



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

## Influencia de los dopantes en los sitios A y B en la evolución estructural del multiferroico $\text{BiFeO}_3$

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

Ing. Gabriel Rojas George

**Director de Tesis**

Dr. Luis Edmundo Fuentes Cobas

**Co-Director de Tesis**

Dr. Armando Reyes Rojas

Chihuahua, Chih., a 13 de Junio del 2011

Agradecimientos.

A todos aquellos que han aportado con su conocimiento, desde mi asesor Dr. Luis Edmundo Fuentes Cobas, mi co-asesor Dr. Armando Reyes Rojas, hasta los técnicos y compañeros de laboratorio. Gracias.

A la Dra. Olivia A. Graeve por introducirme a la belleza del mundo de la ciencia de materiales. Gracias.

A mi familia por todo su apoyo que me brindan desde lejos. Gracias

A la mujer que me crío y que me enseñó a siempre luchar por lo que uno desea en la vida, y a nunca rendirse, mi Mama. Gracias.

A mi mejor Amiga, por todas esas tardes que pasábamos estudiando juntos, por todas las veces que me brindo su apoyo, por toda su enorme paciencia, comprensión y ayuda, que hoy es mi prometida y que pronto será mi esposa. Gracias Nora.

La investigación es lo que nos hace seguir adelante...

“Research is what I’m doing, when I don’t know what I’m doing.”

Werner, von Braun.

# Índice General

<b>I. RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>II. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
2.1 MATERIALES BASADOS EN LA ESTRUCTURA PEROVSKITA.....	4
2.2 MATERIALES MULTIFERROICOS Y ACOPLAMIENTO MAGNETOELÉCTRICO .....	6
2.3 FERRITA DE BISMUTO .....	7
2.4 FERROELECTRICIDAD EN MATERIALES TIPO PEROVSKITA.....	12
2.5 MEMORIAS FERROELÉCTRICAS.....	14
2.6 HIPÓTESIS .....	17
2.7 OBJETIVO GENERAL.....	17
2.8 OBJETIVOS PARTICULARES.....	17
<b>III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>18</b>
3.1 OBTENCIÓN DE LA FERRITA .....	18
3.1.1 <i>Obtención de Polvos</i> .....	19
3.1.2 <i>Obtención de Cerámicos</i> .....	21
3.2 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	23
3.3 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	23
3.4 MEDICIÓN DE PROPIEDADES.....	24
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>25</b>
4.1 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	25
4.1.1 <i>Difracción de rayos x</i> .....	25
4.1.2 <i>Difracción de rayos x en materiales cerámicos sinterizados</i> .....	30
4.2 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	41
4.2.1 <i>análisis morfológico de partículas</i> .....	41
4.2.2 <i>Análisis morfológico de cerámicos sinterizados</i> .....	46
4.3 MEDICIONES ELÉCTRICAS.....	50
<b>V. CONCLUSIONES .....</b>	<b>52</b>
<b>VI RECOMENDACIONES .....</b>	<b>53</b>
<b>VII. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>54</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 2.1.</b> Estructura básica de la fase perovskita	5
<b>Figura 2.2.</b> Relación entre materiales multiferroicos y magnetoelectricos	6
<b>Figura 2.3.</b> Celda unitaria de la ferrita de Bismuto	8
<b>Figura 2.4.</b> Polarización en la ferrita de bismuto	
<b>Figura 2.5.</b> Estructura de la molécula de Etilenglicol	11
<b>Figura 2.6.</b> Los dos estados estables del PZT	16
<b>Figura 3.1.</b> Diagrama de flujo del proceso de síntesis por sol-gel del BiFeO <sub>3</sub>	20
<b>Figura 3.2.</b> Proceso de calcinación de los polvos	21
<b>Figura 3.3.</b> Grafica del proceso de prensado	22
<b>Figura 3.4.</b> Esquema del proceso de sinterización	23
<b>Figure 4.1.</b> Patrón de DRX de Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> calcinados a 600°C por 2 horas.	26
<b>Figura 4.2</b> Detalle del doblete en 2θ ≈32° para Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub>	27
<b>Figura 4.3.</b> Patrón de DRX de BiFe <sub>x-1</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub> calcinados a 600°C por 2 horas	28
<b>Figura 4.4.</b> Detalle del doblete en 2θ ≈32° para BiFe <sub>x-1</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	28
<b>Figura 4.5.</b> Patrón de DRX de Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> Fe <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub> calcinados a 600°C por 2 horas	29
<b>Figura 4.6.</b> Detalle del doblete en 2θ ≈32° para Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> Fe <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	30
<b>Figura 4.7</b> Patrón de DRX de pastillas sinterizadas a 860°C de Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub>	32
<b>Figura 4.8.</b> Detalle del doblete en 2θ ≈32° de pastillas sinterizas a 860°C de Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub>	32
<b>Figura 4.9.</b> Patrón de DRX de pastillas sinterizadas a 850°C y a 860°C de Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub>	33
<b>Figura 4.10.</b> Detalle del doblete en 2θ ≈32° de pastillas sinterizas a 850°C y 860°C de Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub>	33
<b>Figura 4.11.</b> Patrón de DRX de pastillas sinterizadas a 790°C de BiFe <sub>x-1</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	35
<b>Figura 4.12.</b> Detalle del doblete en 2θ ≈32° de pastillas sinterizas a 790°C de BiFe <sub>x-1</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	36
<b>Figura 4.13.</b> Patrón de DRX de pastillas sinterizadas a diferentes temperaturas de BiFe <sub>x-1</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	36
<b>Figura 4.14.</b> Detalle del doblete en 2θ ≈32° de pastillas sinterizas a diferentes temperaturas de BiFe <sub>x-1</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	37
<b>Figura 4.15.</b> Patrón de DRX de pastillas sinterizadas a 820°C de Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> Fe <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	38
<b>Figura 4.16.</b> Detalle del doblete en 2θ ≈32° de pastillas sinterizas a 820°C de Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> Fe <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	38
<b>Figura 4.17.</b> Patrón de DRX de pastillas sinterizadas a diferentes temperaturas de Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> Fe <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	39
<b>Figura 4.18.</b> Detalle del doblete en 2θ ≈32° de pastillas sinterizas a diferentes temperaturas de Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> Fe <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	40
<b>Figura 4.19.</b> Micrografías de Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> de polvos	42
<b>Figure 4.20.</b> Micrografías de BiFe <sub>x-1</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub> de polvos	44
<b>Figure 4.21.</b> Micrografías de Bi <sub>x-1</sub> Sm <sub>x</sub> Fe <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub> de polvos	45
<b>Figure 4.22.</b> Micrografías de la superficie de las diferentes ferritas de bismuto sinterizadas	48
<b>Figura 4.23</b> Micrografías de la fractura transversal de las diferentes ferritas de bismuto sinterizadas	49
<b>Figure 4.24.</b> Lazos de histéresis medidos a las pastillas dopadas con manganeso	50
<b>Figure 4.25.</b> Lazos de histéresis medidos a las pastillas co-dopadas con manganeso-samarario	51

## Índice de tablas

<b>Tabla 2.1.</b> Comparación de los diferentes tipos de memoria _____	15
<b>Tabla 3.1.</b> Reactivos utilizados en la síntesis de la ferrita de bismuto _____	18
<b>Tabla 3.2.</b> Composiciones de las diferentes ferritas sintetizadas por sol-gel _____	19
<b>Tabla 3.3.</b> Temperaturas y tiempos de sinterización _____	22
<b>Tabla 4.1.</b> Muestras en sus diferentes fases _____	40
<b>Tabla 4.2</b> Temperaturas de sinterización y densidades relativas _____	46

## I. Resumen

El trabajo de investigación que se presenta, abarca el estudio realizado a materiales cerámicos tipo perovskita  $\text{BiFeO}_3$ . Dichos materiales presentan novedosas aplicaciones en el área de almacenamiento de datos como en memorias RAM. Estos materiales presentan tres principales problemas al momento de ser obtenidos, los cuales impiden que estos funcionen de manera adecuada al momento de ser utilizados en diversos dispositivos. El mayor problema es la obtención del material puro, así como la poca densidad obtenida al momento de obtener pastillas y por último una extensa fuga de corriente.

Existe una variedad de métodos de síntesis para este tipo de cerámicos, los cuales se enfocan principalmente en la reacción por estado sólido. En este trabajo se utilizó el método de síntesis sol-gel reacción glicol. La ferrita de bismuto fue dopada con samario y manganeso y co-dopada con manganeso-samarium a diferentes composiciones de dopantes, teniendo un total de 6 composiciones para cada uno de los dopantes presentando un total de 18 diferentes muestras.

Al utilizar este método de sol-gel se obtienen fases puras con diferentes composiciones de dopante calcinado a  $600^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron cerámicos sinterizados a diferentes temperaturas con cambio de estructura en función de la composición del dopante. La obtención de la fase o solución sólida se logró confirmar mediante difracción de rayos x. Se estudió la microestructura del material, siendo el manganeso el que conduce a un tamaño de partícula menor. Con este dopante se obtuvo mejor respuesta ferroeléctrica, comparado con los otros dos tipos de dopantes.

Se logró demostrar un cambio en la estructura de la ferrita de bismuto, la cual depende del tipo de dopante y de la temperatura de sinterización. Este cambio es evidente en los polvos, desde su fase precursora hasta su fase de sinterización, cambiando la estructura tetragonal (polvos) a fase romboedral y ortorrómbica en los cerámicos sinterizados a diferentes temperaturas.

## Summary

The research work presented here covers the study done on ceramic materials of the perovskite type family. These types of materials present novel applications in the data storage field particularly in RAM memories. These materials present three main problems at the time of being obtained, which stopped them from properly work at the time of being used in several devices. The main problem is to obtain a pure phased-material, as well as the low density at the time of obtain sintered specimens and an extend leakage current.

There is a wide variety of syntheses methods for this kind of ceramic materials, which focus mainly on the solid state reaction technique. In this research the sol-gel glycol reaction method was employed. The bismuth ferrite was doped with samarium and manganese and it was co-doped with manganese-samarium at different doping compositions, having a total of six different compositions for each one of the dopand used, summing a total of 18 different samples.

By using this sol-gel synthesis technique a pure phase was obtained at several doping compositions heat-treated at 600°C, similarly, sintered samples were obtained at different sintering temperatures, with a change in its crystalline structure in function of the doping composition. The obtained pure phase was confirmed by the x-ray diffraction technique. Likewise, the microstructure of the material was study by the scanning electron microscopy technique showing that manganese is the dopand that gives a smaller particle size. This dopand gave better ferroelectric properties than the other two doping techniques.

A structural change was observed in the bismuth ferrite, which depends on the dopand and the sintering temperature at which each kind of dopand was sintered. This change is evident when a tetragonal structure is obtained at the powder stage and later on the sintered specimens sintered at different temperatures, a rombohedral and orthorhombic phase is observed.

## II. Introducción

En la actualidad, existe una necesidad de producir materiales avanzados que posean características relevantes que permitan el desarrollo de dispositivos electrónicos con mayor eficiencia y menor costo de producción. Este tipo de materiales han cobrado un interés tanto en la ciencia de materiales como en la industria debido a sus posibles aplicaciones comerciales y científicas. La industria electrónica ha estado tratando de desarrollar dispositivos que permitan el almacenaje y movimiento de cantidades considerables de información electrónica. Desafortunadamente los materiales actuales utilizados para estos dispositivos son relativamente caros o no llegan a cumplir con las necesidades requeridas.

Con base en la necesidad de proponer nuevos dispositivos de almacenamiento de datos así como sustituir los actuales y encontrar materiales con mejores propiedades se ha desarrollado una extensa investigación en materiales multiferroicos, especialmente en los materiales con estructura tipo perovskita. Dichos materiales poseen propiedades de orden estructural que les permiten tener la capacidad de un acoplamiento eléctrico y magnético. Los materiales multiferroicos despiertan un especial interés al poseer diversas propiedades de orden estructural tales como ferroelectricidad, ferromagnetismo, y/o ferroelasticidad<sup>1,2</sup>. Por tales capacidades estos materiales son utilizados en el naciente campo de la espintrónica.

Para el desarrollo de estos nuevos dispositivos se ha puesto un interés particular en las materiales ferroeléctricos. Los materiales ferroeléctricos poseen una polarización espontánea, la cual puede ser activada en cualquier momento por efecto de un campo eléctrico. Por otra parte los materiales antiferroeléctricos son aquellos que poseen momentos de dipolo ordenados que llegan a cancelarse mutuamente dentro de la celda unitaria.

Los materiales ferroeléctricos son por definición materiales dieléctricos o aislantes, que al momento de ser polarizados mantienen la polarización. Los materiales ferromagnéticos por su parte, poseen una magnetización espontánea estable y puede ser activada en cualquier momento por un campo magnético<sup>3</sup>. Así como pasa con los materiales antiferroeléctricos en los antiferromagnéticos los momentos magnéticos ordenados se cancelan mutuamente dentro de la celda unitaria. Estudios sobre estos materiales indican que el orden magnético puede llegar a crear superconductividad, así como también se puede crear ferroelectricidad y viceversa.<sup>4</sup>

En este tipo de materiales ocurre un fenómeno llamado acoplamiento magnetoeléctrico, en el cual se tiene un particular interés ya que coexisten ordenes magnéticos y eléctricos en el material.



En el acoplamiento magnetoeléctrico se puede controlar la polarización ferroeléctrica por un campo magnético y esto a su vez es lo mismo para lo opuesto. La construcción de un material magnetoeléctrico monofásico es un reto, ya que el material presenta ferromagnetismo y ferroelectricidad independientes como una propiedad intrínseca de la celda unitaria, más sin embargo este debe ser un material no centro simétrico.

Estos materiales magnetoeléctricos tienen un gran potencial en el campo de la electrónica como dispositivos para el almacenaje de información, en la espintrónica y en sensores de campo eléctrico y magnético<sup>5</sup>, así como en las nuevas memorias ferroeléctricas y magnéticas.

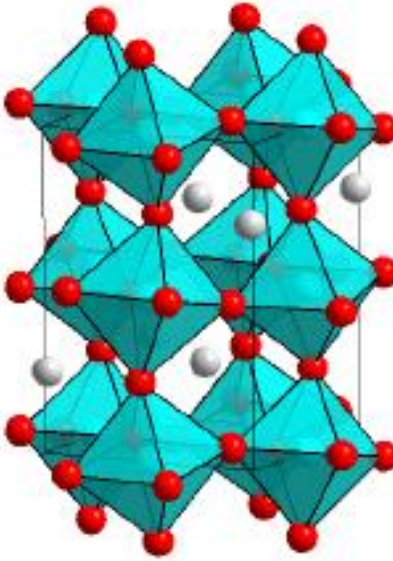
## **2.1 Materiales Basados en la Estructura Perovskita**

Existen diversos materiales cerámicos que hoy en día se encuentran en un estado mas desarrollado que otros, entre estos se encuentran los que están basados en óxidos mixtos, y más específicamente los materiales tipo perovskita o materiales con estructuras relacionadas.

La fase ideal de la perovskita posee una estructura cúbica del tipo  $ABO_3$ , como se muestra en la figura 2.1, dentro de la cual el catión B, es un metal de transición de valencia 4+ o 3+, se encuentra en el centro de la red cristalina; el cual forma un octaedro de coordinación con seis oxígenos vecinos. Este octaedro está conectado a otro octaedro conformado por el catión A de la estructura cúbica. Dicho catión A posee una valencia de 2+ o 3+ para balancear la carga de la estructura, introduciéndose en el sitio cubo-octaédrico, formándose así la estructura básica de la estructura de la perovskita.

Este tipo de estructuras presentan una gran versatilidad de propiedades, las cuales se deben a tres factores principalmente:

- Existe una gran variedad de cationes de metales de transición que pueden sustituir al catión en el sitio octaédrico B. Estos cationes al poseer diferentes características eléctricas y magnéticas hacen que las propiedades del material cambien de acuerdo a estas características.
- Las propiedades eléctricas y magnéticas pueden ser modificadas mediante la creación de vacancias controladas en la red cristalina produciendo compuestos no estequiométricos.
- Las estructuras tipo perovskita son la base para la formación de nuevas fases, debido a que estas conservan su funcionalidad agregando nuevas propiedades debido al acoplamiento con diferentes estructuras.



**Figura 2.1.** Estructura básica de la fase perovskita. El catión A se encuentra en gris, el oxígeno en rojo y el catión B se encuentra entre los oxígenos del octaedro.

A la par de los estudios realizados experimentalmente en las perovskitas relacionados con propiedades ferroeléctricas, ferromagnéticas y magnetoeléctricas, se han realizado estudios teóricos<sup>6</sup> que intentan predecir no solo estas propiedades sino explicarlas en función de la configuración electrónica y la estructura cristalina. La principal herramienta para poder realizar estos estudios es la comprensión de la unidad básica, el octaedro de coordinación entre los aniones oxígeno y el catión del metal de transición que se encuentra en el interior de la celda unitaria. Las investigaciones teóricas de materiales ferroeléctricos pueden ser direccionadas a diferentes escalas y nivel de complejidad, que van desde fenomenológicas teorías hasta métodos de primeros principios<sup>7,8</sup>. La aproximación tradicional se basa en la teoría de Ginzburg-Landau-Devonshire (GLD)<sup>9</sup>. Estos cálculos de primeros principios han contribuido en gran medida al entendimiento de los orígenes de las transiciones de fase estructural en perovskitas y a la naturaleza de la inestabilidad ferroeléctrica.<sup>10</sup> Estos métodos están basados principalmente en una solución completa para el estado basal mecánico cuántico del sistema del electrón en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT)<sup>11,12</sup>. Mientras que estos métodos son capaces de proveer información detallada en propiedades estructurales, electrónicas y dinámica de red en cristales unitarios, tienen ciertas limitaciones. En particular debido a la gran carga computacional, solo sistemas de aproximadamente cien iones pueden ser simulados. Más aun, este tipo de cálculos solo puede proveer información acerca de propiedades de estática de temperatura cero. Sin embargo el método Hamiltoniano ha sido empleado efectivamente para simular propiedades finitas de temperatura en perovskitas<sup>13</sup>.

## 2.2 Materiales Multiferroicos y acoplamiento magnetoeléctrico

En general un material multiferroico es aquel que exhibe al menos dos de las cuatro propiedades ferroicas<sup>14</sup>: ferroelasticidad, ferroelectricidad, ferromagnetismo y recientemente descubierta ferrotoroidicidad<sup>15</sup>. Relativamente han sido pocos los materiales multiferroicos identificados, y en aquellos que son conocidos, el mecanismo detrás de su ferroelectricidad es comúnmente poco convencional. La magnetización y polarización en sustancias multiferroicas puede ser introducido por medio de un campo eléctrico o magnético, respectivamente.<sup>16</sup> Se ha demostrado que un orden magnético puede crear superconductividad, también se ha demostrado que un orden magnético puede crear ferroelectricidad (debil) y viceversa. Este campo de investigación, digase multiferroicidad y magnetolectricidad, se muestra en la figura 2.2,<sup>17</sup> el diagrama muestra la localización de materiales multiferroicos dentro de una pequeña zona sobrepuesta de materiales (anti)ferromagneticos (AF y FM, respectivamente) y materiales ferroeléctricos (FE). Los ferromagnéticos (ferroeléctricos) forman un subgrupo de materiales polarizables magnéticamente (eléctricamente) tales como paramagnéticos (paraeléctricos y antiferroeléctricos).

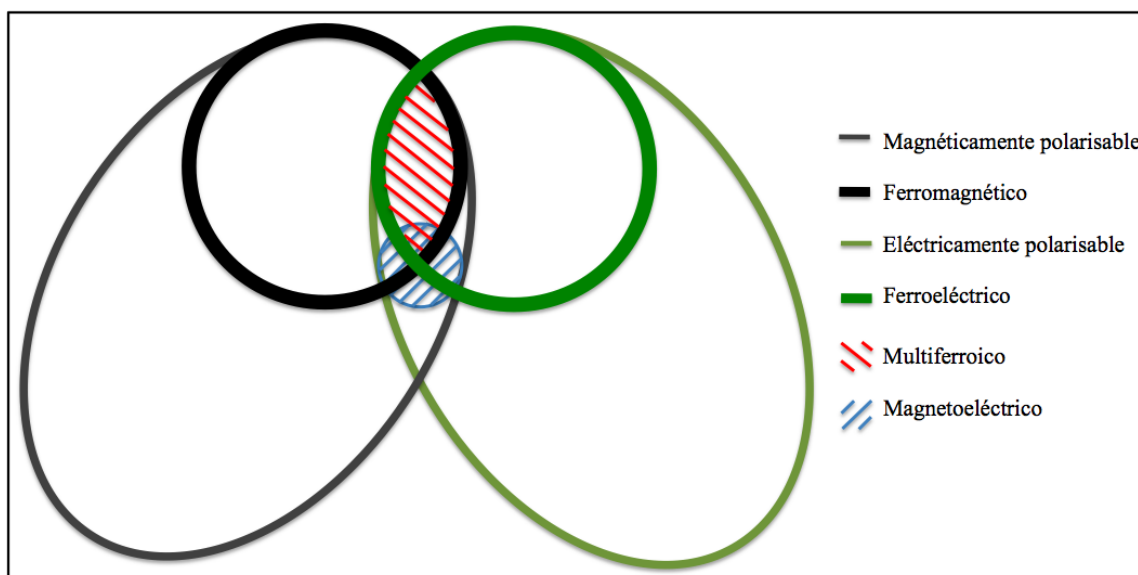


Figura 2.2. Relación entre materiales multiferroicos y magnetoeléctricos

La intersección en la figura 2.2 (sombreada en rojo) representa materiales que son multiferroicos. El acoplamiento magnetoeléctrico (sombreado en azul) es un fenómeno independiente que puede, pero no necesariamente, aparecer en cualquiera de los materiales que son magnética y eléctricamente polarizables. En la practica, es común que aparezca en todo tipo de materiales, ya sea directamente o por esfuerzos. De hecho, el acoplamiento entre los parámetros de orden correspondiente abre perspectivas interesantes para el diseño de aplicaciones en el campo de microelectrónica y espintronica.

El acoplamiento magnetoeléctrico por otra parte describe la influencia de un campo magnético (eléctrico) en la polarización (magnetización) de un material. Este, así mismo puede existir cualquiera que sea la naturaleza de los parámetros de orden magnético y eléctrico, y puede por ejemplo ocurrir en ferroeléctricos paramagnéticos. El acoplamiento magnetoeléctrico puede generarse directamente entre los dos parámetros de orden, o indirectamente por esfuerzos.

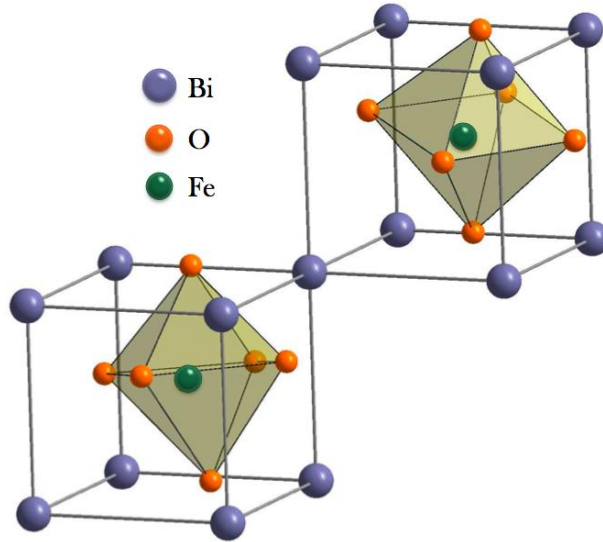
En un inicio se sugirió que tanto la magnetización como la polarización podían independientemente codificar información en un solo bit multiferroico. El acoplamiento podría en un principio permitir a la información escribirse de forma eléctrica y ser leída magnéticamente. Esto resulta interesante, dado que permitiría aprovecharse lo mejor de los aspectos de memorias ferroeléctricas de acceso aleatorio (FeRAM) y almacenamiento de información magnética, mientras se evitan los problemas asociados con la lectura de las FeRAM y generar los grandes campos magnéticos locales necesitados para la escritura. Desafortunadamente, se necesitará el desarrollo de materiales significativos para generar materiales magnetoeléctricos que podrían hacer una contribución real a la industria de almacenamiento de información<sup>18</sup>.

El efecto magnetoeléctrico en un cristal de una fase es tradicionalmente descrito por la teoría de Landau escribiendo la energía libre  $G$  de un sistema en términos de un campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$ , y un campo eléctrico aplicado  $\mathbf{E}$ ,

### **2.3 Ferrita de Bismuto**

La ferrita de Bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) es probablemente el multiferroico mejor estudiado, y ciertamente el mejor ferroeléctrico basado en bismuto. El  $\text{BiFeO}_3$  es un material atractivo debido a sus propiedades multiferroicas con una alta temperatura de Curie ( $T_C=820-850^\circ\text{C}$ )<sup>19,20</sup> y propiedades antiferromagnéticas por debajo de la temperatura de Néel ( $T_N=350-380^\circ\text{C}$ ).<sup>21,22</sup>  $\text{BiFeO}_3$  muestra antiferromagnetismo tipo-G a lo largo de la dirección  $[111]_C$  o a lo largo de la dirección  $[001]_h$  en su estructura pseudocúbica o rombohedral<sup>23</sup>. La disminución del tamaño de partícula a comprobado ser efectivo en suprimir esta estructura cicloidal y mejorar el momento magnético del  $\text{BiFeO}_3$ . Este material es de gran interés tanto por sus propiedades multiferroicas así como por la ausencia de plomo en su estructura y por lo tanto es un candidato para reemplazar el tradicional PZT en cerámicos libres de plomo. El  $\text{BiFeO}_3$  posee una estructura tipo perovskita rombohedral distorsionada con grupo espacial  $R3c$ . La celda unitaria primitiva contiene dos unidades de fórmula<sup>26</sup> (10 átomos) como se muestra en la figura 2.3<sup>11</sup>. La ferrita de bismuto posee una estructura de espin cicloidal incommensurable superimpuesta de  $62 \text{ \AA}$  a lo largo de la dirección  $[110]_h$  a temperatura ambiente. Esta estructura cancela la magnetización microscópica e inhibe observaciones de efecto magnetoeléctrico lineal<sup>24</sup> pero no el efecto cuadrático magnetoeléctrico<sup>25</sup>. La estructura de espiral del espin puede

ser suprimida, y el efecto magnetoelectrico lineal observado, debido al dopante, o por la aplicación de un campo magnético aplicado.

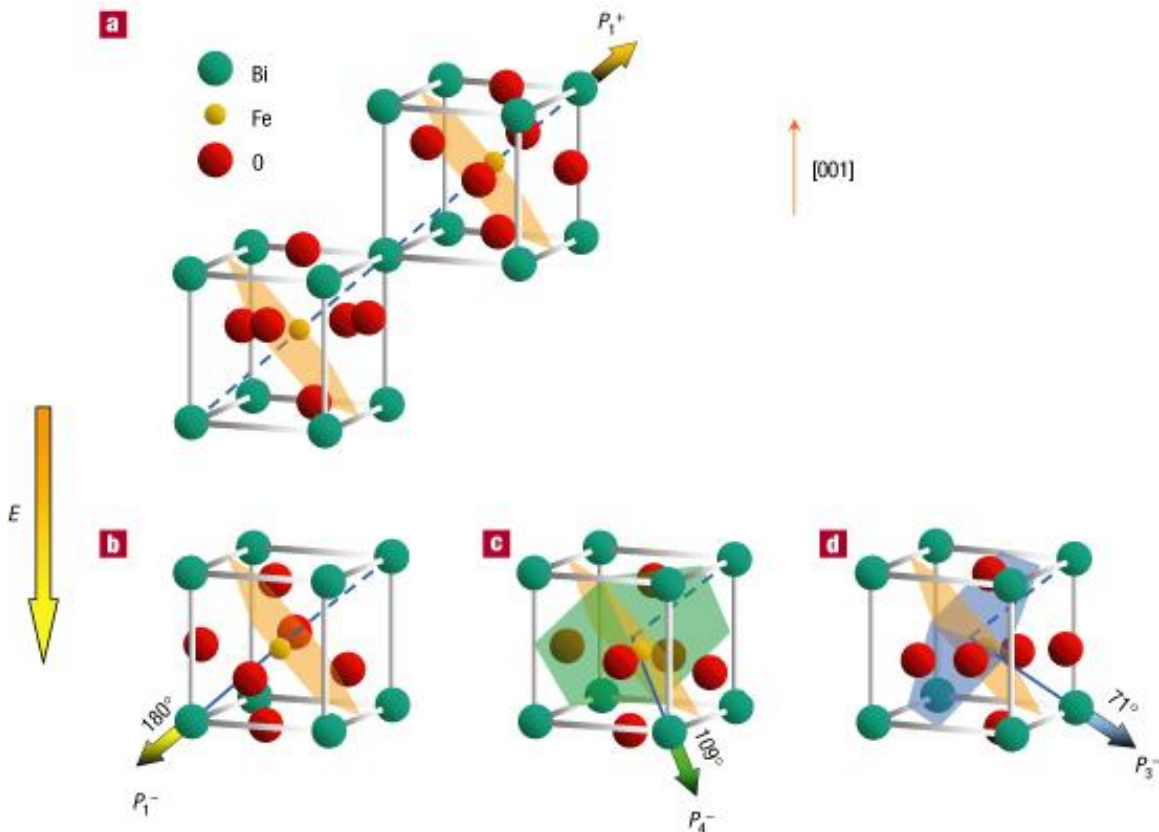


**Figura 2.3.** Celda unitaria de la ferrita de Bismuto

La ferroelectricidad en el  $\text{BiFeO}_3$  es llevada a cabo por la isometría estereoquímica activa de los iones no enlazados del Bismuto<sup>26</sup>, el cual causa desplazamientos relativamente largos de los iones de Bismuto y oxígeno a lo largo de la dirección  $[111]$ . Estos desplazamientos son bastante grandes comparados con aquellos ferroeléctricos tipo perovskita de pares activos enlazados tales como el  $\text{BaTiO}_3$  o  $\text{KNbO}_3$ , pero son consistentes con aquellos observados en otras perovskitas basadas en Bismuto.<sup>27</sup>

La polarización eléctrica que posee la ferrita de bismuto se debe al cambio relativo de sus átomos constituyentes (Bi, Fe, O) a lo largo de la dirección del eje  $[001]_h$ .<sup>28</sup> Los cationes son desplazados de su posición de equilibrio hacia los aniones a lo largo de la dirección  $[111]$  como se muestra en la figura 2.4, así mismo, los oxígenos del octaedro rotan alrededor del eje en la dirección  $[111]$ .<sup>29</sup> El momento ferroeléctrico distorsiona la red y reduce la simetría de cúbica a rombohedral, esto da como resultado que la ferroelectricidad este acompañada de una tensión ferroelástica como resultado de la distorsión de la red cristalina.

La polarización ferroeléctrica del  $\text{BiFeO}_3$  presenta ocho posibles orientaciones, correspondientes a orientaciones positivas y negativas a lo largo de sus diferentes ejes de simetría diagonales. La figura 2.4 presenta el acoplamiento estructural de los ordenes ferroeléctricos y antiferromagnético y ferroelástico<sup>30</sup>.



**Figura 2.4.** a) Polarización en la dirección [111], b) mecanismo de intercambio de polarización de 180°, c) mecanismo de intercambio de polarización de 109°, d) mecanismo de intercambio de polarización de 71°

Si la polarización eléctrica es cambiada con un campo eléctrico externo, el BiFeO<sub>3</sub> puede preservar su estado ferroelástico con una polarización eléctrica antiparalela a la original (intercambio ferroeléctrico o polarización inversa de 180°) o tener una transición hacia un estado ferroelástico diferente con un eje de distorsión distinto (Intercambio ferroelástico o polarización reversible de 71°). así como también la transición hacia otro estado ferroelástico con otro eje de distorsión diferente (Intercambio ferroelástico o polarización reversible de 109°)<sup>31</sup>

La ferrita de bismuto presenta tres grandes problemas al momento de ser obtenida, los cuales impiden que esta funcione de manera adecuada al momento de ser utilizada en diversos dispositivos. El mayor problema es la obtención del material puro, así como la poca densidad obtenida al momento de obtener pastillas y por ultimo una extensa fuga de corriente.

Uno de los principales obstáculos en la aplicación de BiFeO<sub>3</sub> es la gran fuga de corriente debida a la existencia de fases secundarias, tales como Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> y Bi<sub>36</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>57</sub>.<sup>32,33,34</sup> Se ha intentado obtener BiFeO<sub>3</sub> en fase pura, para esto se han utilizado diversas técnicas de síntesis. Tradicionalmente la ferrita de bismuto se ha sintetizado por métodos de reacción en estado sólido

utilizando como precursores principalmente óxidos a altas temperaturas, o por activación mecánica a bajas temperaturas. Actualmente los métodos químicos líquidos han recibido una atención especial. Dentro de esta división de métodos de síntesis están el sol-gel, el cual incluye el método de metales complejos, el método modificado de Pechini, solución compleja polimérica, y el método de reacción glicol. Otros métodos químicos líquidos incluyen el método de co-precipitación<sup>35</sup>, síntesis hidrotérmica<sup>36</sup>, síntesis por microemulsiones<sup>37</sup>, el método sonoquímico<sup>38</sup>, y el método de síntesis por combustión<sup>39</sup>.

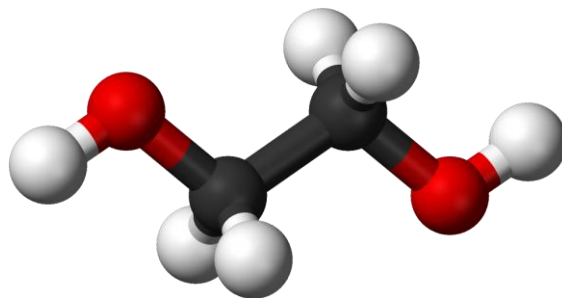
La técnica de sol-gel ha ido creciendo en años recientes como un método versátil para sintetizar diferentes materiales inorgánicos. Mas allá de la ventaja de ser un método de síntesis de baja temperatura, la ruta del sol-gel permite obtener materiales nanoparticulados.<sup>40</sup> Así mismo polvos obtenidos por esta ruta son usualmente mas homogéneos y reactivos debido al mezclado a nivel atómico, que aquellos preparados por el método convencional de reacción en estado sólido. Este método posee la gran desventaja de la presencia de diversas fases impuras, altos tiempos de molienda, altas temperaturas de calcinación que por lo general es seguido de un proceso de lixiviación<sup>41</sup>.

El método de sol-gel por metales complejos se enfoca en formar una solución homogénea y una reducción de metales. Esto se alcanza utilizando un agente quelante. Entre los agentes quelante mas utilizados están el ácido cítrico, el tartárico, málico, el etilendiaminotetraacético (EDTA)<sup>42</sup> y ácido oxálico. Una vez que los solventes se evaporan, el polvo resultante posee una fase orgánica. Finalmente después de calentar la muestra se forma la fase deseable.

El método Pechini modificado, tiene como objetivo reducir la movilidad de los diferentes iones metálicos. Lo cual puede ser obtenido mediante la utilización de un agente quelante complejo estable al crecer una red polimérica. El principio químico básico de este método es la reacción de deshidratación de un ácido carboxílico y un alcohol, es decir, una esterificación. El producto resultante del ester contiene un grupo hidroxilo en la parte izquierda de la cadena y un grupo carboxílico en la parte derecha. Estos reaccionaran con otros grupos carboxílicos y estos a su vez con otros alcoholes para formar un tetrámero. Este tipo de reacción ocurre en cadena llevando a la formación de una molécula polimérica.

El método por solución compleja polimérica, comparado con el método Pechini modificado, no incluye reacciones poliméricas complejas de poliesterificación. En este método se utiliza un polímero orgánico como coordinante para los cationes envueltos en la reacción, el agente quelante mas utilizado en este método es el alcohol polivinil (PVA). Esta acción de coordinación modifica fuertemente las características reológicas de la solución acuosa precursora. Los iones metálicos en este caso juegan un importante rol como agentes entrecruzante o ligante entre los polímeros. El entrecruzamiento aleatorio de las cadenas poliméricas agrupa el agua permitiendo el crecimiento de redes tridimensionales, para que el sistema se convierta en un gel.

En el método de reacción glicol-gel, el cual fue la técnica de síntesis utilizada en esta investigación, emplea el uso de un glicol en la disolución de los precursores. El etilenglicol, que por lo general se utiliza en el método Pechini como un agente ligante entre el agente quelante y el metal precursor<sup>43</sup>, es utilizado en este método como el agente quelante. El etilenglicol ha probado ser un muy buen solvente para preparar óxidos metálicos, debido a la presencia de dos grupos hidroxilo en la molécula es relativamente fácil para el etilenglicol mantener unidades heterometálicas durante la reacción de hidrólisis.<sup>44</sup>



**Figura 2.5.** Estructura de la molécula de Etilenglicol

La molécula estructural lineal del etilenglicol reacciona con los precursores metálicos, por lo general nitratos, para formar una molécula precursora estable, que así mismo actúa como una matriz para formar una estructura densa y alineada de las moléculas precursoras.

Se ha trabajado extensamente en la elaboración de la ferrita de bismuto pura, así como también dopada y co-dopada con diversos elementos. Actualmente ha crecido el interés por trabajar con tierras raras como posibles dopantes ( Tb, Nd, Gd, Eu, Er, Pr,) en la ferrita de bismuto<sup>45</sup> poco ha sido el trabajo realizado en la ferrita de bismuto dopada con Sm. La sustitución parcial de iones de  $\text{Bi}^{3+}$  por lantánidos ha demostrado mejorar las propiedades ferroeléctricas y la magnetización.<sup>46,47,48,49</sup> Hay trabajos que se enfocan en ciertas propiedades físicas, sin embargo no proporcionan una idea general que permita entender los cambios en las propiedades magnéticas y eléctricas del  $\text{BiFeO}_3$  cuando es dopado con samario. Investigaciones estructurales recientes de la serie  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  revelan que muestras dopadas con  $x \leq 0.1$  poseen una estructura romboedral polar  $R3c$  característica del compuesto principal.<sup>50</sup> Es posible que al incrementar el contenido de samario se establezca la fase intermedia antipolar inmediata. Al doparla con  $x \geq 15$  esta fase se transforma en una estructura  $Pnma$  típica de la ortoferrita  $\text{SmFeO}_3$ <sup>51</sup>

Como se menciona anteriormente uno de los principales problemas en la aplicación de la ferrita de bismuto es la fuga de corriente existente en el material. Uno de los dopantes que se han propuesto para suprimir este fenómeno es el Manganese. La sustitución del ion isovalente de  $\text{Mn}^{3+}$  por el  $\text{Fe}^{3+}$  ha confirmado ser un método efectivo no solo para reducir la fuga de corriente sino también



para mejorar las propiedades ferroeléctricas del  $\text{BiFeO}_3$ .<sup>52,53</sup> Debido a estas sustituciones también se espera que un cambio en la temperatura de transición a temperatura ambiente. Se espera que los iones de  $\text{Mn}^{3+}$  puedan ocupar los sitios del  $\text{Fe}^{3+}$  en el  $\text{BiFeO}_3$  debido a que ambos iones poseen un mismo estado de valencia y tamaño iónico similar.<sup>54,55</sup> Así mismo en un estudio realizado a películas delgadas en donde se utilizó el co-dopado de manganeso samario se observó que el samario ayuda a reducir la fuga de corriente en el material.<sup>56</sup> Este fenómeno se cree se debe principalmente a la formación de  $\text{Mn}^{2+}$ , ya que el  $\text{Mn}^{2+}$  es más estable que el  $\text{Mn}^{3+}$ . Esto fenómeno se evalúa en la ferrita de bismuto obtenida en este trabajo.

## **2.4 Ferroelectricidad en materiales tipo Perovskita**

Las Perovskitas ferroeléctricas son importantes en muchas áreas de la tecnología, incluyendo memorias, sensores y aplicaciones eléctricas y son de un interés científico fundamental. La principal característica de las perovskitas es que exhiben una amplia variedad de transiciones de fase estructurales. Generalmente estos compuestos tienen la fórmula química  $\text{ABO}_3$ , donde A es un catión divalente o monovalente y B es un catión de metal de transición.<sup>57</sup> Aunque su estructura a altas temperaturas es muy simple, muestra una amplia variedad de inestabilidades estructurales, las cuales pueden presentar rotación y distorsiones de oxígeno octahedral así como un desplazamiento de los iones de sus sitios cristalográficos definidos. Los diferentes tipos de simetrías del cristal manifestadas en este material y los tipos de comportamiento de transiciones de fase dependen del compuesto individual.

El prefijo “Ferro” en ferroeléctrico es un tanto erróneo pues no necesariamente un material ferroeléctrico contendrá hierro en su estructura. Sin embargo se origina debido a su similitud en el comportamiento de materiales ferroeléctricos, que poseen una polarización espontánea, y ferromagnéticos que poseen una magnetización espontánea<sup>58</sup>. De hecho una de las primeras observaciones realizadas en ferroeléctricos describe la histéresis eléctrica de sales de Rochelle como una “analogía a la histéresis magnética en el caso del hierro”.

La ferroelectricidad fue descubierta en 1921, la cual también es llamada electricidad de Seignette o de Rochelle que fue el primer material encontrado con propiedades ferroeléctricas.<sup>59</sup> Similarmente los materiales magnetoeléctricos fueron descubiertos hace más de un siglo por Pierre Curie, los cuales han ido ganando popularidad a partir de la década de los 60's.<sup>60</sup> Estos materiales magnetoeléctricos son raros en la naturaleza pues su capacidad de poseer propiedades ferroeléctricas y antiferromagnéticas los hace difícil de obtener. Solo hay una pequeña cantidad de materiales que poseen el acoplamiento magnetoeléctrico.

Un ferroeléctrico es por definición un material con una polarización eléctrica espontánea que es reversible por un campo eléctrico aplicado. Usualmente este proceso de reversión es asociado con una histéresis eléctrica. Por lo general un

cambio en la orientación de la polarización es acompañada por un cambio en el lazo de histéresis. La polarización microscópica inducida puede ser reducida a cero por la presencia de dominios, que son regiones de polarización opuesta dentro de la muestra. La polarización eléctrica tiende a cambiar en función de la temperatura. En este caso si la temperatura aumenta la polarización disminuye, con una transición de fase a un estado de no-polarizado, que generalmente ocurre a altas temperaturas.

El concepto de polarización eléctrica es entonces importante para el entendimiento de la ferroelectricidad. Para un sistema finito la polarización eléctrica esta directamente definida como el momento de dipolo, obtenida de la densidad de carga, dividida por el volumen del sistema. Para un cristal infinito, la definición de polarización como una propiedad bulk ha sido considerablemente mas difícil de formular.

Una característica microscópica que guía a la ferroelectricidad es la asimetría en la carga, comparada con asimetría en los materiales ferromagnéticos, que es la asimetría del espín. El acoplamiento entre el parámetro de orden de polarización y el esfuerzo de la red dan las propiedades piezoeléctricas en los materiales ferroeléctricos. Adicionalmente la histéresis que causa la polarización espontánea en la ausencia de un campo aplicado lleva a aplicaciones de almacenamiento en la cual la dirección de la polarización eléctrica representa el "1" o "0" del bit de datos.

Para que un material pueda tener una polarización eléctrica espontánea debe tener un arreglo no-centrosimétrico de los iones y electrones constituyentes. Para que un material pueda ser catalogado como ferroeléctrico es necesario que la polarización eléctrica sea intercambiable, y una transición no reconstructible entre dos estados estables de polarización opuesta debe ser accesible a campos experimentales conocidos. Cabe mencionar que un arreglo permanente no-centrosimétrico de iones no es suficiente; algunas estructuras no-centrosimétricas como la estructura wurtzita, no permite la ferroelectricidad, ya que no experimenta un intercambio de polarización a campos eléctricos experimentales conocidos.

La estructura no-centrosimétrica se alcanza al mover ya sea el catión A o el catión B de la posición central de los aniones de oxígeno, y la polarización espontánea se deriva principalmente del momento de dipolo eléctrico creado por el cambio. Si los enlaces en una estructura ideal cúbica perovskita fuera totalmente iónica, y los radios iónicos fueran del tamaño correcto para asegurar el empaquetamiento ideal, entonces la estructura permanecería centrosimétrica y no sería ferroeléctrica.<sup>61</sup> La existencia o ausencia de ferroelectricidad se determina por medio de un balance entre repulsiones de corto alcance entre las nubes electrónicas de iones adyacentes, que favorecen la estructura simétrica no-ferroeléctrica, así como ciertas consideraciones de enlace, que actúan para estabilizar las distorsiones necesarias para la fase ferroeléctrica. Estos cambios en el enlace químico, que estabiliza las estructuras distorsionadas, son

clasificadas como efectos de Jahn-Teller de segundo orden<sup>62</sup> o como efectos pseudo-Jahn-Teller<sup>63</sup>.

El efecto Jahn-Teller da como resultado dos diferentes tipos de distorsiones ferroeléctricas. La primera es la estabilización del campo enlazante del catión del metal de transición del sitio B de la perovskita por los aniones que lo rodean, como ocurre con el Ti en la estructura del BaTiO<sub>3</sub>. En este caso la centrosimetría, formalmente el metal de transición d<sup>0</sup> se mezcla con el oxígeno de carácter p, a como se va desplazando hacia un ion de oxígeno o grupo de iones, causando una rehibridación de baja energía<sup>64,65,66</sup>. La segunda distorsión es llevada a cabo por la actividad estereoquímica de los electrones de orbitales no apareados ns<sup>2</sup>, el cual se mezcla en algún catión o anión de carácter p y por lo tanto pierden su centro de simetría. Esta actividad estereoquímica del par no apareado, es la fuerza que impulsa la distorsión descentralizada en el grupo IV calcogenidos. En algunas ocasiones, ambos mecanismos ocurren en el mismo material, tal como sucede en el PbTiO<sub>3</sub>, donde la actividad del ion del plomo causa un esfuerzo que estabiliza la fase tetragonal<sup>67</sup> sobre la fase rombohedral vista en el BaTiO<sub>3</sub><sup>68</sup>.

## **2.5 Memorias Ferroeléctricas**

Memorias de acceso aleatorio ferroeléctricas (FeRAM) pertenecen a una familia de memorias semiconductoras que son conocidas como memorias no volátiles. Una memoria no volátil almacena información digital en un arreglo de celdas de memoria y retiene la información de manera indefinida sin la necesidad de energía eléctrica. La tecnología ferroeléctrica RAM ha estado disponible desde hace algún tiempo. El concepto básico de operación de las FeRAM ha sido conocido desde los años 50. Sin embargo, debido al costo y calidad de las memorias de Silicon, el progreso en la tecnología de las FeRAM esta a una velocidad más baja que la tecnología de memorias dieléctricas de acceso aleatorio (DRAM), las cuales tienen características similares.

La primer memoria ferroeléctrica hecha en base a silicio fue revelada en 1988. Esta memoria contenía 256 bits, la cual fue construida en un arreglo de seis transistores, dos capacitores por celda. Comparada con la tecnología de las DRAM, esta FeRAM consumía una gran cantidad de área. La operación básica de una celda FeRAM se basa en el estado de polarización de su capacitor ferroeléctrico. El material dieléctrico usado en este capacitor pertenece a una cierta clase de materiales de dipolo, los cuales son llamados cristales perovskita.

Durante una operación de lectura, un campo eléctrico es aplicado a través del capacitor, y la corriente es detectada por un amplificador de señal. Cuando los dipolos cambian de estado, la corriente censada es mas alta. La información en la celda de una FeRAM es destruida durante la lectura. Por lo tanto los contenidos de la celda deben ser reescritos inmediatamente después de cada operación de lectura. Un ciclo completo de lectura incluye un periodo de

precarga, una operación de lectura y una operación de reescritura. Debido a constantes dieléctricas mas altas, la densidad de carga de una celda FeRAM es mas alta que la de celdas DRAM, dando como resultado tamaños de celda mas pequeños. Básicamente la operación de una FeRAM depende en voltajes en lugar de corrientes. Esto hace a las FeRAMs particularmente convenientes para aplicaciones de baja energía, tales como tarjetas inteligentes, teléfonos celulares digitales; asistentes digitales personales (PDA) y aplicaciones automotrices.

Existen otros tipos de memorias no volátiles aparte de las FeRAM, tales como las memorias eléctricas borrables y programables de solo lectura (EEPROM) y las memorias Flash. Las memorias EEPROM y las memorias flash son superiores a las FeRAM en términos de densidad, también requieren menos energía en términos de operaciones de lectura. Sin embargo FeRAM son superiores a las memorias EEPROM y memorias flash en términos de tiempo de acceso de escritura consumo total de energía.

**Tabla 2.1.** Comparación de los diferentes tipos de memoria

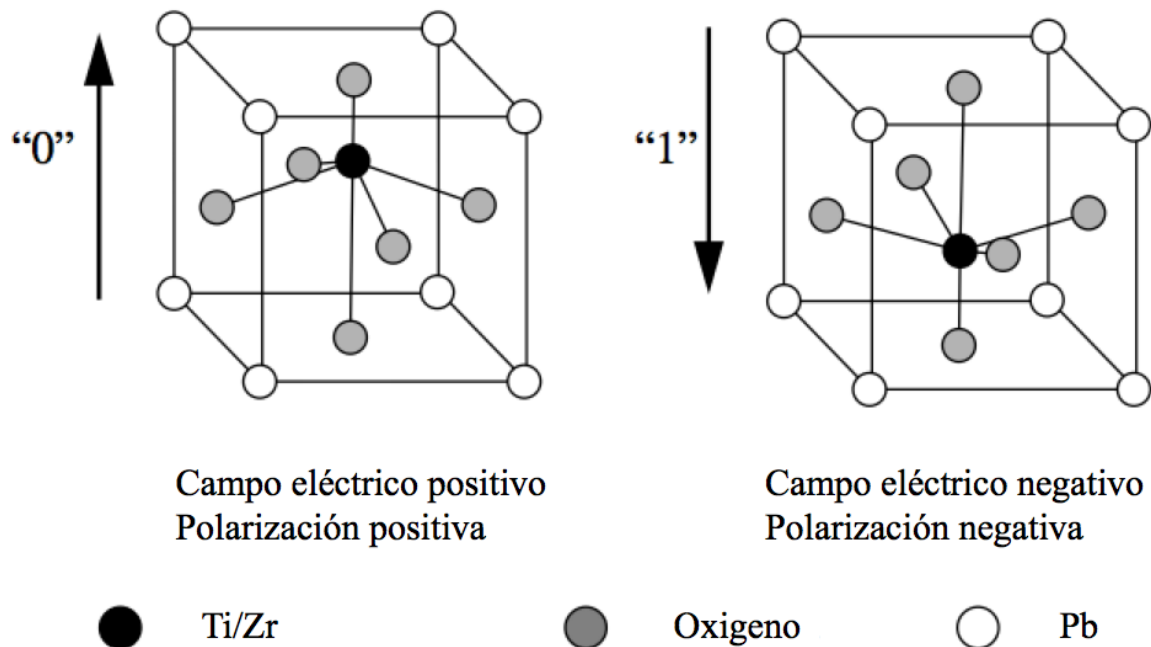
	FRAM	EEPROM	Flash
Principio no volátil	Ferroelectricidad	Almacenamiento de carga	Almacenamiento de carga
Modo de acceso	Aleatoria	Aleatoria	Aleatoria y serial
Ciclo de lectura	85-110nseg	200nseg	90nseg
Voltaje	5V/3.3V	18V	12V
Ciclo de escritura	85-110nseg	5mseg	1seg
Accesos	$10^{10}$	$10^5$	$10^5$
Retención de datos	10 años	10 años	10 años
Compatibilidad CMOS	Buena	Restringido	Restringido

Este tipo de memoria se puede utilizar en tarjetas inteligentes y cámaras digitales, así como también pueden ser fácilmente ensambladas como parte de un gran circuito integrado. La tabla 2.1 muestra una comparación entre las memorias FeRAM, EEPROM y memorias Flash.

Un capacitor ferroeléctrico se puede distinguir físicamente de un capacitor regular al sustituir un material dieléctrico por un material ferroeléctrico. En un dieléctrico normal, mediante la aplicación de un campo eléctrico, cargas positivas y negativas serán desplazadas de sus posiciones originales; un concepto que es caracterizado por la polarización. Esta polarización o desplazamiento, desaparecerá cuando el campo eléctrico regrese de nuevo a cero. Por otro lado, en un material ferroeléctrico, existe una polarización

espontánea; un desplazamiento que es inherente a la estructura cristalina del material y no desaparece en la ausencia de un campo eléctrico. así mismo, la dirección de la polarización puede revertirse o reorientarse al aplicarle un campo eléctrico apropiado.

Entre los materiales ferroeléctricos que se han utilizado por mas de una década es el titanato de Zirconio de plomo (PZT). La figura 2.6 muestra la estructura cristalina de este material El átomo central en esta celda unitaria es el titanio (Ti) o el Zirconio (Zr), dependiendo de la contribución de cada átomo en la formula química del material,  $Pb(Zr_xTi_{x-1})O_3$ . Un campo eléctrico apropiado es capaz de desplazar el átomo central de la estructura desde uno de sus dos estados estables y por lo tanto, cambiando el estado de polarización de la celda unitaria. Aunque la polarización de cada celda unitaria es pequeña, la polarización neta de diversos dominios puede ser lo suficientemente grande para ser detectada usando diversos dispositivos de amplificación de señal.



**Figura 2.6.** Los dos estados estables del PZT.

El efecto total de polarización es una carga positiva por unidad de área del capacitor ferroeléctrico que existe a 0 V y no desaparece a través del tiempo. La carga de polarización, responde al voltaje a través del capacitor en la misma manera como el flujo magnético de un ferromagnético responde a la corriente a través del núcleo.<sup>69</sup>

Existen dos maneras de caracterizar el comportamiento ferroeléctrico de un capacitor. Uno de ellos es monitoreando la carga de polarización en un capacitor ferroeléctrico mientras una onda sinusoidal de baja frecuencia es aplicada a una serie de combinación del capacitor ferroeléctrico y un capacitor lineal largo (un

circuito conocido como de Sawyer-Tower). Mientras que el otro método consiste en monitorear la corriente del capacitor cuando una secuencia de voltajes de pulsos es aplicada a una serie de combinación del capacitor ferroeléctrico y una resistencia lineal.

## **2.6 Hipótesis**

La simetría de la estructura cristalina de equilibrio de la ferrita de bismuto depende de sus dopantes. El grado de distorsión (ruptura de la simetría) de la red está relacionado con la relación molar de los cationes A y B.

Se pueden presentar fases metaestables en dependencia de la historia térmica.

Composición e historia térmica juegan roles importantes en la obtención de propiedades físicas, particularmente las propiedades eléctricas.

## **2.7 Objetivo general**

Obtener muestras monofásicas de ferrita de bismuto dopada con samario, manganeso y co-dopada con manganeso-samarium para estudiar las variaciones cristalográficas de la solución sólida de  $\text{BiFeO}_3$

## **2.8 Objetivos particulares**

- Sintetizar en fase pura la ferrita de bismuto dopada con samario y manganeso y co-dopada con samario-manganeso.
- Caracterizar las estructuras de los polvos obtenidos. Utilizar con este fin la difracción de rayos x y microscopia electronica de barrido. Detectar cambios de simetría cristalina.
- Sinterizar la ferrita dopada y co-dopada a diferentes temperaturas.
- Caracterizar los cerámicos sinterizados de ferrita de bismuto dopada y co-dopada por difracción de rayos x y microscopia electrónica de barrido. Detectar cambios de simetria cristalina. Evaluar el efecto de los dopantes como potenciales factores beneficiosos en el proceso de obtención de ceramicas  $\text{BiFeO}_3$ .
- Investigar, mediante mediciones ferroelectricas, la potencial aplicabilidad de las ceramicas consideradas para aplicaciones multiferroicas.

### III. Metodología Experimental

#### 3.1 Obtención de la Ferrita

La ferrita de bismuto dopada fue sintetizada por medio de la técnica de sol-gel reacción glicol-gel, utilizando como agente quelante etilenglicol. El etilenglicol fue elegido ya que al tener una estructura lineal puede reaccionar fácilmente con los nitratos y formar una molécula precursora estable y después actuar como una plantilla para obtener una estructura densa y alineada de las moléculas precursoras<sup>44</sup>. En la elaboración de la síntesis se emplearon nitratos en su totalidad como reactivos. La tabla 3.1 provee una lista de los reactivos utilizados en la elaboración de la ferrita de bismuto dopada.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados en la síntesis de la ferrita de bismuto

Reactivo	Características	Proveedor
Nitrato de bismuto (III) pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Pureza: 98% CAS: 10035-06-0	Alfa Aesar
Nitrato de hierro (III) nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Pureza: 99.6% CAS: 7782-61-8	Fisher Scientific
Nitrato de samario (III) hexahidratado $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Pureza: 99.9% CAS: 13759-83-6	Acros Organics
Nitrato de manganeso (II) tetrahidratado $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pureza: 99% CAS: 20694-39-7	MP Biomedicals, LLC
1,2-Etanodiol (sinónimo: Etilenglicol) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Pureza 99.8% CAS: 107-21-1	J.T. Baker

Se sintetizaron diferentes compuestos de la ferrita de bismuto, dopada con samario y manganeso, así mismo se sintetizo una composición co-dopada con estos dos elementos. La tabla 3.2 muestra las diferentes composiciones y su clasificación. Cabe mencionar que las muestras dopadas con Samario-Manganeso solo se vario el samario dejando fijo el manganeso a una concentración de 5%. Las muestras se sintetizaron de la siguiente manera  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ,  $\text{BiFe}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_3$  y  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , dando un total de 18 diferentes composiciones.

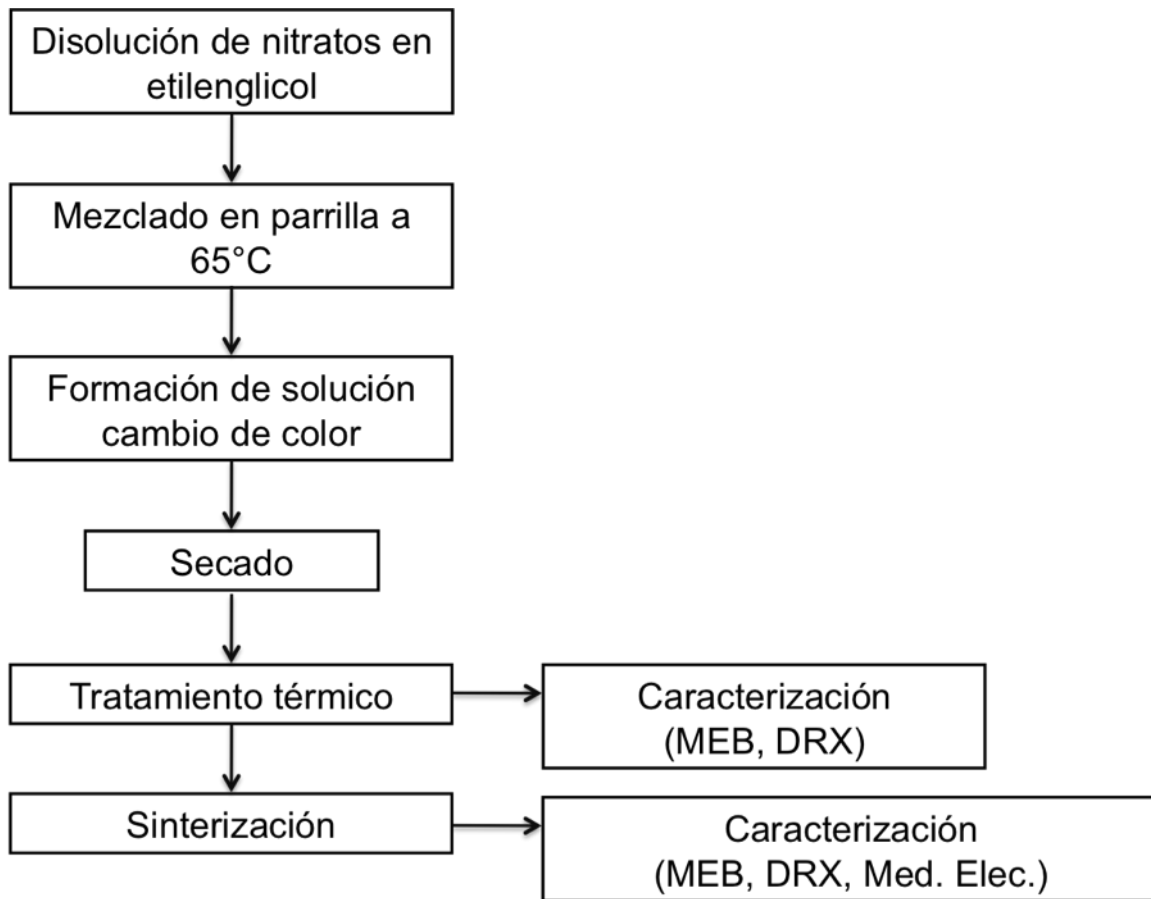
**Tabla 3.2. Composiciones de las diferentes ferritas sintetizadas por sol-gel**

Samario $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$		Manganeso $\text{BiFe}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_3$		Manganeso-Samario $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$	
Sm1	2.5%	Mn1	2.5%	MS1	2.5%
Sm2	5%	Mn2	5%	MS2	5%
Sm3	7.5%	Mn3	7.5%	MS3	7.5%
Sm4	10%	Mn4	10%	MS4	10%
Sm5	12.5%	Mn5	12.5%	MS5	12.5%
Sm6	15%	Mn6	15%	MS6	15%

### 3.1.1 Obtención de Polvos

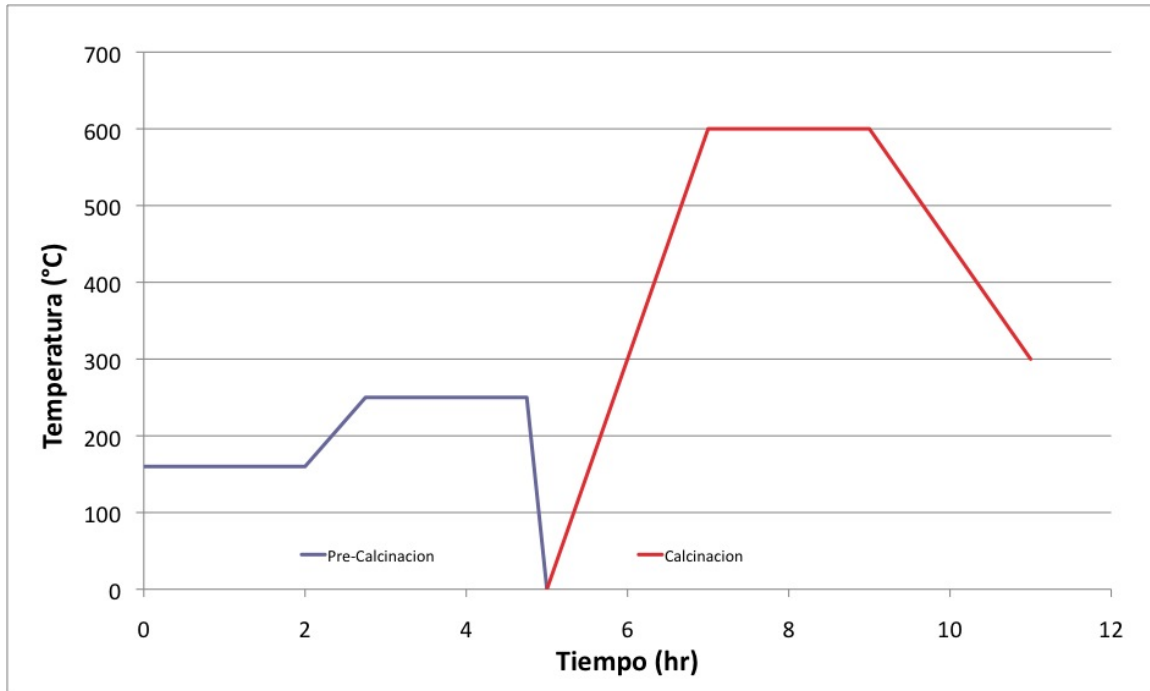
La síntesis para la obtención de las diferentes composiciones fue exactamente la misma, tratando de cuidar ciertos parámetros tales como el tiempo de disolución de cada una de ellas, puesto que la solución que se forma debe de estar completamente homogénea. El proceso de síntesis, el cual es ilustrado en la figura 3.1, se llevo a cabo con la disolución de todos los nitratos en etilenglicol en un vaso de precipitado, este vaso se tapo y se coloco en parrilla a una temperatura de 65°C. Para esta síntesis de la ferrita de bismuto se hicieron los cálculos para 5mmol del material, a partir de ahí se hicieron los cálculos para cada reactivo, los cuales fueron disueltos en 12mL de etilenglicol. Esta solución alcanzo un color café oscuro el cual fue cambiando con el tiempo de disolución. Cuando la solución cambio a un color café se destapo y se dejo secar hasta que se formo un gel viscoso del mismo color que la solución alcanzo cuando se estaba disolviendo. Una vez que la muestra se seco se procedió a calcinarla y caracterizarla. Por último los polvos fueron prensados, sinterizados y caracterizados.





**Figura 3.1.** Diagrama de flujo del proceso de síntesis por sol-gel de la ferrita de bismuto

El proceso de calcinación se dividió en dos partes, un proceso de pre-calcinado y un proceso final de calcinación. La figura 3.2 muestra el proceso de calcinación. Primeramente se llevaron los polvos a una temperatura de 160°C durante dos horas, posteriormente se llevaron a 250°C con una rampa de calentamiento de 2°C/min y ahí se mantuvieron por dos horas. Una vez cumplido el proceso de pre-calcinación se sacaron los polvos del horno y se molieron, esto fue para que no queden aglomerados grandes y la difusión del calor sea mas uniforme entre las partículas. Una vez que los polvos se molieron se volvieron a meter al horno para el proceso final de calcinación. Este último proceso se llevo a cabo siguiendo un proceso similar al de pre-calcinación, pero se vario la temperatura y la rampa. EL proceso consistió en llevar los polvos a una temperatura de 300°C y a partir de ahí se utilizo una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta llegar a 600°C, y una vez que los polvos se encontraban a esa temperatura se dejaron por dos horas. El tiempo total de calcinación fue de once horas considerando el tiempo que tomo al horno en enfriarse. Cabe mencionar que dependiendo del dopante el color de los polvos también cambia, obteniéndose un color café claro para los polvos de samario y color café oscuro para las composiciones de manganeso y el co-dopado de manganeso samario.

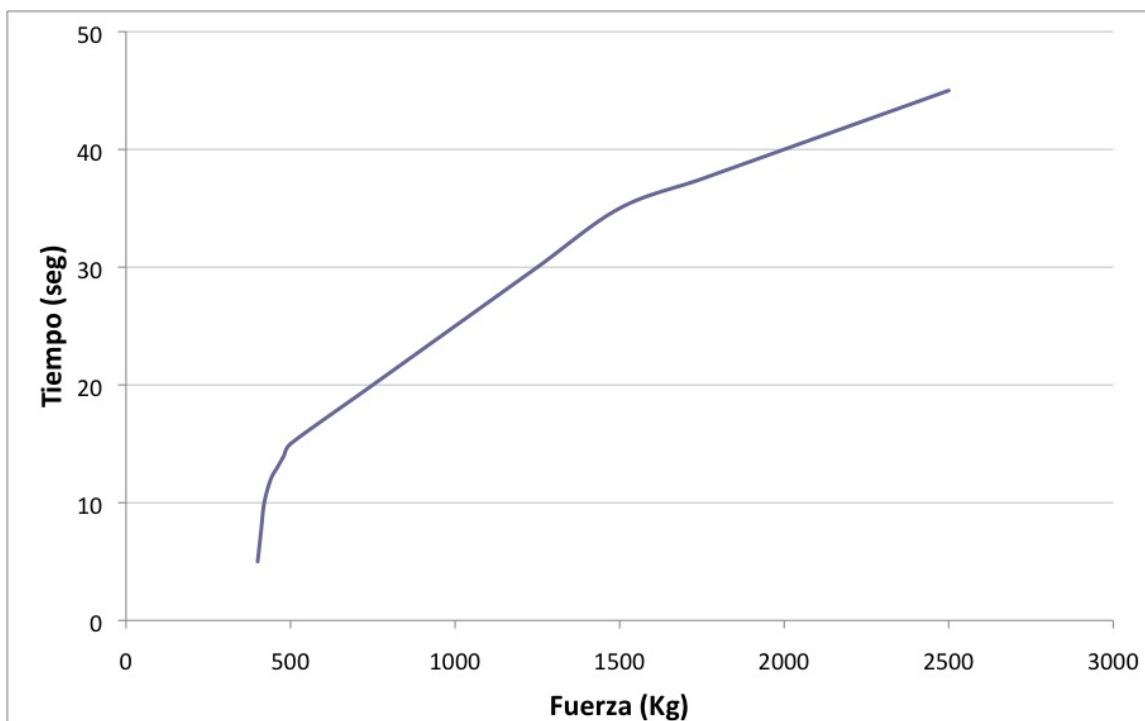


**Figura 3.2.** Proceso de calcinación de los polvos

### 3.1.2 Obtención de Cerámicos

Para poder obtener propiedades eléctricas de las diferentes composiciones fue necesaria una etapa de sinterización. Este proceso fue realizado por medio del método de sinterización rápida.

Como primer paso se pesó 0.2 gramos de polvo de cada muestra y estos polvos fueron molidos con un aglutinante, que en este caso fue alcohol polivinílico (PVA) al 2%, con una adición de 5 gotas de agua destilada, esto fue con el propósito de tener una mezcla de polvos homogénea con el aglutinante para facilitar el prensado y densificación de los polvos y así mismo evitar que estos no se prensaran correctamente. Posteriormente los polvos fueron prensados en dado con un diámetro de 0.84 mm en una prensa uniaxial a temperatura ambiente con 2.5 toneladas por 45 segundos. Este proceso se llevó a cabo controlando la presión ejercida de la prensa. La figura 3.3 ilustra el proceso de prensado de las pastillas en verde.



**Figura 3.3 . Grafica del proceso de prensado**

Una vez que las pastillas estaban prensadas se procedió a liberar el PVA de las muestras haciéndolo de forma lenta y a una temperatura controlada. Para este propósito se colocaron las muestras en el horno a 100°C y a partir de ahí se subió la temperatura con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar una temperatura de 530°C, a esa temperatura las pastillas se mantuvieron por un tiempo de 9 horas, haciendo un tiempo total de 10 horas 26 minutos.

Como parte final del proceso de sinterización, las pastillas en verde fueron colocadas en un porta muestras desarrollado en el laboratorio. Este porta muestras se introdujo al horno a la temperatura propuesta. Cabe mencionar que para cada composición la temperatura de sinterización fue diferente, utilizando diferentes intervalos de temperatura como se ilustra en tabla 3.3, sin embargo el tiempo de sinterización y el tiempo de relajación fue el mismo para todas, siendo de 3 minutos y 7 minutos respectivamente.

**Tabla 3.3. Temperaturas y tiempos de sinterización**

Dopantes	Temperatura (°C)	Tiempo de sinterización (min)	Tiempo de relajación (min)
Manganeso	700-790	3	7
Manganeso-Samarío	790-820	3	7
Samarío	850-860	3	7

El proceso de sinterizado se realizó en una mufla que tiene una apertura en la parte superior para permitir la salida de gases. Esta vía se utilizó para introducir la muestra a sinterizar. La figura 3.4 muestra un esquema del proceso de sinterización.

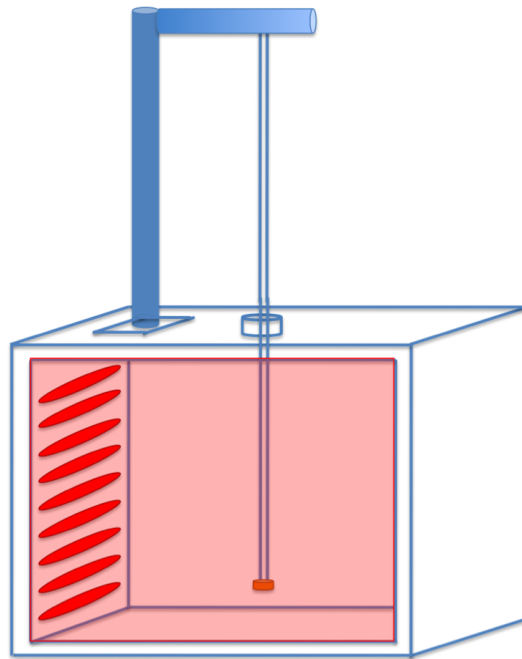


Figura 3.4. Esquema del proceso de sinterización

### **3.2 Análisis por Difracción de Rayos X**

Una vez obtenidos los polvos y las pastillas se procedió a la caracterización de estos por medio de difracción de rayos x. Estos fueron realizados en un difractómetro PANalytical X'Pert Pro MPD con una radiación incidente  $Cu_{K\alpha} = 1.54056 \text{ \AA.}$ , con un paso de 0.0167113 y un tiempo de 59.690 segundos en un rango de  $20^\circ$  a  $60^\circ$  ya que en esta región se localizan los principales picos de la ferrita de bismuto, además en esta zona se localizan las principales fases de impureza de la ferrita de bismuto.

### **3.3 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido**

Para el análisis morfológico y el tamaño de partículas de los polvos y las pastillas se obtuvieron micrografías con el microscopio electrónico de barrido modelo JSM-7401F, JEOL. Las pastillas se obtuvieron con un voltaje de 5kV y una ampliación de 50,000X, mientras que las pastillas fueron tomadas con un voltaje de 2kV y una ampliación de 20,000X

La preparación de los polvos se hizo haciendo una suspensión coloidal en un recipiente de plástico el cual fue puesto en ultrasonido hasta que el polvo quedo completamente dispersado. Finalmente se deposito una gota de la suspensión coloidal sobre una placa de silicio y esta sobre el porta muestras del

microscopio. Así mismo las muestras sinterizadas fueron fracturadas y colocadas sobre el porta muestras para su análisis.

### ***3.4 Medición de Propiedades***

Para medir la polarización eléctrica, las muestras fueron pintadas por ambas caras con pintura conductora de plata cuidando que solo un área en específica fuera cubierta por la pintura. Las pastillas se metieron al horno a una temperatura de 530°C por 30 minutos para eliminar los orgánicos de la pintura. Una vez liberados los orgánicos se procedió a medir los lazos de histéresis eléctricos en el historeometro Radiant. La medición se realizo con voltajes de 500V para cada muestra, variando el campo aplicado entre 6.8kV/cm y 9.6kV/cm (depende del espesor de la muestra), con un tiempo de 0.001 segundo y una frecuencia de 1kHz.

## IV. Resultados y Discusión

### 4.1 Análisis por difracción de rayos x

El análisis de las fases obtenidas tanto en polvos como en materiales cerámicos sinterizados a diferentes temperaturas fue analizado por difracción de rayos x bajo las condiciones establecidas en la sección de metodología experimental. El propósito de la sinterización es obtener la mayor densidad posible, pues para este tipo de materiales ferroeléctricos es un punto importante a seguir, ya que al no haber una buena densidad ocurre una importante fuga de corriente.

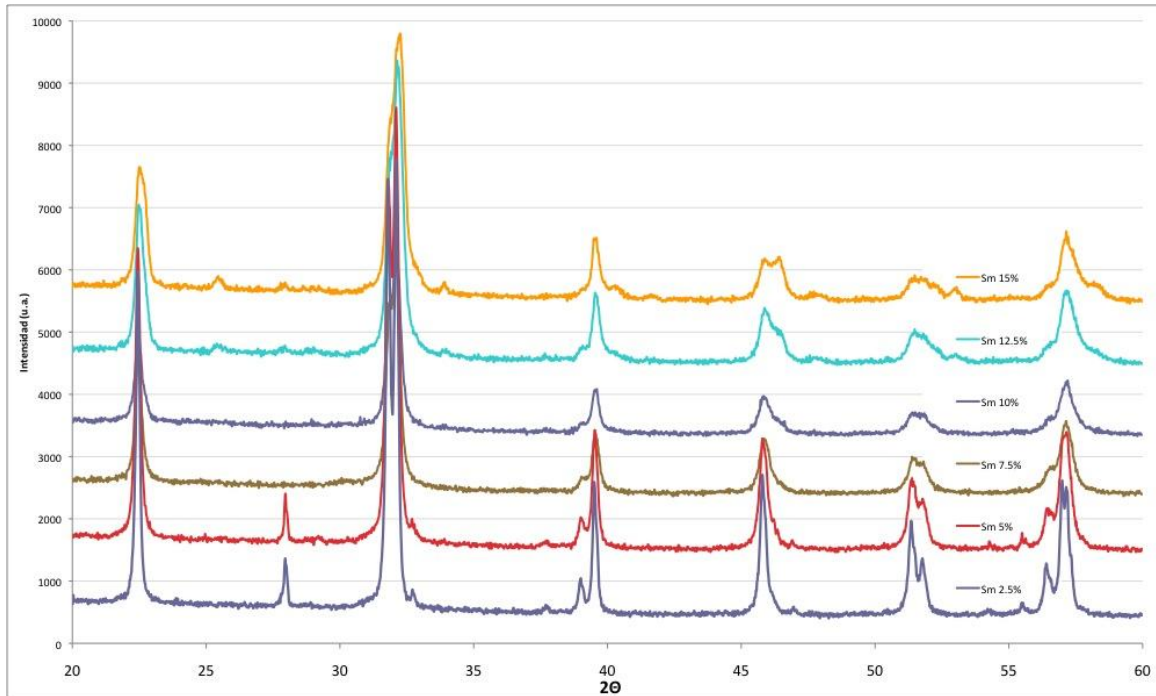
Dicho análisis fue la base del desarrollo de esta investigación, pues en base a los resultados obtenidos de esta caracterización se procedió a la determinación de las condiciones de trabajo para las diferentes composiciones estudiadas, así como el estudio de los diferentes cambios en simetría y fases de la ferrita de bismuto.

#### 4.1.1 Difracción de rayos x

Se analizaron los polvos obtenidos una vez que estos fueron calcinados. El objetivo del análisis fue el identificar si el método de síntesis y la temperatura de calcinación era la ideal para este material. Se encontró que los polvos eran amorfos después de ser secados en parrilla (característica de un gel) y también a una temperatura de 250°C. Una vez que los polvos fueron calcinados a 600°C se encontró que la ferrita de bismuto se encontraba presente, sin embargo con algunas impurezas en algunas composiciones. Algunas de las composiciones fueron sometidas a un tratamiento térmico diferente con el objetivo de eliminar ciertas impurezas presentes en el material. Es decir la temperatura y el método de síntesis fue el ideal para algunas composiciones. Durante este paso se encontró que la ferrita de bismuto tiene diferentes estructuras cristalinas dependiendo de la cantidad de dopante y tipo de dopante presente. Este fenómeno se refleja en porcentajes menores a 5% con un rompimiento de simetría

#### $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

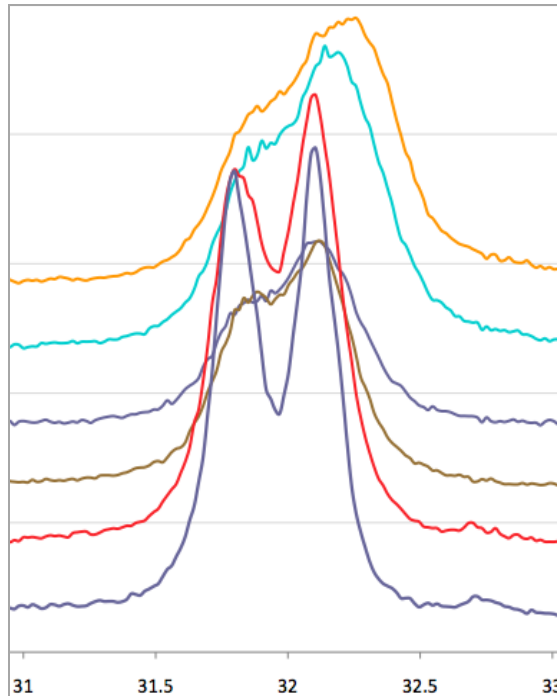
El  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  dopado a diferentes porcentajes muestra diferencias estructurales como se observa en la figura 4.1. Una de estas diferencias es un doblete en el pico de mayor intensidad y en otros picos con una intensidad menor. Este doblete se manifiesta cuando la ferrita fue dopada al 2.5% y 5%. En concentraciones de 7.5% y 10% el doblete es menor que las concentraciones menores. El doblete indica un cambio o rompimiento de simetría de una fase rombohedral a una tetragonal. Es posible que este cambio de simetría se deba a que la energía de activación de la fase rombohedral es menor que la tetragonal. Este fenómeno se observa mas claramente en la figura 4.2 donde se observa el detalle del pico localizado en aproximadamente 32°.



**Figure 4.1.** Patrón de DRX de  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  calcinados a  $600^\circ\text{C}$  por 2 horas.

Otro comportamiento estructural similar observado fue un corrimiento del patrón hacia la derecha lo cual indica que la celda unitaria se está haciendo más pequeña, lo cual se esperaba pues el radio iónico del samario es menor que el del bismuto.

Un hecho que permite saber que la ferrita dopada con samario fue obtenida con una fase pura a ciertas concentraciones de dopantes se ilustra en la figura 4.1 en donde se puede observar en el intervalo de  $22$  a  $35^\circ$ , la zona característica de impurezas. Las concentraciones de 7.5% y 10% de samario fueron las que se obtuvieron limpias de impurezas después del tratamiento térmico. En las concentraciones de 2.5% y 5%, se obtienen fases secundarias de óxido de bismuto, mientras que las concentraciones de 12.5% y 15% se obtiene la fase de  $\text{FeSm}_2\text{O}_3$ .

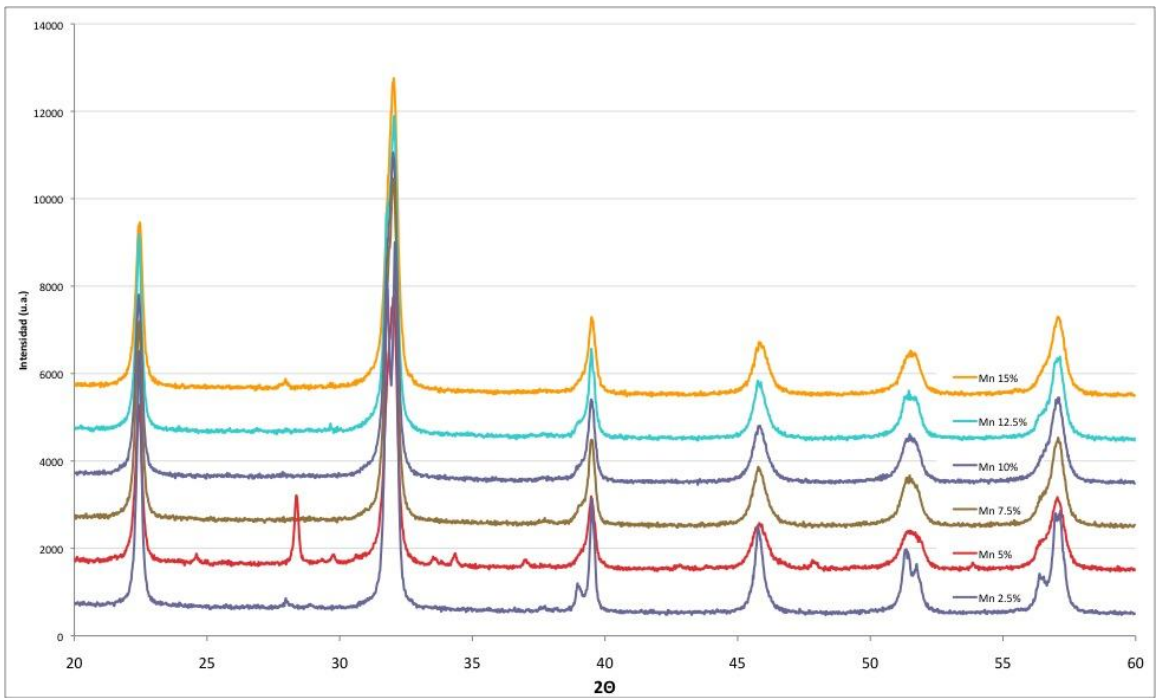


**Figura 4.2** Detalle del doblete en  $2\theta \approx 32^\circ$  para  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

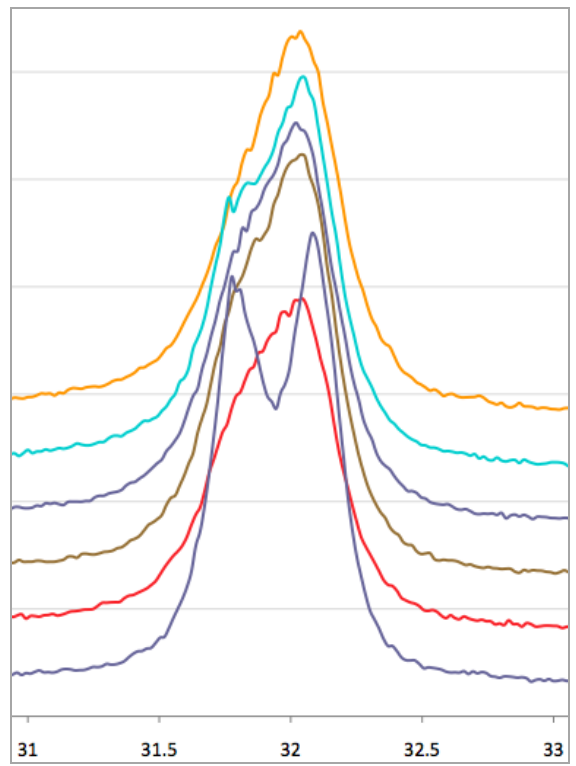
### **$\text{BiFe}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_3$**

La ferrita de bismuto dopada con Manganese a diferentes concentraciones de dopante tiene un comportamiento similar al presentado por la ferrita dopada con samario. Dicho comportamiento se manifiesta con una diferencia de simetría entre las diferentes concentraciones de dopante. En la figura 4.3 se presenta el patrón de difracción de todas las muestras de manganese calcinadas. En él se aprecia una tendencia a presentar en su mayoría una fase tetragonal para casi todas las muestras. Sin embargo se observa un doblete característico de la fase rombohedral. En el patrón de la figura 4.4 se aprecia el doblete que presenta la concentración de 2.5% de manganese. Una vez mas este desdoble se hace presente en la muestra con menor concentración de dopante, la cual parece ser característica de muestras sintetizadas y calcinadas bajo las condiciones especificadas. Así mismo se observa un muy pequeño o casi nulo corrimiento hacia la derecha del pico localizado en aproximadamente  $32^\circ$  lo cual indica que la celda se hace un poco mas pequeña, algo esperado pues el radio iónico del manganese es apenas un poco mas pequeño que el Hierro. En la figura 4.4 se puede observar la zona característica de impurezas, las cuales se encuentran en el rango de  $22^\circ$  a  $35^\circ$  que se presentan en esta composición, así mismo se aprecia que las concentraciones de 7.5% y 10% de manganese son puras, con lo cual se comprueba que el método de síntesis y tratamiento térmico es efectivo para estas concentraciones en particular. Cabe mencionar la presencia de fases secundarias tales como  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .





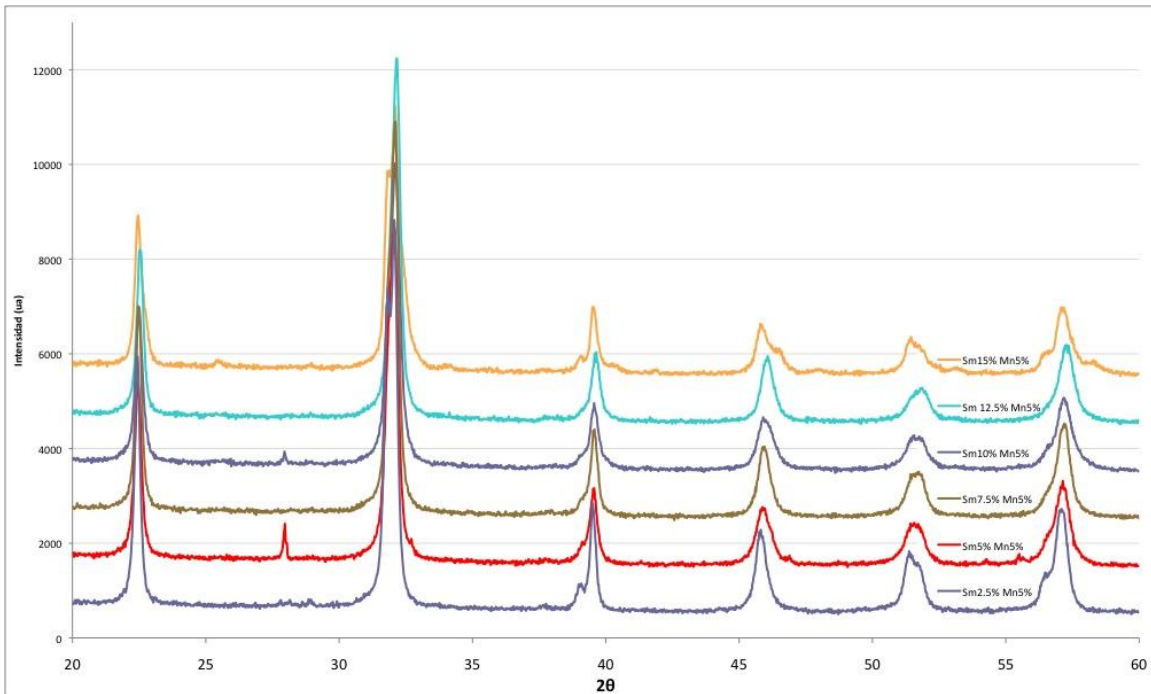
**Figura 4.3.** Patrón de DRX de BiFe<sub>x-1</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 600°C por 2 horas



**Figura 4.4.** Detalle del doblete en  $2\theta \approx 32^\circ$  para BiFe<sub>x-1</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

### $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

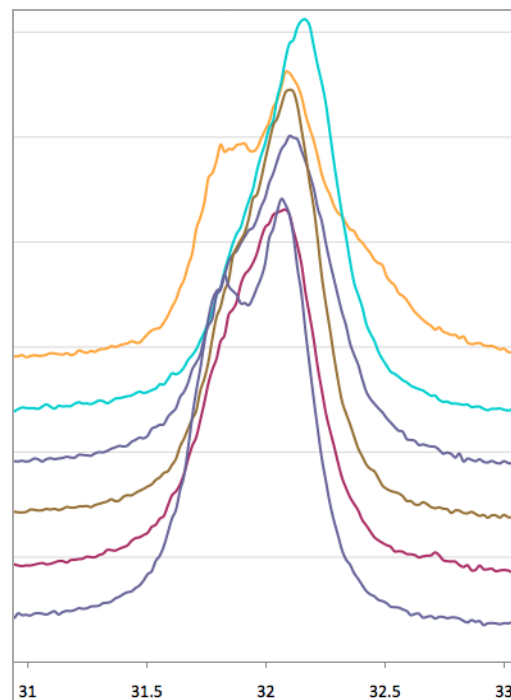
En ferrita de bismuto co-dopada con manganeso y samario, se mantuvo fija la concentración de manganeso en 5% y se varió el samario. El comportamiento de este co-dopado fue similar al de las muestras dopadas individualmente. La figura 4.5 muestra el patrón de difracción de las muestras calcinadas. En él se aprecia la obtención de fase pura en la concentración de Mn5% Sm7.5%. En todas las muestras dopadas al 7.5% calcinadas a 600°C de la ferrita se obtuvo una fase pura, con esto se puede asumir que dicha concentración es la óptima para las condiciones de síntesis y calcinación. Este fenómeno desafortunadamente se pierde cuando las muestras son sinterizadas, esto se discutirá más adelante. Otro cambio presente en la estructura es el doblete presentado en el pico de aproximadamente 22° lo cual indica un cambio de simetría en la estructura. Una vez más este fenómeno se presenta en la muestra con menor concentración de dopante, (2.5%). Con este resultado se demuestra que utilizando el método de sol-gel reacción glicol, la ferrita de bismuto dopada al 2.5% con samario, manganeso y co-dopada con samario-manganeso, y calcinada a 600°C por dos horas tiene una estructura rombohedral. También se obtuvo una simetría similar con la ferrita de bismuto dopada al 5% con samario. La tabla 4.1 resume los tipos de simetría obtenidos a diferentes condiciones de la ferrita.



**Figura 4.5.** Patrón de DRX de  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  calcinados a 600°C por 2 horas

En la figura 4.6 se observa con mayor claridad el doblete de la muestra dopada al 2.5%, así como un pequeño corrimiento hacia la derecha, dicho corrimiento no es tan extenso como el presentado por la ferrita de bismuto dopada con samario.

Este fenómeno se observa ya que los radios iónicos de los dopantes son menores al de los cationes substituidos. En la figura 4.5 se muestra la zona característica de  $22^\circ$  a  $35^\circ$  en donde aparecen la mayoría de las impurezas. En dicha figura se puede apreciar que las únicas muestras que presentaron una fase pura fueron las muestras de 7.5% y 12.5%. Mientras que en las otras muestras se obtuvieron fases secundarias de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Fe}_2\text{SmO}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Estas fases presentes se deben principalmente al exceso de bismuto utilizado durante el proceso de síntesis, que al tratar de obtener una fase pura después de calcinar los polvos crearon otras fases indeseables en las muestras. La muestra dopada al 15% presenta una fase secundaria que incluso no se elimina aun cuando los polvos se prensan y sinterizan a diferentes temperaturas.



**Figura 4.6.** Detalle del doblete en  $2\theta \approx 32^\circ$  para  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

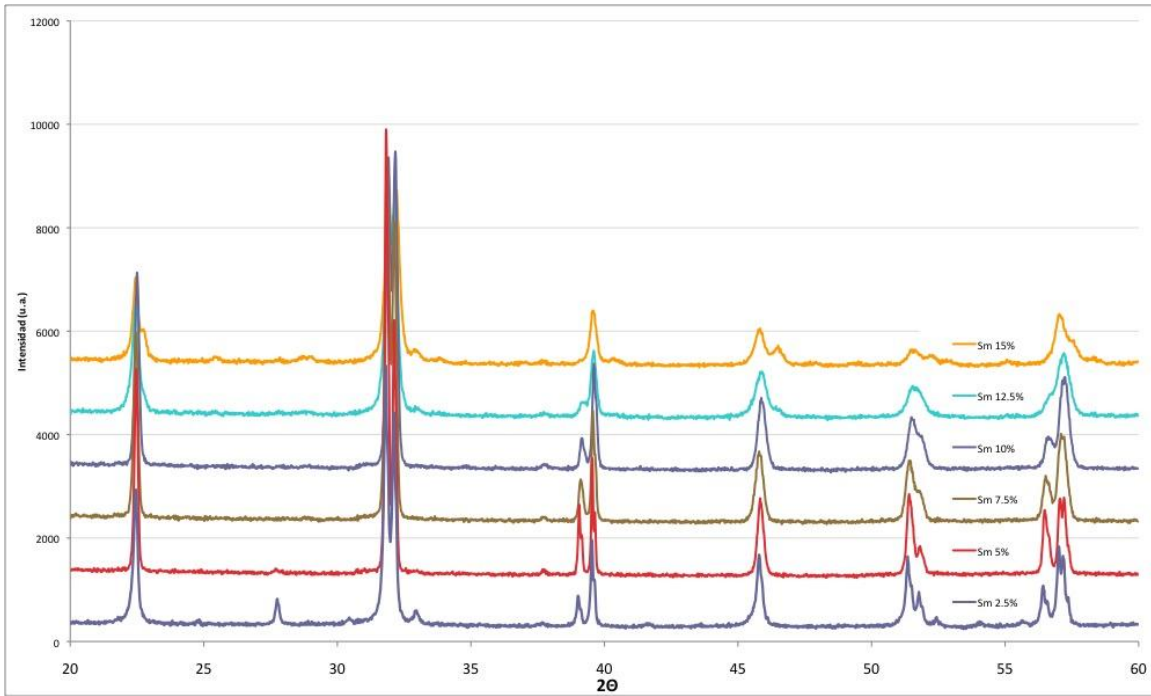
#### 4.1.2 Difracción de rayos x en materiales cerámicos sinterizados

En esta parte de la investigación se tenía un particular interés en observar el comportamiento de los polvos una vez que fueron prensados y sinterizados a diferentes temperaturas. Dicho interés fue el de observar si los polvos llegaban a conservar la misma simetría o cambiaba la simetría como lo hacían con diferentes concentraciones de dopantes, así como observar si la temperatura de sinterización tenía algún efecto en la ferrita de bismuto. Las temperaturas de

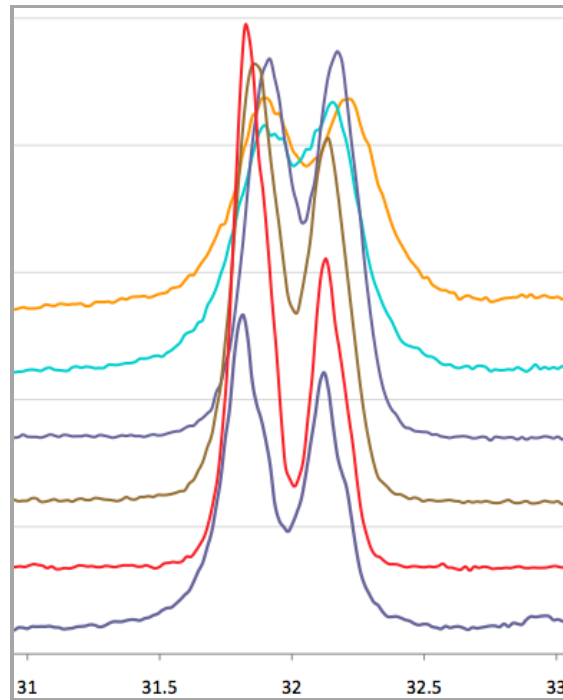
sinterización variaron dependiendo del dopante y el patrón obtenido de la muestra. Estos patrones fueron obtenidos con las mismas condiciones que los polvos calcinados a 600°C.

### **Cerámicos $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$**

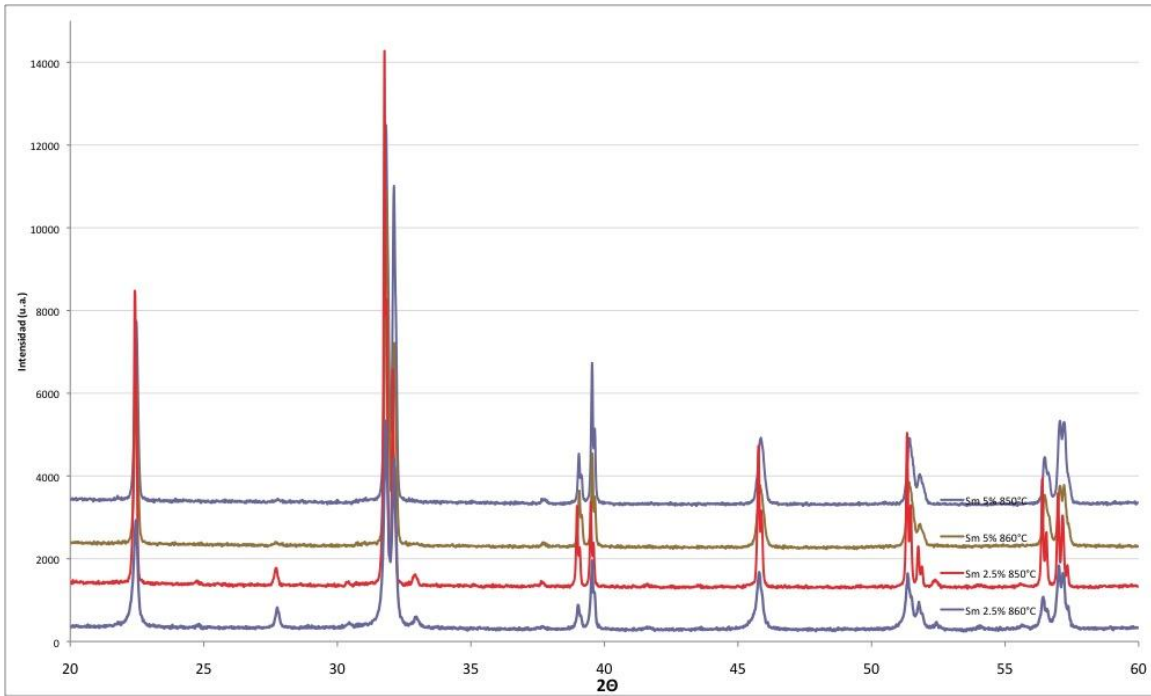
Los polvos dopados con samario y calcinados fueron sinterizados inicialmente a 860°C por tres minutos. La figura 4.7 muestra el patrón de las pastillas sinterizadas. En estas muestras se observó un cambio de simetría bastante notorio, pues existen dobletes en todas las muestras, es decir, los polvos calcinados que tenían una fase tetragonal cambiaron a una fase rombohedral, así mismo las composiciones de 2.5% y 5% que ya eran rombohedrales conservaron su fase rombohedral, tal como se ilustra en la figura 4.8. Incluso se obtuvo un cambio de fase de tetragonal a ortorrómbica con la muestra dopada al 15% de samario. Este fenómeno puede ser debido a la temperatura de sinterización, al efecto que tiene el dopante en la estructura inicial del material, la energía de activación de la fase rombohedral y ortorrómbica, y posiblemente a que hay una dependencia de la cantidad de dopante que puede entrar en la estructura. De hecho se observa que a menor cantidad de dopante, es más visible la fase rombohedral en la estructura. También se alcanza a observar un corrimiento del patrón hacia la derecha tal y como se observa con los polvos calcinados del mismo dopante, lo cual indica que esta propiedad no cambia con la temperatura. En estas pastillas sinterizadas se logró obtener fases puras en composiciones, de 7.5%, 10% y 12.5% como se observa en la figura 4.7, lo cual indica que la temperatura y tiempo de sinterización de las muestras fueron ideales para estas composiciones. En el resto de las composiciones desafortunadamente se observaron fases secundarias de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ,  $\text{SmFeO}_3$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Estas fases se trataron de eliminar de las concentraciones de 2.5% y 5% al reducir la temperatura de sinterización, tal y como se muestra en la figura 4.9. Estas pastillas fueron sinterizadas a una temperatura de 850°C por tres minutos. Y se logró limpiar bastante el patrón teniendo como resultado pequeñas impurezas en las muestras, así como también se logra conservar el cambio de simetría. Cabe mencionar que al bajar la temperatura de sinterización por solo 10°C se logra obtener una mayor intensidad en los picos característicos de la ferrita de bismuto, tal y como se observa en la figura 4.10.



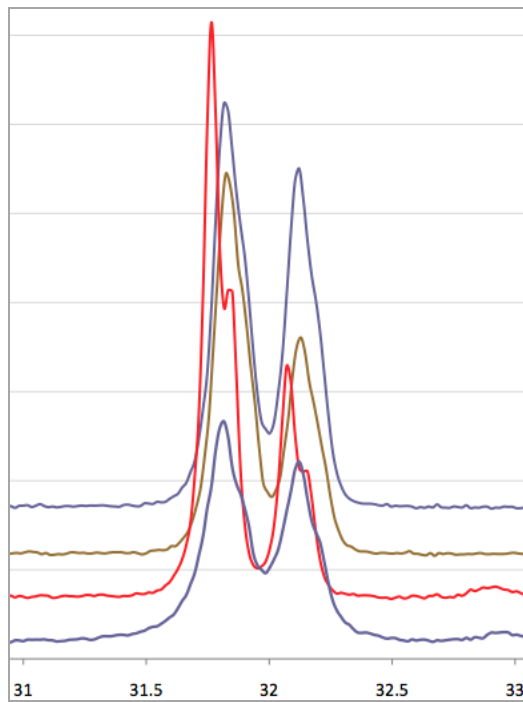
**Figura 4.7.** Patrón de DRX de pastillas sinterizadas a 860°C de  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$



**Figura 4.8.** Detalle del doblete en  $2\theta \approx 32^\circ$  de pastillas sinterizadas a 860°C de  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$



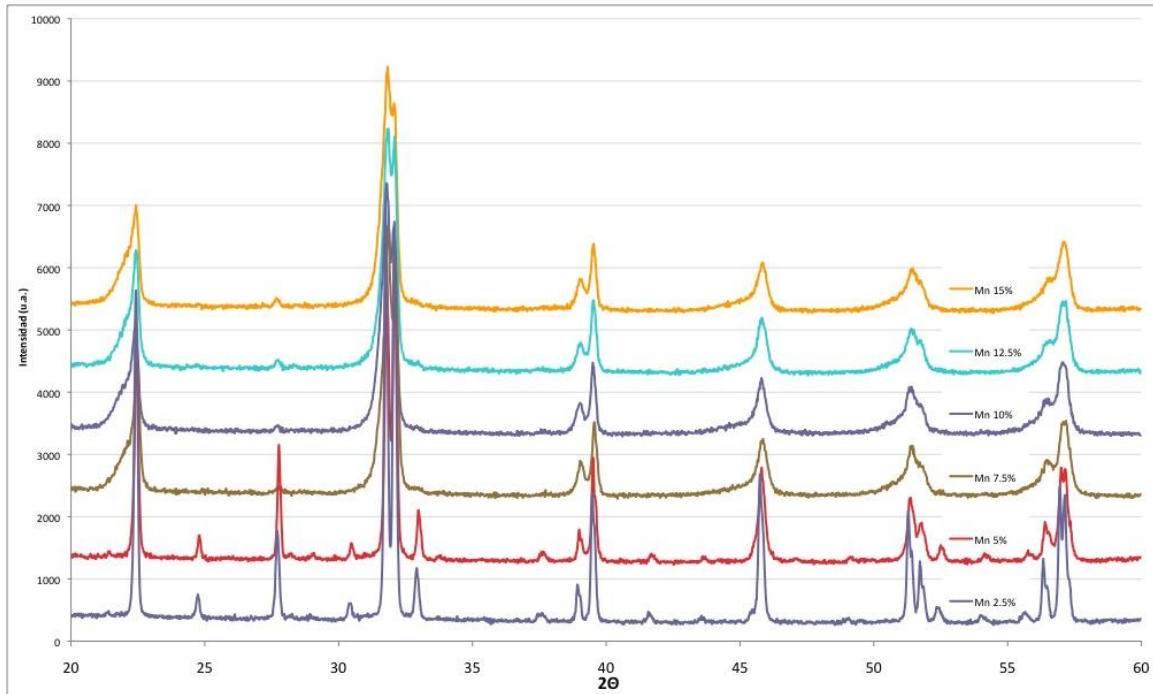
**Figura 4.9.** Patrón de DRX de pastillas sinterizadas a 850°C y a 860°C de  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$



**Figura 4.10.** Detalle del doblete en  $2\theta \approx 32^\circ$  de pastillas sinterizadas a 850°C y 860°C de  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

### **Cerámicos $\text{BiFe}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_3$**

La ferrita de bismuto dopada con manganeso fue sinterizada inicialmente a una temperatura de  $790^\circ\text{C}$  por 3 minutos. En la figura 4.11 se muestra el patrón de rayos x de estas composiciones. En el patrón se alcanza a distinguir un cambio en la simetría de la ferrita. Hay un cambio de una fase tetragonal que originalmente se tenía en los polvos, con la excepción de la concentración de 2.5%, la cual ya era rombohedral pero no era muy evidente, a una fase rombohedral en las demás concentraciones. Este cambio de simetría se debe principalmente a la temperatura de sinterización usada para estas composiciones. Este cambio es muy evidente debido al doblete presente en  $32^\circ$  como se muestra en la figura 4.12. Así mismo se observa un muy ligero corrimiento, el cual casi no es visible a simple vista, hacia la derecha, tal y como se observa en los polvos calcinados a  $600^\circ\text{C}$ . Cabe mencionar que las muestras sinterizadas a  $790^\circ\text{C}$  muestran microtensiones en la estructura. Estas microtensiones no se encontraron en los polvos calcinados a  $600^\circ\text{C}$ , lo cual indica que la temperatura de sinterización tuvo un efecto en el cristal ya que la sinterización es rápida, es decir se dejó por tres minutos a  $790^\circ\text{C}$  después se dejó a 7 minutos cerca de la abertura del horno y después se sacó a temperatura ambiente. Este choque térmico produjo dichas microtensiones en los cristales de la ferrita de bismuto. Las microtensiones se observan en el patrón de difracción de rayos x, con un hombro que hace a los picos de la familia  $\{0kl\}$  asimétricos (base ancha a la izquierda de cada reflexión) y al plano (116) el cual está muy cercano a la familia, y también se ve afectado. Esto indica un efecto anisotrópico de microtensiones paralelas a la dirección cristalográfica  $[100]$ . Las microtensiones son evidentes en todas las muestras pero se observan mejor a partir de concentraciones mayores a 7.5%. Este fenómeno se observa claramente en las micrografías presentadas en la siguiente sección.

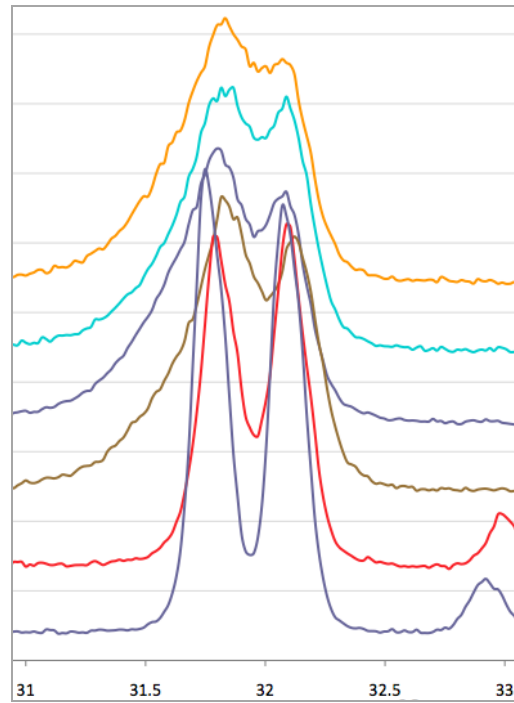


**Figura 4.11.** Patrón de DRX de pastillas sinterizadas a 790°C de  $\text{BiFe}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_3$

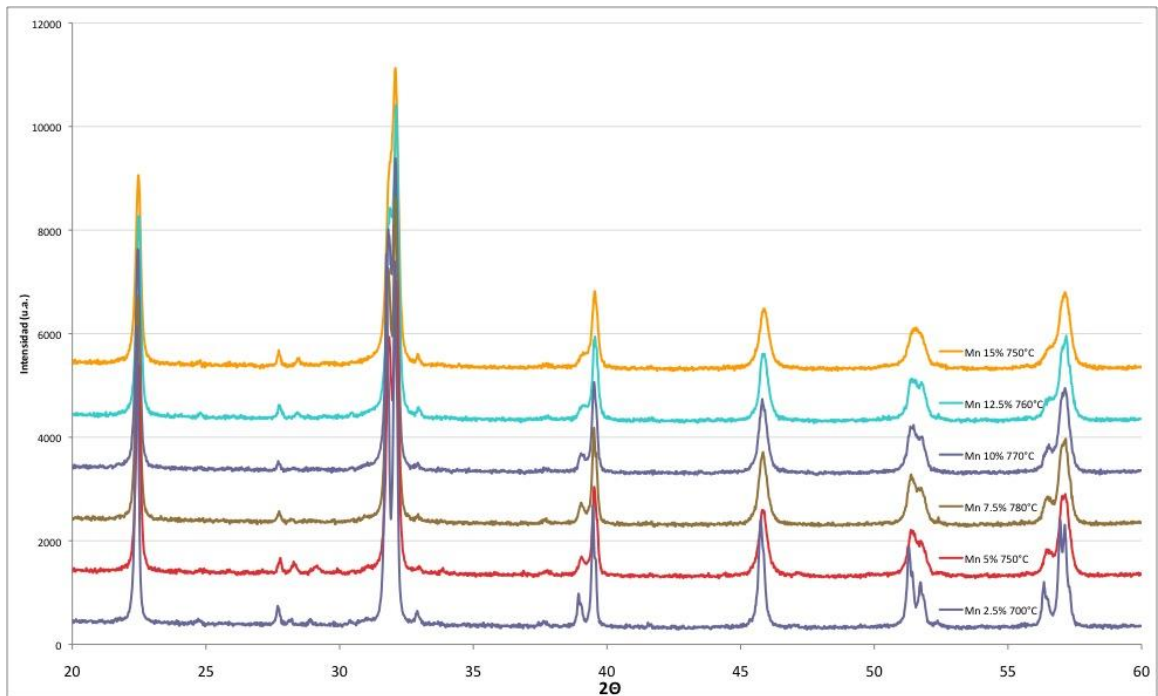
Estas muestras también presentan fases secundarias en todas las muestras, sin embargo presentan diferentes grados de impureza cada una. Las muestras con concentraciones menores a 5% de dopante tienen la fase de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , mientras que las demás poseen fases secundarias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_{19.5}$ . Esto es algo que no se esperaba encontrar en las muestras sinterizadas, pues en su fase de polvos calcinados las muestras de 7.5%, 10% y 12.5% contenían una fase pura de ferrita de bismuto.

Debido a este inesperado fenómeno se decidió sinterizar las pastillas a temperaturas más bajas como se muestra en la tabla 3.3. El resultado de estas sinterizaciones se muestra en la figura 4.13 en donde no se logró obtener una fase pura, por el contrario más fases de impurezas se presentaron, pero se logró eliminar las microtensiones presentes en los cristales. Esto quiere decir que con tan solo bajar la temperatura de sinterización por 10°C las microtensiones desaparecen del cristal. Sin embargo ocurre un hecho inesperado pues el doblete del pico en 32° cambia de intensidad, es decir a una temperatura de 790°C en el doblete el primer pico es más intenso, pero es lo contrario a más bajas temperaturas. Esto se puede observar más fácilmente en la figura 4.14. Este comportamiento estructural se debe principalmente a la textura local del material

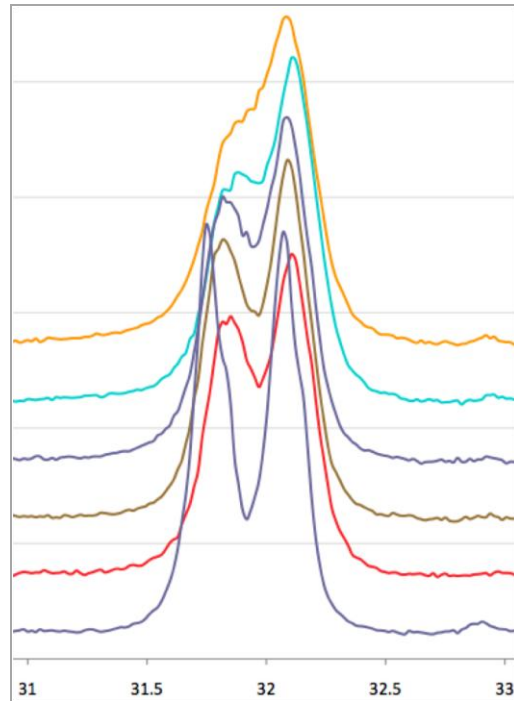




**Figura 4.12.** Detalle del doblete en  $2\theta \approx 32^\circ$  de pastillas sinterizadas a  $790^\circ\text{C}$  de  $\text{BiFe}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_3$



**Figura 4.13.** Patrón de DRX de pastillas sinterizadas a diferentes temperaturas de  $\text{BiFe}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_3$

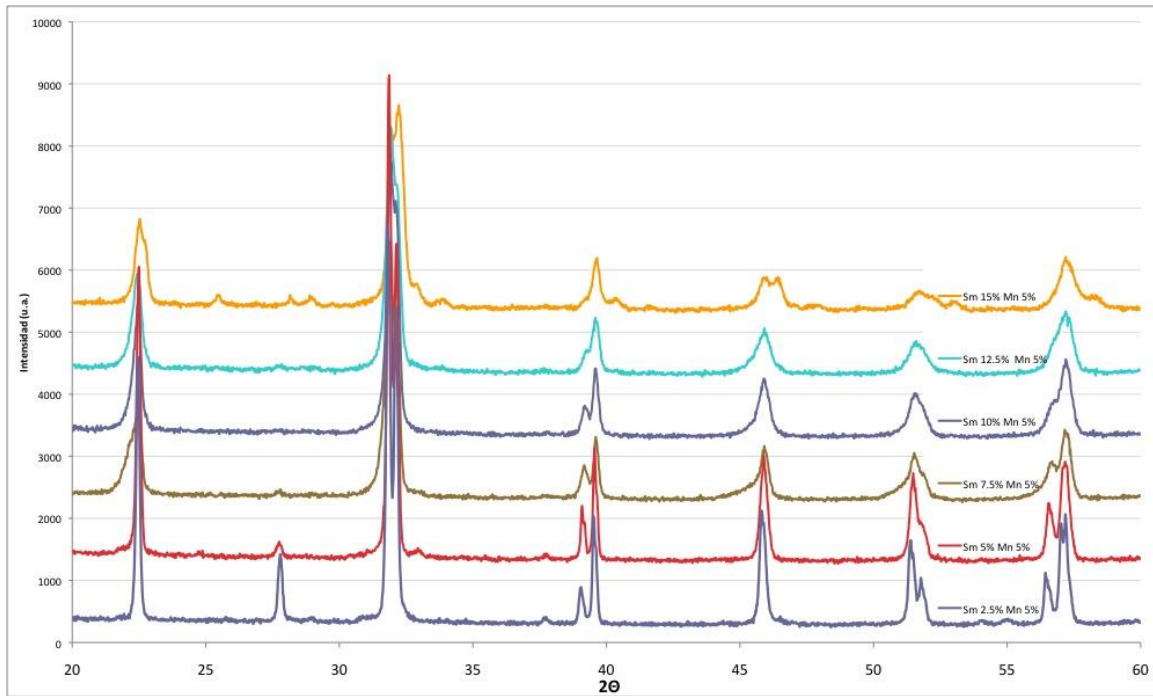


**Figura 4.14.** Detalle del doblete en  $2\theta \approx 32^\circ$  de pastillas sinterizadas a diferentes temperaturas de  $\text{BiFe}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_3$

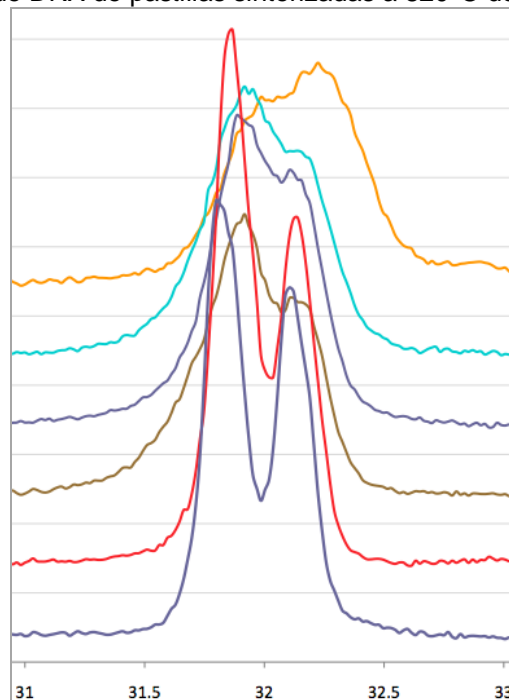
### **Cerámicos $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$**

La ferrita de bismuto co-dopada con manganeso y samario fue sinterizada inicialmente a una temperatura de  $820^\circ\text{C}$ . El patrón de difracción obtenido se muestra en la figura 4.15 tal y como ocurrió con las demás composiciones, se observó un cambio de simetría en esta ferrita co-dopada. Se observa un cambio en las concentraciones que tenían una fase tetragonal a una fase ortorrómbica, sin embargo ocurrió otro cambio de fase de tetragonal a ortorrómbica en la concentración de Sm 15% y Mn 5%. La concentración de Sm 2.5% Mn 5% conservó su fase rombohedral, pues en polvos ya era rombohedral. También se observa que la simetría rombohedral es más visible cuando se dopa en bajas concentraciones. Este comportamiento es el mismo para el caso de las ferritas dopadas con samario y manganeso. Este desdoblamiento se puede observar claramente en la figura 4.16, la cual muestra el detalle del desdoble del pico en  $32^\circ\text{C}$  y así como un corrimiento hacia la derecha lo que indica que la celda unitaria se hizo más pequeña. Este fenómeno también se presentó en las demás ferritas dopadas, así como en los polvos de  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  calcinados a  $600^\circ\text{C}$ . Es importante mencionar que a estas pastillas sinterizadas les ocurrió un fenómeno igual al de las de manganeso al generarse microtensiones en los cristales. Esto se debe igualmente al choque térmico producido durante el proceso de sinterización ya que no se le permite a la muestra llegar a temperatura ambiente lentamente. Estas microtensiones se presentan de igual

manera con un hombro haciendo el pico asimétrico ancho de su base. Estas son más evidentes en las micrografías presentadas en la siguiente sección.

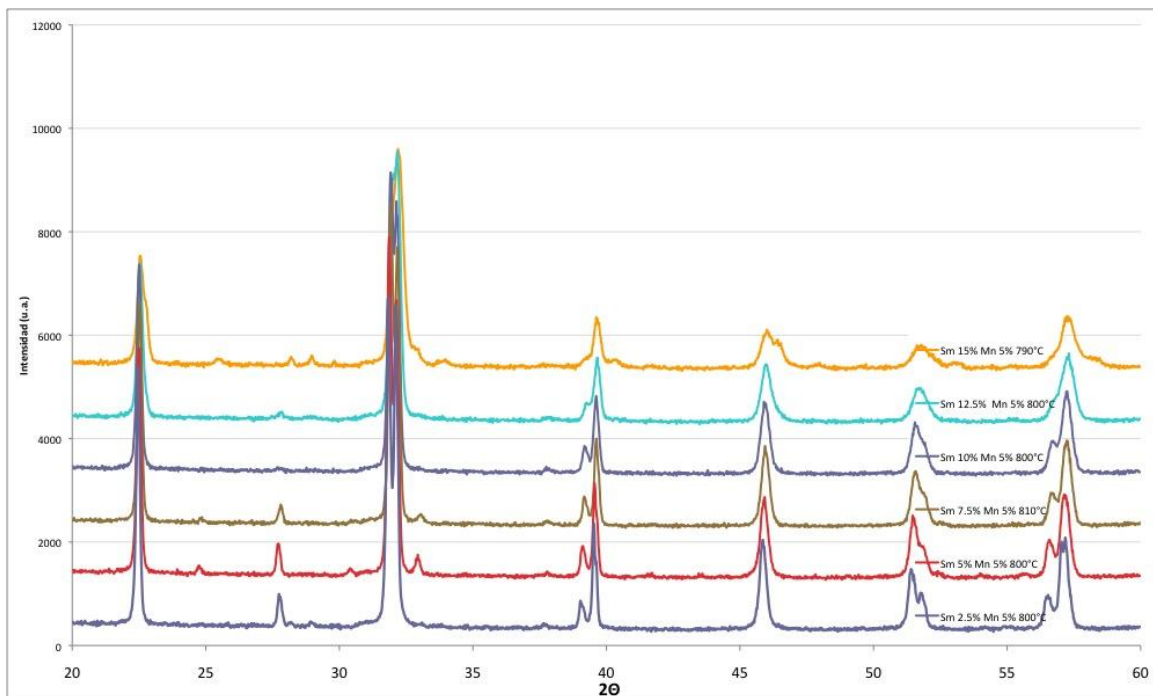


**Figura 4.15.** Patrón de DRX de pastillas sinterizadas a 820°C de  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

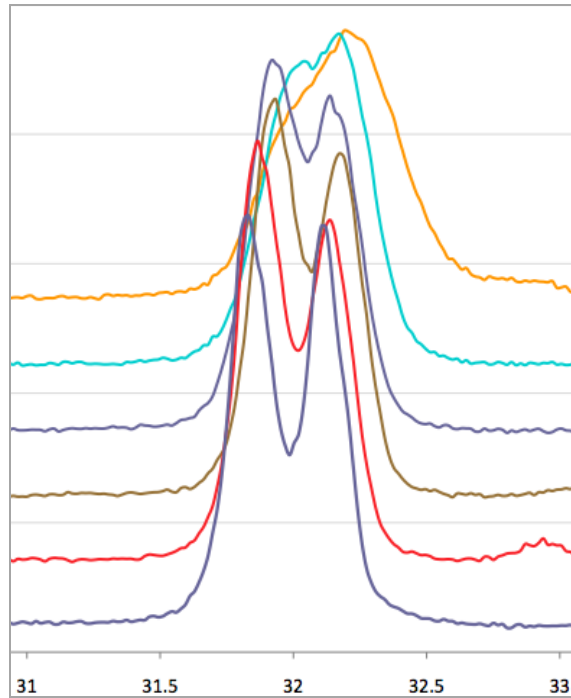


**Figura 4.16.** Detalle del doblete en  $2\theta \approx 32^\circ$  de pastillas sinterizadas a 820°C de  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

De igual manera se encontraron fases impuras en las muestras sinterizadas a 820°C por lo que se sinterizaron a una menor temperatura tal como se muestra en la tabla 3.3, con el fin de poder eliminar las fases secundarias en las ferritas de bismuto así como las microtensiones. Sin embargo no se logro eliminar las fases pero si se lograron eliminar las microtensiones presentes en los cristales de la ferrita de bismuto, tal y como se muestra en la figura 4.17. Este fenómeno se hace mucho más evidente con las micrografías presentadas en la siguiente sección. Una vez más se observa el efecto de la temperatura de sinterización en la ferrita de bismuto, la cual con solo ser disminuida por 10°C o más es efectiva para eliminar microtensiones. Una vez cambiada la temperatura se observa que las muestras conservan una simetría rombohedral y ortorrómbica como con la temperatura de 820°C, este fenómeno se observa claramente en la figura 4.18. En este caso las intensidades de los picos no crecen tanto como en el caso del samario, pero sucede un fenómeno parecido al del manganeso, en donde el pico del primer doblete empieza a disminuir y el segundo pico empieza a crecer, pero no crece tanto como en el caso del manganeso. Este fenómeno es posible que se deba a la textura local del material



**Figura 4.17.** Patrón de DRX de pastillas sinterizadas a diferentes temperaturas de  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$



**Figura 4.18.** Detalle del doblete en  $2\theta \approx 32^\circ$  de pastillas sinterizadas a diferentes temperaturas de  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

La tabla 4.1 muestra de forma resumida las diferentes muestras y las fases que se obtuvieron de ellas en las diferentes etapas de la síntesis. La tetra “R” denota una fase Rombohedral, “T” una fase Tetragonal y “O” una fase Ortorrónica.

**Tabla 4.1. Muestras en sus diferentes fases**

Muestra	Fase Polvo	Fase Pastilla	Muestra	Fase Polvo	Fase Pastilla	Muestra	Fase Polvo	Fase Pastilla
Sm 1	R	R	Mn 1	R	R	MS 1	R	R
Sm 2	T	R	Mn 2	T	R	MS 2	T	R
Sm 3	T	R	Mn 3	T	R	MS 3	T	R
Sm 4	T	R	Mn 4	T	R	MS 4	T	R
Sm 5	T	R	Mn 5	T	R	MS 5	T	R
Sm 6	O	O	Mn 6	T	R	MS 6	O	O

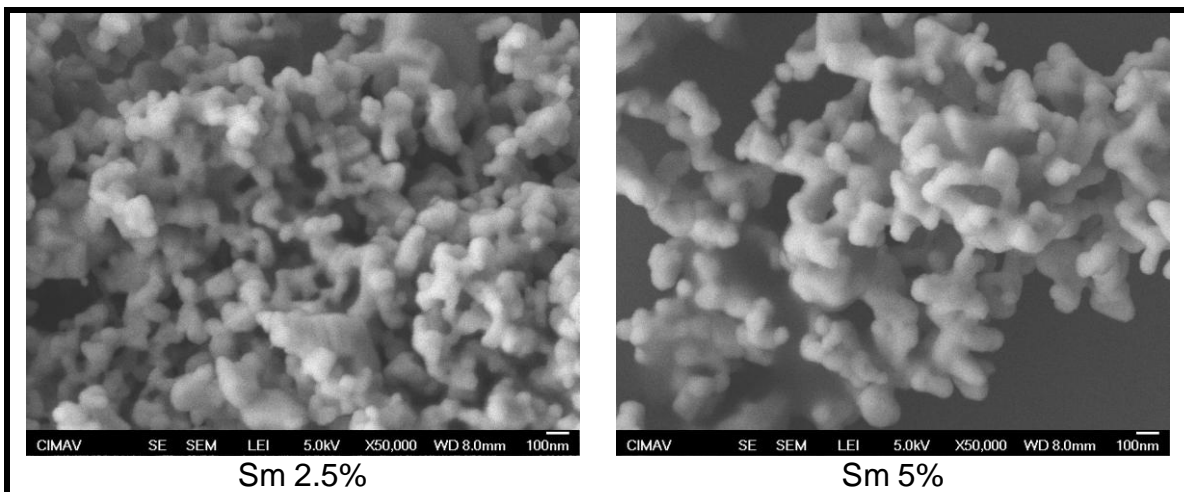
## 4.2 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido

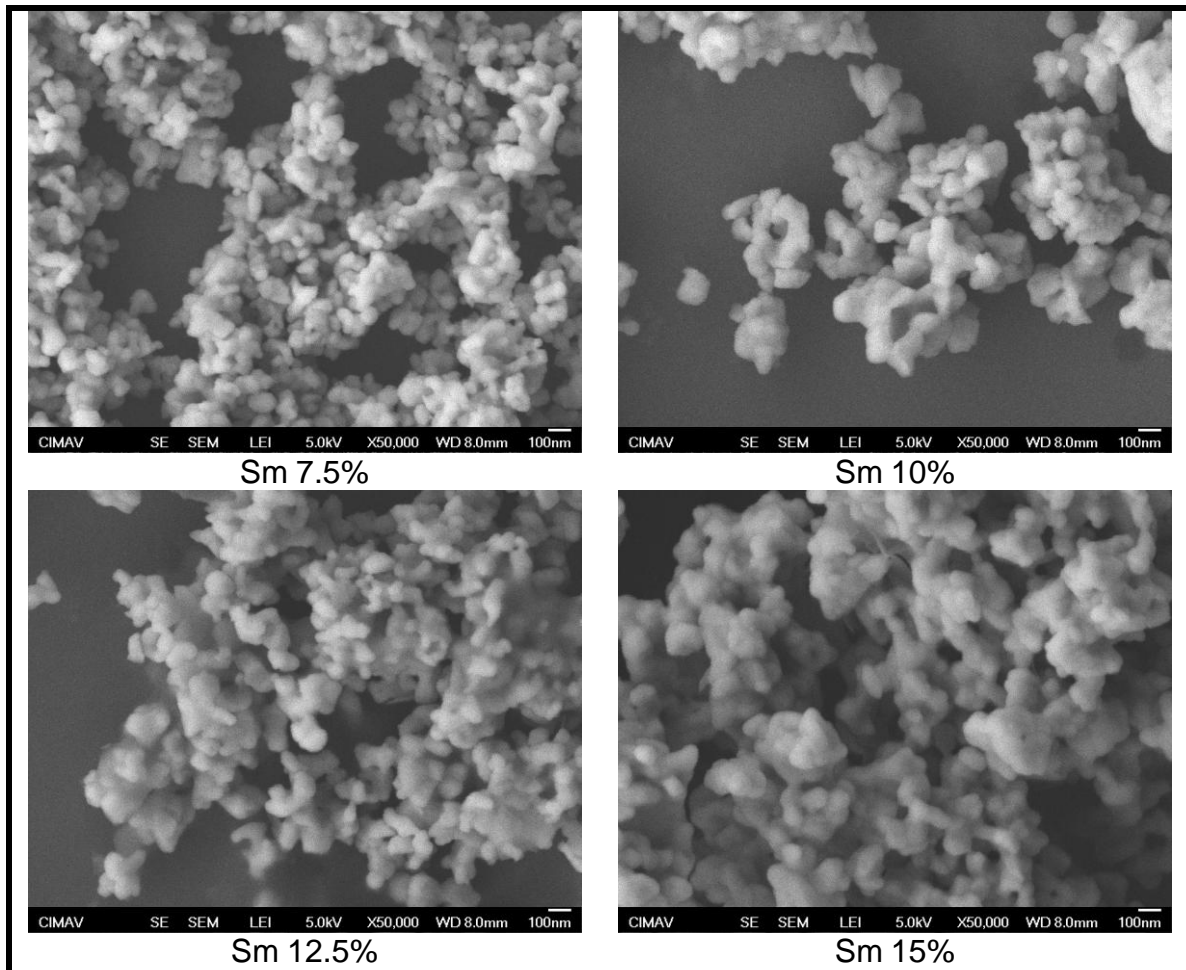
El análisis morfológico de polvos y pastillas se llevo a cabo en el microscopio electrónico de barrido, con la finalidad de estudiar y comprender la morfología de los polvos y cerámicos sinterizados a diferentes temperaturas.

### 4.2.1 análisis morfológico de partículas

En comparación con otro tipo de métodos de síntesis en donde las partículas no están bien definidas, el método de sol-gel reacción glicol permite obtener partículas bien definidas. Para el caso de la ferrita de bismuto se encontraron partículas que dependían del tipo de dopante y concentración, pues todas las muestras fueron calcinadas a la misma temperatura.

En la figura 4.19 se puede apreciar la morfología y tamaño de partícula de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ . En ella se puede apreciar que la composición de Sm 2.5% presenta tamaños de partícula que van desde los 50nm hasta 150nm. También se alcanza a apreciar que estas partículas empiezan a tener un pre-sinterizado, pues se ve que se forma un cuello de botella entre varias partículas. Esto podría deberse en parte al largo tratamiento térmico al que los polvos son sometidos el cual es de un tiempo aproximado de 11 horas. Similarmente la composición de Sm 5% se aprecian partículas que tienen un cuello, señal también de que las partículas parecen empezar a sinterizarse entre ellas. En contraste con la composición anterior estas partículas presentan un tamaño más grande que el anterior. Dichos tamaños van desde los 50nm hasta los 200nm, con aglomerados entre las partículas. Cabe mencionar que en ambas muestras no se obtuvo una fase pura, se encontró presencia de fases secundarias de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{SmO}_3$  lo cual podría tener algo que ver con la morfología de las partículas.

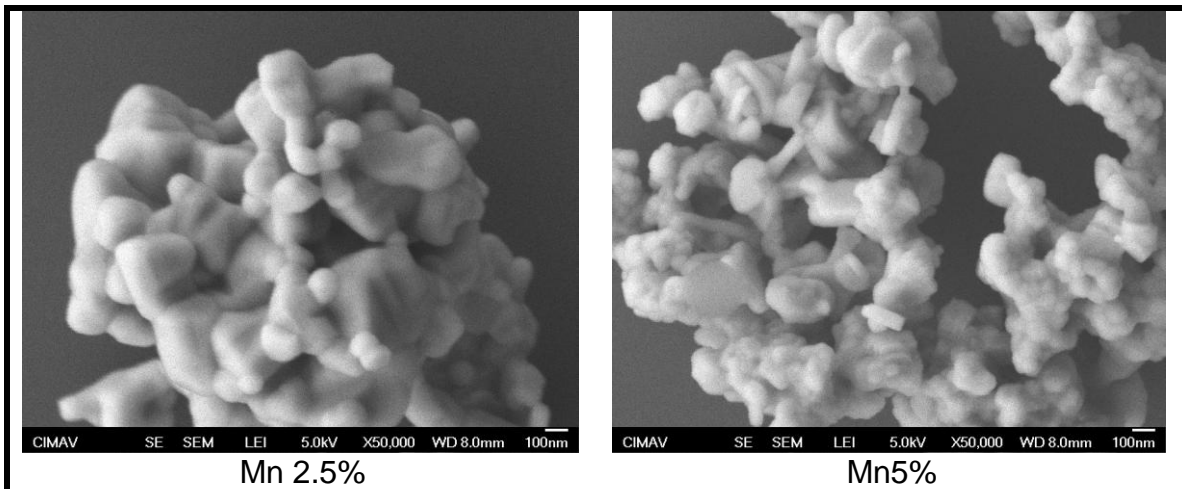




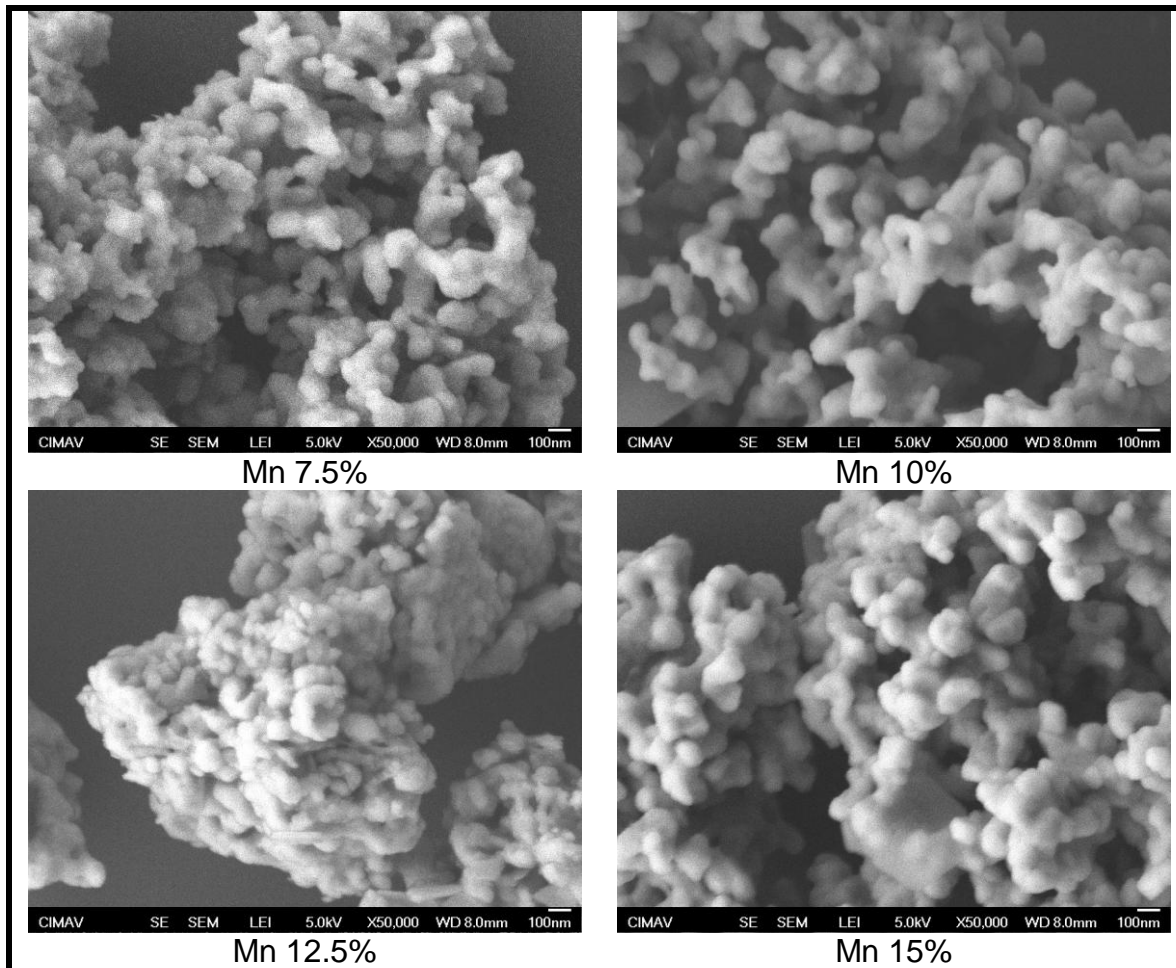
**Figura 4.19.** Micrografías de  $\text{Bi}_{x-1}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  de polvos

Mientras tanto con la concentración de 7.5% las partículas son mas uniformes que las dos concentraciones anteriores. En esta concentración las partículas tienen tamaños de partícula mas pequeño alcanzando tamaños que van desde 40 hasta los 100nm, con pequeños aglomerados y pequeños cuellos de sinterización entre ellas. En esta muestra si se logro obtener una fase pura que tal vez tendría que ver con la uniformidad de las articulas. Mientras tanto con la composición de Sm 10% se observa un comportamiento similar al de las dos primeras, en esta también se observa como las partículas empiezan a sinterizarse entre ellas. Así mismo se observa un tamaño de partícula o aglomerado de aproximadamente 80nm a 200nm. La composición de Sm 12.5% presenta un comportamiento similar a la composición anterior, teniendo partículas con tamaños de aproximadamente de 80nm a 120nm, con aglomerados mas grandes de aproximadamente 150-200nm. Por ultimo la composición de Sm 15% presenta aglomerados o partículas pre-sinterizadas con tamaños que van desde los 100nm hasta aproximadamente 500nm. En estas dos últimas composiciones no se obtuvo una fase pura de la ferrita de bismuto.

A los polvos de la ferrita de bismuto dopada con manganeso se les realizo el mismo estudio morfológico con las mismas condiciones. Estas muestras mostraron un comportamiento similar al de los polvos de samario. En la figura 4.20 se observan las micrografías de las muestras de manganeso. En esta se puede apreciar como las muestras dopadas con Mn al 2.5% presentan un tamaño de partícula relativamente grande, así mismo se alcanza a ver que los polvos se empiezan a sinterizar, pues se aprecia la formación de cuellos entre las diferentes partículas. Este comportamiento se repite con la muestra dopada al 5% de manganeso. Sin embargo es mas notorio el pre-sinterizado en esta composición pues se alcanzan a observar aglomerados en las muestras pero también se alcanzan a distinguir pequeñas partículas individuales entre los grandes aglomerados. Este comportamiento se debe a la temperatura y tiempo de calcinación. Estos aglomerados y partículas alcanzan tamaños desde 120nm hasta los 350nm aproximadamente. Por el contrario con la muestra dopada al 7.5% de manganeso se observan partículas mas pequeñas que las dos primeras composiciones, aunque también se observa el pre-sinterizado en las partículas, dicho comportamiento se presenta en las muestras dopadas al 10% 12.5% y 15%, teniendo tamaños de partículas y aglomerado muy similares entre ellas. La muestra dopada al 10% presenta tamaños de partículas mas pequeñas pero un poco mas grande que las dopadas al 7.5%, esto podría ser debido a que estas dos composiciones presentan una fase pura. Este pre-sinterizado observado en todas las muestras se debe principalmente a la temperatura de calcinación utilizada en todas las muestras, sin embargo no era algo que se esperará observar en los polvos. Los polvos de samario tienen partículas más pequeñas que los de manganeso. Esto cambia cuando las pastillas son sinterizadas a temperaturas más elevadas.







**Figure 4.20.** Micrografías de  $\text{BiFe}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_3$  de polvos

En la figura 4.21 se observan las micrografías de la ferrita co-dopada con manganeso y samario. En ella se puede apreciar un comportamiento muy similar, es decir se puede apreciar un diferente tamaño de partícula y también se aprecia que las partículas empiezan a sinterizarse. Como en las muestras anteriores este fenómeno se debe a la temperatura de sinterización así como posiblemente al tiempo al que fue dejada la muestra. Se puede observar que el tamaño de partícula varía dependiendo de la concentración del dopante. En este caso se observa que a menor concentración de dopante mayor tamaño de partícula. Sin embargo al dopar la muestra a una concentración de 15% esta tiende a cambiar a una fase ortorrómbica y es por esta razón que las partículas tienen una morfología completamente diferente al de las demás concentraciones. Una vez más este fenómeno ocurre por el efecto de la temperatura y tiempo de calcinación.

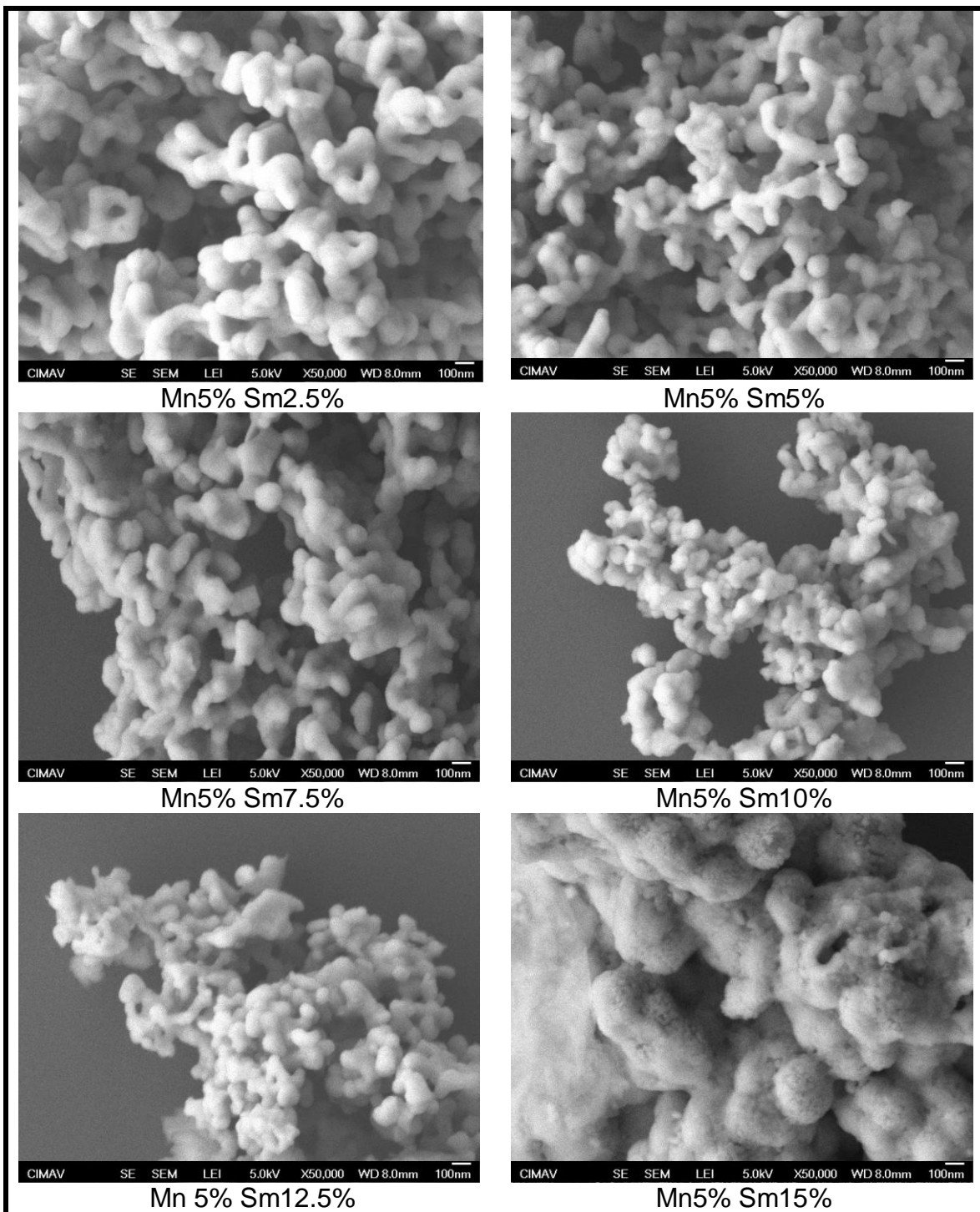


Figure 4.21. Micrografías de Bix-1Sm<sub>x</sub>Fe<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> de polvos

#### 4.2.2 Análisis morfológico de cerámicos sinterizados

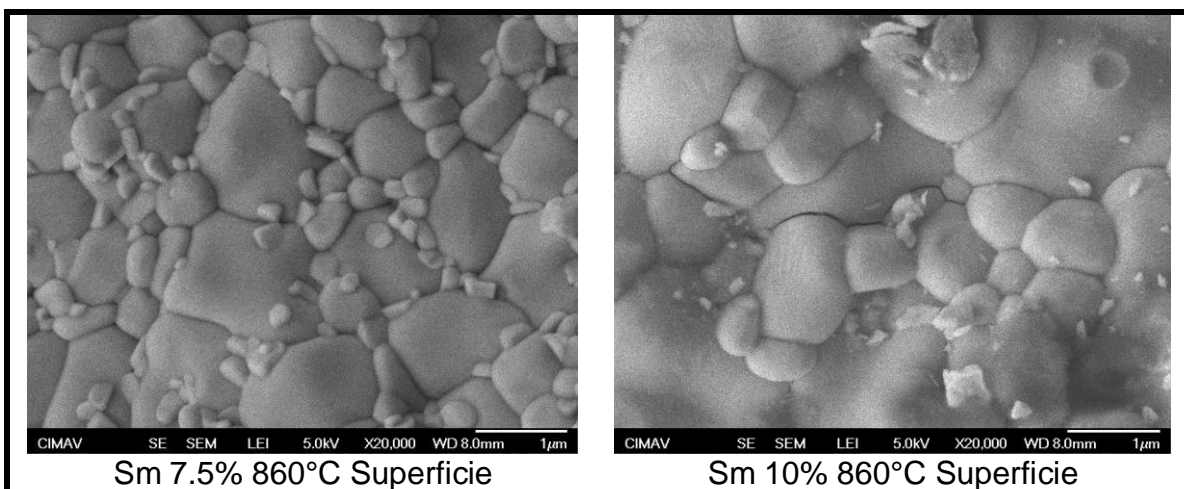
En esta parte de la investigación se analizó el tamaño de partícula una vez que los polvos fueron sinterizados a diferentes temperaturas. La tabla 4.2 presenta los resultados de las densidades de las diferentes muestras.

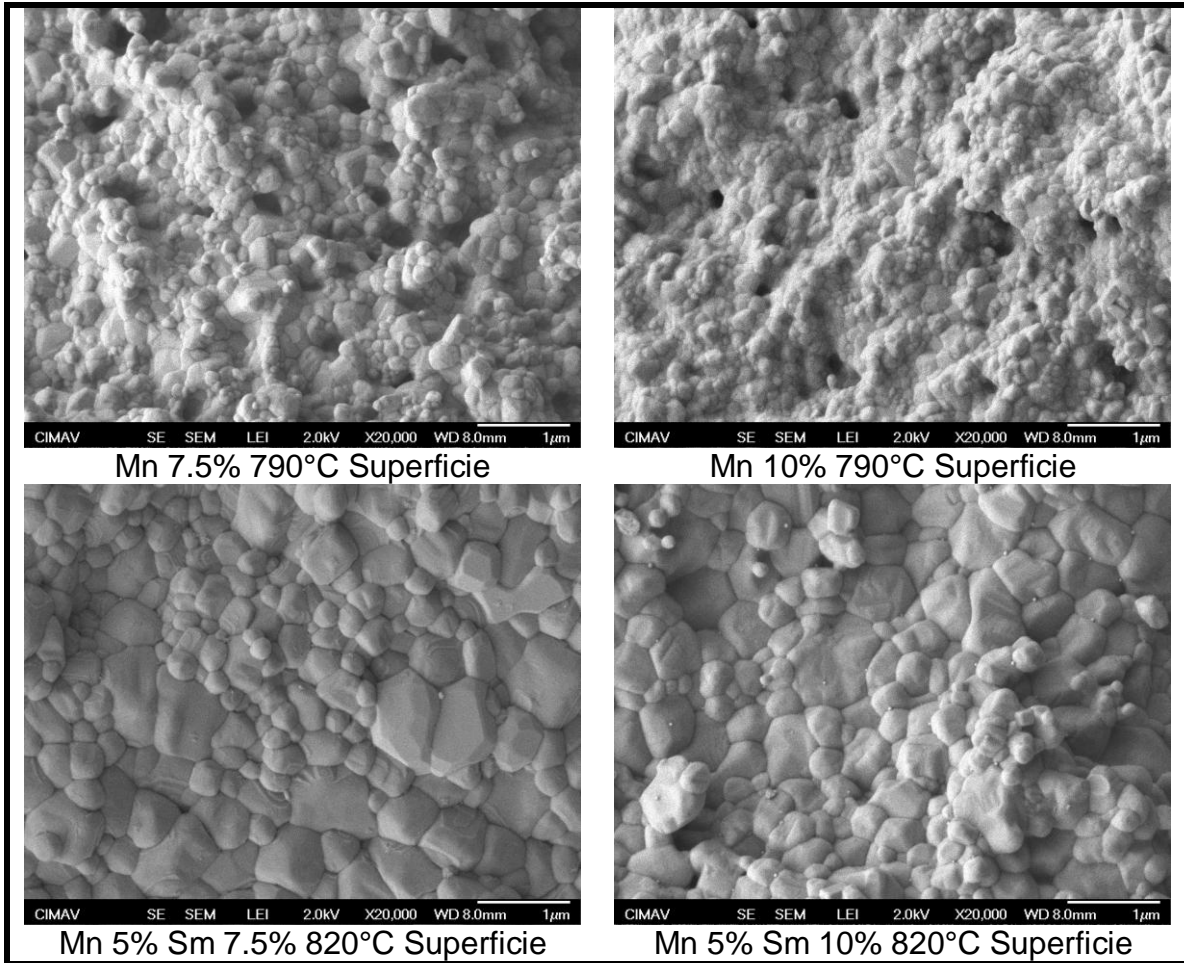
**Tabla 4.2. Temperaturas de sinterizado y densidad relativa. Las densidades más altas están marcadas.**

Muestra	Temp Sinterizado (°C)	Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad Teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)
Sm1	860	6.15	8.288	74.2
	850	6.16	8.228	74.4
Sm2	860	6.83	8.249	82.8
	850	7.09	8.249	86.0
Sm3	860	7.50	8.21	91.3
Sm4	860	7.41	8.171	90.7
Sm5	860	7.63	8.132	93.8
<b>Sm6</b>	<b>860</b>	<b>7.76</b>	<b>8.093</b>	<b>95.9</b>
Mn1	790	7.24	8.326	87.0
	700	5.64	8.326	67.8
<b>Mn2</b>	<b>790</b>	<b>8.09</b>	<b>8.326</b>	<b>97.2</b>
	750	6.11	8.326	73.4
	790	7.75	8.325	93.1
Mn3	780	7.89	8.325	94.8
	790	7.28	8.325	87.4
Mn4	770	7.80	8.325	93.7
	790	7.14	8.324	85.8
Mn5	760	7.38	8.323	88.7
	790	7.97	8.323	95.8
Mn6	750	6.37	8.323	76.6
	820	6.19	8.287	74.7
MS1	800	7.10	8.287	85.7
	820	7.10	8.248	86.1
MS2	800	7.08	8.248	85.9
	820	7.61	8.209	92.7
<b>MS3</b>	<b>810</b>	<b>8.05</b>	<b>8.209</b>	<b>98.1</b>
MS4	820	7.29	8.17	89.2
	800	7.32	8.17	89.6
MS5	820	6.89	8.131	84.7
	800	7.66	8.131	94.3
MS6	820	6.82	8.092	84.3
	790	5.92	8.092	73.1

Las micrografías presentadas en la figura 4.22, son parte de las muestras sinterizadas y de la superficie de las muestras. En esta figura solo se presentan composiciones de 7.5% y 10% de cada una de las ferritas dopadas con los diferentes dopantes. Estas muestras fueron elegidas ya que en su fase de polvo presentaban un tamaño de partícula más uniforme que las demás composiciones. En la figura se observa que existe una dependencia del dopante

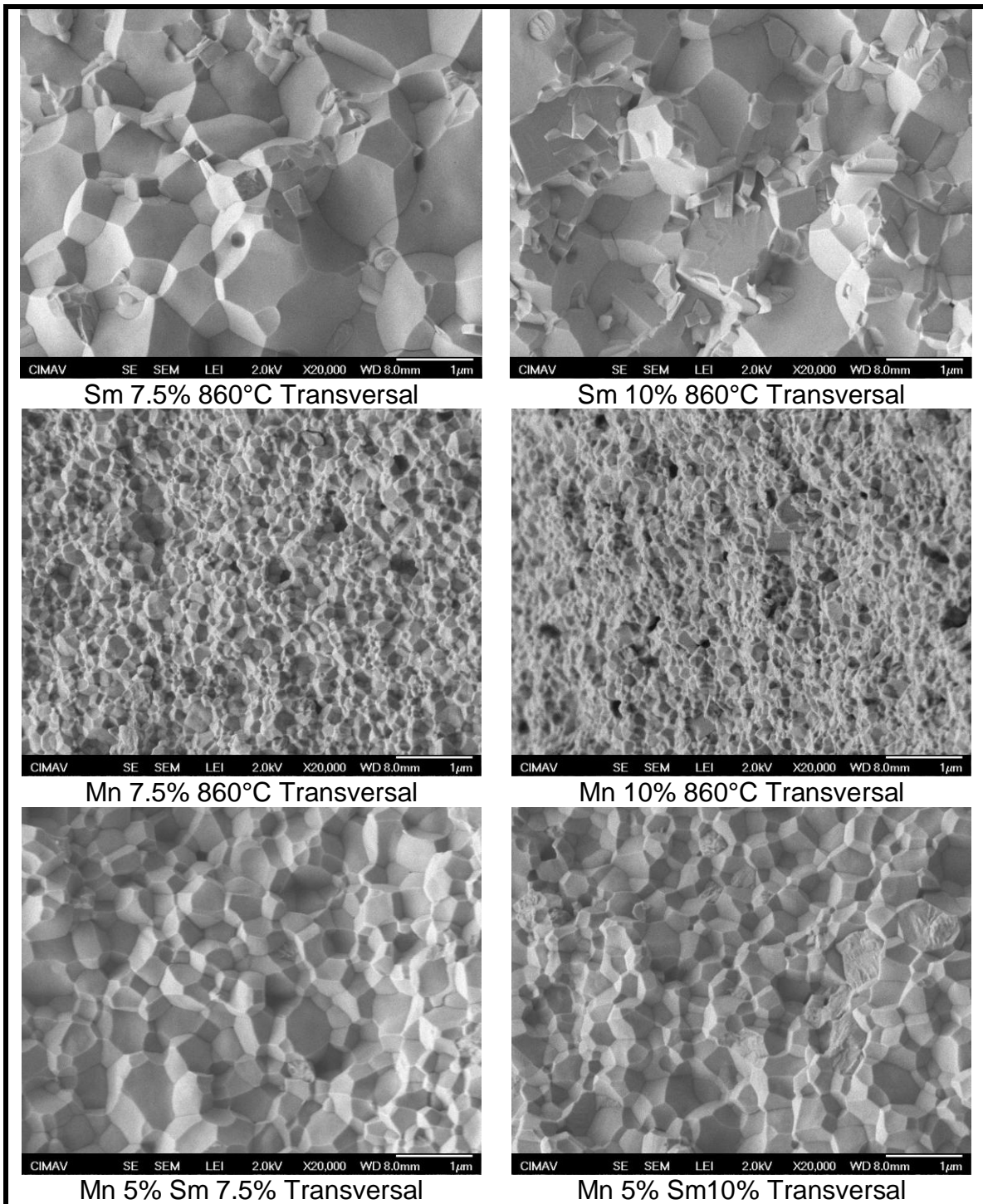
en el tamaño de cristal de cada muestra. Las muestras dopadas con samario presentan mayor tamaño de cristal, sin embargo se encontraron pequeños cristales dentro de la microestructura. Este comportamiento se debe a la sinterización rápida. Es decir, mientras que unos cristales lograron sinterizar, otros no alcanzaron a llegar a tener un tamaño considerable. Otro hecho a considerar es que estas composiciones presentan un grado considerable de porosidad, la cual es responsable de una importante fuga de corriente al momento de ser medidas eléctricamente. Así mismo las muestras dopadas con manganeso a concentraciones de 7.5% y 10% son presentadas en esta figura. Como se menciono antes, el tipo de dopante y la concentración de dopante influye considerablemente en el tamaño de cristal en la ferrita de bismuto tal y como se aprecia en las muestras dopadas con manganeso. El manganeso fue el que tuvo un importante rol en el tamaño de cristal, pues los cristales son mucho mas pequeños que en los otros dopantes. Este comportamiento puede ser corroborado por difracción de rayos x, pues en el patrón perteneciente a las muestras de manganeso dopado al 7.5% y 10% se observa una base ancha en sus picos característicos, indicativo de un tamaño de cristal relativamente pequeño. Estas muestras así como las dopadas con samario muestran porosidad en su estructura, lo cual no permite a las muestras alcanzar una buena densidad y ocasionar una fuga de corriente que se refleja en las mediciones eléctricas. Mientras que las muestras co-dopadas con manganeso samario, muestran un tamaño de cristal intermedio. Es decir el co-dopado con manganeso ayuda a frenar el crecimiento de cristal que el samario ocasiona en la estructura. Lo cual se observa claramente en las microestructuras dopadas con Sm7.5% Mn5% y Sm10% Mn5%. Sin embargo en estas muestras se encontró una porosidad considerable en las muestras, lo cual indica una pobre densidad en las pastillas. Cabe mencionar que estas muestras en sus cristales contienen microtensiones, tal y como se presento en los patrones de rayos x. Estas microtensiones se originaron principalmente al choque térmico ocasionado durante el proceso de sinterización. Sin embargo estas microtensiones fueron eliminadas al bajar la temperatura de sinterización por 10°C, como se mostró en la figura 4.17.





**Figure 4.22.** Micrografías de la superficie de las diferentes ferritas de bismuto sinterizadas

En la figura 4.23 se muestran las micrografías de las mismas muestras que en la figura 4.22 pero estas son de la parte transversal de cada pastilla sinterizada. Estas micrografías siguen el mismo comportamiento que las de sus predecesoras, es decir se ve el mismo tamaño de cristal. La ventaja de estas micrografías es que se pudo observar con mayor facilidad la porosidad presente en todas las composiciones. Esta porosidad se hace mas evidente en la muestra dopada con manganeso pues al tener un tamaño menor de cristal se hace mas evidente la porosidad presente.



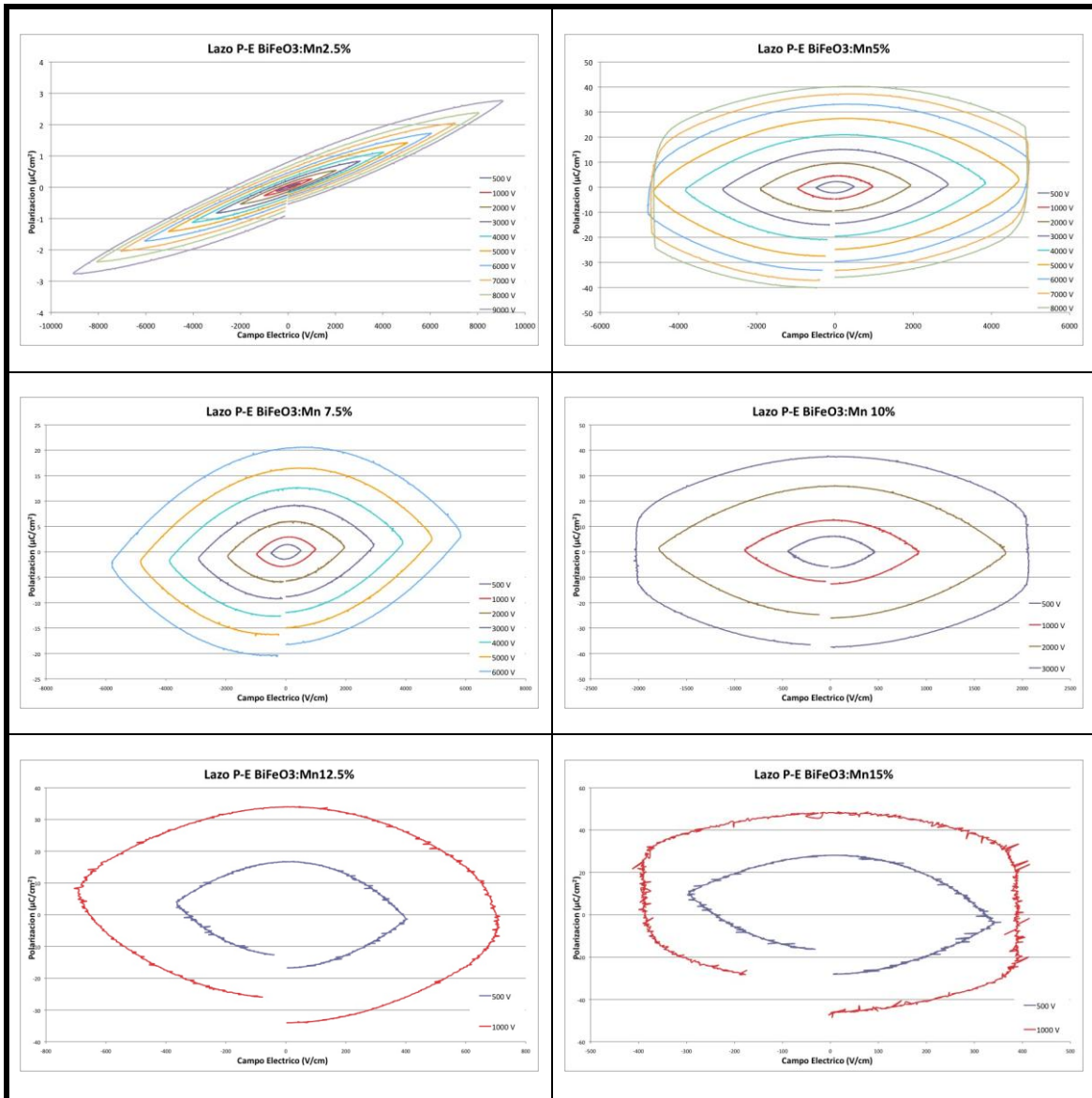
**Figura 4.23.** Micrografías de la fractura transversal de las diferentes ferritas de bismuto sinterizadas

Así mismo se observan pequeños cristales formados dentro de los cristales grandes en las muestras dopadas con samario. Mientras que en las muestras co-dopadas se observa una distribución mas homogénea en el tamaño de cristal. Tal y como se observó en la figura 4.22, la muestra de manganeso tiene

un tamaño de cristal mucho menor que las otras muestras de ferrita de bismuto. Lo cual se hace evidente con el patrón de rayos x mostrado en la figura 4.13.

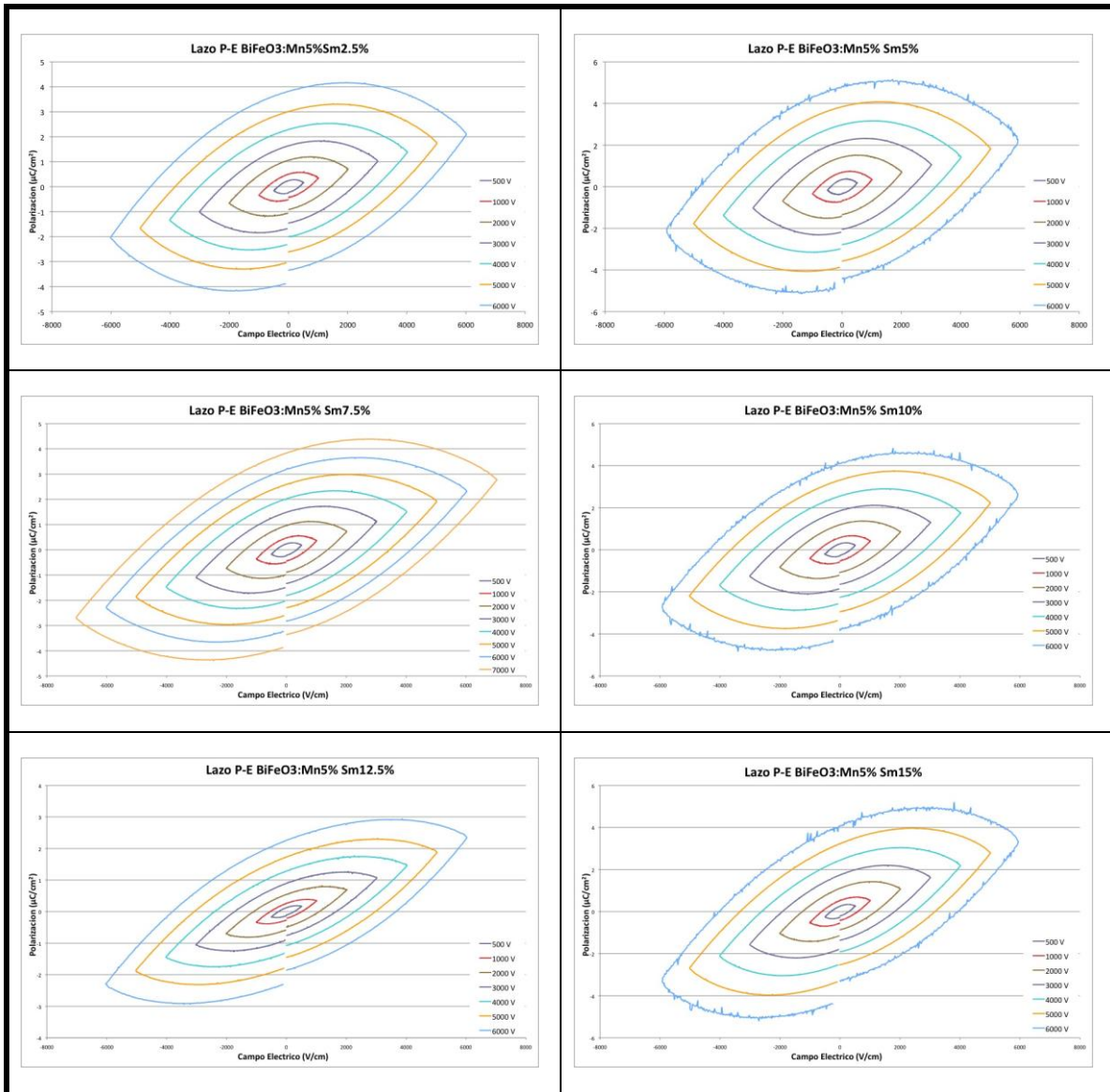
### 4.3 Mediciones Eléctricas

Todas las muestras sinterizadas con los diferentes dopantes fueron sometidas a pruebas eléctricas. Las muestras dopadas con samario no dieron ningún lazo de histéresis. Este hecho fue algo sorprendente pues según la literatura el samario tiende a dar una respuesta ferroeléctrica, sin embargo, por este método de síntesis no se logro obtener ninguna respuesta favorable en las mediciones eléctricas.



**Figure 4.24.** Lazos de histéresis medidos a las pastillas dopadas con manganeso

La figura 4.24 muestra los lazos de histéresis eléctricos realizadas a los muestras de ferrita de bismuto dopadas con manganeso. En ella se puede apreciar como las muestras son conductoras. Este comportamiento se debe a la fuga de corriente presente en las muestras. La muestra dopada al 2.5% de manganeso presenta un comportamiento dieléctrico en comparación con las demás muestras. Estas muestras presenta una polarización de saturación máxima de  $2.75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y una polarización remanente de  $0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$



**Figure 4.25.** Lazos de histéresis medidos a las pastillas co-dopadas con manganeso-samarico

La figura 4.25 muestra los lazos de histéresis medidos a las muestras co-dopadas con manganeso samario. Estas muestras contienen un mejor comportamiento que las muestras dopadas con manganeso. Este comportamiento se debe a que el manganeso por si mismo da una respuesta



eléctrica favorable, y al ser combinado con el samario co-dopado logra mejorar la respuesta eléctrica del material. En esta serie la muestra co-dopada con Mn5% Sm 12.5% mostró el mejor comportamiento al ser mas resistiva que las demás muestras.

## V. Conclusiones

Se obtuvieron las siguientes conclusiones desde los puntos de vista de:

Síntesis de muestras monofásicas de  $\text{BiFeO}_3$  dopado:

- Dopando con Sm: 7.5% y 10% se obtuvieron fases puras.
- Dopando con Mn: 7.5% y 10% se obtuvieron fases puras.
- Co-dopando con Mn-Sm: 7.5% y 12.5% se obtuvieron fases puras.

Sinterización:

- La muestra sinterizada a  $860^\circ\text{C}$  y dopada al 15% de samario dio la mejor densidad de esa serie.
- La muestra sinterizada a  $800^\circ\text{C}$  y dopada al 5% de manganeso dio la mejor densidad de dicha serie.
- La muestra sinterizada a  $810^\circ\text{C}$  y co-dopada con samario al 7.5% y manganeso al 5% diola mejor densidad de esa serie.

Transformación estructura en dependencia del contenido de dopantes:

- En polvos, como tendencia general, bajas concentraciones de dopante ( $\leq 5\%$ ) la ferrita es romboedral
- En polvos, a altas concentraciones de dopante ( $>5\%$ ) la ferrita es tetragonal.
- Al sinterizar, en concentraciones  $\leq 12.5\%$  todas las muestras son romboedrales.

Propiedades eléctricas:

- En general los lazos de histéresis reflejan resistividades bajas para aplicaciones, excepto con baja concentración de manganeso.

## VI Recomendaciones

Se proponen las siguientes recomendaciones para estudios posteriores

- Realizar un estudio mas amplio sobre sinterización de las diferentes composiciones
- Complementar la investigación mediante la medición de propiedades magnéticas de las muestras sinterizadas
- Explorar nuevos recursos de sinterización en la búsqueda de eliminar totalmente las impurezas
- Llevar la caracterización estructural por difracción a un nivel cuantitativo mediante EXAF y Rietveld

## VII. Bibliografía

- <sup>1</sup> Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V. Ogale, S. B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D. G., Waghmare, U. V., Spalding, N. A., Rabe, K. M., Wuttig, M. Ramesh, R. 2003. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299(14):1719-1722.
- <sup>2</sup> Spaldin, N.A., Pickett, W.E., 2003. Computational design of multifunctional materials. *Journal Of Solid State Chemistry* 176 (2) 615-632
- <sup>3</sup> Hill, N.A. 2000. Why are there so few magnetic ferroelectrics. *J. Phys. Chem.* **104**, 6694–6709
- <sup>4</sup> Eerenstein w., Mathur N.D. and Scott J.F. 2006. Multiferroics and magnetoelectric materials. *Nature Reviews*.442, 757-765.
- <sup>5</sup> Meicheng Li, Ahmed Kursumovic, Xiaoding Qi, MacManus-Driscoll Judith L. 2006. Rapid epitaxial growth of magnetoelectric thick BiFeO<sub>3</sub> films by hybrid liquid-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*. 293. 128-135
- <sup>6</sup> 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**, 1901-1905.
- <sup>7</sup> Rabe, K., Ahn, C.H., Triscon, J-M., 2007, *Physics of Ferroelectrics: A modern perspective*, *Topics Appl. Physics* **105**, 117-174.
- <sup>8</sup> Vanderbilt, D, 1997 "First-principles based modelling of ferroelectrics," *Current Opinion in Sol. Stat Mater. Sci*, **2**, 701-5
- <sup>9</sup> Rabe, K., Ahn, C.H., Triscon, J-M., 2007, *Physics of Ferroelectrics: A modern perspective*, *Topics Appl. Physics* **105**, 69-116.
- <sup>10</sup> Su, Y. Landis, C.M., 2007, Continuum thermodynamics of ferroelectric domain evolution: Theory, finite element implementation, and application to domain wall pinning, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **55**, 280-305.
- <sup>11</sup> Spalding, N.A., Pickett,W.E., 2003, Computational design of multifunctional materials, *Journal of solid State Chemistry*, **176**, 615-632.
- <sup>12</sup> Ederer, C., Spalding, N.A., 2005, Recent progress in first-principles studies of magnetoelectric multiferroics, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **9**, 128-139.
- <sup>13</sup> D. Vanderbilt, 2007, "First-principles based modelling of ferroelectrics," *Current Opinion in Sol. Stat. Mater. Sci.*, **2**, 701–705,
- <sup>14</sup> D. Maurya, H. Thota, A. Garg, B. Pandey, P. Chand, H.C. Verma, (2009) Magnetic studies of multiferroic B11-xSmxFeO<sub>3</sub> ceramics synthesis by mechanical activation assisted processes *J. Phys.: Condens. Mater* **21**, 1-6
- <sup>15</sup> Eerenstein W, Mathur N D and Scott J F 2006 *Nature* 442, 759-65
- <sup>16</sup> Apostolova, I., Wesselinowa, J.M., 2008, Magnetic control of ferroelectric properties in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles, *Solid State Communicatins* **147**, 94-97.
- <sup>17</sup> Eerenstein, W., Mathur, N.D., Scott, J.F., 2006, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature*, **442**,759-765
- <sup>18</sup> Kleemann, W., Borisov, P., 2008, *Smart Materials for energy, Communications and Security*,
- <sup>19</sup> Michel, C., Moreau, J.M., Achenbach, G.D., Gerson, R., ., James, W.J., 1969, The atomic structure of BiFeO<sub>3</sub>, *Solid State Commun.*, **7**, 701-704.
- <sup>20</sup> Smolenskii, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I. and Krainik, N. N., 1961, New ferroelectrics of complex composition. *Sov. Phys. Solid State*, **2**, 2651-2654
- <sup>21</sup> Smolenskii, G. A., Yudin, V. M., Sher, E. S. and Stolypin, Y. E., 1963, Anti-ferromagnetic properties of some perovskites. *Sov. Phys. JETP*, **16**, 622-624.
- <sup>22</sup> 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*, **32**, 1315–1320.
- <sup>23</sup> Jia, D-C., Xu, J.H., Ke, H., Wang, W., Zhou, Y. 2009, Structure and multiferroic properties of BiFeO<sub>3</sub> powders, *Journal of the European Ceramic Society*, **29** 3099-3103.
- <sup>24</sup> Popov, Y. F., Zvezdin, A. K., Vorob'ev, G. P., Kadomtseva, A. M., Murashev, V. A., Rakov D. N. 1993, Linear magnetoelectric effect and phase transitions in bismuth ferrite, BiFeO<sub>3</sub> , *JETP Lett.* **57**, 69–73
- <sup>25</sup> Tabarez-Muñoz, C., Rivera, J.-P., Bezinges, A. Monnier, A., Schmid H., 1985, Measurement of

---

the quadratic magnetoelectric effect on single crystalline BiFeO<sub>3</sub>, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 1051–1053.

<sup>26</sup> J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, 2005 First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* **71**, 014113, 201, 202

<sup>27</sup> J. Iñiguez, L. Bellaiche, D. Vanderbilt, 2003, First-principles study of (BiScO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>–(PbTiO)<sub>x</sub> alloys, *Phys. Rev. B* **67**, 224107, 202

<sup>28</sup> Palewicz A., Szumiata T., Przenioslo R., Sosnowska I., Margiolaki I. 2006. Search for new modulations in the BiFeO<sub>3</sub> structure: SR diffraction and Mosbauer studies. *Solid State Communications* **140**. 359-363.

<sup>29</sup> Ederer C., Spaldin N.A. 2005. Recent progress in first-principles studies of magnetoelectric multiferroics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 128-139

<sup>30</sup> Zhao, T. Scholl, A. Zavaliche, F., Lee, K., Barry, M. Doran, A., Cruz, M.Pm., Chu, Y.H., Ederer, n.A., Spaldin, N.A., Das, R.R., Kim, D.M., Baek, S.H., Eom, C.B., Ramesh, R., 2006, Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films at room temperature, *Nature Materials*, **5**, 823-829.

<sup>31</sup> Baek, S.H., Jang, H.W., Folkman, C.M., Li, Y.L., Winchester, B., Zhang, J.X., He, Q., Chu, Y.H., Nelson, C.T., Rzechowski, M.S., Pan, X.Q., Ramesh, R., Chen, L.Q., Eom, C.B., 2010, Ferroelastic switching for nanoscale non-volatile magnetoelectric devices, *Nature materials*, **9**, 309-314.

<sup>32</sup> Mazumder, R., Sujatha Devi, P., Bhattacharya Dipten, Choudhury, P., Sen, A., 2007, Ferromagnetism in nanoscale BiFeO. *Appl. Phys. Lett.*, **91** 062510

<sup>33</sup> Carvalho, T. T. and Tavares, P. B., 2008, Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Mater. Lett.*, **62**, 3984–3986.

<sup>34</sup> Kim, J. K., Kim, S. S. and Kim, W.-J., 2005, Sol–gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Mater. Lett.*, **59**, 4006–4009.

<sup>35</sup> Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., O'Connor, Ch. J., 2004, Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, *Chem Review*, **104**, 3893-3946

<sup>36</sup> Rajamathi, M., Seshadri, R., 2002, Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions, *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.*, **6**, 337-345

<sup>37</sup> Das, N., Majumdar, R., Sen, A., Maiti, H.S., 2007, Nanosized bismuth ferrite powder prepared through sonochemical and microemulsion techniques, *Materials Letters*, **61**, 2100-2104.

<sup>38</sup> Suslik, K.S., Price, G.J., 1999, Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annu. Rev. Matter. Sci.* **29**, 295-326.

<sup>39</sup> Patil, K.C., 1993, Advanced ceramics – Combustion synthesis and properties, *Bull. Matter. Sci*, **16**, 533-541.

<sup>40</sup> Lee, S.W., Kim, C. S., 2006, Growth of multiferroics BiFeO<sub>3</sub> thin films by sol-gel method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **304**, 772-774

<sup>41</sup> Kumar, M., Yadav, K.L., Vrma, G.D., 2008, Large magnetization and weak polarization in sol-gel derived BiFeO<sub>3</sub> ceramics, *Materials Letters*, 1159-1161.

<sup>42</sup> Wei, J., Xue, D., 2008, Low temperature synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles by ethylenediaminetetraacetic acidcomplexing sol-gel process, *Materials Research Bulletin* **43**, 3368-3373.

<sup>43</sup> Clusing, B. L., Kolesnichenko, V. L., O'Connor, C. J., 2004, Sol-gel review: Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, *Chemical Reviews*, **104**, 9, 3919-3921

<sup>44</sup> Xu, J-H., Ke, H., Jia, D.-C., Wang, W., Zhou, Y., 2009, Low-temperature synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanopowders via a sol-gel method, *Journal of alloys and Compounds*, **472**, 473, 477.

<sup>45</sup> Kim, W.-S., jun, Y.-K., Kim, K-H., Hong, S.-H., 2009, Enhanced magnetization in Co and Ta-substituted BiFeO<sub>3</sub> ceramics, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 3262,3265.

<sup>46</sup> Nawala KS, Grag A, Upadhyaya A., 2008, Effect of samarium doping on the properties of solid-state synthesized multiferroic bismuth ferrite, *Mater Lett* **62**, 6-7, 878-871.

<sup>47</sup> Zhang ST, Zhang Y, Lu MH, Du CL, Chen YF, Liu ZG, Zhu YY, Ming NB, 2006 , Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of Bi<sub>1-x</sub>LaxFeO<sub>3</sub> ceramics, *Appl Phys Lett* **88**:162901

- <sup>48</sup> Lee YH, Wu JM, Lai CH 2006, Influence of La doping in multiferroic properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films Appl Phys Lett 88, 4, 042903
- <sup>49</sup> Das SR, Choudhary RNP, Bhattacharya P, Katiyar RS, Dutta P, Manivannan A, Seehra MS, 2007, Structural and multiferroic properties of La-modified BiFeO<sub>3</sub> ceramics J Appl Phys 101:034104
- <sup>50</sup> Khomchenko, V.A., Paixão, J.A., Shvartsman, V.V. orisov, P. Kleemann, W. Karpinsky, D.V., Kholkin, A.L., 2010, Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub>, Scripta Materiala, **62**, 238-241.
- <sup>51</sup> Karimi, S., Reaney, I.M., Han, Y., Pokorny, J., Sterianou I., 2009, Crystal chemistry and domain structure of rare-earth doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics, J. Mater. Sci, **44**, 5102-5112.
- <sup>52</sup> Cui, S., 2010, Enhanced ferroelectric properties in BiFe<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub> thin films, Journal of alloys and compounds **508** 520-522.
- <sup>53</sup> S.K. Singh, H. Ishiwara, K. Maruyama, 2006, Room temperature ferroelectric properties of Mn-substituted BiFeO<sub>3</sub> thin films deposited on Pt electrodes using chemical solution deposition Appl. Phys. Lett. 88, 262908-262913.
- <sup>54</sup> Shannon, R.D., 1976, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides Acta Crystallogr. ,Sect.A: Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystal-logr. **32**, 751-767.
- <sup>55</sup> Chung, C.F., Lin, J.-P., Wu, J.-M. , 2006, Influence of Mn and Nb dopants on electric properties of chemical-solution-deposited BiFeO<sub>3</sub> films, Appl. Phys. Lett. 88(2006)242909-11
- <sup>56</sup> Yin, Z., Liu, J., Hu, G., Wu, W., Yang, C., 2011, Effects of Mn substitution on ferro- and piezoelectric properties of Bi<sub>0.86</sub>Sm<sub>0.14</sub>FeO<sub>3</sub> thin films, Journal of Alloys and Compounds **509**, 3766-3770.
- <sup>57</sup> Sepiarsky, M., Stachiotti, M.G., Phillpot S.R., 2005, Interatomic potentials: Ferroelectrics, Handbook of Materials Modeling, 527-45
- <sup>58</sup> Rabe, K., Ahn, C.H., Triscone, J.-M., 2007, Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective, Topics Appl. Physics, **105**, 175-218. Spaldin, N.A.
- <sup>59</sup> A. Safari, R.K. Panda and V.F. Janas. 1996. Ferroelectricity: Materials Characteristics & Applications. Trans Tech Publications. Advanced Ceramic Materials. Switserland. Pags 35-70.
- <sup>60</sup> Xiaoding Qi, Ming Wei, Yuan Lin, Quanxi Jia, Dan Ahí, Joonghoe Dho, Mark G. Blamire, MacManus-Driscoll Judith L. 2004. High-resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films. Applied Physics Letters 86, 071913.
- <sup>61</sup> R. E. Cohen, 2000, Theory of ferroelectrics: A vision for the next decade and beyond, J. Phys. Chem. Solids **61**, 139–146
- <sup>62</sup> Halasyamani, p.S., Poeppelmeier, K.R., 1998, Non-centrosymmetric oxides, *Chem. Mater.* **10**, 2753-2769.
- <sup>63</sup> Bersuker, I.B., 2001, Modern aspects of the Jahn-Teller theory and applications to molecular problems, Chem. Rev., **101**, 1067-1114
- <sup>64</sup> Cohen, R.E., Krakauer, H., 1990, Lattice dynamics and origins of ferroelectricity in BaTiO<sub>3</sub>: Linearized-augmented-plane-wave total energy calculations, Phys Rev B, **42**, 6416-6423.
- <sup>65</sup> Kuroiwa, Y., Aoyagi, S., Sawada, A., 2001, Evidence for Pb-O covalency in tetragonal PbTiO<sub>3</sub>, Phys Rev Lett, **87**, 217601.
- <sup>66</sup> Jian, Y., JunHao, C., 2008, Progress and prospect for high temperature single-phased magnetic ferroelectrics, **53**, 14, 2097-2112
- <sup>67</sup> Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata: Evidence for PbO covalency in tetragonal PbTiO<sub>3</sub>, Phys. Rev. Lett. 87, 217601 (2001)
- <sup>68</sup> R. E. Cohen, 1992, Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, Nature 358, 136–138
- <sup>69</sup> Ishiwara, H., Okuyama, M.m Arimoto, Y., 2004, Ferroelectric Random Access Memories, Topics Appl. Phys, **93**, 149-164.