



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.  
POSGRADO

**“Efecto estructural de ferrita de bismuto pura y co-dopada con bario y cromo  
en función de la temperatura de sinterización y exceso de bismuto”**

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Maestría en Ciencias de  
Materiales presenta:

***Ing. Miguel Socorro Márquez Torres.***

**Director de tesis:  
Dr. Gabriel Rojas George.**

Chihuahua, Chih., julio de 2021



## RESUMEN.

En el presente documento se presenta información acerca de la ferrita de bismuto, un material multiferroico con estructura tipo perovskita muy estudiado el cual representa gran importancia debido a sus propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas. La necesidad de buscar materiales con aplicaciones tecnológicas siempre ha sido importante, pero con el desarrollo de nuevas tecnologías hemos llegado a un punto donde cobran relevancia los materiales multiferroicos. Sin embargo, las propiedades multiferroicas de la ferrita de bismuto pura son un poco bajas por lo que se ha buscado la forma de incrementar esas propiedades, una de las formas es la adición de dopantes a la estructura, también promover las vacancias de oxígeno y ver el efecto que estos tienen.

En el presente trabajo se reporta los resultados obtenidos a partir de la síntesis por el método sol-gel de  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ , que fueron caracterizados por medio de la técnica de difracción de rayos-X (DRX), caracterización morfológica por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva (EDS; siglas en inglés).

En adición, se obtuvo la caracterización magnética de 2 muestras cerámicas con una magnetización máxima de 1.6 emu/g al aplicarse un campo magnético de 20kOe. También se presenta la caracterización ferroeléctrica de la ferrita de bismuto pura donde se obtuvo un valor máximo de polarización de  $0.0025 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en cerámicos utilizando un equipo Radiant que debido a que el equipo solo alcanza 100V los resultados no muestran una saturación.

## **Dedicatoria.**

*Para mis padres por todo  
su cariño y apoyo.*

## **Agradecimientos.**

A todos mis compañeros, amigos y profesores que con su esfuerzo, dedicación, confianza, compañerismo y conocimiento hicieron que este trabajo fuera posible.

A mi director de tesis el Dr. Gabriel Rojas George que siempre contribuyo en conocimiento, tiempo y amistad en estos dos años de maestría. Sin él este trabajo no existiría.

A los consejeros y comité de pares el Dr. Armando Reyes y la Dra. Cristina Grijalva por guiarme con sus comentarios y preguntas para la mejora de este proyecto.

A la Dra. Hilda Esparza por permitirse el tiempo de compartir su sabiduría conmigo.

A mis amigos de toda la vida, Estefanía Venegas, Luz acosta, Ana Zúñiga, Denisse Peñaloza, Ángel Anaya por hacerme mejor compañero y persona.

A CONACYT por el apoyo económico.

Sobre todo, agradezco a mi familia, a mis padres Socorro Márquez y Blanca Torres y a mis hermanos Carlos Márquez y Aurora Márquez que siempre me han apoyado y gracias a ellos he salido adelante.

## INDICE.

I.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Ferroelectricidad.....	1
1.2	Ferromagnetismo.....	2
1.3	Multiferroicos.....	3
1.4	Perovskitas.....	5
1.5	Ferrita de Bismuto.....	7
1.6	Métodos de obtención.....	8
1.6.1	Proceso sol-gel.....	8
1.6.2	Reacción en estado sólido.....	9
II.	JUSTIFICACIÓN.....	10
III.	HIPÓTESIS.....	10
IV.	OBJETIVOS.....	10
4.1	Objetivo general.....	10
4.2	Objetivo específico.....	10
V.	METODOLOGÍA.....	11
5.1	Primera etapa, síntesis de polvos.....	11
5.1.1	Síntesis sol-gel (Método etilenglicol) de ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ )... ..	13
5.1.2	Síntesis sol-gel (Método PVA-Etilenglicol) de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ ), temperatura de la solución: 65°C.....	14
5.1.2	Síntesis sol-gel (Método PVA-Etilenglicol) de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ ), temperatura de la solución: 85°C.....	15
5.2	Segunda etapa, sinterización de pastillas cerámicas.....	15

5.3 Tercera etapa, caracterización. ....	17
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....	18
6.1 Ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ). ....	18
6.1.1 Difracción de rayos X. ....	18
6.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). ....	24
6.2 Ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ ), temperatura de la solución: $65^\circ\text{C}$ . ....	37
6.2.1 Difracción de rayos x. ....	37
6.3 Ferrita de bismuto dopada con bario y cromo ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ ), temperatura de la solución: $85^\circ\text{C}$ . ....	43
6.3.1 Difracción de rayos X. ....	43
6.3.2. Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). ....	49
6.4 Mediciones Magnéticas. ....	51
6.5 Mediciones ferroeléctricas. ....	54
VII. CONCLUSIONES. ....	59
VIII. REFERENCIAS. ....	60

## INDICE DE FIGURAS.

<b>Figura 1.</b> Representación esquemática de los momentos magnéticos en un material al ser sometido a un campo magnético (H). .....	3
<b>Figura 2.</b> Representación de los materiales multiferroicos donde se combinan las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas tomada de [11]. .....	4
<b>Figura 3.</b> Diagrama de Venn que representa las propiedades presentadas en polarización eléctrica y magnética, los materiales, tomada de []. .....	5
<b>Figura 4.</b> Representación esquemática de la celda de perovskita tomada de [27]. .....	6
<b>Figura 5.</b> Histéresis eléctrica para la ferrita de bismuto dopada manganeso (4%) y níquel en diferentes proporciones (1%, 2%, 3%) tomada de [40]. .....	8
<b>Figura 6.</b> Breve resumen de la metodología. ....	11
<b>Figura 7.</b> Ilustración representativa de las pastillas obtenidas a partir de polvos cerámicos. ....	17
<b>Figura 8.</b> Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra BFO1%, la segunda fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ es representada en los planos con * .....	19
<b>Figura 9.</b> Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra BFO2%, la segunda fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ es representada en los planos con * y la fase secundaria de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ está representada en los planos con + .....	20
<b>Figura 10.</b> Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra BFO3%, la segunda fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ es representada en los planos con * y la fase secundaria de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ está representada en los planos con +. ....	21
<b>Figura 11.</b> Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra BFO4%, la segunda fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ es representada en los planos con * y la fase secundaria de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ está representada en los planos con + .....	22
<b>Figura 12.</b> Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra BFO5%, la segunda fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ es representada en los planos con * y la fase secundaria de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ está representada en los planos con +. ....	23
<b>Figura 13.</b> Micrografía superficial obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de $\text{BiFeO}_3$ con 1% de exceso, sinterizada a 840°C. ....	25



<b>Figura 14.</b> Micrografía obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 1% de exceso, sinterizada a 840°C, imagen utilizada para análisis EDS general.....	26
<b>Figura 15.</b> EDS general representativo de la zona de la figura 14. ....	27
<b>Figura 16.</b> Micrografía superficial obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 2% de exceso, sinterizada a 840°C. ....	27
<b>Figura 17.</b> Micrografía obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 2% de exceso, sinterizada a 840°C, imagen utilizada para análisis EDS general.....	28
<b>Figura 18.</b> EDS general de la zona de la figura 17. ....	29
<b>Figura 19.</b> Micrografía superficial obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 3% de exceso, sinterizada a 840°C. ....	30
<b>Figura 20.</b> Micrografía obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 3% de exceso, sinterizada a 840°C, imagen utilizada para análisis EDS general.....	31
<b>Figura 21.</b> EDS general de la zona de la figura 20. ....	31
<b>Figura 22.</b> Micrografía superficial obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 4% de exceso, sinterizada a 840°C. ....	32
<b>Figura 23.</b> Micrografía superficial obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 5% de exceso, sinterizada a 840°C. ....	33
<b>Figura 24.</b> Micrografía obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 5% de exceso, sinterizada a 840°C, imagen utilizada para análisis EDS general.....	34
<b>Figura 25.</b> EDS general de la zona de la figura 24. ....	34
<b>Figura 26.</b> Imagen superficial obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 2% de exceso, sinterizada a 855°C en dos diferentes zonas (a, b).....	35
<b>Figura 27.</b> Imagen superficial obtenida por microscopia electrónica de barrido de la muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 3% de exceso, sinterizada a 810°C, en dos diferentes zonas (a, b). ....	36

**Figura 28.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de BiFeO<sub>3</sub> (PDF 01-086-1518) co-dopada con Ba y Cr con 0% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 65°C, la segunda fase de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> es representada en los planos con \*, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> y la fase secundaria de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está representada en los planos con -..... 38

**Figura 29.** Difractogramas obtenidos por DRX de BiFeO<sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 1% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 65°C, la segunda fase de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> es representada en los planos con \*, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> y la fase secundaria de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está representada en los planos con -..... 39

**Figura 30.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de BiFeO<sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 2% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 65°C, la segunda fase de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> es representada en los planos con \*, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> y la fase secundaria de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está representada en los planos con -..... 40

**Figura 31.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de BiFeO<sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 3% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 65°C, la segunda fase de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> es representada en los planos con \*, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> y la fase secundaria de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está representada en los planos con -..... 41

**Figura 32.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de BiFeO<sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 4% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 65°C, la segunda fase de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> es representada en los planos con \*, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> y la fase secundaria de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está representada en los planos con -..... 42

**Figura 33.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de BiFeO<sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 5% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 65°C, la segunda fase de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> es representada en los planos con \*, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> y la fase secundaria de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está representada en los planos con -..... 43

**Figura 34.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de BiFeO<sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 0% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 85°C, la segunda fase de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> es representada en los planos con \* y la fase secundaria de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está representada en los planos con -..... 44

**Figura 35.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de BiFeO<sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 1% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 85°C, la segunda fase

de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ es representada en los planos con *	representada en los planos con -	45
<b>Figura 36.</b> Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de $\text{BiFeO}_3$ co-dopada con Ba y Cr con 2% de exceso de Bi, temperatura de síntesis $85^\circ\text{C}$ , la segunda fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ es representada en los planos con *	representada en los planos con -	46
<b>Figura 37.</b> Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de $\text{BiFeO}_3$ co-dopada con Ba y Cr con 3% de exceso de Bi, temperatura de síntesis $85^\circ\text{C}$ , la segunda fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ es representada en los planos con *	representada en los planos con -	47
<b>Figura 38.</b> Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de $\text{BiFeO}_3$ co-dopada con Ba y Cr con 4% de exceso de Bi, temperatura de síntesis $85^\circ\text{C}$ , la segunda fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ es representada en los planos con *	representada en los planos con -	48
<b>Figura 39.</b> Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de $\text{BiFeO}_3$ co-dopada con Ba y Cr con % de exceso de Bi, temperatura de síntesis $85^\circ\text{C}$ , la segunda fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ es representada en los planos con *	representada en los planos con -	49
<b>Figura 40.</b> Imágenes superficiales obtenidas de microscopia electrónica de barrido de la muestra de $\text{BiFeO}_3$ co-dopada con Ba y Cr con 4% de exceso de Bi, temperatura de síntesis $85^\circ\text{C}$ y sinterizada a $800^\circ\text{C}$ .		50
<b>Figura 41.</b> Imágenes superficiales obtenidas de microscopia electrónica de barrido de la muestra de $\text{BiFeO}_3$ co-dopada con Ba y Cr con 5% de exceso de Bi, temperatura de síntesis $85^\circ\text{C}$ y sinterizada a $820^\circ\text{C}$ .		51
<b>Figura 42.</b> Grafica de resultado magnético obtenido por medio de PPMS – VSM de la muestra de $\text{BiFeO}_3$ con 4% de exceso de bismuto, sinterizada a $840^\circ\text{C}$ por 90 min.		52
<b>Figura 43.</b> Ampliación de la gráfica de la figura 46, evidenciando que sí existe una magnetización y un campo coercitivos en la muestra de $\text{BiFeO}_3$ con 4% de exceso de bismuto, sinterizada a $840^\circ\text{C}$ por 90 min.		53

<b>Figura 44.</b> Grafica de resultado magnético obtenido por medio de PPMS – VSM de la muestra de BiFeO <sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 4% de exceso de Bi, sinterizada a 800°C por 90 min con temperatura de síntesis de 85°C.....	54
<b>Figura 45.</b> Resultados obtenidos de polarización contra campo eléctrico variando voltajes, muestra de BiFeO <sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 1% de exceso de Bi, sinterizada a 825°C y temperatura de síntesis de 85°C. ....	55
<b>Figura 46.</b> Resultados obtenidos de polarización contra campo eléctrico variando voltajes, muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 1% de exceso de Bi sinterizada a 825°C. ...	56
<b>Figura 47.</b> Resultados obtenidos de polarización contra campo eléctrico variando voltajes, muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 4% de exceso sinterizada a 825°C .....	56
<b>Figura 48.</b> Resultados obtenidos de polarización contra campo eléctrico variando voltajes, muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 1% de exceso de Bi sinterizada a 855°C. ...	57
<b>Figura 49.</b> Resultados obtenidos de polarización contra campo eléctrico variando voltajes, muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 2% de exceso de Bi sinterizada a 855°C. ...	57
<b>Figura 50.</b> Resultados obtenidos de polarización contra campo eléctrico variando voltajes, muestra de BiFeO <sub>3</sub> con 4% de exceso de Bi sinterizada a 855°C. ...	58

## INDICE DE TABLAS.

<b>Tabla 1.</b> En esta tabla se muestra los diferentes dopantes que se utilizarán para las pastillas cerámicas.....	13
<b>Tabla 2.</b> Se muestran los reactivos, purezas y cantidades para la síntesis de 1g de BFO (1% - 5%).....	13
<b>Tabla 3.</b> Se muestran los reactivos, purezas y cantidades para la síntesis de 1g de BFOBaCr (0% - 5%).....	15
<b>Tabla 4.</b> Tabla de temperaturas de sinterización y excesos que se utilizaron para las muestras cerámicas de BiFeO <sub>3</sub> . ....	16
<b>Tabla 5.</b> Tabla de temperaturas y excesos que se utilizaron para las muestras cerámicas de BiFeO <sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr. ....	17

## **I. INTRODUCCIÓN.**

Hoy en día las dos clases de materiales funcionales de mayor importancia son; ferroeléctricos y ferromagnéticos. Toda persona puede encontrar estos materiales semiconductores en la vida diaria dentro de muchos dispositivos electrónicos [1]. Debido a su gran utilidad, la humanidad se ha dado a la tarea de buscar nuevas alternativas para mejorar estos dispositivos y con el paso de los años se ha logrado modificar gran parte de ellos [2].

Un orden ferroico (el cual puede ser principalmente eléctrico, magnético o elástico) implica que los materiales cristalinos tengan un orden de largo alcance de sus propiedades microscópicas, dando así lugar a una propiedad macroscópica [3]. En los materiales ferro existen tres familias de mayor importancia que han sido clasificadas de acuerdo a sus propiedades mediante estímulos externos, fueron determinadas como ferroeléctricos, ferromagnéticos y ferroelásticos [4].

### **1.1 Ferroelectricidad.**

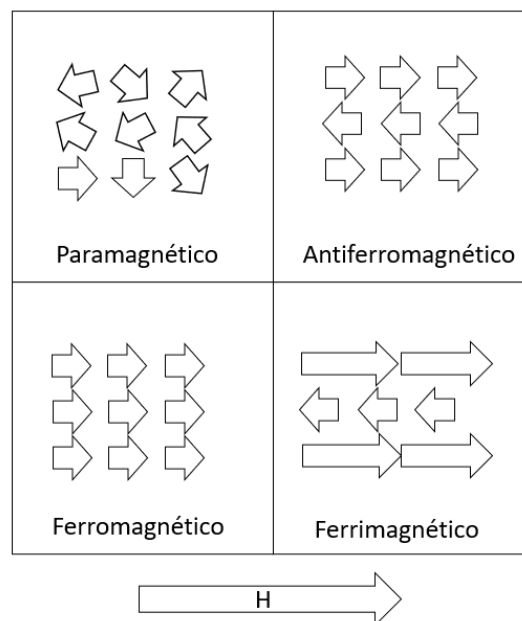
La ferroelectricidad está definida por la capacidad de ionización de un material al ser sometido a un campo eléctrico externo, un material ferroeléctrico también es un material dieléctrico, tal que, cuando los átomos son ionizados en cierto grado para dar a lugar a una polarización (las nubes electrónicas se deforman provocando dipolos) [5, 6]. Valasek descubrió la ferroelectricidad en 1920 en la sal de Rochelle, siendo este el primer material magnético que se documentó que no contiene hierro [5]. Un material ferroeléctrico es un sistema con dos o más estados estables o metaestables donde la polarización eléctrica será diferente de cero al aplicar un campo eléctrico en cierta dirección y retirarlo [7]. A esto se le llama polarización remanente. Para que un sistema sea considerado ferroeléctrico debe ser conmutable [4], tal que, al aplicar un campo eléctrico en dirección opuesta, la polarización eléctrica debe ser inversa. Al igual que los materiales magnéticos la ferroelectricidad tiene una temperatura crítica donde, al ser superada, el material se comportará como un material paraeléctrico [5].

Se ha comprobado para que un material sea ferroeléctrico debe poseer una estructura no centrosimétrica que permita la polarización de las cargas dentro del

material, donde, de los 32 grupos puntuales, 21 son no centrosimétricos y de ellos solo el grupo puntual 432 no muestra carácter piezoeléctrico en ninguna dirección, por lo tanto, no muestra propiedades ferroeléctricas [8,9].

## 1.2 Ferromagnetismo.

Es sabido experimentalmente que todo material que es expuesto a un campo magnético adquiere un momento magnético, el momento de dipolo por unidad de volumen se define como magnetización [10]. El termino ferromagnetismo es utilizado para definir un material que presenta fuerte comportamiento magnético como un imán permanente, donde el origen del magnetismo es causado por el alineamiento paralelo de los spines de los electrones [10]. De forma parecida, cuando existe una alineación antiparalela de los spines de los electrones da lugar una ligera magnetización ferrimagnético [11]. Finalmente, cuando los spines de los electrones se alinean de forma antiparalela, pero la contribución del momento magnético es la misma, se le llama antiferromagnetismo [12]. En la figura 1 se muestra una representación esquemática sobre los conceptos de ferri-, ferro-, antiferromagnetismo y paramagnetismo.



*Figura 1. Representación esquemática de los momentos magnéticos en un material al ser sometido a un campo magnético (H).*

Como ha sido bien estudiado, la temperatura es de gran importancia en el estudio del magnetismo, donde los materiales que se encuentren por debajo de la temperatura de Curie ( $T_c$ ) presentarán alineamientos ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos. Al ser calentados sobre la temperatura de Curie, los materiales presentarán un comportamiento paramagnético como se muestra en la figura 1.

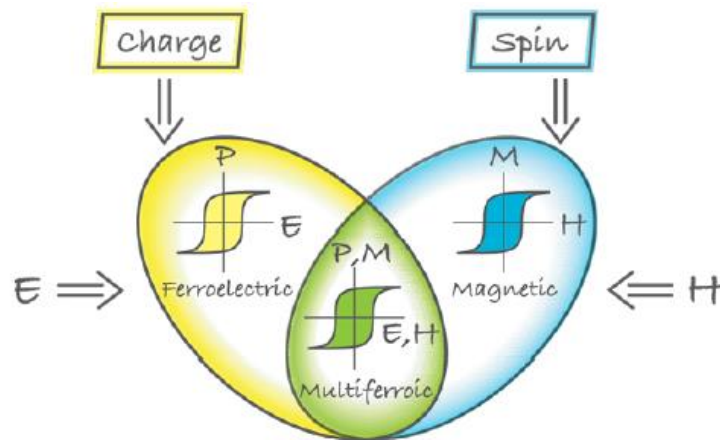
### **1.3 Multiferroicos.**

Un material que presenta un comportamiento multiferroico es aquel que presenta dos o más de las cuatro propiedades ferroicas. Estos materiales multiferroicos han sido estudiados a partir de que fueron combinados en el siglo XIX, donde se combinó la electricidad y el magnetismo en una disciplina común [13,14].

Se conocen las propiedades multiferroicas de la ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) y se ha demostrado en numerosos artículos. Debido a esto el presente trabajo se basará en la búsqueda de una forma de incrementar dichas propiedades multiferroicas para posteriormente ser utilizados en dispositivos electrónicos.

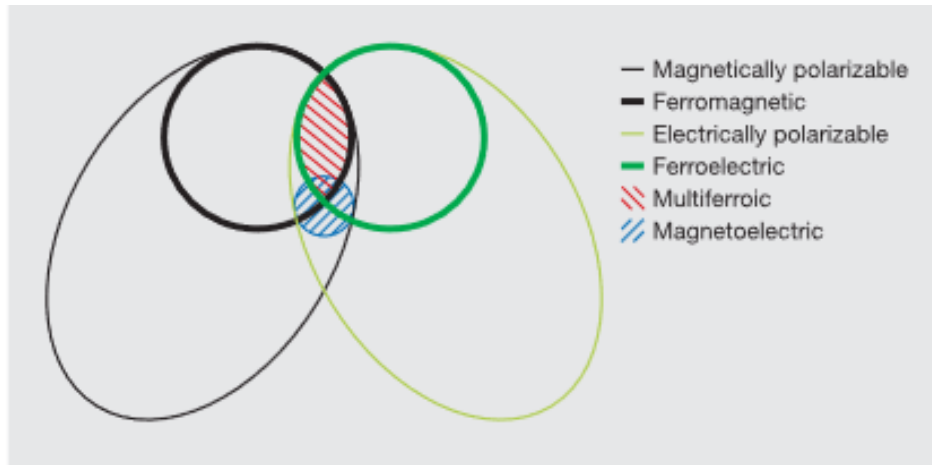
Ha sido estudiado que el ordenamiento ferromagnético es gobernado por el spin del electrón, mientras que el ordenamiento ferroeléctrico está gobernado por la distribución de carga dentro de la celda del material [14].





**Figura 2.** Representación de los materiales multiferroicos donde se combinan las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas tomada de [13].

En la figura 2 y figura 3 se representa como los materiales multiferroicos combinan las propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas; la gráfica amarilla en la figura 2 representa la ferroelectricidad y cómo responde con la aplicación de un campo eléctrico; en la gráfica azul en la figura 2 se representa como ocurre la magnetización del material en presencia de un campo magnético. La ferrita de bismuto es capaz de combinar ambas propiedades simultáneamente, pero si se logra magnificar su propiedad multiferroica lograríamos algo como la gráfica verde de la figura 2, donde existiría un acoplamiento magnetoeléctrico, en los cuales, se obtiene una respuesta magnética aplicando un campo eléctrico y una respuesta eléctrica al aplicarle un campo magnético. Ha sido demostrado que un orden magnético puede provocar una débil ferroelectricidad y de igual forma un orden eléctrico provoca un alineamiento magnético [15, 16, 17, 18, 19].



**Figura 3.** Diagrama de Venn que representa las propiedades presentadas en polarización eléctrica y magnética, los materiales, tomada de [20].

Se han reportado materiales ferroeléctricos en materiales tipo perovskita como  $\text{BiFeO}_3$  [21, 22], pero esta propiedad no es única para la ferrita de bismuto, también han sido otros materiales como, por ejemplo:  $\text{YMnO}_3$  [23], entre otros.

Estos materiales multiferroicos son una muy buena oportunidad de estudio debido a sus aplicaciones en celdas fotovoltaicas combinando una unión p-n como en una celda solar convencional. Así se puede incrementar la eficiencia del cosechamiento de energía [24].

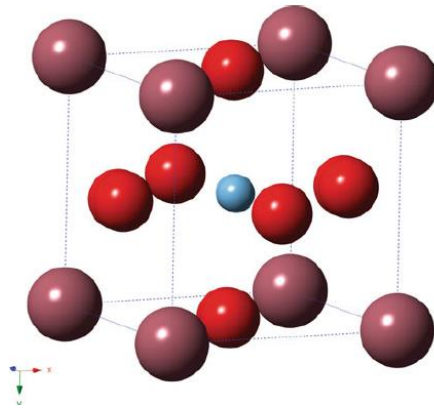
#### 1.4 Perovskitas.

El titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) fue el primer mineral con estructura tipo perovskita descubierto, encontrado en Rusia por Gustav Rose en 1839, nombrado así por el mineralogista Lev Perovski [25]. La palabra “perovskita” ha sido utilizada para describir compuestos con estructuras idénticas.

Los materiales con estructura tipo perovskita han sido altamente estudiados. Esta categoría de óxidos metálicos tienen una estructura cubica simple y con una formula general  $\text{ABO}_3$  [13].

A partir de la formula general de las perovskitas el catión B es de un tamaño más pequeño que el catión A, puesto que el tamaño le dará oportunidad de posicionarse en las posiciones octaédricas de la celda [26,27].

El catión B regularmente es ocupado por metales en transición donde generalmente trabajan con valencia +2, +3 y +4, si se sustituye el catión B en el material original éste afectará directamente sus propiedades eléctricas y magnéticas [28].



*Figura 4. Representación esquemática de la celda de perovskita tomada de [27].*

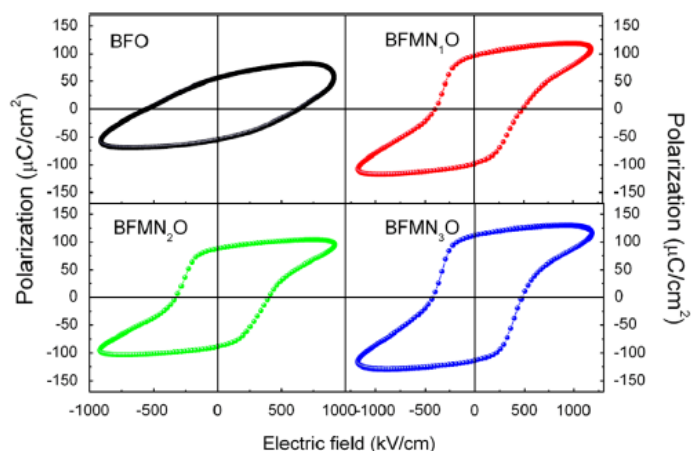
Otro de los factores que pueden afectar a las propiedades de este tipo de materiales es la formación de vacancias en la red produciendo un material no estequiométrico que se verá afectado en las propiedades eléctricas y magnéticas. Uno de los factores más importantes es la característica de las perovskitas, estas exhiben una variedad de transiciones de fase estructurales. Este crecimiento de nuevas fases en el material es debido a que la perovskita es la base de la formación de estas fases las cuales provocan un cambio en las propiedades del material final [29]. Cada uno de estos factores influye y contribuyen en las extremadamente en las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas de los óxidos de tipo perovskita [30].

Una estructura tipo perovskita ideal estará representada por el grupo espacial  $Pm-3m$ , donde se representa la estructura con una fase cubica. Esta estructura presenta un comportamiento paraeléctrico [30,31] que, a diferencia de la ferroelectricidad, los materiales paraeléctricos se polarizan, pero no retienen la polarización.

## 1.5 Ferrita de Bismuto.

La ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) ha sido fuertemente estudiada y ha atraído el interés de muchos investigadores. Primeramente, por presentar excelentes propiedades multiferroicas a temperatura ambiente, con un alto potencial en aplicaciones electrónicas [32], en segundo lugar, por ser un material libre de plomo. Presenta una temperatura de Curie de  $850^\circ\text{C}$  [33] y presenta un comportamiento antiferromagnético por debajo de la temperatura de Néel ( $367^\circ\text{C}$ ) [34], con una estructura romboedra [35] con un grupo espacial  $R3c$  [34], pero también se han reportado fases como tetragonal [32] y monoclinica [36]. La ferrita de bismuto presenta una cicloide magnética entre 62 y 64 nm y un comportamiento antiferromagnético tipo-G en la dirección cristalográfica [101] [37,38]. La ferrita de bismuto se fabricó por primera vez en el año 1950 y desde entonces se ha estado en busca de una aplicación basada en sus propiedades magnetoeléctricas [39].

La ferrita de bismuto al ser una estructura tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) donde el catión A es equivalente al bismuto y el catión B equivale al hierro. La ferrita de bismuto puede ser dopada y sustituir algunos cationes B de la estructura para así modificar sus propiedades como, por ejemplo; si se dopa con manganeso y níquel, afecta las propiedades ferroeléctricas [40]. Como se puede notar en la figura 5 incluso modificando las cantidades del dopante se pueden llegar a diferentes resultados. Para la modificación de las propiedades ferroeléctricas también se han reportado otras tierras raras como lantano, praseodimio, neodimio, terbio, niobio y cerio. El incremento de las propiedades ferroeléctricas es así atribuido a la deformación de la estructura. [41,42,43,44,45,46,47,48,49]. Se ha discutido que la ferroelectricidad en la ferrita de bismuto es inducida por la distorsión de los pares electrónicos  $6s^2$  en el ion  $\text{Bi}^{+3}$  [50].



**Figura 5.** Histéresis eléctrica para la ferrita de bismuto dopada manganeso (4%) y níquel en diferentes proporciones (1%, 2%, 3%) tomada de [40].

También, como se ha demostrado, agregando dopantes como elementos de transición se logran modificar las propiedades ferromagnéticas de la ferrita de bismuto. Por ejemplo, el cromo que distorsiona la estructura puede modificar el ángulo de los enlaces Fe-O-Fe y el orden del spin provocando un incremento en sus propiedades ferromagnéticas, pero con una pobre respuesta ferroeléctrica [51]. También se han reportado elementos como cobre, cobalto y níquel [52].

## 1.6 Métodos de obtención.

Existen diferentes métodos de obtención para la ferrita de bismuto los cuales el más utilizado para obtener polvos nanométricos es el proceso sol-gel que se menciona en la sección 1.6.1, el cual tomará más importancia en este documento por ser la técnica que se utilizará para la obtención de las cerámicas.

### 1.6.1 Proceso sol-gel.

Uno de los procesos para la obtención de polvos cerámicos es el proceso sol-gel. El proceso sol-gel es un proceso versátil basado en una solución para la fabricación de cerámicos y materiales amorfos. En general, el proceso sol-gel envuelve la formación de un sol donde se tendrá una suspensión coloidal con

partículas sólidas de tamaños menores a 200 nm y consecuentemente se unirán para formar un gel viscoso [27].

Esta técnica ha sido puesta en práctica desde los años 1800s, pero no fue explotada debido a los complejos mecanismos que envuelven la técnica hasta los años 1950s-1960s [53].

Utilizando el método Pechini, un método basado en la patente del inventor Maggio P. Pechini, donde el catión de interés es proporcionado por la sal y se le adiciona una disolución como el etilenglicol, se mezcla en agitación continua donde las partículas de la suspensión coloidal (sol) se unirán y se formará un líquido viscoso (gel) [54,55].

Estudios han reportado numerosos resultados de ferrita de bismuto obtenida por el proceso sol-gel [7,48,56,57,58], dando a lugar motivación debido a buenos resultados reportados en la literatura para la obtención del blanco libre de fases secundarias.

### **1.6.2 Reacción en estado sólido.**

Para que una reacción sea considerada de estado sólido debe darse la reacción entre dos o más materiales sólidos sin usar disolventes en el proceso, el proceso consiste en la molienda de los sólidos, donde la energía calorífica permitirá la formación de un nuevo compuesto. En este método es propicio para la formación de partículas de mayor tamaño a diferencia del método sol-gel ideal para crear nanopartículas. Estudios han reportado resultados sobre ferritas de bismuto por medio de esta técnica [59,60].

## **II. JUSTIFICACIÓN.**

La alta demanda en dispositivos como sensores, aplicaciones eléctricas y electrónicas han posicionado a los materiales multiferroicos como materiales de gran potencial debido a su propiedad de conmutación (switching) para dispositivos de almacenamiento digital [61, 62]. Otra de las aplicaciones donde la ferrita de bismuto se ve como un candidato prometedor es en los dispositivos de memorias ferroeléctricas de acceso aleatorio (FeRAM) en el cual es necesario encontrar un material que tenga una buena polarización remanente y un voltaje coercitivo bajo para las velocidades de escritura y lectura [63,64]. Por supuesto una optimización de diseño, razón por la cual se busca encontrar un material que cumpla con las características nanométricas [63].

## **III. HIPÓTESIS.**

Se modificará estructural y morfológicamente la ferrita de bismuto en función del exceso de bismuto y la temperatura de sinterización.

## **IV. OBJETIVOS.**

### **4.1 Objetivo general.**

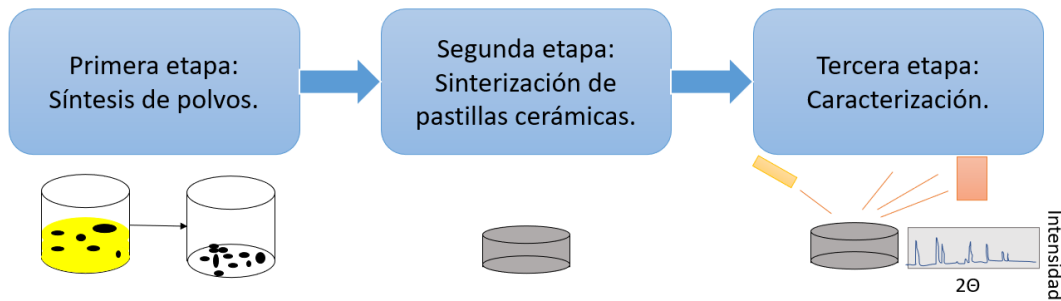
Desarrollar y caracterizar cerámicas basadas en ferrita de bismuto dopadas y puras.

### **4.2 Objetivo específico.**

- Obtener blancos estables y con la fase correcta basados en ferrita de bismuto ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$  y  $\text{BiFeO}_3$ ).
- Caracterizar estructuralmente los polvos y blancos.
- Caracterizar morfológicamente las cerámicas.
- Caracterizar por lazo de histéresis magnético por PPMS con sonda VSM.

- Caracterizar por lazo de histéresis eléctrico.

## V. METODOLOGÍA.



*Figura 6. Breve resumen de la metodología.*

En la figura 6 se muestra un breve resumen de la metodología a seguir desde la obtención de polvos a partir de sales de nitratos hasta obtener un cerámico donde se espera que se libere de fases secundarias, esto se comprobará con la caracterización estructural.

### 5.1 Primera etapa, síntesis de polvos.

En esta etapa el objetivo final es obtener polvos cerámicos de ferrita de bismuto dopada, a partir de nitrato de hierro, nitrato de bismuto y otras fuentes de nitratos como dopantes, los cuales se agregarán dependiendo de la muestra que se busca generar como se explica en la tabla 1. El proceso sucede en dos etapas, la primera etapa: Se agregan todos los nitratos sólidos junto con una solución de etilenglicol por el método sol-gel en baño térmico a  $65^{\circ}\text{C}$  -  $85^{\circ}\text{C}$  (dependiendo de la composición) con un tiempo de disolución tapado de 15 minutos, en la segunda etapa se seca el gel por 24 horas. De esto se obtendrán los polvos. Una vez obtenidos los polvos se calcinarán a  $600^{\circ}\text{C}$  por 2 h para la eliminación de la materia orgánica remanente en los polvos de BFO.



Para el cálculo de las cantidades de reactivos sólidos que se utilizaron en la síntesis se utilizó la siguiente ecuación.

$$X_g = \frac{(M_{reactivo}) \left( \frac{W}{M_{composición}} \right) (X)}{P}$$

Donde:

$X_g$  = Peso del reactivo que se tiene que colocar a la solución.

$M_{reactivo}$  = Peso molecular del reactivo utilizado.

$W$  = Cantidad de polvo que se planea sintetizar.

$M_{composición}$  = Peso molecular total de la composición a realizar.

$X$  = Porcentaje de contribución del elemento de la composición a realizar.

$P$  = Pureza del reactivo que se utiliza.

Para el cálculo de los solventes en la solución se utiliza una ecuación similar.

$$X_g = \frac{(M_{reactivo}) \left( \frac{W}{M_{composición}} \right) (F)}{(P) (\rho)}$$

Donde:

$X_g$  = Peso del reactivo que se tiene que colocar a la solución.

$M_{reactivo}$  = Peso molecular del reactivo utilizado.

$W$  = Cantidad de polvo que se planea sintetizar.

$M_{composición}$  = Peso molecular total de la composición a realizar.

$F$  = Factor de contribución.

$P$  = Pureza del reactivo que se utiliza.

$\rho$  = Densidad del solvente.

**Tabla 1.** En esta tabla se muestra los diferentes dopantes que se utilizarán para las pastillas cerámicas.

Muestra BFO	Dopantes
1	Sin dopantes
2	Ba-Cr

### 5.1.1 Síntesis sol-gel (Método etilenglicol) de ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ).

Todas las síntesis de ferrita de bismuto sin dopar variando la cantidad de exceso de bismuto (1%, 2%, 3%, 4% y 5% de bismuto) fueron llevadas a cabo a la misma temperatura de reacción ( $71^\circ\text{C}$ ) en baño térmico y en cada una de las muestras se siguió la misma metodología; se agregó a un vaso de precipitado de 250 mL las cantidades pesadas de nitrato de bismuto (III), nitrato de hierro (III) y la cantidad volumétrica requerida de etilenglicol. Se sometieron a agitación por 15 minutos con el vaso de precipitado tapado a la temperatura mencionada. Una vez destapado el vaso se deja secar por 24 horas para obtener un xerogel.

Para las síntesis de 1g de ferrita de bismuto con un exceso de 1%, 2%, 3%, 4% y 5% de bismuto, por medio del método químico de sol-gel, se utilizaron los reactivos y cantidades de la tabla 2.

**Tabla 2.** Se muestran los reactivos, purezas y cantidades para la síntesis de 1g de BFO (1% - 5%).

Reactivo	Pureza	Cantidades				
		BFO1%	BFO2%	BFO3%	BFO4%	BFO5%
Nitrato de bismuto (III) pentahidratado	99.99%	1.56625 g	1.58183 g	1.59723 g	1.61272 g	1.62831 g
Nitrato de hierro (III) nonahidratado	99.99%	1.29155 g				
Etilenglicol	99.90%	7.7 mL				

### **5.1.2 Síntesis sol-gel (Método PVA-Etilenglicol) de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ ), temperatura de la solución: 65°C.**

Para obtener polvos cerámicos de  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$  variando la cantidad de exceso de bismuto en 0%, 1%, 2%, 3%, 4% y 5%, se siguió la misma metodología presentada anteriormente. La razón del exceso de bismuto es la de compensar las pérdidas de bismuto debido a la alta volatilización de este y lograr obtener un compuesto lo más cercano a la estequiometría requerida.

Para la síntesis de 1g de ferrita de bismuto dopada con bario y cromo con un exceso de 0%, 1%, 2%, 3%, 4% y 5% de bismuto con el propósito de obtener una composición  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$  por lo cual se utilizaron los reactivos y cantidades de la tabla 3.

En la síntesis de 1g de cada una de las muestras se siguió la misma metodología: en un vaso de precipitado de 250mL se colocaron las cantidades de nitrato de hierro (III), nitrato de bismuto (III), nitrato de cromo y nitrato de bario. Se vertió las cantidades de agua destilada y ácido nítrico. Después, el vaso de precipitado con la solución se colocó sobre una parrilla calibrada para que la solución esté a 65°C y con el vaso de precipitado tapado se sometió a agitación por 15 minutos. Una vez concluidos los 15 minutos y comprobando que los sólidos estén completamente disueltos en la solución se prosiguió a agregar la cantidad requerida de PVA, de igual manera la solución tapada se sometió a agitación y temperatura por 15 minutos. Al pasar los 15 minutos se comprobó que el PVA estuviera completamente disuelto en la solución y se prosiguió a verter el etilenglicol. Al igual que con la temperatura y la agitación se esperaron 15 minutos. Concluidos los 15 minutos y verificando que no hubiera sólidos en la solución, se destapó la solución y se dejó secar por 24 horas.

**Tabla 3.** Se muestran los reactivos, purezas y cantidades para la síntesis de 1g de BFOBaCr (0% - 5%).

Reactivo	Pureza	Cantidades				
		BFOBaCr1%	BFOBaCr2%	BFOBaCr3%	BFOBaCr4%	BFOBaCr5%
Nitrato de bismuto (III) pentahidratado	99.99%	1.23421g	1.24644g	1.25887g	1.27122g	1.28359g
Nitrato de hierro (III) nonahidratado	99.99%	1.32943g	1.32947g	1.32945g	1.32940g	1.32948g
Nitrato de bario	99.30%	0.22321g	0.22319g	0.2232g	0.22321g	0.22315g
Nitrato de cromo	98.50%	0.04138g	0.04139g	0.0413g	0.04135g	0.04134g
Agua destilada	99.90%	32.85mL				
Ácido nítrico	100%	1.7mL				
PVA (10,000)	99.90%	0.29884g	0.29892g	0.29892g	0.29884g	0.29885g
Etilenglicol	99.90%	1.9mL				

### 5.1.2 Síntesis sol-gel (Método PVA-Etilenglicol) de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ ), temperatura de la solución: 85°C.

De igual manera que en la síntesis de la sección 5.1.1 se siguió la misma metodología. Para la síntesis de 1g de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo con excesos de 0% (85BFOBaCr0%), 1% (85BFOBaCr1%), 2% (85BFOBaCr2%), 3% (85BFOBaCr3%), 4% (85BFOBaCr4%) y 5% (85BFOBaCr5%) de bismuto por el método de sol-gel con el propósito de obtener una composición  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$  por lo cual se utilizaron los reactivos y cantidades de la tabla 3.

### 5.2 Segunda etapa, sinterización de pastillas cerámicas.

Para calcinación de todas las muestras se utilizó un horno convencional de marca MTI, modelo KSL 1100 X.

Los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$  fueron sometidos a calcinación a temperatura de  $600^\circ\text{C}$  por 2 horas para la eliminación de materia orgánica remanente proveniente de la síntesis.

Se tomo 0.15 g de cada una de las muestras en polvo, que posteriormente fueron colocadas en un embolo de 8mm de diámetro para formar pastillas cerámicas, éstas fueron prensadas en una prensa uniaxial a 1 MPa de carga por 15 segundos.

### 5.2.1 Sinterización de $\text{BiFeO}_3$ .

Una vez obtenidas las pastillas en verde, pasamos al proceso de sinterizado; para las muestras de  $\text{BiFeO}_3$  se siguió el proceso de sinterización rápida en fase líquida [Ref] en un horno tubular con una inclinación de  $20^\circ$ . Para este proceso el horno es llevado a la temperatura deseada, y una vez que este alcanza la temperatura se introduce una canaleta abierta por la cual la muestra roda hacia el centro del horno. Las pastillas cerámicas fueron sometidas por 2 minutos a temperaturas de  $810^\circ\text{C}$ ,  $825^\circ\text{C}$ ,  $840^\circ\text{C}$  y  $855^\circ\text{C}$ . Las muestras que fueron creadas para los análisis de  $\text{BiFeO}_3$  se resumen en la tabla 4.

**Tabla 4.** Tabla de temperaturas de sinterización y excesos que se utilizaron para las muestras cerámicas de  $\text{BiFeO}_3$ .

Exceso de Bi	Temperaturas de sinterización			
	$810^\circ\text{C}$	$825^\circ\text{C}$	$840^\circ\text{C}$	$855^\circ\text{C}$
1%	X	X	X	X
2%	X	X	X	X
3%	X	X	X	X
4%	X	X	X	X
5%	X	X	X	X

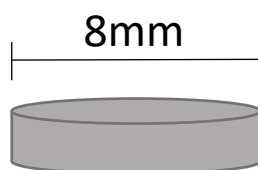
### 5.2.2 Sinterización de $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ .

Las muestras de  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$  fueron sinterizadas de manera convencional por 90 minutos a temperaturas de  $800^\circ\text{C}$ ,  $820^\circ\text{C}$ ,  $840^\circ\text{C}$  y  $860^\circ\text{C}$ . En la tabla 5 se resumen las cerámicas que fueron creadas para su análisis. Es

importante mencionar que fueron dos series con dos diferentes temperaturas de síntesis (65°C y 85°C).

**Tabla 5.** Tabla de temperaturas y excesos que se utilizaron para las muestras cerámicas de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr.

Exceso de Bi	Temperaturas de sinterización			
	800°C	820°C	840°C	860°C
0%	X	X	X	X
1%	X	X	X	X
2%	X	X	X	X
3%	X	X	X	X
4%	X	X	X	X
5%	X	X	X	X



**Figura 7.** Ilustración representativa de las pastillas obtenidas a partir de polvos cerámicos.

### 5.3 Tercera etapa, caracterización.

A continuación, se mostrará una lista para la caracterización de las muestras cerámicas.

- Difracción de rayos x (DRX) [Panalytical XpertPRO modelo Empyrean y Bruker AXS Modelo D8 ADVANCE DAVINCI].
- Microscopia electrónica de barrido (MEB) [Hitachi modelo SU3500].
- Espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDS).
- Mediciones magnéticas por PPMS (sistema de medición de propiedades físicas) por sonda VSM (magnetización de muestra vibrante).
- Mediciones ferroeléctricas en un equipo Radiant.

- Generación de gráficos: realizada por medio del software OriginPro 2018 [65].

Los resultados obtenidos serán mostrados en la sección VI de resultados.

## **VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

### **6.1 Ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ).**

#### **6.1.1 Difracción de rayos X.**

Todos los resultados obtenidos por difracción de rayos X en las muestras de las figuras 8 a 12 fueron obtenidos usando un equipo marca Bruker con un detector LynxEye y un equipo de marca Panalytical con un detector X'celerator, con paso de 0.017 y tiempo de paso de 60 segundos.

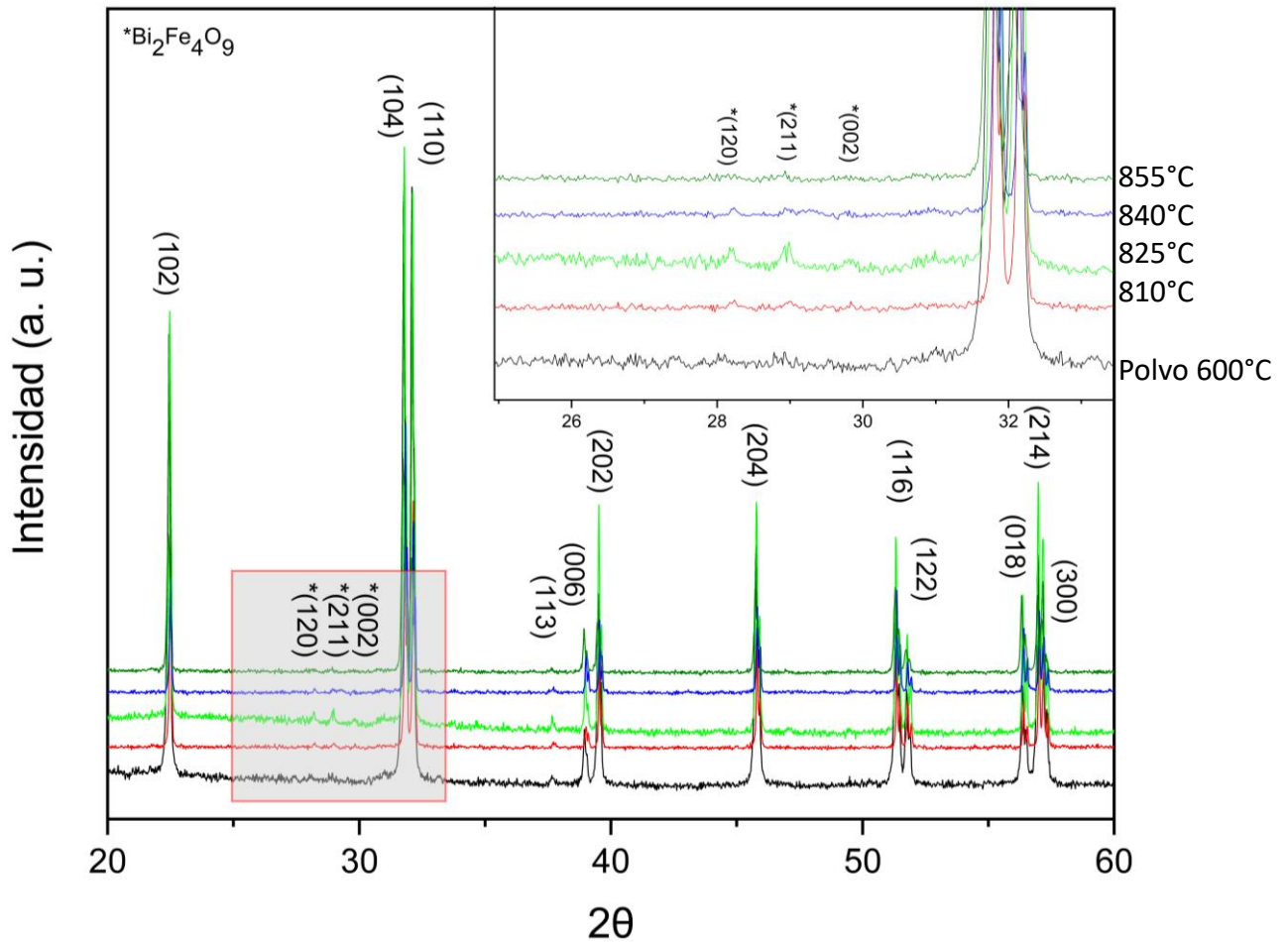
En cada uno de los difractogramas las curvas fueron representadas del mismo color y orden para las mismas condiciones de sinterización. En orden de abajo hacia arriba se colocó la curva del polvo calcinado a 600°C, después la muestras cerámicas sinterizadas a 810°C, 825°C, 840°C y 855°C.

En la figura 8 se muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos X de las muestras de ferrita de bismuto con 1% de exceso de bismuto. Los planos cristalográficos de las fases secundarias están representados con \* ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ).

Se pueden apreciar picos bastante afilados, por lo que se espera tamaños de cristalita relativamente grandes; una fase de ferrita de bismuto romboedraal comprobable debido al desdoblamiento de los picos referentes a la difracción de los planos cristalográficos (104) y (110); y también a la difracción del plano cristalográfico (113).

Se logran apreciar la presencia de fases secundarias representadas en la figura 8 con \*. La formación de las fases secundarias es debido a la temperatura y el tiempo

puesto que la estructura tipo perovskita es la base a la formación de nuevas fases es fácil que se descomponga en fases ricas en hierro o ricas en bismuto.



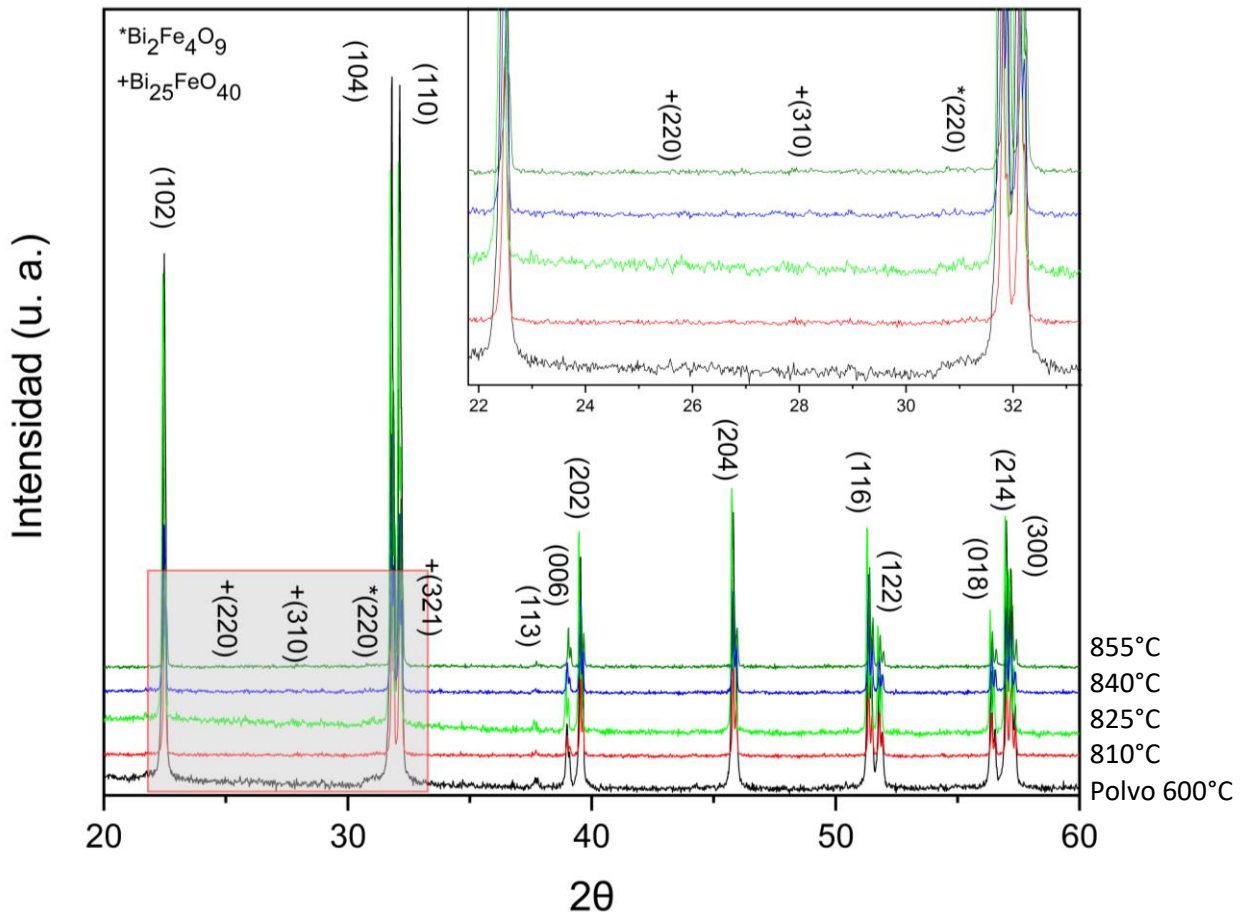
**Figura 8.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra BFO 1%, la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \*.

En la figura 9 se representan los resultados obtenidos de las muestras de ferrita de bismuto con 2% de exceso. En esta figura los planos cristalográficos de las fases secundarias que se logran apreciar son representadas con \* ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) y con + ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ).

De igual forma que en la figura 8 se logran ver picos afilados, la estructura romboedra en la ferrita de bismuto y la presencia de fases secundarias pero una

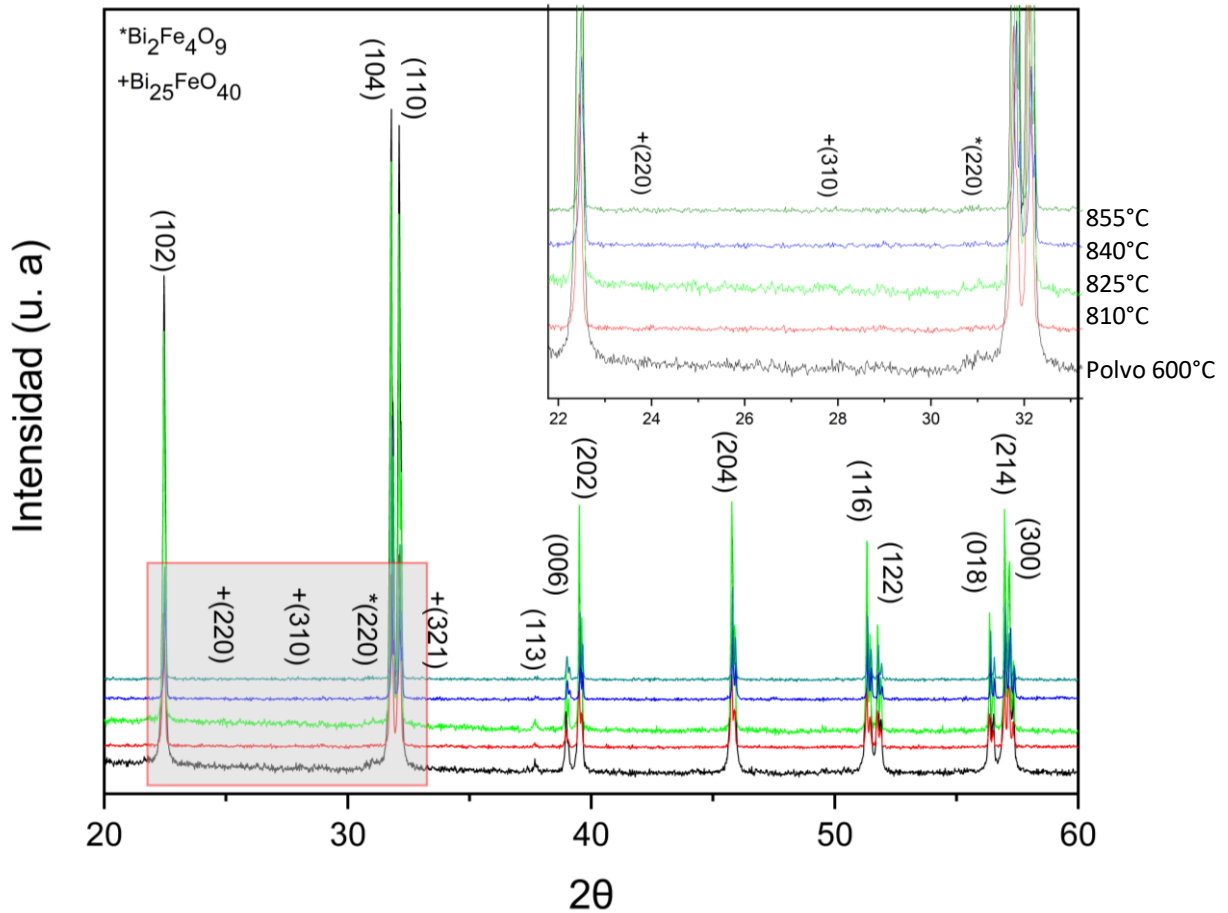


gran disminución en las intensidades de las mismas a la temperatura de 825°C por 2 minutos al momento de ser graficada individualmente.



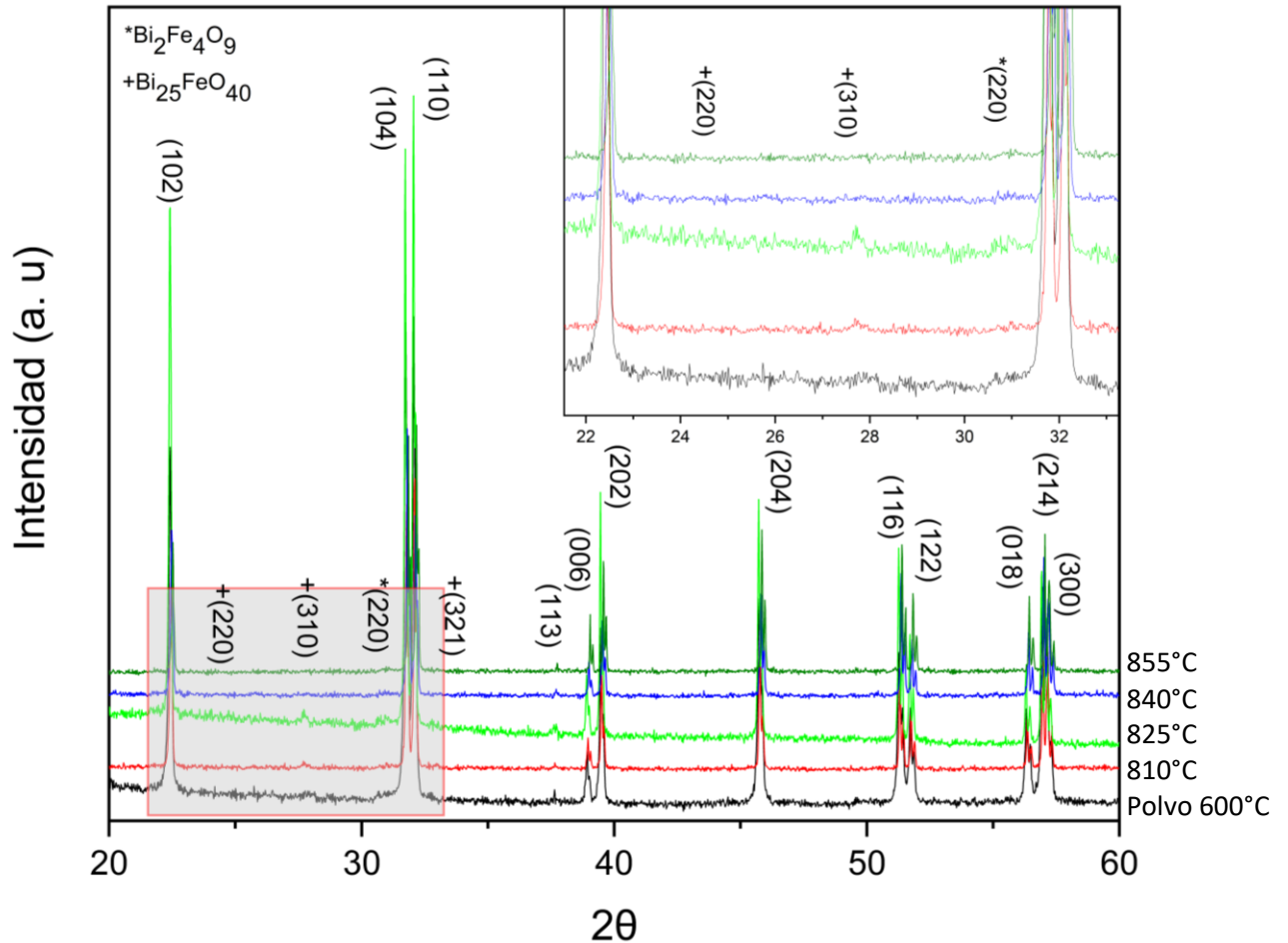
**Figura 9.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra BFO2%, la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \* y la fase secundaria de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  está representada en los planos con +.

En la figura 10 se muestran los resultados obtenidos a partir de las muestras de ferrita de bismuto con 3% de exceso de bismuto. De la misma forma que en los resultados anteriores de las figuras 9 y 10 se observa la estructura romboedra en las muestras, picos afilados. En estas muestras se logra apreciar una gran disminución en las fases secundarias en la muestra que fue sinterizada a 840°C por 2 minutos.



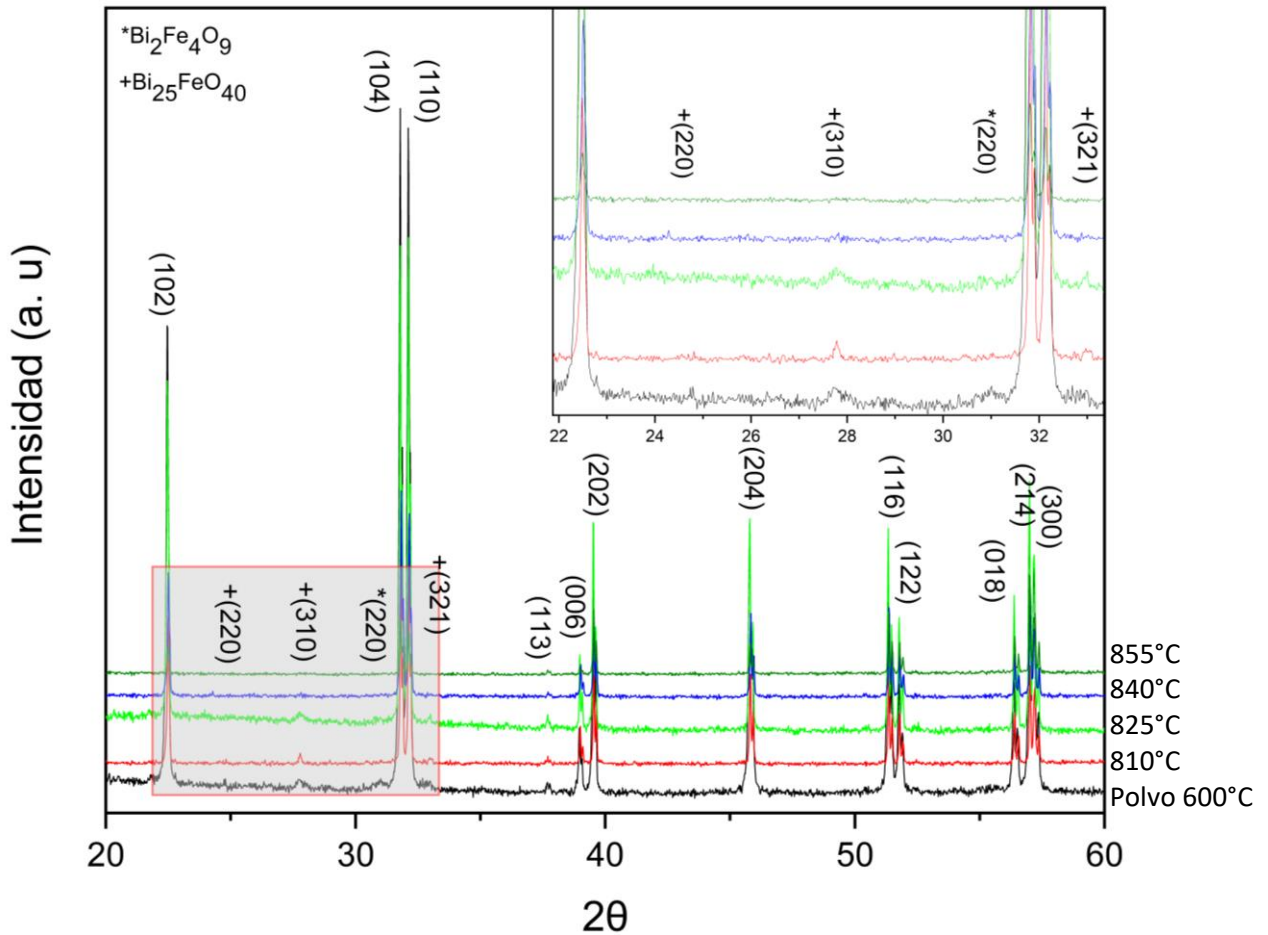
**Figura 10.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra BFO3%, la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \* y la fase secundaria de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  está representada en los planos con +.

Los resultados obtenidos a partir de las muestras de ferrita de bismuto con 4% de exceso de bismuto son graficados en la figura 11. Se aprecia la fase romboedrica en la ferrita, picos filados y una disminucion considerable en las fases secundarias a la temperatura de sinterizacion de 855°C. Tambien podemos observar una tendencia con el aumento de exceso de bismuto se requiere mayor temperatura para formar una fase mas limpia.



**Figura 11.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra BFO4%, la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \* y la fase secundaria de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  está representada en los planos con +.

En la figura 12 se representan los resultados de ferrita de bismuto con exceso de bismuto del 5%. Como en todos los resultados de difracción de rayos x, estas muestras presentan una fase romboedra y se evidencia la disminución de las fases secundarias con el incremento de temperatura de sinterización. Debido a la diferencia en intensidades respecto a una muestra a otra al momento de ser graficadas de forma individual, siguen apareciendo las fases incluso en la muestra que fue sinterizada a 850°C por 2 minutos.



**Figura 12.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra BFO5%, la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \* y la fase secundaria de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  está representada en los planos con +.

Basados en estos resultados de difracción de rayos X y al ser comparadas las muestras individualmente se lograron obtener fases limpias libres de fases secundarias en las muestras con 2% de exceso de bismuto sinterizada a 825°C, con 3% de exceso de bismuto sinterizada a 840°C y con 4% de exceso de bismuto sinterizada a 855°C. Se pudo observar que algunas de las muestras presentan textura, pero no se logró identificar alguna tendencia, o el factor que podría lograr formar textura. Podemos concluir que debido a que tenemos picos afilados, el tamaño de cristalita debería ser grande, esto se podría comprobar por análisis de refinamiento rietvel.

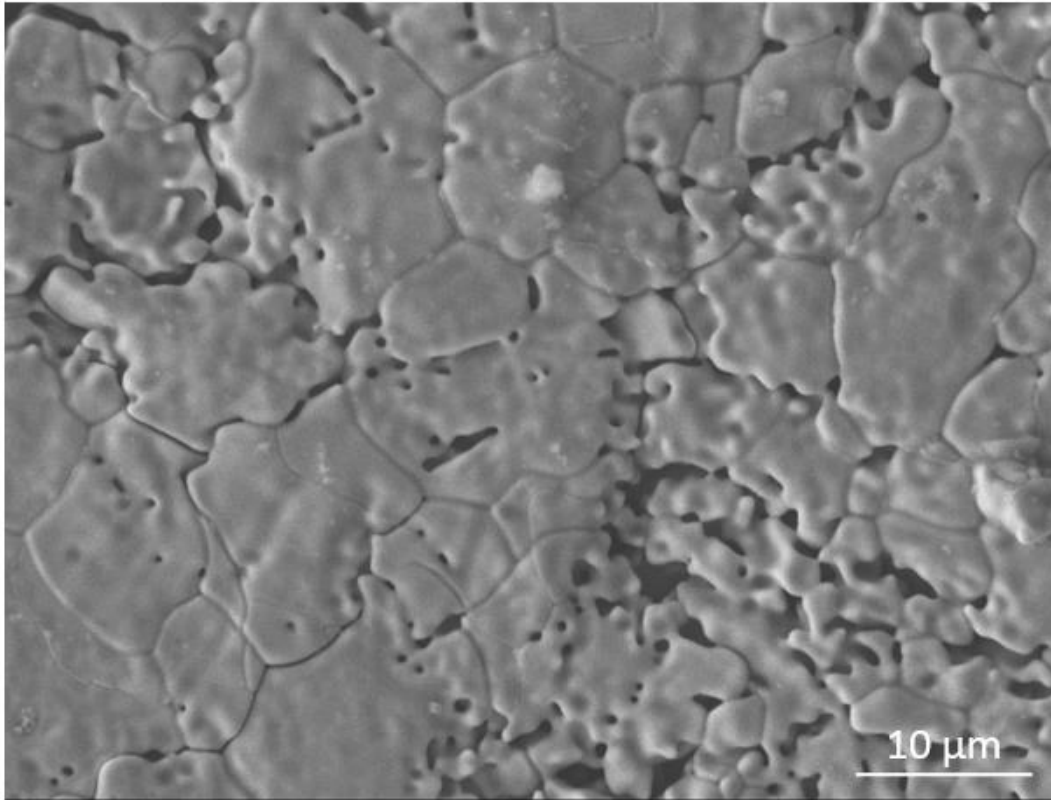
### **6.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).**

El análisis morfológico de las muestras de ferrita de bismuto pura fueron realizados por medio de microscopia electrónica de barrido y con ayuda del software ImageJ [66] se logró calcular tamaños de grano representativos en las muestras.

Recordando que la sinterización de estas muestras fue por sinterización rápida, tal que, el calentamiento brusco genera que la superficie se funda y así se formen los granos. Teniendo en cuenta esto, se espera que los tamaños de grano por sinterización rápida, sean relativamente grandes.

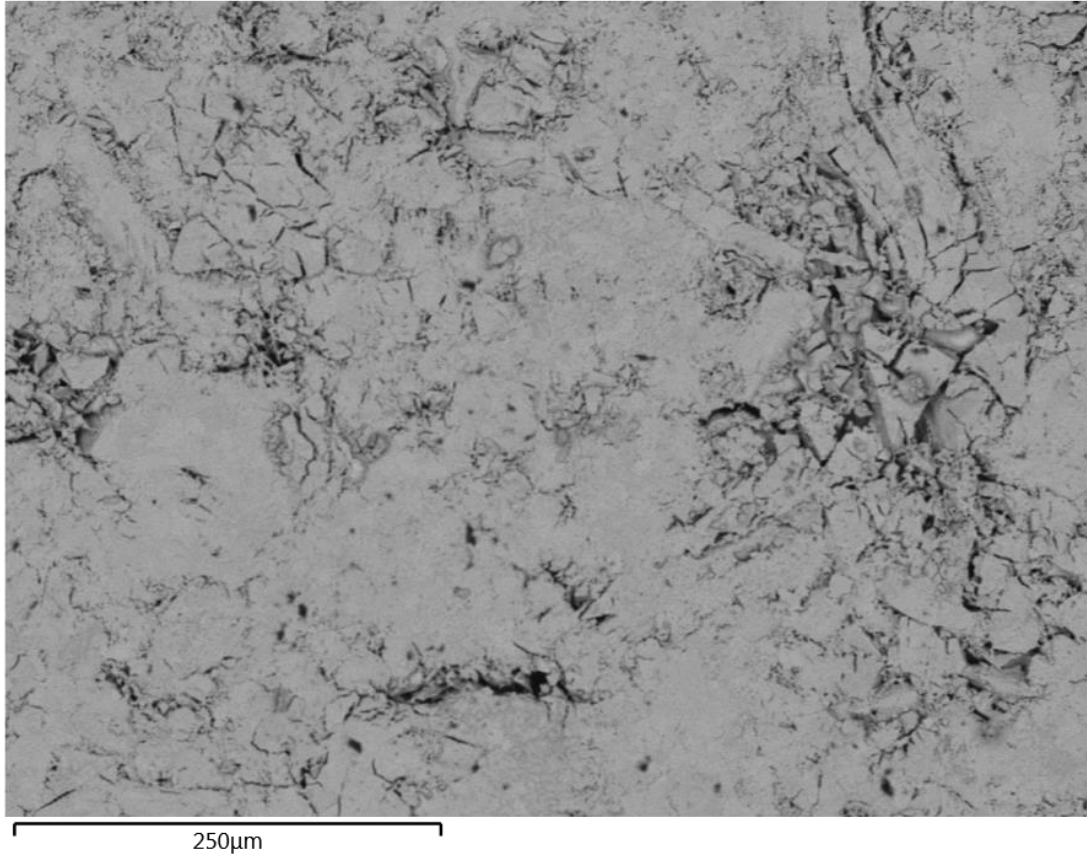
En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva, recordando la estequiometría del compuesto, se deberían obtener valores de oxígeno equivalente al 60% atómico y para el hierro y el bismuto 20% atómico cada uno.

Para el análisis de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 1% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$  se puede observar la imagen obtenida en la figura 13 en la cual se aprecia un tamaño de grano representativo con un rango de  $4\mu\text{m}$  y  $15.4\mu\text{m}$ . Un tamaño de grano grande podría ser representativo al tamaño de cristalita y puesto que en los resultados de DRX se obtuvieron picos muy afilados, se esperaba obtener tamaños de grano relativamente grandes.

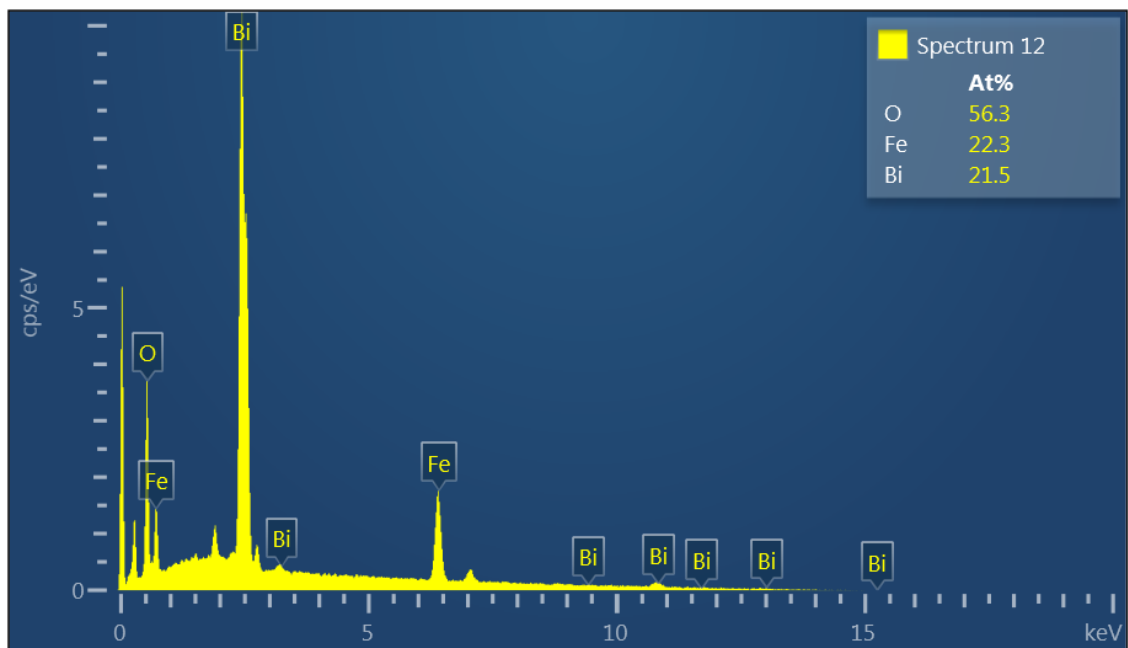


**Figura 13.** Micrografía superficial obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 1% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$ .

La figura 15 muestra los resultados de EDS de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 1% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$  en la zona de la figura 14. Obteniendo 56.3% atómico de oxígeno, 22.3% atómico de hierro y 21.5% de bismuto. Si comparamos los resultados obtenidos en rayos X (figura 8) se observan fases secundarias por lo que la variación podría ser debida a la presencia de fases secundarias, provocando así una variación en los valores.

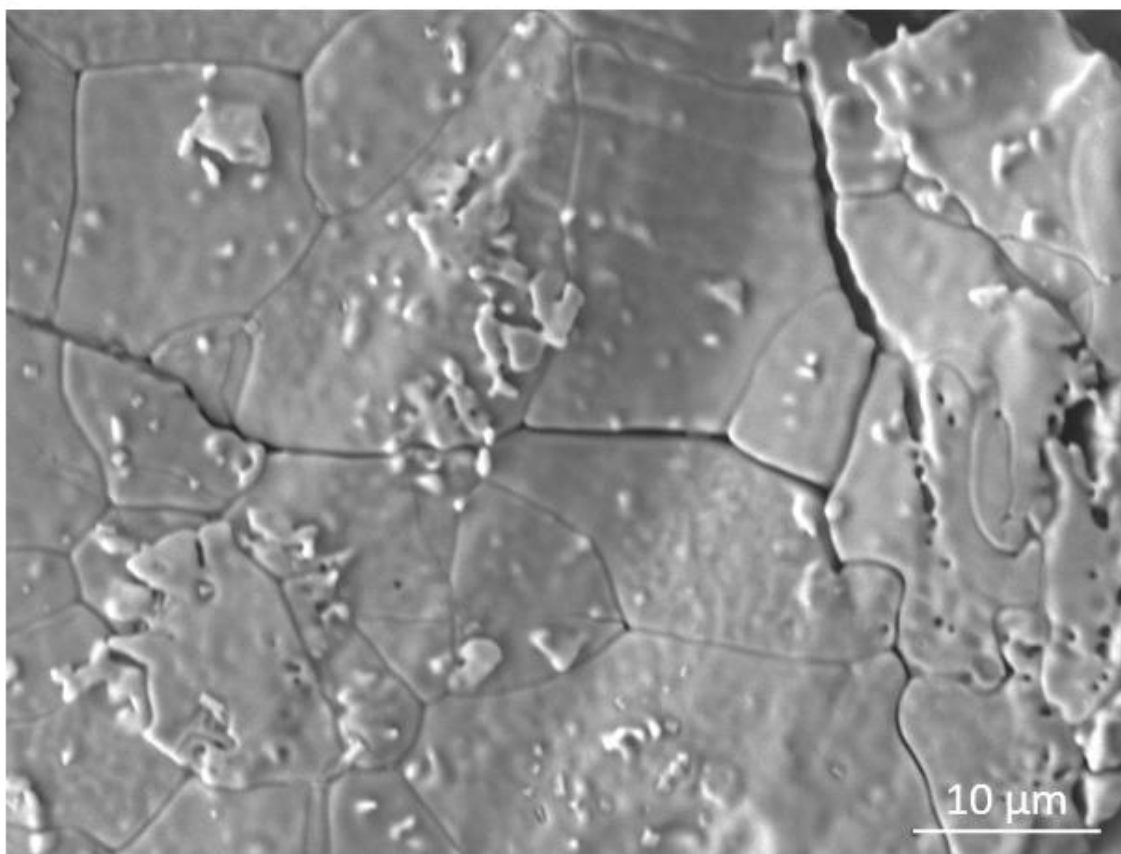


**Figura 14.** Micrografía obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 1% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$ , imagen utilizada para análisis EDS general.



**Figura 15.** EDS general representativo de la zona de la figura 14.

En la figura 16 se observa la imagen referente a la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 2% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$ , en la cual se puede apreciar un tamaño de grano de rango entre  $3.75\mu\text{m}$  a  $29.1\mu\text{m}$ . que de igual manera es relativamente grande y concuerda con los resultados obtenidos en DRX.

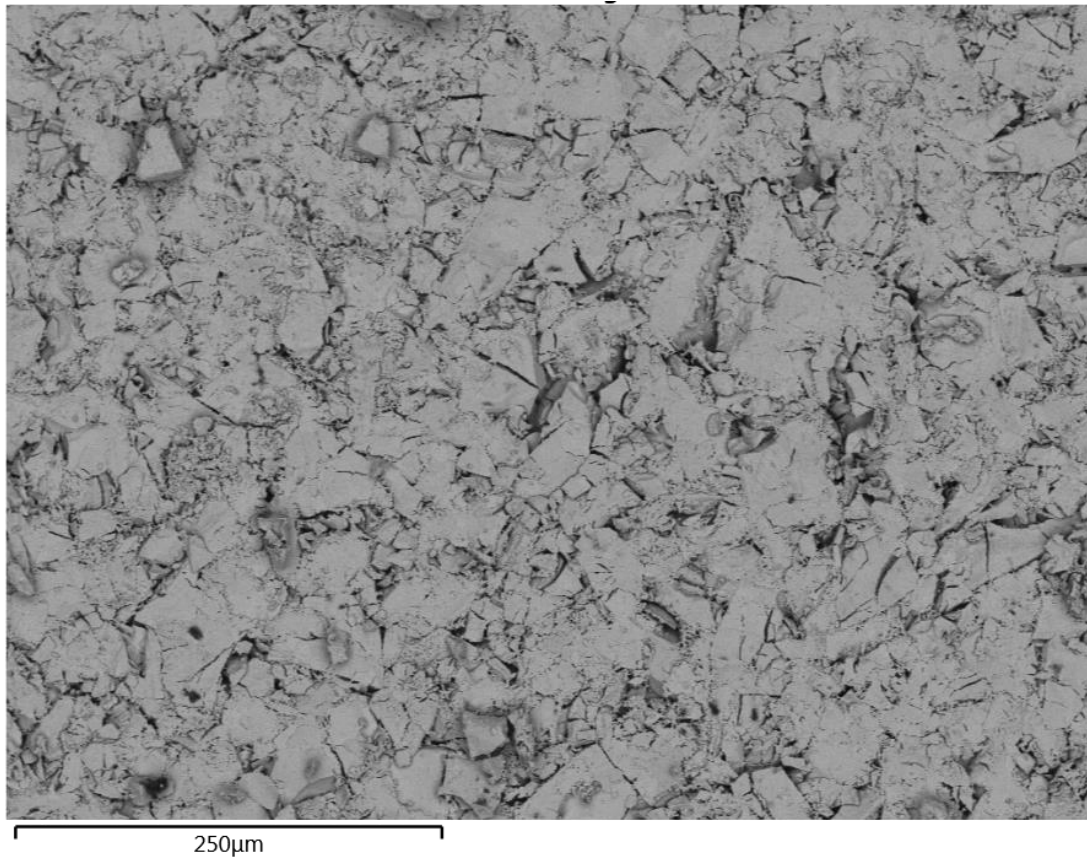


**Figura 16.** Micrografía superficial obtenida a partir de microscopía electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 2% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$ .

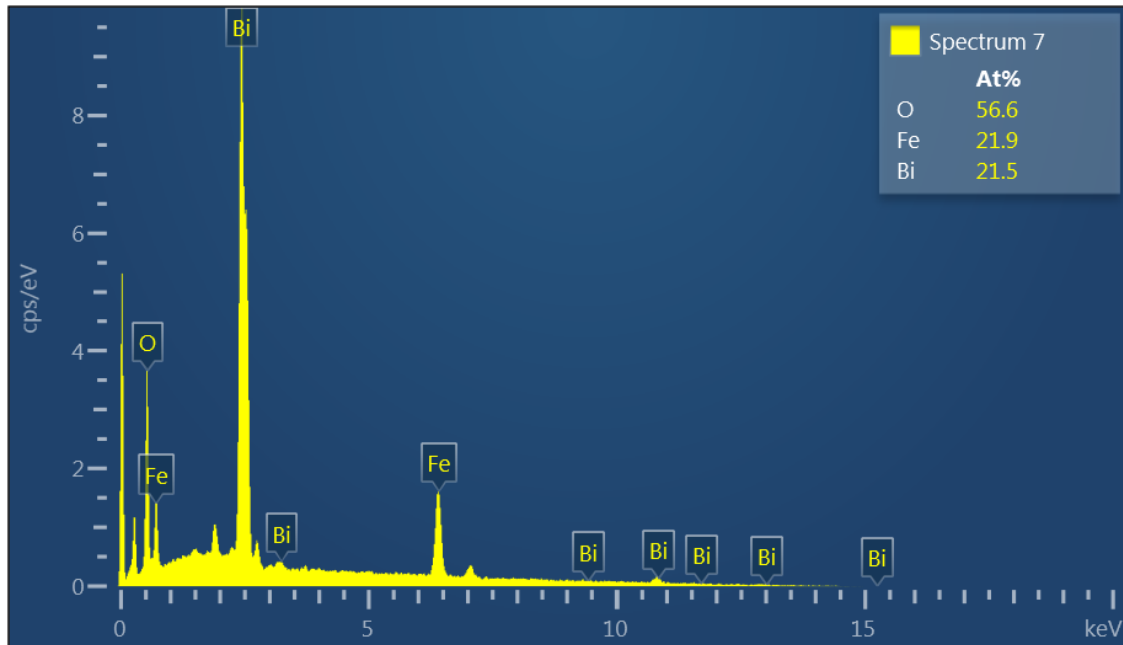
El resultado de EDS de la figura 18 refiere a la zona de la figura 17. El resultado muestra en porcentajes atómicos el oxígeno con 56.6%, el hierro con 21.9% y el bismuto con 21.5. Si comparamos los resultados obtenidos en rayos X (figura 9) se



observan fases secundarias por lo que la variación podría ser debida a la presencia de fases secundarias provocando una variación en los valores.

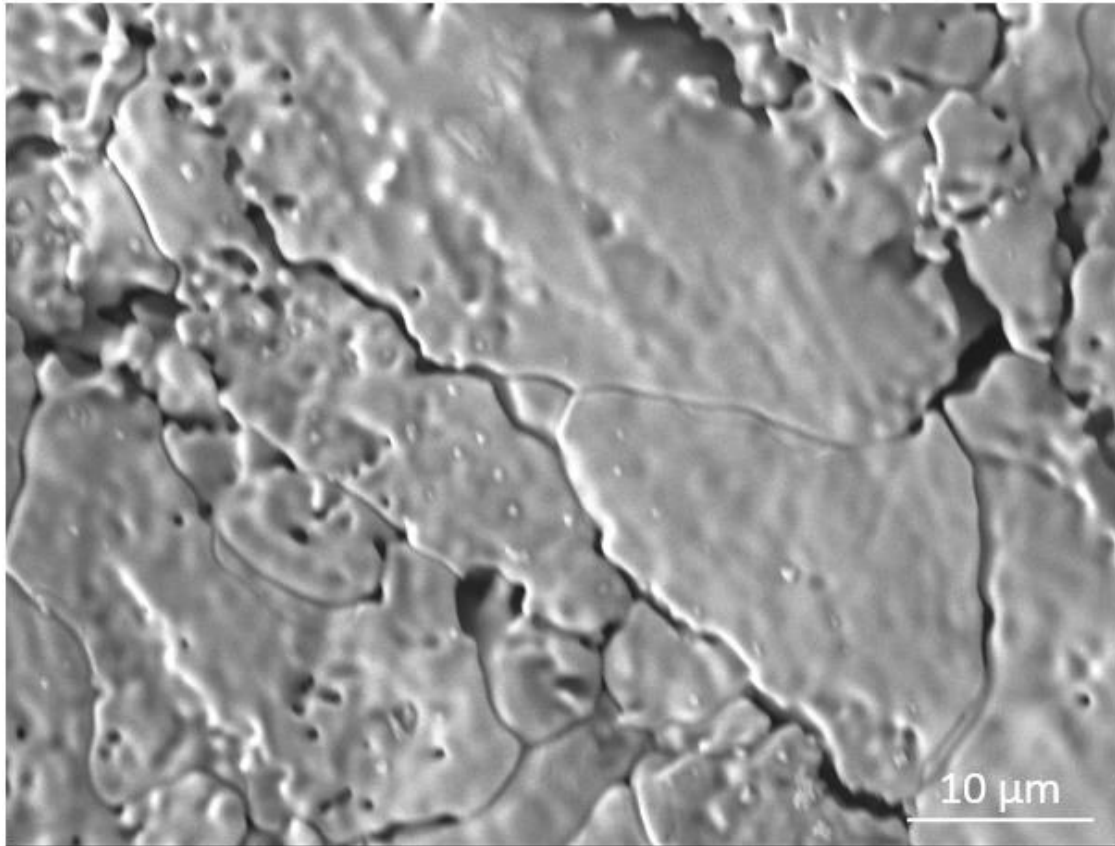


**Figura 17.** Micrografía obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 2% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$ , imagen utilizada para análisis EDS general.



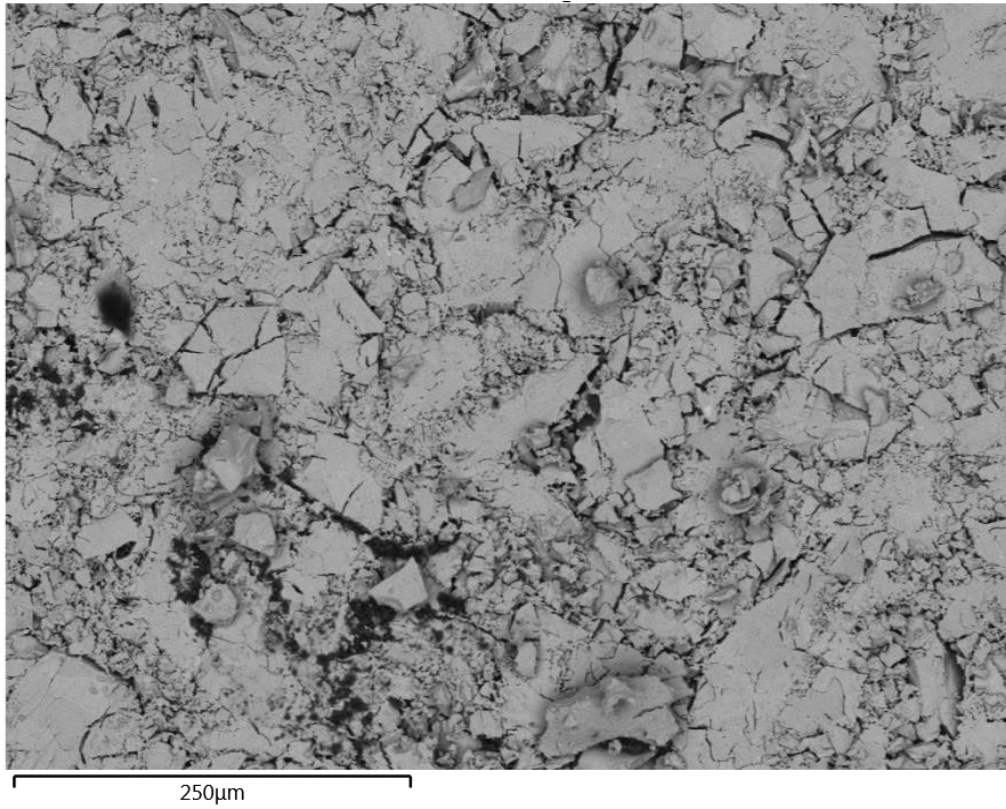
**Figura 18.** EDS general de la zona de la figura 17.

La imagen de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 3% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$  se observa en la figura 19. Se puede apreciar un tamaño de grano entre  $3.5\mu\text{m}$  a  $29.95\mu\text{m}$ .

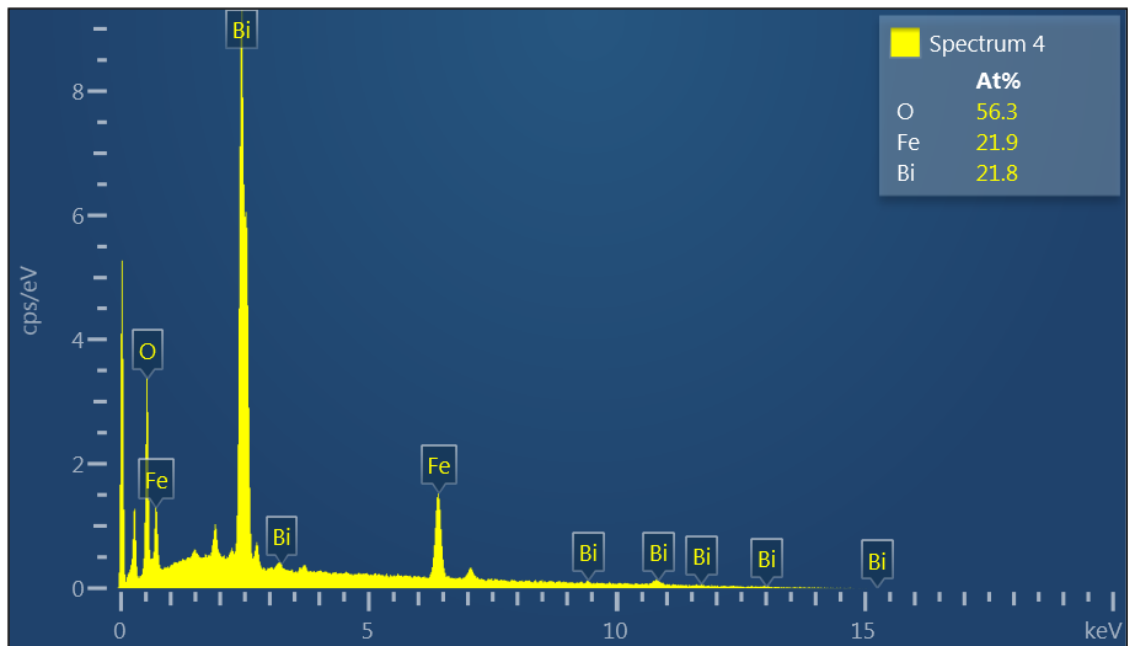


**Figura 19.** Micrografía superficial obtenida a partir de microscopía electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 3% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$ .

La figura 21 muestra los resultados de EDS de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 3% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$  en la zona de la figura 20. Obteniendo 56.3% atómico de oxígeno, 21.9% atómico de hierro y 21.8% de bismuto. Si comparamos los resultados obtenidos en rayos X (figura 10) se observan fases secundarias muy pequeñas, por lo que la variación podría ser debida a la presencia de fases secundarias, provocando así una variación en los valores, mientras que el bajo contenido de oxígeno podría ser provocado por vacancias el cual se podría comprobar por la técnica de XPS.

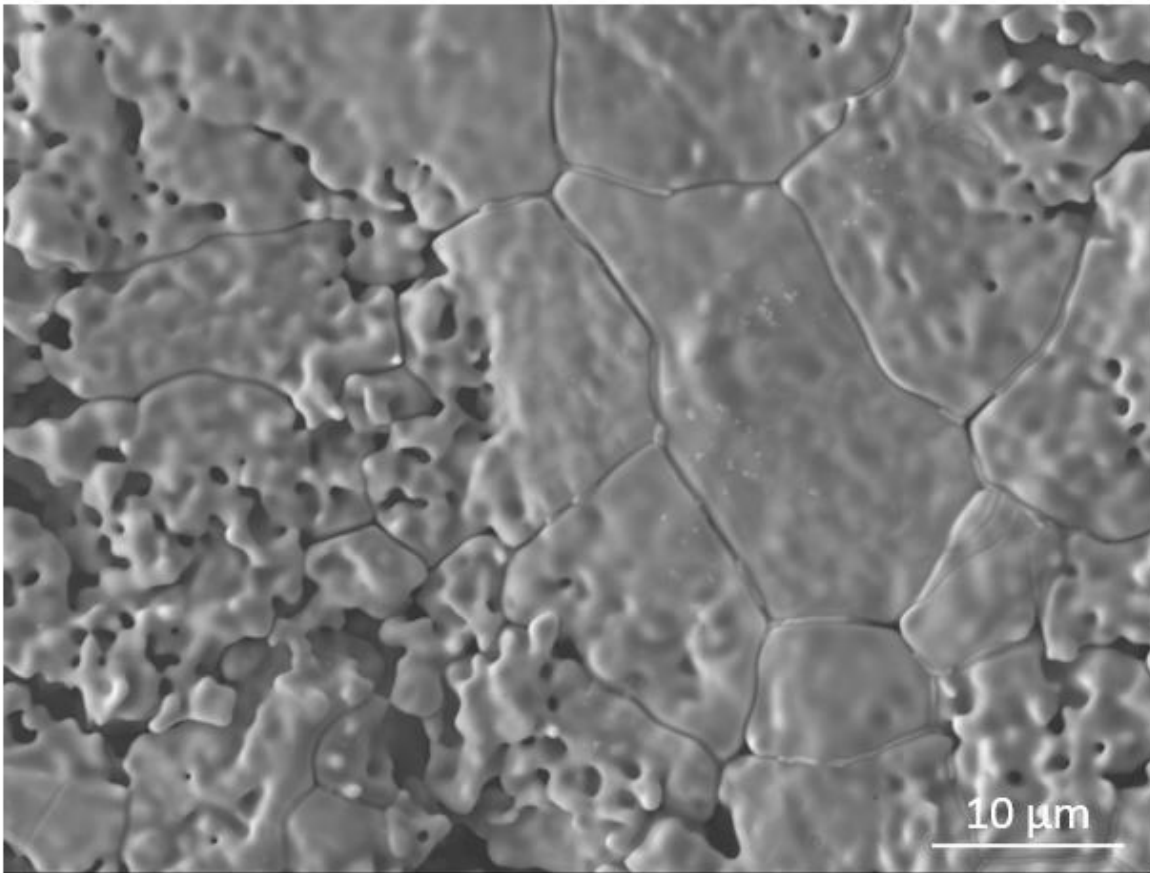


**Figura 20.** Micrografía obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 3% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$ , imagen utilizada para análisis EDS general.



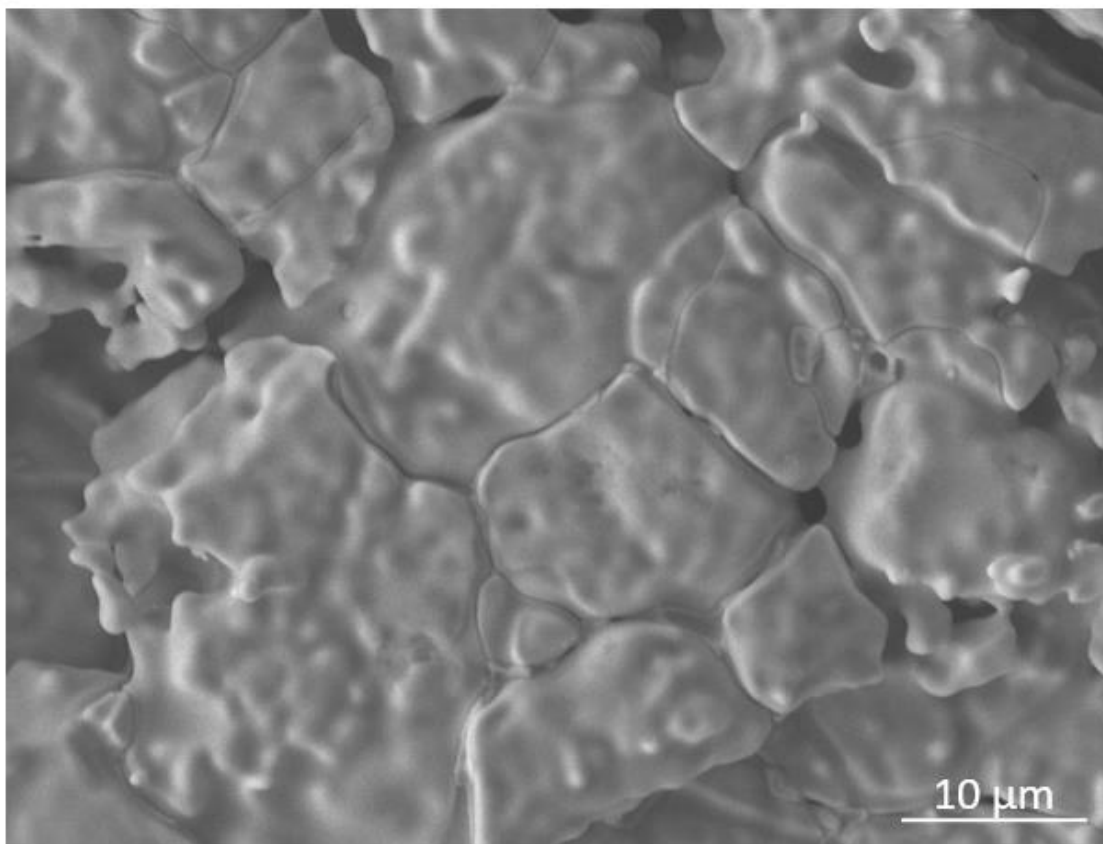
**Figura 21.** EDS general de la zona de la figura 20.

La figura 22 hace referencia a la imagen obtenida de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 4% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$ , en la cual se puede apreciar un tamaño de grano de rango entre  $9.8\mu\text{m}$  a  $29.5\mu\text{m}$ . También se logra observar presencia de una fase secundaria en el límite de grano.



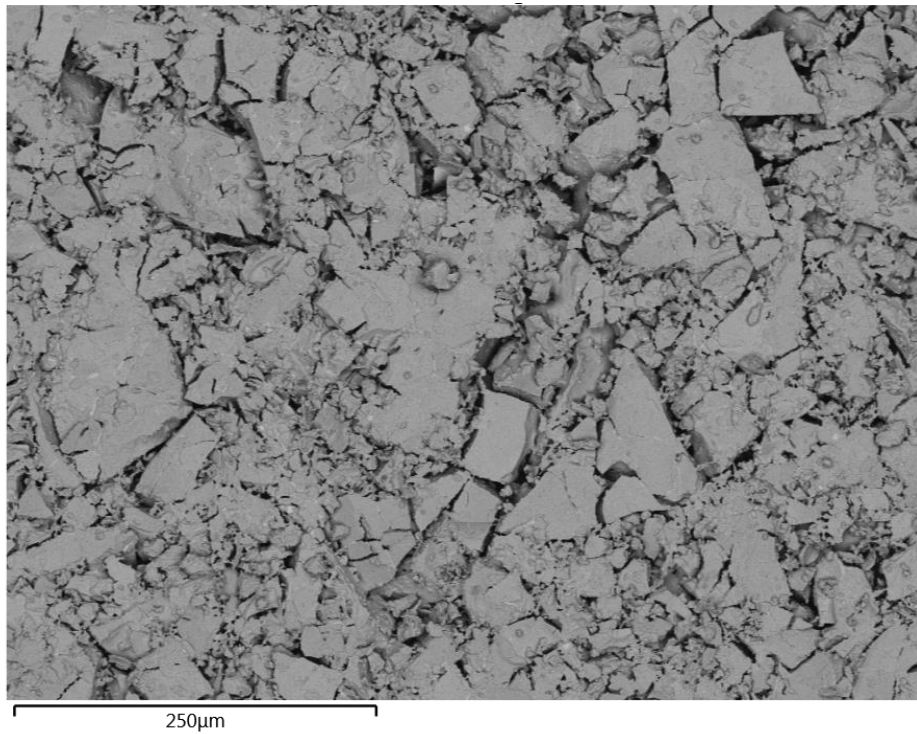
**Figura 22.** Micrografía superficial obtenida a partir de microscopía electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 4% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$ .

La figura 23 es la imagen de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 5% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$ . Se puede observar un tamaño de grano en el rango entre  $8.3\mu\text{m}$  a  $25\mu\text{m}$ .

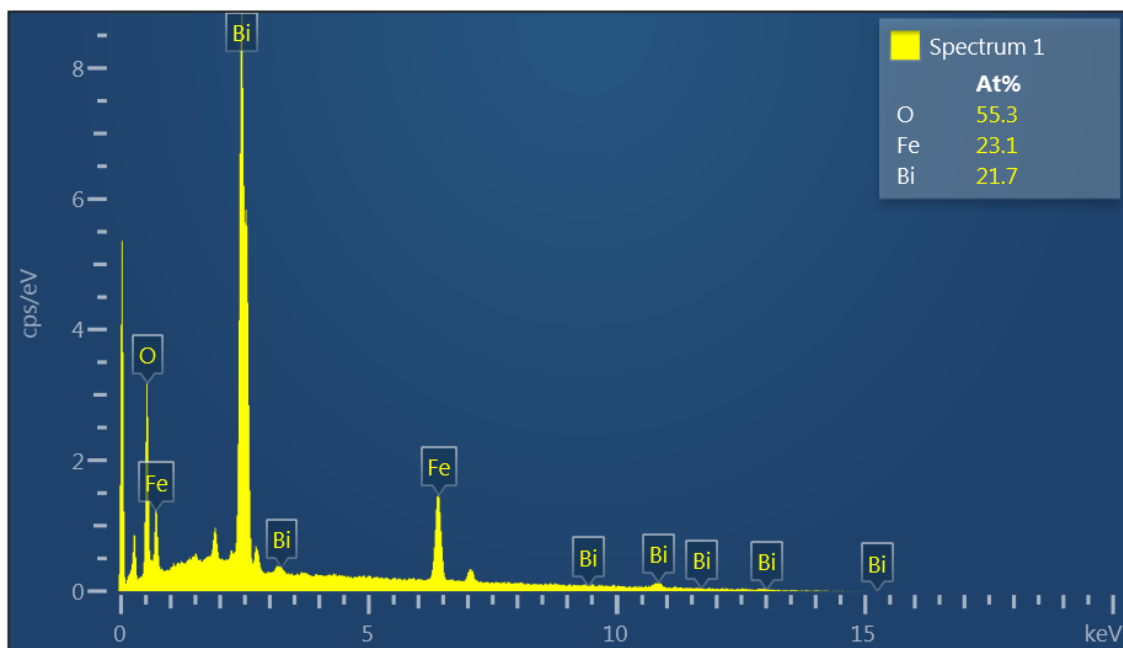


**Figura 23.** Micrografía superficial obtenida a partir de microscopía electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 5% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$ .

Los resultados de EDS son mostrados en la figura 25 y refieren a la zona de la figura 24. Obteniendo 55.3% atómico de oxígeno, 23.1% atómico de hierro y 21.7% de bismuto. Si comparamos los resultados obtenidos en rayos X (figura 12) se observan fases secundarias muy pequeñas, por lo que la variación podría ser debida a la presencia de fases secundarias provocando una variación en los valores, la eliminación de las fases secundarias promoverá la obtención estequiométrica de los cationes y el oxígeno. Otra de las contribuciones del cambio de los valores captados a los estequiométricos serían las vacancias de oxígeno que pudieran ser comprobadas con un análisis de XPS.

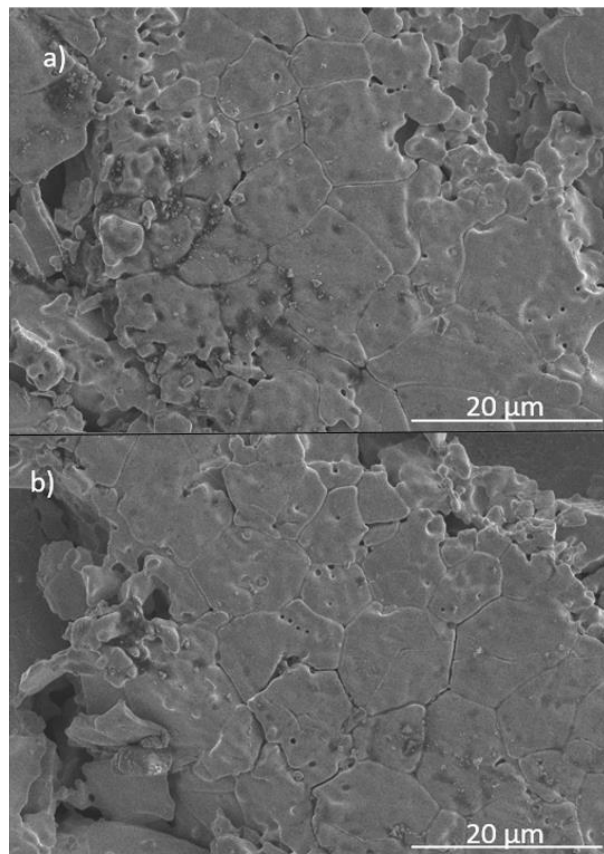


**Figura 24.** Micrografía obtenida a partir de microscopia electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 5% de exceso, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$ , imagen utilizada para análisis EDS general.



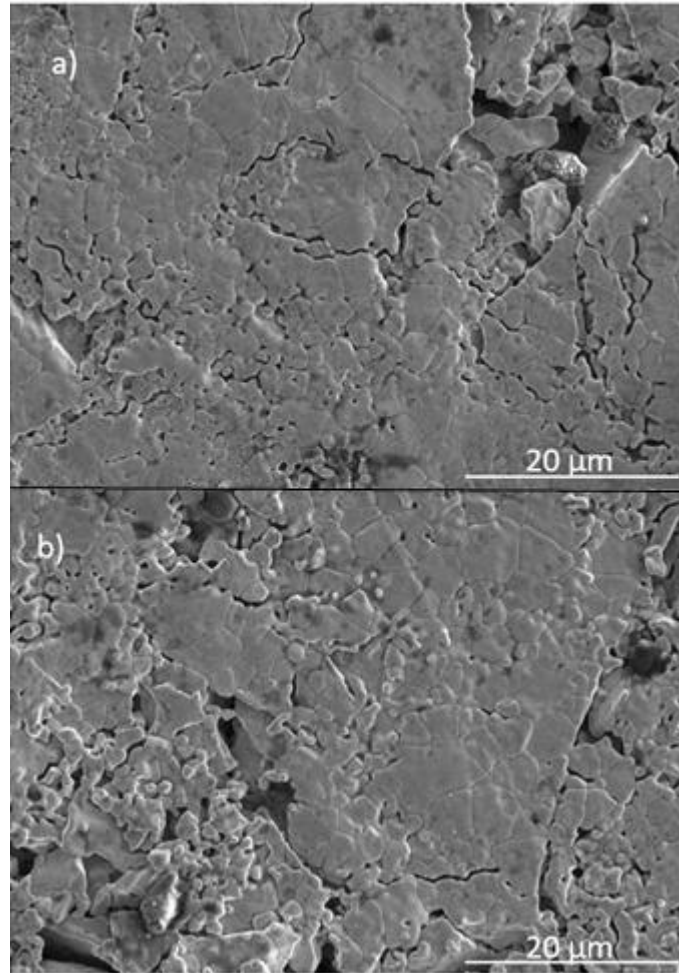
**Figura 25.** EDS general de la zona de la figura 24.

La figura 26 refiere a la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 2% de exceso, sinterizada a  $855^\circ\text{C}$ . El análisis morfológico permite apreciar que la muestra es porosa (debido al tiempo y temperatura de sinterización, además de las condiciones del prensado) y los granos están en un rango de tamaño entre  $0.2\mu\text{m}$  y  $17.7\mu\text{m}$ . y Para la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 3% de exceso, sinterizada a  $810^\circ\text{C}$  es representado en la figura 27, donde el análisis morfológico muestra un tamaño de grano en rangos de  $0.17\mu\text{m}$  a  $9.1\mu\text{m}$ . Se puede apreciar una diferencia muy grande en la morfología de ambas estructuras. Mientras que en la figura 26 se forman granos grandes, en la figura 27 se observan partículas y muy pocos granos alcanzaron a crecer. Se deduce de esto que el efecto de sinterización rápida, debido a que el tiempo de calentamiento y enfriamiento no es lo suficientemente largo, la formación de los granos podría ser uniforme.



**Figura 26.** Imagen superficial obtenida a partir de microscopía electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 2% de exceso, sinterizada a  $855^\circ\text{C}$  en dos diferentes zonas (a, b).





**Figura 27.** Imagen superficial obtenida por microscopía electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 3% de exceso, sinterizada a  $810^\circ\text{C}$ , en dos diferentes zonas (a, b).

Se han reportado valores de tamaño de grano entre  $0.7\ \mu\text{m}$  y  $0.8\ \mu\text{m}$  [67]. El tamaño de grano obtenido en nuestra ferrita de bismuto es mayor y esto ayudaría a tener mejores propiedades ferroeléctricas evitando la fuga de corriente a través de las fronteras de grano.

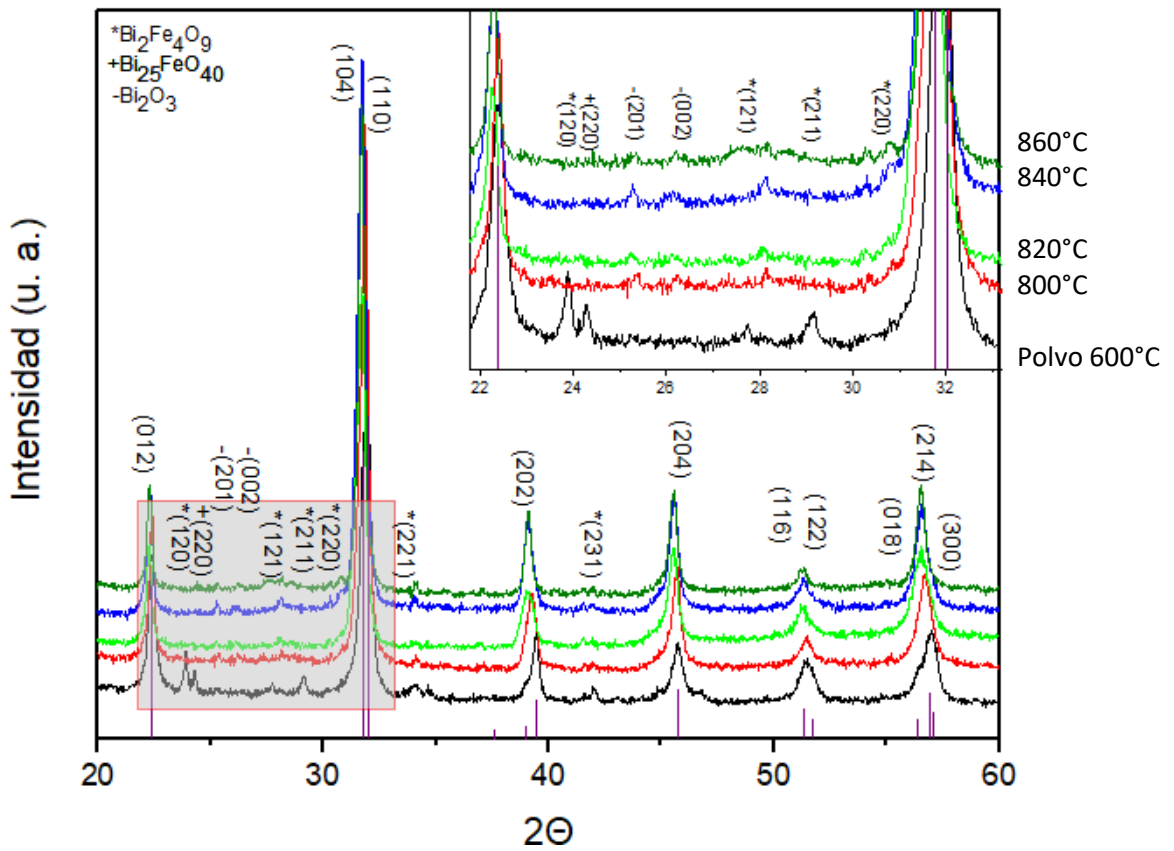
## **6.2 Ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ ), temperatura de la solución: 65°C.**

### **6.2.1 Difracción de rayos x.**

Los resultados de difracción de rayos x (por motivos de logística) fueron obtenidos usando un equipo marca Bruker con un detector LynxEye y un equipo Panalytical usando un detector X'celerator, con paso de 0.017 y tiempo de paso de 60 segundos.

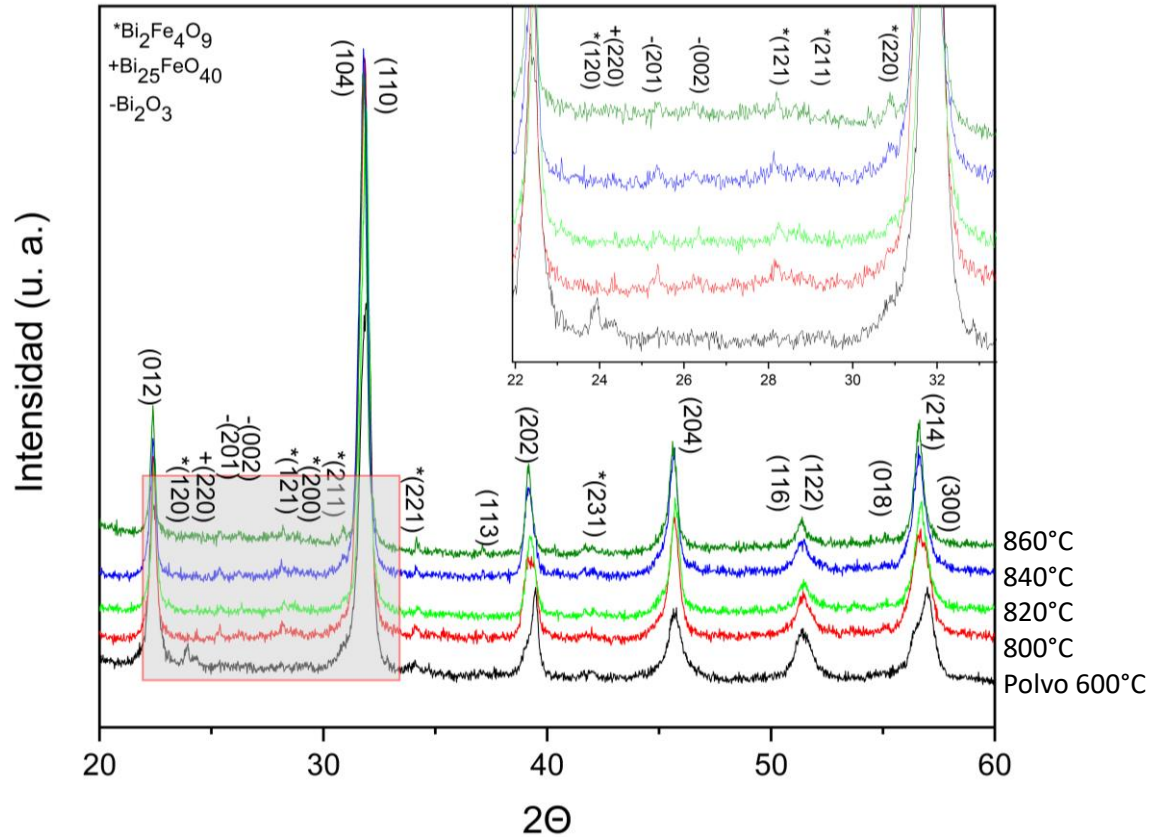
El difractograma está en orden de abajo hacia arriba. Las curvas representan el polvo calcinado a 600°C, después las muestras cerámicas sinterizadas a 800°C, 820°C, 840°C y 860°C. En las curvas se puede apreciar que se perdió el doblete que se muestra en 32° por lo que las muestras perdieron la estructura romboedral y en su lugar presentan una estructura romboedral de baja distorsión [68], este cambio en la estructura es atribuida a la cantidad de los dopantes adicionada a la ferrita de bismuto.

En la figura 28 se muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos x de la muestra con 0% de exceso. Los planos cristalográficos de las fases secundarias están representados con \* para  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , con + para  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  y con – para  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Se puede observar una tendencia de disminución de fases secundarias conforme aumentamos la temperatura, llegando a un punto máximo y después aparecen de nuevo con el aumento de temperatura.



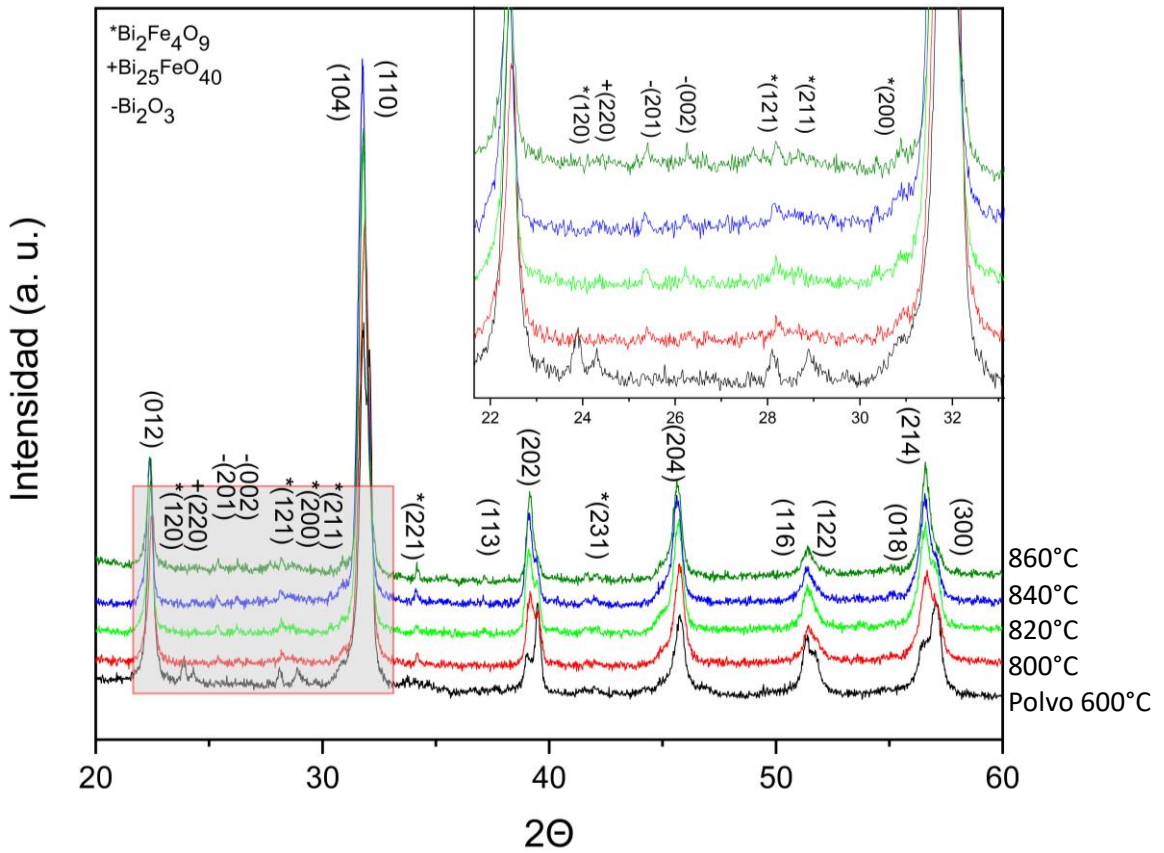
**Figura 28.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  (PDF 01-086-1518) co-dopada con Ba y Cr con 0% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 65°C%, la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \*,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  y la fase secundaria de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está representada en los planos con -.

En la figura 29 se muestran los resultados que refieren a la muestra de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo con 1% de exceso de bismuto. De igual manera que en la figura anterior se puede observar un comportamiento de una estructura romboedrical de baja distorsión, también se observa la presencia de fases secundarias y no parece tener un comportamiento en el que disminuyan estas fases con la temperatura.



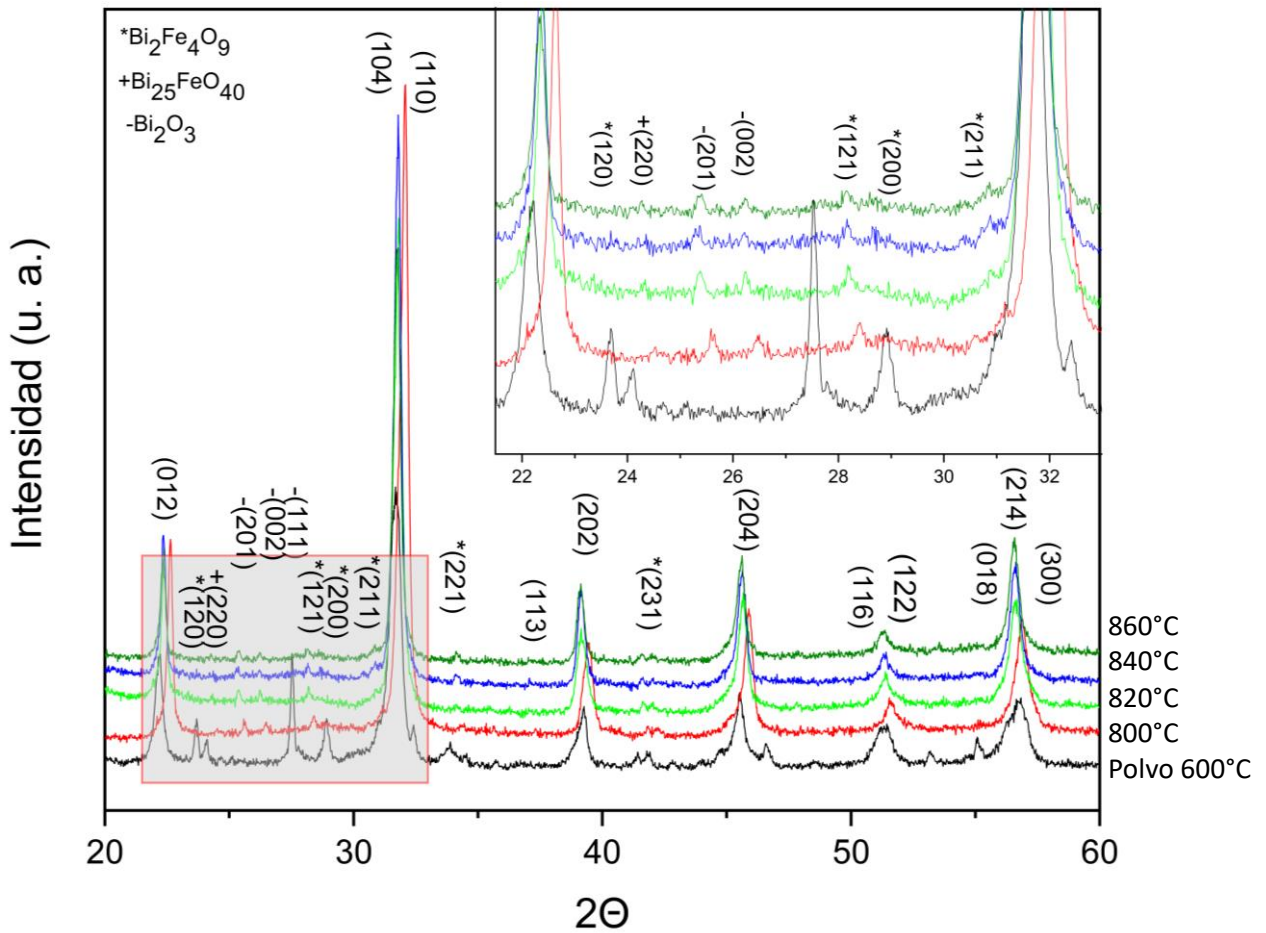
**Figura 29.** Difractogramas obtenidos por DRX de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr con 1% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 65°C, la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \*,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  y la fase secundaria de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está representada en los planos con -.

En la figura 30 se representa la muestra de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo con 2% de exceso de bismuto. De igual forma están presentes las fases secundarias y la fase romboedral distorsionada en la ferrita de bismuto.



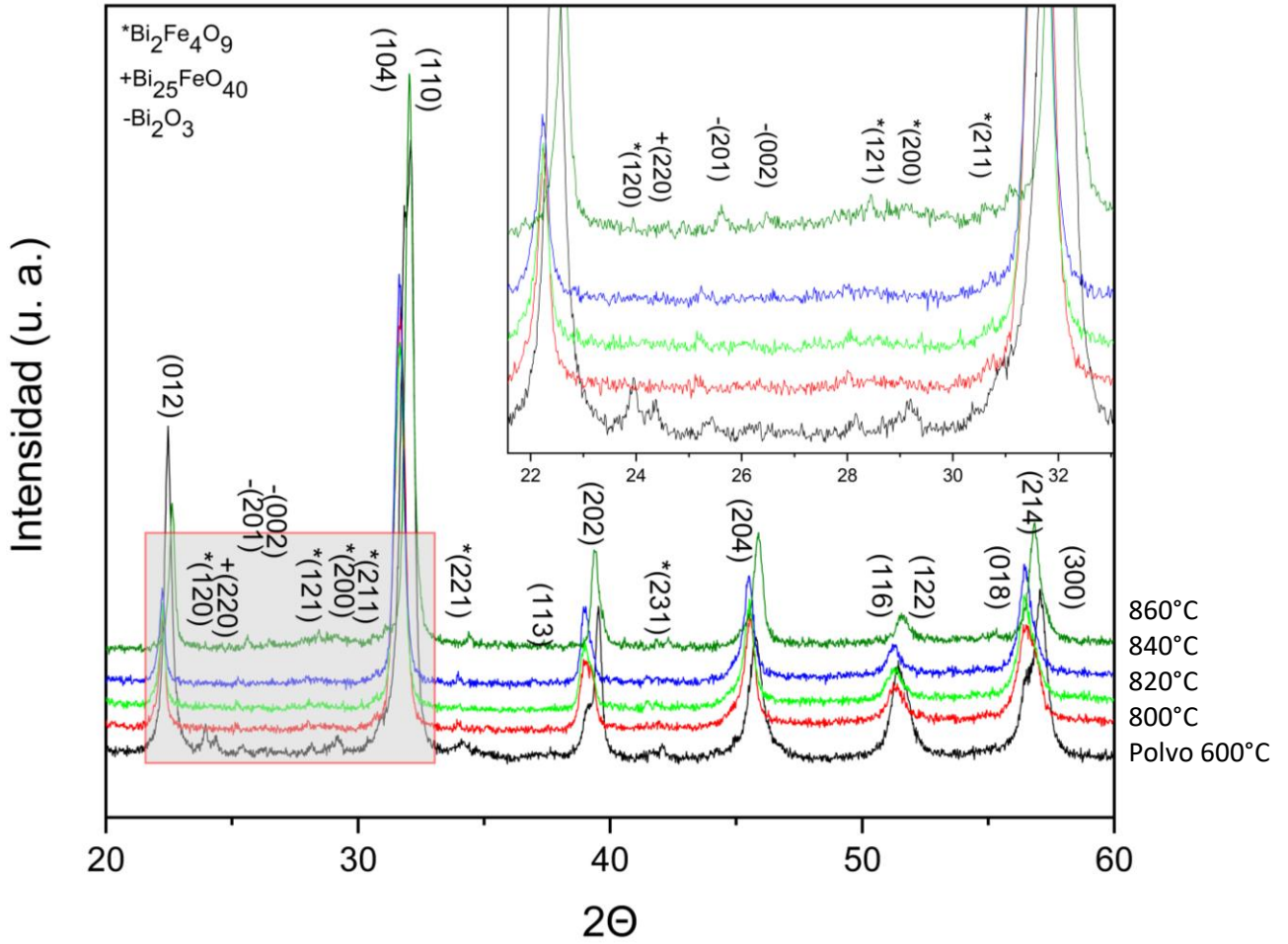
**Figura 30.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr con 2% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 65°C, la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \*,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  y la fase secundaria de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está representada en los planos -.

En siguiente figura (figura 31) se muestran los resultados de la ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo con 3% de exceso. Se observa la presencia de las fases secundarias y una estructura romboedral de baja distorsión como en los resultados anteriores de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo.



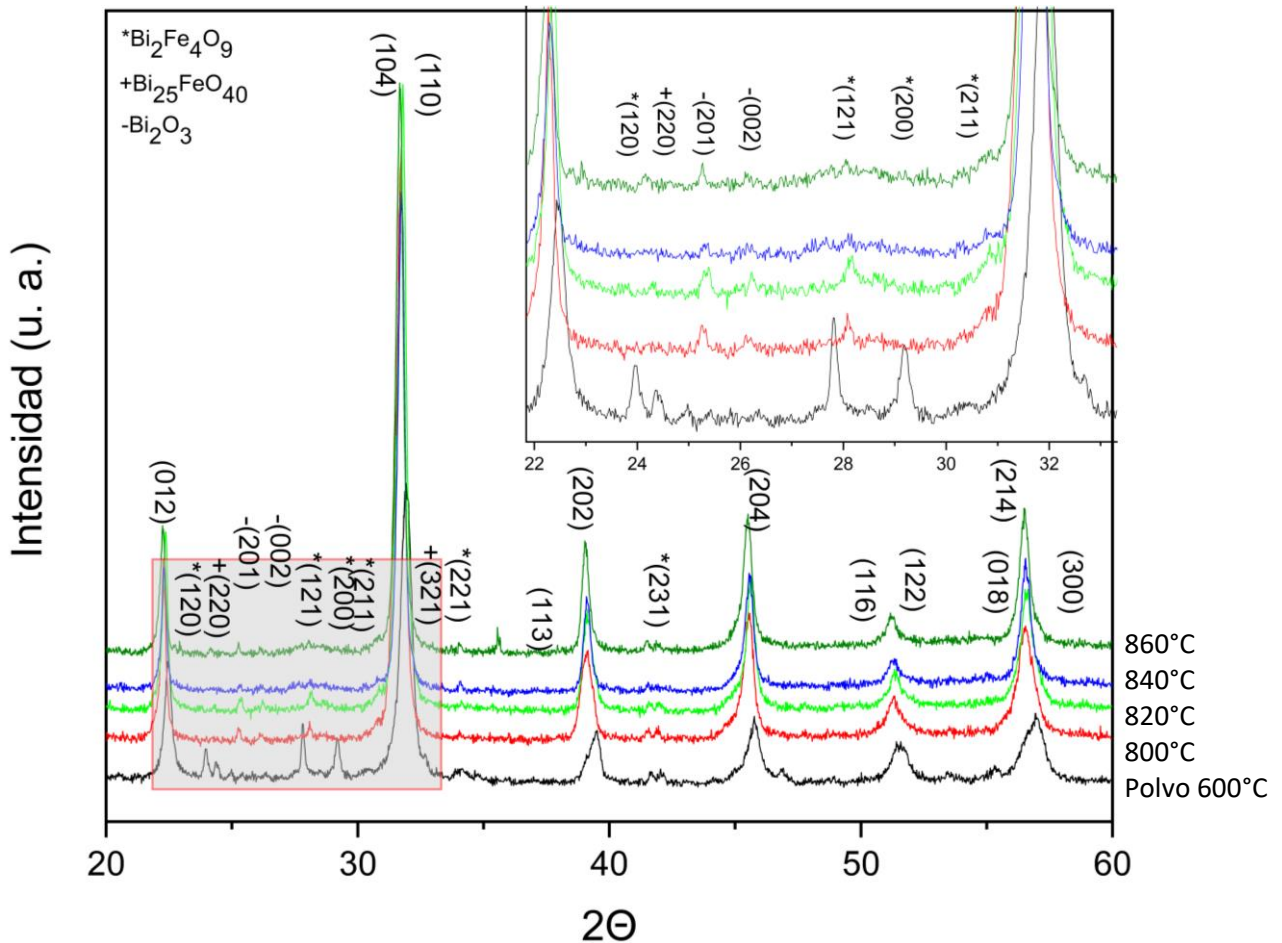
**Figura 31.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr con 3% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 65°C, la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \*,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  y la fase secundaria de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está representada en los planos con -.

La figura 32 refiere a la muestra de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo con 4% de exceso de bismuto. Se observan fases secundarias en todas las muestras y de igual manera la presencia de la fase romboedral de baja distorsión en la ferrita.



**Figura 32.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr con 4% de exceso de Bi, temperatura de síntesis  $65^\circ\text{C}$ , la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \*,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  y la fase secundaria de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está representada en los planos con -.

En la figura 33 corresponde a los resultados de la ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo con 5% de exceso de bismuto, de igual manera se observan fases secundarias y la fase romboedral distorsionada.



**Figura 33.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr con 5% de exceso de Bi, temperatura de síntesis  $65^\circ\text{C}$ , la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \*,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  y la fase secundaria de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está representada en los planos con -.

### 6.3 Ferrita de bismuto dopada con bario y cromo ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ ), temperatura de la solución: $85^\circ\text{C}$ .

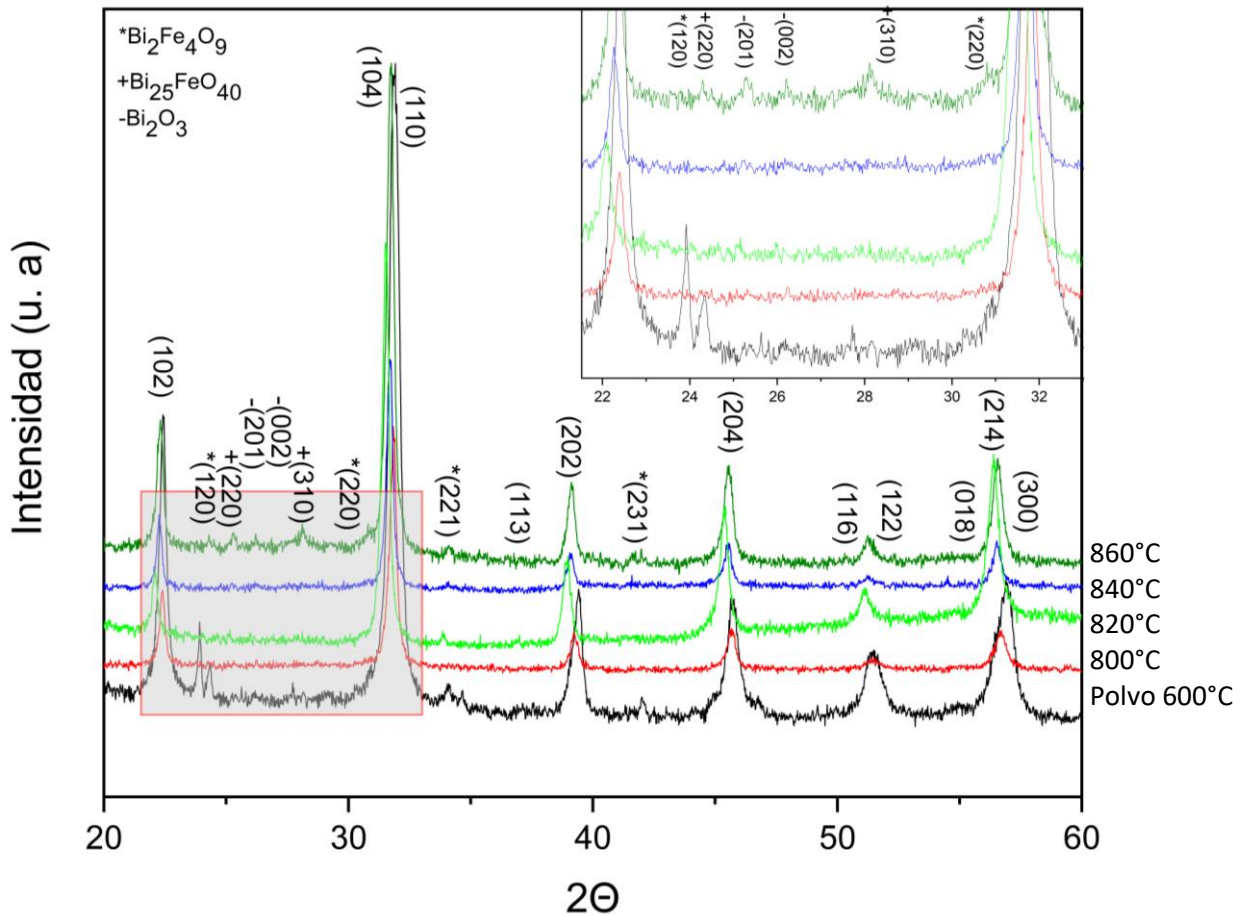
#### 6.3.1 Difracción de rayos X.

De igual forma que en la sección 6.2.1 por motivos de logística algunos de los resultados de difracción fueron obtenidos por un equipo Bruker con un detector Lynxeye y otros por un equipo Panalytical usando un detector Xcelerator.

En la figura 34 se muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos x de la muestra de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo con 0% de exceso de bismuto y temperatura de síntesis de  $85^\circ\text{C}$ . Las curvas están ordenadas de abajo hacia arriba con los polvos calcinados, luego las muestras sinterizadas a  $800^\circ\text{C}$ , los

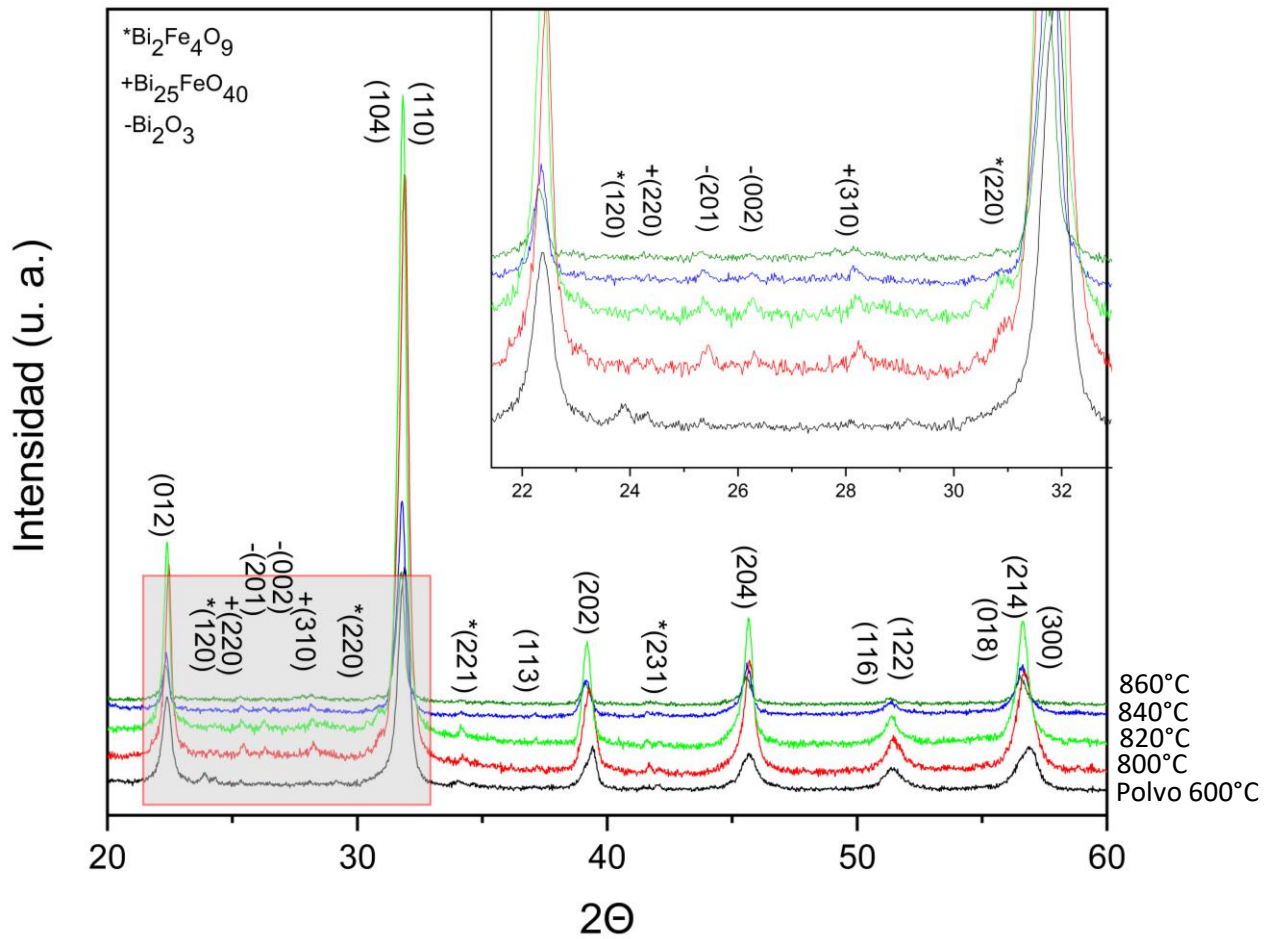


planos cristalográficos de las fases secundarias están representadas con \* ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ), con + ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ) y con - ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Se muestra la fase romboedral de baja distorsión [68] en todos los resultados y un ensanchamiento de los picos respecto a las muestras de ferrita de bismuto pura.



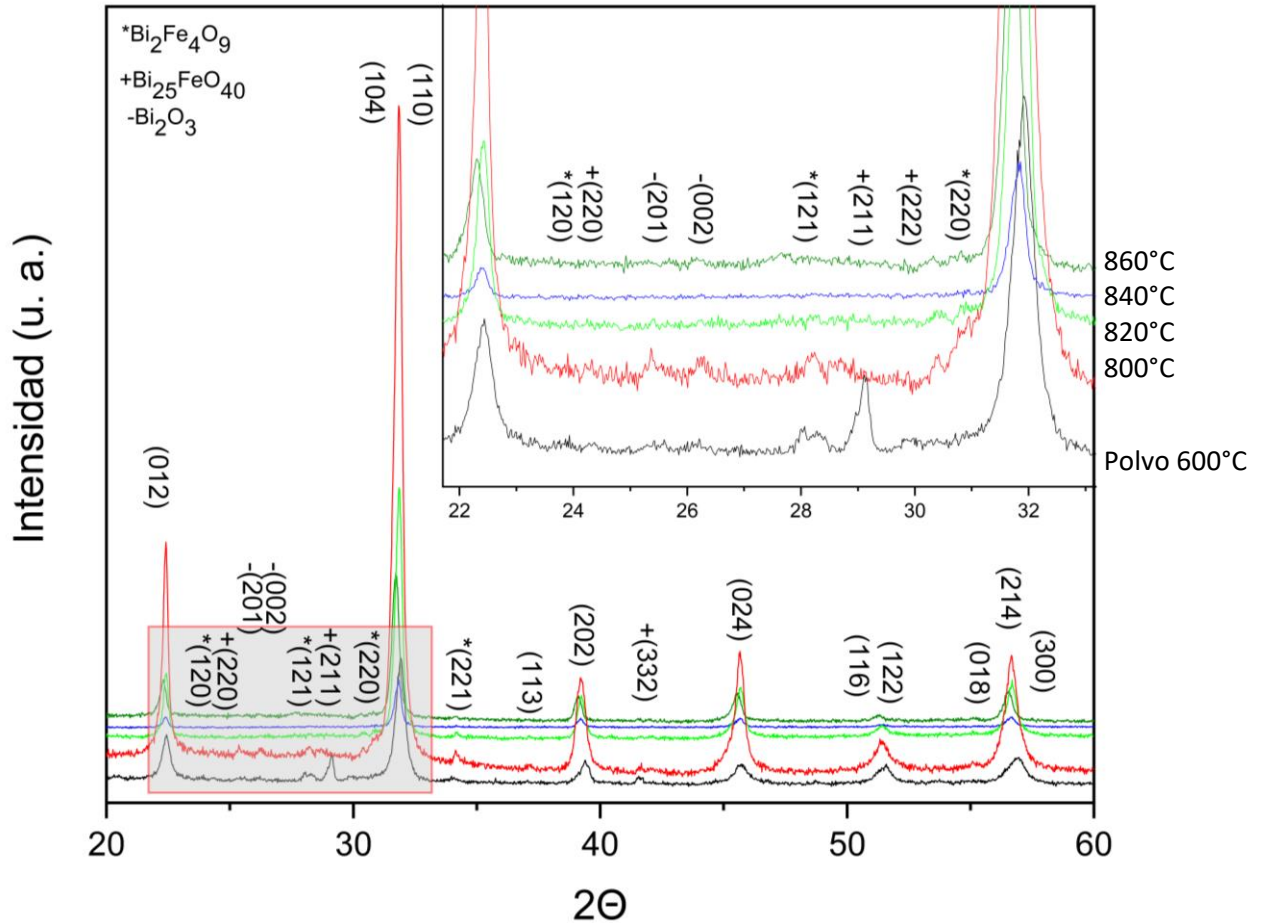
**Figura 34.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr con 0% de exceso de Bi, temperatura de síntesis  $85^\circ\text{C}$ , la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \* y la fase secundaria de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está representada en los planos con -.

En la figura 35 se representan los gráficos obtenidos a partir de los resultados de la muestra de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo con 1% de exceso de bismuto. Se puede apreciar la misma estructura romboedral de baja distorsión en la fase de ferrita de bismuto y se nota una disminución de la cantidad de fases secundarias al incrementar la temperatura de sinterización.



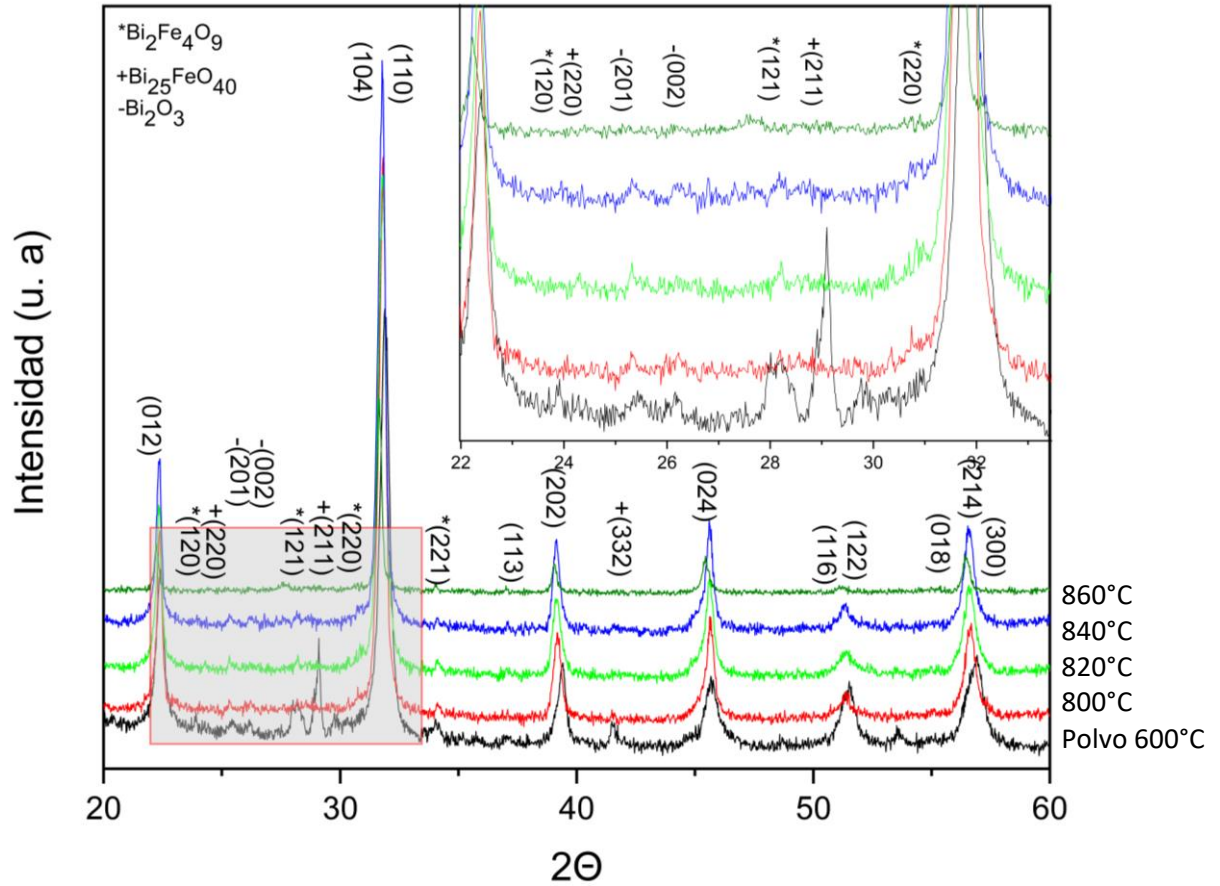
**Figura 35.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de BiFeO<sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 1% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 85°C, la segunda fase de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> es representada en los planos con \* y la fase secundaria de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está representada en los planos con -.

En la siguiente figura (figura 36) se muestran los resultados obtenidos a partir de la muestra de ferrita de bismuto co-dopada de bario y cromo con excedente de bismuto del 2%. La muestra que presenta una fase más limpia después de un análisis individual de cada grafica es la muestra que fue sinterizada a 820°C.



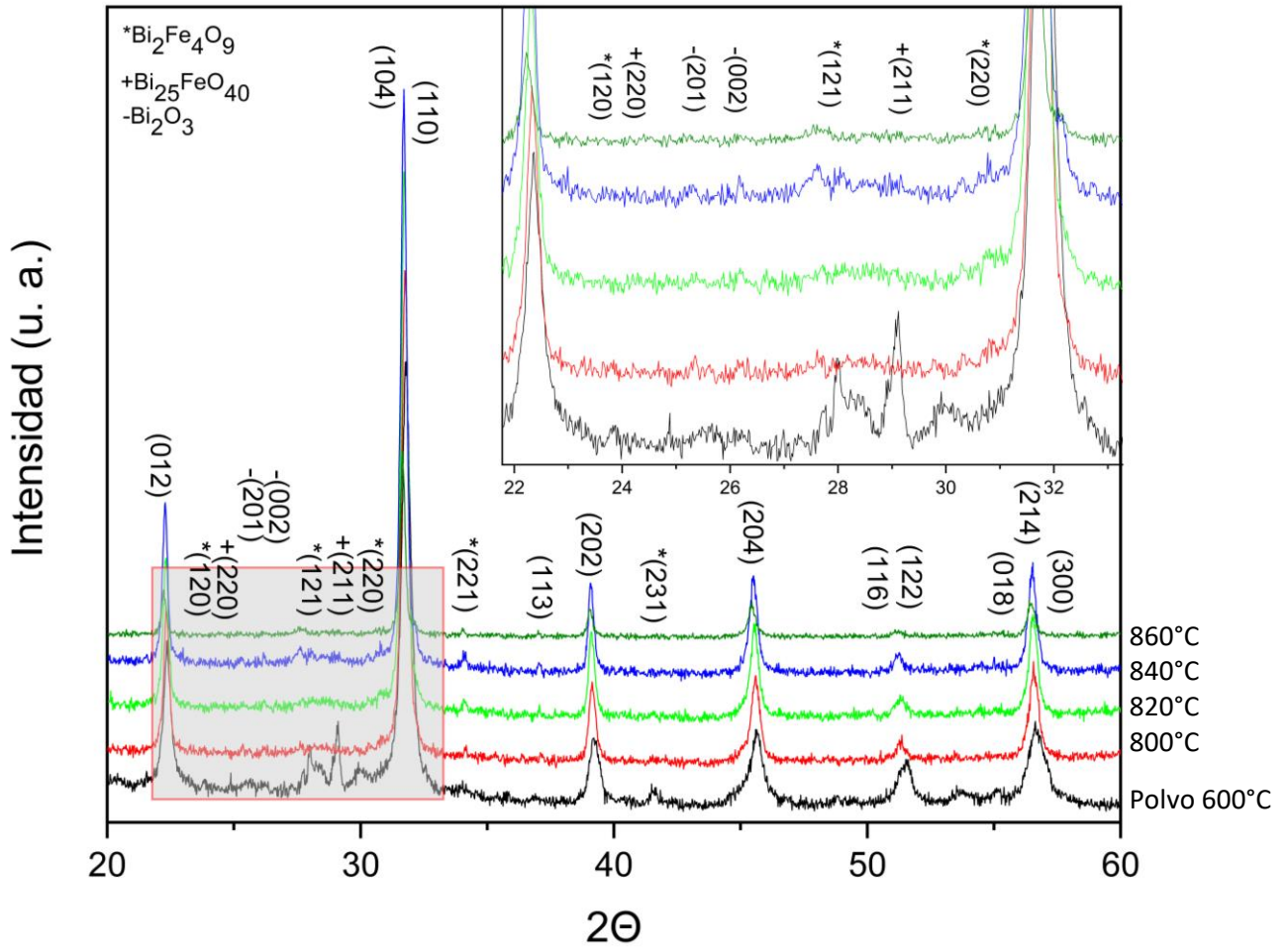
**Figura 36.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr con 2% de exceso de Bi, temperatura de síntesis  $85^\circ\text{C}$ , la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \* y la fase secundaria de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está representada en los planos con -.

En la figura 37 se graficaron los resultados de la muestra de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo con 3% de exceso de bismuto. Se puede observar la presencia de fases secundarias en todas las muestras puesto que están presentes los picos no correspondientes a la ferrita de bismuto.



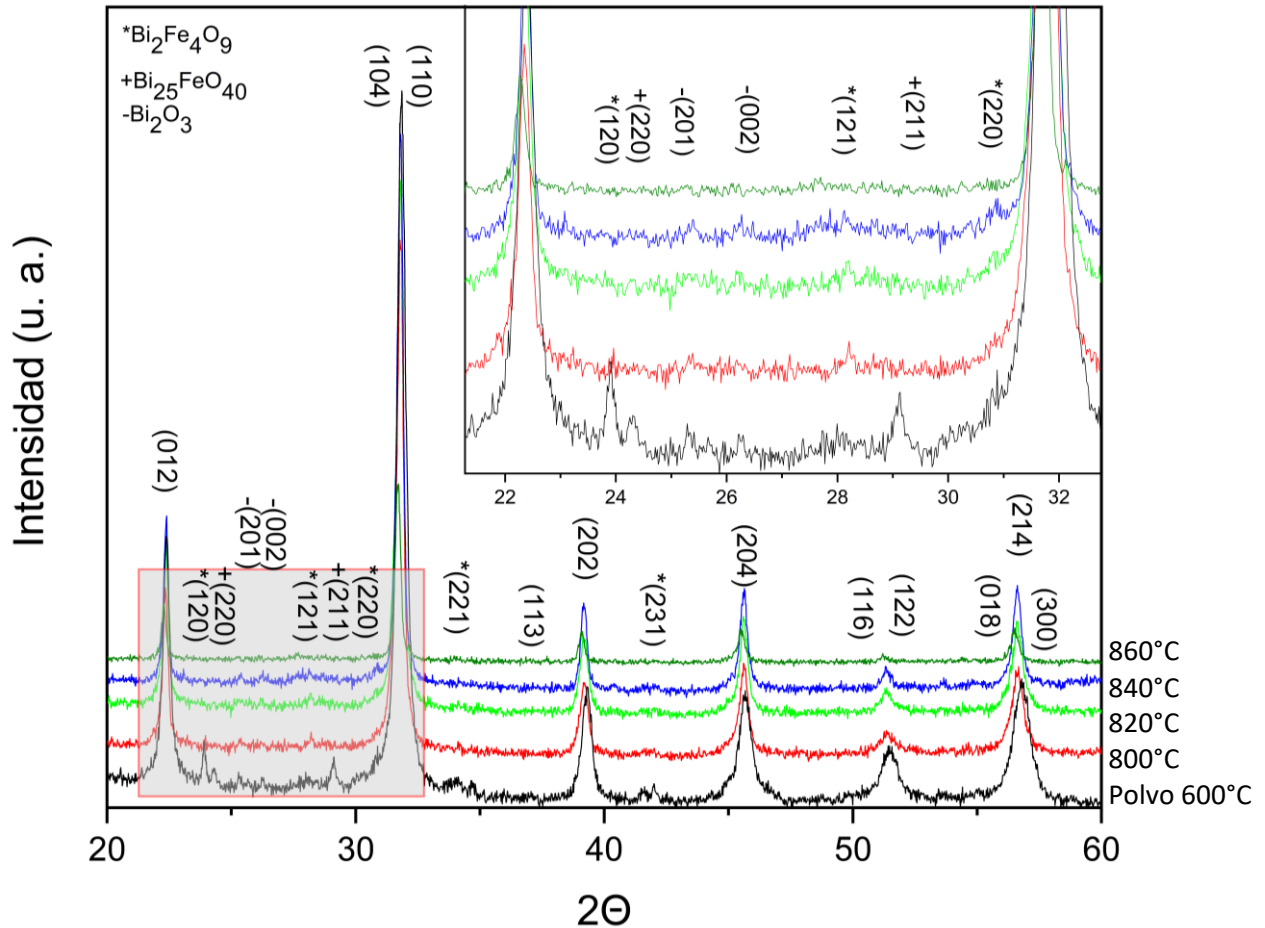
**Figura 37.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de BiFeO<sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 3% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 85°C, la segunda fase de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> es representada en los planos con \* y la fase secundaria de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está representada en los planos con -.

En la figura 38 se representaron los resultados de la muestra de ferrita de bismuto que tiene 4% de excedente de bismuto, de igual forma que se observan fases secundarias, pero se aprecia que los picos no están afilados, si no, que están en forma de protuberancia debido a que la fase no logro cristalizar a 800°C.



**Figura 38.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr con 4% de exceso de Bi, temperatura de síntesis 85°C, la segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  es representada en los planos con \* y la fase secundaria de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está representada en los planos con -.

En los siguientes resultados (figura 39) se observa la muestra de ferrita de bismuto co-dopada con bario y cromo con 5% de exceso de bismuto, los cuales también muestran la presencia de fases secundarias debido a que se observan los picos entre 23° y 30°.



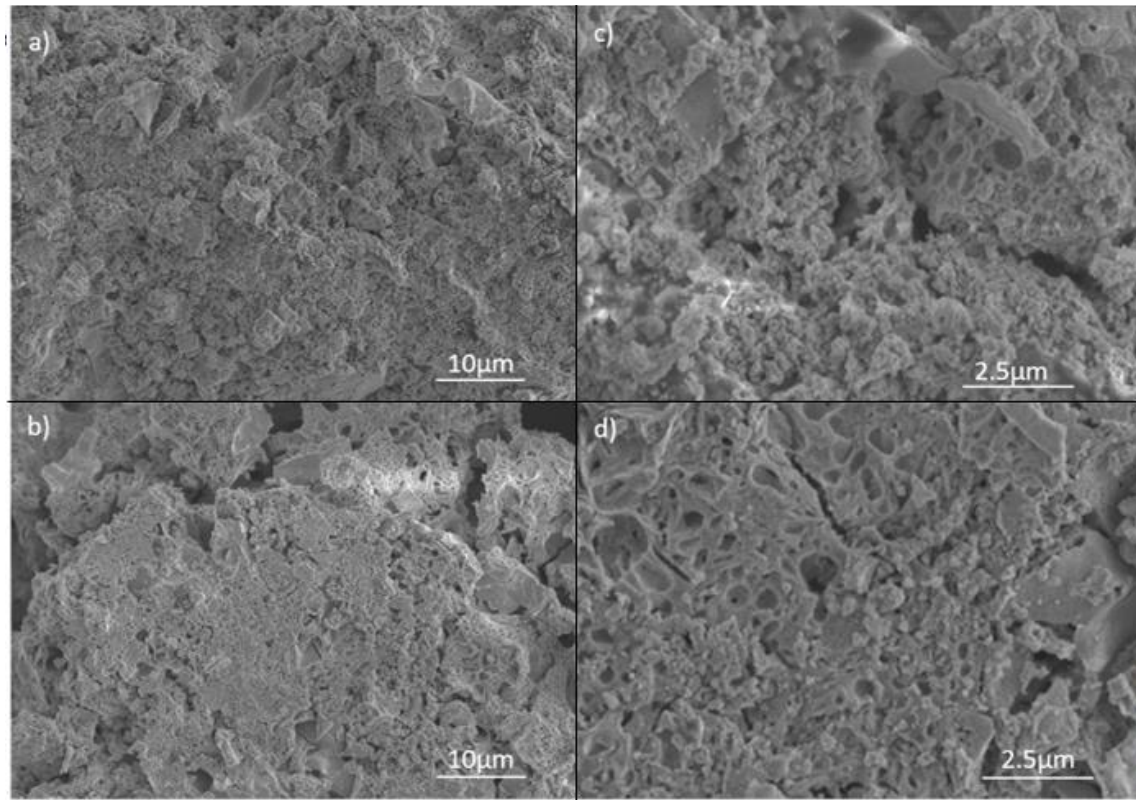
**Figura 39.** Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra de BiFeO<sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con % de exceso de Bi, temperatura de síntesis 85°C, la segunda fase de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> es representada en los planos con \* y la fase secundaria de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está representada en los planos con -.

### 6.3.2. Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

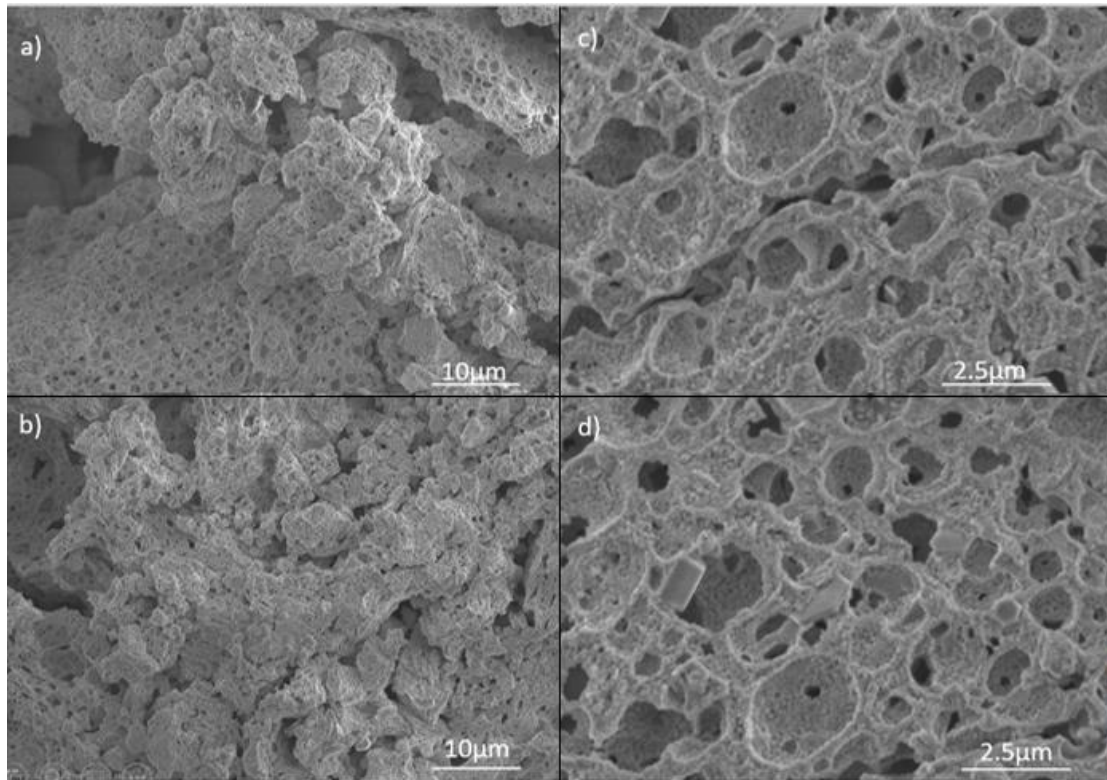
Se observaron las pastillas cerámicas en microscopia electrónica de barrido para tener una descripción morfológica de las muestras.

En las figuras 40 y 41 se muestran las micrografías superficiales de dos muestras de BiFeO<sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 4% y 5% de exceso de Bi respectivamente, temperatura de síntesis 85°C y sinterizadas a 800°C y 820°C respectivamente. En ambas muestras se puede ver la porosidad debido al prensado y las temperaturas de sinterización, pareciera que no hubo una formación del grano como se mostró

en las muestras de  $\text{BiFeO}_3$ . Muestras con dopaje de Ba muestran la cohesión de partículas creando un tamaño de grano aproximado de 4 nm [69] hasta tamaños de grano de aproximadamente  $0.5 \mu\text{m}$  [70].



**Figura 40.** Imágenes superficiales obtenidas de microscopía electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr con 4% de exceso de Bi, temperatura de síntesis  $85^\circ\text{C}$  y sinterizada a  $800^\circ\text{C}$ .



**Figura 41.** Imágenes superficiales obtenidas de microscopía electrónica de barrido de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr con 5% de exceso de Bi, temperatura de síntesis  $85^\circ\text{C}$  y sinterizada a  $820^\circ\text{C}$ .

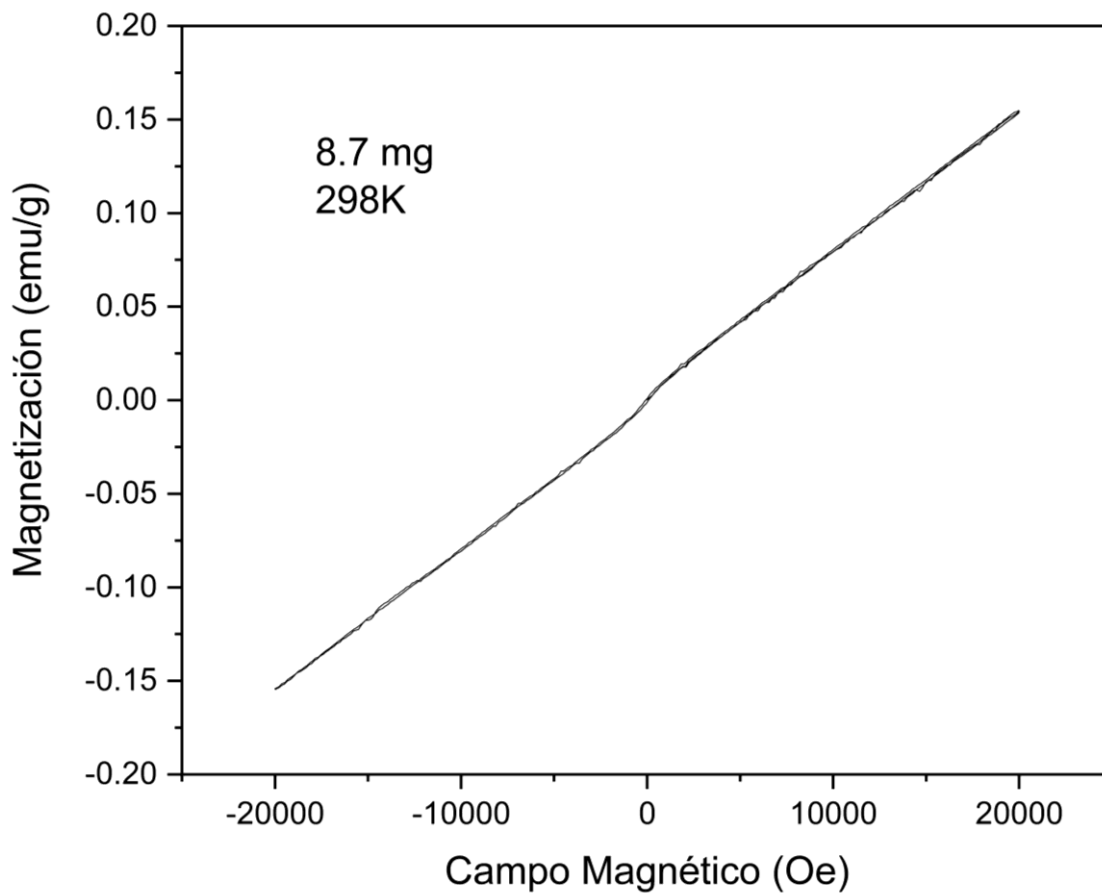
#### 6.4 Mediciones Magnéticas.

Para las mediciones magnéticas se utilizó un equipo PPMS (Physical Property Measurement System), se pesaron las muestras y se colocaron dentro de la sonda VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Por logística solo se midieron dos muestras, la medición de ambas muestras se realizó a temperatura ambiente (298K) y a ambas se le aplicó un campo de 20 kOe.

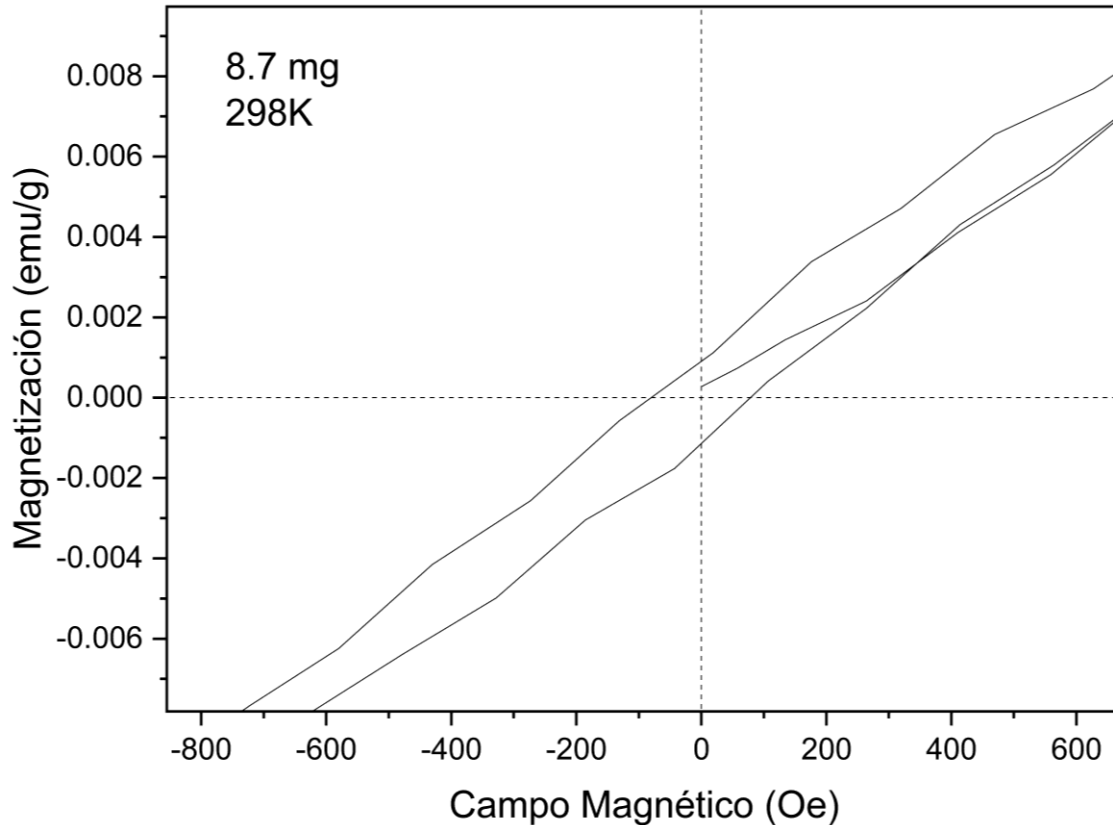
Para la primera muestra se colocaron 8.7 mg de polvos de la muestra cerámica de  $\text{BiFeO}_3$  con 4% de exceso de bismuto, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$  por 90 min. En la figura 42 y 43 se muestran los resultados obtenidos donde se puede apreciar un comportamiento típico antiferromagnético. Con estas condiciones se logra una magnetización de 0.15488 emu/g al llegar al campo magnético de 20 KOe y un campo coercitivo de 18.74 Oe. Resultados en  $\text{BiFeO}_3$  obtenidos experimentalmente



(figura 42) muestran un comportamiento muy similar a los obtenidos en la literatura [70].

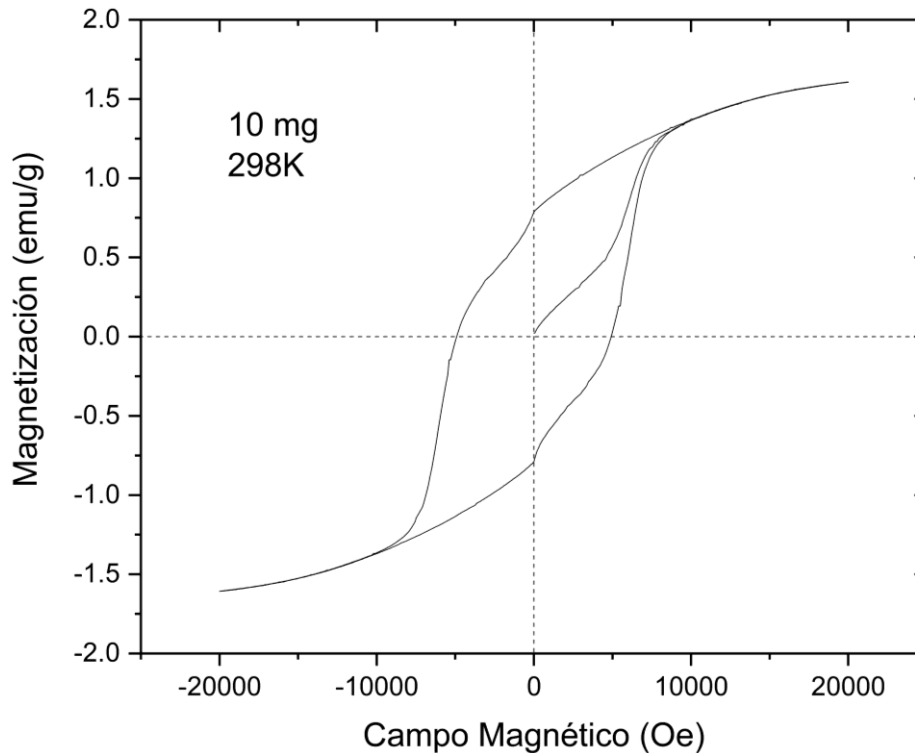


**Figura 42.** Grafica de resultado magnético obtenido por medio de PPMS – VSM de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 4% de exceso de bismuto, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$  por 90 min.



**Figura 43.** Ampliación de la gráfica de la figura 46, evidenciando que sí existe una magnetización y un campo coercitivo en la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 4% de exceso de bismuto, sinterizada a  $840^\circ\text{C}$  por 90 min.

Para la medición de la segunda se colocaron 10 mg de polvo de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr con 4% de exceso de Bi, sinterizada a  $800^\circ\text{C}$  por 90 min con temperatura de síntesis de  $85^\circ\text{C}$  en la sonda VSM, la cual se eligió debido a que fue la muestra que presentó una menor cantidad de fases secundarias de acuerdo a los resultados obtenidos por DRX. De igual manera la medición se realizó a 298K y con un campo magnético máximo de 20 kOe. En la figura 44 se muestran los resultados obtenidos, teniendo como resultado una magnetización máxima de 1.6 emu/g con el campo magnético de 20 kOe y un campo coercitivo de 5 kOe mostrando un incremento debido a los dopantes con respecto a la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  puro. Se han reportado resultados de ferrita de bismuto dopada con bario [71] y otros elementos con resultados de campo coercitivo de 95 Oe a 5000 Oe [50, 56, 72, 73].



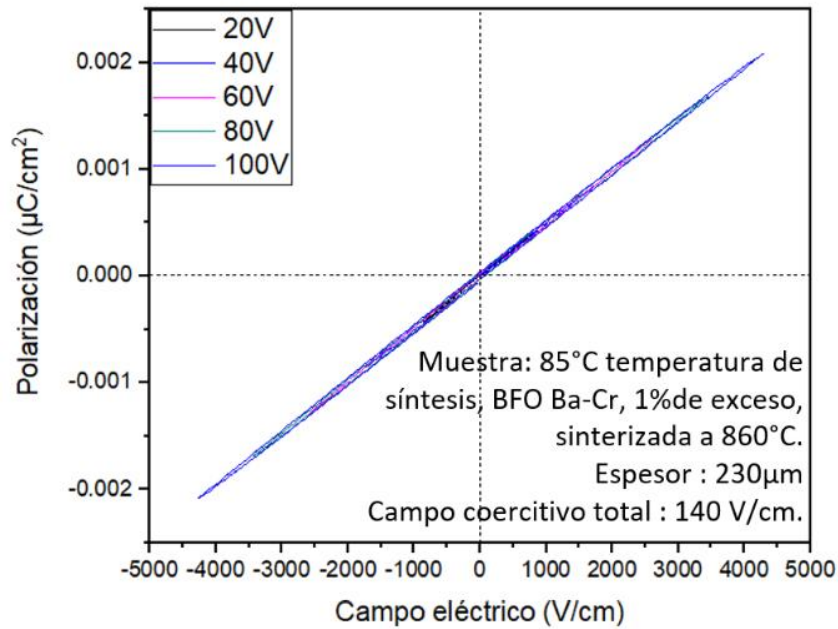
**Figura 44.** Grafica de resultado magnético obtenido por medio de PPMS – VSM de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr con 4% de exceso de Bi, sinterizada a  $800^\circ\text{C}$  por 90 min con temperatura de síntesis de  $85^\circ\text{C}$ .

## 6.5 Mediciones ferroeléctricas.

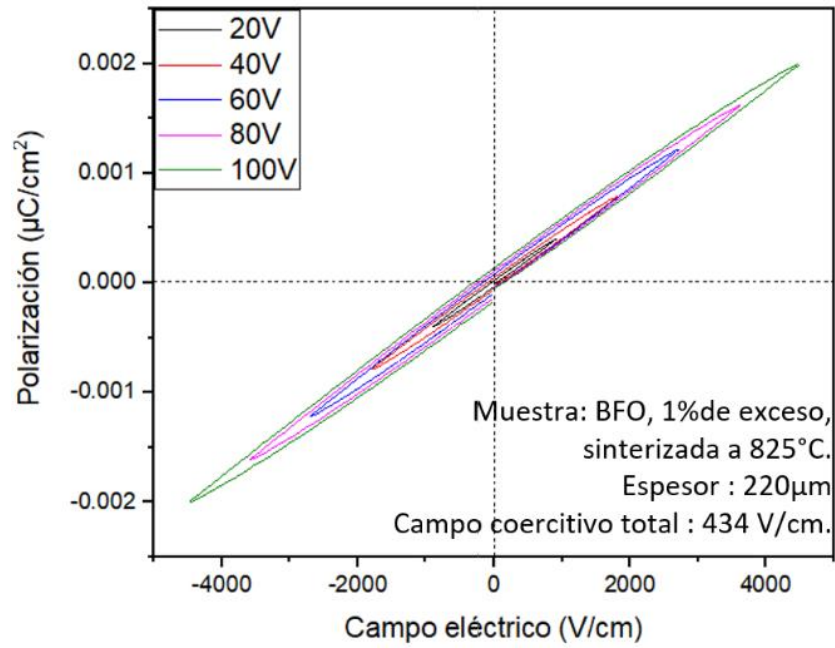
Para las mediciones de polarización eléctrica se realizaron en un equipo Radiant que aplica un voltaje máximo de 100V. Debido a que el voltaje del equipo es relativamente bajo para materiales en bulto, las pastillas se desbastaron hasta dejarlas delgadas con espesores entre  $130\ \mu\text{m}$  a  $340\ \mu\text{m}$ , se colocaron electrodos externos con cinta de cobre en las pastillas.

En las figuras 45 a 50 se muestra el resultado obtenido de las muestras con voltajes aplicados de 20V, 40V, 60V, 80V y 100V. La muestra de  $\text{BiFeO}_3$  co-dopada con Ba y Cr (figura 45) muestra un comportamiento muy paraeléctrico. En cambio, en la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con 1% de exceso de Bi sinterizada a  $855^\circ\text{C}$  (figura 48) se puede apreciar un buen resultado de polarización remanente incluso con el bajo voltaje aplicado. En pastillas los resultados que se reportan están dados con un

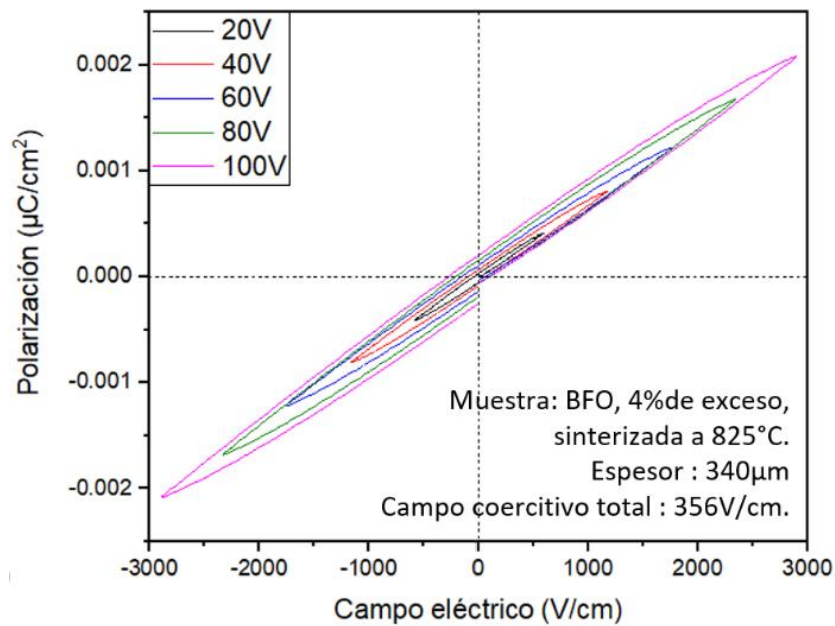
campo eléctrico de kV/cm [74] y MV/cm [75], aunque los resultados no son tan comparables porque no tenemos curvas saturadas, se puede llegar a la conclusión de ser una muestra con propiedades ferroeléctricas.



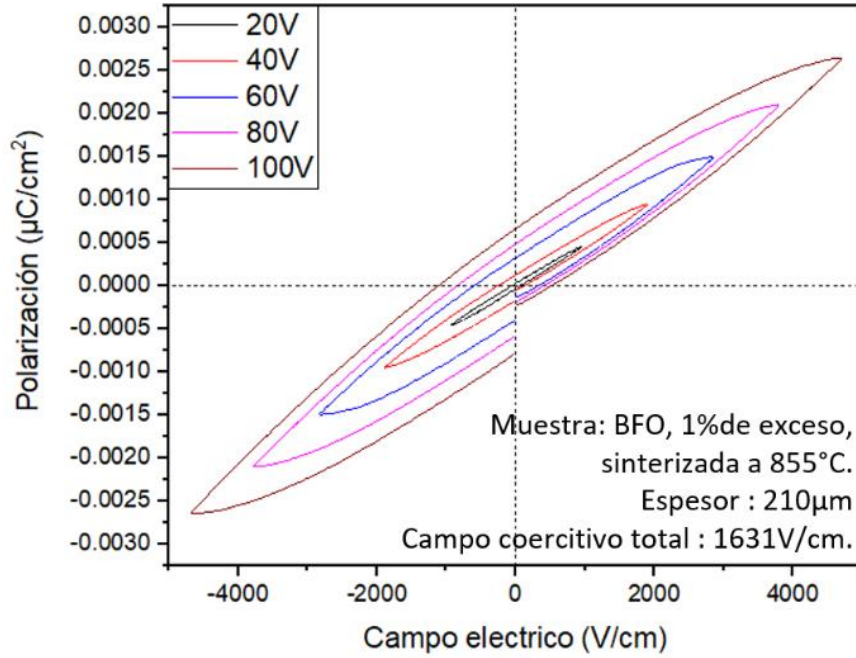
**Figura 45.** Resultados obtenidos de polarización contra campo eléctrico variando voltajes, muestra de BiFeO<sub>3</sub> co-dopada con Ba y Cr con 1% de exceso de Bi, sinterizada a 825°C y temperatura de síntesis de 85°C.



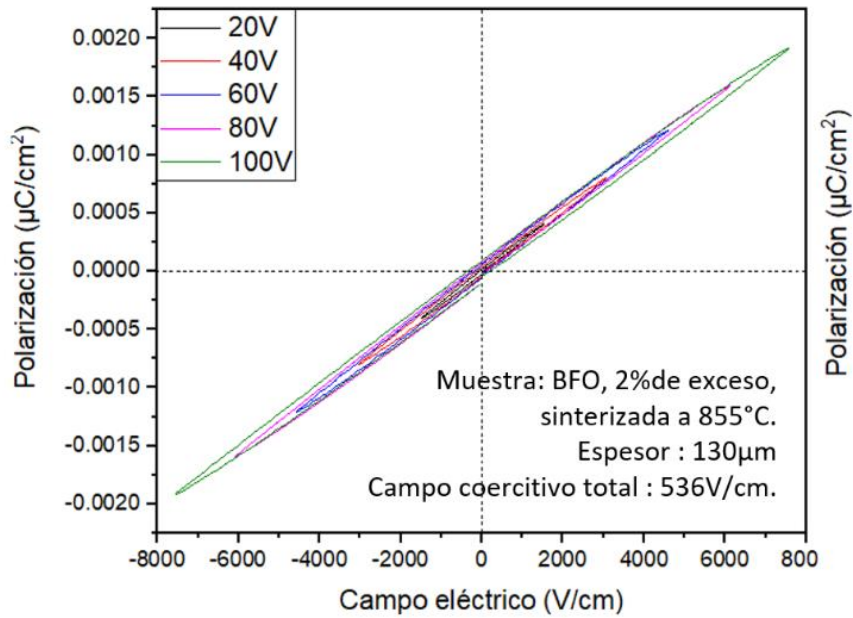
**Figura 46.** Resultados obtenidos de polarización contra campo eléctrico variando voltajes, muestra de BiFeO<sub>3</sub> con 1% de exceso de Bi sinterizada a 825°C.



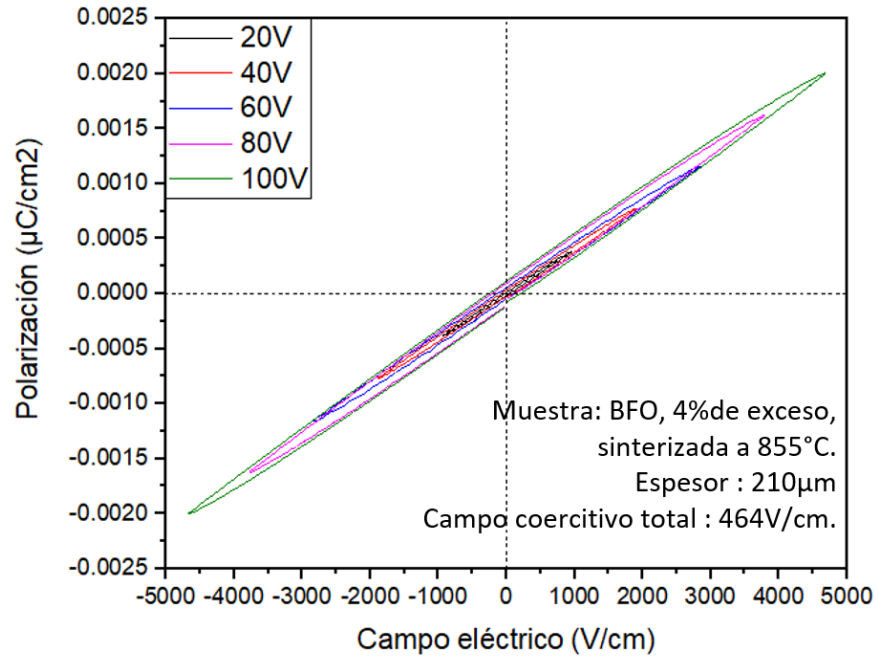
**Figura 47.** Resultados obtenidos de polarización contra campo eléctrico variando voltajes, muestra de BiFeO<sub>3</sub> con 4% de exceso sinterizada a 825°C.



**Figura 48.** Resultados obtenidos de polarización contra campo eléctrico variando voltajes, muestra de BiFeO<sub>3</sub> con 1% de exceso de Bi sinterizada a 855°C.



**Figura 49.** Resultados obtenidos de polarización contra campo eléctrico variando voltajes, muestra de BiFeO<sub>3</sub> con 2% de exceso de Bi sinterizada a 855°C.



**Figura 50.** Resultados obtenidos de polarización contra campo eléctrico variando voltajes, muestra de BiFeO<sub>3</sub> con 4% de exceso de Bi sinterizada a 855°C.

## VII. CONCLUSIONES.

- Se logró obtener  $\text{BiFeO}_3$  sin fases secundarias en las muestras de ferrita de bismuto con 2% de exceso de bismuto sinterizada a  $825^\circ\text{C}$  por 2 minutos, ferrita de bismuto con 3% de exceso de bismuto sinterizada a  $840^\circ\text{C}$  por 2 minutos y ferrita de bismuto con 4% de exceso de bismuto sinterizada a  $855^\circ\text{C}$  por 2 minutos de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX.
- En base a los resultados de difracción de rayos x se pudo observar una fase limpia de  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ , temperatura de síntesis  $85^\circ\text{C}$ , con 2% de exceso de Bi y temperatura de sinterización  $820^\circ\text{C}$  por 90 minutos.
- Del análisis morfológico se concluye que la ferrita de bismuto sin dopantes presenta tamaños de grano de hasta  $30\mu\text{m}$  que ayudan a tener menor fuga de corriente.
- Se obtuvieron lazos de histéresis ferromagnéticos de la muestra co-dopada con bario y cromo con 4% de exceso de bismuto y sinterizada a  $800^\circ\text{C}$  por 90 minutos, con una magnetización remanente de  $0.8\text{ emu/g}$  y un campo coercitivo total de  $9.7\text{kOe}$ .
- Dado a que solo se logró aplicar  $100\text{V}$  a las muestras (de  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ ) se observó un lazo de histéresis ferroeléctrico que no presenta fuga de corriente; por lo que las muestras no lograron alcanzar la saturación.



## VIII. REFERENCIAS.

---

- [1] Jun-Ming Liu, Ce-Wen Nan. (2012). "Ferroelectricity and multiferroicity: Broader way to go beyond". *Frontier of Physics*, vol. 7, pág. 373 -374.
- [2] Smeeton T., Humphreys C. (2017). "Perspectives on Electronic and Photonic Materials". Springer, Cham.
- [3] Ramírez Mayra. (2017) "Ferromagnetismo y ferroelectricidad en heteroestructuras multiferroicas de  $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ ". Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.
- [4] Bibes, M. (2012). "Nanoferronics is a winning combination". *Nature Materials*, 11(5), 354–357.
- [5] Ph.D., U. K. (2009). "*Ferroelectric Devices*" (2nd ed.). CRC Press.
- [6] Bain, A. K., & Chand, P. (2017). "*Ferroelectrics*". Wiley.
- [7] Rabe, K. M., Ahn, C. H., & Triscone, J. (2007). "Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective". Springer.
- [8] Y. Xu. (1991). *Ferroelectric Materials and Their Applications*. Elsevier.
- [9] Megaw, H. D. (1954). Ferroelectricity and crystal structure. II. *Acta Crystallographica*, 7(2), 187–194.
- [10] Aharoni, R. K. P. T. M. A., & Aharoni, O. T. M. A. (2000). "*Introduction to the Theory of Ferromagnetism*". Oxford University Press.
- [11] Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2010). "The Science and Engineering of Materials". (6.a ed.).
- [12] Soshin Chikazumi. (2009). "Physics of ferromagnetism". Oxford University Press.
- [13] Daniel Khomskii. (2009).1994 "Classifying multiferroics: Mechanisms and effects". *Physics*, vol. 2, pág. 20.

- 
- [14] G. A. Smolenskii and I. E. Chupis. (1982). "Ferroelectromagnets". Soviet Physics Uspekhi. vol. 25, pag. 475.
- [15] Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T., & Tokura, Y. (2003). "Magnetic control of ferroelectric polarization". Nature, 426(6962), 55–58. doi:10.1038/nature02018
- [16] Scott, J. F. (1979). "Phase transitions in BaMnF<sub>4</sub>". Reports on Progress in Physics, 42(6), 1055–1084.
- [17] Fox, D. L., & Scott, J. F. (1977). "Ferroelectrically induced ferromagnetism". Journal of Physics C: Solid State Physics, 10(11), L329–L331.
- [18] Fiebig, M. (2005). "Revival of the magnetoelectric effect". Journal of Physics D: Applied Physics, 38(8), R123–R152.
- [19] Wang, J. (2003). "Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures". Science, 299(5613), 1719–1722.
- [20] Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F. (2006). "Multiferroic and magnetoelectric materials". Nature, 442(7104), 759–765.
- [21] Liu, K., Fan, H., Ren, P., & Yang, C. (2011). "Structural, electronic and optical properties of BiFeO<sub>3</sub> studied by first-principles. Journal of Alloys and Compounds", 509(5), 1901–1905.
- [22] Kumar, N., Panwar, N., Gahtori, B., Singh, N., Kishan, H., & Awana, V. P. S. (2010). "Structural, dielectric and magnetic properties of Pr substituted Bi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (0≤x≤0.15) multiferroic compounds". Journal of Alloys and Compounds, 501(2), L29–L32.
- [23] Wang, K. F., Liu, J.-M., & Ren, Z. F. (2009). Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. Advances in Physics, 58(4), 321–448.
- [24] Palash Swarnakar, L.D. Besra, Sriparna Chatterjee, Somdatta Mukherjee y Amritendu Roy. (2019). "Designing Novel Multiferroic Perovskite Oxide for

- 
- Prospective Photovoltaic Applications”. *Materials Science Forum*, vol. 978, págs. 353-359.
- [25] M. D. Graef and M. McHenry, (2007) *Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry*, Cambridge University Press.
- [26] Schmid, H. (1994). “Multi-ferroic magnetoelectrics”. *Ferroelectrics*, 162 (1), 317–338.
- [27] Bradley D. Fahlman. (2011). “*Materials Chemistry*. Dordrecht”, The Netherlands: Springer.
- [28] E. T. Wefring, M.-A. Einarsrud y T. Grande. (2015). “Electrical conductivity and thermopower of  $(1 - x) \text{BiFeO}_3 - x\text{Bi}_0.5\text{K}_0.5\text{TiO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) ceramics near the ferroelectric to paraelectric phase transition”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, págs. 9420--9428.
- [29] Sepiarsky, M., Stachiotti, M.G., Phillpot S.R., 2005, “Interatomic potentials: Ferroelectrics, Handbook of Materials Modeling”, 527-45.
- [30] Rabe, K., Ahn, C.H., Triscone, J.-M., 2007, “Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective”, *Topics Appl. Physics*, 105, 175-218. Spaldin, N.A.
- [31] Resta, R. (1994). “Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach”. *Reviews of Modern Physics*, 66(3), 899–915.
- [32] Rojas-George, G., Concha-Balderrama, A., Esparza-Ponce, H., Silva, J., Elizalde Galindo, J. T., Cruz, M. P., Gervacio, J. J., Graeve, O. A., Herrera, G., Fuentes, L., & Reyes-Rojas, A. (2015). “Local polarization switching in Ba–Ni co-doped  $\text{BiFeO}_3$  thin films with low rhombohedral-symmetry distortion”. *Journal of Materials Science*, 51(5), 2283-2291.
- [33] Michel, C., Moreau, J.M., Achenbach, G.D., Gerson, R. James, W.J., (1969), “The atomic structure of  $\text{BiFeO}_3$ ”, *Solid State Commun.*, vol. 7, págs. 701-704.

- 
- [34] Moreau, J. M., Michel, C., Gerson, R. and James, W. J., (1971), "Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-ray and neutron diffraction study". *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, págs. 1315–1320.
- [35] Saj Mohan, M. M., Bandyopadhyay, S., Jogi, T., Bhattacharya, S., & Ramadurai, R. (2019). Realization of rhombohedral, mixed, and tetragonal like phases of BiFeO<sub>3</sub> and ferroelectric domain engineering using a strain tuning layer on LaAlO<sub>3</sub>(001) substrate. *Journal of Applied Physics*, 125(1), 012501.
- [36] Chen, Z., Luo, Z., Huang, C., Qi, Y., Yang, P., You, L., ... Chen, L. (2010). Low-Symmetry Monoclinic Phases and Polarization Rotation Path Mediated by Epitaxial Strain in Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Thin Films. *Advanced Functional Materials*, 21(1), 133–138.
- [37] Yu, J., & Chu, J. H. (2008). "Progress and prospect for high temperature single-phased magnetic ferroelectrics. *Science Bulletin*", 53(14), 2097-2112.
- [38] Sosnowska, I., Neumaier, T. P., & Steichele, E. (1982). "Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite". *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15(23), 4835-4846.
- [39] P. Royen, K. Swars, System bismuth oxide-iron oxide in range 0 to 55 mole YG iron oxide, *Angew. Chem.* 69 Nr. 24,779.
- [40] Guohua Dong, GuoqiangTan n, YangyangLuo, WenlongLiu, HuijunRen, AoXia. (2013). "Optimization of themultiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films bydivalention (Mn, Ni) co-dopingat B-sites". *Materials Letters*, vol. 118, págs. 31-33.
- [41] Du, Y., Cheng, Z. X., Shahbazi, M., Collings, E. W., Dou, S. X., & Wang, X. L. (2010). "Enhancement of ferromagnetic and dielectric properties in lanthanum doped BiFeO<sub>3</sub> by hydrothermal synthesis". *Journal of Alloys and Compounds*, 490(1-2), 637–641.
- [42] Weiwei Mao, Xingfu Wang, Yumin Han, Xing'ao Li, Yongtao Li, Yufeng Wang, Yanwen Ma, Xiaomiao Feng, Tao Yang, Jianping Yang, Wei Huang,(2014).

- 
- "Effect of Ln (Ln = La, Pr) and Co co-doped on the magnetic and ferroelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 584, págs. 520-523.
- [43] Huang, F., Lu, X., Lin, W., Wu, X., Kan, Y., & Zhu, J. (2006). "Effect of Nd dopant on magnetic and electric properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by metal organic deposition method". *Applied Physics Letters*, 89(24), 242914.
- [44] Wang, Y., & Nan, C.-W. (2008). "Effect of Tb doping on electric and magnetic behavior of BiFeO<sub>3</sub> thin films". *Journal of Applied Physics*, 103(2), 024103.
- [45] Liu, J., Li, M., Pei, L., Yu, B., Guo, D., & Zhao, X. (2009). "Effect of Ce doping on the microstructure and electrical properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by chemical solution deposition". *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(11), 115409.
- [46] Simões, A. Z., Garcia, F. G., & Riccardi, C. S. (2010). "Piezoresponse behavior of niobium doped bismuth ferrite thin films grown by chemical method. *Journal of Alloys and Compounds*", 493(1-2), 158–162.
- [47] Liu, J., Li, M., Pei, L., Wang, J., Yu, B., Wang, X., & Zhao, X. (2010). "Structural and multiferroic properties of the Ce-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films". *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1-2), 544–548.
- [48] 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(1-2), 569–572.
- [49] Simões, A. Z., Garcia, F. G., & Riccardi, C. S. (2010). "Piezoresponse behavior of niobium doped bismuth ferrite thin films grown by chemical method". *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1-2), 158–162.
- [50] Sati, P. C., Kumar, M., & Chhoker, S. (2015). "Phase Evolution, Magnetic, Optical, and Dielectric Properties of Zr-Substituted Bi<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> Multiferroics". *Journal of the American Ceramic Society*, 98(6), 1884–1890.

- 
- [51] Luo Bing-Cheng, Chen Chang-Le, Xu Zhi, Xie Qian. (2010). "Effect of Cr substitution on the multiferroic properties of  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  compounds". *Physics Letters A*, vol. 374, págs. 4265–4268.
- [52] Naganuma, H., Miura, J., & Okamura, S. (2008). "Ferroelectric, electrical and magnetic properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu added polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$  films". *Applied Physics Letters*, 93(5), 052901.
- [53] Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O'Connor. (2004). "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles". *Chemical Reviews*, vol. 104, págs. 3893-3946.
- [54] M. P. Pechini, US Patent. (1967). No. 3,330,697.
- [55] M. A. Vargas, Y. Franco, Y. Ochoa, Y. Ortégón, J. E. Rodríguez Paez. (2011). "TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método de precursor polimerico (Pechini): estructura de la resina intermedia". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 50, págs. 267-272.
- [56] Uniyal, P., & Yadav, K. L. (2010). "Synthesis and study of multiferroic properties of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-BiFeO}_3$  nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 492(1-2), 406–410".
- [57] Kim, J. K., Kim, S. S., & Kim, W.-J. (2005). "Sol-gel synthesis and properties of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ ". *Materials Letters*, 59(29-30), 4006–4009.
- [58] 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.
- [59] Bernardo, M. S., Jardiel, T., Peiteado, M., Caballero, A. C., & Villegas, M. (2011). "Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ ". *Journal of the European Ceramic Society*, 31(16), 3047-3053.
- [60] Lufaso, M. W., Vanderah, T. A., Pazos, I. M., Levin, I., Roth, R. S., Nino, J. C., Provenzano, V., & Schenck, P. K. (2006). "Phase formation, crystal

- 
- chemistry, and properties in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ". *Journal of Solid State Chemistry*, 179(12), 3900-3910.
- [61] J. F. Scott. (2007). "Multiferroic memories". *Nature Mater*, vol. 7, págs. 256–257.
- [62] Bibes, M., & Barthélémy, A. (2008). "Towards a magnetoelectric memory". *Nature Materials*, 7(6), 425–426.
- [63] Hiroshi Ishiwara. (2012). "Impurity substitution effects in  $\text{BiFeO}_3$  thin films from a viewpoint of FeRAM applications". *Current Applied Physics*, vol. 12, págs. 603-611.
- [64] Chia-Ching Lee, Jenn-Ming Wu. (2007). "Effect of film thickness on interface and electric properties of  $\text{BiFeO}_3$  thin films". *Applied Surface Science*, vol. 253, págs. 7069–7073.
- [65] Origin(Pro), *Version Number* (e.g. "Version 2020"). OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
- [66] Rueden, C. T., Schindelin, J., Hiner, M. C., DeZonia, B. E., Walter, A. E., Arena, E. T., & Eliceiri, K. W. (2017). ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. *BMC Bioinformatics*, 18(1).
- [67] Ahmed, S., Barik, S. K., & Hajra, S. (2019). Investigation of electric, dielectric, and magnetic properties of Li+1 and Mo+6 co-doped  $\text{BiFeO}_3$ . *Applied Physics A*, 125(5).
- [68] Rojas-George, G., Silva, J., Castañeda, R., Lardizábal, D., Graeve, O. A., Fuentes, L., & Reyes-Rojas, A. (2014). "Modifications in the rhombohedral degree of distortion and magnetic properties of Ba-doped  $\text{BiFeO}_3$  as a function of synthesis methodology". *Materials Chemistry and Physics*, 146(1-2), 73–81.
- [69] Sasmal, A., Sen, S., & Devi, P. S. (2020). "Significantly suppressed leakage current and reduced band gap of  $\text{BiFeO}_3$  through Ba–Zr Co-Substitution:

- 
- Structural, optical, electrical and magnetic study". *Materials Chemistry and Physics*, 123362.
- [70] Lin, F., Yu, Q., Deng, L., Zhang, Z., He, X., Liu, A., & Shi, W. (2017). "Effect of La/Cr codoping on structural transformation, leakage, dielectric and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics". *Journal of Materials Science*, 52(12), 7118–7129
- [71] Puhan, A., Bhushan, B., Kumar, V., Panda, H. S., Priyam, A., Das, D., & Rout, D. (2019). Tailoring the structural, optical and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> multiferroic nanoparticles by Ba, Cr co-doping. *Materials Science and Engineering: B*, 241, 48–54.
- [72] Cheng, Z., & Wang, X. (2007). "Room temperature magnetic-field manipulation of electrical polarization in multiferroic thin film composite BiFeO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>". *Physical Review B*, 75(17).
- [73] Lin, F., Yu, Q., Deng, L., Zhang, Z., He, X., Liu, A., & Shi, W. (2017). "Effect of La/Cr codoping on structural transformation, leakage, dielectric and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics". *Journal of Materials Science*, 52(12), 7118–7129.
- [74] Yuan, X., Shi, L., Zhao, J., Zhou, S., Li, Y., Xie, C., & Guo, J. (2017). "Sr and Pb co-doping effect on the crystal structure, dielectric and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> multiferroic compounds". *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 93–98.
- [75] Wu, Y., Wan, J., Huang, C., Weng, Y., Zhao, S., Liu, J., & Wang, G. (2008). "Strong magnetoelectric coupling in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> composite films derived from electrophoretic deposition". *Applied Physics Letters*, 93(19), 192915.