



Centro de Investigación de Materiales Avanzados

Síntesis, estructura y propiedades de  $\text{BiFeO}_3$  con diversos dopantes

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

Presenta:

Alumno: M.C. Jesús Martín Silva Aceves

Asesor: Dr. Luís Fuentes

Co-Asesor: Dra. Hilda Esparza

Asesor Externo: Dr. Héctor Camacho

Índice	
Titulo	
Dedicatoria	
Agradecimientos	
Índice	2
<b>I. Resumen</b>	<b>5</b>
Abstract	5
<b>II. Introducción</b>	<b>6</b>
2.1    Materiales Multiferroicos	6
2.2    BiFeO <sub>3</sub>	8
2.3    Estructura Cristalina	9
2.4    Termodinámica del BiFeO <sub>3</sub>	11
2.5    Cerámica	12
2.6    Dopaje en BiFeO <sub>3</sub>	13
2.7    Métodos de síntesis en cerámica de BiFeO <sub>3</sub> pura y dopada	14
2.7.1    Reacción de estado sólido convencional	16
2.7.2    Sinterización de fase líquida	18
2.7.3    Mecano activación	19
2.7.4    Sol-gel	20
2.7.4.1    Complejo metálico	20
2.7.4.2    Método pechini	20
2.7.4.3    Complejo polimérico	21
2.7.4.4    Método Etilen- glicol	23
2.7.5    El método Co-precipitación	24
2.7.6    Síntesis hidrotermal	25
2.7.7    Sonoquímica	25
2.7.8    Método de combustión	26
2.8    Aplicaciones	26
2.9    Resumen de la revisión de literatura	30
2.10   Objetivo general	33
2.11   Objetivos Particulares	33

<b>III</b>	<b>Metodología experimental</b>	<b>34</b>
3.1	Material	34
3.2	Síntesis	35
3.3	Calcinación	38
3.4	Sinterización	39
3.5	Blancos para la deposición de películas delgadas.	39
3.6	Caracterización	40
3.6.1	Difracción de rayos X	40
3.6.2	Microscopia	40
3.6.3	Medición de lazos de histéresis ferroeléctrica	40
3.6.4	Constante dieléctrica	41
3.6.5	Medición de lazos de histéresis magnética	41
<b>IV</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>42</b>
4.1	Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ( $x=0.05, 0.075, 0.10$ y $0.125$ )	42
4.1.1	Análisis Termogravimétrico	42
4.1.2	Difracción por rayos X	43
4.1.3	Microscopía	48
4.2	Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ( $x=0.05, 0.075, 0.10$ )	50
4.2.1	Difracción de rayos X	50
4.2.2	Refinamiento de Rietveld	50
4.2.3	Microscopía	53
4.2.4	Mediciones eléctricas	55
4.2.5	Mediciones magnéticas	57
4.3	Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ( $x=0.05, 0.10, 0.15$ ) ( $y=0, 0.02$ )	58
4.3.1	Difracción de rayos X	59
4.3.2	Calorimetría diferencial de barrido	60

4.3.3	Microscopía	61
4.3.4	Mediciones dieléctricas	62
4.3.5	Lazos de histéresis ferroeléctrica	64
4.3.6	Lazos de histéresis magnética	66
4.4	Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$	67
4.4.1	Difracción de rayos X	68
4.4.2	Lazos de histéresis ferroeléctrica	69
<b>V</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>70</b>
<b>VI</b>	<b>Referencias</b>	<b>73</b>

## **I Resumen**

El  $\text{BiFeO}_3$  es un material que despierta gran interés actualmente. Algunas razones importantes para ello son:

- a) sus elevados parámetros ferro-piezoeléctricos, que lo convierten en un serio competidor para las PZT
- b) su naturaleza multiferroica magnetoeléctrica, es el único material conocido con temperaturas de Curie y Neel superiores a la ambiente.
- c) La no presencia de plomo en su composición.

El tema del presente proyecto de doctorado es la investigación del efecto de variaciones químicas y de proceso de obtención sobre la estructura y propiedades –particularmente electromagnéticas- de variantes del  $\text{BiFeO}_3$  en forma de cerámica.

## **Abstract**

## II. Introducción

### 2.1 Materiales Multiferroicos.

En los últimos años el ferromagnetismo y magnetoelectricidad han atraído el interés de la comunidad científica. Los materiales multiferroicos presentan al menos dos de sus tres propiedades: ferroeléctrica, elástica y magnética. Los multiferroicos magnetoeléctricos, además de presentar la propiedad ferroeléctrica y ferromagnética también muestran un efecto de acoplamiento magnetoeléctrico (Un campo magnético induce una polarización (P) o un campo eléctrico induce una magnetización (M) ), lo cual fue predicho por Pierre Curie en el siglo 19 [11].

Estos materiales tienen alta permitividad dieléctrica y alta permeabilidad magnética, por lo que podrían reemplazar con un solo componente la bobina y el capacitor de un circuito resonante, lo que permitirá, la miniaturización de la tecnología de los teléfonos celulares [22].

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

El mineral  $\text{CaTiO}_3$  descubierto por el mineralogista ruso Rose en 1839 debe su nombre de perovskita al ministro ruso L. A. Perovskiy. Actualmente da nombre a una extensa familia de compuestos de fórmula química general  $\text{ABO}_3$  con una red tridimensional de octaedros de oxígenos  $\text{BO}_6$ . Sólo algunos de estos compuestos

presentan simetría cúbica a temperatura ambiente, mientras que la mayoría, son variantes distorsionadas motivadas por giros o distorsiones de los octaedros.

Los óxidos tipo perovskitas son conocidos por el gran número de propiedades físicas que pueden presentar, las cuales pueden controlarse mediante tres aspectos: composición química; puede variar mediante el dopado usado y sustituciones catiónicas, la estructura cristalina es modificada por las características estereoquímicas de los iones que los constituyen; y los métodos de síntesis utilizados, influyen fuertemente en la mesoestructura de los materiales. Las perovskitas ideales presentan una estructura tridimensional, simetría cúbica y responden a la fórmula general  $ABO_3$ . Su estructura está constituida por octaedros  $BO_6$  que se unen entre sí, compartiendo todos sus vértices, dando lugar a una distribución infinita de octaedros en las tres direcciones del espacio. Los cationes A, de mayor tamaño que los B, se sitúan en huecos cuboctaédricos entre los citados octaedros.

La investigación de más materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos inicio en Rusia en los cincuentas (Perovskitas mixtas), con la sustitución de algunos cationes B  $d^0$  en óxidos de perovskitas ferroeléctricas por cationes  $d^n$  magnéticos, con la esperanza de que el desplazamiento del dipolo permaneciera sin cambio y que la interacción de intercambio entre los iones magnéticos diluidos sea lo suficiente mente fuerte para dar un ordenamiento magnético. El primer material sintético ferromagnético y ferroeléctrico,  $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3-xPb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ , fue producido a principios de los sesentas. El Mg y el W son diamagnéticos y presentan ferroelectricidad y el ión  $d^5 Fe^{+3}$  es responsable del ordenamiento magnético. Otros ejemplos incluyen el ordenamiento en sitio (B) como el  $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$ , el cual, es ferroeléctrico y ferromagnético; Sitio B desordenado  $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  el cual es ferro eléctrico y antiferromagnético. Como resultado de la disolución de los iones magnéticos, todos estos materiales tienen temperatura de Curie o Neel mas bajas.

Se conocen otras perovskitas que tienen orden magnético y ferroeléctrico. Estos incluyen las manganitas con elementos de las tierras raras, como Ytrio y pocos compuestos los cuales el Bi es un catión grande, ver tabla 2.1. [13].

Tabla 2.1. Materiales Magnetoeléctricos con sus temperaturas de Curie y Neel adaptada de smolenski [12].

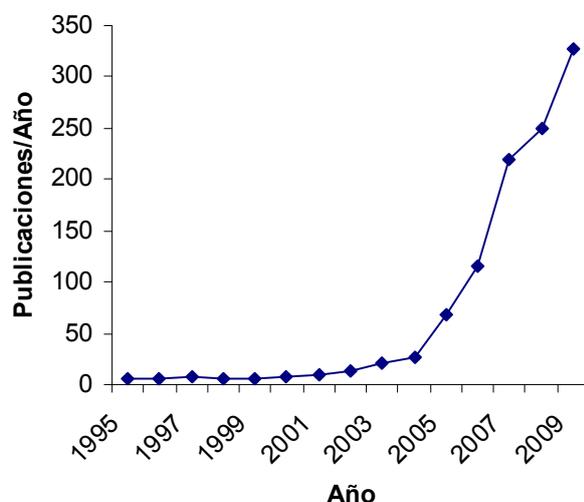
Compuesto	Tipo de orden eléctrico	Tipo de orden Magnético	Tc(K)	TN(K)
$\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	FE	AFM	178	363
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	FE	AFM	387	143
$\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	FE	WFM	68	9
$\text{Pb}(\text{Mn}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$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

## 2.2 BiFeO<sub>3</sub>

En 1960 se realizaron muchos experimentos sobre BiFeO<sub>3</sub> pero la mayoría no reportó sus propiedades ferroeléctricas, principalmente debido a su alta conductividad eléctrica por la presencia de fases impuras, pobre calidad en las

muestras y volatización del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Se han reportado varias fases impuras principalmente compuestos  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ . Se sabe que la presencia de estas impurezas presentan altas fugas de corriente y pobre comportamiento ferroeléctrico en el  $\text{BiFeO}_3$ .

En los últimos años el  $\text{BiFeO}_3$  ha logrado gran interés por la comunidad científica internacional, ya que ha aumentado el número de publicaciones científicas de manera exponencial desde el 2005 ver grafica 2.1.



Grafica 2.1. Artículos publicados por año de  $\text{BiFeO}_3$ . Fuente Isi web of knowledge

### 2.3 Estructura Cristalina

El  $\text{BiFeO}_3$ , de una sola fase, es conocido por ser el único material prototipo que posee a la vez una alta temperatura ferroeléctrica de Curie  $T_C = 1143 \text{ K}$  y alta temperatura antiferromagnética de Neel  $T_N = 643 \text{ K}$ . Estructuralmente el  $\text{BiFeO}_3$  tiene una estructura romboédrica distorsionada con el grupo espacial  $R3c$  a temperatura ambiente en el cual las constantes de red se determinaron  $a_H = 5,587 \text{ \AA}$ ,  $c_H = 13,867 \text{ \AA}$  para una celda unitaria hexagonal con seis moléculas ó  $A_R = 5,638 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 59,348^\circ$  para una celda unitaria romboédrica con dos moléculas. Principalmente presenta tres distorsiones las cuales son responsables

de la existencia de una polarización espontánea a lo largo de la dirección hexagonal [001] (es decir,  $[111]_{\text{CUB}}$ ): los octaedros de oxígeno son distorsionados y girados  $\pm \alpha = 13,8^\circ$  a lo largo del eje de orden 3 (figura 2.2) con distancias O-O mínima y máxima de 2.71 y 3.02 Å, respectivamente. Los átomos de bismuto y hierro son desplazados con respecto al centro del octaedro por 0,54 y 0,13 Å, respectivamente, a lo largo del eje de orden 3. [72].

Estos datos estructurales implican que  $\text{BiFeO}_3$  es un ferroeléctrico, manejado por la actividad estereoquímica del par solitario  $6s^2$  del  $\text{Bi}^{3+}$ .

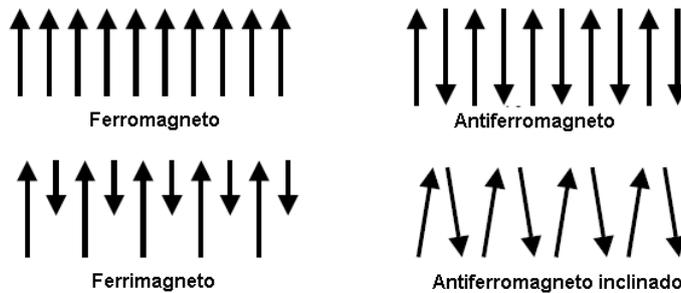


Figura 2.1 Tipos de magnetismos

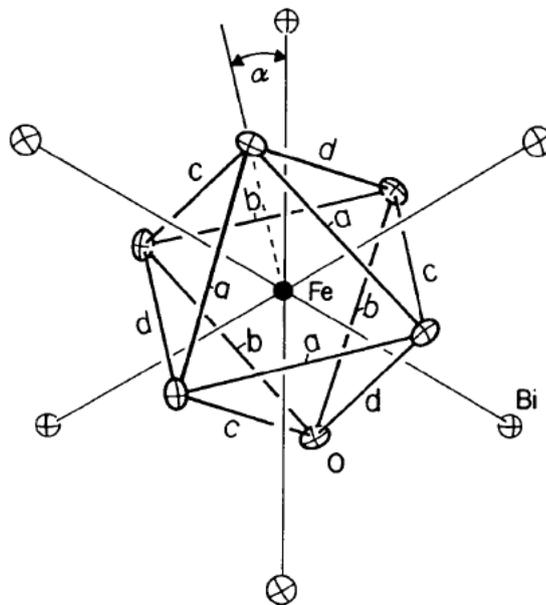


Figura 2.2. Perovskita de  $\text{BiFeO}_3$  vista a lo largo del eje de orden 3

El compuesto exhibe antiferromagnetismo inclinado tipo-G ver figura 1. Con una estructura magnética la cual muestra una modulación cicloidal de espín con un período de 62 nm Figura 2.3.

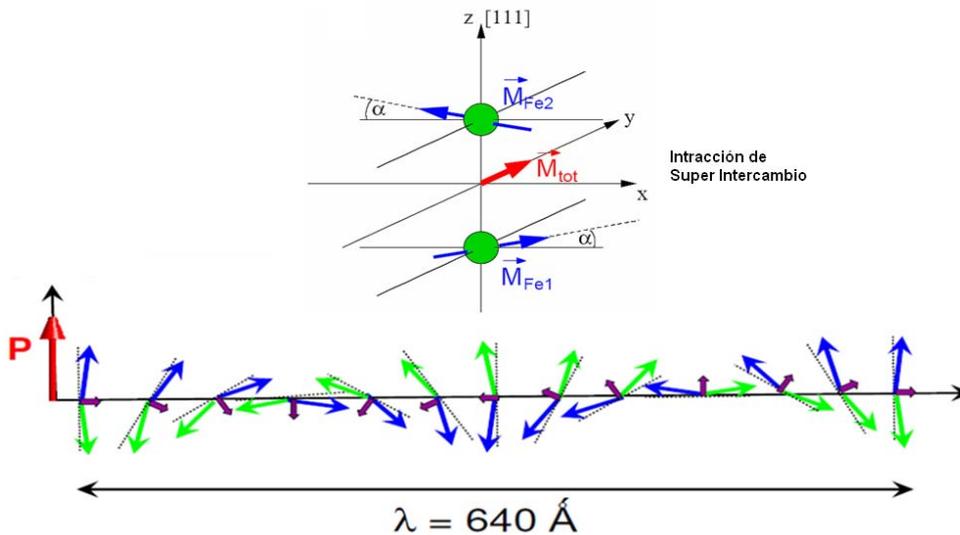


Figura 2.3 Representación esquemática de la cicloide de los espines.

## 2.4 Termodinámica del BiFeO<sub>3</sub>

Es muy difícil obtener muestras puras de BiFeO<sub>3</sub> por lo que es necesario tener en cuenta el papel que juega la cinética y termodinámica en la síntesis. Como se muestra en el diagrama de fase del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la figura 2.4, dos de las impurezas Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> y Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> se pueden formar, junto con estructura perovskita BiFeO<sub>3</sub>. La alta volatilidad del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduce a la formación de fase Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> pobre en Bi, pero con un pequeño exceso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los reactivos, se puede compensar la pérdida de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero conduce a la formación de la fase rica en Bi, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub>. Las investigaciones mediante análisis térmico diferencial muestran que la cinética de reacción en la mezcla equimolar de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es compleja: la reacción por debajo de 675 °C es incompleta, pero cuando la temperatura aumenta por encima de 675 °C se descompone muy lentamente el BiFeO<sub>3</sub> en Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> y se descompone rápidamente en Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> por encima de 830 °C. Para evitar la formación de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, inicialmente se trató de sintetizar

BiFeO<sub>3</sub> utilizando reacciones en estado sólido y el crecimiento de monocristal utilizando el método de flujo, el cual hace uso de un exceso muy grande de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100%), pero la desventaja de esta técnica es que forma gran cantidad de la fase Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> que no puede separarse fácilmente de BiFeO<sub>3</sub> con un buen rendimiento, incluso a través de lixiviación con ácido nítrico [73].

Por lo tanto es de interés señalar que el bajo ferromagnetismo reportado en la cerámica policristalina de BiFeO<sub>3</sub> y en la películas delgadas, es de hecho, sobre todo debido a la presencia de una pequeña cantidad de impurezas magnéticas.

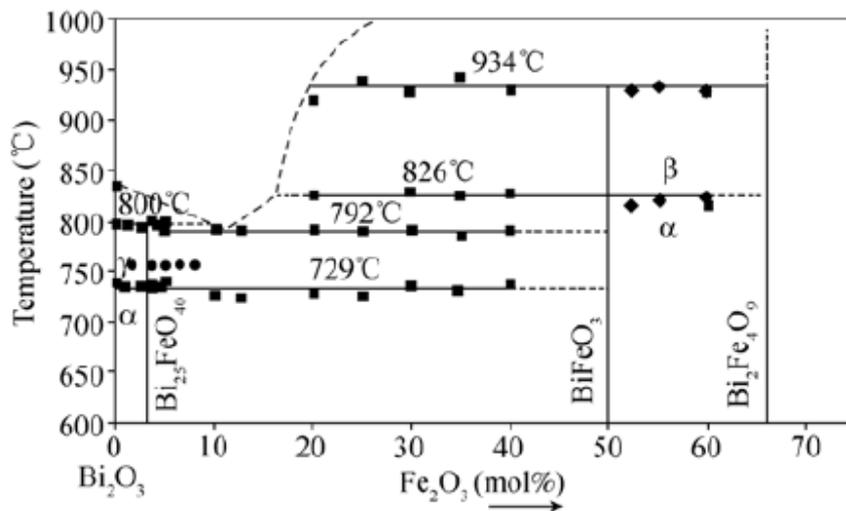


Figura 2.4 diagrama de Fase del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

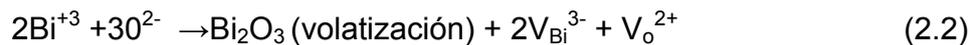
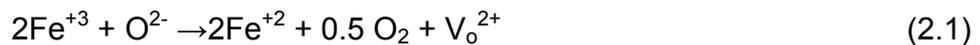
## 2.5 Cerámica

Como se mencionó anteriormente, la propiedades cinéticas y termodinámicas del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan un rango muy limitado de sinterización a través del cual se puede obtener un BiFeO<sub>3</sub> puro de una sola fase. La técnica de sinterización rápida de fase-líquida ha sido desarrollado por el grupo de Liu y ampliamente utilizada para sintetizar BiFeO<sub>3</sub> de alta pureza de una sola fase. Los gránulos de cerámica preparados pueden exhibir alta resistividad del orden de  $6,7 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$  bajo un campo eléctrico externo de 100 kV / cm, y se observaron ciclos de histéresis ferroeléctricos saturados a temperatura ambiente con una polarización

espontánea = 8,9  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , polarización remanente  $P_r = 4,0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , y campo coercitivos de  $E_c = 39 \text{ kV} / \text{cm}$  bajo un campo aplicado de  $100 \text{ kV} / \text{cm}$  para la muestra sinterizada a  $880 \text{ C}$  por  $450 \text{ seg}$  [22].

## 2.6 Dopaje en $\text{BiFeO}_3$

Dos condiciones son necesarias para que se presente el efecto magnetoelectrico en el  $\text{BiFeO}_3$ . Condición uno, la muestra debe de presentar un comportamiento ferroelectrico con baja corriente de fuga. Condición dos, las muestras deben desplegar una magnetización remanente ( $M_r$ ), al menos no cero o al menos un ordenamiento antiferromagnético inclinado. Para cumplir la condición uno las muestras de una sola fase con un densidad de corriente de fuga suficientemente baja tienen que ser preparadas para evitar la ruptura dieléctrica durante la aplicación de un alto voltaje( es decir  $< 30 \text{ mA}/\text{m}^2$  en un campo de  $150 \text{ kV}/\text{cm}$ ). Desafortunadamente este no es el caso del  $\text{BiFeO}_3$  donde existen considerables cantidades de defectos en las muestras, a causa de ión  $\text{Fe}^{2+}$ , vacancia de oxígeno ( $V_o^{2+}$ ) y/o vacancia por bismuto ( $V_{\text{Bi}}^{3-}$ ) debido a la transformación del ión  $\text{Fe}^{+3}$  en  $\text{Fe}^{+2}$  y/o volatilización del ión  $\text{Bi}^{3+}$ , de acuerdo a los siguientes mecanismos de reacción[63]:



La existencia de vacancias de  $V_o^{2+}$  de acuerdo a la ecuación 1 y 2 presentan una reducción de la resistividad eléctrica y como resultado mayor fuga de corriente. Para cumplir con la condición dos la estructura magnética con modulación cicloidal de espín debe ser destruida. Sin embargo aún no existe la forma más efectiva para destruirla sin debilitar el orden ferroelectrico. Es posible que colapse utilizando campos magnéticos  $> 10 \text{ T}$ , por lo tanto la forma mas conveniente y económica es modificando la estructura del  $\text{BiFeO}_3$  por medio de la substitución del sitio A. En la tabla 2 se muestran los metales con los que se han realizado

substituciones a nivel cerámica y en la tabla 3 elementos utilizados en substituciones en laminas delgadas.

Tabla 2.2 Metales utilizados en cerámica.

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

Investigaciones recientes [53] muestran que una substitución en el sitio B con metales de transición permiten reducir las corrientes de fuga entre los principales están el Mn<sup>4+</sup> y Ti<sup>4+</sup> y reconocen la posibilidad de suprimir la modulación cicloidal de espín con una substitución parcial del ión del sitio A, lo cual ha motivado a numerosos estudios ( ver apéndice A).

En la grafica 2 muestra que el 70 % de los trabajos realizados con dopantes utilizan el método de estado sólido el otro 30 % utiliza el método por sol gel, donde se tienen las ventajas de obtener tamaños de partícula mas pequeña, la temperatura de calcinación a la que se obtiene la fase es menor a los 600 C lo que evita que se presente perdida de bismuto.

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

Los óxidos tipo perovskita se preparan tradicionalmente a través de la reacción de estado sólido de óxidos simples a altas temperaturas o por la mecánoactivación a

bajas temperaturas [7]. Recientemente, los métodos químicos [8] han recibido una gran atención. Técnicas típicas de esta familia son: a) sol-gel, que incluye complejo de metálico [9], Etilen glicol [10], el método Pechini [11] precursor polimérico [12], b) hidrotermal [13] c) sonoquímica[14], d) co-precipitación [8] y e) la síntesis de combustión [15]. El siguiente diagrama muestra un panorama de las técnicas de preparación mencionadas:

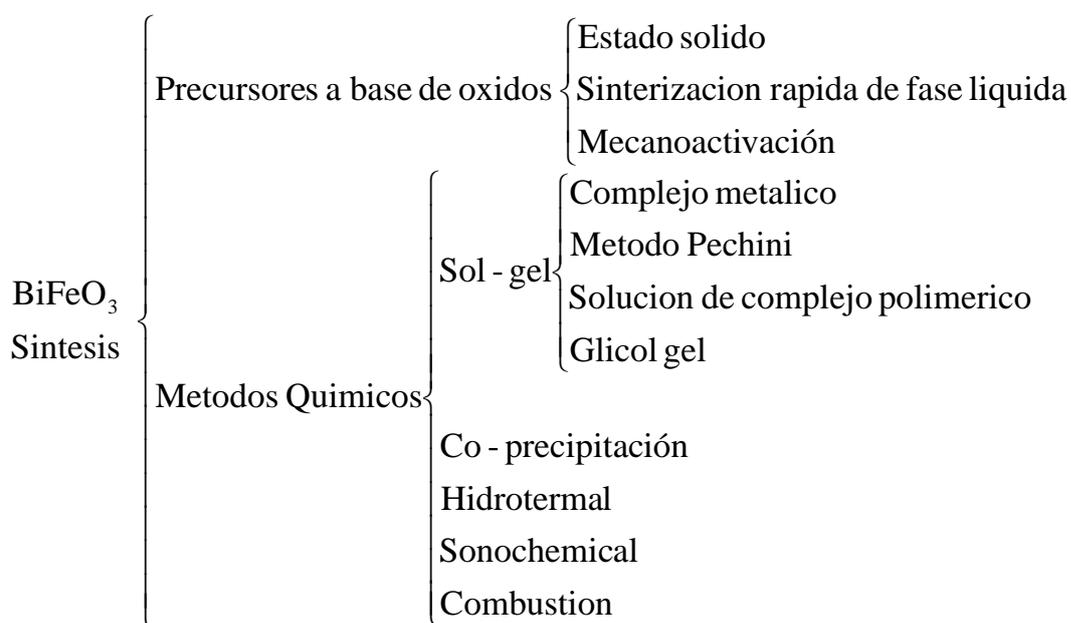


Figura 2.5 Diagrama que muestra las técnicas de preparación de  $\text{BiFeO}_3$

### 2.7.1 La reacción de estado sólido convencional

La ruta tradicional de reacción de estado sólido para la síntesis de  $\text{BiFeO}_3$  consiste en mezclar apropiadamente óxidos o carbonatos metálicos por medio de molienda. La calcinación se realiza a alta temperatura para permitir la interdifusión de los cationes. La reacción química que se produce por la difusión en estado sólido de los iones se caracteriza por una tasa de cinética lenta.

El grado de la mezcla y los tamaños de las partículas del polvo son de particular importancia. La reacción se inicia en el punto de contacto entre los componentes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y continúa sucesivamente por interdifusión iónica a través del producto de la fase del  $\text{BiFeO}_3$ . La reacción inicial es rápida debido a la difusión de las rutas cortas, pero las demás van más lento. En muchos casos, una serie de fases no deseadas aparecen, como  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Una vez que la fase de  $\text{BiFeO}_3$  se obtiene, las muestras se muelen, se prensan y sinterizan para producir un cerámico compacto. Este es el método tradicional más ampliamente utilizado. Es relativamente barato, sencillo y conduce a resultados aceptables. Algunos inconvenientes que se pueden identificar son el pobre comportamiento durante la sinterización, la falta de uniformidad en el tamaño de partícula, la forma, la falta de reproducibilidad, múltiples fases, y la pérdida de estequiometría (debido a la volatilización de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a altas temperaturas). En cuanto al dopado de  $\text{BiFeO}_3$ , un amplio espectro de elementos se han añadido para mejorar las propiedades eléctricas y magnéticas. Baja concentración de dopantes seleccionados también se considera beneficiosa desde el punto de vista de evitar la aparición de fases secundarias. Cambios en la simetría de cristal se pueden producir.

Una encuesta de las variantes preparadas por el método de estado sólido del  $\text{BiFeO}_3$  puro y dopado se da en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Reacción convencional de estado sólido

Ceramica	$x_m$ Inv	$T_c$	$T_s$	$x_m$ SPR	Fases Secundarias	Ref
$\text{BiFeO}_3$		650, 81			$\text{Bi}_2\text{Fe}_{2.75}$	18
$\text{BiFe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$		700,800	800	0.25	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9, \text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$	19
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	0.4	650, 850		0.4	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}, \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	20
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	1			0.005	*	21
$\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$	0.2	780	850	0.05	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9, \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	22
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.3	800	1000	<0.2	$x=0: \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	23
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.2	500, 890	890	0.2	*	24
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.25	960	960	0.15	$x=0: \text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$	25
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	1	800	820-1200	0.1		26
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$	1	800	1000	-	$x=0.2: \text{Triclinico}$	27
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$	0.2	850,920		0.1		28
$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	1	750	950		$x=0.2: \text{Triclinico}$	29
$\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$	0.1	800		0.1	$x \leq 0.07 : \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	30
					$\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$	
$\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$	0.3	650	880 , q,	<0.1	$x=0 : \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	31
					$\text{DyFeO}_3$	
$\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$	1	800	820	0.1	$x \leq 0.05 : \text{Bi}_{36}\text{Fe}_{24}\text{O}_{57}$	32
					$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	
$\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{FeO}$	0.15	650,810			$\text{R3c} \rightarrow \text{P1}$	33
$\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	0.1	800	820	0.10	$x \leq 0.05 : \text{Bi}_{36}\text{Fe}_{24}\text{O}_{57}$	34
					$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	
$\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	0.3	800	810	<0.1	*	35
$\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$	0.15	810	815	0.15	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}, \text{Pr}_6\text{O}_{11}$	36
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$	0.2	500 , q	850	0.15	$x \leq 0.05 : \text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	37
					$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$	0.1	650,810		0.05	$\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$	38
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$	0.3	850	-	0.3		39
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$	0.3	800	820	0.3	$x=0: \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	40
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$	0.35	875		<0.35	$x=0.35: \text{BaO}$	41
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	0.8	780, 850		0.3		42
$\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}$	0.25	900/12		-	$\text{Pm3m}$	43

3

\* Impurezas no reportadas  $\text{BiFeO}_3$   $T_c = T$  de calcinación 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> in °C  $T_s = T$  sinterización  
 $x_m$  Inv =  $x_{\text{max}}$  investigada  $x_m$  SPR =  $x_{\text{max}}$  para un sola fase R3c q= templado

De los dopantes en la Tabla 2.3, los que mostraron un incremento más notable en las propiedades magnéticas son Dy y Ba. Dy, a una concentración de 10%, con una magnetización remanente de 0,12 emu.g<sup>-1</sup> en un campo aplicado de 7 T [30] y un Mr de 0,15 emu.g<sup>-1</sup> en B = 4 T [31]. Ba, con una concentración de 25%, produjo una Mr = 3 emu.g<sup>-1</sup> en un campo magnético aplicado H = 15 kOe ver fig 2.6. En cuanto a las propiedades ferroeléctricas, el Eu en un 10% es interesante, con 2PR = 21,96 μC.cm<sup>-2</sup>.

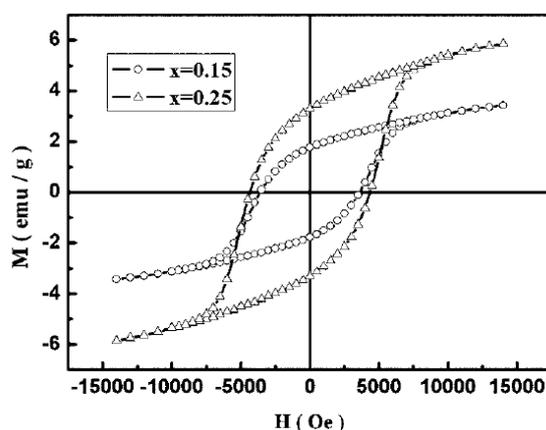


Fig 2.6 Lazos de histeresis magnético de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$   
fuente Appl. Phys. Lett. **88**, 212907 (2006)

### 2.7.2 Sinterización rápida de fase líquida

En la sinterización rápida de fase líquida, la etapa de calcinación se omite. Los pasos iniciales del proceso son los mismos que en la ruta de estado sólido: reactivos de alta pureza  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y polvos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se pesan en proporciones estequiométricas (~ 1:1 mol), se mezclan en un mortero de ágata y se prensan. Las muestras son sinterizadas a 880 ° C durante 450 s (alta velocidad de calentamiento, período de sinterización corto y baja velocidad de enfriamiento). El punto de fusión del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es 817 ° C, la aparición de la fase líquida parece jugar un papel importante durante la reacción de la síntesis. La fase líquida acelera la

síntesis, facilita la sinterización y probablemente previene la formación de una segunda fase. La densidad de la cerámica que se obtiene es muy alta.

La tabla 2.4 contiene un resumen de  $\text{BiFeO}_3$  y variantes, que han sido reportados en la literatura, obtenidas por sinterización de rápida de fase líquida.

Tabla 2.4: sinterización rápida de fase líquida

Cerámica	$x_m\text{Inv}$	$T_s$ (°C)	$x_m\text{SPR}$	Fases Secundarias	Ref
$\text{BiFeO}_3$		880			44
$\text{BiFeO}_3$		860			45
$\text{BiFeO}_3$		880			46
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.4	865	<0.3	$x \geq 0.3$ : $\text{LaFeO}_3$	47
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.25	855	0.05		48
$\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{FeO}_3$	0.2	855	0.15	$x > 0.05$ : *	49
$\text{Bi}_{0.875}\text{Sm}_{0.125}\text{FeO}_3$	0.125	855		P1	50
$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	0.15	855/20	0.05		51
$\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$	0.15	850-870	0.15		52

$\text{BiFeO}_3$  puro obtenido por sinterización rápida muestra una  $2PR = 23.5 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Si es dopado con un 20% de Lantano la  $2PR$  se convierte en  $19,6 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . [48]. El dopaje con un 12,5% Sm da un  $2PR = 30,18 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  [50]. En cuanto a las propiedades magnéticas, un 20% de La lleva a un  $M_r = 0,246 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $B = 6 \text{ T}$ ).

### 2.7.3 Mecano activación

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

Maurya et al. Reportó el  $\text{BiFeO}_3$  puro y dopado con Sm [53], [54] obtenidos por el método de mecano activación. Óxidos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  se mezclaron y posteriormente se molieron hasta por 100 horas en un molino planetario de bolas de alta energía. La molienda lleva una mezcla de los ingredientes a escala atómica, formando así una mezcla homogénea amorfa. En la reacción de estado

sólido convencional,  $\text{BiFeO}_3$  se forma a temperaturas por encima de  $825\text{ }^\circ\text{C}$ . Con este método, la calcinación es a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y se forma la fase de  $\text{BiFeO}_3$ . Pequeñas cantidades de las fases secundarias se detectan. Las muestras no presentan ciclos de histéresis ferroeléctricos saturados, un efecto por lo que aparece por la corriente de fuga.

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

Freitas y colaboradores [55] produjeron  $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$  polvos. Los Óxidos se mezclaron durante 24 horas y los polvos fueron recocidos a diferentes tiempos a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . En los patrones de difracción de rayos X medidos se detectaron, Eu en la solución sólida en  $\text{BiFeO}_3$  y algunos residuales  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

## **2.7.4 Sol-gel**

### **2.7.4.1 Complejo metálico**

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

### **2.7.4.2 Método Pechini**

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

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

El producto resultante es un éster el cual contiene un grupo hidroxilo alcohólico en su extremo izquierdo y un grupo ácido carboxílico en su extremo derecho, de manera que puede reaccionar con otro ácido di-carboxílico y este último con otro di-alcohol para formar un tetrámero. Este tipo de reacción ocurre en secuencia, que conduce a una molécula polimérica. La patente original del proceso Pechini es la formación de una resina polimérica producida a través de la poliesterificación entre un complejo metal-quelante usando ácidos carboxílicos (ácido cítrico, málico) y un alcohol como el etilén glicol. Ácido cítrico y etilén glicol es la pareja más empleada en el método Pechini.

#### **2.7.4.3 Complejo polimérico**

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

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

Una ruta de preparación prometedora ha sido reportada por Liu et al [79].  $\text{BiFeO}_3$  puro en polvo fueron sintetizados por la solución de PCS.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fue disuelto en  $\text{HNO}_3$ , mezclado en un 5% PVA ( $M_n = 79.000$ ) y la solución se agitó a la temperatura de  $70^\circ\text{C}$ .  $\text{Fe}(\text{NO})_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  se añadió a la solución. El xerogel se calentó en un horno a  $250^\circ\text{C}$  durante 2 horas y el precursor se calcinó a  $400\text{-}700^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El factor clave es la proporción molar de los metales y los grupos hidroxilo del PVA ( $M_n + \text{-OH}$ ).  $\text{BiFeO}_3$  puro se formó a partir de  $M_n + \text{-OH} = 2:1$  a temperatura de  $400^\circ\text{C}$ .

Según lo informado por Jayakumar et al [80],  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$  ha sido preparado por el método de pirólisis a partir de precursores de xerogel. nitrato bismuto pentahidratado, nitrato férrico nanohidratado y nitrato de bario se disuelven junto con PVA en agua destilada. Acido acético se añadió a esta solución. El producto se secó a  $150^\circ\text{C}$  y además se calienta a  $825^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Difracción de rayos X y el área de difracción de electrones seleccionada muestra que  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$  tiene una estructura tetragonal. Se obtuvo ciclo de histéresis ferroeléctrica no saturado.

Tabla 2.5: Complejo Metálico

Cerámica	$x_m\text{Inv}$	Solvente , Agente Quelante	$T_{\text{Drie}}$	$T_{\text{Cal}}$	$T_{\text{Sint}}$	$x_m\text{SPR}$	Fases Secundarias	Ref
$\text{BiFeO}_3$		$\text{HNO}_3$ 2N, Acido Oxálico	130	600	-		*	56
$\text{BiFeO}_3$		$\text{HNO}_3$ (20%), EDTA	130	600	-			57
$\text{BiFeO}_3$		$\text{HNO}_3$ 2N, Acido tartárico	150- 160	600	-			58
$\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	0.1	2-metoxietanol $\text{H}_2\text{O}$ Acido Cítrico	80	500	850	0.1		59
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.4	$\text{H}_2\text{O}$ , Acido Oxálico	150	550	-	<0.2	$x < 0.4$ : *	60
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	0.2	$\text{H}_2\text{O}$ , Acido Cítrico	130	860	850	<0.2	$x \leq 0.05$ : $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	61
$\text{Bi}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$	0.1	$\text{H}_2\text{O}$ , Acido Cítrico	80	600	-	0.1	$\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	62
$\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$	0.1	$\text{H}_2\text{O}$ , Acido Cítrico	80	600	-	0.1	$\text{Bi}_{25}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	63
$\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$	0.15	Trietilamina		600- 750	650- 800	0.1	$x \leq 0.05$ : $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	64
$\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$	0.2	$\text{H}_2\text{O}$ , Acido Cítrico Hidróxido de amonio	120	500	-	0.2	$\text{Bi}_{25}\text{Fe}_2\text{O}_{40}$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$	65
$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	0.15	Trietilamina		600- 700	650- 750	0.05	$x \leq 0.05$ : $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	66

Tabla 2.6: Metodo Pechini Modificado

Ceramica	$x_m$ Inv	Solvente, Agente quelante, Agente polimerizante.	$T_{Drie}$	$T_{Cal}$	$T_{Sint.}$	$x_m$ SPR	Secondary phases	Ref
BiFeO <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O, Acido Cítrico, Etilen Glicol	120	600	-			74
BiFeO <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O, Acido Cítrico, Etilen Glicol	100	600	750		Bi <sub>36</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>57</sub> Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	75
BiFeO <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O y HNO <sub>3</sub> , Acido Tartárico, Malico, Maleico, Etilen Glicol	150	500- 600	-			76
Bi <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub>	0.3	Acido Cítrico, Etilen Glicol	90	850	1000	<0.3	x=0: *	77
BiFe <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	0.25	Acido Cítrico, Etilen Glicol	100	400		0.25	Bi <sub>12</sub> (Bi <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>19.5</sub> )	78

### 2.7.7 Método Etilen- glicol.

Park et al [60] empleó una metodología de sol-gel en la síntesis de BiFeO<sub>3</sub>. Disolvió en etilenglicol nitratos Bi y Fe. La presencia de dos grupos hidroxilo en la molécula hace que sea fácil mantener las unidades heterometálicas durante la reacción de hidrólisis. No se detectaron segundas fases. La tabla V muestra un estudio de los resultados mediante la reacción en gel de glicol. Chen et al [73] utiliza 2-metoxietanol y ácido acético. Los polvos se calcinaron a 450 ° C y sinterizaron a 800 ° C por sinterización rápida y luego se enfría rápidamente. Informan que 2PR ~ 56 μC/cm<sup>2</sup> es el valor más alto reportado en la cerámica de BiFeO<sub>3</sub>.

### 2.7.5 El método Co-precipitación

El proceso de co-precipitación involucra la separación de sólidos que contienen iones metálicos en una fase de solución. Una situación ideal es que se presente una precipitación cuantitativa y simultánea de todos los cationes, sin producir la

segregación de los componentes específicos para formar una mezcla completa de los metales precursores.

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

Este problema se puede reducir mediante la introducción de agentes precipitantes que sostienen a los cationes insolubles. Chen et al [81] obtuvo  $\text{BiFeO}_3$  puro de una sola fase. Nitrato de bismuto y el nitrato de hierro disueltos en  $\text{HNO}_3$  a 2N, la solución caía poco a poco a un pH = 9,5 se agregó  $\text{NH}_4\text{OH}$  para poder co-precipitar. Los polvos se lavaron y se calcinaron a  $450^\circ\text{C}$  durante 2 horas, sometido a molienda de bolas por 24 horas y sinterizados  $800^\circ\text{C}$ .

Tabla 2.7: Etilen Glicol-gel

Ceramica	$x_m\text{Inv}$	$T_{\text{secado}}$ °C	$T_{\text{Cal}}$ °C	$T_{\text{Sint.}}$ °C	$x_m\text{SPR}$	Fases Secundarias	Ref
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	0.05	80	450	800, q	0.05	$\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{19.5})$	68
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_3$	0.05	80	450	800, q	0.05	$\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{19.5})$	69
$\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$	0.2	160	400,60 0	-	<0.1	$\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$	70
$\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$	0.3	160	650	-	0.15	$X \leq 0.1: \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	71
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	0.07	80	400,55 0	-	0.07		72

### 2.7.6 Síntesis hidrotermal

La química hidrotermal ha sido ampliamente desarrollada para la síntesis de materiales inorgánicos avanzados que son difíciles de obtener por reacción de estado sólido en altas temperaturas. En particular, los materiales hidratados son principalmente preparados a través de procesos que incluyen la química en que la reactividad se incrementa en condiciones de alta presión y en temperaturas

moderadas. En el uso de un solvente muy por encima de su punto de ebullición, el disolvente se calienta en un recipiente cerrado (autoclave, bomba, etc), de modo que la presión autógena es muy superior a la presión ambiente. Esto aumenta automáticamente el punto efectivo de ebullición del disolvente. En el caso especial en la que el agua es el solvente, a la técnica se le conoce como hidrotermal. Véase la Tabla 2.8.

Síntesis por método hidrotermal asistido por microondas BiFeO<sub>3</sub> Monofásico, sin reactivos de alta pureza, fue obtenido por Prado-Gonjal et al [86]. Una solución de KOH, nitrato de hierro y nitrato de bismuto fueron colocados en una autoclave. Un horno comercial modelo ETHOS 1, que funciona a 2450 MHz, se utilizó a 200 °C.

Tabla 2.8: Síntesis por hidrotermal

Ceramica	$x_m$ Inv	Solvente, Mineralizador	Temp solvente °C	$x_m$ SPR	Ref
BiFeO <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O, NaOH	240		82
BiFeO <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O, KOH	220		83
Bi <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub>	0.15	Etilen Gicol, NaOH, KOH y H <sub>2</sub> O	200	0.15	84
BiFe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	0.09	H <sub>2</sub> O, KOH y HNO <sub>3</sub>	200	0.07	85

### 2.7.7 Sonoquímica

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

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

Un ejemplo de esto es la preparación de BiFeO<sub>3</sub> [87] partículas en el rango de 4-50 nm de tamaño. Los polvos se preparan en una solución bajo vibración ultrasónica. Una solución mixta acuosa de Bi (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se sonica con una potencia de 1500 W a 20 kHz hasta que la precipitación sea total. Una pequeña cantidad de decalina se utiliza para la transferencia de potencia y el surfactante sulfato de sodio se utiliza también para prevenir la aglomeración. El polvo precipitado se recoge, se lava con alcohol y se secan en un horno de vacío a 40 ° C.

### 2.7.8 Método de combustión

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

Tabla 2.9: Metodo de combustión

Ceramica	$x_m$ Inv	Solvente, Combustible	$T_{\text{autocombustion}}$	$x_m$ SPR	Ref
BiFeO <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O , Glicina	202	-	88
BiFe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	0.3	H <sub>2</sub> O , Glicina		≤0.2	89

## 2. 8 Aplicaciones

La polarización remanente (Pr) de 100 μC/cm<sup>2</sup> a través de la dirección polar [111] es la Pr mas grande de cualquier perovskita ferroeléctrica y es aproximadamente el doble de Pr de los materiales mas usados en memorias ferroeléctricas (PZT).

Además a diferencia del PZT, el  $\text{BiFeO}_3$  es libre de plomo lo cual es un beneficio en cuestiones de salud y seguridad.

Las memorias ferroeléctricas (FRAM) no volátiles de alta velocidad tienen una capacidad hasta 90 nm por nodo. La Pr que puede alcanzar el PZT, limitado por el proceso de manufactura de semiconductores, es de  $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Para que haya un avance en la disminución del tamaño del nodo Fujitsu[53] ha realizado estudios recientes a nivel prototipos con  $\text{BiFeO}_3$  dopado con manganeso como posible sustituto del PZT, el resultado obtenido es una Pr de  $110 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . la cual es cinco veces mayor a la del PZT. La corriente de fuga fue suprimida por la sustitución de iones de Mn con un mayor número de valencia. El  $\text{BiFeO}_3$  dopado tiene suficiente Pr para generar tecnología de 65 nm por nodo con una operación estable. Sin embargo tiene la limitante de no alcanzar la polarización inversa cuando se aplican bajos voltajes, utilizados en los circuitos de 65 nm, a causa del alto campo eléctrico coercitivo. [53]

Además la constante dieléctrica relativa del  $\text{BiFeO}_3$  es una cuarta parte que la del material ferroeléctrico convencional PZT y la temperatura de Curie es de mas de 800 C, el doble del material convencional. Estas propiedades permitirán altas velocidades de escritura/lectura y altas temperaturas de operación.

Importantes obstáculos deben ser removidos, sin mencionar la alta conductividad, tendencia a fatigarse, el hecho de este se descomponga térmicamente a voltajes cercanos al del campo eléctrico coercitivo y que sus coercitividads asimétricas son frecuentemente observadas en las películas de  $\text{BiFeO}_3$  preparadas con el PLD y spin coating. Es conocido que este comportamiento tiene influencia sobre la confiabilidad y tiempo de vida de la FRAM, eventualmente lleva a la falla cuando la información almacenada se recupera.

La segunda aplicación potencial es la propiedad de la piezoelectricidad. El coeficiente piezoeléctrico del  $\text{BiFeO}_3$  es actualmente muy pequeño. Sin embargo su estado fundamental romboédrico mezclado con un ferroeléctrico tetragonal tal como el  $\text{PbTiO}_3$  conduce a una transición de fase morfotrópica (MPB) a una composición  $\text{PbTiO}_3$  del 30 % molar. Esto es importante porque comúnmente se

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

Un nuevo MPB con coeficiente piezoeléctrico mejorado fue reportado para un solución sólida del  $\text{BiFeO}_3$  romboédrico con el  $\text{SmFeO}_3$  ortorrómbico[61].

Otra aplicación que no utiliza el uso de las propiedades magnetoeléctricas del  $\text{BiFeO}_3$  son la emisión de radiación en THz[55]. Cuando una película de  $\text{BiFeO}_3$  recibe un impacto de un láser de femtosegundo emite una radiación de THz. La emisión de THz podrían dar una respuesta ultrarrápida y métodos ferroeléctricos no destructivos para lectura de memorias. Como una ventaja adicional a tales frecuencias la respuesta es insensitiva a las fugas, el cual automáticamente se deshace de uno de los mayores obstáculos para implementar el  $\text{BiFeO}_3$  como material de memorias ferroeléctricas.

Realmente el objetivo principal de las investigaciones del  $\text{BiFeO}_3$  es realizar aplicaciones con el efecto magnetoeléctrico y espíntrónicas.

La principal aplicación sería como memorias, que se pueden escribir con voltaje y leer utilizando el campo magnético. Por medio de un voltaje para la escritura, tiene tres ventajas: este puede ser implementado en un circuito de estado sólido sin partes móviles, con bajo consumo de energía y espesores más pequeños. La lectura de la memoria magnética, en cambio tiene la ventaja de que no es un proceso de lectura destructiva, a diferencia de la lectura ferroeléctrica directa, que exige cambiar la polarización, a fin de leerla. Sin embargo para que puedan trabajar realmente estas memorias, el estado magnético debe ser: a) eléctricamente conmutable y b) magnéticamente leíble. La primera condición que cumple el  $\text{BiFeO}_3$ , se debe a que el plano natural de sus dominios antiferromagnéticos se correlaciona con la dirección polar y la rotación de polarización ferroeléctrica resulta en la rotación de la magnetización de la subred, es decir, el estado magnético de la muestra puede ser cambiado por un voltaje. Por otra parte, la segunda condición no se cumple directamente, porque en el antiferromagnetismo los dominios no se pueden leer fácilmente.

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

capas una antiferromagnética y otra ferromagnética genera una interacción magnética entre los espines. El “Exchange bias” modifica los ciclos de histéresis de la capa ferromagnética, ya sea compensándolos o ampliándolos. Lo relevante aquí es que el voltaje aplicado cambia los dominios antiferromagnéticos subyacentes lo que resultará en cambios en la histéresis ferromagnética de la capa superior, lo cual puede ser leído por los mecanismos convencionales. La aplicación inicial de este concepto fue en el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (que es magnético, pero no ferroeléctrico) [59] y la primera investigación con un multiferroico real ( $\text{YMnO}_3$ ) [61].

La carrera para poner en práctica esta idea mediante  $\text{BiFeO}_3$  (que tiene la ventaja sobre  $\text{YMnO}_3$  que funciona a temperatura ambiente), ha estado marcada por varios sucesos importantes, tales como la observación de “Exchange bias” en el crecimiento de películas delgadas ferromagnéticas sobre  $\text{BiFeO}_3$  [65], la observación de que los dominios antiferromagnéticos pueden ser conmutables por un voltaje [70].

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

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

Magnetorresistencia túnel (TMR) es una extensión de la válvula de espín GMR en la que los electrones que viajan perpendicularmente a las capas, a través de una barrera aislante delgada (en sustitución del espaciador no ferromagnético). Al

hacerlo, uno puede, simultáneamente, lograr una mayor impedancia y un valor mayor al de la magnetorresistencia.

$\text{BiFeO}_3$  se ha intercalado entre dos metales ferromagnéticos resultando en el túnel de magnetorresistencia [71] figura 8. La memoria magnetoeléctrica basada en “Exchange bias “ que es un multiferroico ferroeléctrico (FE-AFM, capa verde), y un electrodo ferromagnético (azul). Una capa de barrera de túnel  $\text{BiFeO}_3$  (rojo) entre las dos primeras capas ferromagnéticas proporciona los dos estados de resistencia, curiosamente, el  $\text{BiFeO}_3$  podría actuar no sólo como la capa activa magnetoeléctrica, además como la barrera del túnel.

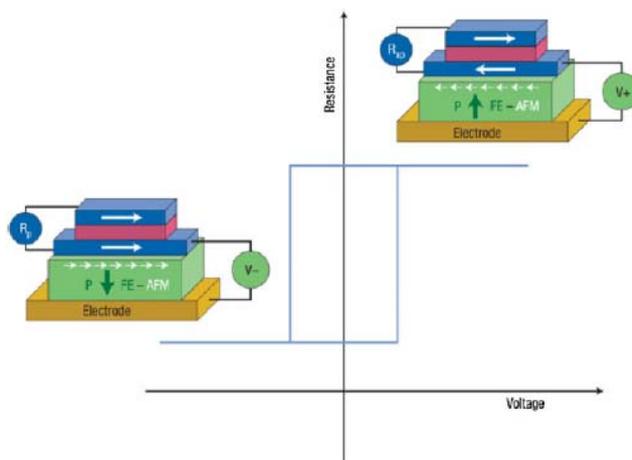


Figura 2.7. Principios de la memoria magnetoeléctrica [74]

## 2.9 Resumen de la revisión de literatura

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

BFO es un material metaestable a temperaturas de sinterización  $\sim 820$  °C. El utilizar la fase líquida del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a  $880$  °C con calentamiento rápido, tiempo mínimo requerido y enfriamiento rápido permiten obtener un material puro. Este método solo ha sido reportado en estudios de propiedades con tierras raras como

dopantes sin alcanzar mejores resultados en ferroelectricidad comparado con el BFO puro. Sin embargo este método solo se ha reportado en metales de transición: Ti y Co en los que se presentan difractogramas con fases secundarias. No hay reportes con Ba probablemente debido al precursor con base a  $\text{BaCO}_3$  no se descompone en el tiempo y la temperatura de sinterización.

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

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

De los metales alcalinos térreos Ba y Sr a partir de concertaciones mayores del 10% se presentan mezclas de estructuras romboedral y tetragonal. Los estudios de Mossbauer muestran que el  $\text{Ba}^{2+}$  no afecta la valencia de  $\text{Fe}^{3+}$ . Las vacancias aumentan conforme se incrementa la sustitución de metales alcalino térreos. El bario es el que alcanza la mayor magnetización de saturación y remanente. Este es el dopante de mayor radio iónico utilizado pero conforme aumenta su concentración la estructura cambia a tetragonal lo cual debilita su comportamiento ferroeléctrico.

Los metales de transición como  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  permiten tener un comportamiento ferromagnético. El  $\text{Mn}^{4+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  sobresalen de los demás por su valencia por que reducen la corriente de fuga. En los estudios reportados con solo el catión A como dopante, con una concentración mayor del 5 % los patrones de difracción muestran fases secundarias las cuales pueden estar asociadas a la saturación de estos metales.

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

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

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

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

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

¿El dopaje con Ba y Co será beneficioso?

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

## 2.10 Objetivo general

Investigar el efecto de las variaciones químicas y del proceso de obtención sobre la estructura y propiedades –particularmente electromagnéticas- de variantes del  $\text{BiFeO}_3$  en forma de cerámica.

## 2.11 Objetivos específicos

1. Sintetizar el  $\text{BiFeO}_3$  con los dopantes seleccionados a través del proceso de sol-gel. Optimizar este proceso para los casos considerados.

2. Caracterizar en detalle desde los puntos de vista químico-estructural y de propiedades electromagnéticas los materiales obtenidos. Esta caracterización incluye:

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

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

## 2.12 Hipótesis:

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

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

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

### III. Metodología experimental.

En la tabla 3.1 se muestran los materiales sintetizados por diferentes métodos químicos de sol- gel.

Tabla 3.1 Materiales sintetizados

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

#### 3.1 Material

En la tabla 3.2 se muestra los precursores comerciales grado reactivo que fueron utilizados en las diferentes síntesis.

Tabla 3.2 precursores utilizados

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

### 3.2 Síntesis

En el procedimiento del método ácido cítrico – etilen glicol se prepara una solución de ácido cítrico en donde se disuelven 10 gr en 100 ml de agua destilada. En un vaso de precipitado se coloca la solución en una relación de mol/ml tapado con un vidrio de reloj y los metales se van agregando de acuerdo a la fig 3.1. La composición de BiBaFeO<sub>3</sub> se sintetizó con dos precursores diferentes con acetil acetonato de Bario con una relación molar 1:4:20 (metales/ácido cítrico/etilen glicol) y la segunda composición con nitrato de Ba tiene con una relación 1:4:16. El vaso se colocó dentro de un cristizador de 6 pulgadas con una cantidad de agua mayor a la del solución del vaso de precipitado con fin de evitar sedimentación de material en la superficie superior alrededor del vaso de precipitado. Para lograr una disolución la temperatura se mantuvo siempre en el rango de 45 a 50 °C a temperatura mayor no hay disolución del nitrato de bismuto.

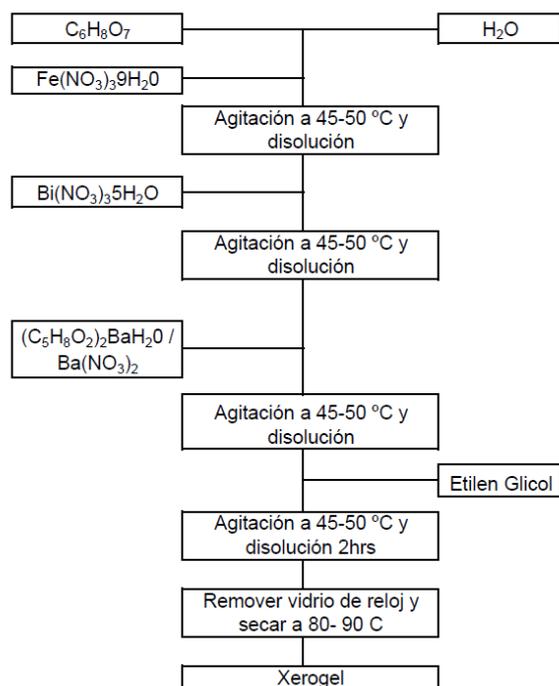


Fig 3.1 Diagrama de flujo del método con ácido cítrico – etilen glicol

El método de ácido tartárico- etilén glicol el hierro se pesó directamente sobre el baso de precipitado después los metales se añadieron, a una relación gr/ml se agregó una solución de  $\text{HNO}_3$  al 1.5N. Una vez los metales disueltos se agregó ácido tartárico en una relación molar de 1/2/ 16 con etilén glicol. La disolución se realiza en baño María.

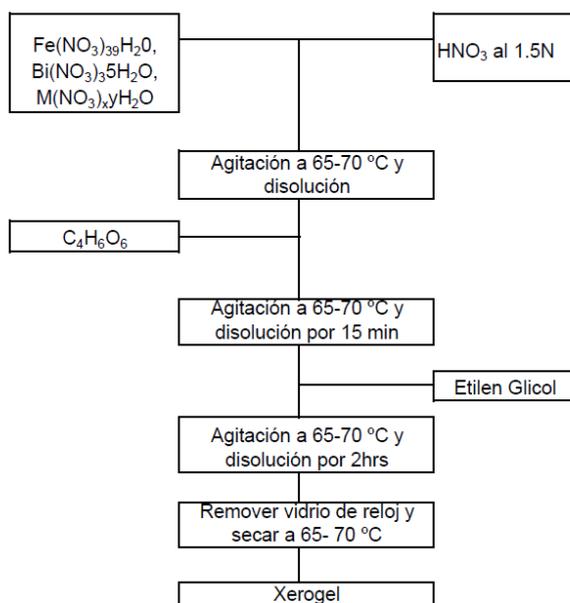


Fig 3.2 Diagrama de flujo del método con ácido tartárico

El método etilén glicol los metales se colocan en el baso de precipitado y se agrega 12 ml etilén glicol por cada 5mmol de  $\text{BiFeO}_3$  y una vez tapado con vidrio de reloj se mantiene por una hora, después se remueve el vidrio y se deja secar como lo muestra la fig 3.3

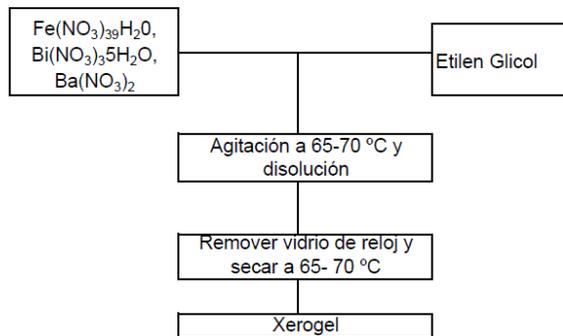


Fig 3.3 Diagrama de flujo del método con etilen glicol

En el método de PVA la disolución es igual al método tartárico. Sin embargo una vez disuelto se agrega PVA al 2% Fig 3.4. Se realizaron tres variantes de este método sin alcoholes en una relación molar de 1.5/1 y con los alcoholes etilen glicol y glicerol a una relación molar de 1.5/1. A diferencia de los otros métodos el vidrio de reloj se remueve al agregar el PVA o los alcoholes.

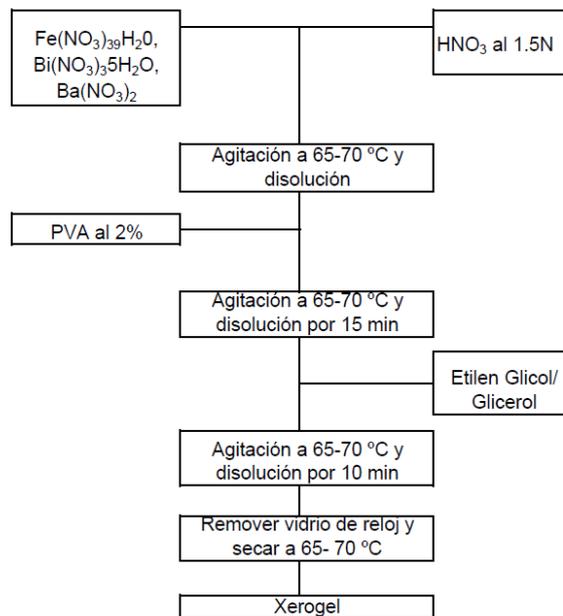


Fig. 3.4 Diagrama del Método de PVA

### 3.3 Calcinación

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

El segundo método consistió en un proceso como se muestra en la figura 3.5 el cual consiste en varias etapas: secado, carbonización (ruptura de cadenas) y formación de la fase.

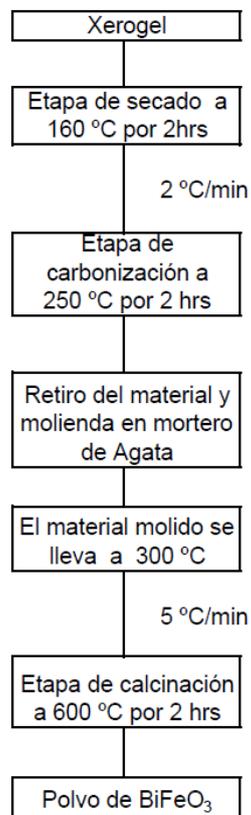


Figura 3.5 Diagrama del método de calcinación

### 3.4 Sinterización

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

por 9 horas con el fin de liberar el los orgánicos del aglutinante presentes en la muestra.

El horno que se utilizo para la sinterización cuenta con un orificio de respiración en la parte superior con un diámetro de 2 “. El horno se llevo a la temperatura de acuerdo a la tabla 4.3. La muestra se coloco dentro de una canasta hecha a base de cable de termopar, se introdujo dentro del orificio del horno y se bajo a una razón de 6 mm/s. Una vez en la parte inferior del horno se mantuvo por un tiempo determinado en base al tipo de dopante como se muestra en la tabla 3.3

Tabla 3.3 Temperaturas de sinterización

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

### 3.5 Blancos para la depositación de películas delgadas.

Se fabricaron dos blancos con la composición  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_3$  en base a la siguiente metodología: por método ácido cítrico –etilen glicol con acetil acetonato de Ba como precursor. El “xerogel” obtenido se calcino a 600 °C por una hora, el material resultante se lixivio por 30 minutos, posteriormente se mezcló con una solución al 2% de PVA, el primer blanco se preno 5000 kg y el segundo a 4000 kg. Las pastillas se mantuvieron por nueve horas a una temperatura de 510 °C para liberar el agente ligante (liberación del PVA) y se sinterizaron a 880 C por

90 minutos, en una atmósfera cerrada con un excedente de polvo de  $\text{BiFeO}_3$  para evitar la evaporación de bismuto en la pastilla.

En la primer pastilla se utilizó un dado con un diámetro de 1.137", después de la sinterización la pastilla se encogió a un diámetro de 0.870", la cual no cumplió con el diámetro del porta muestras del sistema de erosión catódica (Sputtering). Para la elaboración de la segunda pastilla se utilizó un dado con un diámetro de 1.280", y se siguió el mismo método que para la pastilla uno. La pastilla se compacto a un diámetro de 0.980", el es aceptable para introducirlo en el sistema de erosión. Se realizaron rayos X a los blancos, figura 1 y películas figura 3.

### **3.6 Caracterización**

#### **3.6.1 Difracción de Rayos X**

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

#### **3.6.2 Microscopia electrónica de Barrido**

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

#### **3.6.3 Constante dieléctrica**

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

### **3.6.4 Ferroelectricidad**

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

### **3.6.5 Lazos de histéresis Magnéticos**

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

## IV Resultados y discusión

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

#### 4.1.1 Análisis Termogravimétrico

La figura 4.1, muestra los resultados de los termogramas realizados a los polvos obtenidos por los diferentes métodos de síntesis de los polvos sin calcinar para la misma composición de  $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$ . Así como las rampas e isotermas que forman parte del método de calcinación propuesto.

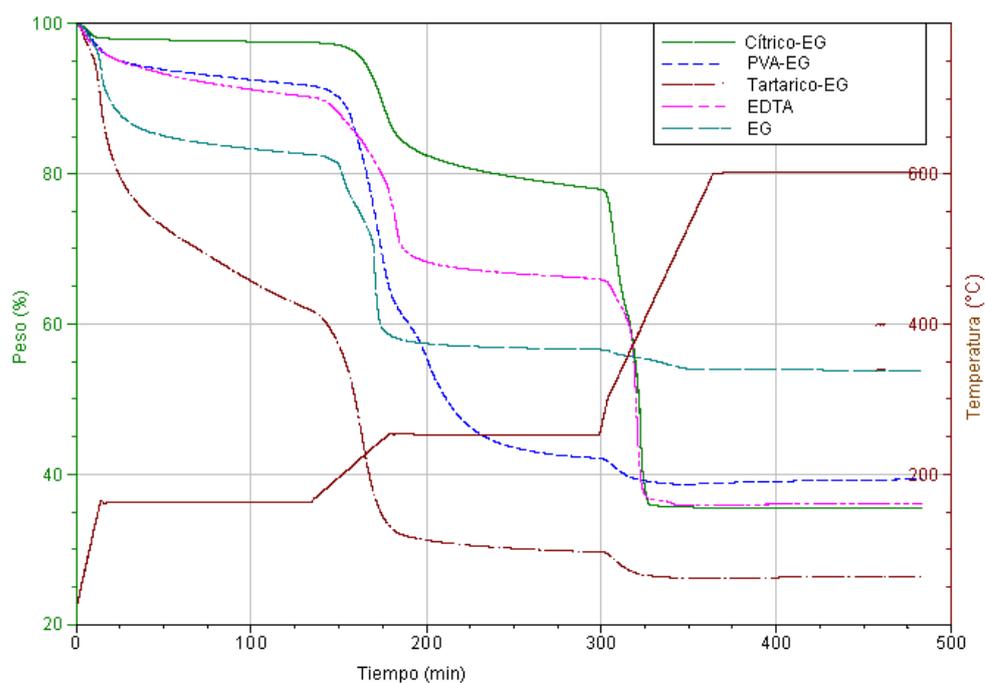


Figura 4.1 Termogramas de los diferentes métodos químicos.

Durante la isoterma de 2 horas a  $160\text{ }^\circ\text{C}$  se evapora el agua ligada. La rampa de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  previene la ignición de los nitratos y orgánicos presentes y en consecuencia evita un incremento de temperatura, una nucleación prematura y formación de fases no deseadas en la literatura Selbach [34] reporta que para

impedir la ignición por método de ácido tartárico - etilen glicol remueve el material en la temperatura de 210 °C durante su calentamiento. En la isoterma de 2 horas a 250 °C se lleva a cabo el rompimiento de las cadenas de carbono a través de la etapa de carbonización.

El método ácido tartárico - EG muestra una mayor cantidad de agua ligada durante su síntesis cerca del 40 %, descomposiciones de los aniones  $\text{NO}_3$  y otras moléculas que contienen ácido nítrico. Después de los 200 °C, durante la isoterma de 250 °C y hasta los 300 °C se presenta una combustión de materiales orgánicos. Entre 300 °C y 330 °C se presenta la liberación de dióxido de carbono. Este comportamiento es muy similar al método de PVA- Etilen glicol en donde ambos se disuelven con ácido nítrico.

En etilen glicol es el método con menor pérdida de peso, debido a la menor cantidad de orgánicos utilizados con poca generación de iones de nitrógeno. Pero con una liberación de  $\text{CO}_2$  más prolongada que los demás métodos.

Los métodos Ácido cítrico- Etilen glicol y EDTA presentan similitudes en cuanto a la forma de obtenerlos aun y cuando no sean los mismos parámetros a controlar como son temperaturas de disolución, en la forma que se añaden los nitratos de una manera secuencial, tiempos de disolución y el tipo de secado. Estos métodos son poco repetibles en la obtención de una fase pura. En la figura 1 ambos presenta un cambio muy abrupto en la caída de peso entre los 300 °C y 330 °C lo cual puede ser la causa de su poca repetibilidad.

#### **4.1.2 Difracción de rayos x**

En el método pechini con ácido cítrico y etilen glicol sin el uso de ácido nítrico como disolvente, la mayoría de la literatura, reporta el uso de hidróxido de amonio para regular el pH y evitar la precipitación y cristalización prematura. En este caso no se regula, este método requiere de un control muy riguroso de la temperatura de disolución a diferencia de otros métodos este requiere de una menor temperatura de disolución Kumar [35], pero el reporta presencia de fases impuras, las cuales se removieron con ácido nítrico. Solo Popa [36] reporta la

síntesis de una fase pura en  $\text{BiFeO}_3$ . La figura 4.2 muestra los patrones de DRX obtenidos por el método de ácido cítrico- etilén glicol.

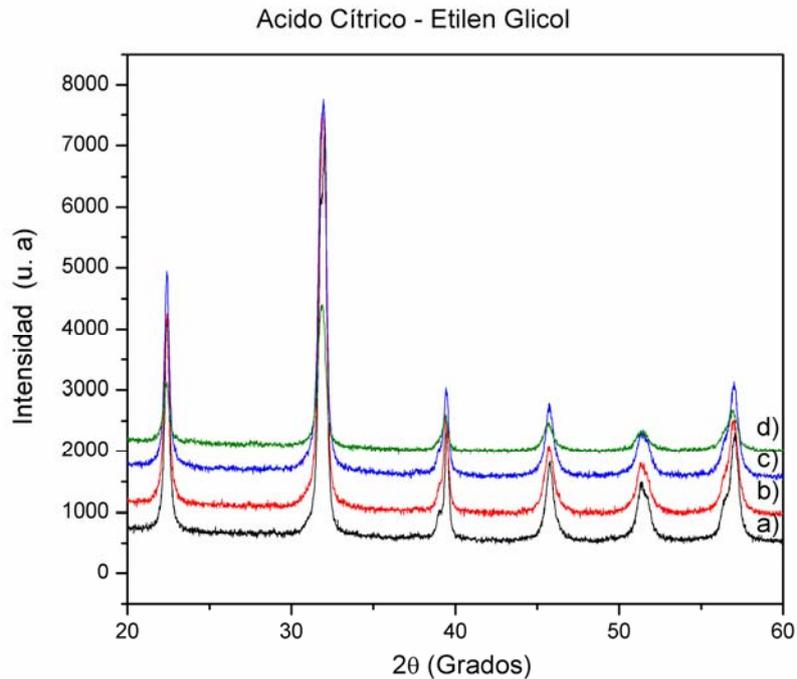


Figura 4.2. DRX por método Acido cítrico- etilén glicol a)  $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$

La figura 4.2 presenta los DRX obtenidos por método de Acido tartárico- etilén glicol. Fases puras desde  $x=7.5$ , en  $x=0.05$  se observa la fase  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , cambio en la simetría del pico de 46 no se presentan en donde cambie a tetragonal. Pero los dobletes de los picos disminuyen conforme aumenta la concentración de Ba

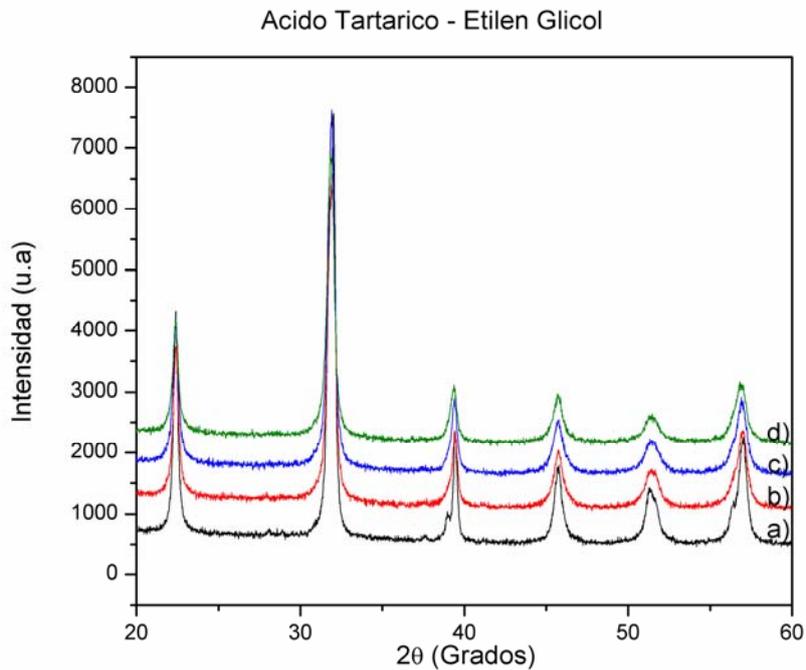


Figura 4.3: DRX por método Acido tartárico- etilen glicol a)  $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$

El método no acuso prepuesto por Park basado Etilen glicol y que también ha sido reportado por [37]. El figura 4.4 patrones de DRX muestran que no es posible la disolución del Bario en concentraciones mayores de  $x=0.05$  y el resultado es similar a [38] en donde dopan solo hasta el 5%. La simetría romboédrica no cambia debido a que el Bario no forma parte del  $\text{BiFeO}_3$  y se empieza a formar fase de  $\text{BaCO}_3$ . En lugar de usar etilen glicol el cual contiene dos grupos hidroxilos se utilizo glicerol (tres grupos hidroxilos). Su principal limitante es la viscosidad la cual no permitió una disolución total y al calcinar el xerogel se presentaron fases impuras (no se muestra patrón de DRX).

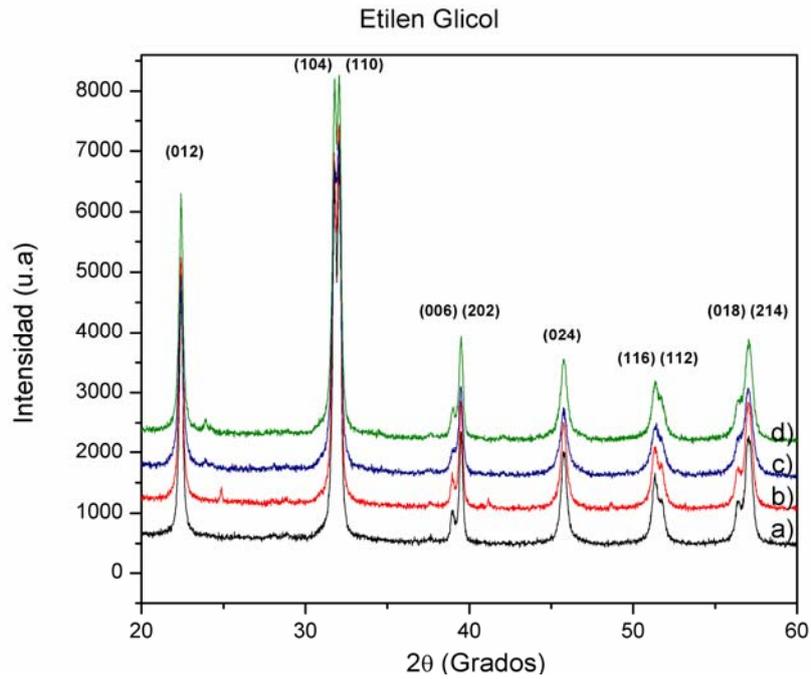


Figura 4.4 DRX por método Etilen glicol a)  $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$

Tiu[39] reporta el uso de alcohol polivinílico(PVA) con un peso molecular de 78000 en donde se presenta una pureza en la ferrita de bismuto puro a una concentración de M OH 1:3. Se intento reproducir el método con un PVA con un peso molecular de 10 000 a diferentes concentración de PVA con respecto a los metales. Fases de  $\text{BiBaO}_3$  se formaron desde  $x=0.05$ . Al igual que en etilen glicol la fase romboédrica prevalece lo cual indica la falta de disolución del Ba ver figura 4.5.

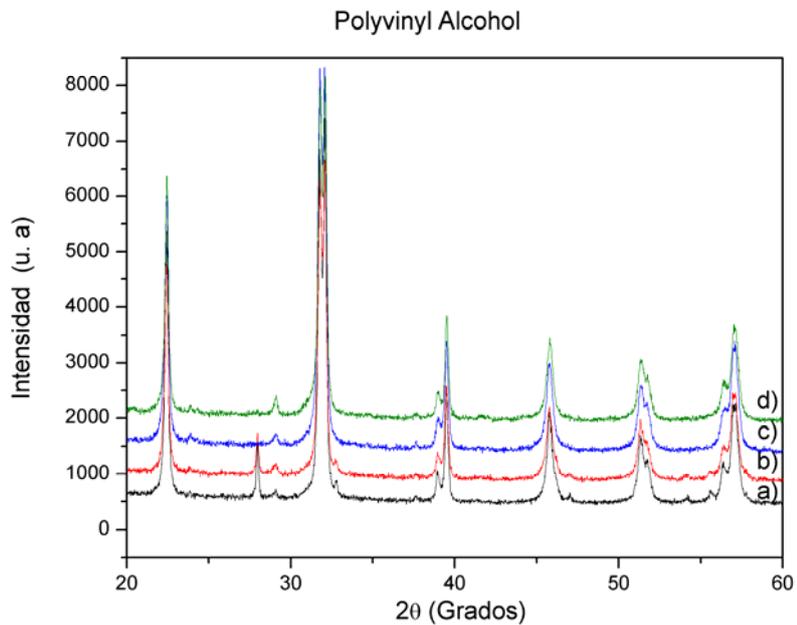


Figura 4.5: DRX por metodo Alcohol Polivinilico a)  $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$

[40] reporta la disolución de los metales en etilen glicol y después de una agitación por varias horas agregan PVA de alto grado de polimerización de 1750 para que actúe como surfactante. La figura 4.6 muestra los patrones de DRX del método de PVA- Etilen glicol propuesto el cual utiliza un PVA de menor grado polimerización 230, el cual presenta fases puras y con la principal ventaja comparado con los métodos estudiados es el mas fácil de hacer y controlar.

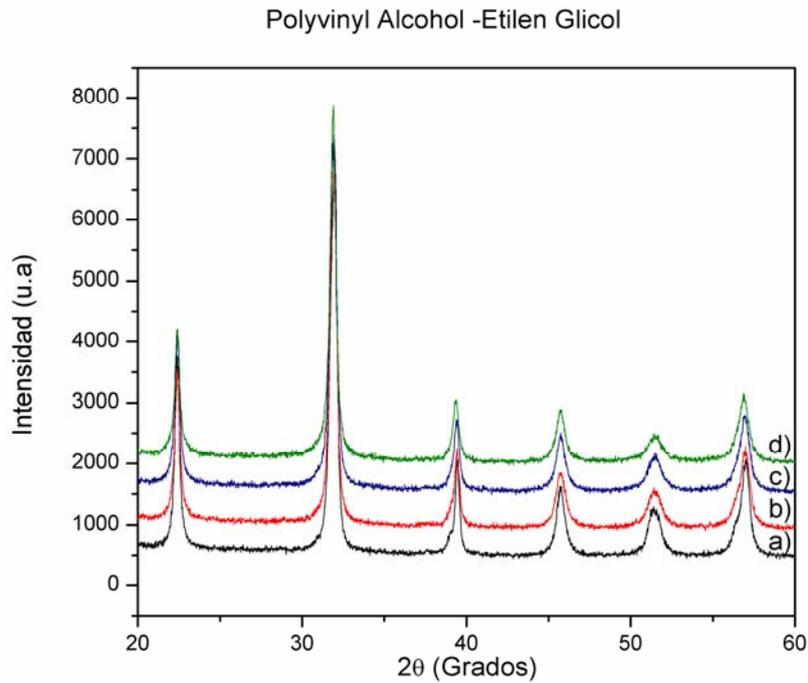


Figura 4.6: DRX por método alcohol polivinílico- Etilen glicol a)  $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{FeO}_3$

### 4.1.3 Microscopía

La figura 4.7 muestra las micrográficas a la misma magnificación para los diferentes métodos y solo para las muestras con Ba al 5% y 12.5%. Todos los métodos presentan aglomeramientos y sinterizaciones. El método ácido tartárico - EG presenta una mayor homogeneidad

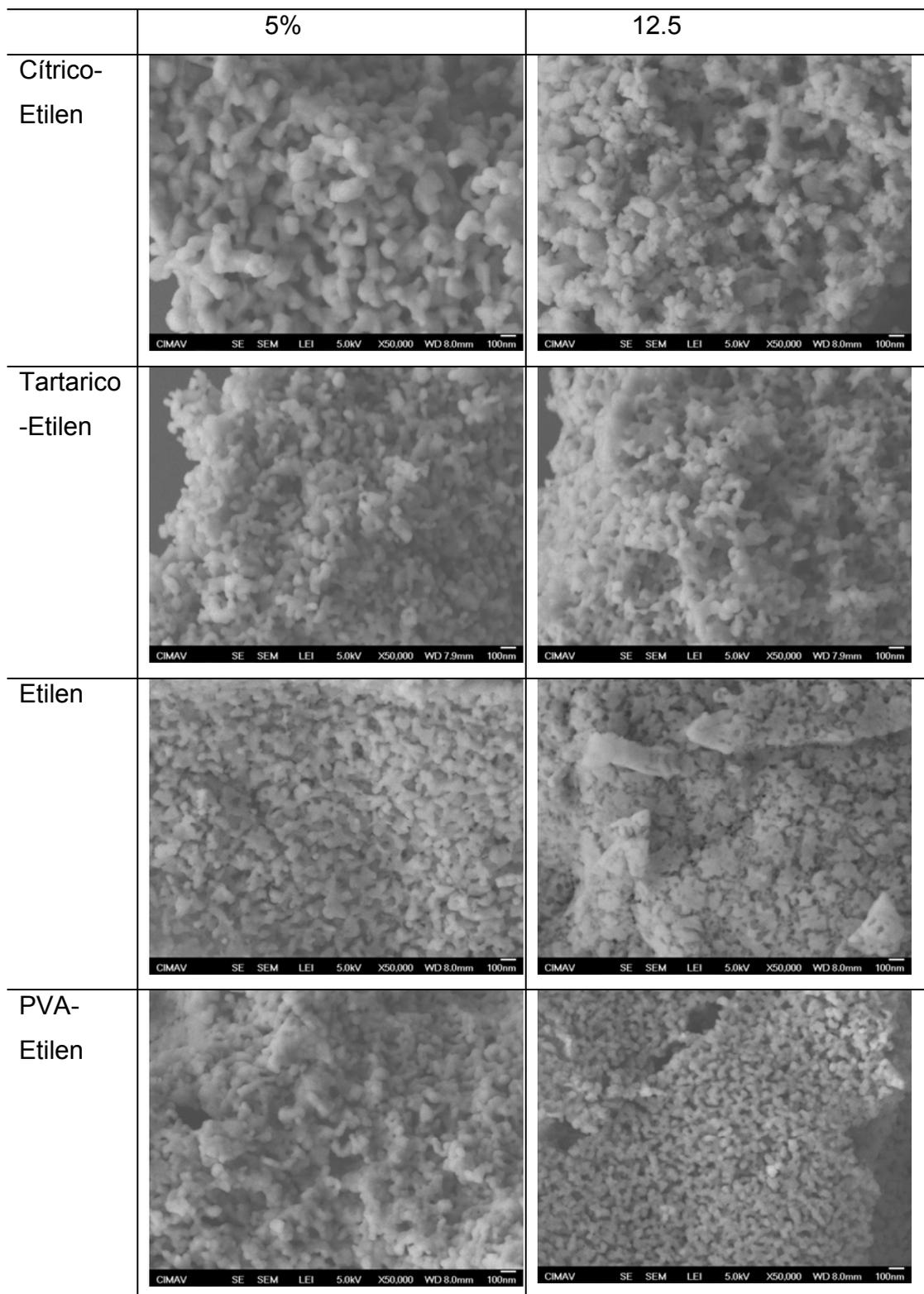


Figura 4.7: Micrografías de los diferentes métodos de síntesis

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

### 4.2.1 Difracción de Rayos X

$\text{BiFeO}_3$  Puro produce su patrón característico de difracción de rayos X romboédrico R3C. A primera vista, los diagramas de difracción de rayos X de las muestras dopadas no dan una clara evidencia de desviación de la simetría cúbica. El pico característico 006 R3C no está claramente separado del pico máximo más intenso R3C 202 y el pico 113 R3C (si existe) se encuentra en el límite de detección.

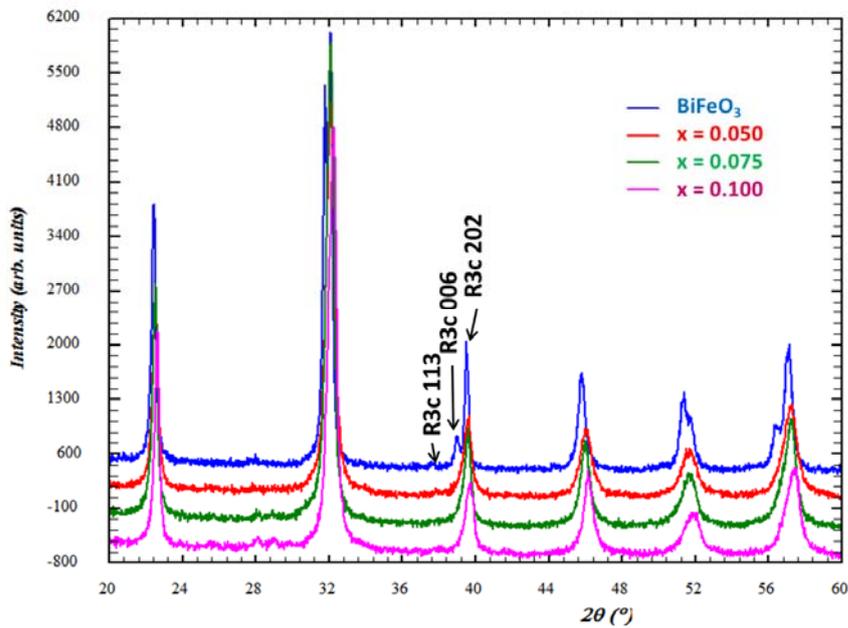


Figura 4.7 Patrón de difracción de los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Para la muestra con  $x = 0,05$ , no se observan fases con impurezas. la fase ortorrómbica  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  Anti ferromagnética comienza a precipitar en  $x = 0.075$  (observe las señales débiles en el  $28^\circ < 2\theta < 30^\circ$ ) y, para  $x = 0.1$ , la presencia de  $\text{YFeO}_3$  se considera en el límite de detección (pico muy débil a  $2\theta \approx 25^\circ$ ).

### 4.2.2 Refinamiento de Rietveld

Para sostener una base cuantitativa de la interpretación cualitativa descrita previamente, el análisis de Rietveld se aplicó. Los datos iniciales de la estructura cristalina de BFO (grupo espacial, geometría de la célula y la unidad asimétrica) se

tomaron de referencia [35]. La atención se centró en el análisis de fase, las variaciones de los parámetros de red y la perfección del cristal.

La Figura 4.8 muestra el ajuste Rietveld difractograma para  $x = 0,10$  (la más compleja).

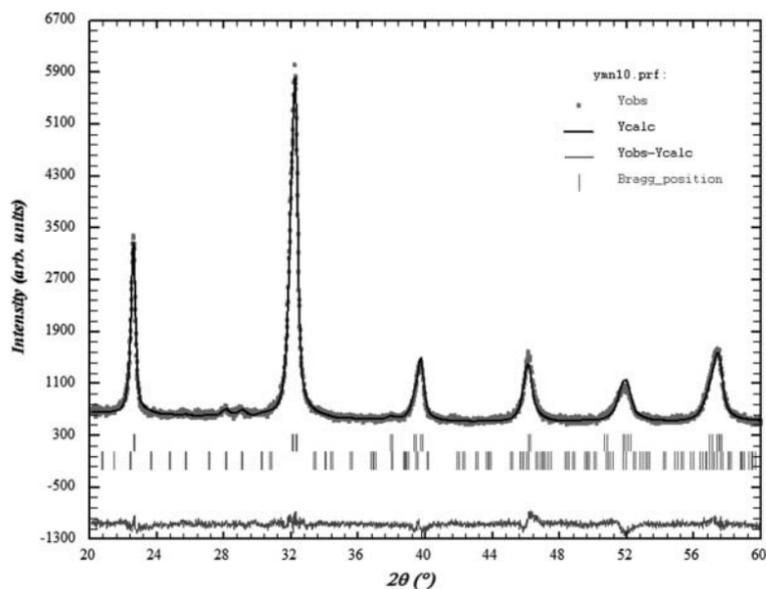


Figura 4.8 Refinamiento de Rietveld

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

La determinación de los parámetros de red y la simetría de cristal es correlacionado con el fenómeno de ensanchamiento de los picos. Las dos principales causas de ensanchamiento de los picos son tamaño pequeño cristal (ampliación  $\propto \cos \theta$ ) y la tensión heterogénea (ampliación  $\propto \text{tg } \theta$ ). Para aclarar las contribuciones relativas de los efectos mencionados se aplicó [36] Fullprof.

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

Muestras	% Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	BFO parámetros de red				BFO Tensión (%%)
		Sistema Hexagonal		Sistema Romboedral		
		a(Å)	c(Å)	a(Å)	α(°)	
BiFeO <sub>3</sub>	0	5.5777(2)	13.859(1)	5.6313(1)	59.371(1)	-
x = 0.050	Deteccion limite	5.57(5)	13.8(1)	5.60(5)	59.6(6)	90(10)
x = 0.075	2(1)	5.57(4)	13.8(1)	5.60(4)	59.6(5)	78(10)
x = 0.100	5(1)	5.55(4)	13.7(1)	5.59(4)	59.5(5)	80(10)

Tabla 4.1 Resultados del refinamiento de Rietveld BiFeO<sub>3</sub>/ Bi<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>

Optimización de los factores de acuerdo Rietveld ( $\chi^2$ , Rwp) llevan a la conclusión de que el ensanchamiento de los picos se debe, principalmente, a las dimensiones de celdas heterogéneas. En términos de tamaño de cristal, esto significa que los cristallitos promedio son del orden de 100 nm o mayores.

En la Tabla 4.1 se incluye los resultados de los parámetros de red de acuerdo a los sistemas de coordenadas hexagonal y romboédrico. La tendencia de las dimensiones de la celda para contraer, con el aumento de Y, es evidente. Radios iónicos de Bi<sup>3+</sup> y Y<sup>3+</sup> son, respectivamente, 1,2 y 0,95 Å. En las columnas con los parámetros de red, las cifras entre paréntesis son las incertidumbres en general, tienen significados diferentes por la fila del BiFeO<sub>3</sub> puro y para los casos dopados. En el refinamiento del BFO, las incertidumbres en los parámetros de red son las desviaciones estándar dada por Fullprof. En las muestras dopadas, las cifras entre paréntesis se obtuvieron mediante la aplicación de los resultados de la tensión de los parámetros de red. La descripción de la geometría de la celda romboédrica es ilustrativa. Ángulo  $\alpha = 60^\circ$  significa que la geometría de celda cúbica. BFO es claramente romboédrico y las muestras dopadas presentan

variaciones en la geometría de la celda y el cambio de la geometría cúbica no puede ser resuelta. El origen de las variaciones de los parámetros de la celda se encuentra en la falta de homogeneidad de la distribución de cationes.

Comparación de los resultados actuales con los de la referencia [26] puede ser oportuna. Desafortunadamente, la interpretación de los datos de difracción en el artículo considera que no se puede seguir en detalle, porque Rietveld plots " $Y_{Obs} - Y_{calc}$ " no se muestran. Señales interesantes de difracción, por ejemplo, el ensanchamiento/separación del pico en  $2\theta \approx 46^\circ$  para  $x = 0,10$ , no encajan con la estructura romboédrica en la Tabla 1 del mencionado artículo. Si un usuario de la base de datos ICSD [37] lee la tarjeta # 168743 (sobre la base de referencia [26]) e imprime el patrón de difracción de rayos X asociado. El puede encontrar en  $2\theta \approx 46^\circ$  un pico individual y agudo no corresponde con la señal observada en el documento original.

#### 4.2.3 Microscopía

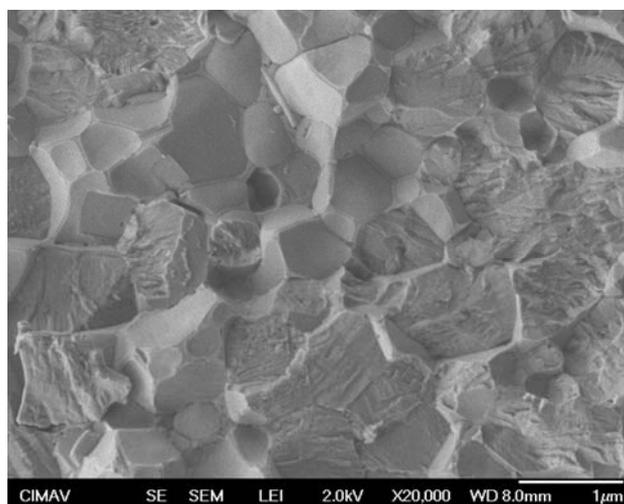


Figura 4.9 Micrografía de la cerámica fracturada.  $\text{Bi}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 muestran, respectivamente, las imágenes del SEM de

las cerámicas correspondientes a las composiciones  $x = 0,05$ ,  $0,075$  y  $0,10$ . Algunas de las características de micrografías merecen una mención.

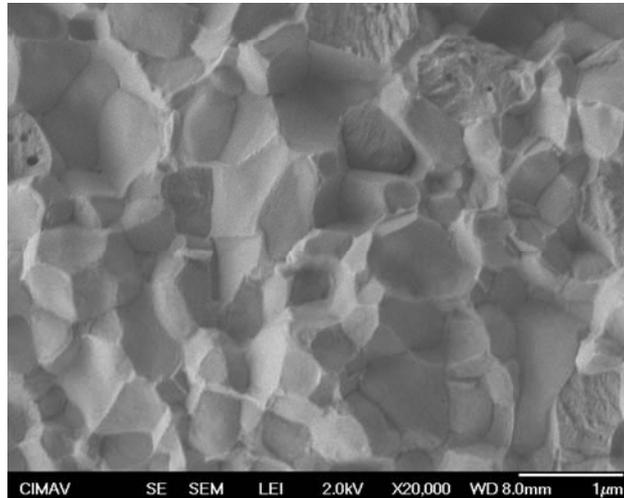


Figura 4.10 Micrografía de la cerámica fracturada.  $\text{Bi}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

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

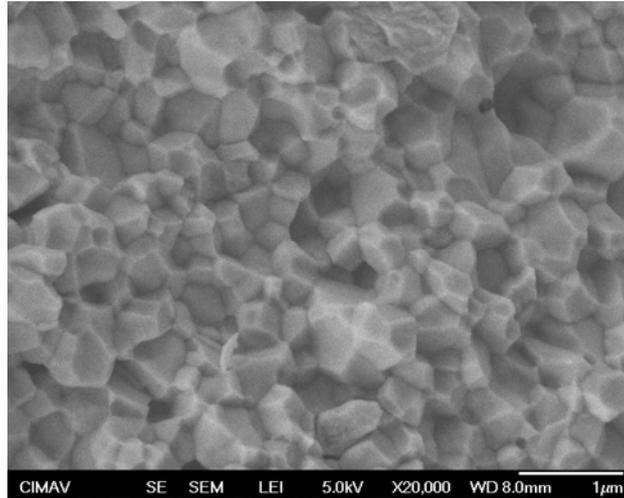


Figura 4.11 Micrografía de la cerámica fracturada.  $\text{Bi}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

#### 4.2.4 Mediciones Eléctricas

La figura 4.12 muestran la respuesta a la frecuencia de la constante dieléctrica y la tangente pérdida para las composiciones  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .

En  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  se observa que las propiedades dieléctricas se mantienen prácticamente constantes a medida que aumenta el contenido de itrio. El valor de la constante dieléctrica es relativamente alta en las frecuencias bajas y disminuye con el incremento de la frecuencia. Este comportamiento se ha informado anteriormente, y la mayoría de autores coinciden en que es debido a la relajación de carga espacial [41, 42]. El factor de pérdida en alta frecuencia es comparable a la reportada en itrio y mejor que la de [25] [27]. estas dos obras se utilizo itrio como dopante.

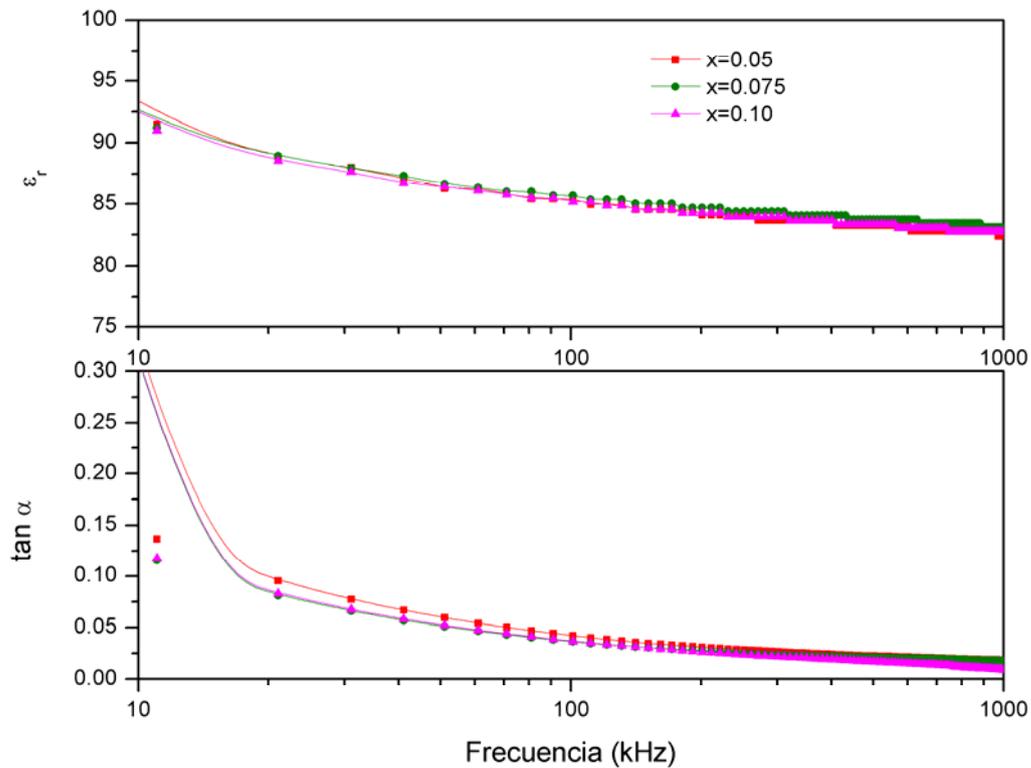


Figura 4.12. Constante dieléctrica y tangente de pérdida de las composiciones  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .

Mediciones de lazos de histéresis ferro eléctricas se realizaron de diferentes composiciones de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ . La figura 4.13 muestra los resultados de las mediciones realizadas a 500 Hz. Las respuestas obtenidas son típicos de esta clase de materiales, un poco mejor que el rendimiento reportado por [25, 27]. El aumento del contenido de itrio no afecta ferro electricidad de una manera significativa.

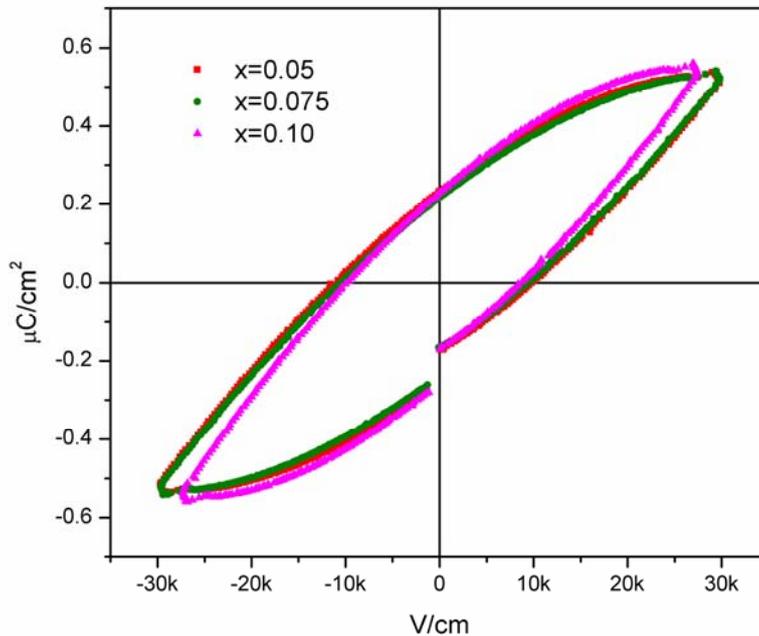


Figura 4.13 Lazos de histéresis ferroeléctricas de la cerámica  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

#### 4.2.5 Mediciones Magnéticas

La figura 4.14 muestra los lazos de histéresis magnética de los materiales investigados  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  en los campos magnéticos desde 0 hasta 25 KOe a temperatura ambiente. Aunque el orden magnético se puede observar, la magnetización de saturación no se alcanza en las condiciones del experimento. Los valores de magnetización remanente con itrio al  $x = 0,050$ ,  $0,075$  y  $0,10$  son  $0,017$ ,  $0,030$  y  $0,05$  emu / gr respectivamente. Presumiblemente, la magnetización se ve favorecida por los dopantes introducidos a través de la destrucción de la cicloide de espín característica del  $\text{BiFeO}_3$ . La fase secundaria observada ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) no tiene ningún efecto debido a su naturaleza anti ferromagnético.

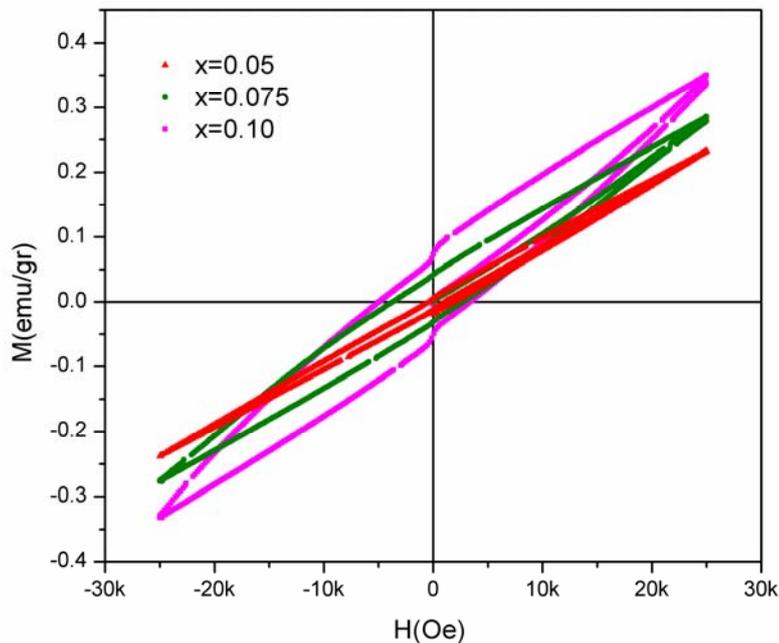


Figura 4.14 Lazos de histéresis magnéticos de la cerámica  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  a temperatura ambiente.

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

El dopado en el sitio A con La, Sr y Ba en la ferrita de bismuto  $\text{BiFeO}_3$  se conoce que estabiliza la fase romboédrica. Cambios de simetría sin fases impuras se observan a mayores concentraciones de dopantes. La es el mas ampliamente estudiado pero las propiedades magnéticas y ferroeléctricas no son mejoradas. Ba es el dopante en el catión A que tiene el mayor radio iónico y resultados experimentales muestran un comportamiento ferromagnético en concentraciones desde 15 % de Ba. La resistencia del BFO se incrementa con la concentración del Ba. Efectos de Mossbauer muestran que el  $\text{Ba}^{2+}$  no afecta el  $\text{Fe}^{3+}$ , como consecuencia vacancias aparecen.

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

estudios reportados y baja concertación de dopantes es permitido por la celda de BFO. En el  $\text{BaTiO}_3$  dopado con Co ha mostrado que ayuda a reducir tangente de perdida.

#### 4.3.1 Difracción de Rayos X

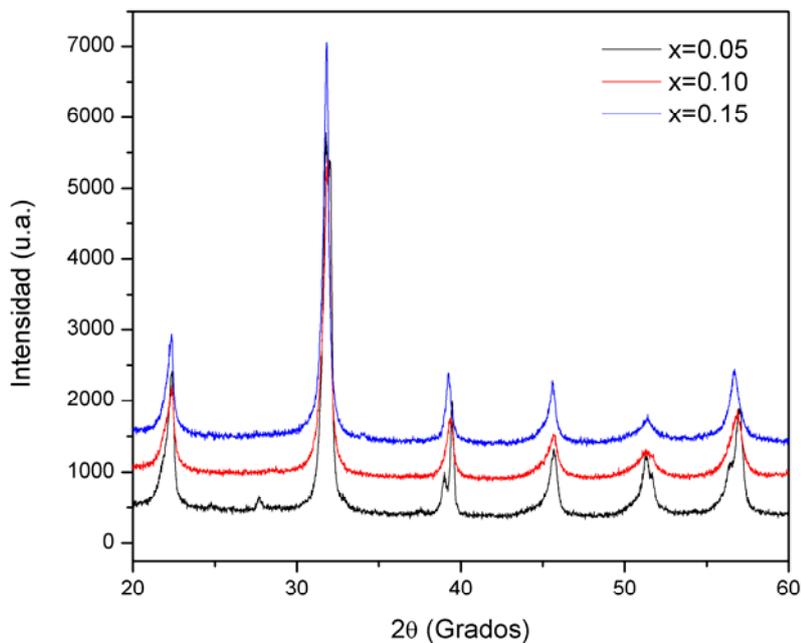


Figura 4.14 Patrón de difracción de la ceramica de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$

La caracterización estructural indica que las muestras  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  presentan inicialmente una estructura romboedral en  $x=0.05$  con la presencia de la fase secundaria  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ver figura 4.14. En las composiciones con cantidades de bario en  $x=10$  y  $15$  a simple vista parece una estructura cúbica lo cual esta formada por una mezcla romboedral y tetragonal. En  $x=15$  se aprecia mas el hombro en  $2\theta = 45.5^\circ$  que da inicio a la fase tetragonal.

Las muestras  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$  están formadas por una mezcla de nano cristales pseudo-cubicos y tetragonales ver Fig 4.14 . La presencia de la fase

tetragonal mencionada se incrementa al aumentar concentración de bario. También se observa el desplazamiento a la izquierda conforme aumenta el bario y aumenta el volumen de la celda.

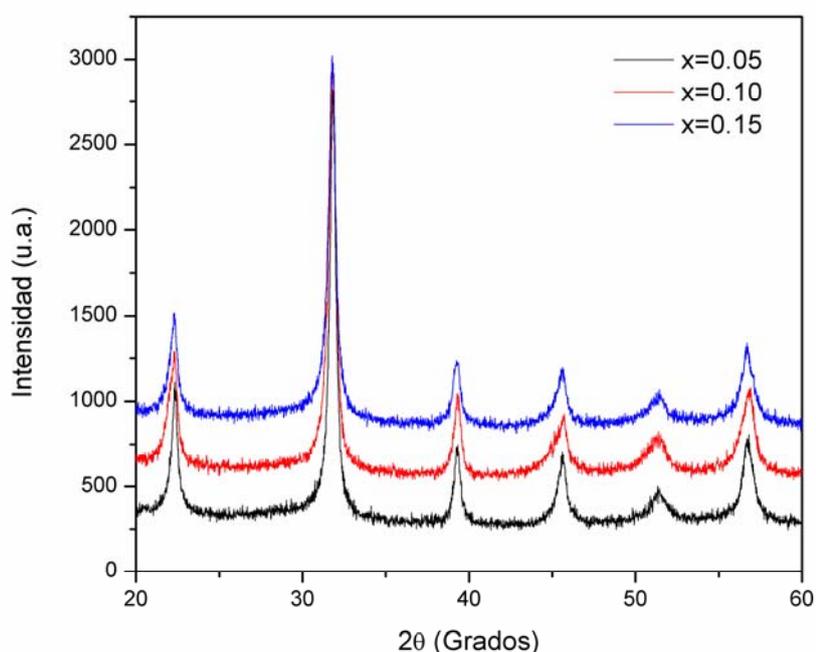


Figura 4.14 Patrón de difracción de la cerámica de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$

#### 4.3.2 Calorimetría diferencial de Barrido

La figura 4.15 presenta las curvas de calorimetría de barrido de las composiciones de  $\text{Bi}_{1-x}\text{BaFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ . La transición de fase de  $T_N$  es alrededor de los  $370^\circ\text{C}$  donde cambia de un comportamiento antiferromagnético a paramagnético. En el caso del Bario muestra que a mayor cantidad la  $T_N$  aumenta. Cuando se adiciona el cobalto se presentan dos picos exotérmicos los cuales son causados por la existencia de dos fases y también aumenta la  $T_N$  conforme aumenta la cantidad de Ba. Lo cual concuerdan con lo mencionando en los patrones de difracción de rayos x.

#### CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

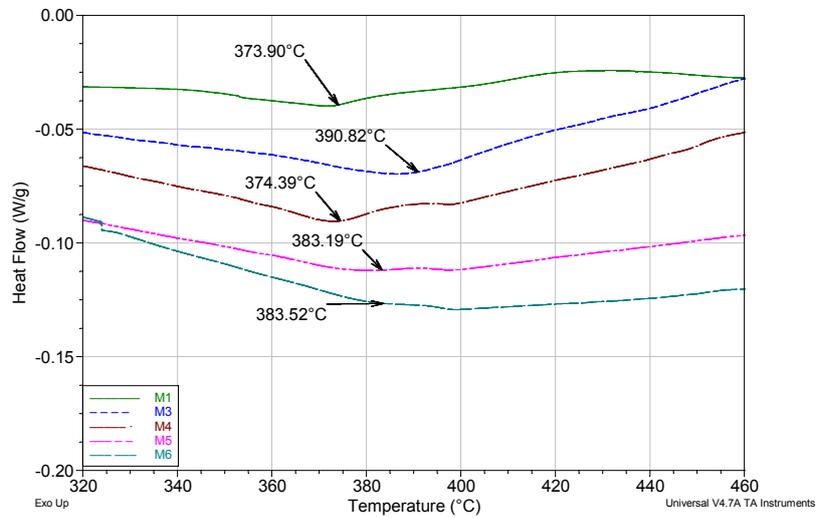


Figura 4.15 curvas de DSC de  $\text{Bi}_{1-x}\text{BaFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$

### 4.3.3 Microscopía

La figura 4.16 muestra las micrografías para diferentes composiciones. En el caso  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{15}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$  en la cual se puede observar tamaños de granos menores a los 60 nm. Este crecimiento se ve afectado a medida que aumenta la cantidad de Bario. La diferencia de radios iónicos entre el Ba y Bi producen Heterogeneidades en los límites de granos. Lo que probablemente inhibe su crecimiento

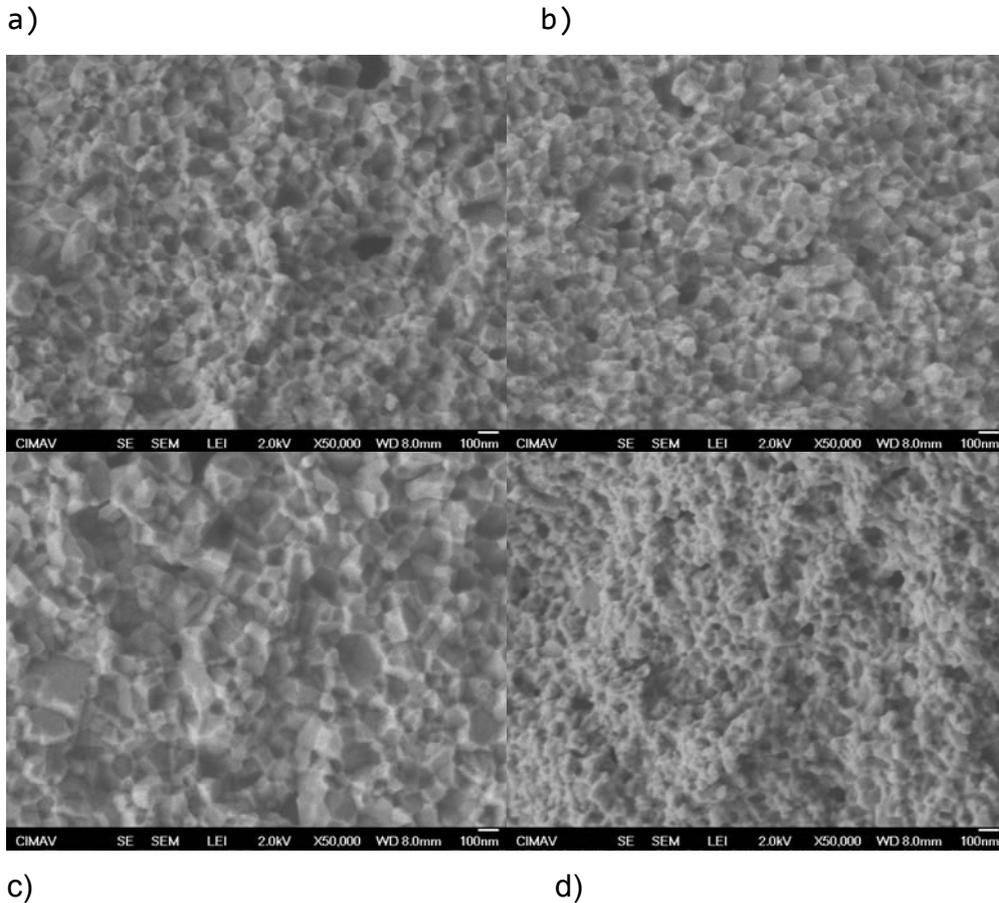


Fig 4.16. Micrografías a)  $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{FeO}_3$ , b)  $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$   
 c)  $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$  d)  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$

#### 4.3.4 Mediciones dieléctricas

$\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$  es la que presenta mayor conductividad y conforme se incrementa el Ba la muestra se va haciendo más resistiva. Con la adición de cobalto en  $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$  su resistividad es mayor y sus pérdidas óhmicas también decrecen. Por lo que se concluye que la adición de cobalto reduce la corriente de fuga ver figura 4.17.

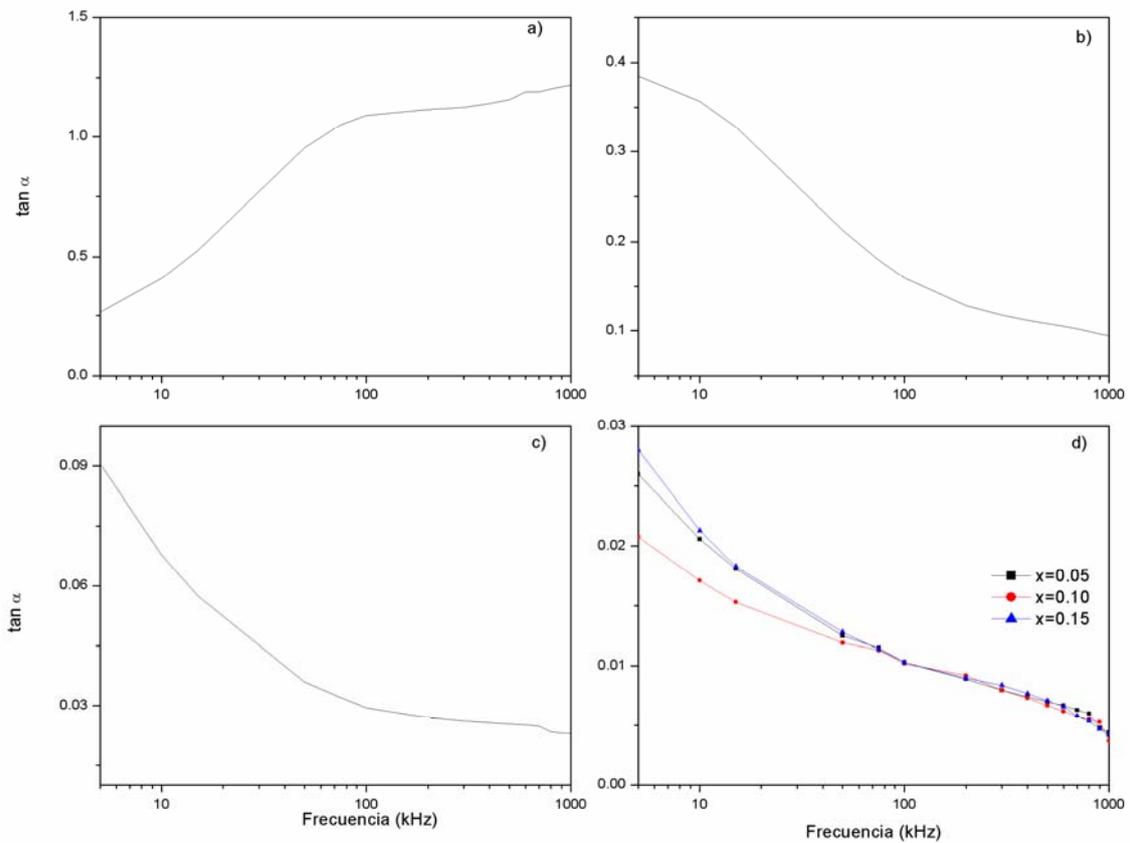


Fig 4.17. Perdidas ohmicas a)  $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$ , b)  $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_3$   
 c)  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$  d)  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$

Mediciones de constante dieléctrica se realizaron a las diferentes composiciones estudiadas. La figura 4.18 a muestra la mayor tangente de pérdida lo que se refleja en una constante dieléctrica alta. Conforme aumenta el Ba a 10 y 15% la tangente de pérdida disminuye. Con la adición de cobalto se logra disminuir la tangente de pérdida a valores del 0.03 en frecuencias mayores de 1 kHz.

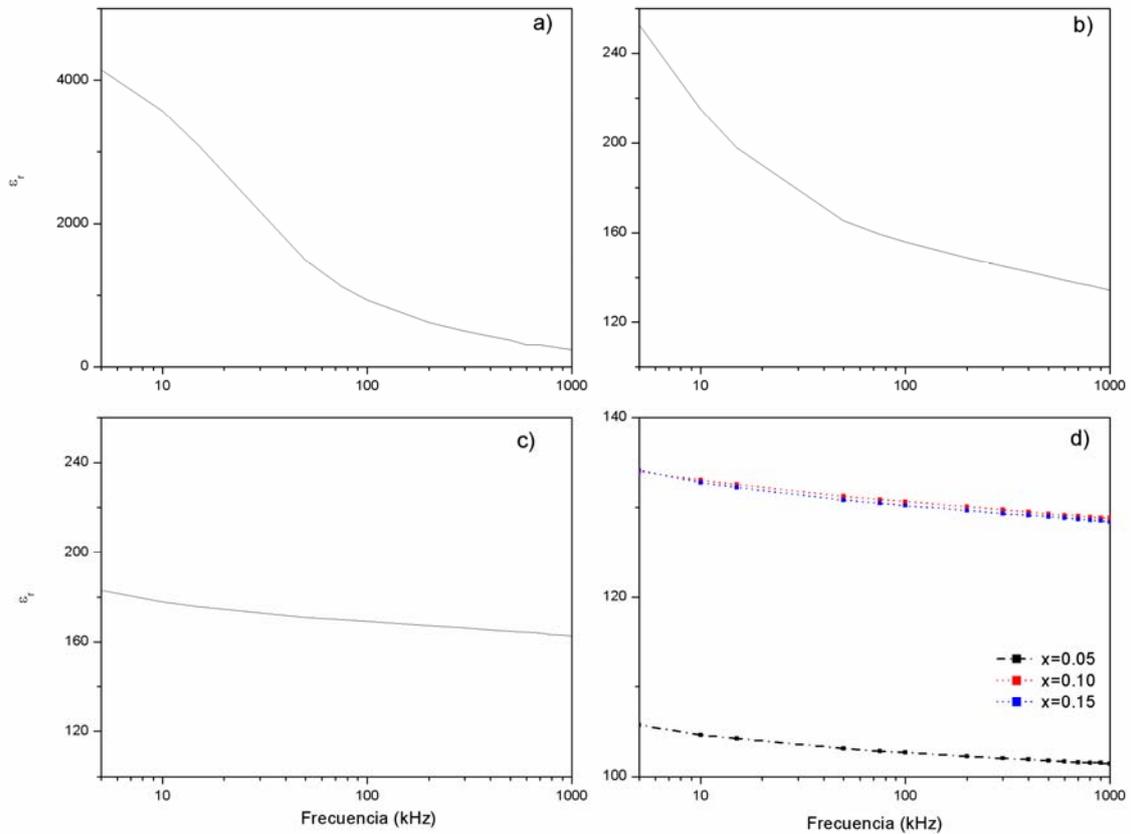


Fig 4.18. Constante dieléctrica a)  $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$ , b)  $\text{Bi}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_3$   
 c)  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$  d)  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$

#### 4.3.5 Lazos de histéresis Ferroeléctricos

Lazos ferroeléctricos (P-E) fueron medidos a temperatura ambiente a una frecuencia de 10 Hz como se muestra en la figura 4.19. En las composiciones de BFO dopada solo con Ba en cantidades menores al 15 % no se obtuvieron sus los lazos ferroeléctricos. Al aplicar el voltaje a estas muestras presentaron un corto circuito. En el caso de  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$  se observan esquinas redondeadas lo cual es un efecto de la alta corriente de fuga, lo cual concuerda con resultados previos en la cerámica de  $\text{BiFeO}_3$ .

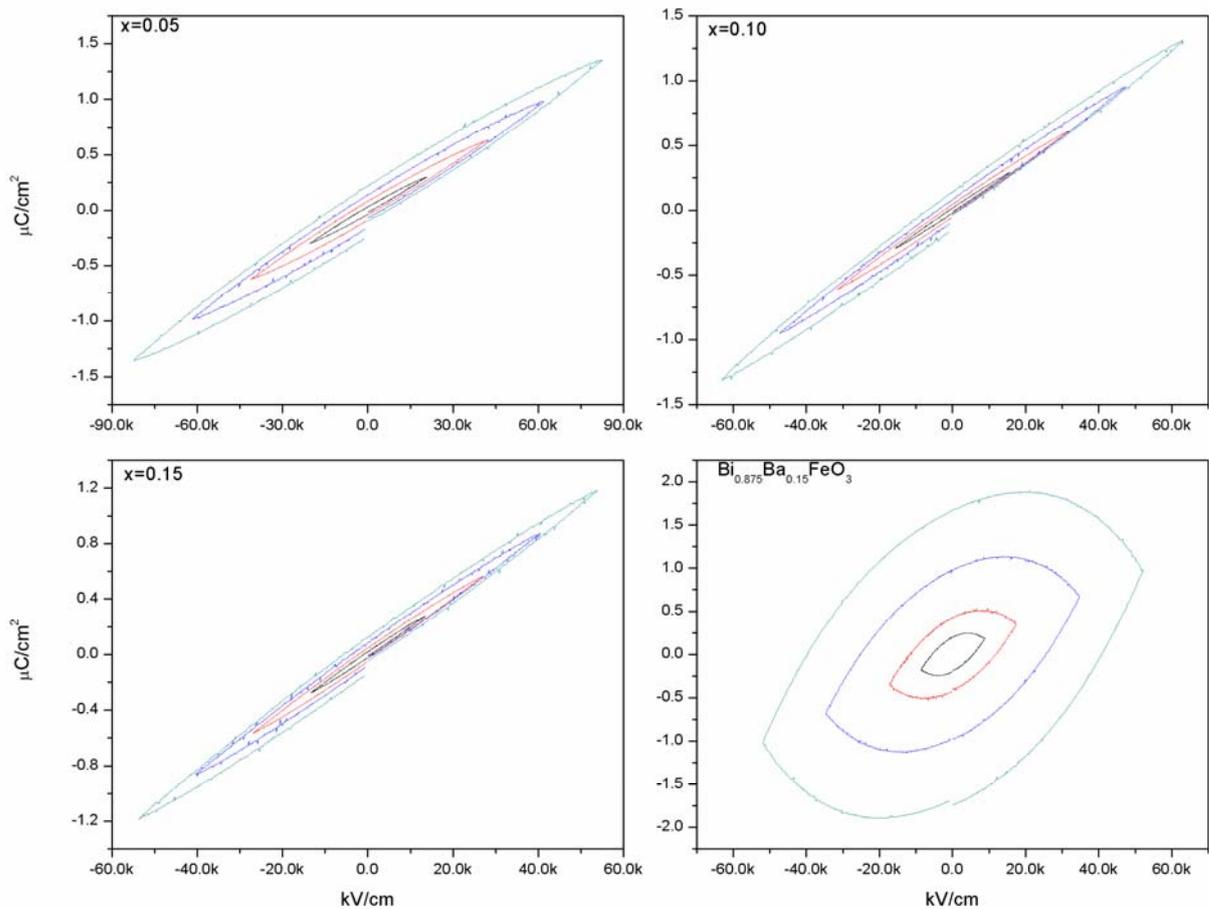


Figura 4.19 Lazos de histéresis ferroeléctricas de la cerámica  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$  y  $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$

En la figura 4.19 se presentan los diferentes los lazos ferroeléctricos de las composiciones  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$   $x=0.05, 0.10, 0.15$ . Se observa una débil ferro electricidad en todas las muestras causadas por la pérdida de la estructura rombedral y una reducción significativa en la fuga de corriente .

#### 4.3.6 Lazos de histéresis Magnéticos

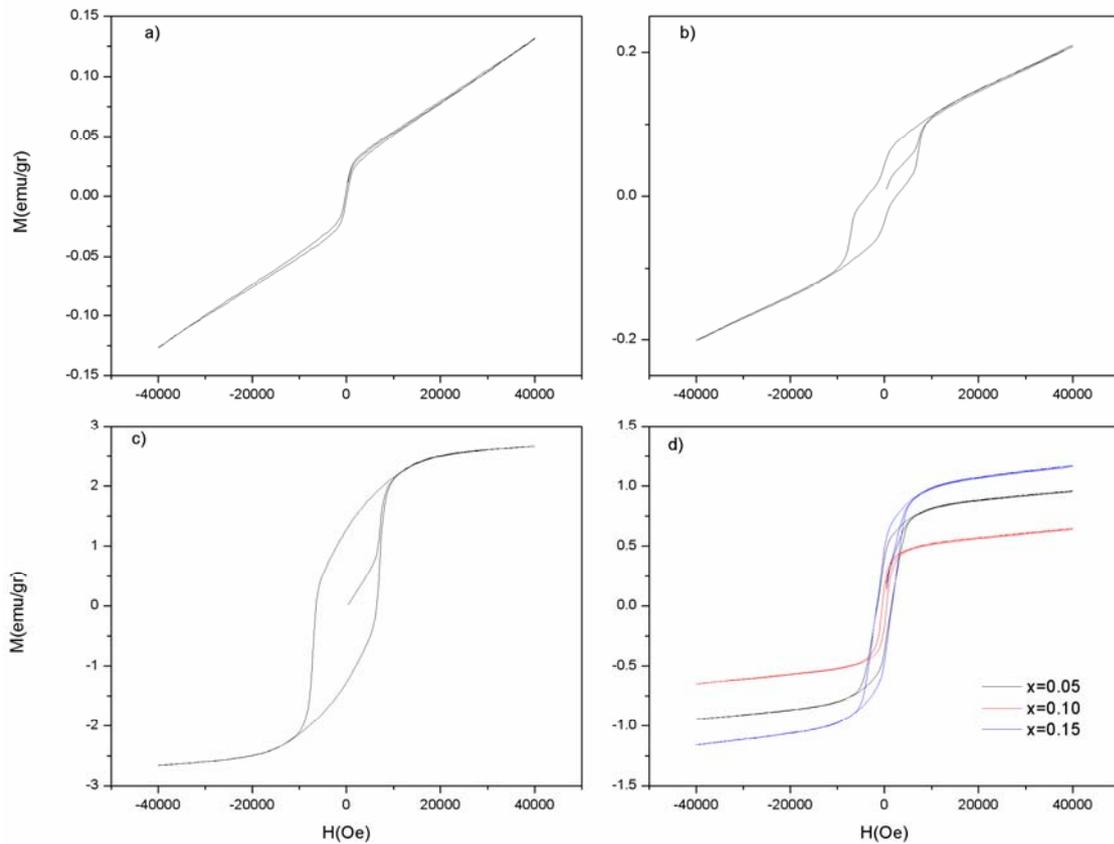


Figura 4.19 Lazos de histéresis magnética de la cerámica  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$  y  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$

Es evidente que las composiciones con solo Ba como dopante al 5 y 10% muestran un ferromagnetismo débil sin magnetización de saturación. Con una magnetización remanente  $M_r=0.004$  emu/gr, 0.04 emu/gr y un campo coercitivo  $H_c= 200$  Oe, 2500 Oe respectivamente. Sin embargo en la composición de  $\text{BiFeO}_3$  dopada con Ba al 15 se observa una saturación magnética de 2.7 emu/gr, una magnetización remanente de 1.3 emu/gr y un campo coercitivo de 6500 emu/gr.

El radio iónico efectivo del Bi es diferente al del ión del Ba. El efecto de la sustitución del Bi cambia drásticamente el ángulo de enlace de  $\text{Fe}^{3+} \text{O}^{2-} \text{Fe}^{3+}$ , lo cual distorsiona a los octaedros  $\text{FeO}_6$ . La interacción de súper intercambio modifica la dirección del momento magnético resultante y destruye parcialmente a la cicloide de los espines. Otra teoría del débil ferromagnetismo se debe a la sustitución del ión heterovalente  $\text{Ba}^{2+}$ . Vacancias de oxígeno se forman conforme la concentración de Ba se incrementa. En la composición de BFO dopado con Ba al 15 % se observa un comportamiento ferromagnético.

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

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

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

### 4.1 Difracción de Rayos X

La figura 4.20 a) muestra el patrón de DRX de los polvos calcinados de la composición de  $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ . En donde se observa una estructura cúbica. Sin embargo la figura 4.20 b) presenta el patrón de DRX del mismo material sinterizado. Hombros a la derecha de los picos en  $2\theta = 22.5^\circ$  y  $45.9^\circ$  se perciben, esto es característico de una estructura tetragonal. También Hombros a la derecha de los picos en  $2\theta = 39.5^\circ$  y  $57^\circ$  se distinguen y son representativos de una estructura romboedral. El material presenta una fase de  $\text{BiFeO}_3$  compuesta de estructuras romboedral y tetragonal.

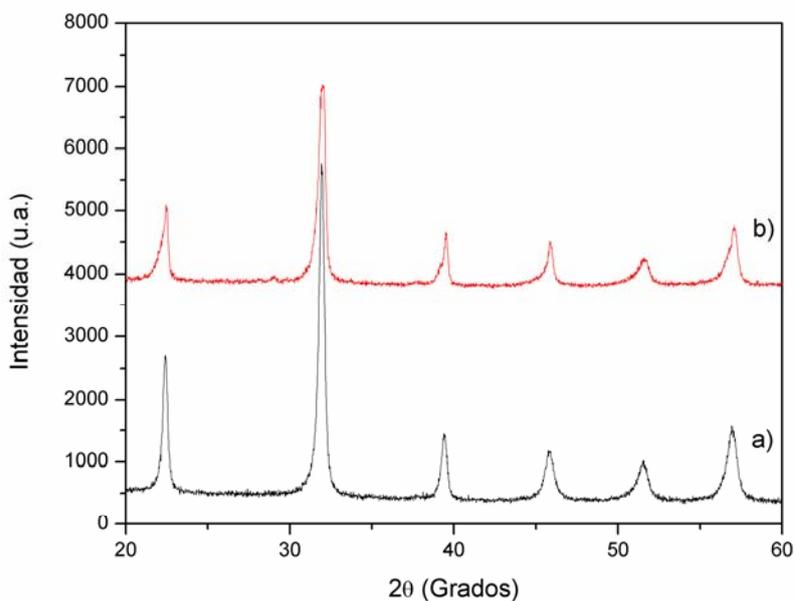


Figura 4.20 Patrones de difracción de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  a) polvos b) cerámica

#### 4.4.2 Lazos de histéresis ferroeléctrica

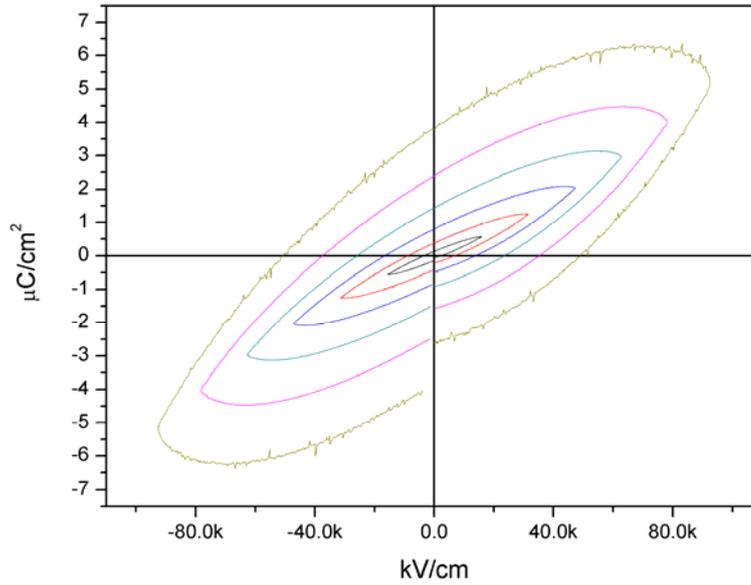


Figura 4.21 Lazos de histéresis ferroeléctricos  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$

La figura 4.21 muestra los lazos ferroeléctricos de la composición  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  a la cual se le aplicó campo eléctrico máximo de 90 kV/cm. con una polarización remanente de  $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  con un campo eléctrico coercitivo  $E_c$  de 55 kV/cm.

## V Conclusiones

### En relación con los métodos de síntesis del $\text{BiFeO}_3$ dopado:

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

### En relación con el dopaje con tierras raras:

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

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

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

- Soluciones sólidas son obtenidas para  $x < 0.075$ . A mayores contenidos de Y, aparecen fases secundarias.

- El análisis de Rietveld muestra que están presentes micro-deformaciones asociadas con heterogeneidades químicas.
- La respuesta ferroeléctrica no se ve afectada substancialmente por un incremento de Y.
- Para todas las composiciones consideradas, se obtienen lazos aceptables de histéresis ferroeléctrica.
- Se encuentra débil ferromagnetismo, sin que se alcance saturación magnética, y mejor definido conforme se incrementa la cantidad de Y.

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

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

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

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

**En relación con la obtención de blancos para láminas delgadas:**

Los blancos fabricados presentan una composición más pura que los comerciales y son más estables durante el depósito de la película. En este trabajo no se logró obtener películas de  $\text{BiFeO}_3$  por la falta de oxígeno al sistema de sputtering.

**Conclusión general de la Tesis. Recomendaciones para Trabajos Futuros**

El principal aporte de la presente investigación consiste en una recomendación precisa, sólidamente respaldada por trabajo experimental y revisión bibliográfica, de metodología de obtención y composiciones a obtener para optimizar las propiedades multiferroicas del  $\text{BiFeO}_3$  dopado. La investigación entrega casos específicos de formulaciones y métodos exitosos en la frontera actual del conocimiento sobre multiferroicos.

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

## VI Referencias

1. F. Bai, J. Wang, J. Li, N. Wang. **Destruction of spin cycloid in (111)c oriented BiFeO<sub>3</sub> thin films by epitaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization.** Applied Physics Letters 86, 032511, 2005.
2. J. Wang, H. Zheng, Z. Ma, S. Prasertchoung, M. Wuttig, R. Droopad, J. Yu, K. Eisenbeiser, R. Ramesh. **Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films on Si.** Applied Physics Letters 85, 2574, 2004.
3. J. Li, J. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruetter, A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, D. Viehland . **Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO<sub>3</sub> thin films due to epitaxial-induced transitions.** Applied Physics Letters 84, 5261, 2004.
4. J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Lui, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. **Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic thin films Heterostructures.** Science 299, 2003.
5. K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai. **Coexistence of ferroelectricity and ferromagnetism in BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> thin films at room temperature.** Applied Physics Letters 75, 555, 1999.
6. Yi-Hsien Lee, Jenn-Ming Wu, Y. L. Chueh, L. Chou. **Low temperature growth and interface characterization of BiFeO<sub>3</sub> thin films with reduced leakage current.** Applied Physics Letters 87, 172901, 2005
7. Y.G. Lee, J.M. Wu, C.H. Lai. **Influence of La doping in multiferroic properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films.** Applied Physics Letters 88, 042903, 2006
8. R. Y. Zheng, X. S. Gao, Z. H. Zhou, and J. Wang, **Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films deposited on SrRuO<sub>3</sub> buffer layer by rf sputtering.** Journal of Applied Physics 101, 054104, 2007.
9. R. Y. Zheng, J. Wang, and S. Ramakrishna. **Electrical and magnetic properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> /CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterostructure.** Journal of Applied Physics 104, 034106, 2008

- 10 Z. Cheng, X. Wang, S. Dou. **Improved ferroelectric properties in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films through La and Nb codoping.** Physical Review B 77, 2008.
11. G. Catalan, J.F. Scott. **Physics and Application of Bismuth Ferrite.** Advanced Materials. 21, 2463, 2009.
- 12.- Junling Wang, **Deposition and characterization of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films,** Tesis de doctorado 2005
- 13.- Nicola A. Hill, J. Phys. Chem. B 104, 6694 (2000)
- 14.- M. Li, Ning M, Y. Ma, Q. Wu, C.K Ong. **Room temperature ferroelectric, ferromagnetic and magnetoelectric properties of Ba-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films.** Journal of Physics D: Applied Physics. 40, 2007.
- 15 Z. Cheng, X. Wang, H.Kimura, K.Ozawa, S. Dou. **La and Nb codoped BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film on LaNiO<sub>3</sub>/Si and IrO<sub>2</sub>/substrates.** Applied physics letter 92,092902 (2008)
16. Y. H. Chu, Q. Zhan, C.-H. Yang, M. P. Cruz, L. W. Martin, T. Zhao, P. Yu, R. Ramesh, P. T. Joseph, N. Lin, W. Tian, and D. G. Schlom. **Low voltage performance of epitaxial BiFeO<sub>3</sub> films on Si substrates through lanthanum substitution** Applied Physics Letters 92, 102909 \_2008\_
- 17 Z. X. Cheng, X. L. Wang, S. X. Dou, H. Kimura, and K. Ozawa, Enhancement of ferroelectricity and ferromagnetism in rare earth element doped BiFeO<sub>3</sub> . Journal of Applied Physics 104, 116109 2008.
18. T. Kawae, Y. Terauchi, H. Tsuda, M. Kumeda, and A. Morimoto. **Improved leakage and ferroelectric properties of Mn and Ti codoped BiFeO<sub>3</sub> thin films** Applied Physics Letters 94, 112904, 2006
19. V.R. Singh , A. Garg , D.C. Agrawal. **Structure and properties of lanthanum-doped bismuth ferrite thin films.** Solid State Communications 149 (2009) 734\_737
20. Jun Liu, Meiya Li, Ling Pei, Benfang Yu, Dongyun Guo and Xingzhong Zhao. **Effect of Ce doping on the microstructure and electrical properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by chemical solution deposition.** JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS 42 115409, 2009

21. S. K. Singh and H. Ishiwara, K. Maruyama. **Room temperature ferroelectric properties of Mn-substituted BiFeO<sub>3</sub> thin films deposited on Pt electrodes using chemical solution deposition.** Applied Physics Letters 88, 262908, 2006.
22. Y. Jian, C. JunHao. **Progress and prospect for high temperature single-phased magnetic ferroelectrics.** Chinese Science Bulletin, 53, 2097m 2008.
23. N. M. Murari, R. Thomas, A. Winterman, R. E. Melgarejo, S. P. Pavunny, and R. S. Katiyar. **Structural, electrical, and magnetic properties of chemical solution deposited Bi(Fe<sub>0.95</sub>Cr<sub>0.0</sub>)O<sub>3</sub> thin films on platinized silicon substrates.** Journal of Applied Physics 105, 084110 2009
24. N. M. Murari, R. Thomas, R. E. Melgarejo, S. P. Pavunny, and R. S. Katiyar. **Structural, electrical, and magnetic properties of chemical solution deposited BiFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> and BiFe<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.05</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> thin films.** Journal of Applied Physics 106, 014103 2009
25. Hiroshi Naganuma, Jun Miura, and Soichiro Okamura. **Ferroelectric, electrical and magnetic properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu added polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> films.** Applied Physics Letters 93, 052901, 2008
26. Yao Wang, Zheng Li, Yuanhua Lin, and C. W. Nan. **Magnetic-electric behaviors in BiFeO<sub>3</sub> films grown on LaNiO<sub>3</sub>-buffered Si substrate.** Journal of Applied Physics 106, 073917 2009
27. J. Yan, G. D. Hu, X. M. Chen, W.B. Wu and C.H. Yang. **Ferroelectric properties, morphologies, and leakage currents of Bi<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>FeO<sub>3</sub> thin films deposited on indium tin oxide/glass substrates.** Journal of Applied Physics 104, 076103 2008.
28. F. Huang, X. Lu, W. Lin, X. Wu, Y. Kan, J. Zhu. **Effect of Nd dopant on magnetic and electric properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by metal organic deposition method.** Applied Physics Letters 89, 242914, 2006
29. S.R. Shannigrahi, A. Huang, D. Tripathy, A.O. Adeyeye. **Effect of Sc substitution on the structure, electrical, and magnetic properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films grown by a sol-gel process.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320, 2215 2008.

30. P Kharel, S Talebi, B Ramachandran, A Dixit, VMNaik, M B Sahana, C Sudakar<sup>1</sup>, R Naik, M S R Rao and G Lawes. **Structural, magnetic, and electrical studies on polycrystalline transition-metal-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films.** J. Phys.: Condens. Matter 21, 036001 2009.
31. Xiuzhang Wang , Hongri Liu , Bowu Yan. **Enhanced ferroelectric properties of Ce-substituted BiFeO<sub>3</sub> thin films on LaNiO<sub>3</sub>/Si substrates prepared by sol-gel process.** Journal of the European Ceramic Society 29, 1183 2009.
32. Liu Hongri and Sun Yuxia. **Substantially enhanced ferroelectricity in Ti doped BiFeO<sub>3</sub> films.** J. Phys D: Appl. Phys 40, 7530, 2009
33. Jie Wei, Desheng Xue, Chunfang Wu, Zhuoxin Li. **Enhanced ferromagnetic properties of multiferroic Bi<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> synthesized by sol-gel process,** Journal of Alloys and Compounds 453, 20 2008.
34. Xuelian Yu, Xiaoqiang An, **Enhanced magnetic and optical properties of pure and (Mn, Sr) doped BiFeO<sub>3</sub> nanocrystals.** Solid State Communications 149, 711 2009.
35. Yan Ma and Xiang Ming Chen. **Enhanced multiferroic characteristics in NaNbO<sub>3</sub>-modified BiFeO<sub>3</sub> ceramics.** Journal of Applied Physics 105, 054107, 2009
36. L.H. Yin, Y.P. Sun, F.H. Zhang, W.B. Wub, X. Luo, X.B. Zhu, Z.R. Yang, J.M. Dai, W.H. Songa, R.L. Zhang. **Magnetic and electrical properties of Bi<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0≤x≤0.5).** Journal of Alloys and Compounds 488, 254 2009,
37. Wei-tin Chen,Anthony J. Williams, Luis Ortega-San-Martin,Ming Li, Derek C. Sinclair, Wuzong Zhou, and J. Paul Attfield. **Robust Antiferromagnetism and Structural Disorder in Bi<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> Perovskites.** Chem. Mater. 21, 2085 2009,
38. Deepti Kothari, V. Raghavendra Reddy,a\_ Ajay Gupta, Vasant Sathe, and A. Banerjee, S. M. Gupta, A. M. Awasthi. **Multiferroic properties of polycrystalline Bi<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>.** Applied Physics Letters 91, 202505 2007.

39. L H Yin, W H Song, X L Jiao, W B Wu<sup>2</sup>, X B Zhu, Z R Yang, J M Dai, R L Zhang<sup>3</sup> and Y P Sun. **Multiferroic and magnetoelectric properties of Bi<sub>1-x</sub>BaxFe<sub>1-x</sub>MnxO<sub>3</sub> system.** J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 205402, 2009.
40. V A Khomchenko, V V Shvartsman, P Borisov<sup>2</sup>, W Kleemann, D A Kiselev, I K Bdikin, J M Vieira and A L Kholkin. **Crystal structure and magnetic properties of Bi<sub>0.8</sub>(Gd<sub>1-x</sub>Bax)<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0, 0.5, 1) multiferroics.** J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 045418, 2009.
41. D. H. Wang, W. C. Goh, M. Ning, and C. K. Ong. **Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> at room temperature.** Applied Physics Letters 88, 212907 2006.
42. L.Y. Wang, D.H. Wang , H.B. Huang, Z.D. Han, Q.Q. Cao, B.X. Gu, Y.W. Du. **The magnetic properties of polycrystalline Bi<sub>1-x</sub>SrxFeO<sub>3</sub> ceramics.** Journal of Alloys and Compounds 469, 1 2009
43. V.A.Khomchenko , D.A.Kiselev, M.Kopcewicz, M.Maglione, V.V.Shvartsman, P.Borisov,  
W.Kleemann, A.M.L.Lopes, Y.G.Pogorelov, J.P.Araujo, R.M.Rubinger, N.A.Sobolev,  
J.M. Vieira, A.L.Kholkin. **Doping strategies for increased performance in BiFeO<sub>3</sub>.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 32, 11692 2009.
44. V. S. Pokatilov, V. V. Pokatilov, A. S. Sigov, and V. M. Cherepanov. **Magnetic States of Iron Ions in Bi<sub>0.75</sub>Si<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub> – y Perovskites.** Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, , 73, 956, 2009
45. V. V. Pokatilov, V. S. Pokatilov, A. S. Sigov, and V. M. Cherepanov. **Magnetic Properties and Valence States of the Fe Ions in Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>FeO<sub>3-y</sub>.** Inorganic Materials 45, 683, 2009.
46. R.K. Mishra , Dillip K. Pradhan , R.N.P. Choudhary , A. Banerjee. **Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified BiFeO<sub>3</sub> nanoceramics.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320, 2602, 2008.
47. JianMei Xu, GeMing Wang, HuiXiao Wang , DeFang Ding a, Yuan He. **Synthesis and weak ferromagnetism of Dy-doped BiFeO<sub>3</sub> powders.** Materials Letters 63, 855 2009.

48. F. Z. Qian,<sup>1</sup> J. S. Jiang,<sup>1,a</sup> S. Z. Guo,<sup>1</sup> D. M. Jiang,<sup>1</sup> and W. G. Zhang. **Multiferroic properties of Bi<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> nanoparticles.** Journal of Applied Physics 106, 084312 , 2009.
49. Jian Liu, Liang Fang, Fengang Zheng, Sheng Ju, and Mingrong Shen. **Enhancement of magnetization in Eu doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles.** Applied Physics Letters 95, 022511, 2009.
50. . B Bhushan, A Basumallick, S K Bandopadhyay, N Y Vasanthacharya and D Das. **Effect of alkaline earth metal doping on thermal, optical, magnetic and dielectric properties of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles.** J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 065004 2009
51. A. Lahmar, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni. **Effects of rare earth manganites on structural, ferroelectric, and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films.** Applied Physics Letters 94, 012903 , 2009.
52. Jiagang Wu and John Wang. **Effects of SrRuO<sub>3</sub> buffer layer thickness on multiferroic (Bi<sub>0.90</sub>La<sub>0.10</sub>)<sub>x</sub>(Fe<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> thin films.** Journal of Applied Physics 103, 044101 2008.
53. K. Maruyama, M. Kondo, S.K. Singh, H. Ishiwara. **New Ferroelectric Material for Embedded FRAM LSIs.** Fujitsu Sci. Tech. 43, 502 2007.
54. S. Fujino, M Murakami, V. Anbusathaiah, S.H. Lim, V. Nagarajan, C.J. Fennie, M. Wutting, L.Salamanca, I. Takeuchi. . Applied Physics Letters 92, 202904, 2008
55. K. Takahashi, N. Kida, m. Tonouchi. Phys. Rev. Lett. 96,117402, 2006.
56. G. L. Yuan and Siu Wing Or, **Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> multiferroic ceramics,** Applied Physics Letters 89, 052905 2006
57. V.F. Freitas, H.L.C. Grande, S.N. de Medeiros, I.A. Santos , L.F. Cotica , A.A. Coelho. **Structural, microstructural and magnetic investigations in high-energy ball milled BiFeO<sub>3</sub> and Bi<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub> powders.** Journal of Alloys and Compounds 461, 48 2008
58. P. Uniyal and K. L. Yadav. **Room temperature multiferroic properties of Eu doped BiFeO<sub>3</sub>.** Journal of Applied Physics 105, 07D914 2009

59. P. Borisov, A. Hochstrat, X Chen, W. Kleemann, C.H. Binek, Phys. Rev. Lett. 94, 117203, 2005
60. Z. Yan, K. F. Wang, J. F. Qu, and Y. Wang. **Processing and properties of Yb-doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics.** Applied Physics Letters 91, 082906 2007.
61. V. Laukhin, V. Skumryev, X. Marti, D. Hrabovsky, F. Sanchez. Phys. Rev. Lett. 97, 227201, 2006
62. V.L. Mathe. **Structural, dielectric and electrical properties of Sm<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 263, 344, 2003.
63. G. L. Yuan and Siu Wing Or, **Multiferroicity in polarized single-phase Bi<sub>0.875</sub>Sm<sub>0.125</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics.** Journal of Applied Physics 100, 024109, 2006.
64. Deepam Maurya, Harikishan Thota, Ashish Garg, Brajesh Pandey, Prem Chand and H C Verma. **Magnetic studies of multiferroic Bi<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by mechanical activation assisted processes.** J. Phys.: Condens. Matter 21, 026007 2009
- 65 J. Dho, X.Qi, H.Kim, J.L. MacManus, M.G. Blamire, Ad. Materials 18, 1445, 2006
66. Shuxia Zhang, Wanju Luo, Dongliang Wang, Yanwei Ma. Phase evolution and magnetic property of Bi<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics. Materials Letters 63, 1820, 2009.
67. P Uniyal and K L Yadav. **Observation of the room temperature magnetoelectric effect in Dy doped BiFeO<sub>3</sub>.** J. Phys.: Condens. Matter 21, 2009
68. Poonam Uniyal, K.L. Yadav. **Study of dielectric, magnetic and ferroelectric properties in Bi<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>.** Materials Letters 62, 2858, 2008.
69. V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, I. K. Bdikin, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, J. M. Vieira, and A. L. Kholkin. **Crystal structure and multiferroic properties of Gd-substituted BiFeO<sub>3</sub>.** Applied Physics Letters 93, 262905, 2008.
70. T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom and

- R. Ramesh. **Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films at room temperature.** *Nature Materials* 5, 823.
71. H. Bea, M. Bibes, S. Cherifi, F. Nolting, B. Warot. **Tunnel magnetoresistance and robust room temperature exchange bias with multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin Films.** *Applied Physics Letters* 89, 242114, 2008.
72. F. Kubel and H. Schmid. **Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO<sub>3</sub>.** *Acta Cryst.* B46, 698, 1990
73. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil. **Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO<sub>3</sub> single crystals.** *Physical Review B* 76, 024116 2007.
74. M. Bibes, A. Barthelemy, **Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory** *Nature . Materials.* 7, 425, 2008.