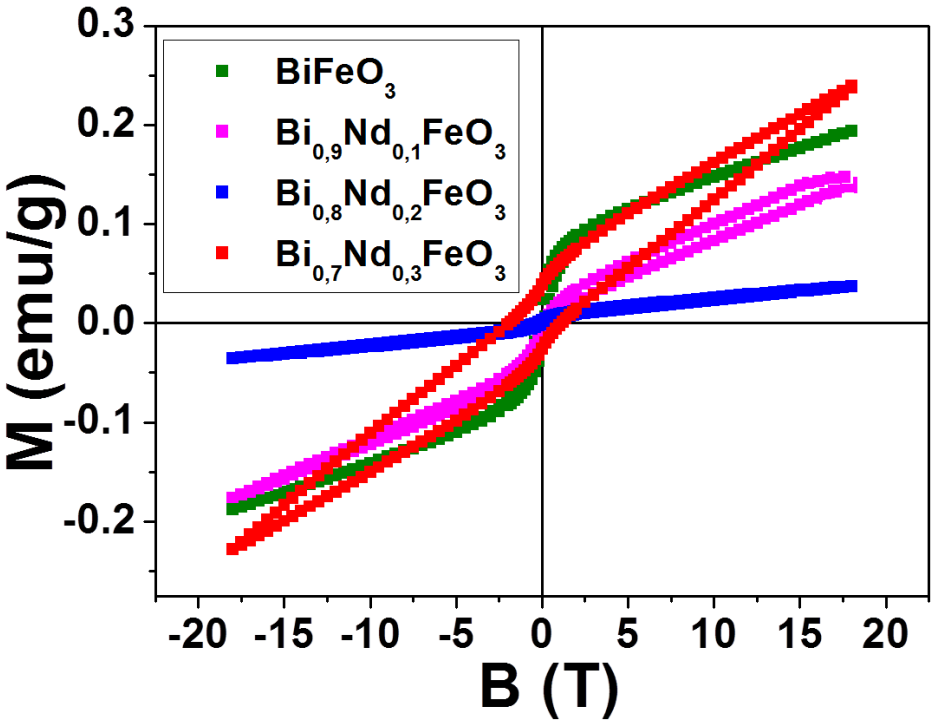

Figura B.3: Curvas de Magnetización a temperatura ambiente de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$.

Se midieron curvas de polarización dieléctrica (**Fig. B.4**) y corrientes de fuga (**Fig. B.5**) para discos compactos de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$. No se observó comportamiento

ferroeléctrico para ninguna de las muestras, lo cual puede deberse a dos motivos. Por un lado, para ver este comportamiento, los discos deben estar altamente compactados (preparados a decenas de MPa [13]; los discos en este caso fueron sometidos a décimas de MPa). Por el otro, los campos eléctricos aplicados para observar tal fenómeno son del orden de cientos de $kV \cdot cm^{-1}$, mientras que los campos obtenidos para estas muestras con el equipo disponible fue de solamente 3 $kV \cdot cm^{-1}$.

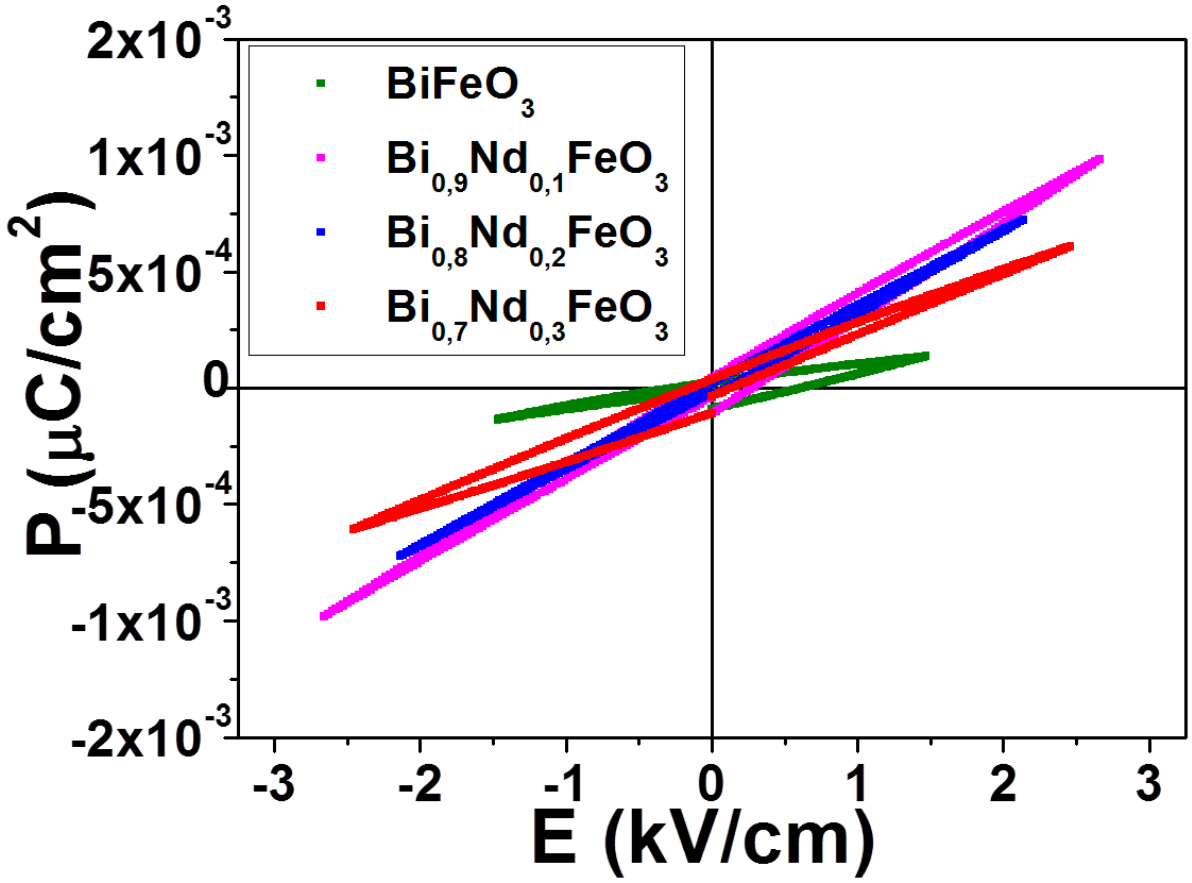

Figura B.4: Curvas de polarización dieléctrica de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$.

En cuanto a las corrientes de fuga, no se aprecian cambios apreciables con el grado de sustitución con Nd^{+3}.

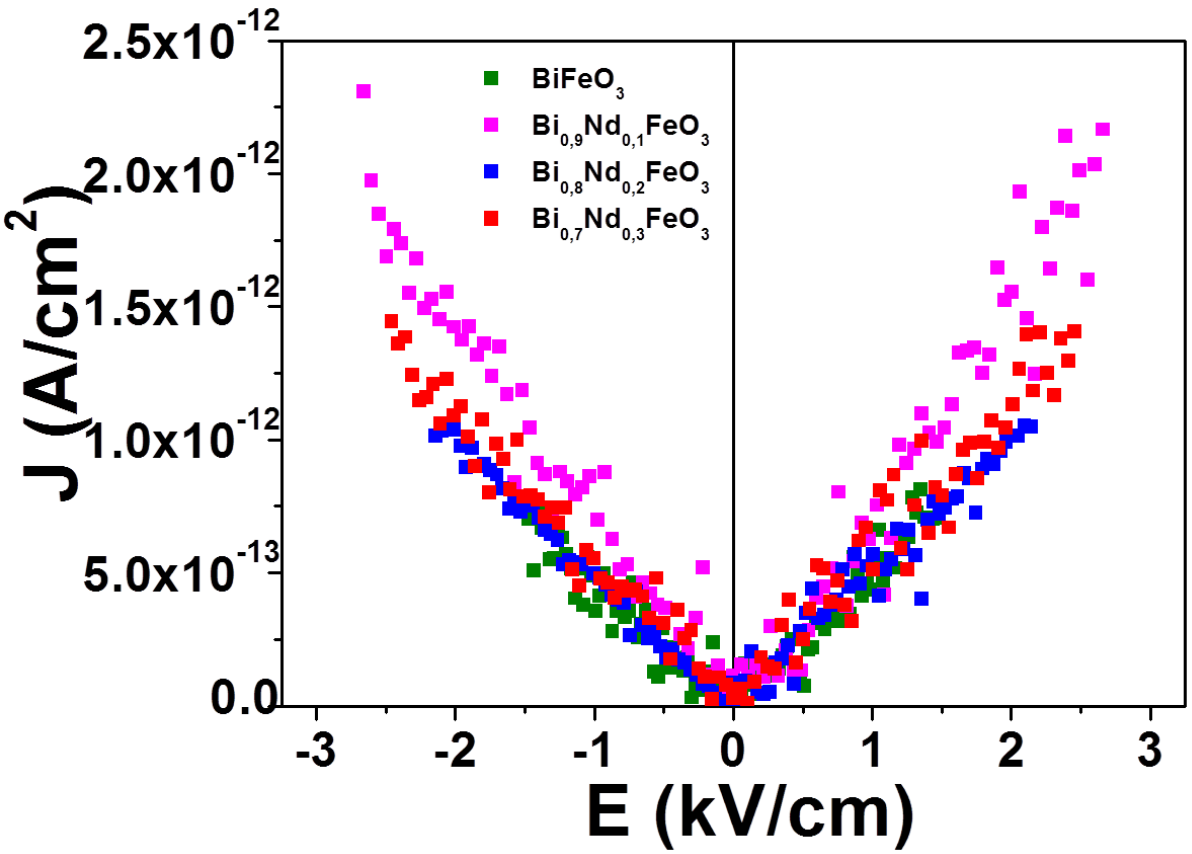

Figura B.5: Curvas de polarización dieléctrica de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$.

B.3. Conclusiones

Como conclusión de los resultados obtenidos para las muestras de ferritas sustituidas con Nd^{3+}, no se pudo establecer una relación directa entre las propiedades con el grado de sustitución. Estos hechos ponen en evidencia la dificultad mencionada al comienzo de esta tesis, relacionada con la sensibilidad de las propiedades a las condiciones y métodos de síntesis.

Es interesante destacar que tanto en las ferritas de bismuto sustituidas con Y^{3+} como con Nd^{3+} se observa una disminución del tamaño de partícula y del tamaño de cristalita. Además, el tamaño crítico a partir del cual se aprecian cambios sustanciales en las propiedades estructurales y magnéticas se correlaciona con el tamaño del ion sustituyente: a menor tamaño iónico, menor tamaño crítico.

Bibliografía

[1] Ce-Wen Nan, M. I. Bichurin, Shuxiang Dong, D. Viehland y G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 031101.

[2] N. A. Hill, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6694-6709.

[3] D. Khomskii, *Physics* **2009**, *2*, 20.

[4] F. Kubel y H. Schmid, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **1990**, *46*, 698-702.

[5] A. M. Kadomtseva, Y. F. Popov, A. P. Pyatakov, G. P. Vorob'ev, A. K. Zvezdin y D. Viehland, *Phase Transitions* **2006**, *79*, 1019-1042.

[6] B. B. Van Aken, T. T. Palstra, A. Filippetti y N. A. Spaldin, *Nature materials* **2004**, *3*, 164-170.

[7] M Atanasov y D Reinen, *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 5450-5467.

[8] K. S. Nalwa, A. Garg y A. Upadhyaya, *Materials Letters* **2008**, *62*, 878 -881.

[9] M. M. Kumar, V. Palkar, K Srinivas y S. Suryanarayana, *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 2764-2766.

[10] S. Chauhan, M. Kumar, S. Chhoker, S. Katyal, H. Singh, M. Jewariya y K. Yadav, *Solid State Communications* **2012**, *152*, 525-529.

[11] R. T. Smith, G. D. Achenbach, R. Gerson y W. J. James, *Journal of Applied Physics* **1968**, *39*, 70-74.

[12] M. M. Kumar, A Srinivas y S. Suryanarayana, *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 855-862.

[13] Y. Wang, L Zhou, M. Zhang, X. Chen, J. Liu y Z. Liu, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 1731-1733.

[14] F. Chen, Q. F. Zhang, J. H. Li, Y. J. Qi, C. J. Lu, X. B. Chen, X. M. Ren e Y. Zhao, *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, -.

[15] S. M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Tybell y T. Grande, *Journal of the American Ceramic Society* **2007**, *90*, 3430-3434.

[16] H. Ke, W. Wang, Y. Wang, J. Xu, D. Jia, Z. Lu e Y. Zhou, *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 2192-2197.

[17] C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che y Z. Meng, *Journal of Crystal Growth* **2006**, *291*, 135 -139.

[18] M. Valant, A.-K. Axelsson y N. Alford, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 5431-5436.

[19] M. B. Bellakki, V. Manivannan, C. Madhu y A. Sundaresan, *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *116*, 599 -602.

[20] V. Khomchenko, D. Kiselev, J. Vieira, L. Jian, A. Kholkin, A. Lopes, Y. Pogorelov, J. Araujo y M. Maglione, *Journal of Applied Physics* **2008**, *103*, 24105-24105.

[21] S. Singh, H Ishiwara, K Sato y K Maruyama, *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 94109-94300.

[22] D. Kan, L. Pálová, V. Anbusathaiah, C. J. Cheng, S. Fujino, V. Nagarajan, K. M. Rabe e I. Takeuchi, *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 1108-1115.

[23] A. Agarwal, S. Sanghi y col., *Journal of Applied Physics* **2011**, *110*, 073909.

[24] T. Kawae, H. Tsuda, H. Naganuma, S. Yamada, M. Kumeda, S. Okamura y A. Morimoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **2008**, *47*, 7586.

[25] T. Kawae, Y. Terauchi, T. Nakajima, S. Okamura y A. Morimoto, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2010**, *118*, 652-655.

[26] L. Yan, Z. Xing, Z. Wang, T. Wang, G. Lei, J. Li y D Viehland, **2009**.

[27] Y. Wu, J.-g. Wan, C. Huang, Y. Weng, S. Zhao, J.-m. Liu, G. Wang y col., *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 192915.

[28] M. Lorenz, V. Lazenka, P. Schwinkendorf, F. Bern, M. Ziese, H. Modarresi, A. Volodin, M. J. Van Bael, K. Temst, A. Vantomme y col., *Journal of Physics D: Applied Physics* **2014**, *47*, 135303.

[29] M. Kumar y K. Yadav, *Applied physics letters* **2007**, *91*, 242901-242901.

[30] G. S. Arya y N. S. Negi, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2013**, *46*, 095004.

[31] S. R. Das, R. N. P. Choudhary, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, P. Dutta, A. Manivannan y M. S. Seehra, *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, -.

[32] R. Mishra, D. K. Pradhan, R. Choudhary y A Banerjee, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 045218.

[33] X. Zhang, Y. Sui, X. Wang, Y. Wang y Z. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *507*, 157-161.

[34] B. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, *vol. 3*, Elsevier, **2012**.

[35] D. Bhadra, M. G. Masud, S Sarkar, J Sannigrahi, S. De y B. Chaudhuri, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, *50*, 572-579.

[36] Y. Chen, Q. Zhuang, X. Liu, J. Liu, S. Lin y Z. Han, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 245702.

[37] J.-Y. Kim, H. Kim, T. Kim, S. Yu, J. W. Suk, T. Jeong, S. Song, M. J. Bae, I. Han, D. Jung y col., *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 5078-5083.

[38] K. Yang, X. Huang, Y. Huang, L. Xie y P. Jiang, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2327-2338.

[39] J. L. Mietta, M. M. Ruiz, P. S. Antonel, O. E. Perez, A. Butera, G. Jorge y R. M. Negri, *Langmuir* **2012**, *28*, 6985-6996.

[40] W Eerenstein, N. Mathur y J. F. Scott, *nature* **2006**, *442*, 759-765.

[41] L. Yu y P. Cebe, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2009**, *47*, 2520-2532.

[42] G. Adam y J. H. Gibbs, *The journal of chemical physics* **1965**, *43*, 139-146.

[43] T. W. Dakin, *IEEE Electrical Insulation Magazine* **2006**, *22*, 11-28.

[44] P Debye, *New York* **1929**.

[45] R. Brand, *Universität Duisberg Duisberg* **1987**.

[46] B. A. S. y R. G. A, *Progress in Chemometrics Research* **2005**.

[47] G. Kresse y J. Furthmüller, *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15-50.

[48] J.-H. Lee, M.-A. Oak, H. J. Choi, J. Y. Son y H. M. Jang, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 1667-1672.

[49] M. Navarro, G. Jorge, R. Negri, L. Saleh Medina y M. Gómez, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2015**, 1-8.

[50] A Gautam, P Uniyal, K. Yadav y V. Rangra, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2012**, *73*, 188-192.

[51] Saleh Medina, Leila M., Jorge, Guillermo y Negri, R. Martín, *J. Alloys. Comp.* **2014**, *592*, 306-312.

[52] D. Wang, W. Goh, M Ning y C. Ong, *Applied physics letters* **2006**, *88*, 2907.

[53] P. Suresh y S. Srinath, *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *554*, 271 -276.

[54] G. Dhir, G. S. Lotey, P. Uniyal y N. Verma, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2013**, *24*, 4386-4392.

[55] Y Ma, X. Chen e Y. Lin, *Journal of Applied Physics* **2008**, *103*, 124111.

[56] S Park y T. R. Shrout, *Journal of Applied Physics* **1997**, *82*.

[57] A. Hardy, S. Gielis, H. V. d. Rul, J. D'Haen, M. K. V. Bael y J. Mullens, *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 3007 -3013.

[58] M. J. Mayo, *International materials reviews* **1996**, *41*, 85-115.

[59] G. L. Song, H. X. Zhang, T. X. Wang, H. G Yang y F. G. Chang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2012**, *324*, 2121-2126.

[60] R. t. Shannon, *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics Diffraction Theoretical and General Crystallography* **1976**, *32*, 751-767.

[61] K. Kalantari, I. Sterianou, D. C. Sinclair, P. A. Bingham, J. Pokorný e I. M. Reaney, *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*.

[62] T. Karthik, A. Srinivas, V. Kamaraj y V. Chandrasekeran, *Ceramics International* **2012**, *38*, 1093 -1098.

[63] K. Chakrabarti, K. Das, B. Sarkar, S. Ghosh, S. De, G. Sinha y J Lahtinen, *Applied Physics Letters* **2012**, *101*, 042401.

[64] I Sosnowska, W Schäfer, W Kockelmann, K. Andersen e I. Troyanchuk, *Applied Physics A* **2002**, *74*, s1040-s1042.

[65] C.-H. Yang, T. Koo e Y. Jeong, *Solid state communications* **2005**, *134*, 299-301.

[66] Jürgen U. Keller y Reiner Staudt, *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, Springer, **2005**.

[67] S Farhadi y N Rashidi, *Journal of the Iranian Chemical Society* **2012**, *9*, 1021-1031.

[68] W. Luo, L. Zhu, N. Wang, H. Tang, M. Cao e Y. She, *Environmental science & technology* **2010**, *44*, 1786-1791.

[69] N. Das, R. Majumdar, A. Sen y H. S. Maiti, *Materials Letters* **2007**, *61*, 2100-2104.

[70] F. Azough, R. Freer, M. Thrall, R. Cernik, F. Tuna y D. Collison, *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 727 -736.

[71] L. Luo, K. Shen, Q. Xu, Q. Zhou, W. Wei y M. A. Gondal, *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *558*, 73 -76.

[72] . Tae-Jin Park, . Georgia C. Papaefthymiou, . Arthur J. Viescas, . Arnold R. Moodenbaugh, y . Stanislaus S. Wong*, †, *Nano Letters* **2007**, *7*, 766-772.

[73] M. Getzlaff, *Fundamentals of magnetism*, Springer Science & Business Media, **2007**.

[74] D. P. Dutta, B. P. Mandal, R. Naik, G. Lawes y A. K. Tyagi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 2382-2389.

[75] A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, A. P. Pyatakov, G. P. Vorob'ev, A. K. Zvezdin y D. Viehland, *PHASE TRANSIT* **2006**, *79*, 1019-1042.

[76] K. L. Da Silva, D. Menzel, A. Feldhoff, C. Kubel, M. Bruns, A. Paesano Jr, A. Duvel, M. Wilkening, M. Ghafari, H. Hahn y col., *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 7209-7217.

[77] K. Ahadi, A. Nemati y S.-M. Mahdavi, *Materials Letters* **2012**, *83*, 124-126.

[78] S. R. Shannigrahi, A. Huang, D. Tripathy y A. O. Adeyeye, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2008**, *320*, 2215 -2220.

[79] A. K. Behera, N. K. Mohanty, B. Behera y P. Nayak, *Advanced Materials Letters* **2013**, *4*, 141-145.

[80] B. Behera, P Nayak y R. Choudhary, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2008**, *19*, 1005-1011.

[81] E. Barsoukov y J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, John Wiley & Sons, **2005**.

[82] M. M. Ruiz, J. L. Mietta, P. S. Antonel, O. E. Pérez, R. M. Negri y G. Jorge, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2013**, *327*, 11-19.

[83] P. Soledad Antonel, G. Jorge, O. E. Perez, A. Butera, A. Gabriela Leyva y R. Martín Negri, *Journal of Applied Physics* **2011**, *110*.

[84] R. E. Vandenberghe, *International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientists Belgium* **1991**, 4-6.

[85] G. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca y M. Morales, *Journal of Applied Physics* **2003**, *94*, 3520-3528.

[86] G. Sawatzky, F Van Der Woude y A. Morrish, *Physical Review* **1969**, *187*, 747.

[87] E Chirtop, I Mitov, R. Ion y M Iliescu, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2000**, *2*, 379-384.

[88] T. Ferreira, J. Waerenborgh, M. Mendonça, M. Nunes y F. Costa, *Solid State Sciences* **2003**, *5*, 383-392.

[89] M. M. Ruiz, M. Claudia Marchi, O. E. Perez, G. E. Jorge, M. Fascio, N. D'Accorso y R. Martín Negri, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2015**, *53*, 574-586.

[90] A. De Falco, M. Lamanna, S. Goyanes, N. B. D'Accorso y M. L. Fascio, *Physica B: Condensed Matter*, Frontiers of Condensed Matter V (FCM 2010) **2012**, *407*, 3175-3177.

[91] Rajesh K. Katiyar, Pankaj Misra, Gerardo Morell y Ram S. Katiyar, *Integrated Ferroelectrics* **2014**, *157*, 168-173.

[92] Y. F. Cui, Y. G. Zhao, L. B. Luo, J. J. Yang, H. Chang, M. H. Zhu, D. Xie y T. L. Ren, *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, -.

[93] P. Kumar y M. Kar, *Materials Chemistry and Physics* **15 de dic. de 2014**, *148*, 968-977.

[94] Anju Ahlawat, S. Satapathy, Shushmita Bhartiya, M. K. Singh, R. J. Choudhary y P. K. Gupta, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **2014**, *104*, 042902.

[95] Y. DANG, Y. WANG, Y. DENG, M. LI, Y. ZHANG y Z.-w. ZHANG, *Progress in Natural Science: Materials International* **jun. de 2011**, *21*, 216-220.

[96] C. Pecharromán, F. Esteban-Betegón, J. F. Bartolomé, S. López-Esteban y J. S. Moya, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1541-1544.

[97] C. Huang, Q. M. Zhang, G. deBotton y K. Bhattacharya, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 4391-4393.

[98] C. Huang, Q. M. Zhang, J. Y. Li y M. Rabeony, *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, -.

[99] S. K. Patil, M. Koledintseva, R. W. Schwartz y W. Huebner, *Journal of Applied Physics* **2008**, *104*, 074108.

[100] Y. Deng, Y. Zhang, Y. Xiang, G. Wang y H. Xu, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 2058-2061.

[101] Z.-M. Dang, L.-Z. Fan, Y Shen y C.-W. Nan, *Chemical physics letters* **2003**, *369*, 95-100.

[102] C.-W. Nan, *Progress in Materials Science* **1993**, *37*, 1-116.

[103] J. Avelin y A. Sihvola, *Microwave and Optical Technology Letters* **2002**, *32*, 60-64.

[104] D. Bruggerman, *Ann. Physik* **1935**, *24*, 634.

[105] I Fina, L Fabrega, E Langenberg, X Martí, F Sánchez, M Varela y J Fontcuberta, *Journal of Applied Physics* **2011**, *109*, 074105.

[106] Katlakunta Sadhana, Sarabu Ramana Murthy, Shang Jie, Yali Xie, Yiwei Liu, Qingfeng Zhan y Run-Wei Li, *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, DOI 10.1063/1.4795820.

[107] Zhonghua Yao, Chaobing Xu, Hanxing Liu, Hua Hao, Minghe Cao, Zhijian Wang, Zhe Song, Wei Hu y Atta Ullah, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2014**, *25*, 4975-4982.

[108] L. V. Costa, M. G. Ranieri, M. Cilense, E. Longo y Z. Simoes, *Journal of Applied Physics* **2014**, *115*, 17D910.

[109] V. R. Palkar, D. C. Kundaliya, S. K. Malik y S. Bhattacharya, *Phys. Rev. B* **jun. de 2004**, *69*, 212102.

[110] T. Rojac, M. Kosec, B. Budic, N. Setter y D. Damjanovic, *Journal of Applied Physics* **2010**, *108*, -.

[111] B. Yu, M. Li, J. Wang, L. Pei, D. Guo y X. Zhao, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2008**, *41*, 185401.

[112] S. T. Zhang, M. H. Lu, D. Wu, Y. F. Chen y N. B. Ming, *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, -.

[113] Y. Wang, L Zhou, M. Zhang, X. Chen, J.-M. Liu y Z. Liu, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 1731-1733.

[114] E. V. Ramana, A. Mahajan, M. Graça, A. Srinivas y M. Valente, *Journal of the European Ceramic Society* **dic. de 2014**, *34*, 4201-4211.

[115] J. M. Caicedo, J. A. Zapata, M. E. Gómez y P. Prieto, *Journal of Applied Physics* **2008**, *103*, -.

[116] R. Gregorio y D. S. Borges, *Polymer* **2008**, *49*, 4009-4016.

[117] X. He y K. Yao, *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, DOI `http://dx.doi.org/10.1063/1.2352799`.

[118] Y. J. Park, Y. S. Kang y C. Park, *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 1002-1012.

[119] S. Chen, K. Yao, F. E. H. Tay y C. L. Liow, *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 4108.

[120] R. Gregorio, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *100*, 3272-3279.

[121] M. Kobayashi, K. Tashiro y H. Tadokoro, *Macromolecules* **1975**, *8*, 158-171.

[122] L. Sun, B. Li, Z. Zhang y W.-H. Zhong, *European Polymer Journal* **2010**, *46*, 2112-2119.

[123] S. Yu, W. Zheng, W. Yu, Y. Zhang, Q. Jiang y Z. Zhao, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8870-8874.

[124] Z.-M. Dang, J.-K. Yuan, J.-W. Zha, T. Zhou, S.-T. Li y G.-H. Hu, *Progress in Materials Science* **2012**, *57*, 660-723.

[125] P. Khatri, B. Behera y R. Choudhary, *physica status solidi (b)* **2009**, *246*, 1118-1123.

[126] K. S. Cole y R. H. Cole, *The Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*.

[127] S Moharana, M. Mishra, B Behera y R. Mahaling, *International Journal of Engineering Technology Management and Applied Sciences* **2015**, *3*, ISSN 2349-4476.

[128] M. Pant, D. Kanchan y N. Gondaliya, *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *115*, 98-104.

[129] L. M. Saleh Medina, G. A. Jorge, D. Rubi, N. D'Accorso y R. M. Negri, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 23319-23328.

[130] G. Tsangaris, G. Psarras y N Kouloumbi, *Journal of Materials Science* **1998**, *33*, 2027-2037.

[131] Y. Lin, H. Yang, M. Liu y G. Zhang, *Materials Research Bulletin* **2014**, *51*, 44-48.

[132] Q. Ke, X. Lou, Y. Wang y J. Wang, *Physical Review B* **2010**, *82*, 024102.

[133] N Baskaran, *Journal of applied physics* **2002**, *92*, 825-833.

[134] S. Saha y T. Sinha, *Physical Review B* **2002**, *65*, 134103.

[135] Z. Zhang, Y. Gu, S. Wang, M. Li, J. Bi y Z. Zhang, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2015**, *74*, 88-95.

[136] S. Guidara, H. Feki e Y. Abid, *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *663*, 424-429.

[137] A. Campanella, A. Brás, K. Raftopoulos, C. Papadakis, O. Vassiliadou, A. Kyritsis, M. Appavou, P. Müller-Buschbaum y H. Frielinghaus, *Polymer* **2016**, *96*, 70 -80.

[138] D. K. Pradhan, R. Choudhary, C Rinaldi y R. Katiyar, *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 024102.

[139] W. Li y R. W. Schwartz, *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, DOI `http://dx.doi.org/10.1063/1.2405382`.

[140] A. Jonscher, *Nature* **1977**, *267*, cited By 2170, 673-679.

[141] L. Zhang, *Applied Physics Letters* **2005**, *87*.

[142] B Roling, C Martiny y S Murugavel, *Physical review letters* **2001**, *87*, 085901.

[143] L. Yang, H. Ji, K. Zhu, J. Wang y J. Qiu, *Composites Science and Technology* **2016**, *123*, 259-267.

[144] J. Chang, Y. Shen, X. Chu, X. Zhang, Y. Song, Y. Lin, C.-W. Nan y L. Li, *RSC Advances* **2015**, *5*, 51302-51307.

[145] P Anithakumari, B. Mandal, E. Abdelhamid, R Naik y A. Tyagi, *RSC Advances* **2016**, *6*, 16073-16080.

[146] W. C. Gan y W. H. A. Majid, *Organic Electronics* **2015**, *26*, 121-128.

[147] M. V. Silibin, J. Belovickis, S. Svirskas, M. Ivanov, J. Banys, A. V. Solnyshkin, S. A. Gavrilov, O. V. Varenyk, A. S. Pusenkova, N. Morozovsky y col., *Applied Physics Letters* **2015**, *107*, 142907.

[148] S Abel, M Sousa, C Rossel, D Caimi, M. Rossell, R Erni, J Fompeyrine y C Marchiori, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 285701.

[149] Haixue Yan, Fawad Inam, Giuseppe Viola, Huanpo Ning, Hongtao Zhang, Qinghui Jiang, Tao Zeng, Zhipeng Gao y MIke J. Reece, *Journal of Advanced Dielectrics* **2011**, *1*, 107-118.

Agradecimientos

Existen personas en nuestras vidas que nos hacen felices por la simple casualidad de haberse cruzado en nuestro camino. Algunas recorren el camino a nuestro lado, [...] mas otras apenas vemos entre un paso y otro. A todas las llamamos amigos y hay muchas clases de ellos.
Tal vez cada hoja de un árbol caracteriza uno de nuestros amigos. Los primeros que nacen del brote son nuestro amigo papá y nuestra amiga mamá, que nos muestran lo que es la vida. [...] Pasamos a conocer a toda la familia de hojas a quienes respetamos y deseamos el bien.
Mas el destino nos presenta a otros amigos, los cuales no sabíamos que irían a cruzarse en nuestro camino. A muchos de ellos los denominamos amigos del alma, de corazón. Son sinceros, son verdaderos. Saben cuando no estamos bien, saben lo que nos hace feliz.
Y a veces uno de esos amigos del alma estalla en nuestro corazón [...] Mas también hay de aquellos amigos por un tiempo, tal vez unas vacaciones o unos días o unas horas. Ellos acostumbran a colocar muchas sonrisas en nuestro rostro, durante el tiempo que estamos cerca.
Hablando de cerca, no podemos olvidar a amigos distantes, aquellos que están en la punta de las ramas y que cuando el viento sopla siempre aparecen entre una hoja y otra. El tiempo pasa, el verano se va, el otoño se aproxima y perdemos algunas de nuestras hojas, algunas nacen en otro verano y otras permanecen por muchas estaciones. Pero lo que nos deja más felices es que las que cayeron continúan cerca, alimentando nuestra raíz con alegría. Son recuerdos de momentos maravillosos de cuando se cruzaron en nuestro camino. [...]

Anónimo

Interludio Institucional.

Voy a comenzar con un *interludio* insitucional(palabra que incorporé a mi voca-

bulario gracias a las diapositivas de uno de los mejores profesores que tuve, Daniel Laría). Gracias al CONICET, MinCyT y a la Universidad de Buenos Aires por todo el financiamiento recibido, que permitió mi formación y el desarrollo de este trabajo. Independientemente de algunos defectos, sin estas instituciones no sería posible dedicarse a la investigación. En cuanto a la UBA sigue siendo una institución que genera profesionales altamente calificados. He sido afortunada en que me haya albergado por más de 15 años en sus distintas dependencias (Escuela Superior de Comercio Carlos Pellegrini y Facultad de Ciencias Exactas y Naturales)

Fin del Interludio.

Disfruté de escribir esta tesis por muchos motivos. Sin embargo considero que éste fue el capítulo más difícil de escribir. Todos y cada uno de los que enumero a continuación aportaron su cuota (material o inmaterial) para que este trabajo sea posible.

«El orden de los factores no altera el producto.»

- ⋆ Martín: te agradezco enormemente el apoyo tanto técnico como emocional que me diste durante todos estos años. Siempre destacaste mi trabajo, esfuerzo y dedicación. Tus aportes sobre cómo encarar una presentación y cómo escribir son invaluables. Siempre que obtenía buenos resultados, estabas ahí para felicitarme y elogiarme por todo el trabajo realizado. Y cuando las cosas no salían, estabas alentando y pensando en conjunto cómo proceder. No podría haber pedido más de un director.

- ⋆ Mamá., podría escribir una tesis sobre cuánto te quiero y agradezco pero aún así no sería suficiente. Siempre estuviste, estás y estarás en todo momento, para todo lo que necesite. A mi Papá., que aunque no pudo compartir este trabajo conmigo, estoy segura que habría estado muy orgulloso...

- ⋆ Lara: Valoro muchísimo todos los comentarios, sugerencias y aportes como Consejera de estudios, que fueron de mucha importancia para el desarrollo de la tesis. Agradezco tu excelente predisposición para aclararme cualquier duda y para aconsejarme. También disfruté mucho del trabajo de extensión que realizamos en conjunto.

- ⋆ Rolo (creador del término Leimon Pie)... hago las cuentas desde hace cuánto que nos conocemos y ... mejor no digo nada. Me encantó que me hayas invitado a ser parte del equipo de extensión. No sólo me divertí muchísimo sino que nos dio la oportunidad de conocernos más y conocer a otras personas muy dispuestas a seguir con esta actividad no siempre tan valorada. Por aguantarme de Domingo a Domingo (literal), por aguantarte(nos) el olor a repollo para los experimentos, por escuchar mis pruebas de oposición.

- ⋆ A mis amigos de la carrera (mezcla de nerds con excelente onda si las hay): Ceci, Yoshi, Yami, Juancho, Fabri, Ana, Caro. Si un día me siento mal, medio deprimida, sólo es cuestión de comunicarme con ellos para que

me cambien el día. Gracias por apoyarme en cada situación, asesorarme en lo que necesite y hacerme reir tanto. Por haber compartido todos esos viajes y anécdotas, por la larga lista de salidas que decimos que vamos a hacer pero nunca hacemos. No importa cuán lejos se encuentren o lo poco que nos veamos, sé que siempre están y estarán para lo que necesite. Y como olvidar la emoción y las lágrimas compartidos a la distancia en estos últimos Juegos Olímpicos de Río 2016.

- ⋆ Mati, mi consejero oficial de postdocs! Creo que si hiciéramos competencia de *workaholics* pesimistas no sé quien ganaría... Por las largas charlas sobre vida, deutsch, ciencia y deportes, ya sea en los pasillos, cafés y medialunas de por medio o por cualquier medio de comunicación que exista. Por ayudarme a probar cada aplicación... ¡¡¡desde Phoenix!!! Espero que podamos cumplir la promesa de pasear por Europa...

- ⋆ Ser. Tal vez el peor error que hayas cometido en tu vida fue haber aceptado mi propuesta de organizar la semana de la Química. Porque a partir de ahí, nunca dejé de molestarte. Gracias por recibirme cada vez que pasaba con mates y comida. Por asesorarme en la organización de ágapes. Por las infinitas charlas que sabemos cómo empiezan pero nunca dónde terminan (ni cuándo porque a cualquier hora que pase por tu oficina/labo siempre estás).

- ⋆ Nico. Lo que me he reído con tus ocurrencias, en esas eternas conversaciones que van desde lo más reflexivo a lo más delirante sin escalas. Gracias por sacarme de mis embolias multiferroicas con tus consultas de alemán. Por darme un fotón de esperanza con tus palabras de aliento en mis días más emo. Vielen Dank!

- ⋆ Ana, Meli y Juan: son los mejores compañeros de cursada que pude haber tenido! Ayudaron muchísimo a que las materias de doctorado fueran más ligeras de llevar, no sólo por explicarme con infinita paciencia sino también como una excelente vía de descargo cuando las cosas no salían bien. Por las tardes que nos quedábamos resolviendo ejercicios. Y ni qué decir cuando eran acompañadas de mates, tartas y budines...

- ⋆ A todos los que compartieron el día a día en el Laboratorio de Arreglos Multisensoriales. Silvio, José Luis, Mariano, Delia, Marce, Silvia, Agustín., Sol, Nicolás, Matías, Eithan., Mari. Por los almuerzos y cenas, por haberme enseñado a usar equipos y por aportar a las discusiones sobre los trabajos. A José Luis por haberme incentivado y aconsejados sobre cómo usar LaTeX para escribir la tesis. Mari, fuiste mi primer experiencia como tutoranda (o Minion, como te gusta decir) y lo estoy difrutando muchísimo (¡espero que vos también!). Por todos los "dispositivos sofisticados"que diseñaste. Gracias por haber confiado en mí y por aguantarme. Silvio, por aquellas jornadas tenísticas de los domingos por la mañana (y su posterior almuerzo) y por la ayuda en cualquier situación.

- ⋆ A todos mis compañeros de oficina (la mejor musicalizada sin lugar a dudas) que pasaron durante estos 5 años (que son los que en promedio espacio-temporal más me tuvieron que aguantar!): Damián, Flor, Dofi, Ulises, Jony, Leandro, Santi, Ceci, Brian, Fernando, Camara. Flor por la buena onda y las charlas y los ricos mates. Damián, cuyo espectro musical solapa prácticamente a la perfección con el mío. Si algún día me dedico a obtener ganancias de la pastelería, sin lugar a dudas voy a recordar las infinitas veces que me lo recomendaste. Jony, compañero hasta altas horas, cada uno enfrascado en su PC. Por todos los intentos de convidarme con alguna merienda y las conversaciones sobre artes marciales. Santi, pasaste por todos los estadíos de mi carrera, desde ser uno de mis alumnos preferidos, a compañero de docencia y oficina.

- ⋆ A todos y cada uno de los que compartieron conmigo alguna vez las diversas actividades de extensión. Esto incluye a los que no me cansé de perseguir año tras año, actividad tras actividad. Si tuviera que hacer una lista sería demasiada larga y probablemente me olvide de más de uno, porque afortunadamente somos cada vez más. En particular a Mau (mi alumno adoptivo, porque de sólo haberte tenido una clase en FQ, nació una relación muy linda, llena de humor e ironía), por entre otras cosas ir a buscar la comida antes que cierre el bar en la Noche de los Museos, ayudarme a traer los equipos del pabellón I, por toda la onda y el remo que le ponés a cada demostración.... Y gracias especiales también a Migue, pana querido, siempre tan alegre y tan atento. A Luis, quien no sólo se encargó de las visitas guiadas sino por sus sugerencias sobre cómo escribir con LaTeX esta tesis.

- ⋆ A todos los miembros del SECCBE que me han acompañado en las actividades de extensión: Vale, Romi, Lucía y Guille. Por haber respondido cada consulta (a término y de último momento) y por haber compartido cada uno de los eventos.

- ⋆ A mis compañeros de docencia. Desde Profesores, Compañeros de turno, de materia, Nancy y Walter... (que lo son TODO) a todos los que fueron mis Alumnos, que son la fuente de innumerables gratos recuerdos. De todos y de cada uno aprendí un montón. A todos por aguantarme como ayudante y JTP. Muy especialmente a:

  - Sole, Nacho y Nati. Con ustedes compartí no sólo mi primera experiencia de ayudante de 1era e ino II sino que además mi primer año de tesis. Fue increíble la buena onda que se armó en el grupo, alumnos incluidos... y tuvimos la particularidad de compartir todo el año. Sole, si bien ya nos conocíamos de otra materia fue un gusto volver a estar juntas y aprendí un montón de vos en todas esas oportunidades. Nacho, te aprecio un montón. Todos los momentos que hemos compartido se han transformado en hermosos recuerdos. ¡Siempre lográs sacarme una sonrisa!

- Yani, por la ayuda dentro y fuera del turno. Fue un placer haber compartido tantos viajes con vos y la Guldi hermosa que tenés. Por todos los cafés y amenas charlas.
- Vir. Por todo lo que aprendí con vos, por los consejos.
- Kevin. Por una relación de tantos años. Siempre alentándome y ofreciendo tu apoyo en cada oportunidad que se presente.

⋆ A todos los docentes que tuve durante mi carrera en FCEN. Por todo lo que me enseñaron y por la paciencia que me tuvieron en todos estos años.

⋆ De ninguna manera puedo olvidarme de las personas que me iniciaron en esto de la investigación. Gracias a Mary por abrirme las puertas de su laboratorio y darme la oportunidad de crecer científicamente. A Maru por haber estado al lado mío siempre y ayudarme en todo lo que necesité. A Roberto Candal, por todo lo que me enseñaste. Y a todos con los que alguna vez compartí el laboratorio de aguas: Alcira, Renata, Gi, Nico, José Luis, Ceci, Sabrina, Fanny.

⋆ Claudia. No sólo sacás esas increíbles micrografías SEM sino que también tenés una infinita paciencia para contestar cada duda que me venga a la cabeza. Por enseñarme a usar el perfilómetro y haberme ayudado con cada problema que surgió.

⋆ Diego Rubi y Augusto Román, fueron de inmensa ayuda en la parte de caracterización eléctrica de las muestras. Diego está siempre dispuesto a responder todas mis consultas y a ayudarme a preparar muestras. Con Augusto hemos pasado infinitas horas midiendo muestras y tratando de mejorar los contactos.

⋆ Norma D'Accorso y Mirta Fascio, por proveerme con SBR y ayudarme con cualquier cosa que necesite.

⋆ Cinthia Ramos, por la excelente onda y predisposición en todo pero todo momento y por las mediciones y discusiones de Mössbauer.

⋆ Ana María Llois, Andrea Barral y Solange Di Napoli, por ayudarme con la caracterización teórica y tenerme paciencia en cada una de mis infinitas consultas.

⋆ A Carolina Navarro y María Inés Gómez, por el intercambio de ideas sobre cómo modificar las propiedades de las ferritas.

⋆ A todo el personal que habita/habitó las oficinas, talleres y pasillos del DQIAyQF-INQUIMAE: Ale, Claudia, Natalia, Alberto, Adriana, Andrea, Lily,

Graciela, Cintia, Mariana, Maxi, Ignacio, Pedro y Leo. Para cualquier pregunta tonta que uno tenga, las secretarias están para responderlas con la mejor onda. Si existiera el premio a mejor secretaria del mundo, sin dudas se lo llevaría Ale. Pedro, por fabricar todas las piezas que necesité para hacer las mediciones. Por prestarme herramientas, y enseñarme a usarlas. Y sobre todo por la paciencia para entender qué es exactamente lo que quería. Leo: por toda la ayuda con cualquier problema electrónico (y no haberme querido matar en alguna de esas oportunidades), por la infinita buena onda.

- ⋆ CPA's. En particular a Vinko, por hacerme reir tanto, medir las muestras y por aclarar mis dudas sobre las técnicas. A Gaby y Adriana., que no sólo realizaron algunas de las medidas sino que me asesoraron cada vez que lo necesité.
- ⋆ Guillermo: Por enseñarme a usar los equipos del Laboratorio de Bajas Temperaturas, por asesorarme en cuanta consulta tenía y responder de forma completa y amable a todas ellas.
- ⋆ Victoria Beckeris y Carlos Acha, por abrirme las puertas del Laboratorio de Bajas Temperaturas cada vez que lo necesité y permitirme usar sus equipos.
- ⋆ A los Jurados, por haberse tomado el tiempo de leer la tesis y las críticas constructivas que recibí sobre ella.
- ⋆ A mi familia, por estar a pesar de las diferencias que podramos tener. Muy pero muy especialmente a mis primos Yamil y Nadir.
- ⋆ A mis amigos que andan dispersos por ahí pero que cada vez que nos necesitamos mutuamente siempre estamos: Lo, Walby, Mariano, Lucía, María., Noe, Lau, Sonia, Javi, Lay, Mati y Ger.
- ⋆ Meine beliebte Freunde: Luciano, Mara, Martín, Facundo, Ingrid x 2, Andrés, todo ese grupo de loquitos que tiene ganas de estudiar alemán los sábados por la mañana y/o hacer cursos intesivos en febrero y a quienes obligo sábado tras sábado a subir y bajar las escaleras. Y a las profes Ely y Sabine No se imaginan el gran acompañamiento que sentí de parte de todos ustedes.
- ⋆ A Carlos, mi maestro de Taekwon-Do. Por todo el apoyo y la confianza en todo lo que emprendo. Por enseñarme no sólo sobre el Taekwon-Do sino también sobre la vida.
- ⋆ A mi familia de Taekwon-Do. Dami, por hacer las veces de hermano, te quiero como a uno y nos peleamos como si lo fuéramos, dentro y fuera del Dojang. Además de todo lo que te quiero, te respeto y admiro profundamente como

taekwondista. Flor, por esas interminables mateadas y charlas-consultas durante los viajes a ciudad. Me alegra muchísimo que te hayas inclinado por una carrera científica, aunque sabés que la alegría sería mucho mayor si te pasaras a Química... jajaja Andre, nuestra amistad se remonta a mis primeros pasos en el Taekwon-Do. Aunque nos separe un río siempre te tengo presente a vos y a los preciosos de Viole y Comi con enorme cariño. Pablo, nunca voy a olvidar la frase que nos decías cuando éramos chicos: "Ante cualquier cosa patada de frente y dos puños". Ethel, por hacer de la frase "mi casa, su casa" una realidad en cualquier momento.

- ⋆ Rosi y Luki. Por todas esas conversaciones y viajes tan pero tan divertidos. Por tenerme de referencia en Taekwon-Do, aunque intente de mil formas convencerlos que no es tan así.

- ⋆ Manu Ginóbili y Roger Federer. Muy probablemente nunca les llegue estas palabras, pero no puedo dejar de mencionar que son mi fuente de inspiración constante para seguir adelante y nunca darme por vencida. De talento enorme e indiscutible, pero dejando todo de sí en cada pelota, en cada corrida y mostrando humildad y autocrítica en toda oportunidad. Me enseñaron que con esfuerzo y perseverancia todo se puede, que el talento no es nada sin la pasión por hacer lo que a uno le gusta. Y en este año tan especial no puedo dejar de lado a Carlos Delfino (ejemplo de superación si los hay), Chapu Nocioni (por entregar el corazón en cada respiro) y Luis Scola (sinónimo de ética y nobleza). En fin a toda mi amada Generación Dorada.

- ⋆ Angie, quien no sólo es una excelente veterinaria sino que también me ha dado su apoyo y confianza en cada proyecto que emprendo.

- ⋆ Bulma, quien me acompañó durante toda la tesis y Roger que me abandonó un poquito antes. Las palabras sobran en este caso. El cariño, la lealtad y el acompañamiento que brindan los animales no tiene comparación. Simplemente:

«La grandeza de una nación y su progreso moral pueden ser juzgados por la forma en que son tratados sus animales.» —Mahatma Gandhi