



Centro de Investigación de Materiales Avanzados

Síntesis, estructura y propiedades de BiFeO_3 con diversos dopantes

Tesis que como Requisito para Obtener el Grado de
Doctor en Ciencia de Materiales

Presenta:

Alumno: M.C. Jesús Martín Silva Aceves

Asesor: Dr. Luís Fuentes

Co-Asesor: Dra. Hilda Esparza

Asesor Externo: Dr. Héctor Camacho

Chihuahua, Chih., México a 17 de Julio de 2012

Dedicatoria

A Dios por darme esta vida tan maravillosa.

A mis padres Antonio y Consolación por todo el amor y apoyo que me han dado siempre. A mi esposa Marina por su apoyo incondicional y a los motores de mi vida mis hijos Cristina y Josué.

Agradecimientos

A mis Asesor el Dr. Fuentes por todas sus enseñanzas profesionales como personales las que nunca olvidare. A la Dra Hilda Esparza y Armando Reyes por todo el tiempo que invirtieron en esta investigación.

Al Dr, Javier Castro por su apoyo y consejos durante este trabajo. Al Dr. Héctor Camacho por motivarme a incursionar en el mundo de la ciencia de materiales.

A la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez y al PROMEP por el apoyo financiero durante la realización de este trabajo.

A todos los técnicos que participaron en las mediciones de mis muestras, en especial al Ing. Enrique Torres y al M.C. Daniel Lardizabal

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, por la oportunidad de continuar con mi formación.

Índice

Dedicatoria.....	i
Agradecimientos.....	ii
Índice.....	iii
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tablas.....	viii
Resumen.....	ix
Abstract.....	xi
I. Introducción.....	1
1.1 Mecanismos de polarización.....	1
1.2 Polarización iónica y ferroelectricidad.....	3
1.2.1. Efecto Jahn-Teller de segundo orden.....	6
1.3 Magnetismo.....	7
1.3.1 Interacción de intercambio.....	7
1.3.2 Super intercambio.....	9
1.3.3 Magnetismo con espines inclinados.....	10
1.4 Estructura Perovskita.....	11
1.5 Materiales Multiferroicos.....	13
1.6 BiFeO ₃	16
1.7 Estructura Cristalina.....	20
1.8 Termodinámica del BiFeO ₃	22
1.9 Dopaje en BiFeO ₃	23
1.10 Métodos de síntesis en cerámica de BiFeO ₃ pura y dopada.....	25
1.10.1 Reacción de estado sólido convencional.....	26
1.10.2 Sinterización de fase líquida.....	30
1.10.3 Activación mecánica.....	31
1.10.4 Sol-gel.....	32
1.10.4.1 Complejo metálico.....	32
1.10.4.2 Método Pechini.....	32
1.10.4.3 Complejo polimérico.....	33
1.10.4.4 Método Etilen- glicol.....	35

1.10.5	El método Co-precipitación.....	35
1.10.6	Síntesis hidrotermal.....	36
1.10.7	Sonoquímica.....	37
1.10.8	Método de combustión.....	38
1.11	Resumen de la revisión de literatura.....	38
1.12	Objetivo general.....	40
1.13	Objetivos Particulares.....	40
1.14	Hipótesis	41
II	Metodología experimental.....	42
2.1	Material.....	42
2.2	Síntesis.....	43
2.3	Calcinación.....	48
2.4	Sinterización.....	48
2.5	Blancos para la deposición de películas delgadas.....	50
2.6	Caracterización.....	50
2.6.1	Difracción de rayos X.....	50
2.6.2	Microscopia electrónica de Barrido	50
2.6.4	Constante dieléctrica.....	51
2.6.3	Ferroelectricidad.....	51
2.6.5	Medición de lazos de histéresis magnética.....	51
III	Resultados y discusión.....	52
3.1	Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.05, 0.075, 0.10$ y 0.125).....	52
3.1.1	Análisis Termogravimétrico.....	52
3.1.2	Difracción por rayos X.....	53
3.1.3	Microscopia electrónica de Barrido.....	57
3.2	Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.075, 0.10$).....	59
3.2.1	Difracción de rayos X.....	60
3.2.2	Refinamiento de Rietveld.....	61
3.2.3	Microscopia electrónica de Barrido.....	64

3.2.4	Mediciones eléctricas.....	65
3.2.5	Mediciones magnéticas.....	67
3.3	Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x=0.05,0.10,$ 0.15) ($y=0,0.02$).....	68
3.3.1	Difracción de rayos X.....	69
3.3.2	Calorimetría diferencial de barrido.....	71
3.3.3	Microscopia electrónica de Barrido.....	71
3.3.4	Mediciones dieléctricas.....	72
3.3.5	Lazos de histéresis ferroeléctrica.....	74
3.3.6	Lazos de histéresis magnética.....	76
3.4	Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$	78
3.4.1	Difracción de rayos X.....	78
3.4.2	Lazos de histéresis ferroeléctricos.....	79
IV	Conclusiones	80
V	Referencias	83

Índice de Figuras

- Figura 1.1.* Variación de las distintas contribuciones a la polarizabilidad, al variar la frecuencia
- Figura 1.2.* Lazo de histéresis ferroeléctrico
- Figura 1.3.* Curva Bethe-Slater
- Figura 1.4.* Super intercambio
- Figura 1.5.* Vector Dzyaloshinskii
- Figura 1.6.* Principios de la memoria magnetoeléctrica
- Figura 1.7.* Pervosquita de BiFeO_3 vista a lo largo del eje de orden 3
- Figura 1.8.* Representación esquemática de la cicloide de los espines.
- Figura 1.9.* Diagrama de Fase del $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Figura 1.10.* Diagrama que muestra las técnicas de preparación de BiFeO_3 sólido.
- Figura 1.11.* Figura 1.11 Difracción de rayos X BiFeO_3 , adaptado de ref 33
- Figura 1.12.* Lazo de histéresis ferroeléctrico de BiFeO_3
- Figura 1.13.* a) Patrón de DRX $\text{BiFe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ b) Lazos histéresis magnéticos de $\text{BiFe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$
- Figura 1.14.* Lazos histéresis magnéticos $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$
- Figura 1.15.* Lazos de histéresis ferroeléctricos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$
- Figura 1.16.* Lazos de histéresis ferroeléctricos BiFeO_3
- Figura 2.1.* Diagrama de flujo del método con ácido cítrico – etilén glicol
- Figura 2.2.* Diagrama de flujo del método con ácido tartárico
- Figura 2.3.* Diagrama de flujo del método con etilén glicol
- Figura 2.4.* Diagrama del método de PVA
- Figura 2.5.* Diagrama del método de calcinación
- Figura 3.1.* Termogramas de los diferentes métodos químicos.
- Figura 3.2.* DRX por método Ácido cítrico-etilén glicol a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$
- Figura 3.3.* DRX por método Ácido tartárico-etilén glicol a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$
- Figura 3.4.* DRX por método Etilén glicol a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$

- $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$
- Figura 3.5.* DRX por método Alcohol Polivinilico a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$
- Figura 3.6.* DRX por método alcohol polivinílico- Etilen glicol a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$
- Figura 3.7.* Micrografías de los diferentes métodos de síntesis
- Figura 3.8.* Lazos de histéresis magnéticos $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$
- Figura 3.9* Lazos de histéresis magnéticos s $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$
- Figura 3.10* Patrón de difracción de los polvos de BiFeO_3 y $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$
- Figura 3.11.* Refinamiento de Rietveld
- Figura 3.12.* Micrografía de la cerámica fracturada. $\text{Bi}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$
- Figura 3.13.* Micrografía de la cerámica fracturada. $\text{Bi}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$
- Figura 3.14.* Micrografía de la cerámica fracturada. $\text{Bi}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$
- Figura 3.15.* Constante dieléctrica y tangente de perdida de las composiciones $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$.
- Figura 3.16.* Lazos de histéresis ferroeléctricas de la cerámica $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$
- Figura 3.17.* Lazos de histéresis magnéticos de la cerámica $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ a temperatura ambiente.
- Figura 3.18* a) Patrón de difracción de BiFeO_3 y BiFeCoO_3 b) Lazos de histeresis magnetico.
- Figura 3.19.* Patrón de difracción de la cerámica de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$
- Figura 3.20.* Patrón de difracción de la cerámica de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$
- Figura 3.21.* Curvas de DSC de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$
- Figura 3.22.* Micrografias a) $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$, b) $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ c) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ d) $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$
- Figura 3.23.* Perdidas ohmicas a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, b) $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_3$ c) $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$ d) $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$
- Figura 3.24* Constante dieléctrica a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, b) $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_3$ c) $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$ d) $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$.
- Figura 3.25.* Lazos de histéresis ferroeléctricos de la cerámica $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$.

- Figura 3.26.* Lazos de histéresis magnéticos de la cerámica $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$
- Figura 3.27.* Patrones de difracción de $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ a) polvos b) cerámica.
- Figura 3.28.* Lazos de histéresis ferroeléctricos $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$

Índice de Tablas

- Tabla 1.1.* Materiales Magnetoeléctricos con sus temperaturas de Curie y Neel adaptada de smolenski .
- Tabla 1.2.* Metales utilizados en cerámica.
- Tabla 1.3.* Reacción convencional de estado
- Tabla 1.4.* Sinterización rápida de fase líquida
- Tabla 1.5.* Complejo Metálico
- Tabla 1.6.* Método Pechini Modificado
- Tabla 1.7.* Etilen Glicol-gel
- Tabla 1.8.* Síntesis por hidrotermal
- Tabla 2.1.* Materiales sintetizados
- Tabla 2.2.* precursores utilizados
- Tabla 2.3.* Temperaturas de sinterización
- Tabla 3.1* Resultados del refinamiento de Rietveld $\text{BiFeO}_3/ \text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Resumen

BiFeO_3 , el paradigma de los materiales multiferroicos de una sola fase, tiene aplicaciones potenciales en el almacenamiento de información, sensores y actuadores. Este tiene una estructura cristalográfica, tipo perovskita romboédrica $R3C$ y muestra una estructura magnética cicloidal con una modulación-espin con un período de 62 nm. Con un acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente. Sin embargo, su baja magnetización remanente y su alta corriente de fuga son sus principales limitaciones para sus posibles aplicaciones. Una revisión que resume estudios recientes sobre BiFeO_3 dopado se presenta. Especial atención se puso en la obtención y sinterización de la cerámica BiFeO_3 y el efecto del dopaje en las propiedades eléctricas y magnéticas.

La fase pura $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ha sido sintetizada por diferentes métodos químicos. Precursores de xerogel se obtuvieron de la combinación de una solución acuosa y sales de nitrato, ácido cítrico, ácido tartárico, ethylene glicol y polivinil alcohol. El método de ácido cítrico es el único que presenta poliesterificación y durante el secado la liberación orgánicos con un rango de temperatura muy estrecho entre 300 y 330 °C. Esto afecta en la segregación de los metales y la formación de fases secundarias.

Los métodos de PVA-acido tartárico y etilenglicol-acido tartárico muestran una mayor pureza y reproducibilidad. La falta poliesterificación o polimerización permite una descomposición de elementos orgánicos desde los 200 °C lo que ayuda a tener una nucleación y crecimiento más ordenado.

El efecto del co-dopaje de Y y Mn en las propiedades estructurales y electromagnéticas del BiFeO_3 se describe. Cerámica multiferroica de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ($x = 0,05, 0,075$ y $0,10$) se han sintetizado por el método sol-gel. Análisis de fase, la estructura y microestructura se realizaron por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X seguido por análisis Rietveld. La saturación Itrio y la consecuente formación de una fase secundaria se observó.

Cerámica multiferroica de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0,05, 0,10$ y $0,15$, $y = 0,02$) se obtuvieron por el método sol-gel. Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, calorimetría diferencial de barrido, Impedancia en función de la frecuencia, ferroelectricidad y histéresis magnética se midieron a temperatura ambiente.

Abstract

BiFeO_3 , the paradigm of single-phase multiferroic materials, has potential applications in information storage, sensors and actuators. This perovskite has a rhombohedral $R3c$ crystallographic structure and shows a spin-modulated cycloidal magnetic structure with a modulation period of 62 nm. It reveals magnetoelectric coupling at room temperature. However, its low remanent magnetization and relatively important leakage current are the main limitations for possible applications. A review that summarizes recent studies on doped BiFeO_3 is presented. Special attention is put on obtaining and sintering bulk BiFeO_3 ceramics and the effect of doping on the electric and magnetic properties.

The synthesis of phase-pure $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ has been demonstrated by a chemical wet methods. Xerogel powder precursors were obtained from different combination of aqueous solution of nitrate salts, citric acid, tartaric acid, ethylene glycol and polyvinyl alcohol. The citric acid method is the only one where polyesterification is presented. During drying the organic release introduces a very narrow range between 300 and 330 °C. This can affect the segregation of metals and formation of secondary phases.

The methods of PVA-tartaric acid and ethylene glycol are leading to higher purity and reproducibility. Because they have no polyesterification or polymerization, decomposition of organic elements starts from 200°C and it helps to have a nucleation and growth tidier

The effect of Y and Mn co-doping on the structural and electromagnetic properties of BiFeO_3 is described. Multiferroic ceramics of $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.075$ and 0.10) have been synthesized by the sol-gel method. Phase, structure and microstructure analyses were performed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction followed by Rietveld analysis. Y saturation and consequent formation of a secondary phase was observed.

Multiferroic ceramics of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$ and $0.15, y=0,0.02$) were obtained by the sol- gel method. Samples were characterized by X ray diffraction, scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry. Impedance as a function of frequency, ferroelectricity and magnetic hysteresis were measured at room temperature.

I. Introducción

1.1 Mecanismos de polarización.

Cuando se aplica un voltaje a través de un condensador de aire, se almacena una carga cuyo valor está dado por la ecuación:

$$Q = C \cdot V \quad 1.1$$

Si se sustituye el aire por un material dieléctrico, aumenta C, por tanto aumentará la carga Q o disminuirá el voltaje V. Los dipolos formados en el material neutralizan las cargas superficiales y aumentan la carga almacenada. La formación de dipolos y la unión resultante de cargas es lo que se llama polarización.

Hay cuatro mecanismos de polarización: Polarización electrónica, polarización iónica, orientación o polarización por dipolos y polarización interfacial o de carga espacial. En un material pueden actuar todos estos mecanismos separada o conjuntamente.

La polarización electrónica consiste en la formación de dipolos cuando un campo eléctrico aplicado desplaza las órbitas de los electrones con relación al núcleo. Cuando los aniones y los cationes se desplazan relativamente entre sí, a causa de un campo eléctrico aplicado, el proceso se llama polarización iónica. Una compartición desigual de electrones en una molécula produce un dipolo permanente, el cual da lugar a un par que tiende a orientar la molécula según las líneas de fuerza del campo aplicado. Este proceso se llama polarización dipolar o de orientación. Un tipo especial de ésta lo constituye la polarización por saltos iónicos, en la cual un ion puede pasar a ocupar varias posiciones equivalentes y el ion y la vacante constituyen un dipolo. Generalmente el ion es una impureza. Los portadores de cargas en un material, contribuyen normalmente a la conductividad, pero algunas veces pueden quedar retenidos en las uniones interfaciales o en cualquier otro lugar del material y actuar como dipolos. Esta es la llamada polarización de carga espacial. [1]

No todos los mecanismos de polarización responden instantáneamente a la acción de un campo aplicado. Cuando se aplica un voltaje alterno, los dipolos que contribuyen a la polarización cambian de polaridad de acuerdo con el campo alterno. A bajas frecuencias todos los mecanismos contribuyen plenamente a la polarización, pero cuando la frecuencia aumenta, los mecanismos de respuesta más lenta contribuyen en menor grado y, eventualmente, pueden no contribuir en absoluto, tal como se indica en la figura 1.1.

Las polarizaciones por carga espacial y por saltos iónicos, suponen el movimiento de portadores de carga y desplazamientos iónicos que requieren tiempos relativamente largos.

La polarización dipolar se produce hasta unos 10^8 ciclos por segundo, pero no es frecuente en materiales cerámicos.

La polarización iónica actúa hasta frecuencias de la región del infrarrojo y es la que más contribuye a la constante dieléctrica de los sólidos iónicos. En materiales altamente polarizables el cambio de las posiciones de los iones puede originar también distorsión de sus nubes electrónicas y aumentar aún más la polarización. La polarización electrónica actúa hasta frecuencias en la región del visible e interviene también en el mecanismo de la refracción. La parte de constante dieléctrica debida a la polarización electrónica es igual al cuadrado del índice de refracción. Esto se comprueba que es cierto en estructuras covalentes, en las que no es posible la polarización iónica.[1]

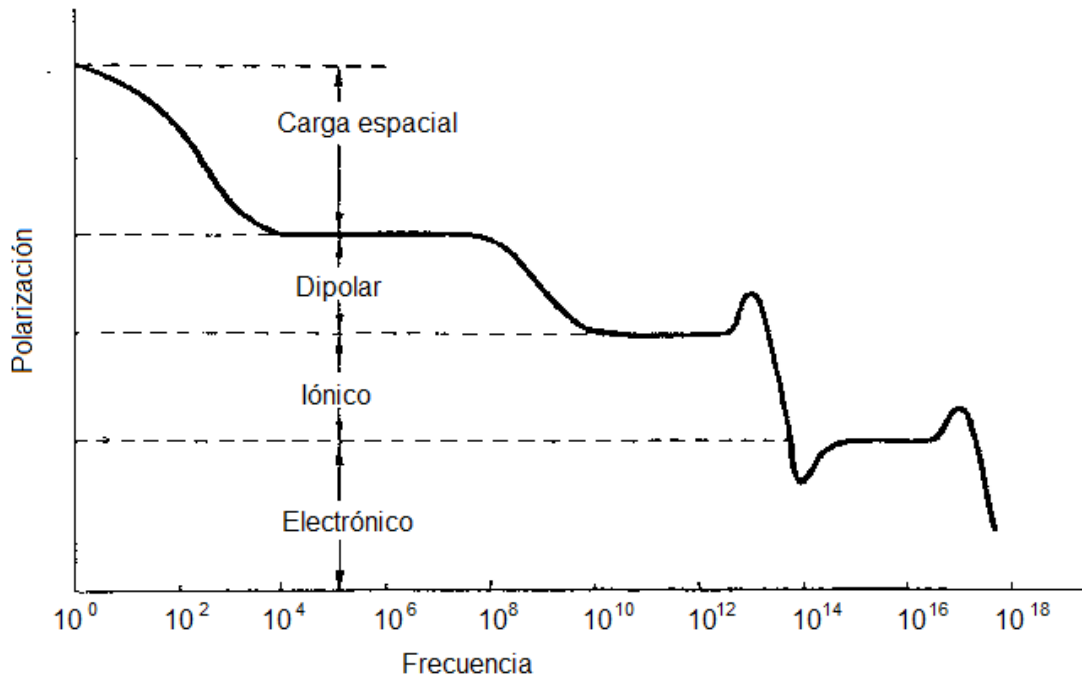


Figura 1.1 Variación de las distintas contribuciones a la polarizabilidad, al variar la frecuencia

1.2 Polarización iónica y ferroelectricidad.

La mayoría de los materiales dieléctricos, (sin conductividad de electrones o iones) sólidos densos (no hay moléculas que se pueden reorientar). Por lo tanto, la capacidad de polarización debe provenir de cualquiera de polarización iónica y electrónica. De estos dos la polarización iónica produce la mayor contribución, en particular en una clase de sólidos llamados ferroeléctricos. La polarización iónica será grande, y dará lugar a un material ferroeléctrico, cuando se cumplen las siguientes condiciones:

1. Capacidad de desplazarse ciertos iones en la estructura en respuesta a la aplicación de un campo eléctrico externo. Típicamente, esto requiere la presencia de ciertos tipos de iones tales como cationes d^0 o s^2p^0 .
2. Los desplazamientos se alinean en la misma dirección (o al menos no se anulan). Esto no puede suceder si la estructura cristalina tiene un centro de inversión.
3. Los desplazamientos no desaparecen cuando se elimina el campo eléctrico

La ferroelectricidad se define como la reversibilidad de los dipolos eléctricos espontáneos en un cristal, mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Este fenómeno es además cooperativo, es decir, la polarización espontánea de una celda unitaria interacciona con las adyacentes orientándolas en el mismo sentido.

En la figura 2 se muestra una lazo de histéresis ferro eléctrico, en el origen, (1) a la muestra ferroeléctrica no se le ha aplicado un campo eléctrico externo, los dominios y los dipolos que están distribuidos al azar, direccionados de forma que el momento dipolar total es nulo. Al aparecer un campo eléctrico externo creciente (2), los dipolos intentan orientarse en la dirección del campo. Los dominios con momento favorable crecen a expensas de los que no lo están. Observamos que para bajos valores del campo, el efecto no es muy intenso: baja polarización, pero al aumentar dicho campo, se acentúa la polarización. Llegados a cierto valor del campo eléctrico (3), por mucho que se eleve, no se incrementa la polarización inducida. La polarización ha alcanzado el valor de saturación. Los dominios adquieren la misma orientación. Si disminuimos la intensidad del campo hasta anularlo (4) el material retiene gran parte de la polarización inducida, recibiendo el nombre de polarización remanente, P_r . El material se comporta como un dipolo permanente, aunque no se aplique un campo eléctrico. El valor remanente es menor que el de saturación debido a que algunos dominios se desalinean como consecuencia del desorden térmico, que se opone al efecto de orientación unidireccional.

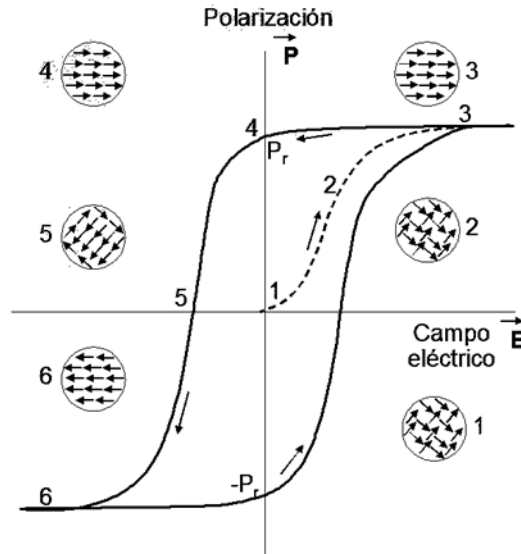


Figura 1.2. Lazo de histéresis ferroeléctrico

Sin embargo cuando el campo eléctrico externo se invierte e incrementa de forma gradual los dipolos tienden a reorientarse hasta anular la polarización (5) a este valor del campo se llama campo coercitivo E_r donde los dominios tornan su orientación de tal forma que la contribución de cada uno anula el momento dipolar del material en su conjunto. Con el aumento gradual del campo (6) nos lleva a una situación análoga a la (3), alcanzando la saturación dipolar. El signo - de la polarización indica que los dipolos están orientados opuestamente a como lo estaban por la acción del campo en el primer cuadrante. Volviendo a campos eléctricos crecientes y con la orientación de este último cuadrante (+) cerraríamos el ciclo de histéresis, previo paso por los puntos de saturación $-P_r$ y coercitivo E_r .

Un material cerámico ferroeléctrico se utiliza o puede ser utilizado como:

- a) Dieléctrico: Alta constante dieléctrica y su variación con la temperatura y el campo eléctrico. Condensadores.
- b) Piezoeléctrico: La variación de polarización o carga eléctrica con una tensión mecánica produce un campo eléctrico (efecto directo). La aplicación de un campo eléctrico produce una deformación mecánica (efecto inverso). Transductores electromecánicos.

- c) Electrostrictivo: La deformación mecánica que provoca un campo eléctrico posee una forma cuadrática, no presentando dependencia con la polaridad del mismo. Actuadores electromecánicos.
- d) Piroeléctrico: Variación de la polarización eléctrica espontánea con la temperatura. Detector de radiación infrarroja.
- e) PTCR: Coeficiente positivo de resistividad en función de la temperatura para un cierto intervalo de ésta. Termistor.
- f) Electroóptico: Variación del índice de refracción con el campo eléctrico y la radiación luminosa. Memorias ópticas y puertas luminosas]
- g) Foelectrolito: La creación por la luz de pares electrón-hueco de energía suficiente para disociar la molécula de agua. Producción de H₂.

1.2.1 Efecto Jahn-Teller de segundo orden

Tiene lugar cuando la brecha entre el orbital molecular ocupado de más energía (HOMO) y orbital molecular no ocupado de más baja energía(LUMO) es pequeña y entonces se produce una distorsión permitida por simetría que da lugar a la combinación de ambos estados. Esta distorsión es favorecida porque estabiliza la HOMO y desestabiliza la LUMO. La distorsión por el efecto Jahn teller de segundo orden es típicamente observado en dos clases de cationes.

1.-Cationes d^0 (Ti⁴⁺,Nb⁵⁺,W⁶⁺,W⁶⁺,Mo⁶⁺) de alta valencia coordinados octaédricamente.

2.- Cationes con la capa s (Sn²⁺,Sb³⁺,Pb²⁺,Bi³⁺) de valencia llena.

El efecto segundo orden Jahn-Teller en el metal sólo determina si una distorsión debe ocurrir. No dice cómo los desplazamientos se producirán. Eso depende de:

Los requisitos de valencia del anión, las tensiones a las que están sometidos los enlaces dentro de la red, repulsiones catión-catión (cationes con alto estado de oxidación prefieren alejarse de uno del otro)

Los cationes que retienen 2 electrones de valencia (es decir, TI⁺ , Pb²⁺ , Bi³⁺ , Sn²⁺, SB³⁺, Te⁴⁺,Ge²⁺,As³⁺,Se⁴⁺, etc) Tienden a preferir ambientes distorsionados.

el catión con orbitales s ocupados tiene una interacción antienlazante con los ligandos de los alrededores.

A menor simetría permite la mezcla de s y al menos un orbital p en el metal esto reduce la energía del orbital ocupado, que ahora forma un orbital que es en gran parte no de unión y tiene un fuerte carácter mixto sp. Se le conoce generalmente como un par solitario de electrones.

1.3 Magnetismo

1.3.1 Interacción de intercambio

De acuerdo a la teoría de Weiss la cual dice que el ferromagnetismo es causado por un campo molecular el cual alinea a los momentos atómicos. Sin embargo el origen físico del campo molecular no fue entendido hasta que 1928 cuando Heisenberg demostró que este es causado por fuerzas de intercambio de la mecánica cuántica. Un año antes la mecánica ondulatoria fue aplicada al problema de la molécula de hidrogeno. El problema de explicar porque dos átomos de hidrogeno se unen para formar una molécula estable. Cada uno de esos dos átomos consiste de un electrón moviéndose sobre un núcleo y un protón. Para un par de átomos situados a una cierta distancia en la que existe una fuerza electrostática de atracción (entre los electrones y protones) y fuerzas de repulsión (entre los dos electrones y entre los dos protones) las cuales se puede calcular con la ley de coulomb. También existe otra fuerza no clásica que depende de la orientación relativa de los espines de los dos electrones, se le conoce como la fuerza de intercambio. Si los espines son antiparalelos la suma de todas las fuerzas es atractiva en consecuencia una molécula estable se forma.

Si los espines son paralelos los átomos se repelen uno al otro. La fuerza de intercambio es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli. Aplicando este principio donde se establece que dos electrones pueden tener la misma energía si los espines son opuestos y pueden estar tan cerca que los dos electrones pueden tener la misma velocidad y ocupar casi la misma región del espacio. Si los espines son paralelos los dos electrones tenderán a estar separados. La energía electroestática es modificada por la orientación de los espines [2]

El termino intercambio se describe cuando dos átomos son adyacentes, se considera al electrón 1 moviéndose sobre el protón 1 y el electrón 2 moviéndose sobre el protón 2. Pero los electrones son indistinguibles y se debe de considerar la posibilidad de que los dos electrones intercambien lugares, el electrón 1 se mueve sobre el protón 2 y electrón 2 se mueve sobre el protón 1. Esta consideración introduce un término adicional en la energía total de los dos átomos, la energía de intercambio. Este intercambio de electrones toma lugar a muy alta frecuencia, 10^{18} veces por segundo en una molécula de hidrogeno.

La energía de intercambio forma parte importante de la energía total de muchas moléculas y de los enlaces covalentes en muchos sólidos. Heisenberg demostró que esta juega un papel importante en el ferromagnetismo. Si dos átomos i y j tienen un momento angular del espín $S_i/h/2\pi$ y $S_j/h/2\pi$ respectivamente, la energía de intercambio entre ellos está dada por

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j = -2JS_iS_j\cos\phi \quad 1.2$$

Donde J_{ex} es llamado la integral de intercambio y ϕ es el ángulo entre espines. Si J_{ex} es positiva, E_{ex} es minima cuando los espines están paralelos ($\cos\phi=1$) y máxima cuando los espines están antiparalelos ($\cos\phi=-1$). Si J_{ex} es negativa, el estado de mínima energía resultara de espines antiparalelos. Un valor positivo de la integral de intercambio es necesario para que el ferromagnetismo ocurra.

Sin embargo el paso de una molécula de hidrogeno a una cristal de hierro es muy muy grande y el problema de calcular la energía de intercambio en el hierro no se ha resuelto. La fórmula anterior es una simplificación y aplica a dos atomos tiene que ser sumada sobre todos los atomos pares en el cristal. Las fuerzas de intercambio decrecen rápidamente con la distancia asi que una simplificacion es posible de restringir la suma de solo los pares de vecinos más cercanos.

La curva de Bethe-Slater muestra el comportamiento de la integral de intercambio con respecto a la razón r_a/r_{3d} donde r_a es el radio de un átomo y r_{3d} el radio de la capa 3d de electrones. El diámetro del átomo es $2 r_a$ y la distancia de separación entre los centros de los átomos. Si dos átomos del mismo tipo de sólido son

reunidos y llevados a un mayor acercamiento pero sin ningún cambio en el radio r_{3d} de su capa 3d, la relación r_a/r_{3d} decrecerá. Cuando esta relación es grande J_{ex} es pequeño y positivo. Conforme la relación decrezca y los electrones de la capa 3d se acerquen uno al otro más fuertemente, la interacción de intercambio positiva, favorece los espines paralelos y llega a su máximo y entonces decrece hasta cero. Un mayor incremento en la distancia interatómica produce que los espines deben de ser antiparalelos (J_{ex} negativo). A esta condición se llama antiferromagnetismo.[2]

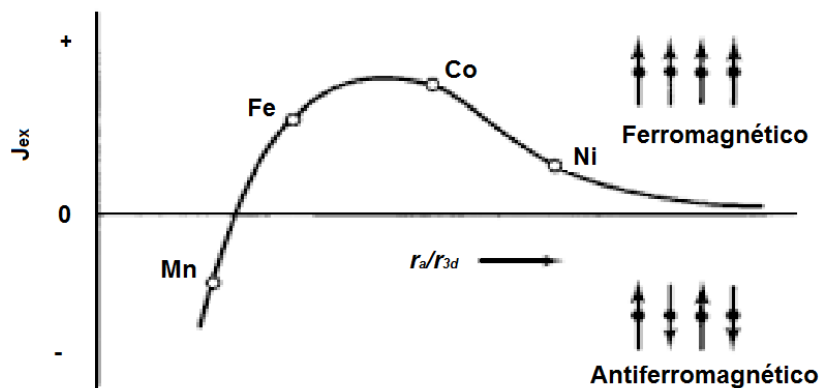


Figura 1.3. Curva Bethe-Slater

La curva puede ser aplicada a una serie de diferentes elementos si se calcula la relación r_a/r_{3d} de diámetros y radios de las capas. Como es el caso del Fe, Co, Ni, Mn hasta los elementos más ligeros.

1.3.2 Super intercambio

La interacción de intercambio en sólidos iónicos antiferromagnéticos se debe al mecanismo de intercambio indirecto también llamado super intercambio. En estas estructuras los iones de metal positivos con momento magnético están muy separados por lo que las fuerzas de intercambio no son un factor. Ellos interactúan de forma indirecta a través de los aniones vecinos. Por ejemplo considerando dos iones de Mn atraídos a un ion de oxígeno a una cierta distancia, la dirección de los momentos de los iones son independiente de uno del otro. El oxígeno no tiene momento magnético sin embargo cuando el ion de manganeso con su espín hacia arriba se acerca al ion del oxígeno por el lado izquierdo el espín con momento hacia arriba se aleja y el de espín hacia abajo se acerca. Si el otro manganeso se

acerca por el lado derecho este es forzado a tener el espín hacia abajo cuando se acerca al ion de oxigeno desbalanceado con espín hacia arriba. La resistencia del acoplamiento antiparalelo entre iones de metal M depende del ángulo del enlace AOB y es generalmente es mayor cuando el ángulo es 180 °C.[2]

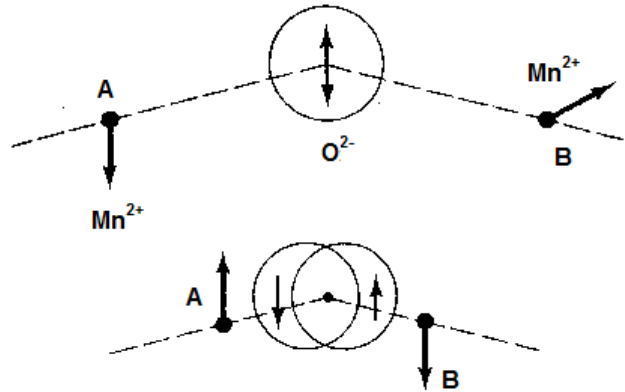


Figura 1.4. Super intercambio

1.3.3 Magnetismo con espines inclinados

La interacción Dzyaloshinskii-Moriya (DM) es un acoplamiento de intercambio antisimétrico, anisotrópico entre dos espines S_1 y S_2 .

$$HDM = D_{ij} S_1 \times S_2 \quad D_{ij} = \chi \mathbf{x} \times \mathbf{r}_{12} \quad 1.3$$

Donde χ es la constante de acoplamiento espín-orbita, D llamado el vector Dzyaloshinskii, figura 1.5, donde \mathbf{r}_{ij} es el vector unitario que conecta a los iones magnéticos i y j y \mathbf{x} es la distancia entre el ligando (oxígeno comúnmente), causante de superintercambio y el eje de los iones magnéticos. Entre mayor sea la distancia mayor es la interacción DM.

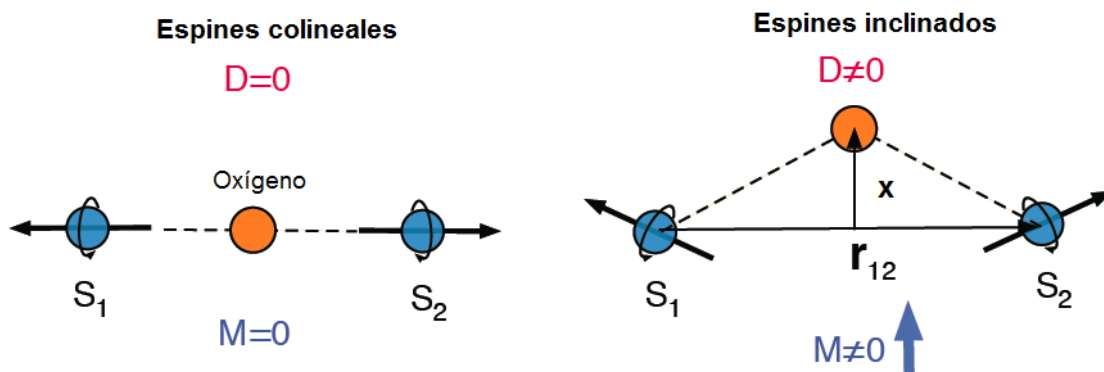


Figura 1.5. Vector Dzyaloshinskii

Siendo proporcional al producto vectorial de los espines, la interacción DM favorece el ordenamiento no colineal de los espines como es el caso del La_2CuO_4 donde se tiene una cadena de espines de Cu^{2+} y se produce una interacción de superintercambio a través de los iones de oxígeno. Los iones de oxígeno son distorsionados del plano formado por los iones del cobre lo que resulta en un vector Dzyalonskii alternante. En consecuencia se produce un orden anti ferromagnético con espines inclinados [3].

1.4 Estructura Perovskita

El mineral CaTiO_3 descubierto por el mineralógico ruso Rose en 1839 debe su nombre de perovskita al ministro ruso L. A. Perovsky. Actualmente da nombre a una extensa familia de compuestos y solo algunos de estos compuestos presentan simetría cúbica a temperatura ambiente.

Las estructuras tipo perovskitas son conocidos por el gran número de propiedades físicas que pueden presentar, las cuales pueden controlarse mediante tres aspectos: composición química; puede variar mediante el dopado usado y sustituciones catiónicas, la estructura cristalina es modificada por las características estereoquímicas de los iones que los constituyen; y los métodos de síntesis utilizados, influyen fuertemente en la mesoestructura de los materiales. Las perovskitas ideales presentan una estructura tridimensional, con simetría cúbica y responden a la fórmula general ABX_3 , donde A es generalmente un catión grande y electropositivo y B es un catión pequeño, perteneciente a los metales de transición, o un elemento del bloque p ; X es un óxido o un haluro, el catión A se encuentra rodeado por 12 aniones formando un octaedro mientras que el catión B se sitúan en el centro del octaedro; los aniones X están coordinados a dos cationes B y a cuatro A.

Las desviaciones de la simetría ideal de la perovskita dan lugar a un numeroso conjunto de compuestos, con simetría distinta de la cúbica. Esta desviación puede

cuantificarse con el factor de tolerancia de Goldschmidt,[4], el cual permite predecir la simetría de una estructura en base a la relación del tamaño de los radios iónicos.

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O) \quad 1.4$$

Para $t = 1$, se tiene una simetría cúbica y a medida que este valor disminuye, la estructura se va distorsionando más (tetragonal, ortorrómbico, monoclinico), pues valores de $t < 1$ implican la compresión de los enlaces B-O y la elongación de los enlaces A-O. En esta situación, la estructura tiende a girar los octaedros para aliviar las tensiones provocadas por el desajuste en los tamaños de los cationes. En el caso en el que $t > 1$, se produce lo contrario, se alargan los enlaces B-O y se comprimen los enlaces A-O; como resultado se estabiliza la simetría hexagonal.

La supresión de operaciones de simetría en el grupo espacial de la perovskita ideal da lugar a gran variedad de estructuras derivadas, fundamentalmente como consecuencia de tres efectos diferentes: a) rotación de los octaedros; b) distorsión octaédrica debido a efectos Jahn-Teller de primer orden; y c) desplazamiento de los cationes B del centro de los octaedros debido a efectos Jahn-Teller de segundo orden. El tercer mecanismo de distorsión es al que se debe la ferroelectricidad.

1.5 Materiales Multiferroicos.

En los últimos años la magnetoelectricidad ha atraído el interés de la comunidad científica. Los materiales multiferroicos presentan al menos dos de sus tres propiedades: ferroeléctrica, elástica y magnética. Los multiferroicos magnetoeléctricos, además de presentar la propiedad ferroeléctrica y ferromagnética también muestran un efecto de acoplamiento magnetoeléctrico (Un campo magnético induce una polarización (P) o un campo eléctrico induce una magnetización (M)), lo cual fue predecido por Pierre Curie en el siglo 19 [5].

Estos materiales tienen alta permitividad dieléctrica y alta permeabilidad magnética, por lo que podrían reemplazar con un solo componente la bobina y el capacitor de un circuito resonante, lo que permitirá, la miniaturización de la tecnología de los teléfonos celulares [6].

Uno de los requisitos que debe de cumplir material magnetoelectricos es el tener uno de los siguientes grupos puntuales: 1, 2, m, 222, 2mm, 4, -4, 422, 4mm, -42m, 3, 32, 3m, 6, 622, 6mm, 23, 432 [7], Por simetría, es imposible que un campo eléctrico invierta el momento magnético M en 180° [8], sin embargo, la inversión de la polarización P por un campo eléctrico E sí puede provocar la rotación del eje de magnetización [9]. De igual manera, un campo magnético puede cambiar la dirección de [10]. Desde el punto de vista de las propiedades eléctricas, el material debe poseer alta resistividad. En la práctica, es frecuente que esta condición se presente como un requerimiento difícil de satisfacer.

La boracita $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$ fue el primer material ferromagnético y ferroeléctrico descubierto. Esto inició la síntesis de muchos más compuestos de Boracitas, las cuales tienen estructuras complejas con muchos átomos por fórmula unitaria y más de una fórmula unitaria por celda unitaria. El gran número de interacciones inter-iónicas en esos materiales provoca el aislamiento de los factores esenciales que causan el multiferroísmo y el efecto de acoplamiento entre los parámetros magnéticos, eléctricos y estructurales. [11].

La investigación de los materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos inicio en Rusia en los cincuentas (Perovskitas mixtas), con la sustitución de algunos cationes B d^0 en óxidos de perovskitas ferroeléctricas por cationes d^n magnéticos, con la esperanza de que el desplazamiento del dipolo permaneciera sin cambio y que la interacción de intercambio entre los iones magnéticos diluidos sea lo suficientemente fuerte para dar un ordenamiento magnético. El primer material sintético ferromagnético y ferroeléctrico, $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, fue producido a principios de los sesentas. El Mg y el W son diamagnéticos y presentan ferroelectricidad y el ión Fe^{+3} es responsable del ordenamiento magnético. Otros ejemplos incluyen el ordenamiento en el sitio B como el $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, el cual es ferroeléctrico y ferromagnético. Sitio B desordenado $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ el cual es ferro eléctrico y antiferromagnético. Como resultado de la disolución de los iones magnéticos, todos estos materiales tienen temperaturas de Curie o Neel más bajas.

Se conocen otras perovskitas que tienen orden magnético y ferroeléctrico. Estos incluyen las manganitas con elementos de las tierras raras, como Ytrio y pocos compuestos donde el Bi es el catión grande, ver tabla 1.1. [12].

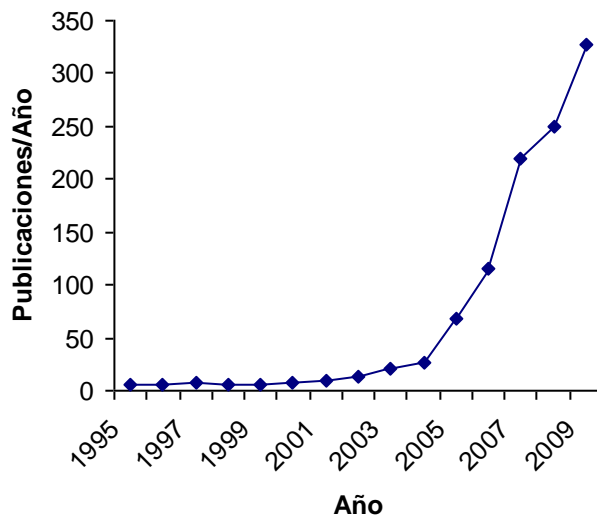
Tabla 1.1. Materiales Magnetoeléctricos con sus temperaturas de Curie y Neel adaptada de smolenski [12]

Compuesto	Tipo de orden eléctrico	Tipo de orden Magnético	Tc(K)	TN(K)
$\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	FE	AFM	178	363
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	FE	AFM	387	143
$\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	FE	WFM	68	9
$\text{Pb}(\text{Mn}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	AFE	AFM	473	203
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$	FE	AFM	233	180
$\text{Eu}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{TiO}_3$	FE	FM	165	4.2
BiFeO_3	FE	AFM	1123	650
BiMnO_3	AFE	FM	773	103
YMnO_3	FE	AFM	913	80
YbMnO_3	FE	AFM	983	87.3
HoMnO_3	FE	AFM	873	76
TbMnO_3	FE	AFM	27	41
GdMnO_3	FE	AFM	23	43
DyMnO_3	Fe	AFM	18	39
ErMnO_3	FE	AFM	833	79
$\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{l}$	FE	WFM	64	64
$\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$	FE	WFM	398	30.40
$\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{l}$	FE	WFM	197	38

1.6 BiFeO₃

En 1960 se realizaron muchos experimentos sobre BiFeO₃ pero la mayoría no reportó sus propiedades ferroeléctricas, principalmente debido a su alta conductividad eléctrica por la presencia de fases impuras, pobre calidad en las muestras y volatización del Bi₂O₃. Se han reportado varias fases impuras principalmente compuestos Bi₂Fe₄O₉ y Bi₂₅FeO₄₀. Se sabe que la presencia de estas impurezas presentan altas fugas de corriente y pobre comportamiento ferroeléctrico en el BiFeO₃.

En los últimos años el BiFeO₃ ha logrado gran interés por la comunidad científica internacional, ya que ha aumentado el número de publicaciones científicas de manera exponencial desde el 2005 ver grafica 1.1.



Grafica 1.1. Artículos publicados por año de BiFeO₃. Fuente Isi web of knowledge

La polarización remanente Pr de 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ a través de la dirección polar [111] es la mas grande comparado con cualquier otra perovskita ferroeléctrica y es aproximadamente el doble de Pr de los materiales mas usados en memorias ferroeléctricas (PZT). Además a diferencia del PZT, el BiFeO₃ es libre de plomo lo cual es un beneficio en cuestiones de salud y seguridad.

Las memorias ferroeléctricas (FRAM) no volátiles de alta velocidad tienen una capacidad hasta 90 nm por nodo. La Pr que puede alcanzar el PZT, limitado por el proceso de manufactura de semiconductores, es de 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Para que haya un avance en la disminución del tamaño del nodo Fujitsu[16] ha realizado estudios recientes a nivel prototipos con BiFeO_3 dopado con manganeso como posible sustituto del PZT. El resultado obtenido fue una Pr de 110 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. la cual es cinco veces mayor a la del PZT. La corriente de fuga fue suprimida por la substitución de iones de Mn con un mayor número de valencia. El BiFeO_3 dopado tiene suficiente Pr para generar tecnología de 65 nm por nodo con una operación estable. Sin embargo tiene la limitante de no alcanzar la polarización inversa cuando se aplican bajos voltajes, utilizados en los circuitos de 65 nm, a causa del alto campo eléctrico coercitivo. [13]

Además la constante dieléctrica relativa del BiFeO_3 es una cuarta parte que la del material ferroeléctrico convencional PZT y la temperatura de Curie esta por encima de los 800 C, el doble del material convencional. Estas propiedades permitirán altas velocidades de escritura/lectura y altas temperaturas de operación.

Importantes obstáculos deben ser superados, sin mencionar la alta conductividad, tendencia a fatigarse, el hecho de este se descomponga térmicamente a voltajes cercanos al del campo eléctrico coercitivo y que sus coercitividads asimétricas son frecuentemente observadas en las películas de BiFeO_3 preparadas con ablación láser y por recubrimiento por centrifugación. Es conocido que este comportamiento tiene influencia sobre la confiabilidad y tiempo de vida de la FRAM, eventualmente lleva a la falla cuando la información almacenada se recupera.

La segunda aplicación potencial es la propiedad de la piezoelectricidad. El coeficiente piezoeléctrico del BiFeO_3 es actualmente muy pequeño. Sin embargo su estado fundamental romboédrico mezclado con un ferroeléctrico tetragonal tal como el PbTiO_3 conduce a una transición de fase morfotrópica (MPB) a una composición PbTiO_3 del 30 % molar. Esto es importante porque comúnmente se

piensa que el MPB es la clave detrás de los grandes coeficientes piezoeléctricos del PZT.

Un nuevo MPB con coeficiente piezoeléctrico mejorado fue reportado para un solución sólida del BiFeO_3 romboédrico con el SmFeO_3 ortorrómbico [14].

Otra aplicación que no utiliza el uso de las propiedades magnetoeléctricas del BiFeO_3 son la emisión de radiación en THz[15]. Cuando una película de BiFeO_3 recibe un impacto de un láser de femtosegundo emite una radiación de THz. La emisión de THZ podrían dar una respuesta ultrarrápida y métodos ferroeléctricos no destructivos para lectura de memorias. Como una ventaja adicional a tales frecuencias, la respuesta es insensitiva a las fugas, el cual automáticamente se deshace de uno de los mayores obstáculos para implementar el BiFeO_3 como material de memorias ferroeléctricas.

Realmente el objetivo principal de las investigaciones del BiFeO_3 es realizar aplicaciones con el efecto magnetoeléctrico y espíntrónicas.

La principal aplicación sería memorias, que se pueden escribir con voltaje y leer utilizando el campo magnético. Por medio de un voltaje para la escritura, tiene tres ventajas: Puede ser implementado en un circuito de estado sólido sin partes móviles, con bajo consumo de energía y espesores más pequeños. La lectura de la memoria magnética, en cambio tiene la ventaja de que no es un proceso de lectura destructiva, a diferencia de la lectura ferroeléctrica directa, que exige cambiar la polarización, a fin de leerla. Sin embargo para que se puedan trabajar realmente estas memorias, el estado magnético debe ser: a) eléctricamente conmutable y b) magnéticamente leíble. La primera condición que cumple el BiFeO_3 , se debe a que el plano natural de sus dominios antiferromagnéticos se correlaciona con la dirección polar y la rotación de polarización ferroeléctrica resulta en la rotación de la magnetización de la subred, es decir, el estado magnético de la muestra puede ser cambiado por un voltaje. Por otra parte, la segunda condición no se cumple directamente, porque el antiferromagnetismo de los dominios no se pueden leer fácilmente.

Una solución al problema de la lectura de los estados antiferromagnéticas consiste en utilizar el mecanismo conocido como "Exchange Bias". La unión entre dos

capas una antiferromagnética y otra ferromagnética genera una interacción magnética entre los espines. El “Exchange bias” modifica los ciclos de histéresis de la capa ferromagnética, ya sea compensándolos o ampliándolos. Lo relevante aquí es que el voltaje aplicado cambia los dominios antiferromagnéticos subyacentes lo que resultará en cambios en la histéresis ferromagnética de la capa superior, lo cual puede ser leído por los mecanismos convencionales. La aplicación inicial de este concepto fue en el Cr_2O_3 (que es magnético, pero no ferroeléctrico) [16] y la primera investigación con un multiferroico real (YMnO_3) [14].

La iniciativa de poner en práctica esta idea mediante BiFeO_3 (funciona a temperatura ambiente lo cual es una ventaja comparada con YMnO_3), ha estado marcada por varios sucesos importantes, tales como la observación del “Exchange bias” en el crecimiento de películas delgadas ferromagnéticas sobre BiFeO_3 [17], la observación de que los dominios antiferromagnéticos pueden ser conmutables por un voltaje [18].

Una segunda línea de trabajo de la aplicación del efecto magnetoeléctrico, es a través de la espíntrónica, la cual nace con la aparición de la magnetorresistencia gigante (GMR), efecto observado en la estructura de películas delgadas compuestas de capas alternadas ferromagnéticas y no ferromagnéticas (ejemplo Fe/Cr/Fe).

El efecto se manifiesta como una disminución significativa (típicamente 10-80%) en la resistencia eléctrica en presencia de un campo magnético. En ausencia de un campo magnético externo, la dirección de magnetización de las capas ferromagnéticas adyacentes es antiparalelo debido a la lucha contra el débil acoplamiento entre las capas ferromagnéticas. El resultado es una alta resistencia magnética, como consecuencia de la dispersión de los espines de los electrones. Cuando se aplica un campo magnético externo, la magnetización de las capas ferromagnéticas adyacentes es paralela. El resultado es menor dispersión magnética, y menor resistencia.

Magnetorresistencia de efecto túnel (TMR) es una extensión de la válvula de espín GMR en la que los electrones que viajan perpendicularmente a las capas, a través

de una barrera aislante delgada (en sustitución del espaciador no ferromagnético). Al hacerlo, uno puede, simultáneamente, lograr una mayor impedancia y un valor mayor al de la magnetorresistencia.

Bibes, M et al propone una magnetoresistencia de efecto túnel ver figura 1.6 donde el BiFeO_3 se deposita entre dos metales ferromagnéticos. La memoria magnetoeléctrica basada en “Exchange bias “ con un multiferroico ferroeléctrico (FE-AFM, capa verde), un electrodo ferromagnético (azul) y una capa de barrera de túnel BiFeO_3 (rojo). Entre las dos primeras capas ferromagnéticas proporciona los dos estados de resistencia, curiosamente, el BiFeO_3 podría actuar no sólo como la capa activa magnetoeléctrica, además como la barrera del túnel.

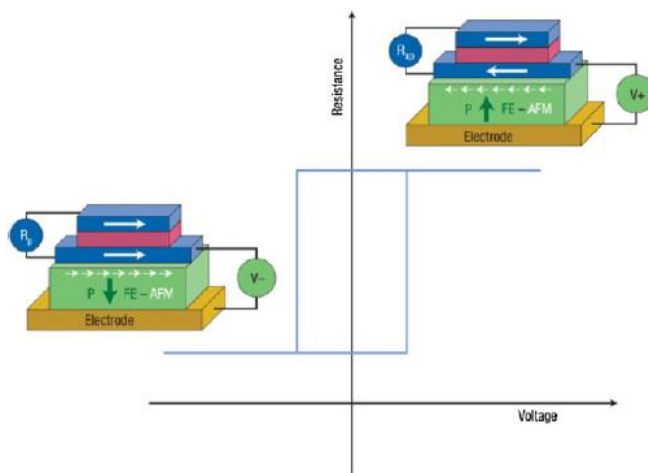


Figura 1.6. Principios de la memoria magnetoeléctrica adaptado de ref [20]

1.7 Estructura Cristalina

El BiFeO_3 , de una sola fase, es conocido por ser el único material prototipo que posee a la vez una alta temperatura ferroeléctrica de Curie $T_C = 1143 \text{ K}$ y alta temperatura antiferromagnética de Neel $T_N = 643 \text{ K}$. Estructuralmente el BiFeO_3 tiene una estructura romboédrica distorsionada con el grupo espacial $R3c$ a temperatura ambiente con las constantes de red $a_H = 5,587 \text{ \AA}$, $c_H = 13,867 \text{ \AA}$ para una celda unitaria hexagonal con seis moléculas ó $A_R = 5,638 \text{ \AA}$, $\beta = 59,348^\circ$ para una celda unitaria romboédrica con dos moléculas. Principalmente presenta tres

distorsiones las cuales son responsables de la existencia de la polarización espontánea a lo largo de la dirección hexagonal [001] (es decir, $[111]_{\text{CUB}}$): los octaedros de oxígeno son distorsionados y girados $\pm \alpha = 13,8^\circ$ a lo largo del eje de orden 3 (figura 1.7) con distancias O-O mínima y máxima de 2.71 y 3.02 Å, respectivamente. Los átomos de bismuto y hierro son desplazados con respecto al centro del octaedro por 0,54 y 0,13 Å, respectivamente, a lo largo del eje de orden 3. [21].

Estos datos estructurales implican que BiFeO_3 es un ferroeléctrico, manejado por la actividad stereoquímica del par solitario $6s^2$ del Bi^{3+} .

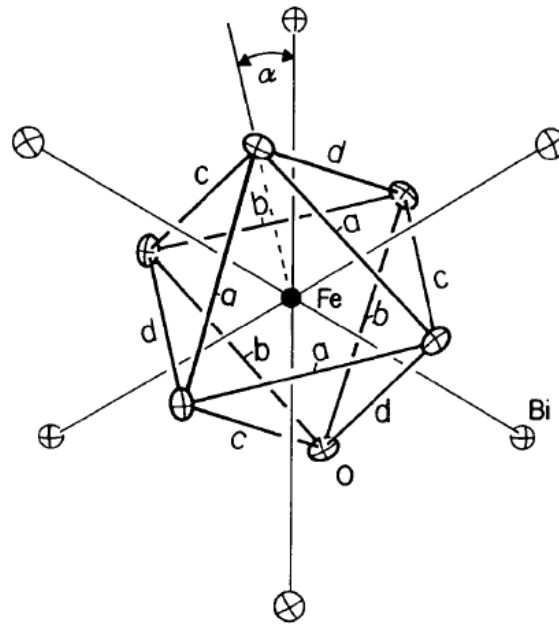


Figura 1.7. Perovskita de BiFeO_3 vista a lo largo del eje de orden 3

El compuesto exhibe antiferromagnetismo inclinado tipo-G. Con una estructura magnética la cual muestra una modulación cicloidal de espín con un período de 62 nm Figura 1.8.

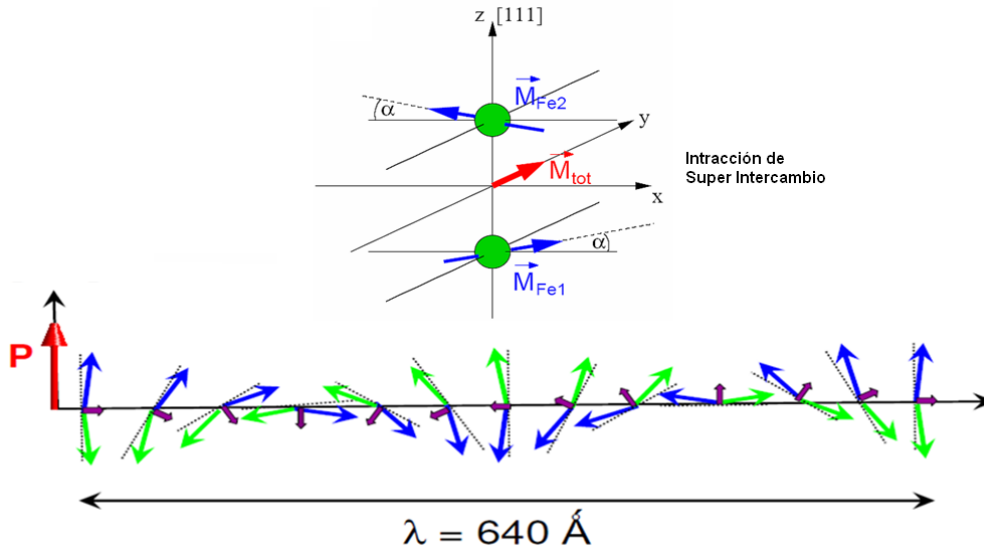


Figura 1.8 Representación esquemática de la cicloide de los espines.

1.8 Termodinámica del BiFeO_3

Es muy difícil obtener muestras puras de BiFeO_3 por lo que es necesario tener en cuenta el papel que juega la cinética y termodinámica en la síntesis. Como se muestra en el diagrama de fase del $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de la figura 1.9, las fases $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ se pueden formar, junto con estructura perovskita BiFeO_3 . La alta volatilidad del Bi_2O_3 conduce a la formación de fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ pobre en Bi, pero con un pequeño exceso de Bi_2O_3 en los reactivos, se puede compensar la pérdida de Bi_2O_3 , pero conduce a la formación de la fase rica en Bi, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Las investigaciones mediante análisis térmico diferencial muestran que la cinética de reacción en la mezcla equimolar de Bi_2O_3 es compleja: la reacción por debajo de $675\text{ }^\circ\text{C}$ es incompleta, pero cuando la temperatura aumenta por encima de $675\text{ }^\circ\text{C}$ se descompone muy lentamente el BiFeO_3 en $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y se descompone rápidamente en $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ por encima de $830\text{ }^\circ\text{C}$. Para evitar la formación de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, inicialmente se trató de sintetizar BiFeO_3 utilizando reacciones en estado sólido y el crecimiento de monocristal utilizando el método de flujo, el cual hace uso de un exceso muy grande de Bi_2O_3 (100%), pero la desventaja de esta técnica es que forma gran cantidad de la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ que no puede separarse

fácilmente de BiFeO_3 con un buen rendimiento, incluso a través de lixiviación con ácido nítrico [22]

Por lo tanto es de interés señalar que el bajo ferromagnetismo reportado en la cerámica policristalina de BiFeO_3 y en la películas delgadas, es de hecho, sobre todo debido a la presencia de una pequeña cantidad de impurezas magnéticas.

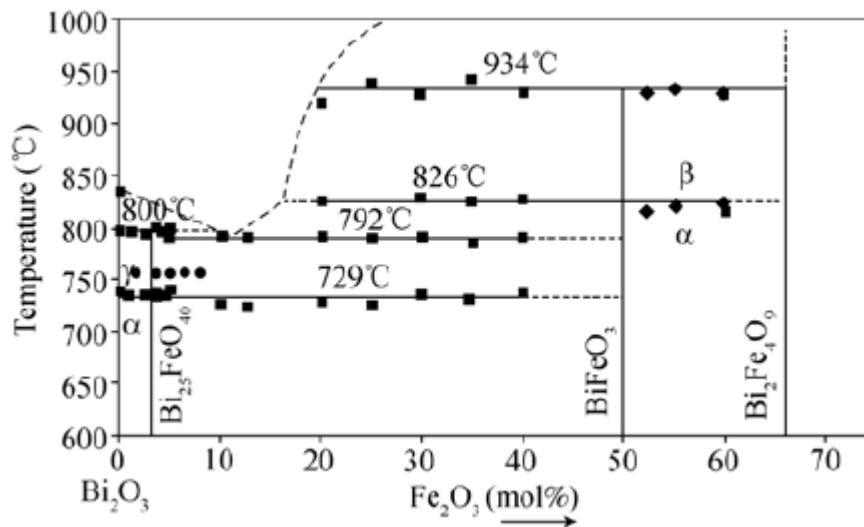


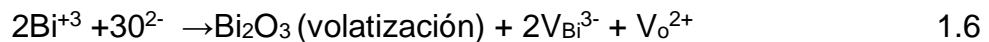
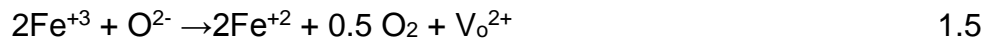
Figura 1.9 diagrama de Fase del Bi_2O_3 - Fe_2O_3

Como se mencionó anteriormente, las propiedades cinéticas y termodinámicas del Bi_2O_3 - Fe_2O_3 presentan un rango muy limitado de sinterización a través del cual se puede obtener un BiFeO_3 puro de una sola fase.

1.9 Dopaje en BiFeO_3

Dos condiciones son necesarias para que se presente el efecto magnetoelectrico en el BiFeO_3 . Condición uno, la muestra debe de presentar un comportamiento ferroelectrico con baja corriente de fuga. Condición dos, las muestras deben desplegar una magnetización remanente (M_r), al menos no cero o al menos un ordenamiento antiferromagnético inclinado. Para cumplir la condición uno las muestras de una sola fase con un densidad de corriente de fuga suficientemente

baja tienen que ser preparadas para evitar la ruptura dieléctrica durante la aplicación de un alto voltaje(es decir $< 30 \text{ mA/m}^2$ en un campo de 150 kV/cm). Desafortunadamente este no es el caso del BiFeO_3 donde existen considerables cantidades de defectos en las muestras, a causa de ión Fe^{2+} , vacancia de oxígeno ($\text{V}_{\text{O}^{2+}}$) y/o vacancia por bismuto ($\text{V}_{\text{Bi}^{3+}}$) debido a la transformación del ión Fe^{+3} en Fe^{+2} y/o volatilización del ión Bi^{3+} , de acuerdo a los siguientes mecanismos de reacción[23]:



La existencia de vacancias de $\text{V}_{\text{O}^{2+}}$ de acuerdo a la ecuación 1.5 y 1.6 presentan una reducción de la resistividad eléctrica y como resultado mayor fuga de corriente. Para cumplir con la condición dos la estructura magnética con modulación cicloidal de espín debe ser destruida. Sin embargo aún no existe la forma más efectiva para destruirla sin debilitar el orden ferroeléctrico. Es posible que colapse utilizando campos magnéticos $> 10 \text{ T}$, por lo tanto la forma mas conveniente y económica es modificando la estructura del BiFeO_3 por medio de la sustitución del sitio A. En la tabla 1.2 se muestran los metales con los que se han realizado sustituciones a nivel cerámica.

Tabla 1.2 Metales utilizados en cerámica.

Metales	Catión A	Catión B
Alcalinos y alcalinotérreos	Na Ca ⁺² , Sr ⁺² , Ba ⁺²	
Tierras Raras	La ⁺³ , Nd ⁺³ , Sm ⁺³ , Gd ⁺³ , Dy ⁺³ , Eu ⁺³ , Tb ⁺³	
De transición	Y ⁺³	Nb ⁺⁵ , Ti ⁺⁴ , V ⁺⁴ , Mn ⁺⁴ , Cr ⁺³ , Co ⁺³ , Ni ⁺² , Cu ⁺ , Zn ⁺²

Investigaciones recientes [13] muestran que una substitución en el sitio B con metales de transición permiten reducir las corrientes de fuga entre los principales están el Mn^{4+} y Ti^{4+} y reconocen la posibilidad de suprimir la modulación cicloidal de espín con una substitución parcial del ión del sitio A, lo cual ha motivado a numerosos estudios.

1.10 Métodos de síntesis y propiedades en la ferrita de bismuto pura, dopada y codopada

Los óxidos tipo perovskita se preparan tradicionalmente a través de la reacción de estado sólido de óxidos simples a altas temperaturas o por la mecánoactivación a bajas temperaturas [24]. Recientemente, los métodos químicos [25] han recibido una gran atención. Técnicas típicas de esta familia son: a) sol-gel, que incluye complejo de metálico [26], Etilen glicol [27], el método Pechini [28] precursor polimérico [29], b) hidrotérmal [30] c) sonoquímica[31], d) co-precipitación [25] y e) la síntesis de combustión [32]. La figura 1.6 muestra panorama de las técnicas de preparación mencionadas:

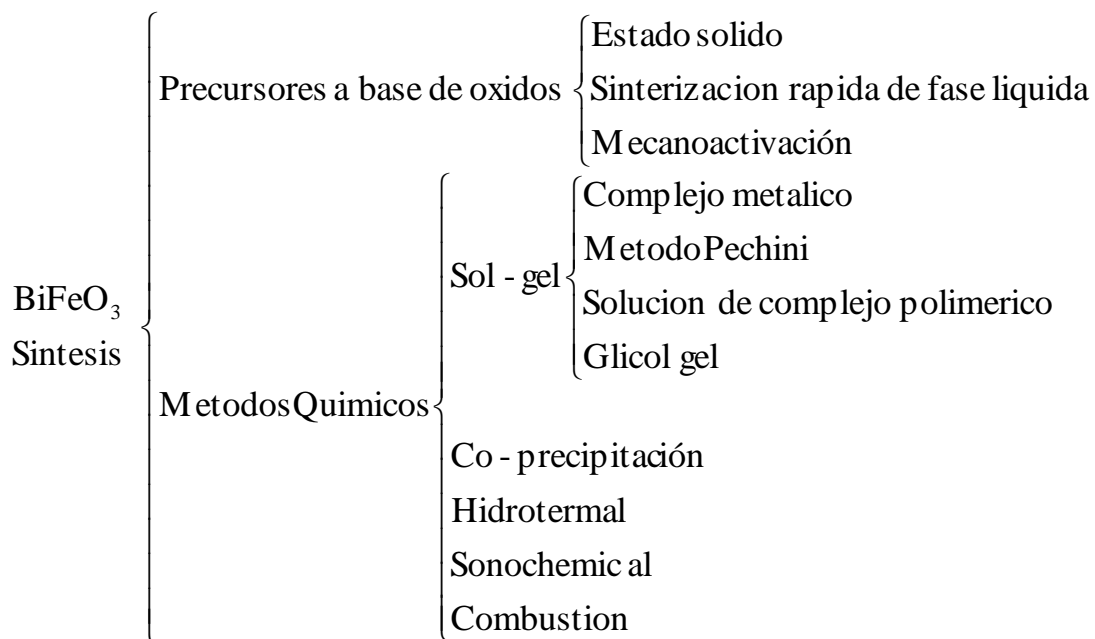


Figura 1.10 Diagrama que muestra las técnicas de preparación de $BiFeO_3$

1.10.1 La reacción de estado sólido convencional

La ruta tradicional de reacción de estado sólido para la síntesis de BiFeO_3 consiste en mezclar apropiadamente óxidos o carbonatos metálicos por medio de molienda. La calcinación se realiza a alta temperatura para permitir la interdifusión de los cationes. La reacción química que se produce por la difusión en estado sólido de los iones se caracteriza por una tasa de cinética lenta.

El grado de la mezcla y los tamaños de las partículas del polvo son de particular importancia. La reacción se inicia en el punto de contacto entre los componentes Bi_2O_3 y Fe_2O_3 y continúa sucesivamente por interdifusión iónica a través del producto de la fase del BiFeO_3 . La reacción inicial es rápida debido a la difusión de las rutas cortas, pero las demás van más lento. En muchos casos, una serie de fases no deseadas aparecen, como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, Bi_2O_3 . En la figura 1.11 se muestra el difractograma de BiFeO_3 [33] con la presencia de la fase secundaria $\text{Bi}_2\text{Fe}_{2.75}$ y posteriormente se eliminó con lexicivación.

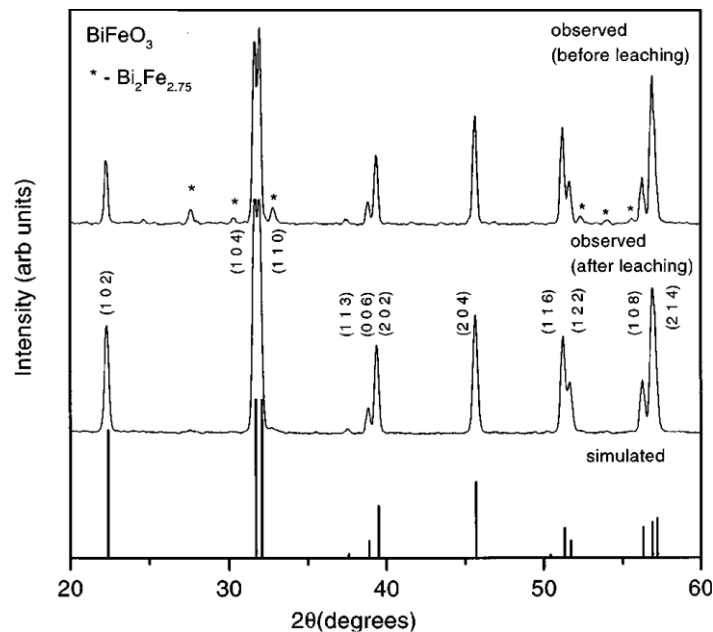


Figura 1.11 Difracción de rayos X BiFeO_3 , adaptado de ref 33

Una vez que la fase de BiFeO_3 se obtiene, las muestras se muelen, se prensan y sinterizan para producir un cerámico compacto. Este es el método tradicional más ampliamente utilizado. Es relativamente barato, sencillo y conduce a resultados aceptables. Algunos inconvenientes que se pueden identificar son el pobre comportamiento durante la sinterización, la falta de uniformidad en el tamaño de partícula, la forma, la falta de reproducibilidad, múltiples fases, y la pérdida de estequiometría (debido a la volatilización de Bi_2O_3 a altas temperaturas). En la figura 1.12 se muestra el lazo ferroelectrico reportado por Kumar, M et al. En cuanto al dopado de BiFeO_3 , un amplio espectro de elementos se ha añadido para mejorar las propiedades eléctricas y magnéticas. Baja concentración de dopantes seleccionados también se considera beneficiosa desde el punto de vista de evitar la aparición de fases secundarias. Cambios en la simetría de cristal se pueden producir.

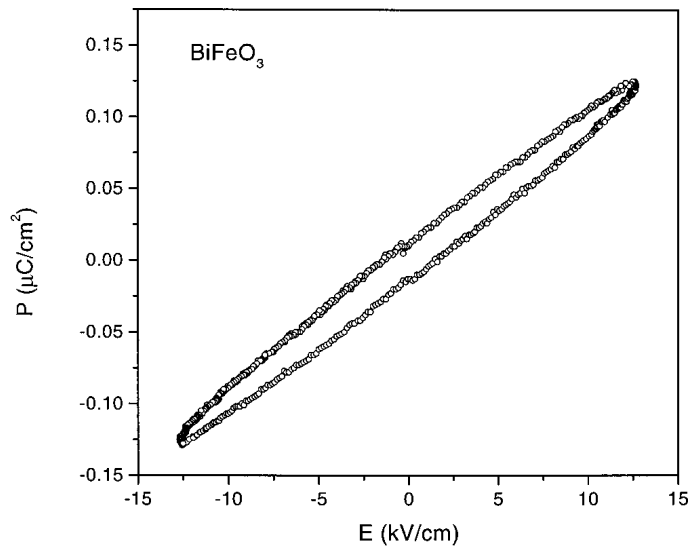


Figura 1.12 Lazo de histéresis ferroelectrico de BiFeO_3 , adaptado de ref 33

Una encuesta de las variantes preparadas por el método de estado sólido del BiFeO_3 puro y dopado se da en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3: Reacción convencional de estado sólido

Ceramica	x_m Inv	T_c	T_s	x_m SPR	Fases Secundarias	Ref
BiFeO_3		650, 81			$\text{Bi}_2\text{Fe}_{2.75}$	33
$\text{BiFe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$		700,800	800	0.25	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9, \text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$	34
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	0.4	650, 850		0.4	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}, \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	35
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	1			0.005	*	36
$\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$	0.2	780	850	0.05	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9, \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	37
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.3	800	1000	<0.2	X=0: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	38
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.2	500, 890	890	0.2	*	39
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.25	960	960	0.15	X=0: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$	40
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	1	800	820-1200	0.1		41
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$	1	800	1000	-	X=0.2: Triclinico	42
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$	0.2	850,920		0.1		43
$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	1	750	950		X=0.2: Triclinico	44
$\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$	0.1	800		0.1	$X \leq 0.07$: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	45
					$\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$	
$\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$	0.3	650	880 , q,	<0.1	X=0 : $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	46
					DyFeO_3	
$\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$	1	800	820	0.1	$X \leq 0.05$: $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_{24}\text{O}_{57}$	47
					$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	
$\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{FeO}$	0.15	650,810			R3c->P1	48
$\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	0.1	800	820	0.10	$X \leq 0.05$: $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_{24}\text{O}_{57}$	49
					$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	
$\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	0.3	800	810	<0.1	*	50
$\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$	0.15	810	815	0.15	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}, \text{Pr}_6\text{O}_{11}$	51
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$	0.2	500 , q	850	0.15	$X \leq 0.05$: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	52
					$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$	0.1	650,810		0.05	$\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$	53
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$	0.3	850	-	0.3		54
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$	0.3	800	820	0.3	X=0: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	55
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$	0.35	875		<0.35	X=0.35: BaO	56
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	0.8	780, 850		0.3		57
$\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}$	0.25	900/12		-	Pm3m	58

3

* Impurezas no reportadas BiFeO_3 $T_c = T$ de calcinación 1st, 2nd in °C $T_s = T$ sinterización
 x_m Inv = x_{\max} investigada x_m SPR = x_{\max} para un sola fase R3c q= templado

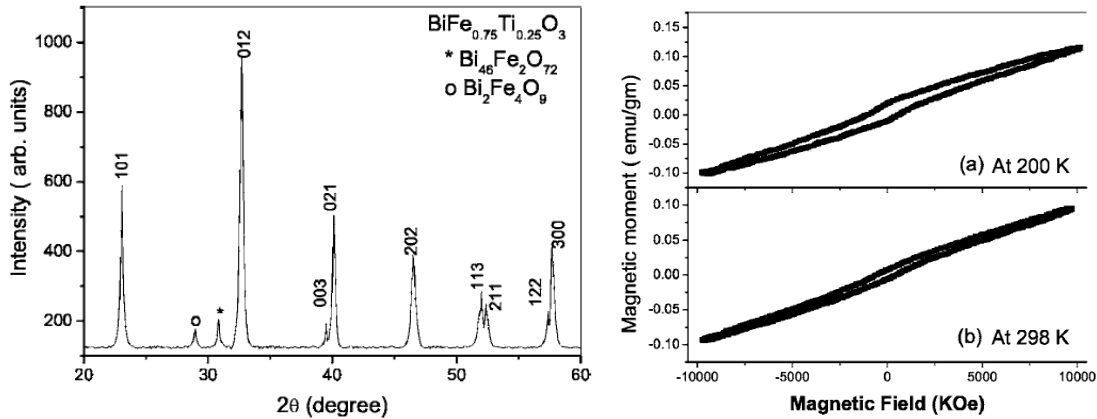


Figura 1.13 a) Patrón de DRX $\text{BiFe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ b) Lazos histéresis magnéticos de $\text{BiFe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ adaptado de ref 34.

De los dopantes en la Tabla 1.3, los que mostraron un incremento más notable en las propiedades magnéticas son Dy y Ba. Dy, a una concentración de 10%, con una magnetización remanente de 0,12 emu.g⁻¹ en un campo aplicado de 7 T y un Mr de 0,15 emu.g⁻¹ en $B = 4$ T [46]. Ba [56], con una concentración de 25%, produjo una $M_r = 3$ emu.g⁻¹ en un campo magnético aplicado $H = 15$ kOe figura 1.13. En cuanto a las propiedades ferroeléctricas, el Eu en un 10% es interesante, con $2PR = 21,96$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. En el caso del titanio figura 1.14 se observan fases secundarias y la presencia de un débil magnetismo.

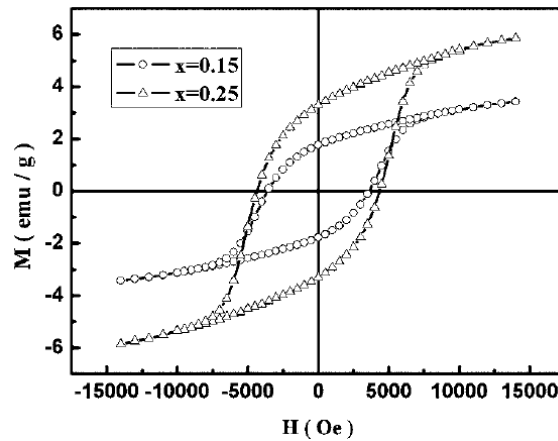


Figura 1.14. Lazos histéresis magnéticos $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ Adaptado de ref 56.

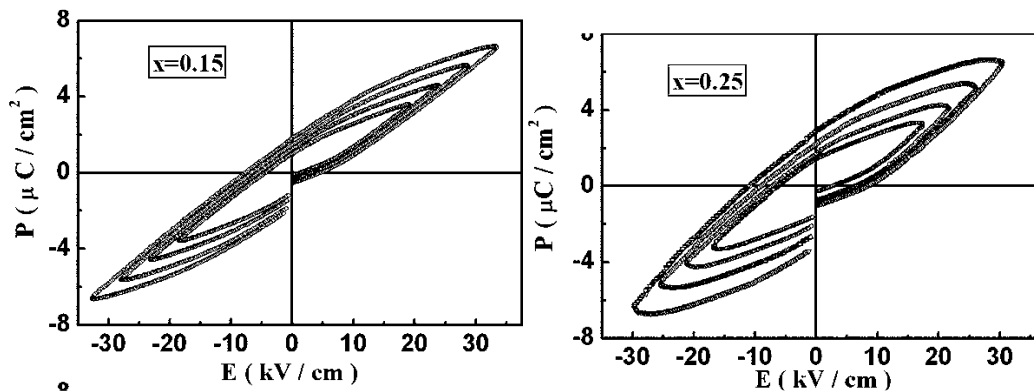


Figura 1.15 Lazos de histéresis ferroeléctricos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$

Adaptado de ref 56.

1.10.2 Sinterización rápida de fase líquida

La técnica de sinterización rápida de fase-líquida ha sido desarrollada por el grupo de Liu [59] y ampliamente utilizada para sintetizar BiFeO_3 de alta pureza de una sola fase. Los gránulos de cerámica preparados pueden exhibir alta resistividad del orden de $6,7 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$ bajo un campo eléctrico externo de 100 kV / cm . En la sinterización rápida de fase líquida, la etapa de calcinación se omite. Los pasos iniciales del proceso son los mismos que en la ruta de estado sólido: reactivos de alta pureza Bi_2O_3 y polvos Fe_2O_3 se pesan en proporciones estequiométricas ($\sim 1:1 \text{ mol}$), se mezclan en un mortero de ágata y se prensan. Las muestras son sinterizadas a $880 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 450s (alta velocidad de calentamiento, período de sinterización corto y baja velocidad de enfriamiento). El punto de fusión del Bi_2O_3 es $817 \text{ }^\circ\text{C}$, la aparición de la fase líquida parece jugar un papel importante durante la reacción de la síntesis. La fase líquida acelera la síntesis, facilita la sinterización y probablemente previene la formación de una segunda fase. La densidad de la cerámica que se obtiene es muy alta.

Como resultado se obtuvieron ciclos de histéresis ferroeléctricos saturados a temperatura ambiente con una polarización espontánea = $8,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, polarización remanente $P_r = 4,0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, y campo coercitivos de $E_c = 39 \text{ kV}/\text{cm}$ bajo un campo aplicado de $100 \text{ kV}/\text{cm}$.

La tabla 1.4 contiene un resumen de BiFeO_3 y variantes, que han sido reportados en la literatura, obtenidas por sinterización de rápida de fase líquida.

Tabla 1.4: Sinterización rápida de fase líquida

Ceramica	$x_m \text{Inv}$	T_s (°C)	$x_m \text{SPR}$	Fases Secundarias	Ref
BiFeO_3		880			59
BiFeO_3		860			60
BiFeO_3		880			61
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.4	865	<0.3	$x \geq 0.3$: LaFeO_3	62
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.25	855	0.05		63
$\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{FeO}_3$	0.2	855	0.15	$x > 0.05$: *	64
$\text{Bi}_{0.875}\text{Sm}_{0.125}\text{FeO}_3$	0.125	855		P1	65
$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	0.15	855/20	0.05		66
$\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$	0.15	850-870	0.15		67

BiFeO_3 puro obtenido por sinterización rápida muestra una $2PR = 23.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Si es dopado con un 20% de Lantano la $2PR$ se convierte en $19,6 \mu\text{C}.\text{cm}^2$. [55]. El dopaje con un 12,5% Sm da un $2PR = 30,18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [65]. En cuanto a las propiedades magnéticas, un 20% de La lleva a un $M_r = 0,246 \text{ emu.g}^{-1}$ ($B = 6 \text{ T}$).

1.10. Activación mecánica.

La reactividad de los materiales precursores puede mejorarse significativamente mediante la activación mecánica de esta manera, se logra completar la calcinación a temperaturas relativamente bajas.

Maurya et al. Reportó el BiFeO_3 puro y dopado con Sm [68], [69] obtenidos por el método de mecano activación. Óxidos de Bi_2O_3 , Fe_2O_3 y Sm_2O_3 se mezclaron y posteriormente se molieron hasta por 100 horas en un molino planetario de bolas de alta energía. La molienda lleva una mezcla de los ingredientes a escala atómica, formando así una mezcla homogénea amorfa. En la reacción de estado sólido convencional, BiFeO_3 se forma a temperaturas por encima de $825 \text{ }^\circ\text{C}$. Con este método, la calcinación es a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ y se forma la fase de BiFeO_3 . Pequeñas cantidades de las fases secundarias se detectan. Las muestras no presentan ciclos de histéresis ferroeléctricos saturados, un efecto por lo que aparece por la corriente de fuga.

El $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ dopado presenta una mayor magnetización remanente y campo coercitivo que el BiFeO_3 .

Freitas y colaboradores [70] produjeron $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ polvos. Los Óxidos se mezclaron durante 24 horas y los polvos fueron recocidos a diferentes tiempos a 700°C . En los patrones de difracción de rayos X se detectaron, Eu en la solución sólida en BiFeO_3 y fase residual de Bi_2O_3 .

1.10.4 Sol-gel

1.10.4.1 Complejo metálico

En el método de complejo metálico lo que se busca es una solución homogénea y una reducción en el movimiento de los metales (Bi, Fe y Dopantes) por medio de complejos metal-quelantes (tenazas que los impidan moverse). Los agentes quelantes mas utilizados son el ácido cítrico, tartárico, oxálico, málico entre otros. Una vez que se evaporen los solventes, el polvo resultante presenta una fase amorfa. La etapa de calcinación permite la liberación de los orgánicos y formación de la fase deseada.

1.10.4.2 Método Pechini

La idea fundamental del método pechini es la de reducir la movilidad de los iones metálicos, lo cual puede ser logrado por el crecimiento sostenido de una red polimérica en donde se van uniendo los complejos metal–quelante. La inmovilización del complejo metal-quelante en una red polimérica orgánica puede reducir las segregaciones de los metales durante el proceso de descomposición del polímero a altas temperaturas.

La química básica de esta proceso es la esterificación que es la reacción de deshidratación de un ácido carboxílico y un alcohol.

El producto resultante es un éster el cual contiene un grupo hidroxilo en su extremo izquierdo y un grupo ácido carboxílico en su extremo derecho, de manera que puede reaccionar con otro ácido di-carboxílico y este último con otro di-alcohol para formar un tetrámero. Este tipo de reacción ocurre en secuencia, que conduce

a una molécula polimérica. La patente original del proceso Pechini es la formación de un resina polimérica producida a través de la poliesterificación entre un complejo metal-quelante usando ácidos carboxílicos (ácido cítrico, málico) y un alcohol como el etilen glicol. Ácido cítrico y etilen glicol es la pareja más empleada en el método Pechini.

1.10.4.3 Complejo polimérico

A diferencia del método Pechini, el método de complejo polimérico no involucra reacciones de poliesterificación.

El alcohol polivinílico es uno de los polímeros solubles en agua más utilizados en este método. El PVA funciona como un polímero de coordinación orgánico para los cationes lo cual modifica las características reológicas de la solución acuosa inicial. Los iones metálicos son capaces de desempeñar un papel de agentes de entrecruzamiento entre los polímeros. El azar de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas atrapa a las aguas permitiendo el crecimiento de una red tridimensional, por lo cual el sistema se puede convertir en un gel.

Una ruta de preparación prometedora ha sido reportada por Liu et al [71]. BiFeO_3 puro en polvo fueron sintetizados por la solución de PCS. Bi_2O_3 fue disuelto en HNO_3 , mezclado en un 5% PVA (PM = 79.000) y la solución se agitó a la temperatura de 70°C . $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se añadió a la solución. El xerogel se calentó en un horno a 250°C durante 2 horas y el precursor se calcinó a $400\text{-}700^\circ\text{C}$ durante 2 horas. El factor clave es la proporción molar de los metales y los grupos hidroxilo del PVA ($\text{Mn} + \text{-OH}$). BiFeO_3 puro se formó a partir de $\text{Mn} + \text{-OH} = 2:1$ a temperatura de 400°C .

Según lo informado por Jayakumar et al [72], $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ ha sido preparado por el método de pirólisis a partir de precursores de xerogel. Nitrato bismuto pentahidratado, nitrato férrico nanohidratado y nitrato de bario se disuelven junto con PVA en agua destilada. Ácido acético se añadió a esta solución. El producto se secó a 150°C y además se calentó a 825°C durante 2 horas. Difracción de rayos X y el área de difracción de electrones seleccionada muestra que

$\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ tiene una estructura tetragonal. Se obtuvo ciclo de histéresis ferroeléctrica no saturado.

Tabla 1.5: Complejo Metálico

Cerámica	x_{mInv}	Solvente , Agente Quelante	T_{Drie} ,	T_{Cal}	T_{Sint}	x_{mSPR}	Fases Secundarias	Ref
BiFeO_3		HNO_3 2N, Acido Oxálico	130	600	-		*	73
BiFeO_3		HNO_3 (20%), EDTA	130	600	-			74
BiFeO_3		HNO_3 2N, Acido tartárico	150- 160	600	-			75
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	0.1	2-metoxietanol H_2O Acido Cítrico	80	500	850	0.1		76
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.4	H_2O , Acido Oxálico	150	550	-	<0.2	$x < 0.4$: *	77
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.2	H_2O , Acido Cítrico	130	860	850	<0.2	$x \leq 0.05$: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	78
$\text{Bi}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$	0.1	H_2O , Acido Cítrico	80	600	-	0.1	$\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	79
$\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$	0.1	H_2O , Acido Cítrico	80	600	-	0.1	$\text{Bi}_{25}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	80
$\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$	0.15	Trietilamina		600- 750	650- 800	0.1	$x \leq 0.05$: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	81
$\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$	0.2	H_2O , Acido Cítrico Hidróxido de amonio	120	500	-	0.2	$\text{Bi}_{25}\text{Fe}_2\text{O}_{40}$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$	82
$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	0.15	Trietilamina		600- 700	650- 750	0.05	$x \leq 0.05$: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	83

Tabla 1.6: Metodo Pechini Modificado

Ceramica	x_{mInv}	Solvente, Agente quelante, Agente polimerizante.	T_{Drie}	T_{Cal}	T_{Sint} .	x_{mSPR}	Secondary phases	Ref
BiFeO_3		H_2O , Acido Cítrico, Etilen Glicol	120	600	-			84
BiFeO_3		H_2O , Acido Cítrico, Etilen Glicol	100	600	750		$\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	85
BiFeO_3		H_2O y HNO_3 , Acido Tartárico, Malico, Maleico, Etilen Glicol	150	500- 600	-			86
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x$ FeO_3	0.3	Acido Cítrico, Etilen Glicol	90	850	1000	<0.3	$x=0$: *	87
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	0.25	Acido Cítrico, Etilen Glicol	100	400		0.25	$\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.5}$ $\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{19.5})$	88

1.10.4.4 Método Etilen- glicol.

Park et al [89] empleó una metodología de sol-gel en la síntesis de BiFeO_3 . Disolvió en etilenglicol nitratos Bi y Fe. La presencia de dos grupos hidroxilo en la molécula hace que sea fácil mantener las unidades heterometálicas durante la reacción de hidrólisis. No se detectaron segundas fases. La tabla 1.6 muestra un estudio de los resultados mediante la reacción en gel de glicol. Chen et al [90] utiliza 2-metoxietanol y ácido acético. Los polvos se calcinaron a 450°C y sinterizaron a 800°C por sinterización rápida y luego se enfría rápidamente. Informan que $2\text{PR} \sim 56 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ este valor es el más alto reportado en la cerámica de BiFeO_3 . figura 1.16.

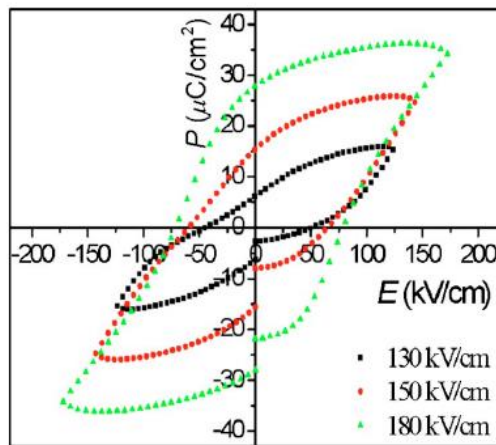


Figura 1.16 Lazos de histéresis ferroeléctricos BiFeO_3 adaptado de ref 82

1.10.5 El método Co-precipitación

El proceso de co-precipitación involucra la separación de sólidos que contienen iones metálicos en una fase de solución. Una situación ideal es que se presente una precipitación cuantitativa y simultánea de todos los cationes, sin producir la segregación de los componentes específicos para formar una mezcla completa de los metales precursores.

Sin embargo, esta es una situación muy poco frecuente en la mayoría de las soluciones que contienen más de un ion metálico. La Co-precipitación homogénea con respecto a los iones de metal a nivel atómico es casi imposible en precursores solución de óxidos con dos o tres iones metálicos distintos.

Este problema se puede reducir mediante la introducción de agentes precipitantes que sostienen a los cationes insolubles. Chen et al [91] obtuvo BiFeO_3 puro de una sola fase. Nitrato de bismuto y el nitrato de hierro disueltos en HNO_3 a 2N, la solución caía poco a poco a un pH = 9,5 se agregó NH_4OH para poder coprecipitar. Los polvos se lavarón y se calcinarón a 450°C durante 2 horas, sometido a molienda de bolas por 24 horas y sinterizados 800°C .

Tabla 1.7: Etilen Glicol-gel

Ceramica	$x_{m\text{Inv}}$	T_{secado} $^\circ\text{C}$	T_{Cal} $^\circ\text{C}$	$T_{\text{Sint.}}$ $^\circ\text{C}$	$x_{m\text{SPR}}$	Fases Secundarias	Ref
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	0.05	80	450	800, q	0.05	$\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{19.5})$	92
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_3$	0.05	80	450	800, q	0.05	$\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{19.5})$	93
$\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$	0.2	160	400,60 0	-	<0.1	$\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$	94
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$	0.3	160	650	-	0.15	$X \leq 0.1: \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	95
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	0.07	80	400,55 0	-	0.07		96

1.10.6 Síntesis hidrotermal

La química hidrotermal ha sido ampliamente desarrollada para la síntesis de materiales inorgánicos avanzados que son difíciles de obtener por reacción de estado sólido en altas temperaturas. En particular, los materiales hidratados son principalmente preparados a través de procesos que incluyen la química en que la reactividad se incrementa en condiciones de alta presión y en temperaturas moderadas. En el uso de un solvente muy por encima de su punto de ebullición, el disolvente se calienta en un recipiente cerrado (autoclave, bomba, etc), de modo que la presión autógena es muy superior a la presión ambiente. Esto aumenta automáticamente el punto efectivo de ebullición del disolvente. En el caso especial en la que el agua es el solvente, a la técnica se le conoce como hidrotermal. Véase la Tabla 1.8.

Síntesis por método hidrotermal asistido por microondas BiFeO₃ Monofásico, sin reactivos de alta pureza, fue obtenido por Prado-Gonjal et al [97]. Una solución de KOH, nitrato de hierro y nitrato de bismuto fueron colocados en una autoclave. Un horno comercial modelo ETHOS 1, que funciona a 2450 MHz, se utilizó a 200 °C.

Tabla 1.8: Síntesis por hidrotermal

Ceramica	x_{mInv}	Solvente, Mineralizador	Temp solvente °C	x_{mSPR}	Ref
BiFeO ₃		H ₂ O, NaOH	240		98
BiFeO ₃		H ₂ O, KOH	220		99
Bi _{1-x} La _x FeO ₃	0.15	Etilen Gicol, NaOH, KOH y H ₂ O	200	0.15	100
BiFe _{1-x} Co _x O ₃	0.09	H ₂ O, KOH y HNO ₃	200	0.07	101

1.10.7 Sonoquímica

Las tasas de sonoquímica para reacciones homogéneas dependen de una variedad de parámetros experimentales, como la presión de vapor de los precursores, solventes y gas en el ambiente.

Para lograr altos rendimientos sonoquímica, los precursores deben ser relativamente volátiles, debido a que el sitio principal de reacción sonoquímica es el vapor dentro de las burbujas de cavitación. Por otra parte, sin embargo, la presión de vapor del disolvente debe ser baja en la temperatura del baño de ultrasonido, ya que una cantidad significativa de vapor del disolvente dentro de la burbuja reduce la eficiencia de colapso de la burbuja.

Un ejemplo de esto es la preparación de BiFeO₃ [102] partículas en el rango de 4-50 nm de tamaño. Los polvos se preparan en una solución bajo vibración ultrasónica. Una solución mixta acuosa de Bi(NO₃)₃ y Fe(NO₃)₂ se sonifica con una potencia de 1500 W a 20 kHz hasta que la precipitación sea total. Una pequeña cantidad de decalina se utiliza para la transferencia de potencia y el surfactante sulfato de sodio se utiliza también para prevenir la aglomeración. El polvo precipitado se recoge, se lava con alcohol y se secan en un horno de vacío a 40 °C.

1.10.8 Método de combustión

El término se aplica a la combustión latente (heterogénea) de flama (en fase gaseosa homogénea), así como reacciones explosivas. La velocidad de combustión determina la naturaleza de la reacción de descomposición, deflagración o detonación. Síntesis de óxidos cerámicos es lograda mediante la reacción de ignición. La Tabla 1.9 presenta los resultados de los métodos de combustión.

Tabla 1.9: Metodo de combustión

Ceramica	x_m Inv	Solvente, Combustible	$T_{\text{autocombustion}}$	x_m SPR	Ref
BiFeO ₃		H ₂ O , Glicina	202	-	103
BiFe _{1-x} Cr _x O ₃	0.3	H ₂ O , Glicina		≤0.2	104

1.11 Resumen de la revisión de literatura

Los diferentes métodos de síntesis que se han reportado son un reflejo del gran interés por parte de la comunidad científica de sintetizar BiFeO₃ puro. Entre los cuales el método de sinterización rápida de fase líquida presenta los mejores resultados en las propiedades ferroeléctricas.

BiFeO₃ es un material metaestable a temperaturas de sinterización ~ 820 °C. El utilizar la fase líquida del Bi₂O₃ a 880 °C con calentamiento rápido, tiempo mínimo requerido y enfriamiento rápido permiten obtener un material puro. Este método solo ha sido reportado en estudios de propiedades con tierras raras como dopantes sin alcanzar mejores resultados en ferroelectricidad comparado con el BiFeO₃ puro. Sin embargo este método solo se ha reportado en metales de transición: Ti y Co en los que se presentan difractogramas con fases secundarias. No hay reportes con Ba probablemente debido al precursor con base a BaCO₃ no se descompone en el tiempo y la temperatura de sinterización.

Aun cuando hay una gran cantidad de estudios realizados sobre el efecto de los dopantes en la ferrita de bismuto no existe un consenso de qué metales y en qué porcentajes se presenta la mejora en las propiedades. Las impurezas que presentan los reportes pueden ser causadas por los métodos de síntesis y sinterización o por la saturación del material dopante.

En el caso de polvos de BFO dopado con tierras raras se mantiene la simetría romboedral hasta 0.125 en los metales de La hasta Eu. A partir de Gd a Yb cambian a estructura ortorrómbica. Sin embargo no alcanzan la saturación magnética en campos de 60 KOe por lo que el comportamiento anti ferromagnético prevalece. Solo el Y presenta un comportamiento de saturación magnética, sin magnetización remanente. En las propiedades ferroeléctricas no hay mejoras en base a lo que se ha reportado con la BFO. En concertaciones del 5% como es el caso del samario la tangente de pérdida aumenta. No hay reportes a nivel de simulación de estructura electrónica si hay un efecto de los niveles de 5d y 4f en el incremento de conductividad y tangente de pérdida.

De los metales alcalinos térreos Ba y Sr a partir de concertaciones mayores del 10% se presentan mezclas de estructuras romboedral y tetragonal. Los estudios de Mossbauer muestran que el Ba²⁺ no afecta la valencia de Fe³⁺. Las vacancias aumentan conforme se incrementa la sustitución de metales alcalinos térreos. El bario es el que alcanza la mayor magnetización de saturación y remanente. Este es el dopante de mayor radio iónico utilizado pero conforme aumenta su concentración la estructura cambia a tetragonal lo cual debilita su comportamiento ferroeléctrico.

Los metales de transición como Co²⁺ y Ni²⁺ permiten tener un comportamiento ferromagnético. El Mn⁴⁺ y Ti⁴⁺ sobresalen de los demás por su valencia por que reducen la corriente de fuga. En los estudios reportados con solo el catión A como dopante, con una concentración mayor del 5 % los patrones de difracción muestran fases secundarias las cuales pueden estar asociadas a la saturación de estos metales.

El La ayuda a estabilizar la fase solo en temperaturas de calcinación. El Ba y Sr permiten tener una fase estable en temperaturas de calcinación y sinterización.

Dentro de la gran cantidad de metales con lo que se puede estudiar la ferrita de bismuto y con base al resumen anterior destacan los siguientes metales a investigar Ba, Sr, Y, Mn, Ti y Co. Los métodos de sol gel que reportan material final sin fase secundarias son etilen glicol, pechini, ácido tartárico, PVA y PVA-etilen

El análisis crítico de la bibliografía consultada nos ha permitido identificar las siguientes preguntas que son sugeridas por los datos hoy conocidos, que están abiertas y cuyas respuestas están a nuestro alcance.

¿Que metodología de sol gel es más recomendable para obtener $\text{Bi}_x\text{A}_{1-x}\text{Fe}_y\text{B}_{1-y}\text{O}_3$ sin fases secundarias?

¿El dopaje con Mn e Y mejora las propiedades magnetoeléctricas del BFO?

¿El dopaje con Ba y Co será beneficioso?

¿La cerámica $\text{Bi}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ tendrá ventajas sobre las anteriores? ¿Cómo sintetizar este compuesto?

1.12 Objetivo general

Investigar el efecto de las variaciones químicas y del proceso de obtención sobre la estructura y propiedades –particularmente electromagnéticas- de variantes del BiFeO_3 en forma de cerámica.

1.13 Objetivos específicos

1. Sintetizar el BiFeO_3 con los dopantes seleccionados a través del proceso de sol-gel. Optimizar este proceso para los casos considerados.
2. Caracterizar en detalle desde los puntos de vista químico-estructural y de propiedades electromagnéticas los materiales obtenidos. Esta caracterización incluye:

- Caracterización por difracción de rayos X para confirmar la existencia de la fase deseada y determinar su cristalinidad.
- Análisis termogravimétrico.
- Caracterización por microscopia electrónica
- Mediciones eléctricas.
- Mediciones magnéticas.

3. Analizar e interpretar los resultados para entregar una explicación cualitativa de los resultados experimentales y valorar las potencialidades tecnológicas de los materiales obtenidos.

1.14 Hipótesis:

La síntesis de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ debe conducir a mejora en las propiedades del BFO. El itrio debe mejorar las características ferromagnéticas y el Mn se espera que disminuya la corriente de fuga.

La cerámica dopada $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$, con bajas concentraciones de Ba, debe estabilizar la fase. Se espera que el Co mejore la magnetización, disminuya las pérdidas óhmicas mejore la ferroelectricidad.

La cerámica $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ es candidata también a poseer buenas propiedades magnetoeléctricas.

III. Metodología experimental.

En la tabla 2.1 se muestran los materiales sintetizados por diferentes métodos químicos de sol- gel.

Tabla 2.1 Materiales sintetizados

Composición	Métodos Químicos					
	A.Cítrico Etilen Glicol	A.Tartárico Etilen Glicol	Etilen Glicol	PVA	PVA-Etilen Glicol	PVA- Glicerol
Bi _{0.3} Ba _{0.7} FeO ₃ (C ₅ H ₈ O ₂) ₂ Ba H ₂ O Ba(NO ₃) ₂	√ √					
Bi _{1-x} Ba _x FeO ₃ Ba(NO ₃) ₂		√	√	√	√	√
Bi _{1-x} Y _x Fe _{0.95} Mn _{0.05} O ₃		√				
Bi _{1-x} Ba _x Fe _{0.98} Co _{0.02} O ₃		√				
Bi _{0.9} Sr _{0.1} Fe _{0.90} Ti _{0.10} O ₃			√			

2.1 Material

En la tabla 2.2 se muestra los precursores comerciales grado reactivo que fueron utilizados en las diferentes síntesis.

Tabla 2.2 precursores utilizados

Reactivo	Marca	FW	Pureza
	Fisher		
Fe(NO ₃) ₃ H ₂ O	Scientific	403.998	99
Bi(NO ₃) ₃ ·5(H ₂ O)	Alfa Aesar	485.071	98
(C ₅ H ₈ O ₂) ₂ Ba H ₂ O	Aldrich	335.56	99
	Fisher		
Ba(NO ₃) ₂	Scientific	261.35	99
Co(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	Alfa Aesar	291.04	99.999
	MP.		
Mn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O	Biomedicals	251	99
	Fisher		
Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Scientific	383.01	99.9
TiO[CH ₃ COCH=C(O-)-CH ₃] ₂	Aldrich	262.12	95
	Fisher		
Sr(NO ₃) ₂	Scientific	211.64	99

2.2 Síntesis

En el procedimiento del método ácido cítrico – etilen glicol se prepara una solución de ácido cítrico en donde se disuelven 10 gr en 100 ml de agua destilada. En un vaso de precipitado se coloca la solución en una relación de mol/ml tapado con un vidrio de reloj y los metales se van agregando de acuerdo a la figura 2.1. La composición de BiBaFeO_3 se sintetiza con dos precursores diferentes con acetil acetato de Bario con una relación molar 1:4:20 (metales/ácido cítrico/etilen glicol) y la segunda composición con nitrato de Ba tiene con una relación 1:4:16. El vaso se coloca dentro de un cristizador de 6 pulgadas con una cantidad de agua mayor a la del solución del vaso de precipitado con fin de evitar sedimentación de material en la superficie superior alrededor del vaso de precipitado. Para lograr la disolución la temperatura se mantiene siempre en el rango de 45 a 50 °C a temperatura mayor no hay disolución del nitrato de bismuto.

El método de ácido tartárico- etilen glicol el fierro se pesa directamente sobre el vaso de precipitado después los metales se añaden a una relación gr/ml, se vacía una solución de HNO_3 al 1.5N. Una vez los metales que se disuelven se agrega ácido tartárico en una relación molar de 1/2/ 16 con etilen glicol. La disolución se realiza en baño María. Ver figura 2.2.

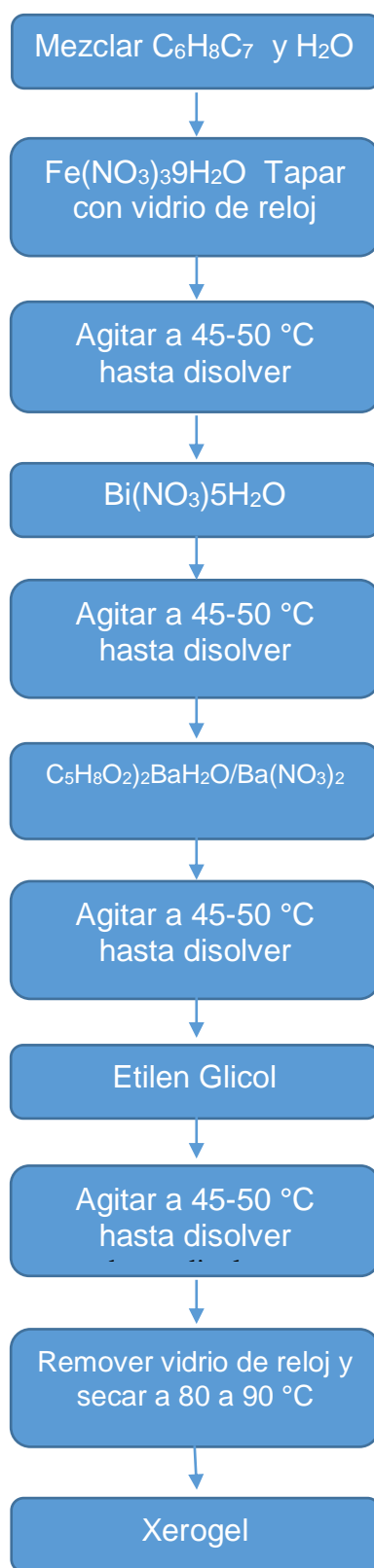


Figura. 2.1 Diagrama de flujo del método con ácido cítrico – etilén glicol

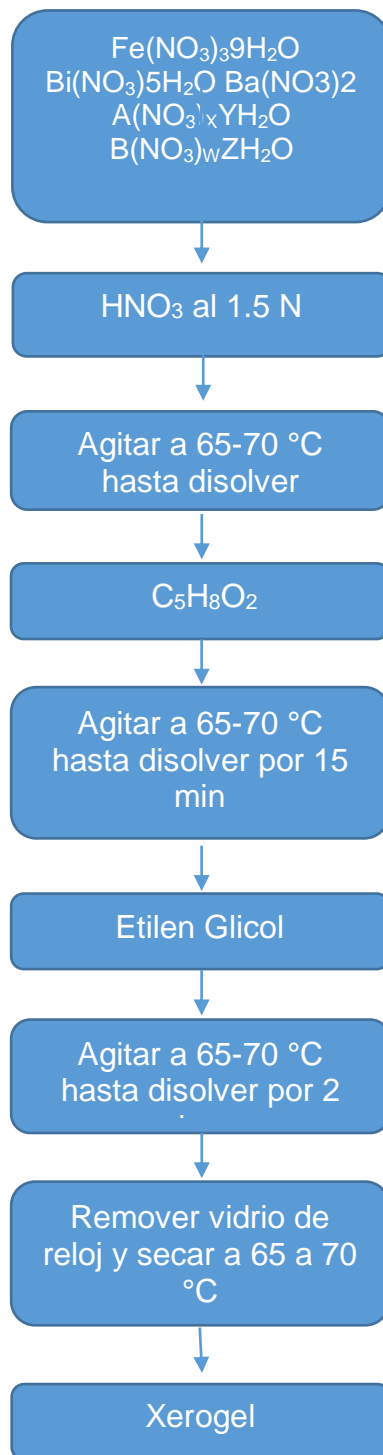


Figura 2.2 Diagrama de flujo del método con ácido tartárico

El método etilen glicol los metales se colocan en el vaso de precipitado y se agrega 12 ml etilen glicol por cada 5mmol de BiFeO_3 y una vez tapado con vidrio de reloj se mantiene por una hora, después se remueve el vidrio y se deja secar como lo muestra la figura 2.3

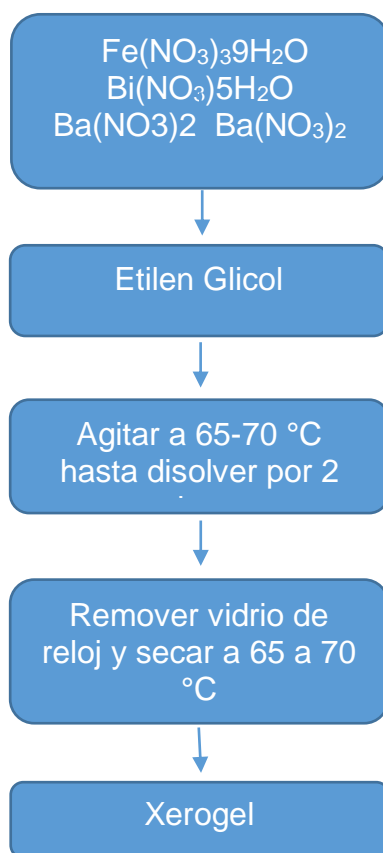


Figura. 2.3 Diagrama de flujo del método con etilen glicol

En el método de PVA la disolución es igual al método tartárico. Sin embargo una vez disueltó se agrega PVA al 2% Fig 2.4. Se realizaron tres variantes de este método sin alcoholes en una relación molar de 1.5/1 y con los alcoholes etilen glicol y glicerol a una relación molar de 1.5/1. A diferencia de los otros métodos el vidrio de reloj se remueve al agregar el PVA o los alcoholes.

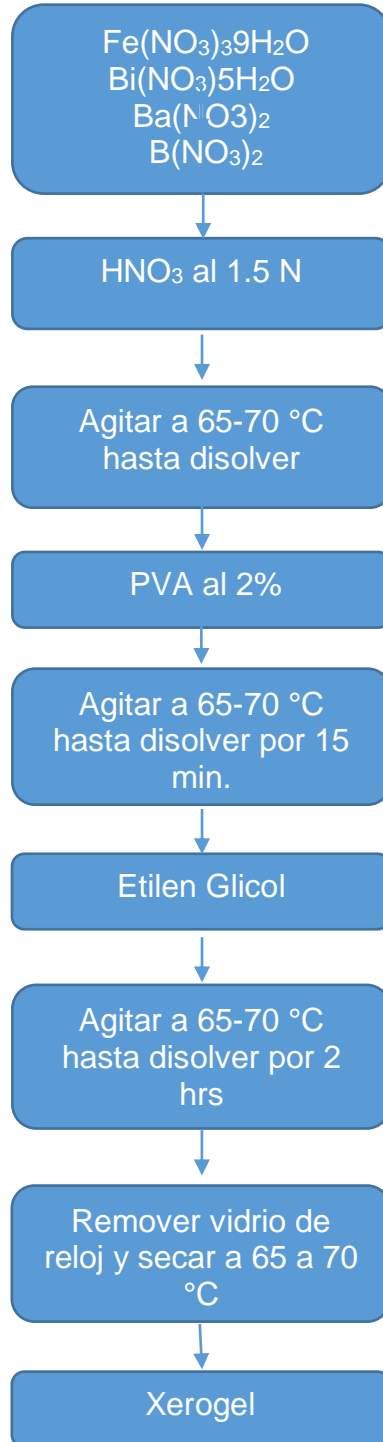


Figura. 2.4 Diagrama del Método de PVA

2.3 Calcinación

El primer método de calcinación que se realizó fue el de colocar el material en el horno a temperatura ambiente y llevar a la rampa nominal de esta 15 °C/min hasta 600 °C por dos horas y después enfriar a la rampa de horno.

El segundo método consistió en un proceso como se muestra en la figura 2.5 el cual consiste en varias etapas: secado, carbonización (ruptura de cadenas) y formación de la fase.

2.4 Sinterización

Los polvos se molieron con PVA al 2% en un mortero de agata por 40 minutos. Posteriormente se prensaron pastillas de 8.22 mm de diámetro a una velocidad de compactación que esta definida por el fabricante de la prensa y una presión de 360 MPa. Las muestras en verde se llevaron a 525 °C con una rampa de 5 °C/min por 9 horas con el fin de liberar el los orgánicos del aglutinante presentes en la muestra.

El horno que se utiliza para la sinterización cuenta con un orificio de respiración en la parte superior con un diámetro de 2 pulgadas. El horno se lleva a la temperatura de acuerdo a la tabla 2.3. La muestra se coloca dentro de una canasta hecha a base de cable de termopar, posteriormente se introduce dentro del orificio del horno y se baja a una razón de 6 mm/s. Una vez en la parte inferior del horno se mantiene por un tiempo determinado en base al tipo de dopante como se muestra en la tabla 2.3

Tabla 2.3 Temperaturas de sinterización

	Temperatura	Tiempo
$\text{Bi}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$	770	9
$\text{Bi}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$	780	
$\text{Bi}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$	790	
$\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$	785	2
$\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$	790	3
$\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$	800	“
$\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$	820	“
$\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$	840	“
$\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$	850	“
$\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$	835	3

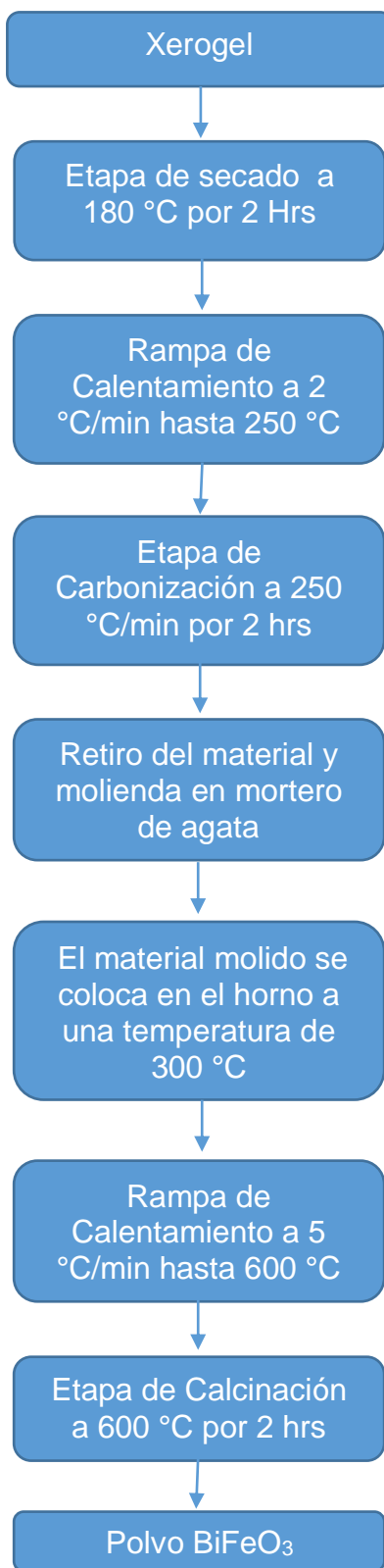


Fig. 2.5 Diagrama del segundo método de calcinación

2.5 Blancos para la deposición de películas delgadas.

Se fabricaron dos blancos con la composición $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_3$ en base a la siguiente metodología: por método ácido cítrico –etileno glicol con acetil acetato de Ba como precursor. El “xerogel” obtenido se calcinó a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora, el material resultante se lixivió por 30 minutos, posteriormente se mezcló con una solución al 2% de PVA, el primer blanco se prensó 5000 kg y el segundo a 4000 kg. Las pastillas se mantuvieron por nueve horas a una temperatura de $510\text{ }^\circ\text{C}$ para liberar el agente ligante (liberación del PVA) y se sinterizaron a $880\text{ }^\circ\text{C}$ por 90 minutos, en una atmósfera cerrada con un excedente de polvo de BiFeO_3 para evitar la evaporación de bismuto en la pastilla.

En la primera pastilla se utilizó un dado con un diámetro de 1.137 pulgadas, después de la sinterización la pastilla se encogió a un diámetro de 0.870 pulgadas, la cual no cumplió con el diámetro del porta muestras del sistema de erosión catódica (Sputtering). Para la elaboración de la segunda pastilla se utilizó un dado con un diámetro de 1.280”, y se siguió el mismo método que para la pastilla uno. La pastilla se compactó a un diámetro de 0.980”, el cual si es aceptable para introducirlo en el sistema de erosión.

2.6 Caracterización

2.6.1 Difracción de Rayos X

Para verificar la existencia de la fase los polvos se caracterizaron por difracción de rayos X en un difractómetro Panalytical X'pertPRO con una radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$) operado a 40 kV y 35 mA en el rango 2θ de $20\text{-}60^\circ$. A muestras selectas se le aplicó el método de Rietveld.

2.6.2 Microscopía electrónica de Barrido

Las pastillas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido en un microscopio JSM7401F con un voltaje de 2kV .

2.6.3 Constante dieléctrica

A las pastillas se les colocó pintura de plata por las dos caras se realizaron mediciones de capacitancia con un analizador de impedancias, marca HP, modelo HP4192A.

2.6.4 Ferroelectricidad

Lazos de histéresis ferroeléctrica se realizaron con un equipo de Radiant Technologies modelo P-WS/D. a una frecuencia de 500 Hz.

2.6.5 Lazos de histéresis Magnéticos

Lazos magnéticos se midieron en un PPMS VSM de Quantum Design a un campo máximo de 25 kOe y 40 kOe

III Resultados y discusión

3.1 Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ $x=0.05,0.075,0.10$ y 0.125

3.1.1 Análisis Termogravimétrico

La figura 3.1, muestra los resultados de los termogramas realizados a los polvos, en estado Xerogel, obtenidos por los diferentes métodos de síntesis para la misma composición de $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$. Así como las rampas e isotermas que forman parte del método de calcinación propuesto.

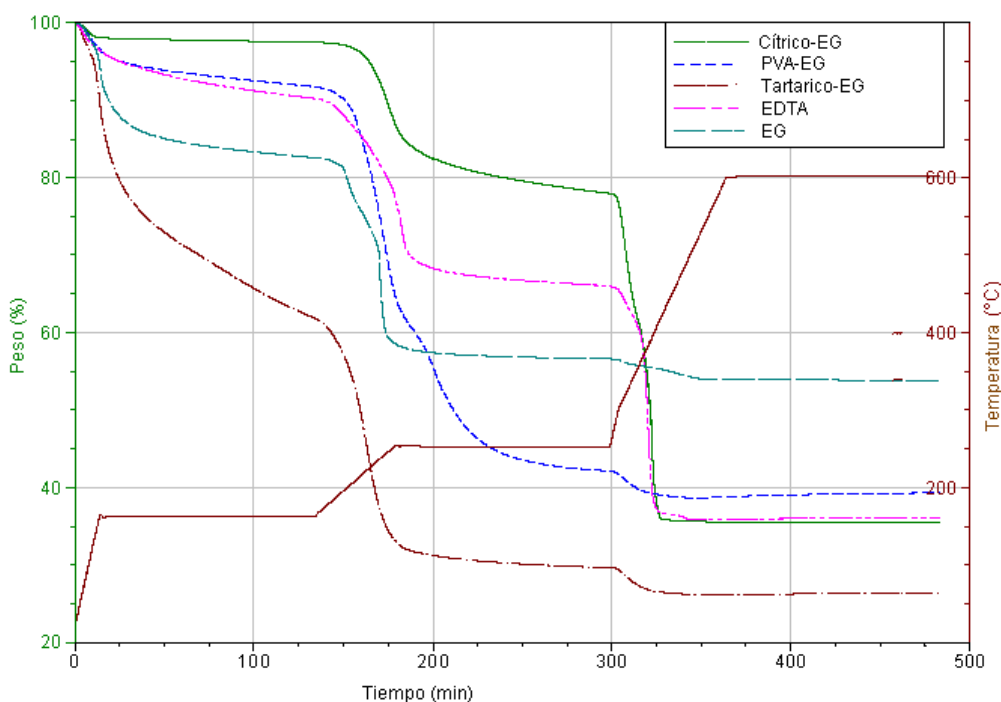


Figura 3.1 Termogramas de los diferentes métodos químicos.

Durante la isoterma de 2 horas a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ se evapora el agua ligada. La rampa de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ previene la ignición de los nitratos y orgánicos presentes y en consecuencia evita un incremento de temperatura, una nucleación prematura y formación de fases no deseadas en la literatura Selbach [86] reporta que para impedir la ignición por método de ácido tartárico-etilen glicol remueve el material en la temperatura de $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante su calentamiento. En la isoterma de 2 horas a

250 °C se lleva a cabo el rompimiento de las cadenas de carbono a través de la etapa de carbonización.

El método ácido tartárico-EG muestra una mayor cantidad de agua ligada durante su síntesis cerca del 40 %, descomposiciones de los aniones NO_3 y otras moléculas que contienen ácido nítrico. Después de los 200 °C, durante la isoterma de 250 °C y hasta los 300 °C se presenta una combustión de materiales orgánicos. Entre 300 °C y 330 °C se presenta la liberación de dióxido de carbono. Este comportamiento es muy similar al método de PVA- Etilen glicol en donde ambos se disuelven con ácido nítrico.

En etilen glicol es el método con menor pérdida de peso, debido a la menor cantidad de orgánicos utilizados con poca generación de iones de nitrógeno. Pero con una liberación de CO_2 más prolongada que los demás métodos.

Los métodos Ácido cítrico- Etilen glicol y EDTA presentan similitudes en cuanto a la forma de obtenerlos aun y cuando no sean los mismos parámetros a controlar como son temperaturas de disolución, en la forma que se añaden los nitratos de una manera secuencial, tiempos de disolución y el tipo de secado. Estos métodos son poco repetibles en la obtención de una fase pura. En la figura 3.1 ambos presenta un cambio muy abrupto en la caída de peso entre los 300 °C y 330 °C lo cual puede ser la causa de su poca repetibilidad.

3.1.2 Difracción de rayos x

En el método pechini con ácido cítrico y etilen glicol sin el uso de ácido nítrico como disolvente, la mayoría de la literatura, reporta el uso de hidróxido de amonio para regular el pH. y evitar la precipitación y cristalización prematura. En este caso no se regula, este método requiere de un control muy riguroso de la temperatura de disolución a diferencia de otros métodos este requiere de una menor temperatura de disolución Kumar[88], pero el reporta presencia de fases impuras, las cuales se removieron con ácido nítrico. Solo Popa[84] reporta la síntesis de una fase pura en BiFeO_3 . La figura 3.2 muestra los patrones de DRX obtenidos por el método de ácido cítrico- etilen glicol.

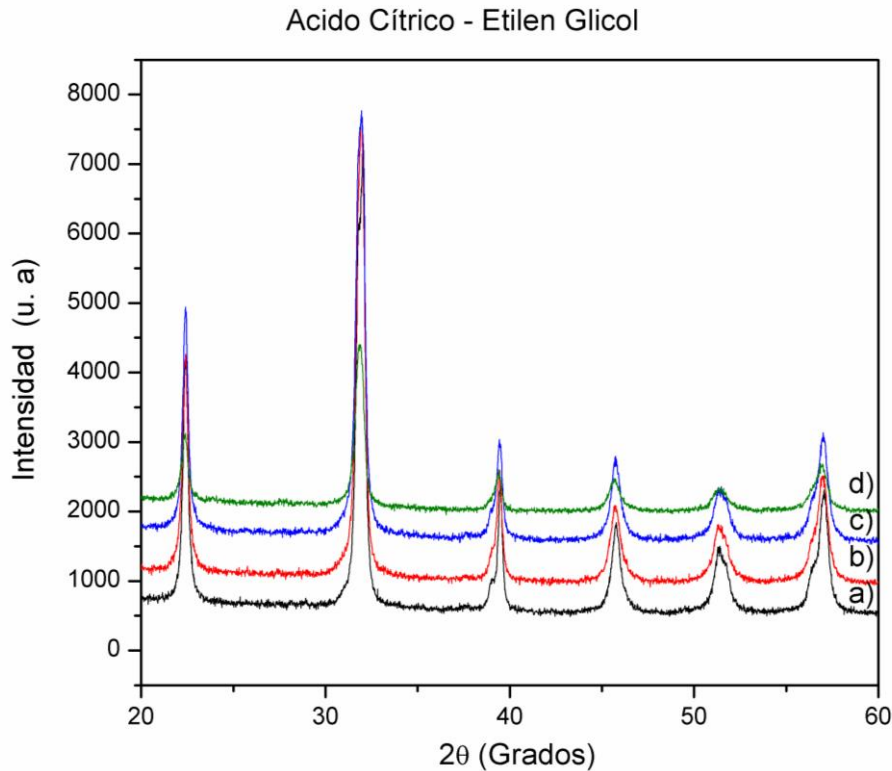


Figura 3.2. DRX por método Acido cítrico- etilen glicol a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$

La figura 3.3 presenta los DRX obtenidos por método de Acido tartárico- etilen glicol. Fases puras desde $x=7.5$. En $x=0.05$ se observa la fase Bi_2O_3 , la modificación en la simetría del pico de 46 y no se presenta en donde se cambia a tetragonal. Pero los dobletes de los picos disminuyen conforme aumenta la concentración de Ba.

El método no acuso prepuesto por Park basado Etilen glicol y que también ha sido reportado por [89]. En la figura 3.4 patrones de DRX muestran que no es posible la disolución del Bario en concentraciones mayores de $x=0.05$ y el resultado es similar a [91] en donde dopan solo hasta el 5%. La simetría romboédrica no cambia debido a que el Bario no forma parte del BiFeO_3 y se empieza a formar fase de BaCO_3 . En lugar de usar etilen glicol el cual contiene dos grupos hidroxilos se utilizo glicerol (tres grupos hidroxilos). Su principal limitante es la viscosidad la cual no permitió una disolución total y al calcinar el xerogel se presentaron fases impuras (no se muestra patrón de DRX).

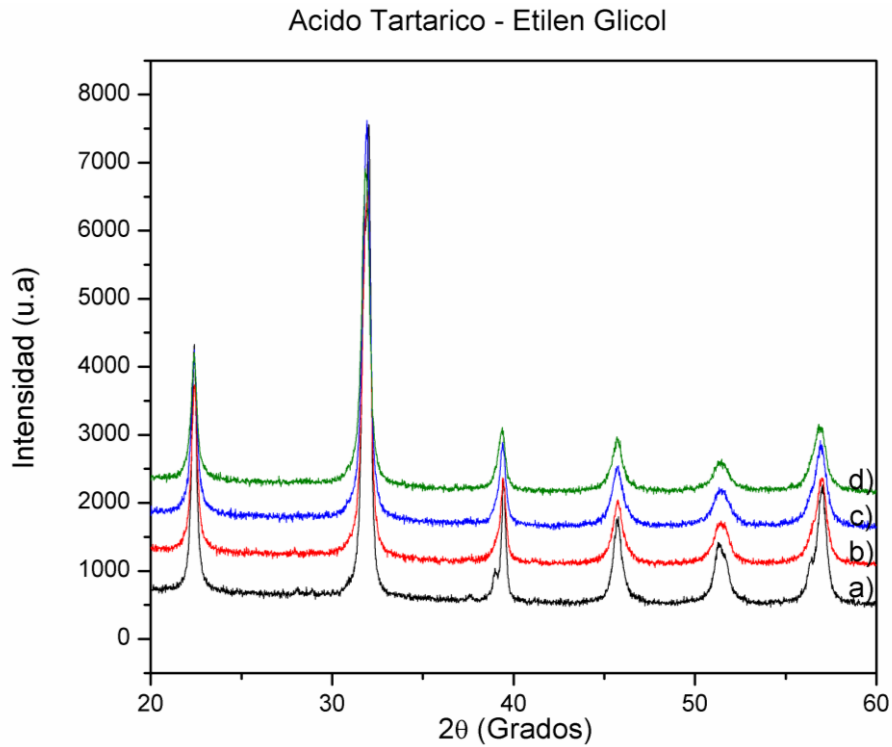


Figura 3.3: DRX por método Acido tartárico-etilen glicol a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$
 $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$

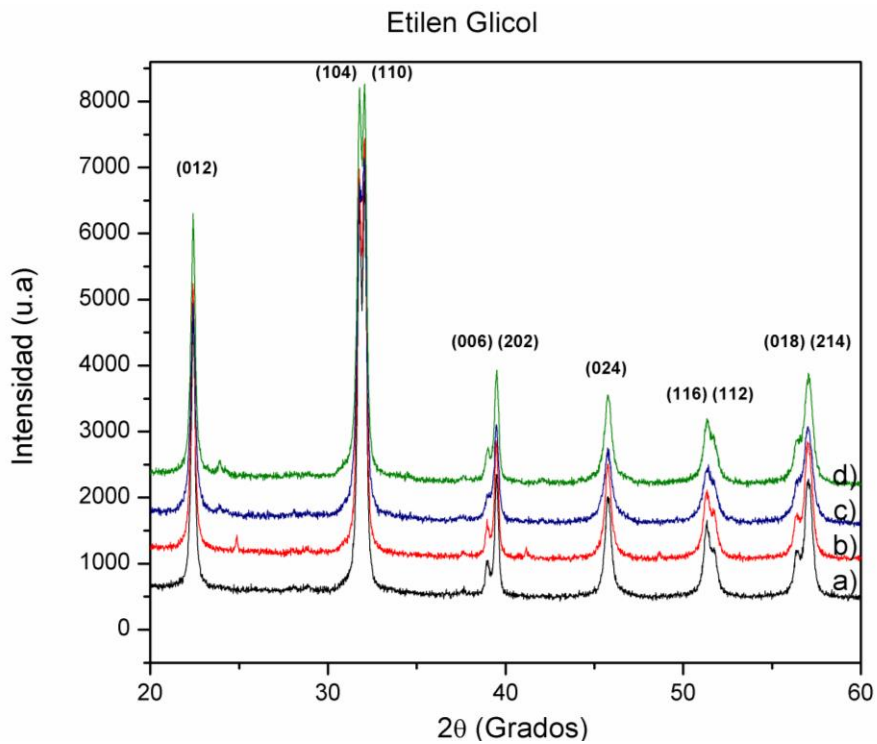


Figura 3.4 DRX por método Etilen glicol a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$
 $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$

Liu[71] reporta el uso de alcohol polivinílico(PVA) con un peso molecular de 78000 en donde se presenta una pureza en la ferrita de bismuto puro a una concertación de M-OH 1:3. Se intentó reproducir el método con un PVA con un peso molecular de 10 000 a diferentes concentración de PVA con respecto a los metales. Fases de BiBaO₃ ficha se formaron desde x=0.05. Al igual que en etilen glicol la fase romboédrica prevalece lo cual indica la falta de disolución del Ba ver figura 3.5. La figura 3.6 muestra los patrones de DRX del método de PVA-Etilen glicol propuesto el cual utiliza un PVA de menor grado polimerización 230, el cual presenta fases puras y con la principal ventaja comparado con los métodos estudiados es el más fácil de hacer y controlar.

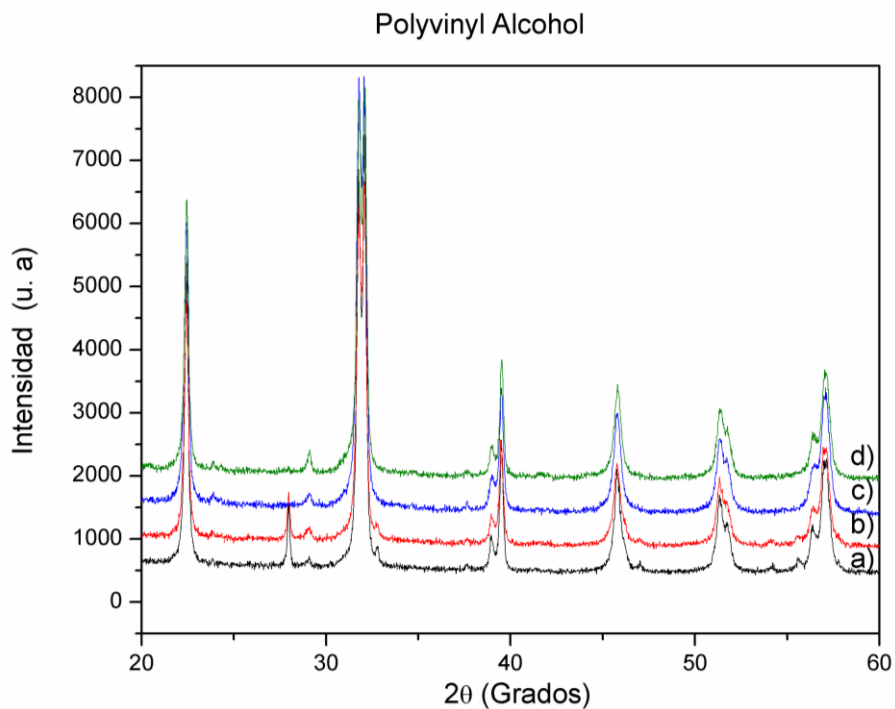


Figura 3.5. DRX por método Alcohol Polivinílico a) Bi_{0.95}Ba_{0.05}FeO₃, Bi_{0.925}Ba_{0.075}FeO₃
Bi_{0.90}Ba_{0.10}FeO₃ y Bi_{0.875}Ba_{0.125}FeO₃

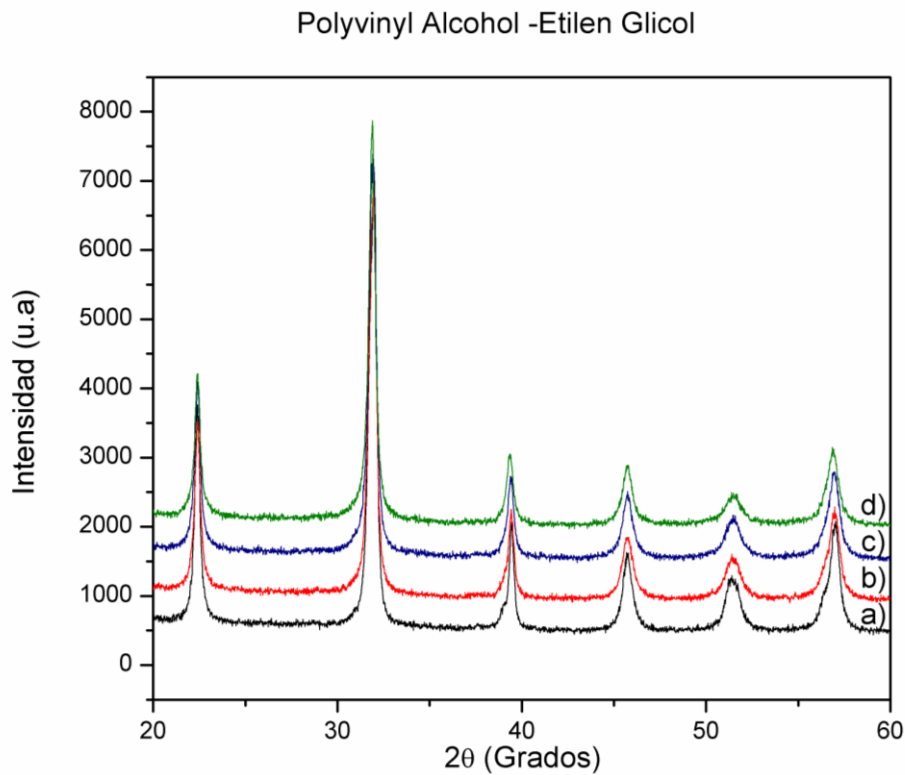


Figura 3.6: DRX por método alcohol polivinílico- Etilen glicol a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$

3.1.3 Microscopia electrónica de Barrido

La figura 3.7 muestra las micrográficas a la misma magnificación para los diferentes métodos y solo para las muestras con Ba al 5% y 12.5%. Todos los métodos presentan aglomeramientos y sinterizaciones. El método ácido tartárico - EG presenta una mayor homogeneidad

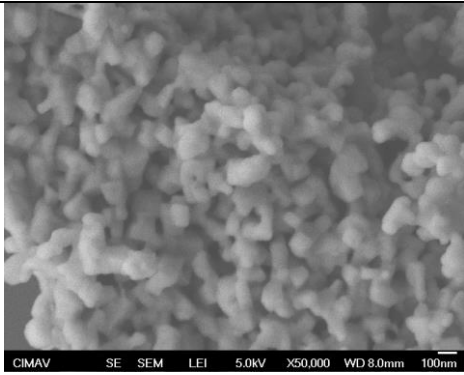
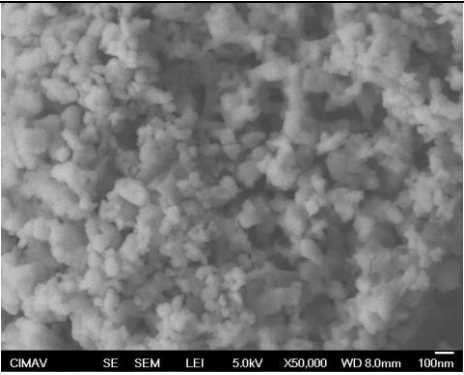
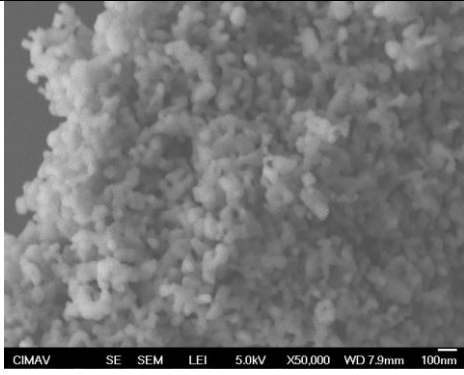
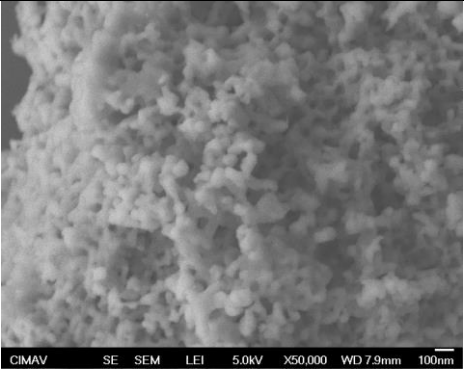
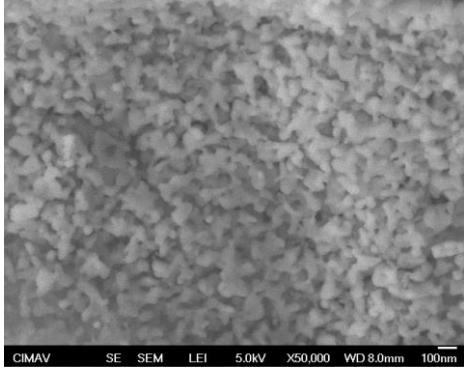
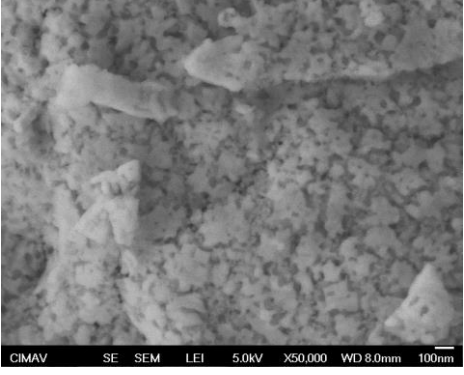
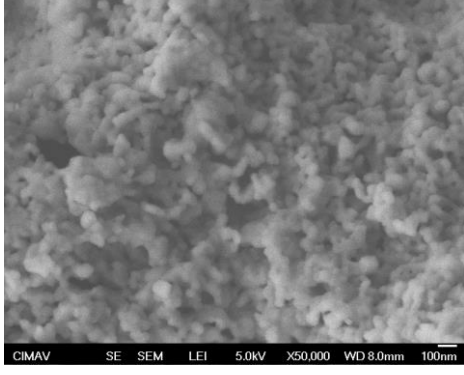
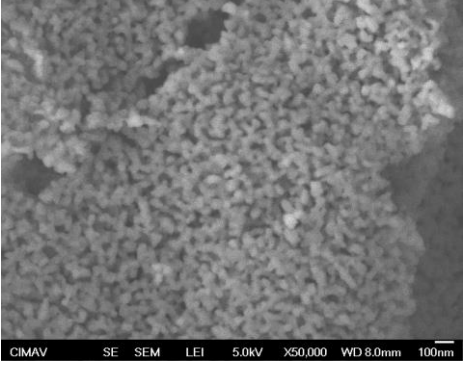
	5%	12.5
Cítrico- Etilen		
Tartarico -Etilen		
Etilen		
PVA- Etilen		

Figura 3.7: Micrografías de los diferentes métodos de síntesis

3.2 Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.075, 0.10$)

Estudios en donde se dope el cation A con itrio son limitados y no coinciden en el tipo de su estructura cristalina. Feng et al [37] reporta que R3C es preservado hasta el 20%, pero empezando el 5% la fase secundaria $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ es formada. Bellakki y Manivannan [72] et al mencionan que el 10% lleva al BFO a una transformación parecida a la ortorrómbica. Mishra et [73] al observa el cambio a una simetría tetragonal al 10% de itrio.

La figura 3.8 y 3.9 muestran los comportamientos ferromagnéticos similares donde se tiene un campo coercitivo pero se presentan un una magnetización de saturación.

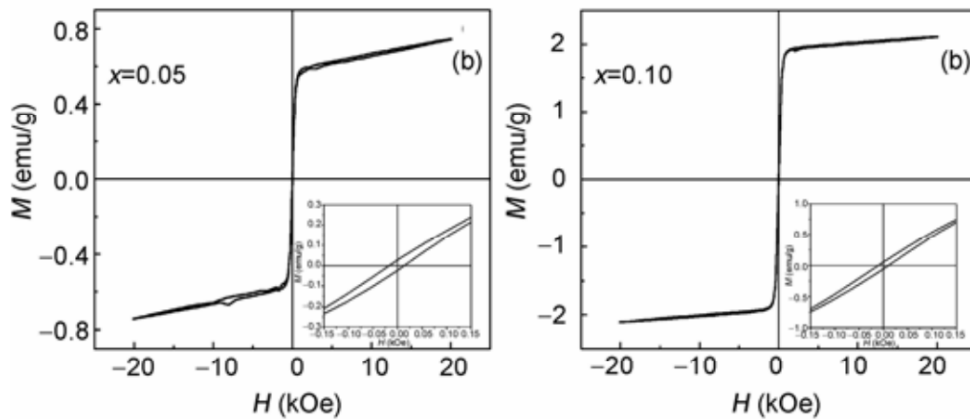


Figura 3.8 Lazos de histéresis magnéticos $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ adaptado de ref [29]

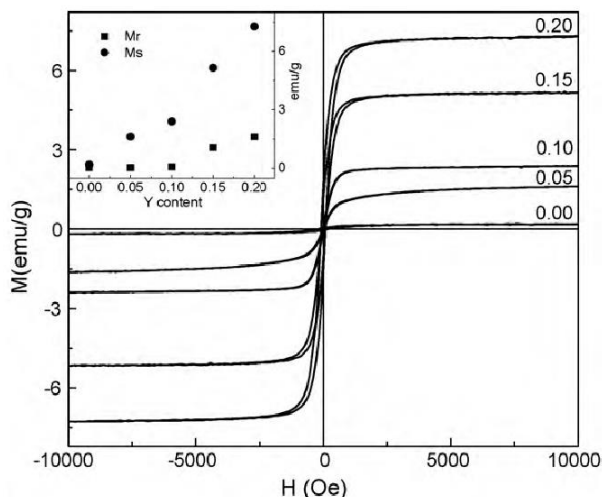


Figura 3.9 Lazos de histéresis magnéticos $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ adaptado de ref [100]

3.2.1 Difracción de Rayos X

BiFeO_3 Puro produce su patrón característico de difracción de rayos X romboédrico R3C Figura 3.10. A primera vista, los diagramas de difracción de rayos X de las muestras dopadas no dan una clara evidencia de desviación de la simetría cúbica. El pico característico 006 R3C no está claramente separado del pico máximo más intenso R3C 202 y el pico 113 R3C (si existe) se encuentra en el límite de detección.

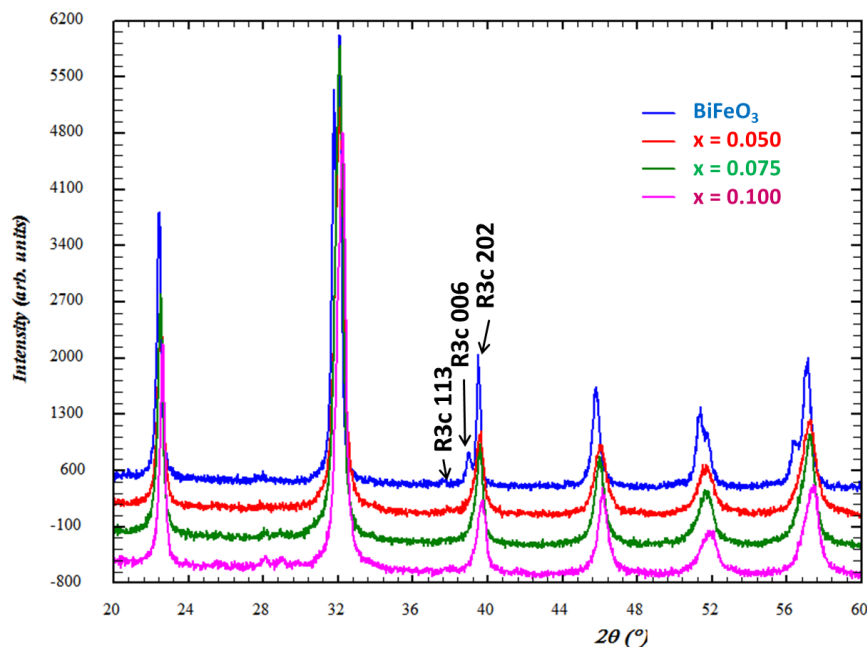


Figura 3.10 Patrón de difracción de los polvos de BiFeO_3 y $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Para la muestra con $x = 0,05$, no se observan fases con impurezas. la fase ortorrómbica $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Anti ferromagnética comienza a precipitar en $x = 0.075$ (observe las señales débiles en el $28^\circ < 2\theta < 30^\circ$) y, para $x = 0.1$, la presencia de YFeO_3 se considera en el límite de detección (pico muy débil a $2\theta \approx 25^\circ$).

3.2.2 Refinamiento de Rietveld

Para sostener una base cuantitativa de la interpretación cualitativa descrita previamente, el análisis de Rietveld se aplicó. Los datos iniciales de la estructura cristalina de BiFeO_3 (grupo espacial, geometría de la célula y la unidad asimétrica) se tomaron de referencia [97]. La atención se centró en el análisis de fase, las variaciones de los parámetros de red y la perfección del cristal.

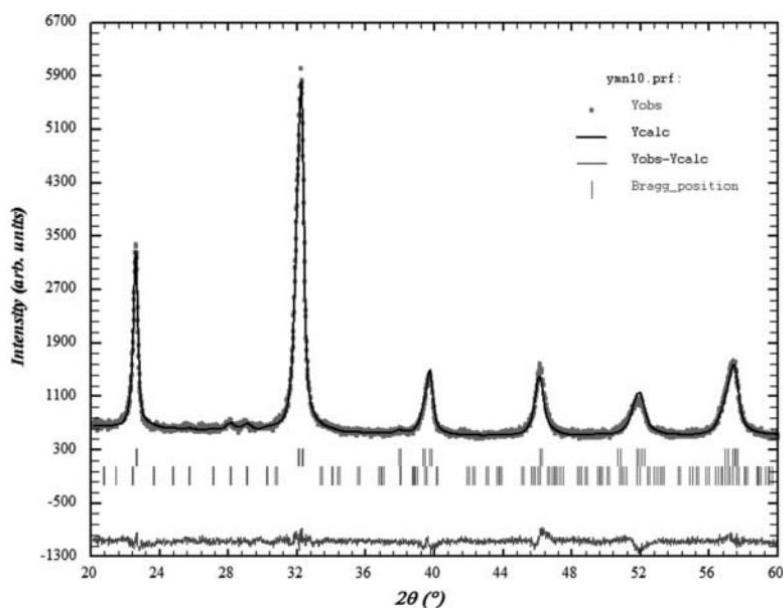


Figura 3.11 Refinamiento de Rietveld

La Figura 3.11 muestra el ajuste Rietveld difractograma para $x = 0,10$ (la más compleja).

En cuanto al análisis de fase, el refinamiento Rietveld da cifras razonables de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ para las muestras con concentraciones en $x = 0,075$ y $0,10$. Una conclusión posterior es que las fases secundarias están en el rango de 5% o menos.

La determinación de los parámetros de red y la simetría de cristal es correlacionado con el fenómeno de ensanchamiento de los picos. Las dos principales causas de ensanchamiento de los picos son tamaño pequeño cristal (ampliación $\propto \cos \theta$) y la tensión heterogénea (ampliación $\propto \text{tg } \theta$). Para aclarar las contribuciones relativas de los efectos mencionados se aplicó [106] Fullprof.

Fullprof se ejecutó simultáneamente con los comandos para refinar los parámetros de red hexagonal, tamaño pequeño de cristal y micro deformaciones.

Tabla 3.1 Resultados del refinamiento de Rietveld $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Optimización de los factores de acuerdo Rietveld (χ^2 , Rwp) llevan a la conclusión

Muestras	% $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	BFO parámetros de red				BFO Tensión (%)
		Sistema Hexagonal		Sistema Romboedral		
		a(Å)	c(Å)	a(Å)	$\alpha(^{\circ})$	
BiFeO_3	0	5.5777(2)	13.859(1)	5.6313(1)	59.371(1)	-
X = 0.050	Deteccion limite	5.57(5)	13.8(1)	5.60(5)	59.6(6)	90(10)
X = 0.075	2(1)	5.57(4)	13.8(1)	5.60(4)	59.6(5)	78(10)
X = 0.100	5(1)	5.55(4)	13.7(1)	5.59(4)	59.5(5)	80(10)

de que el ensanchamiento de los picos se debe, principalmente, a las dimensiones de celdas heterogéneas. En términos de tamaño de cristal, esto significa que los cristalitas promedio son del orden de 100 nm o mayores.

En la Tabla 3.1 se incluye los resultados de los parámetros de red de acuerdo a los sistemas de coordenadas hexagonal y romboédrico. La tendencia de las

dimensiones de la celda para contraer, con el aumento de Y, es evidente. Radios iónicos de Bi^{3+} y Y^{3+} son, respectivamente, 1,2 y 0,95 Å. En las columnas con los parámetros de red, las cifras entre paréntesis son las incertidumbres en general, tienen significados diferentes por la fila del BiFeO_3 puro y para los casos dopados. En el refinamiento del BiFeO_3 , las incertidumbres en los parámetros de red son las desviaciones estándar dada por Fullprof. En las muestras dopadas, las cifras entre paréntesis se obtuvieron mediante la aplicación de los resultados de la tensión de los parámetros de red. La descripción de la geometría de la celda romboédrica es ilustrativa. Ángulo $\alpha = 60^\circ$ significa que la geometría de celda cúbica. BiFeO_3 es claramente romboédrico y las muestras dopadas presentan variaciones en la geometría de la celda y el cambio de la geometría cúbica no puede ser resuelta. El origen de las variaciones de los parámetros de la celda se encuentra en la falta de homogeneidad de la distribución de cationes.

La comparación de los resultados actuales con los de la referencia [80] puede ser oportuna. Desafortunadamente, la interpretación de los datos de difracción en el artículo considera que no se puede seguir en detalle, porque Rietveld plots " $Y_{\text{Obs}} - y_{\text{calc}}$ " no se muestran. Los parámetros de difracción, por ejemplo, el ensanchamiento/separación del pico en $2\theta \approx 46^\circ$ para $x = 0,10$, no encajan con la estructura romboédrica en la Tabla 1 del mencionado artículo. Si un usuario de la base de datos ICSD [107] lee la tarjeta # 168743 (sobre la base de referencia [34]) e imprime el patrón de difracción de rayos X asociado. El puede encontrar en $2\theta \approx 46^\circ$ un pico individual y agudo no corresponde con la señal observada en el documento original.

3.2.3 Microscopia electrónica de Barrido

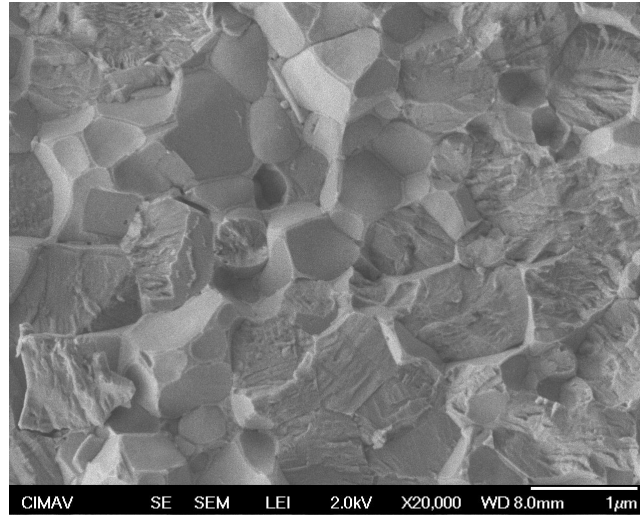


Figura 3.12 Micrografía de la cerámica fracturada. $\text{Bi}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Las figuras 3.12, 3.13 y 3.14 muestran, respectivamente, las imágenes del SEM de las cerámicas correspondientes a las composiciones $x = 0,05$, $0,075$ y $0,10$. Algunas de las características de micrografías merecen una mención.

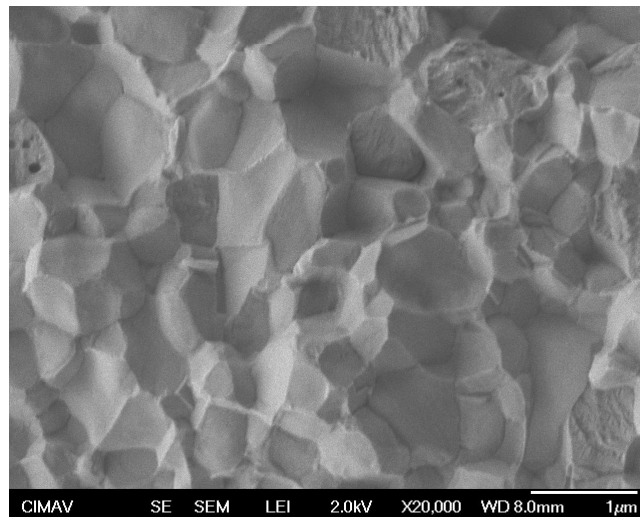


Figura 3.13 Micrografía de la cerámica fracturada. $\text{Bi}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

El tamaño del grano es de aproximadamente 1 μm para $x = 0,05$ y disminuye con el aumento de dopaje hasta algunos cientos de nm en $x = 0,10$. Posiblemente, el crecimiento de las partículas es inhibida por la formación de fases secundarias. Irregularidades en los granos en la superficie, fracturas por estrés inducido, disminuyen de manera significativa a medida que aumenta el contenido Y. La interpretación que se propone para esta tendencia es la siguiente. Para Y con dopaje $x = 0.05$ genera estrés debido a una condición cercana a la sobresaturación de la solución sólida. Una vez más alto el dopaje, en las fases secundarias 'hace hincapié en la precipitación y por lo que la fractura frágil SEM imágenes muestran las caras planas de cristal. Esta interpretación es coherente con los resultados de DRX

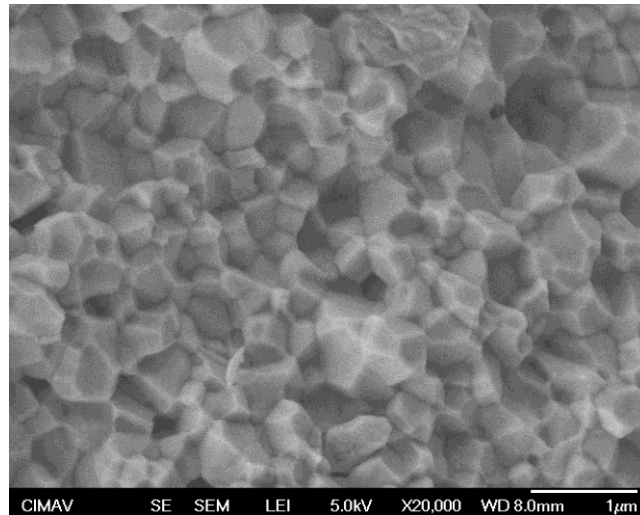


Figura 3.14 Micrografía de la cerámica fracturada. $\text{Bi}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

3.2.4 Mediciones Eléctricas

La figura 3.15 muestra la respuesta a la frecuencia de la constante dieléctrica y la 5tangente pérdida para las composiciones $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$.

En $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ se observa que las propiedades dieléctricas se mantienen prácticamente constantes a medida que aumenta el contenido de itrio. El valor de la constante dieléctrica es relativamente alta en las frecuencias bajas y disminuye

con el incremento de la frecuencia. Este comportamiento se ha informado anteriormente, y la mayoría de autores coinciden en que es debido a la relajación de carga espacial. El factor de pérdida en alta frecuencia es comparable a la reportada en itrio y mejor que la de [37] [81]. En estas dos obras se utilizó el itrio como dopante.

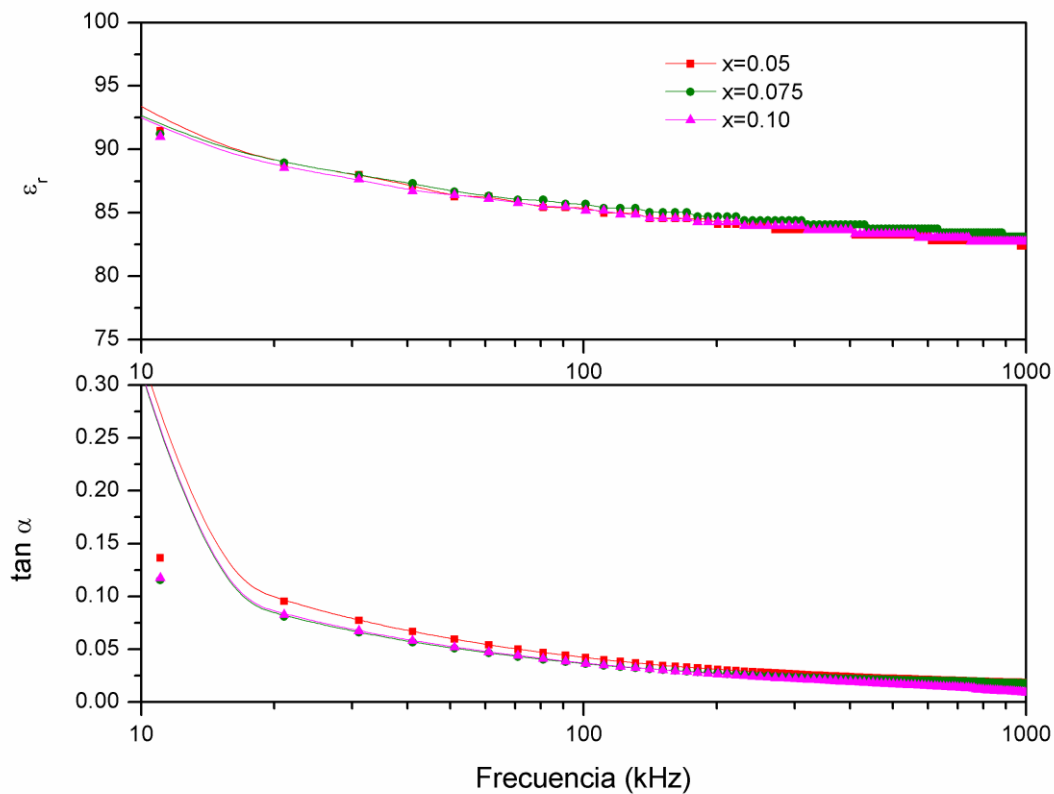


Figura 3.15 Constante dieléctrica y tangente de pérdida de las composiciones $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$.

Mediciones de lazos e histéresis ferroeléctricas se realizaron de diferentes composiciones de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$. La figura 3.16 muestra los resultados de las mediciones realizadas a 500 Hz. Las respuestas obtenidas son típicas de esta

clase de materiales, un poco mejor que el rendimiento reportado por [37, 81]. El aumento del contenido de itrio no afecta ferro electricidad de una manera significativa.

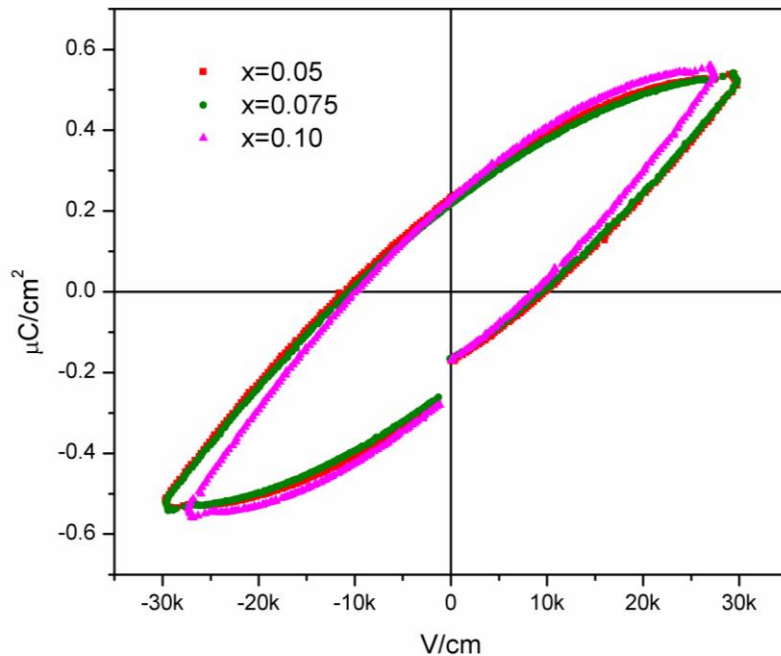


Figura 3.16 Lazos de histéresis ferroeléctricas de la cerámica $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

3.2.5 Mediciones Magnéticas

La figura 3.17 muestra los lazos de histéresis magnética de los materiales investigados $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ en los campos magnéticos desde 0 hasta 25 KOe a temperatura ambiente. Aunque el orden magnético se puede observar, la magnetización de saturación no se alcanza en las condiciones del experimento. Los valores de magnetización remanente con itrio al $x = 0,050, 0,075$ y 010 son $0,017, 0,030$ y $0,05$ emu / gr respectivamente. Presumiblemente, la magnetización se ve favorecida por los dopantes introducidos a través de la destrucción de la cicloide de espín característica del BiFeO_3 . La fase secundaria observada ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) no tiene ningún efecto debido a su naturaleza anti ferromagnético.

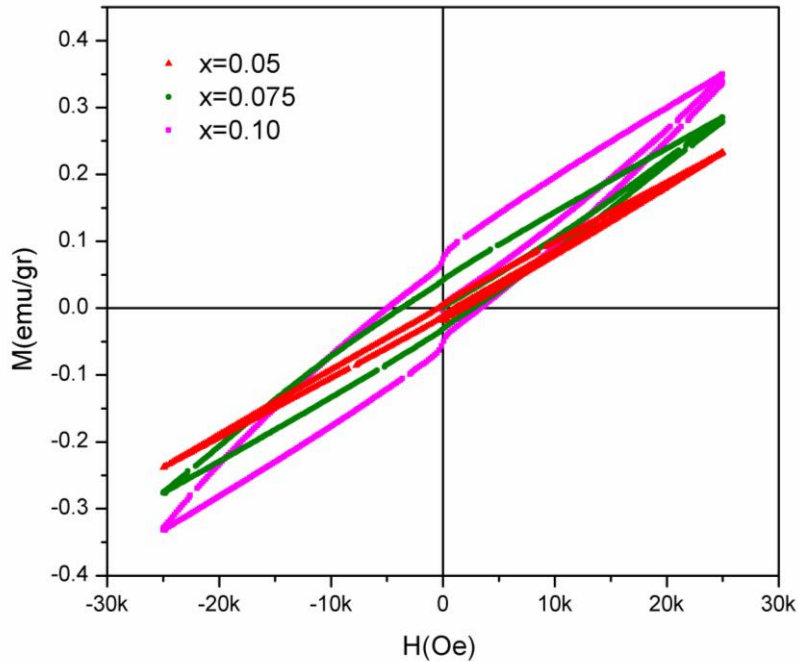


Figura 3.17 Lazos de histéresis magnéticos de la cerámica $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ a temperatura ambiente.

3.3 Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$) ($y=0, 0.02$)

El dopado en el sitio A con La, Sr y Ba en la ferrita de bismuto BiFeO_3 se conoce que estabiliza la fase romboédrica. Cambios de simetría sin fases impuras se observan a mayores concentraciones de dopantes. La es el mas ampliamente estudiado pero las propiedades magnéticas y ferroeléctricas no son mejoradas. Ba es el dopante en el catión A que tiene el mayor radio iónico y resultados experimentales muestran un comportamiento ferromagnético en concentraciones desde 15 % de Ba. La resistencia del BFO se incrementa con la concentración del Ba. Efectos de Mossbauer muestran que el Ba^{2+} no afecta el Fe^{3+} , como consecuencia vacancias aparecen.

El dopado en el sitio B con metales de transición Mn, Ti, Co, Ni y Cr no ayudan a estabilizar la fase de BiFeO_3 , impurezas están presentes en la mayoría de los

estudios reportados y baja concertación de dopantes es permitido por la celda de BiFeO_3 . En el BaTiO_3 dopado con Co ha mostrado que ayuda a reducir tangente de perdida.

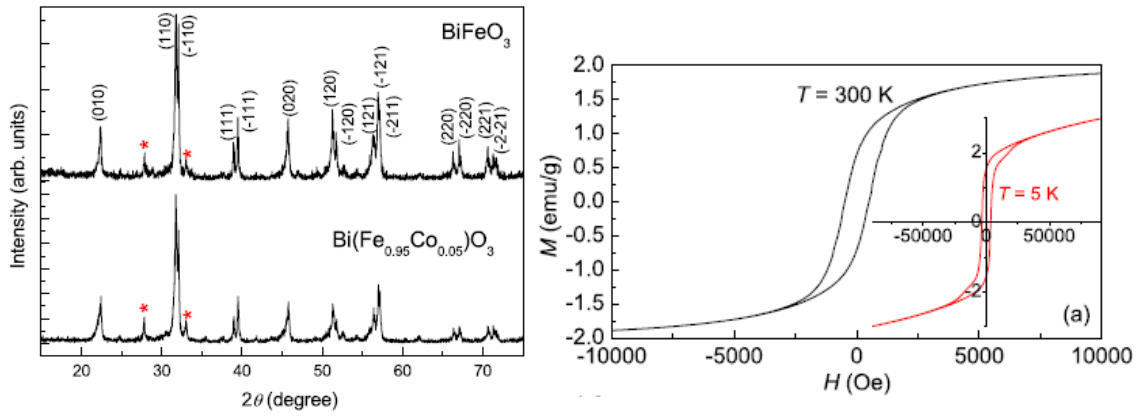


Figura 3.18 a) Patrón de difracción de BiFeO_3 y BiFeCoO_3 b) Lazos de histeresis magnético de BiFeCoO_3 apatado de ref[92]

3.3.1 Difracción de Rayos X

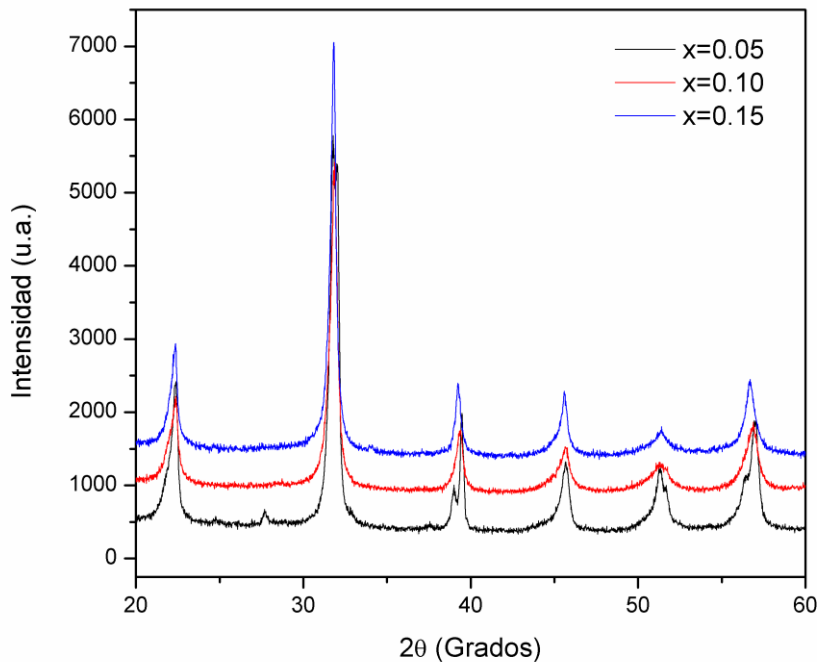


Figura 3.19 Patrón de difracción de la cerámica de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$

La caracterización estructural indica que las muestras $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ presentan inicialmente una estructura romboedral en $x=0.05$ con la presencia de la fase secundaria Bi_2O_3 ver figura 3.19. En las composiciones con cantidades de bario en $x=10$ y 15 a simple vista parece una estructura cúbica lo cual esta formada por una mezcla romboedral y tetragonal. En $x=15$ se aprecia mas el hombro en $2\theta = 45.5^\circ$ que da inicio a la fase tetragonal.

Las muestras $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ están formadas por una mezcla de nano cristales pseudo-cubicos y tetragonales ver Figura 3.20. La presencia de la fase tetragonal mencionada se incrementa al aumentar concertación de bario. También se observa el desplazamiento a la izquierda conforme aumenta el bario y aumenta el volumen de la celda.

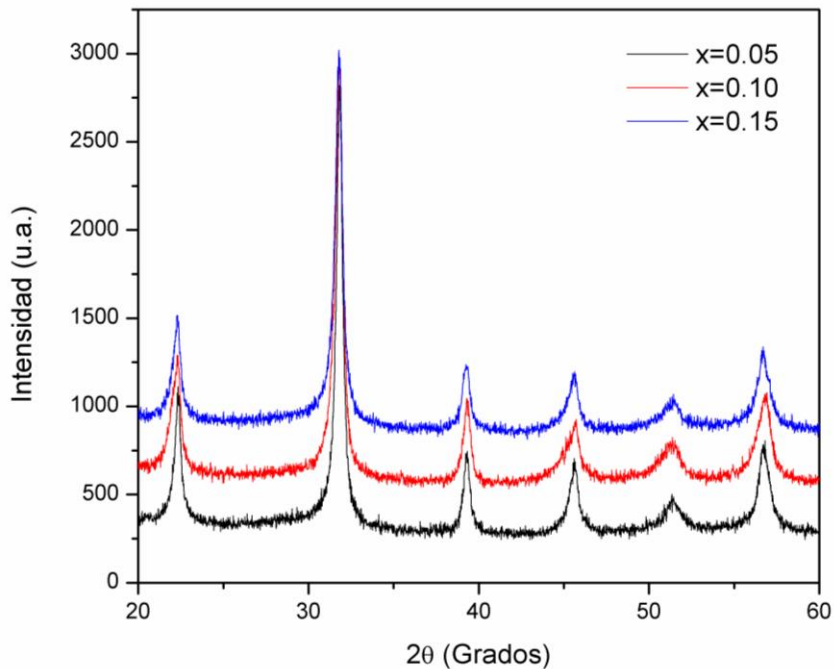


Figura 3.20 Patrón de difracción de la cerámica de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$

3.3.2 Calorimetría diferencial de Barrido

La figura 3.21 presenta las curvas de calorimetría de barrido de las composiciones de $\text{Bi}_{1-x}\text{BaFeO}_3$ y $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$. La transición de fase de T_N es alrededor de los 370 °C donde cambia de un comportamiento antiferromagnético a paramagnético. En el caso del Bario muestra que a mayor cantidad la T_N aumenta. Cuando se adiciona el cobalto se presentan dos picos exotérmicos los cuales son causados por la existencia de dos fases y también aumenta la T_N conforme aumenta la cantidad de Ba. Lo cual concuerdan con lo mencionando en los patrones de difracción de rayos x.

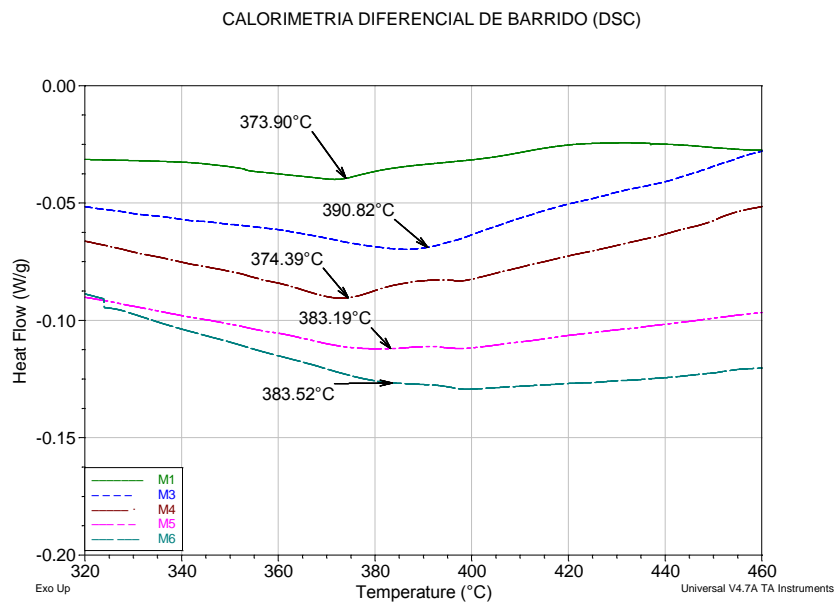


Figura 3.21 curvas de DSC de $\text{Bi}_{1-x}\text{BaFeO}_3$ y $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$

3.3.3 Microscopia electrónica de Barrido

La figura 3.22 muestra las micrografías para diferentes composiciones. En el caso $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{15}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ en la cual se puede observar tamaños de granos menores a los 60 nm. Este crecimiento se ve afectado a medida que aumenta la cantidad de Bario. La diferencia de radios iónicos entre el Ba y Bi produce heterogeneidades en los límites de granos. Lo que probablemente inhibe su crecimiento

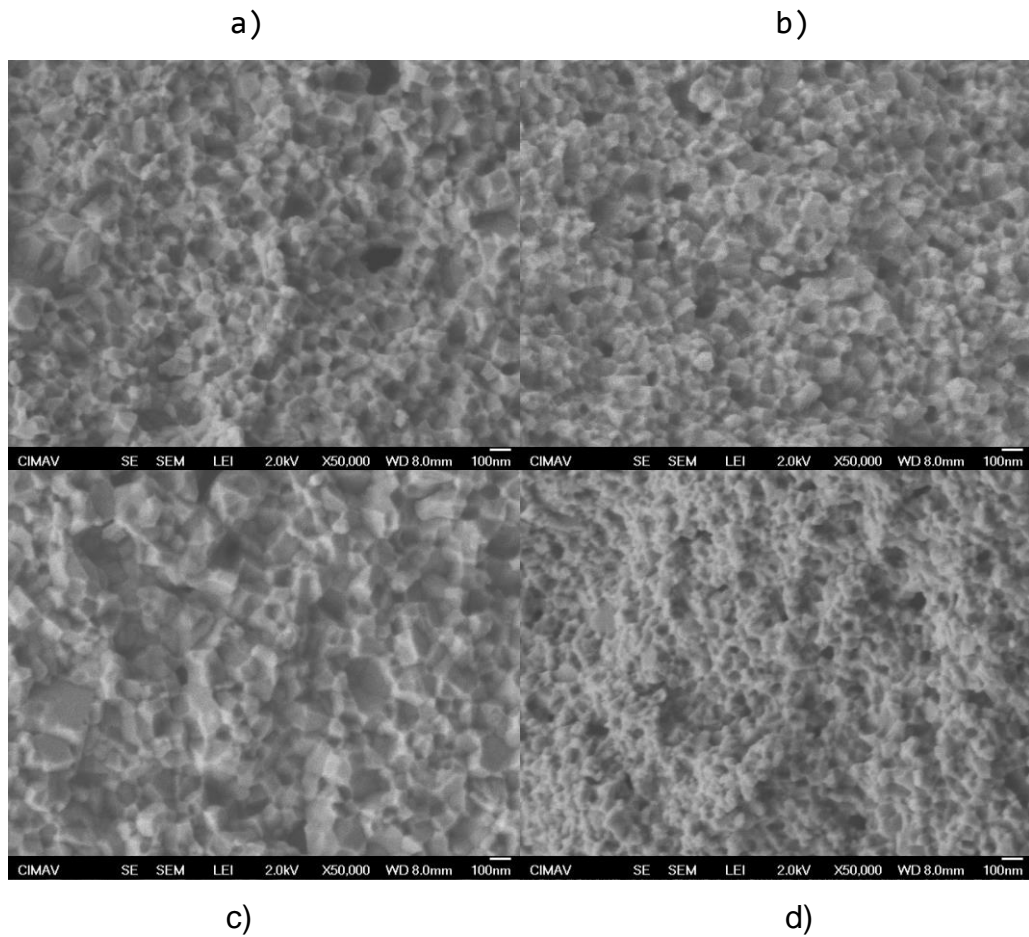


Figura 3.22. Micrografías a) $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$, b) $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$
 c) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ d) $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$

3.3.4 Mediciones dieléctricas

$\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$ es la que presenta mayor conductividad y conforme se incrementa el Ba la muestra se va haciendo más resistiva. Con la adición de cobalto en $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ su resistividad es mayor y sus pérdidas óhmicas también decrecen. Por lo que se concluye que la adición de cobalto reduce la corriente de fuga ver figura 3.23.

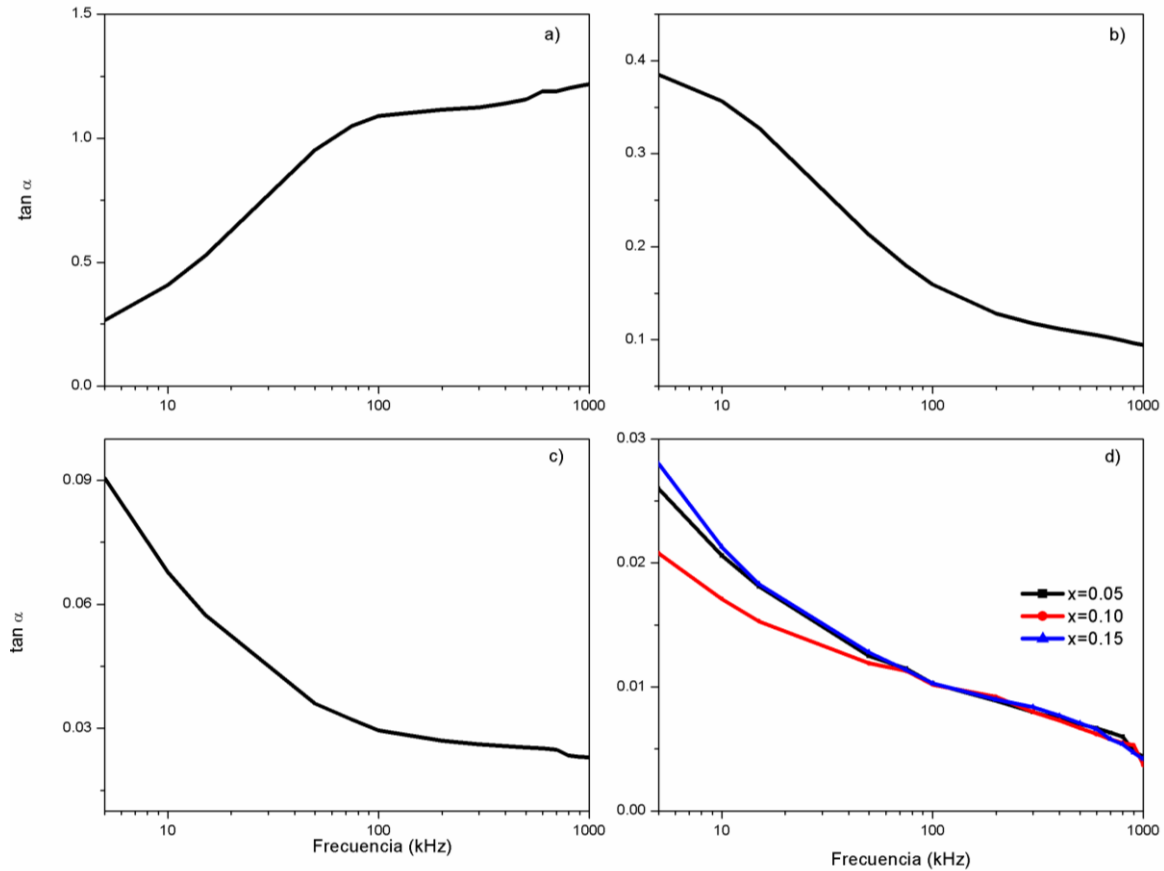


Fig 3.23. Perdidas ohmicas a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, b) $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_3$
 c) $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$ d) $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$

Mediciones de constante dieléctrica se realizaron a las diferentes composiciones estudiadas. La figura 3.25 a muestra la mayor tangente de perdida lo que se refleja en una constante dieléctrica alta. Conforme aumenta el Ba a 10 y 15% la tangente de perdida disminuye. Con la adición de cobalto se logra disminuir la tangente de perdida a valores del 0.03 en frecuencias mayores de 1 kHz.

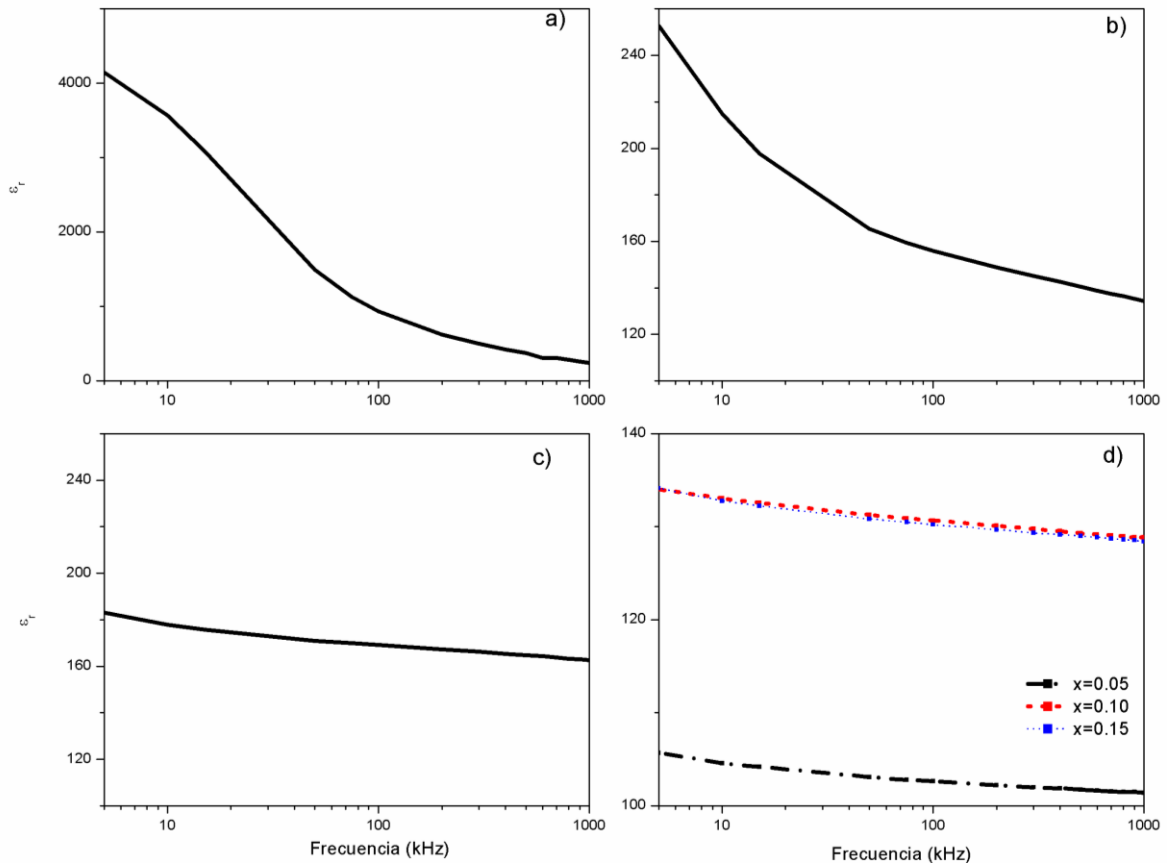


Figura 3.24 Constante dieléctrica a) $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$, b) $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_3$
 c) $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$ d) $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$

3.3.5 Lazos de histéresis Ferroeléctricos

Lazos ferroeléctricos (P-E) fueron medidos a temperatura ambiente a una frecuencia de 10 Hz como se muestra en la figura 3.25. En las composiciones de BFO dopada solo con Ba en cantidades menores al 15 % no se obtuvieron sus los lazos ferroeléctricos. Al aplicar el voltaje a estas muestras presentaron un corto circuito. En el caso de $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$ se observan esquinas redondeadas lo cual es un efecto de la alta corriente de fuga, lo cual concuerda con resultados previos en la cerámica de BiFeO_3 .

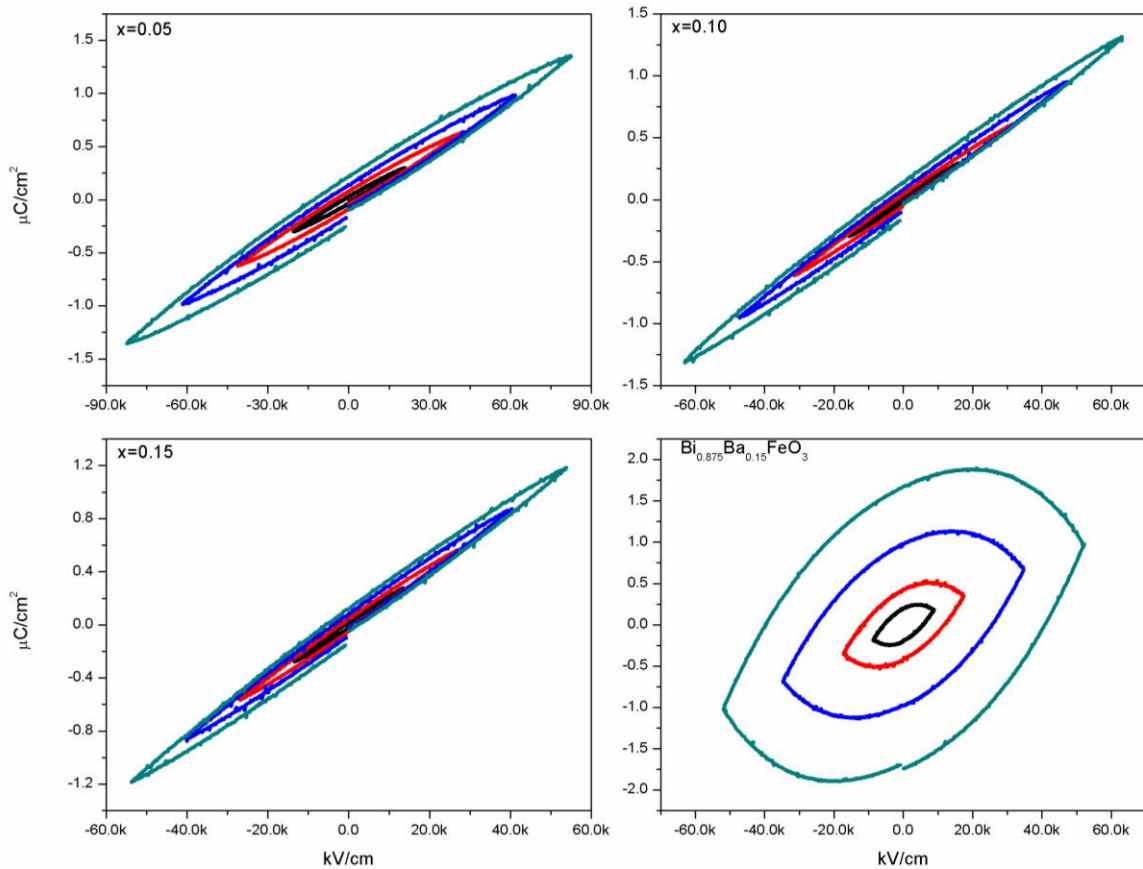


Figura 3.25 Lazos de histéresis ferroeléctricos de la cerámica $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$

En la figura 3.25 se presentan los diferentes los lazos ferroeléctricos de las composiciones $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ $x=0.05, 0.10, 0.15$. Se observa una débil ferroelectricidad en todas las muestras causadas por la pérdida de la estructura rombedral y una reducción significativa en la fuga de corriente.

3.3.6 Lazos de histéresis Magnéticos

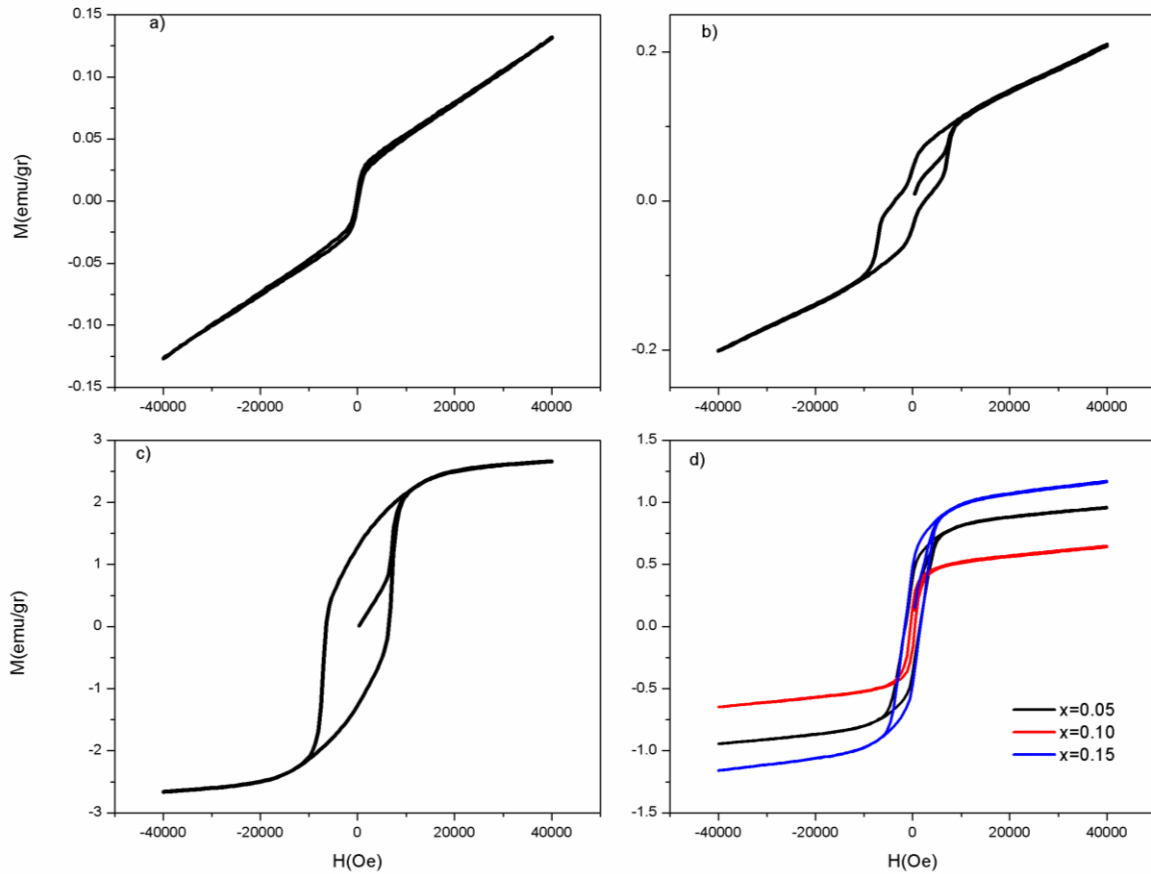


Figura 3.26 Lazos de histéresis magnéticos de la cerámica $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$

Es evidente que las composiciones con solo Ba como dopante al 5 y 10% muestran un ferromagnetismo débil sin magnetización de saturación. Con una magnetización remanente $M_r=0.004$ emu/gr, 0.04 emu/gr y un campo coercitivo $H_c= 200$ Oe, 2500 Oe respectivamente. Sin embargo en la composición de BiFeO_3 dopada con Ba al 15 se observa una saturación magnética de 2.7 emu/gr, una magnetización remanente de 1.3 emu/gr y un campo coercitivo de 6500 emu/gr.

El radio iónico efectivo del Bi es diferente al del ión del Ba. El efecto de la sustitución del Bi cambia drásticamente el ángulo de enlace de $\text{Fe}^{3+} \text{O}^{2-} \text{Fe}^{3+}$, lo cual distorsiona a los octaedros FeO_6 . La interacción de súper intercambio modifica la dirección del momento magnético resultante y destruye parcialmente a la cicloide de los espines. Otra teoría del débil ferromagnetismo se debe a la sustitución del ión heterovalente Ba^{2+} . Vacancias de oxígeno se forman conforme la concentración de Ba se incrementa. En la composición de BFO dopado con Ba al 15 % se observa un comportamiento ferromagnético.

En la ferrita de bismuto dopada con Ba y Co para $x=0.05, 0.1$ y 0.15 respectivamente presentan una magnetización de saturación $M_s=0.87, 0.62$ y 1.1 emu/gr magnetización remanente $M_r= 0.38, 0.19$ y 0.47 emu/ gr y una campo magnético coercitivo $H_c= 1500, 500$ y 1500 Oe.

El cobalto modifica el balance que existe entre los espines antiparalelos lo cual produce un comportamiento ferromagnético. En concentraciones del 5 y el 10% se alcanza la saturación magnética y aumenta la magnetización remanente.

3.4 Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$

3.1 Difracción de Rayos X

La figura 3.27a) muestra el patrón de DRX de los polvos calcinados de la composición de $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$. En donde se observa una estructura cúbica. Sin embargo la figura 3.27b) presenta el patrón de DRX del mismo material sinterizado. Hombros a la derecha de los picos en $2\theta = 22.5^\circ$ y 45.9° se perciben, esto es característico de una estructura tetragonal. También Hombros a la derecha de los picos en $2\theta = 39.5^\circ$ y 57° se distinguen y son representativos de una estructura romboedral. El material presenta una fase de BiFeO_3 compuesta de estructuras romboedral y tetragonal.

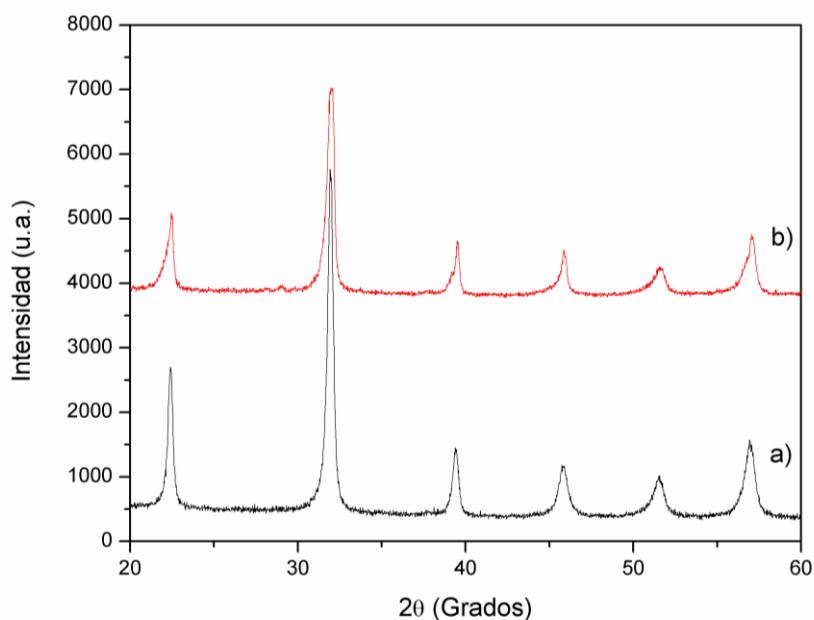


Figura 3.27 Patrones de difracción de $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ a) polvos b) cerámica

3.4.2 Lazos de histéresis ferroeléctrica

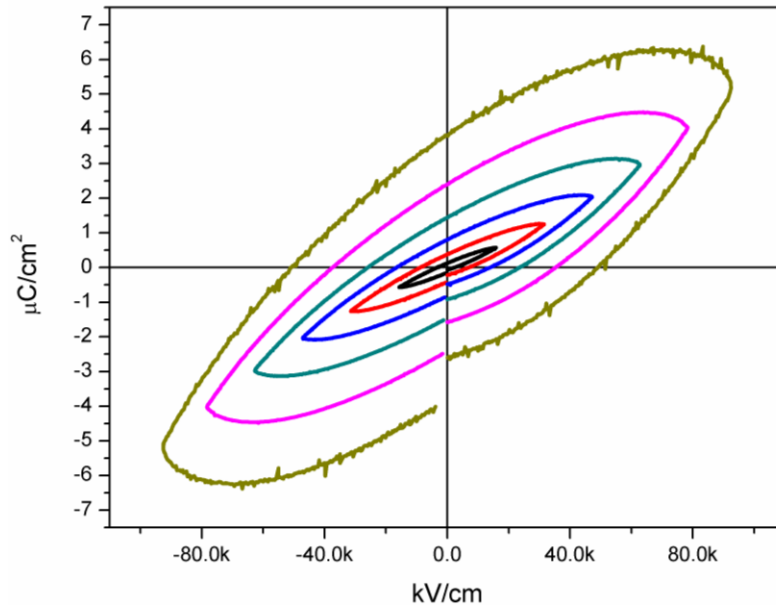


Figura 3.28 Lazos de histéresis ferroeléctricos $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$

La figura 3.28 muestra los lazos ferroeléctricos de la composición $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ a la cual se le aplicó campo eléctrico máximo de 90 kV/cm. con una polarización remanente de $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con un campo eléctrico coercitivo E_c de 55 kV/cm.

IV Conclusiones

En relación con los métodos de síntesis del BiFeO_3 dopado:

- Los Métodos de síntesis etilen glicol y PVA no permiten la disolución del nitrato de bario, lo cual se ve en los patrones de DRX con la presencia de fases secundarias.
- El método ácido cítrico-etilen glicol permite obtener fase pura, pero requiere mayor tiempo de disolución y un control de temperatura muy preciso. Lo anterior se refleja en la falta de repetibilidad para la obtención de cantidades mayores a 1 gr. Este método es el único que muestra una poliesterificación durante el secado. La liberación de orgánicos presenta un rango muy estrecho entre 300 y 330°C. Esto puede afectar en la segregación de metales y formación de segundas fases.
- Los métodos de ácido tartárico y PVA-etilen glicol son los que conducen a mayor pureza y reproducibilidad. Debido a que no presentan poliesterificación o polimerización, la descomposición de elementos orgánicos se inicia desde los 200°C y esto ayuda a tener una nucleación y un crecimiento más ordenados.

En relación con el dopaje con tierras raras:

- Las cerámicas $\text{Bi}_{0.05}\text{R}_{0.05}\text{FeO}_3$ (R = La, Gd, Er) presentan un fase romboedral. El lantano es el que conduce a la fase más estable a temperatura de calcinación.
- Las muestras sinterizadas presentan micro deformaciones y tendencia a la fractura intra-granular.
- La alta conductividad de las muestras hizo prohibitiva la obtención de lazos de histéresis ferroeléctrica.

En relación con el sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$:

En la serie $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ la investigación detallada de la relación síntesis – estructura – propiedades revela lo siguiente:

- Soluciones sólidas son obtenidas para $x < 0.075$. A mayores contenidos de Y, aparecen fases secundarias.
- El análisis de Rietveld muestra que están presentes micro-deformaciones asociadas con heterogeneidades químicas.

- La respuesta ferroeléctrica no se ve afectada substancialmente por un incremento de Y.
- Para todas las composiciones consideradas, se obtienen lazos aceptables de histéresis ferroeléctrica.
- Se encuentra débil ferromagnetismo, sin que se alcance saturación magnética, y mejor definido conforme se incrementa la cantidad de Y.

En relación con el sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$:

- La caracterización estructural arroja que sólo la $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$ presenta fase secundaria. Las demás muestras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ inicialmente presentan que la estructura se transforma a tetragonal conforme la cantidad de Ba se incrementa.
- Las muestras que contienen cobalto están formadas por una mezcla de nanocristales pseudo cúbico y tetragonal. La presencia de la última fase se incrementa con la concentración de Ba.
- La adición de cobalto incrementa la resistividad y disminuye las de pérdidas óhmicas.
- La temperatura de sinterización decrece con la presencia de cobalto. El decrecimiento es entre 35°C y 50°C , en comparación con las muestras dopadas sólo con Ba.
- Las mediciones muestran que la conductividad de las muestras sin cobalto es demasiado alta para favorecer las aplicaciones ferroeléctricas.
- La ferroelectricidad en las muestras dopadas con cobalto es medible pero débil. Esto debido a la pérdida de la fase trigonal.
- En relación con las propiedades magnéticas de las muestras libres de cobalto, éstas evolucionan de un comportamiento antiferromagnético a uno ferromagnético, conforme el contenido de Ba se incrementa. Las muestras dopadas con cobalto muestran una respuesta ferromagnética, menor a las de materiales dopados con Ba al 15%

En relación con el sistema $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$:

- La composición de $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$, en el cual se utilizó oxy acetilacetonato de Ti, presenta una fase pura y estable.
- De las composiciones con las que trabajó, ésta es la que presenta el mejor lazo de histéresis ferroeléctrico. A este material se le aplicó un campo 100 Kv/cm.

En relación con la obtención de blancos para láminas delgadas:

Los blancos fabricados presentan una composición más pura que los comerciales y son más estables durante el depósito de la película. En este trabajo no se logró obtener películas de BiFeO_3 por la falta de oxígeno al sistema de sputtering.

Conclusión general de la Tesis. Recomendaciones para Trabajos Futuros

El principal aporte de la presente investigación consiste en una recomendación precisa, sólidamente respaldada por trabajo experimental y revisión bibliográfica, de metodología de obtención y composiciones a obtener para optimizar las propiedades multiferroicas del BiFeO_3 dopado. La investigación entrega casos específicos de formulaciones y métodos exitosos en la frontera actual del conocimiento sobre multiferroicos.

Particularmente se recomiendan composiciones cercanas a Ba al 5 % y Co en concertaciones menores del 2 %. Estos materiales mantienen una estructura trigonal y buenas propiedades magnéticas. Se recomienda agregar cantidades menores del 2% de Ti con el fin de mejorar las propiedades ferroeléctricas. El Ba se puede sustituir por Sr.

VI Referencias

- [1] D. A. Felton . Propiedades dieléctricas cerámicas
- [2] Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons.
- [3] Ederer, C., & Fennie, C. J. (2008). Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii–Moriya interaction: FeTiO₃ versus BiFeO₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43), 434219.
- [4] Selbach, S. M., Einarsrud, M. A., & Grande, T. (2008). On the thermodynamic stability of BiFeO₃. *Chemistry of Materials*, 21(1), 169-173.
- [5] Catalan, G., & Scott, J. F. (2009). Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*, 21(24), 2463-2485.
- [6] Yu, J., & Chu, J. (2008). Progress and prospect for high temperature single-phased magnetic ferroelectrics. *Chinese Science Bulletin*, 53(14), 2097-2112.
- [7] Fuentes, L. (1998). Magnetic-coupling properties in polycrystals. *Textures and microstructures*, 30, 167-190.
- [8] Schmid, H. (1999). On the possibility of ferromagnetic, antiferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic domain reorientations in magnetic and electric fields. *Ferroelectrics*, 221(1), 9-17.
- [9] Ascher, E., Rieder, H., Schmid, H., & Stössel, H. (1966). Some Properties of Ferromagnetolectric Nickel-Iodine Boracite, Ni₃B₇O₁₃l. *Journal of Applied Physics*, 37(3), 1404-1405.
- [10] Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T., & Tokura, Y. (2003). Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426(6962), 55-58.
- [11] Hill, N. A. (2000). Why are there so few magnetic ferroelectrics?. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29), 6694-6709.
- [12] Junling Wang (2005), Deposition and characterization of multiferroic BiFeO₃ thin films. Tesis de doctorado
- [13] Kondo, V. K. M. V. M., Singh, V. S. K., & Ishiwara, V. H. (2007). New ferroelectric material for embedded FRAM LSIs. *Fujitsu Sci. Tech. J*, 43(4), 502-507.
- [14] Laukhin, V., Skumryev, V., Martí, X., Hrabovsky, D., Sánchez, F., García-Cuenca, M. V., ... & Fontcuberta, J. (2006). Electric-field control of exchange bias in

- multiferroic epitaxial heterostructures. *Physical review letters*, 97(22), 227201.
- [15] Takahashi, K., Kida, N., & Tonouchi, M. (2006). Terahertz radiation by an ultrafast spontaneous polarization modulation of multiferroic BiFeO₃ thin films. *Physical review letters*, 96(11), 117402.
- [16] P. Borisov, A. Hochstrat, X Chen, W. Kleemann, C.H. Binek, Phys. Rev. Lett. Borisov, P., Hochstrat, A., Chen, X., Kleemann, W., & Binek, C. (2005). Magnetoelectric switching of exchange bias. *Physical review letters*, 94(11), 117203
- [17] Dho, J., Qi, X., Kim, H., MacManus-Driscoll, J. L., & Blamire, M. G. (2006). Large electric polarization and exchange bias in multiferroic BiFeO₃. *Advanced Materials*, 18(11), 1445-1448.
- [18] Zhao, T., Scholl, A., Zavaliche, F., Lee, K., Barry, M., Doran, A., ... & Das, R. R. (2006). Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature. *Nature materials*, 5(10), 823-829.
- [19] H. Bea, M. Bibes, S. Cherifi, F. Nolting, B. Warot. Applied Physics Letters 89, 242114, 2008.
- [20] Bibes, M., & Barthélémy, A. (2008). Towards a magnetoelectric memory. *Nat. Mater*, 7, 425-426.
- [21] Kubel, F., & Schmid, H. (1990). Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46(6), 698-702.
- [22] Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A., Viret, M., Bonville, P., Marucco, J. F., & Fusil, S. (2007). Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals. *Physical Review B*, 76(2), 024116.
- [23] Yuan, G. L., & Or, S. W. (2006). Multiferroicity in polarized single-phase Bi_{0.875}Sm_{0.125}FeO₃ ceramics. *Journal of applied physics*, 100(2), 4109.
- [24] Xue, J. M., Wan, D. M., & Wang, J. (2002). Functional ceramics of nanocrystallinity by mechanical activation. *Solid State Ionics*, 151(1), 403-412.
- [25] Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., & O'Connor, C. J. (2004). Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical reviews*, 104(9), 3893-3946.

- [26] Matsumoto, K., Yamaguchi, K., Fujii, T., & Ueno, A. (1991). Preparation of bismuth-substituted yttrium iron garnet powders by the citrate gel process. *Journal of Applied Physics*, 69(8), 5918-5920.
- [27] Babooram, K., & Ye, Z. G. (2006). New soft chemical routes to ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. *Chemistry of materials*, 18(2), 532-540.
- [28] Pechini, M. P. US Patent No. 3330697, July.
- [29] Gülgün, M. A., Nguyen, M. H., & Kriven, W. M. (1999). Polymerized Organic-Inorganic Synthesis of Mixed Oxides. *Journal of the American ceramic society*, 82(3), 556-560.
- [30] Rajamathi, M., & Seshadri, R. (2002). Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(4), 337-345.
- [31] Suslick, K. S., & Price, G. J. (1999). Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annual Review of Materials Science*, 29(1), 295-326.
- [32] Patil, K. C. (1993). Advanced ceramics: combustion synthesis and properties. *Bulletin of Materials Science*, 16(6), 533-541.
- [33] Kumar, M. M., Palkar, V. R., Srinivas, K., & Suryanarayana, S. V. (2000). Ferroelectricity in a pure BiFeO_3 ceramic. *Applied Physics Letters*, 76(19), 2764-2766.
- [34] Kumar, M., & Yadav, K. L. (2006). Study of room temperature magnetoelectric coupling in Ti substituted bismuth ferrite system. *Journal of applied physics*, 100(7), 74111-74111.
- [35] Ianculescu, A., Gheorghiu, F. P., Postolache, P., Oprea, O., & Mitoseriu, L. (2010). The role of doping on the structural and functional properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ magnetoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 504(2), 420-426.
- [36] Chang, F., Zhang, N., Yang, F., Wang, S., & Song, G. (2007). Effect of Cr substitution on the structure and electrical properties of BiFeO_3 ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(24), 7799.
- [37] Feng, B., Xue, H., & Xiong, Z. (2010). Structure and multiferroic properties of Y-doped BiFeO_3 ceramics. *Chinese Science Bulletin*, 55(4-5), 452-456.
- [38] Cheng, Z., Li, A., Wang, X., Dou, S. X., Ozawa, K., Kimura, H., ... & Shrout, T. R.

- (2008). Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite. *J. Appl. Phys* 103. 07E507.
- [39] Das, S. R., Choudhary, R. N. P., Bhattacharya, P., Katiyar, R. S., Dutta, P., Manivannan, A., & Seehra, M. S. (2007). Structural and multiferroic properties of La-modified BiFeO₃ ceramics. *Journal of applied physics*, 101(3), 4104.
- [40] Le Bras, G., Colson, D., Forget, A., Genand-Riondet, N., Tourbot, R., & Bonville, P. (2009). Magnetization and magnetoelectric effect in Bi_{1-x}La_xFeO₃ (0 ≤ x ≤ 0.15). *Physical Review B*, 80(13), 134417.
- [41] Chen, J. R., Wang, W. L., Li, J. B., & Rao, G. H. (2008). X-ray diffraction analysis and specific heat capacity of Bi_{1-x}La_xFeO₃ perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 459(1), 66-70.
- [42] Mathe, V. L. (2003). Structural, dielectric and electrical properties of Sm_xBi_{1-x}FeO₃ ceramics. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 263(3), 344-352.
- [43] Khomchenko, V. A., Paixao, J. A., Shvartsman, V. V., Borisov, P., Kleemann, W., Karpinsky, D. V., & Kholkin, A. L. (2010). Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃. *Scripta Materialia*, 62(5), 238-241.
- [44] Mathe, V. L., Patankar, K. K., Patil, R. N., & Lokhande, C. D. (2004). Synthesis and dielectric properties of Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ perovskites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 270(3), 380-388.
- [45] Uniyal, P., & Yadav, K. L. (2008). Observation of the room temperature magnetoelectric effect in Dy doped BiFeO₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(1), 012205.
- [46] Zhang, S., Luo, W., Wang, D., & Ma, Y. (2009). Phase evolution and magnetic property of Bi_{1-x}Dy_xFeO₃ ceramics. *Materials Letters*, 63(21), 1820-1822.
- [47] Uniyal, P., & Yadav, K. L. (2009). Room temperature multiferroic properties of Eu doped BiFeO₃. *Journal of Applied Physics*, 105(7), 07D914-07D914.
- [48] Reddy, V. R., Kothari, D., Gupta, A., & Gupta, S. M. (2009). Study of weak ferromagnetism in polycrystalline multiferroic Eu doped bismuth ferrite. *Applied Physics Letters*, 94(8), 082505.
- [49] Uniyal, P., & Yadav, K. L. (2008). Study of dielectric, magnetic and ferroelectric properties in Bi_{1-x}Gd_xFeO₃. *Materials Letters*, 62(17), 2858-2861.

- [50] Khomchenko, V. A., Kiselev, D. A., Bdikin, I. K., Shvartsman, V. V., Borisov, P., Kleemann, W., ... & Kholkin, A. L. (2008). Crystal structure and multiferroic properties of Gd-substituted BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, 93(26), 262905.
- [51] Kumar, N., Panwar, N., Gahtori, B., Singh, N., Kishan, H., & Awana, V. P. S. (2010). Structural, dielectric and magnetic properties of Pr substituted Bi_{1-x}Pr_xFeO₃ (0 ≤ x ≤ 0.15) multiferroic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 501(2), L29-L32.
- [52] Pradhan, S. K., Das, J., Rout, P. P., Mohanta, V. R., Das, S. K., Samantray, S., ... & Roul, B. K. (2010). Effect of holmium substitution for the improvement of multiferroic properties of BiFeO₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(11), 1557-1564.
- [53] Kothari, D., Reddy, V. R., Gupta, A., Sathe, V., Banerjee, A., Gupta, S. M., & Awasthi, A. M. (2007). Multiferroic properties of polycrystalline Bi Ca_xFeO₃. *Applied Physics Letters*, 91, 202505.
- [54] Khomchenko, V. A., Kiselev, D. A., Vieira, J. M., Jian, L., Kholkin, A. L., Lopes, A. M. L., ... & Maglione, M. (2008). Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO₃ perovskite. *Journal of Applied Physics*, 103(2), 24105-24105.
- [55] Gautam, A., & Rangra, V. S. (2010). Effect of Ba ions substitution on multiferroic properties of BiFeO₃ perovskite. *Crystal Research and Technology*, 45(9), 953-956.
- [56] Wang, D. H., Goh, W. C., Ning, M., & Ong, C. K. (2006). Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO₃ at room temperature. *Applied physics letters*, 88(21), 2907.
- [57] Kundys, B., Maignan, A., Martin, C., Nguyen, N., & Simon, C. (2008). Magnetic field induced ferroelectric loop in Bi_{0.75}Sr_{0.25}FeO₃. *Appl. Phys. Lett.* 92, 112905 (2006).
- [58] Brinkman, K., Iijima, T., & Takamura, H. (2010). The oxygen permeation characteristics of Bi_{1-x}Sr_xFeO₃ mixed ionic and electronic conducting ceramics. *Solid State Ionics*, 181(1), 53-58.
- [59] Wang, Y. P., Zhou, L., Zhang, M. F., Chen, X. Y., Liu, J. M., & Liu, Z. G. (2004).

- Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Applied Physics Letters*, 84(10), 1731-1733.
- [60] Zhang, S. T., Lu, M. H., Wu, D., Chen, Y. F., & Ming, N. B. (2005). Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO₃ ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure. *Applied Physics Letters*, 87(26), 2907.
- [61] Pradhan, A. K., Zhang, K., Hunter, D., Dadson, J. B., Loiutts, G. B., Bhattacharya, P., ... & Cui, Y. Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO₃. *J. Appl. Phys.* 97, 093903(2005).
- [62] Zhang, S. T., Pang, L. H., Zhang, Y., Lu, M. H., & Chen, Y. F. (2006). Preparation, structures, and multiferroic properties of single phase Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x= 0-0.40) ceramics. *Journal of applied physics*, 100(11), 4108.
- [63] Yuan, G. L., Or, S. W., & Chan, H. L. W. (2007). Structural transformation and ferroelectric–paraelectric phase transition in Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x= 0–0.25) multiferroic ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(4), 1196.
- [64] Yan, Z., Wang, K., Qu, J. F., Wang, Y., Song, Z. T., & Feng, S. L. (2007). Processing and properties of Yb-doped BiFeO₃ ceramics. *Applied physics letters*, 91(8), 1-3.
- [65] Yuan, G. L., & Or, S. W. (2006). Multiferroicity in polarized single-phase Bi_{0.875}Sm_{0.125}FeO₃ ceramics. *Journal of applied physics*, 100(2), 4109.
- [66] Yuan, G. L., Or, D. S. W., Liu, J. M., & Liu, Z. G. (2006). Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase Bi_{1-x}Nb_xFeO₃ multiferroic ceramics. *Applied physics letters*, 89(5), 1-3.
- [67] Zhang, X., Sui, Y., Wang, X., Wang, Y., & Wang, Z. (2010). Effect of Eu substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 507(1), 157-161.
- [68] Maurya, D., Thota, H., Nalwa, K. S., & Garg, A. (2009). BiFeO₃ ceramics synthesized by mechanical activation assisted versus conventional solid-state-reaction process: a comparative study. *Journal of alloys and compounds*, 477(1), 780-784.
- [69] Maurya, D., Thota, H., Garg, A., Pandey, B., Chand, P., & Verma, H. C. (2008).

- Magnetic studies of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ceramics synthesized by mechanical activation assisted processes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(2), 026007.
- [70] Freitas, V. F., Grande, H. L. C., De Medeiros, S. N., Santos, I. A., Cotica, L. F., & Coelho, A. A. (2008). Structural, microstructural and magnetic investigations in high-energy ball milled BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 461(1), 48-52.
- [71] Liu, T., Xu, Y., & Zhao, J. (2010). Low-Temperature Synthesis of BiFeO_3 via PVA Sol–Gel Route. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(11), 3637-3641.
- [72] Jayakumar, O. D., Achary, S. N., Girija, K. G., Tyagi, A. K., Sudakar, C., Lawes, G., ... & Ahuja, R. (2010). Theoretical and experimental evidence of enhanced ferromagnetism in Ba and Mn cosubstituted BiFeO_3 . *Applied Physics Letters*, 96(3), 032903.
- [73] Ghosh, S., Dasgupta, S., Sen, A., & Maiti, H. S. (2005). Low temperature synthesis of bismuth ferrite nanoparticles by a ferrioxalate precursor method. *Materials research bulletin*, 40(12), 2073-2079.
- [74] Wei, J., & Xue, D. (2008). Low-temperature synthesis of BiFeO_3 nanoparticles by ethylenediaminetetraacetic acid complexing sol–gel process. *Materials Research Bulletin*, 43(12), 3368-3373.
- [75] Ghosh, S., Dasgupta, S., Sen, A., & Sekhar Maiti, H. (2005). Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by soft chemical route. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(5), 1349-1352.
- [76] Luo, B. C., Chen, C. L., Xu, Z., & Xie, Q. (2010). Effect of Cr substitution on the multiferroic properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ compounds. *Physics Letters A*, 374(41), 4265-4268.
- [77] Kazhugasalamoorthy, S., Jegatheesan, P., Mohandoss, R., Giridharan, N. V., Karthikeyan, B., Joseyphus, R. J., & Dhanuskodi, S. (2010). Investigations on the properties of pure and rare earth modified bismuth ferrite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1), 569-572.
- [78] Jiang, Q. H., Nan, C. W., & Shen, Z. J. (2006). Synthesis and Properties of Multiferroic La-Modified BiFeO_3 Ceramics. *Journal of the American Ceramic*

- Society*, 89(7), 2123-2127.
- [79] Bellakki, M. B., & Manivannan, V. (2010). Synthesis, and study of magnetic properties, of $\text{Bi}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$. *Journal of materials science*, 45(4), 1137-1142.
- [80] Bellakki, M. B., & Manivannan, V. (2010). Citrate-gel synthesis and characterization of yttrium-doped multiferroic BiFeO_3 . *Journal of sol-gel science and technology*, 53(2), 184-192.
- [81] Mishra, R. K., Pradhan, D. K., Choudhary, R. N. P., & Banerjee, A. (2008). Effect of yttrium on improvement of dielectric properties and magnetic switching behavior in BiFeO_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(4), 045218.
- [82] Xu, J., Wang, G., Wang, H., Ding, D., & He, Y. (2009). Synthesis and weak ferromagnetism of Dy-doped BiFeO_3 powders. *Materials Letters*, 63(11), 855-857.
- [83] Mishra, R. K., Pradhan, D. K., Choudhary, R. N. P., & Banerjee, A. (2008). Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified BiFeO_3 nanoceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(21), 2602-2607.
- [84] Popa, M., Crespo, D., Calderon-Moreno, J. M., Preda, S., & Fruth, V. (2007). Synthesis and structural characterization of single-phase BiFeO_3 powders from a polymeric precursor. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(9), 2723-2727.
- [85] Kumar, M., Yadav, K. L., & Varma, G. D. (2008). Large magnetization and weak polarization in sol-gel derived BiFeO_3 ceramics. *Materials Letters*, 62(8), 1159-1161.
- [86] Selbach, S. M., Einarsrud, M. A., Tybell, T., & Grande, T. (2007). Synthesis of BiFeO_3 by wet chemical methods. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(11), 3430-3434.
- [87] Simões, A. Z., Garcia, F. G., & dos Santos Riccardi, C. (2009). Rietveld analysis and electrical properties of lanthanum doped BiFeO_3 ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 116(2), 305-309.
- [88] Kumar, A., & Yadav, K. L. (2010). The effect of Ni substitution on magnetic, dielectric and magnetoelectric properties in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ system. *Physica B: Condensed Matter*, 405(22), 4650-4654.
- [89] Park, T. J., Papaefthymiou, G. C., Viescas, A. J., Moodenbaugh, A. R., & Wong, S. S. (2007). Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic

- BiFeO₃ nanoparticles. *Nano Letters*, 7(3), 766-772.
- [90] Chen, F., Zhang, Q. F., Li, J. H., Qi, Y. J., Lu, C. J., Chen, X. B., ... & Zhao, Y. (2006). Sol-gel derived multiferroic BiFeO₃ ceramics with large polarization and weak ferromagnetism. *Applied physics letters*, 89(9), 2910.
- [91] Chen, J. C., & Wu, J. M. (2007). Dielectric properties and ac conductivities of dense single-phased BiFeO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, 91(18), 2903.
- [92] Xu, Q., Zai, H., Wu, D., Qiu, T., & Xu, M. X. (2009). The magnetic properties of Bi (Fe_{0.95}Co_{0.05}) O₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, 95(11), 2510.
- [93] Xu, Q., Zai, H., Wu, D., Tang, Y. K., & Xu, M. X. (2009). The magnetic properties of BiFeO₃ and Bi (Fe_{0.95}Zn_{0.05})O₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 485(1), 13-16
- [94] Qian, F. Z., Jiang, J. S., Guo, S. Z., Jiang, D. M., & Zhang, W. G. (2009). Multiferroic properties of Bi_{1-x}Dy_xFeO₃ nanoparticles. *Journal of applied physics*, 106(8), 4312.
- [95] Yang, C., Jiang, J. S., Qian, F. Z., Jiang, D. M., Wang, C. M., & Zhang, W. G. (2010). Effect of Ba doping on magnetic and dielectric properties of nanocrystalline BiFeO₃ at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 507(1), 29-32.
- [96] Bhushan, B., Basumallick, A., Vasanthacharya, N. Y., Kumar, S., & Das, D. (2010). Sr induced modification of structural, optical and magnetic properties in Bi_{1-x}Sr_xFeO₃ (x= 0, 0.01, 0.03, 0.05 and 0.07) multiferroic nanoparticles. *Solid State Sciences*, 12(7), 1063-1069.
- [97] Prado-Gonjal, J., Villafuerte-Castrejón, M. E., Fuentes, L., & Moran, E. (2009). Microwave–hydrothermal synthesis of the multiferroic BiFeO₃. *Materials Research Bulletin*, 44(8), 1734-1737.
- [98] Chaudhuri, A., Mitra, S., Mandal, M., & Mandal, K. (2010). Nanostructured bismuth ferrites synthesized by solvothermal process. *Journal of Alloys and Compounds*, 491(1), 703-706.
- [99] Chen, C., Cheng, J., Yu, S., Che, L., & Meng, Z. (2006). Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites. *Journal of Crystal Growth*, 291(1), 135-139.
- [100] Hojamberdiev, M., Xu, Y., Wang, F., Liu, W., & Wang, J. (2009). La-modification of multiferroic BiFeO₃ by hydrothermal method at low temperature. *Inorganic*

- Materials*, 45(10), 1183-1187.
- [101] Wang, Y., Xu, G., Yang, L., Ren, Z., Wei, X., Weng, W., ... & Han, G. (2008). Enhanced ferromagnetic properties of multiferroic $\text{BiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ synthesized by hydrothermal method. *Materials Letters*, 62(23), 3806-3808.
- [102] R. Mazumder, S. Ghosh, P. Mondal, D. Bhattacharya, S. Dasgupta, N. Das, A. Sen, K. Tyagi, M. Sivakumar, T. Takami and H. Ikuta. *J. Appl. Phys.* 100, 033908 (2006).
- [103] Vijayanand, S., Potdar, H. S., & Joy, P. A. (2009). Origin of high room temperature ferromagnetic moment of nanocrystalline multiferroic BiFeO_3 . *Applied Physics Letters*, 94(18), 182507.
- [104] J.B. Li, G. H. Rao, J. K. Liang, Y. H. Liu, J. Luo, and J. R. Chen. *Appl. Phys. Lett.* 90, 162513 (2007).
- [105] Reyes, A., De La Vega, C., Fuentes, M. E., & Fuentes, L. (2007). BiFeO_3 : Synchrotron radiation structure refinement and magnetoelectric geometry. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13), 3709-3711.
- [106] L. Fuentes, Synchrotron Radiation Diffraction and Scattering in Ferroelectrics. Chapter 6 in L. Pardo, J. Ricote Editors. *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials*, Springer-Verlag (2011).
- [107] Inorganic Crystal Structure Database. <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>
- [108] Van Minh, N., & Thang, D. V. (2010). Dopant effects on the structural, optical and electromagnetic properties in multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 505(2), 619-622.