



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

Síntesis y Caracterización de los  
Multiferroicos  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$  y  
 $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$

Tesis que como requisito para obtener el grado de  
Maestría en Ciencia de Materiales presenta:

Carlos Armando De la Vega Cobos

Asesor de Tesis: Dr. Luis Edmundo Fuentes Cobas  
Co-asesor de Tesis: Dr. Armando Reyes Rojas

Chihuahua, Chih., Abril del 2009

## **AGRADECIMIENTOS**

- A las autoridades de la Universidad Autónoma de Chihuahua, tanto de la Unidad Central así como de la Facultad de Ciencias Químicas, quienes autorizaron y apoyaron la propuesta para realizar los estudios de posgrado.
- A la Coordinación de Gestoría y Financiamiento Externo de la Universidad Autónoma de Chihuahua por la gestión en los trámites para la obtención de la beca económica.
- Al Programa de Mejoramiento del Profesorado por el otorgamiento de la Beca para Estudios de posgrado de alta calidad, con folio de solicitud UACHIH-202, y autorizado mediante el oficio No. PROMEP/103.5/04/2424.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la autorización y otorgamiento de la beca de manutención con No. de registro 202486.
- Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. por aceptarme en el programa de la Maestría en Ciencias, así como por el uso de sus laboratorios para la realización de la investigación de esta tesis.
- Al Dr. Luis Edmundo Fuentes Cobas, quien además de ser mi maestro durante la maestría, fungió como asesor de esta tesis. Agradezco su paciencia y los conocimientos transmitidos.
- Al Dr. Armando Reyes Rojas, quien me asesoró en los procedimientos y metodologías llevadas a cabo en el laboratorio y quien además fue pieza clave en el ordenamiento de los resultados y formato de este trabajo.
- A todos los maestros responsables de las materias cursadas durante la maestría, por sus conocimientos y su dedicación.
- Al M.C. Enrique Torres Moye, técnico del laboratorio de Difracción de rayos X, quien siempre gustoso colaboró en la realización de los análisis de las muestras utilizadas en esta investigación.
- A la Dra. Hilda Esperanza Esparza Ponce, Dra. María Elena Fuentes Montero y al Dr. Abel Hurtado Macías, miembros del jurado en la defensa de grado y revisores de este trabajo.
- Al M.C Daniel Lardizábal Gutiérrez y al Ing. Luis De la Torre Sáenz, compañeros de licenciatura y técnicos del CIMAV, en quienes siempre encontré apoyo durante mi estancia en el CIMAV.
- Al personal Administrativo del CIMAV por sus atenciones y servicio

## **DEDICATORIAS**

Con profundo agradecimiento a nuestro Padre Dios por las oportunidades con las que me ha bendecido, este trabajo de tesis lo dedico:

- A mi esposa Pera, a mi hija Sofía Fernanda y a mi hijo Carlos Andrés.
- A la memoria de mis padres Edmundo y Elba.
- A mis hermanas y hermanos, así como a mis hermanas y hermanos políticas.
- A mis sobrinos y sobrinas.
- A mis suegros Jorge y Malena, así como a mis cuñadas y cuñados.
- Pero en especial, este trabajo es un pequeño agradecimiento para mi hermana Lulú, por toda la aportación que hizo en nuestra familia y que hizo posible la oportunidad de estudiar hasta el nivel universitario. Con tu ayuda fue mucho más fácil obtener nuestros logros y por lo tanto eres parte de éstos.

*Lulú: aunque nunca podré resarcir lo que has hecho por nosotros, recibe éste como un sentido agradecimiento y una muestra del cariño que te profeso.*

## ÍNDICE

	Página
<b>RESUMEN</b>	1
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b>	2
1.1 Materiales funcionales basados en la estructura perovskita	3
1.2 Métodos de obtención	8
1.3 Medición de propiedades y características	10
1.4 Fases indeseables e impurezas en la síntesis de $\text{BiFeO}_3$	10
1.5 Problemas presentes en las propiedades del $\text{BiFeO}_3$	14
1.6 Materiales con estructura laminar tipo perovskita:aurivillius de 5 capas ( $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ )	15
1.7 Métodos de síntesis de Aurivillius	17
1.8. Análisis de fases por medio de DRX	20
1.9. Problemas presentes en la síntesis de Aurivillius	21
1.10. Objetivo general e hipótesis	22
<b>CAPITULO II. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	23
2.1 Obtención del multiferróico $\text{BiFeO}_3$ por el método reacción en estado sólido	23
2.2 Calcinación y lixiviación	24
2.3 Prensado y sinterización de los polvos.	25
2.4 Obtención del multiferróico $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ por el método Sol-Gel	25
2.5 Obtención del multiferróico $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ (Aurivillius de 5 capas) por método MSS.	26
2.6 Prensado y sinterizado de los polvos de Aurivillius de 5 capas.	27
2.7 Obtención del multiferróico $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ (Aurivillius de 5 capas) por método de Co-precipitación.	28
<b>CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	30
3.1 Síntesis del $\text{BiFeO}_3$	30
3.1.1 Calcinación y lixiviación.	30
3.1.1.1 Calcinación	30
3.1.1.2 Lixiviación	33
3.1.1.3. Análisis morfológico	35
3.1.1.4. Histéresis Eléctrica y Magnética	37
3.2 Mediciones realizadas a polvos de $\text{BiFeO}_3$	38
3.3. Síntesis del Aurivillius de 5 capas ( $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ )	41
3.3.1 Obtención del cerámico por el método de fusión de sales (MSS).	41
3.3.2. Análisis morfológico	43
3.4 Obtención del cerámico $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ por el método de coprecipitación.	43
3.4.1.Morfología	46
3.4.2. Medición de la densidad.	46
<b>CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES</b>	48
<b>CAPÍTULO V. BIBLIOGRAFÍA CITADA</b>	49

## RESUMEN

El acoplamiento magnetoeléctrico en los materiales multiferróicos ha atraído mucho la atención en los últimos años debido a su potencial aplicación en un sinnúmero de dispositivos controlados tales como los llamados FeRAMs y MRAMs. Sin embargo, la disponibilidad de multiferróicos monofásicos es muy limitada todavía. En esta tesis se reporta los resultados más relevantes de la síntesis química y caracterización cristaloquímica de los multiferróicos  $\text{BiFeO}_3$  dopado con bario y Aurivillius de 5 capas  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ , obtenidos el primero por los métodos cerámico y sol-gel y el segundo por los métodos de fusión de sales y coprecipitación. Para el  $\text{BiFeO}_3$  dopado con bario se presentan lazos de histéresis eléctrica y magnética realizados a temperatura ambiente, obteniéndose valores polarización de saturación máxima de  $2.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y una polarización remanente ( $P_r$ ) de  $1.18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Se obtuvo un momento magnético de saturación ( $B_s$ ) de  $4.11782 \text{ emu/g}$ , así como un valor del momento magnético remanente ( $B_r$ ) de  $2.212 \text{ emu/g}$  junto con un campo magnético coercitivo ( $H_c$ ) de  $5829 \text{ Oe}$ . Además se presenta la geometría para el monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  en base al estudio de radiación sincrotrónica y por teoría de grupos, aunado al coeficiente magnetoeléctrico longitudinal y la dirección del campo eléctrico y magnético. Se presenta la síntesis del  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$  en forma monofásica, la que incluye un análisis por rayos x donde se observa el desdoblamiento del plano (200) y (020) por medio de un doblete característico de estas fases en  $2\theta = 32.8^\circ$ , presentando un rompimiento de la simetría tetragonal a ortorrómbica.

## CAPÍTULO I.- INTRODUCCIÓN

Desde hace algunos años ha crecido el interés por materiales avanzados que permitan mejorar el funcionamiento de dispositivos electrónicos usados en la tecnología de información. Este interés es cada vez mayor en la ciencia de los materiales, ya sea desde el punto de vista de la investigación básica o considerando las aplicaciones que tenga el material estudiado. Se han estado investigando materiales impulsados por la necesidad de sustituir los actuales materiales por otros con mayores ventajas ya sea desde el punto de vista de obtención, costos o ventajas funcionales más amplias. Entre este tipo de materiales están los cerámicos con aplicaciones en la industria electrónica los cuales tiene mayor presencia en los mercados y que cada vez se demanda materiales cada vez más acordes a las necesidades del mismo.

De los materiales que se han estudiado ampliamente por sus propiedades son los llamados "multiferroicos" los cuales exhiben acoplamiento eléctrico, magnético y propiedades de orden estructural que permiten que se presente simultáneamente ferroelectricidad, ferromagnetismo y/o ferroelasticidad.<sup>1, 2</sup> Estos compuestos ofrecen oportunidades para aplicaciones en almacenamiento de información, en el reciente campo de la "spintronics" y de los sensores.<sup>2</sup>

Existe una analogía importante entre la ferroelectricidad, el ferromagnetismo y la ferroelasticidad. En los materiales cristalinos que se presentan estos tres fenómenos, si la temperatura se encuentra en un intervalo adecuado, la respuesta (polarización, magnetización y deformación, respectivamente) cumplen un lazo de histéresis ante variaciones cíclicas del estímulo (campo eléctrico, campo magnético y esfuerzo). Los materiales en los cuales tiene lugar estos procesos se agrupan en la familia de los ferróicos.<sup>3</sup>

Los llamados materiales ferroeléctricos poseen una polarización espontánea, la cual es estable y puede ser activada por un campo eléctrico. En contraparte los materiales antiferroeléctricos son aquellos que poseen momentos de dipolo ordenados que se cancelan mutuamente dentro de celda unitaria.

Un ferroeléctrico es por definición un aislante eléctrico, para que al momento de aplicar un campo eléctrico se induzca una polarización. Los materiales ferromagnéticos presentan alta conductividad. Sin embargo, la mayoría de los materiales antiferromagnéticos son aislantes, a pesar de lo cual existen muy pocos ferroeléctricos con propiedades antiferromagnéticas, por lo que deben existir otras condiciones para la existencia de la magnetoelectricidad.

Los materiales ferromagnéticos poseen una magnetización espontánea que es estable y puede ser activada por un campo magnético<sup>4</sup> y los materiales antiferromagnéticos son aquellos que poseen momentos magnéticos ordenados los cuales se cancelan mutuamente en la celda unitaria. Recientes estudios indican que el orden magnético puede crear súper conductividad, así como también señala que el orden magnético puede crear (débil) ferroelectricidad y viceversa<sup>5</sup>.

Existe un particular interés en la existencia del acoplamiento cruzado entre los órdenes magnético y eléctrico, al cual se le llama acoplamiento magnetoeléctrico. Este acoplamiento permite controlar la polarización ferroeléctrica por un campo magnético y viceversa (manipulación de la magnetización por medio de un campo eléctrico).<sup>6</sup> Hacer un material magnetoeléctrico de una sola fase es el reto de los científicos, ya que presenta ferromagnetismo y ferroelectricidad independientes como una propiedad intrínseca de la celda unitaria, sin embargo, debe ser un material no centro simétrico.

Para estos magnetoeléctricos existe un gran potencial de aplicación en almacenamiento de información, "spintronics" y sensores de campo eléctrico y magnético<sup>7</sup>, así como en los llamados FeRAMs y MRAMs por sus siglas en inglés (Ferroelectric random access memories y Magnetic random access memories, respectivamente)<sup>4, 8</sup>.

La ferroelectricidad es un fenómeno descubierto desde 1921, la que también ha sido llamada electricidad Seignette como la sal de Seignette o de Rochelle que fue el primer material encontrado con propiedades ferroeléctricas.<sup>9</sup> Los materiales llamados magnetoeléctricos fueron propuestos desde hace más de 100 años por Pierre Curie y han atraído fuertemente la atención durante las décadas de los 60 y 70.<sup>10</sup>

Estos materiales magnetoeléctricos son raros en la naturaleza porque la condición de ser simultáneamente ferroeléctricos y (anti) ferromagnéticos los hace difícil de obtener<sup>7</sup>, sólo unos pocos materiales son conocidos por presentar el acoplamiento magnetoeléctrico.

### **1.1 Materiales Funcionales Basados en la estructura Perovskita**

Los materiales basados en óxidos mixtos y específicamente las perovskitas o estructuras relacionadas, son de los materiales cerámicos con más desarrollo en la actualidad. Entre estos materiales tipo perovskita se pueden mencionar al  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$ ,  $\text{HoMnO}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ .<sup>6</sup> Estas fases son importantes debido a

que presentan un amplio espectro de propiedades que manifiestan electrostricción, magnetorresistividad, ferro-piezoelectricidad o magnetoelectricidad<sup>2</sup>.

Dentro de los ferroeléctricos más ampliamente usados y estudiados están los óxidos con estructura tipo perovskita<sup>1</sup>. La fase perovskita ideal tiene una estructura cúbica del tipo,  $\text{ABO}_3$ , en el que el catión B es usualmente un metal de transición con valencia 4+ o 3+ y forma un octaedro de coordinación con 6 oxígenos vecinos como se muestra en la figura 1.1.

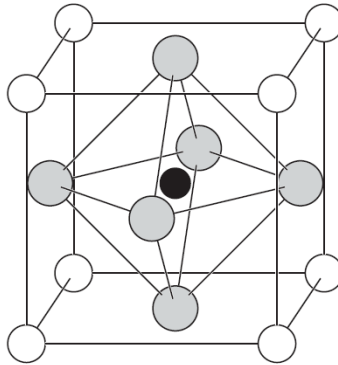


Figura 1.1 Estructura cúbica Perovskita. El pequeño catión B (en negro) está al centro del octaedro formado por aniones de oxígeno (en gris). Los cationes más grandes A (en blanco) ocupan las esquinas de la celda unitaria.

Se forma una red tridimensional, cuando se conecta el octaedro por sus vértices. Para balancear la carga de la estructura, un catión A, de valencia 2<sup>+</sup> o 3<sup>+</sup>, debe ser introducido en el sitio cubo-octaédrico, formándose así, la estructura básica mostrada en la Fig. 1.2.

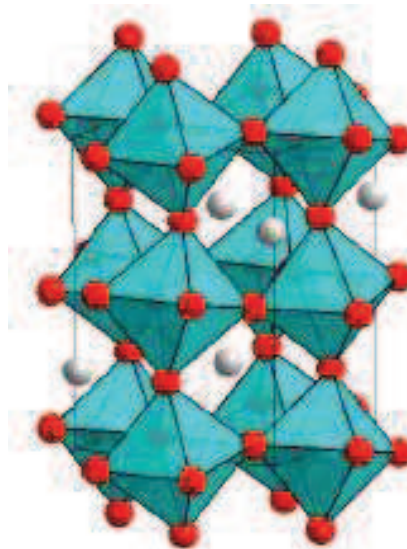


Fig. 1.2. Estructura básica de la fase perovskita. El oxígeno (en rojo) se encuentra en los vértices del octaedro de coordinación, el catión B está ubicado en el centro del mismo, mientras que el catión A (en gris) se encuentra entre los octaedros. Obsérvese las distorsiones de los octaedros de coordinación que se presentan en grado diverso en estas fases.



La gran versatilidad en las propiedades de las estructuras de este tipo se debe principalmente a tres factores:

1. Una gran variedad de cationes de metales de transición puede ser acomodada en el sitio octaédrico  $B$ . Las propiedades del material dependen en gran parte de las características eléctricas y magnéticas de estos cationes y de la forma en que son modificadas por el entorno cristalino.
2. Mediante la creación de vacancias controladas, es posible producir compuestos no estequiométricos, lo cual resulta en la modificación de las propiedades eléctricas y magnéticas.
3. Las estructuras perovskitas son la base para nuevas fases. En estas se conserva su funcionalidad, agregándose nuevas propiedades debido al acoplamiento con estructuras diferentes.

Además del intenso trabajo experimental en el estudio de las propiedades ferroeléctricas, ferromagnéticas y magnetoeléctricas de las perovskitas, se han realizado estudios teóricos que intentan predecir o explicar estas propiedades en función de la configuración electrónica y de la estructura cristalina. La clave para comprender y modificar estas propiedades, y por tanto, para el diseño de materiales funcionales basados en esta estructura, es la comprensión de la unidad básica, el octaédro de coordinación entre los aniones oxígeno y el catión del metal de transición alojado en su interior.

Uno de los materiales que ha llamado la atención por sus características magnetoeléctricas es la Ferrita de bismuto,  $\text{BiFeO}_3$ , debido a su potencial aplicación en sensores y dispositivos de memoria, entre otros,<sup>11</sup> y que es uno de los materiales que se obtuvo y cuyos resultados se presentan en esta tesis.

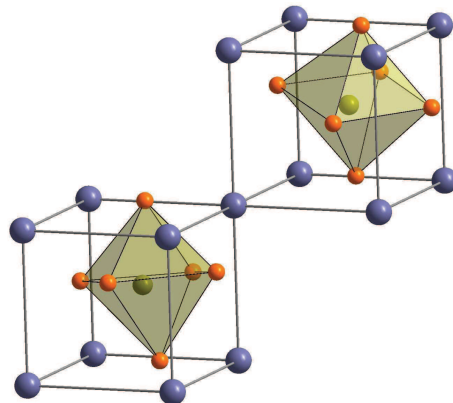


Figura 1.3. Cristal de  $\text{BiFeO}_3$  en una estructura perovskita distorsionada con grupo espacial  $R3c$ .

La ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) es un raro ejemplo de un multiferróico magnetoeléctrico que exhibe tanto orden magnético

como ferroeléctrico a temperatura ambiente. El material sólido presenta ferroelectricidad debajo de la temperatura de curie ( $T_c \approx 1103 \text{ K}$ ) adoptando una estructura  $R3c$  y que se muestra en la figura 1.3.<sup>12</sup>

La polarización eléctrica que presenta el  $\text{BiFeO}_3$  es debida al cambio relativo del  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$  a lo largo del eje  $[001]_{\text{hex}}$ .<sup>13</sup> En la figura se observa que los cationes son desplazados de su posición ideal hacia los aniones a lo largo de la dirección  $[111]$  mostrada en la figura 1.4. Además, los oxígenos del octaedro se rotan alrededor del eje de la dirección  $[111]$ .<sup>12</sup> El acompañamiento ferroeléctrico distorsiona la red y reduce la simetría de cúbica a romboedra, y por lo tanto, la ferroelectricidad esta acompañada de una tensión ferroelástica como resultado de la distorsión de la red.

La polarización ferroeléctrica en este material presenta ocho posibles orientaciones, correspondientes a orientaciones positivas y negativas a lo largo de las cuatro diagonales del cubo. La dirección de polarización puede ser a  $180^\circ$ ,  $109^\circ$  y  $71^\circ$  (ver figura 4 1b, c y d) respectivamente. Si se activa la polarización por cualquiera de los ángulos  $109^\circ$  ó  $71^\circ$  cambia el sistema a romboedra y a un estado de dominio ferroelástico<sup>14</sup>.

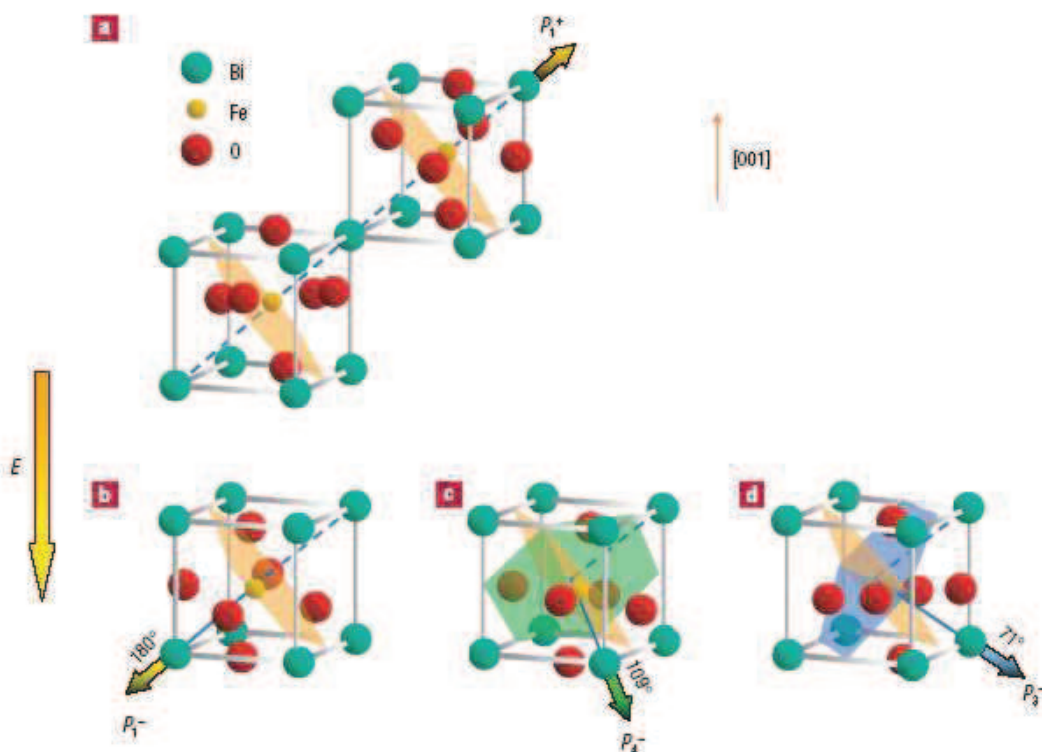


Figura 1.4. Polarización ferroeléctrica de la estructura cristalina del  $\text{BiFeO}_3$

Con respecto al momento magnético de los cationes de hierro, éste presenta orden antiferromagnético debajo de la temperatura de Néel ( $T_N \approx 643 \text{ K}$ ).<sup>12</sup>

La estructura cristalina del  $\text{BiFeO}_3$  está descrita por el grupo espacial trigonal  $R3c$ . Los parámetros de red determinados a temperatura ambiente son  $a_{\text{hex}} = 5.58 \text{ \AA}$  y  $c_{\text{hex}} = 13.87 \text{ \AA}$ .<sup>13</sup>

Recientemente se han presentado<sup>6</sup>, sistemas con potencial aplicación como memoria MERAM (memoria magnetoeléctrica de acceso aleatorio), en el cual se presenta la manipulación de la magnetización de un campo eléctrico a temperatura ambiente usando  $\text{BiFeO}_3$ . Esto representa un paso esencial hacia el control magnetoeléctrico de dispositivos Spintronics (aprovecha el movimiento de un electrón en lugar de únicamente utilizar su carga eléctrica). Si se logra aprovechar ese movimiento se podrán fabricar dispositivos electrónicos que pueden operar a temperatura ambiente, con más velocidad y con características que nunca antes se han podido lograr en la rama de las computadoras. En estos sistemas (ver figura 1.5), la información es almacenada por la dirección de magnetización de la película (capa) ferromagnética (parte inferior, azul), lee por la resistencia de las tricapas magnéticas. Cuando la magnetización de las dos capas ferromagnéticas es paralela se mide  $R_p$ , y se escribe por la aplicación de un voltaje transversal en la capa multiferróica ferroeléctrica-antiferromagnética (FE-AFM; verde). Si la dirección de magnetización es paralela a los spins del multiferróico (flechas pequeñas) y el acoplamiento es lo suficientemente fuerte, cambiará la polarización ferroeléctrica  $P$  en el multiferróico, también cambiará la configuración magnética en el sistema de tricapas de paralela a antiparalela, y la resistencia desde  $R_p$  a  $R_{\text{ap}}$  antiparalela. Se almacena un lazo de histéresis producto de la resistencia y el voltaje.

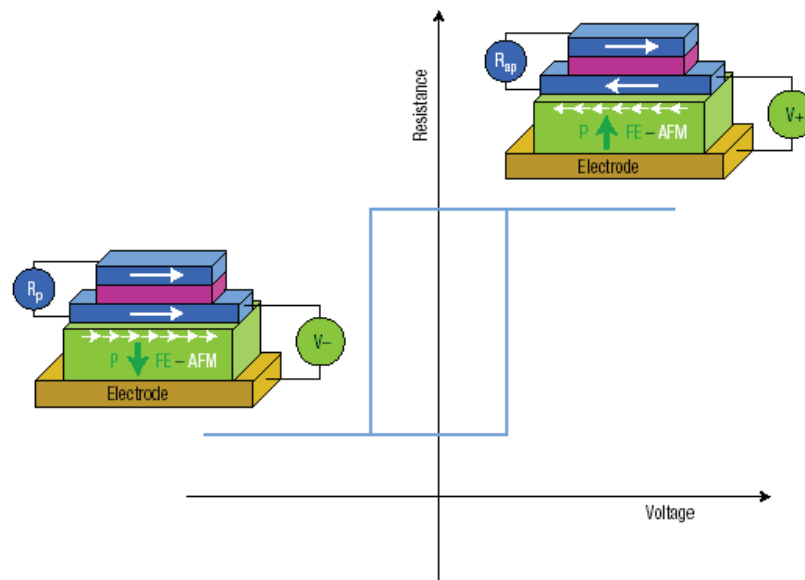


Figura 1.5 Sistema de MRAM

Sin embargo, el número de multiferróicos que pueden ser usados como MERAM es limitado y hasta ahora solamente el  $\text{BiFeO}_3$

ha surgido como potencial candidato. En el  $\text{BiFeO}_3$  sólido (cerámico, no película) presenta una perovskita romboedra, con antiferromagnetismo a una temperatura de Néel de 640K y ferroelectricidad hasta 1100 K<sup>15</sup>. Se ha demostrado un acoplamiento magnetoeléctrico entre estas dos propiedades<sup>14</sup>. La alta polarización eléctrica que presenta este ferroeléctrico lo hace ser el candidato idóneo para la próxima generación de MERAMs. Recientemente se ha demostrado en estos compuestos manipulación magnetoeléctrica a temperatura ambiente<sup>16</sup>.

Recientes estudios en modelos por computadora indican que los multiferróicos de estructura tipo perovskita  $\text{Bi}_2\text{ReNiO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{ReMnO}_6$  presentan gran acoplamiento en estas dos propiedades y los hacen también dignos candidatos como materiales magnetoeléctricos para aplicarse como MERAMs<sup>17</sup>.

## 1.2 Métodos de Obtención

La Ferrita de Bismuto  $\text{BiFeO}_3$ , se obtiene por diversos métodos y de acuerdo a las propiedades que se buscan obtener, a saber, se produce el material sólido o bulk y las películas delgadas (thin film)

Uno de los métodos más sencillos es el denominado método sólido o método de reacción sólida (método cerámico). Para éste método existen muchas variantes, en general los óxidos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de alto grado de pureza se colocan en una relación estequiométrica, y molidos en alcohol etílico o acetona como dispersantes<sup>18</sup> para evitar el aumento de temperatura y a su vez evitar microtensiones que son causadas en un medio seco. La molienda se realiza en un molino de bolas durante varias horas (2, 4, 6, 12 o 24 h.) para posteriormente ser secados los polvos en horno convencional durante 24 horas a 100°C.

Los polvos secos se someten a calcinación a 650°C durante 1 hora y a 850°C para la síntesis de la fase por 1 hora. Posteriormente para eliminar fases indeseables se le da un tratamiento de lixiviación con ácido nítrico concentrado.<sup>19</sup> Una vez lixiviados los polvos, el ácido es retirado por medio de lavados con agua destilada hasta pH neutro, para posteriormente ser secados en horno a 100°C durante 1 hora.

A la muestra obtenida se le somete a difracción de Rayos-X para identificar la fase.

Existen otros métodos que se utilizan para la síntesis del  $\text{BiFeO}_3$ . Uno de ellos es el método de Sol-Gel en donde se utilizan nitratos de los cationes de bismuto y hierro disueltos en una mezcla de 2-metoxietanol y ácido acético mezclados constantemente a

temperatura ambiente. Después la solución obtenida es secada a  $80^\circ\text{C}$  durante 12 h para obtener un xerogel de  $\text{BiFeO}_3$ . El xerogel de  $\text{BiFeO}_3$  molido se trata térmicamente a  $600^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$ .<sup>20</sup> El método señalado anteriormente se usa para producir tanto  $\text{BiFeO}_3$  sólido como películas delgadas.

Otros autores han obtenido  $\text{BiFeO}_3$  a través del llamado método mecanoquímico en donde los óxidos de bismuto y fierro son molidos en una relación estequiométrica desde 5 a 120 horas a temperatura ambiente. El fundamento de este método estriba en el hecho de que la molienda de alta energía reduce el tamaño de la partícula de los óxidos de bismuto y fierro, aumentando el área de contacto entre los reactantes y de esta manera procede la reacción de obtención del  $\text{BiFeO}_3$ .<sup>21</sup>

El método de coprecipitación se lleva a cabo con la intención de obtener partículas finas de  $\text{BiFeO}_3$  además de asegurar la distribución de tamaño. Este método consiste en la dilución de los alcoholóxidos de bismuto y fierro en una relación estequiométrica en una solución diluida de ácido nítrico. A esta solución se le agrega posteriormente hidróxido de amonio para lograr la co-precipitación de los cationes de bismuto y de fierro como hidróxidos. El pH que se maneja es suficientemente alto ( $\text{pH}=9$ ) para asegurar la coprecipitación de los cationes. El precipitado se filtra y se lava con agua destilada hasta lograr un pH neutro, para después obtener los polvos secos al ser sometidos a calentamiento en horno convencional. A los polvos se les somete también a un análisis TGA para determinar la temperatura de calcinación. A partir de la temperatura obtenida en el análisis de TGA, se someten los polvos a temperaturas cercanas a la temperatura obtenida para obtener los polvos de  $\text{BiFeO}_3$ .<sup>22</sup>

Se han llevado a cabo procesos de fabricación de  $\text{BiFeO}_3$ , resultados más recientes de combinaciones de otros procesos como el denominado *spark plasma sintering* en donde los precursores se sintetizan como se mencionó anteriormente en el método de coprecipitación, obteniéndose los hidróxidos de los cationes de bismuto y fierro filtrados y secos. Los polvos calcinados a  $550^\circ\text{C}$  se someten a proceso spark plasma que consiste en poner los polvos en un recipiente inerte de 15mm de diámetro y sinterizarlos en vacío parcial de 6 Pa durante 10 minutos sometidos bajo una presión uniaxial de 70 MPa durante todo el proceso de sinterización. Las temperaturas se varían de  $650$  a  $750^\circ\text{C}$ . Para este tipo de proceso se reporta una mayor densificación del material comparado con el proceso convencional (cerca del 96%), sin embargo a altas temperaturas de sinterización se obtienen fases indeseables.<sup>23</sup>

### 1.3 Medición de propiedades y características

Una vez que los polvos son obtenidos por cualquiera de los métodos y es confirmada la fase por medio de DRX, se realiza una serie de mediciones para determinar las características del material obtenido.

Una de las caracterizaciones que se llevan a cabo en las muestras en polvo de  $\text{BiFeO}_3$  es la toma de micrografías por medio de microscopía de barrido (SEM) para poder observar la morfología de los polvos<sup>24</sup> lo que permite observar el tipo y el promedio de tamaño de cristal formado. También se realiza un análisis de DSC para determinar la temperatura de transición de antiferromagnético a paramagnético.

Para la medición de propiedades eléctricas y magnéticas se forman pastillas del polvo de  $\text{BiFeO}_3$  agregándoles alcohol polivinílico para reducir la fricción entre las partículas y así obtener una pastilla más compacta. A estas pastillas se les corta de manera que se logre una pieza rectangular de 2mm de grosor, la cual se pinta en sus lados con pintura de plata como conductor. Esta pieza del cerámico de  $\text{BiFeO}_3$  se somete durante un tiempo considerable (2 h) a un campo eléctrico (kV/cm) para inducir la polarización de la muestra y se le mide el llamado coeficiente piezoeléctrico ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ).

A piezas de pastillas de 2mm de lado y 2mm de grosor pintadas con plata se les somete también a una prueba de histéresis eléctrica para observar su momento magnético.

### 1.4 Fases indeseables e impurezas en la síntesis de $\text{BiFeO}_3$

El método cerámico (sólido) es uno de los métodos más sencillos y más económicos de los que existen, sin embargo los amplios tiempos de molienda y la transferencia de los polvos permite que se presente tanto contaminación como pérdida de reactivos lo que conlleva a la pérdida de la relación estequiométrica. De acuerdo a los diferentes autores estas fases indeseables se presentan por diversas causas. Por ejemplo, se menciona que dos fases impuras se pueden formar debido a la falta o al exceso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Dada la alta volatilidad del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se presenta la formación de una fase pobre en bismuto,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , pero un pequeño exceso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en los reactivos necesario para la compensación de pérdida de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  permite la formación de una fase rica en bismuto. Lo anterior y un análisis de DTA muestran que una la reacción en una mezcla equimolar de  $\text{BiFeO}_3$  es compleja. Por ejemplo a temperaturas debajo de  $750^\circ\text{C}$  la reacción es incompleta. De  $750^\circ\text{C}$  a  $870^\circ\text{C}$  el  $\text{BiFeO}_3$  se descompone

lentamente en  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ <sup>11,18</sup> y cerca de 870°C el  $\text{BiFeO}_3$  se separa rápidamente en  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y en una fase líquida en una incongruente fusión. Cuando se utiliza una gran cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para prevenir la formación de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  se tiene la desventaja de que se forma una gran cantidad de  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ , el cual no puede ser separado del  $\text{BiFeO}_3$  con un buen rendimiento.<sup>15</sup>

Uno de los problemas que se presentan en la síntesis de  $\text{BiFeO}_3$  es una pérdida de bismuto debido a la porosidad generada en la reacción.<sup>15</sup> Cuando se obtiene la fase principal ( $\text{BiFeO}_3$ ) en ocasiones se obtiene junto con otras fases como  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  y que puede ser separada parcialmente por una lixiviación ácida con  $\text{HNO}_3$  diluido al 10%.<sup>15, 20</sup>

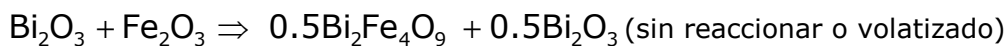
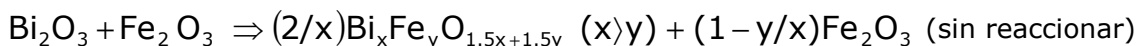
Si la temperatura y la presión parcial de oxígeno no son controladas exactamente durante la cristalización del  $\text{BiFeO}_3$ , la cinética de la formación de la fase  $\text{BiFeO}_3$  siempre permite otras fases indeseables en el sistema Bi-Fe-O, tales como  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_{2.75}$ , y  $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ .<sup>20, 25</sup>

Dependiendo del método utilizado también se presentan reportes de diferentes fases indeseables aún en cantidades pequeñas como las fases  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y  $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$  encontradas en un sistema nanométrico.<sup>26</sup> En algunas investigaciones se utiliza el mencionado método de "Puchini" y se reporta también la obtención de fases indeseables para el caso de la síntesis de  $\text{BiFeO}_3$ . En este caso se reportan como fase indeseable al mismo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , al  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , y  $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ .<sup>27</sup>

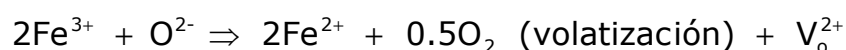
Existen algunas explicaciones de la formación de fases indeseables según el proceso empleado, por ejemplo; en el caso de la síntesis por medio del método hidrotérmico, se emplean los nitratos de los metales de bismuto y de hierro disueltos en una solución de hidróxido de potasio (KOH), por medio de ultrasonido para posteriormente hacer el tratamiento hidrotérmico a diferentes temperaturas de reacción, tiempos y concentraciones de KOH. En este caso, se presentaron las fases indeseables de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ . El grado de concentración del KOH es la clave en este proceso para la obtención de fases indeseables. Durante el tratamiento hidrotérmico los hidróxidos de  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  experimentan un ataque fuerte de KOH para disolverse y reaccionar a altas temperaturas y presiones y luego precipitar como partículas de un óxido cerámico insoluble del fluido hidrotérmico sobresaturado. Los cristales crecidos, sólo se presentan en la región del fluido sobresaturado. Si las condiciones de temperatura y presión son cuidadosamente mantenidas durante el experimento, se obtendrá una fase libre de fases indeseables. De tal forma que los procesos de disolución y cristalización continúan en el fluido supersaturado de una

manera tal que el sistema se auto-estabiliza. Se infiere que la disociación del hidróxido del bismuto y del hierro y la formación de complejos iónicos obligan a prevenir el crecimiento de cristales de  $\text{BiFeO}_3$  y limita el tamaño de las partículas de  $\text{BiFeO}_3$  al rango micrométrico. Trabajos previos indican que la síntesis de  $\text{BiFeO}_3$  a partir de los óxidos de bismuto y hierro siempre permite la formación de otros compuestos como impurezas. A ciertas temperaturas el  $\text{BiFeO}_3$  se descompone en  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . En condiciones hidrotérmicas alcalinas, la alta concentración de  $\text{KOH}$  promueve la formación de puentes  $\text{Bi-O-Bi}$  entre los grupos hidroxilo en la solución. El hidróxido de  $\text{Bi}^{3+}$ , forma grupos iónicos y entonces cristaliza  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Al mismo tiempo, los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  absorbidos en las partículas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  difundidos en el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  insoluble produce la precipitación de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y en  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ . Esta investigación, indica que los cristales de  $\text{BiFeO}_3$  puros se obtienen a temperaturas mayores a  $200^\circ\text{C}$ , mientras que en las muestras preparadas a temperaturas entre  $160$  y  $180^\circ\text{C}$ , aparecen las fases impuras de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , lo que indica que las bajas temperaturas de proceso favorecen las fases indeseables.<sup>28</sup>

Además de las fases indeseables reportadas, algunos autores mencionan otros problemas en la síntesis del  $\text{BiFeO}_3$  como pérdida de corriente en el material sólido (pastillas), o porosidades en el mismo cuyas causas las describen a partir de mecanismos de reacción. Cuando los polvos de los óxidos de bismuto y hierro son mezclados inadecuadamente, además, si es inapropiado el método de la sinterización o se presenta volatilización del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ocurre una insuficiente reacción de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como resultado de la dificultad de mantener la estequiometría del  $\text{BiFeO}_3$ . Así se tiene:



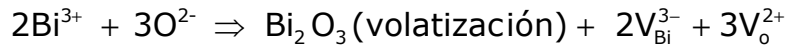
Una teoría muy aceptada en el mecanismo de reacción que produce fases indeseables es la que sugiere que los defectos de carga gobernados por los iones  $\text{Fe}^{2+}$ , las vacancias de oxígeno ( $\text{V}_\text{o}^{2+}$ ) y/o las vacancias de bismuto ( $\text{V}_\text{Bi}^{3-}$ ) pueden aparecer tanto en la llamadas fases de  $\text{BiFeO}_3$  desoxigenada [ $\text{BiFeO}_{3-\delta}$  ( $\delta \geq 0$ )] o en las fases impuras desoxigenada [ $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_{1.5x+1.5y-\delta}$  ( $x \neq y, \delta \geq 0$ )], donde el símbolo  $\delta$  representa la cantidad de vacancias de oxígeno. Tanto las vacancias de oxígeno como las de bismuto reducen la resistividad eléctrica de la muestra dando un aumento a las pérdidas de corriente en las muestras representado de la siguiente manera:





Síntesis y Caracterización de los Multiferroicos  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$   
y  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$

---



La aparición de poros se presenta debido a que las fases impuras se descomponen durante el proceso de sinterización en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  volátil:



De acuerdo a lo anterior, cuando en la síntesis hay  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sin reaccionar se presentan fases impuras de la forma  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_{1.5x+1.5y}$  donde el valor de "x" es mayor que el de "y" ( $x > y$ ) encontrándose las fases impuras  $\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$ ,  $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.5}\text{-Fe}_{0.5})\text{O}_{19.5}$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ,  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ , y  $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ . La presencia de estas fases impuras o sin reaccionar se atribuye principalmente al uso de polvos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  molido inadecuadamente. Consecuentemente el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  líquido, durante la reacción, no está disponible para reaccionar completamente con los polvos grandes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el tiempo contemplado de 5 min para esta investigación en particular.

Contrariamente cuando se tienen granos grandes de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como resultado de una molienda incompleta y que están siendo rodeados por polvos finos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durante la reacción a  $855^\circ\text{C}$ , permiten la formación de fases indeseables por la ausencia de reacción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como se menciona en el párrafo anterior. En este caso se formarían también aquellas fases de la forma  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_{1.5x+1.5y}$ , mencionada anteriormente.

Otro caso se presenta cuando el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es insuficiente para formar  $\text{BiFeO}_3$ , quedando este reactivo sin reaccionar como fase final indeseable, además de fases impuras de la forma  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_{1.5x+1.5y}$ , donde un valor de  $x < y$  en esta ecuación dará la fase impura  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Para que se presente únicamente la fase de  $\text{BiFeO}_3$ , se requiere que los polvos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se encuentren finamente molidos a un tamaño de grano menores a  $1 \mu\text{m}$  de tal manera que se cumpla con la longitud de difusión (Diffusion Length) requerida para que los polvos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  reaccionen con los polvos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  completamente. Además, el uso de una rampa de temperatura del orden de  $100^\circ\text{C/s}$  en conjunto con una alta temperatura de sinterización de  $855^\circ\text{C}$  permite la obtención del  $\text{BiFeO}_3$  sin que se presenten fases indeseables. En esta temperatura de sinterización, la relativamente baja temperatura de fusión del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\sim 817^\circ\text{C}$ ) permite que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se transforme inmediatamente en una fase líquida para reaccionar con los polvos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . De esta manera, se presenta una gran velocidad de difusión en el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  líquido y por lo tanto el tiempo de difusión es corto para la formación de  $\text{BiFeO}_3$ .<sup>29</sup>

Esta información se puede corroborar en los datos arrojados en un estudio realizado sobre las fases obtenidas en un sistema de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  cuyo diagrama de fases se muestra en la figura 1.6.

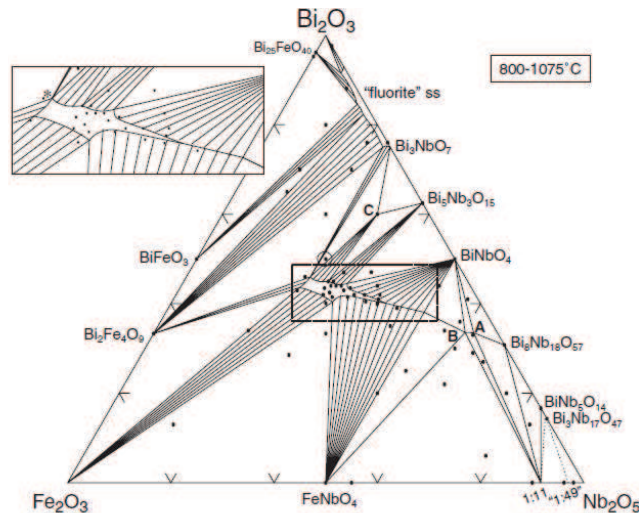


Figura 1.6.- Diagrama de equilibrio de fases para el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Se puede apreciar que en una mezcla de polvos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a medida que se tiene mayor cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en la mezcla o que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no reaccionó, se producen fases en donde el valor del bismuto es mayor que el del hierro ( $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_{1.5x+1.5y}$ ) como el  $\text{Bi}_{12}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ; y viceversa, cuando la cantidad  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es mayor, se obtienen fases donde el valor del hierro es mayor que el del bismuto, como el  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ . Para la región binaria  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se encontró que cantidades estequiométricas la obtención de  $\text{BiFeO}_3$  se obtiene con pequeñas cantidades de las fases  $\text{Bi}_{12}\text{Fe}_4\text{O}_9$  y  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ .<sup>8</sup> En otro estudio similar realizado para el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}_2$  se obtuvieron los mismos resultados para la región binaria  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>30</sup>

Así, el uso de un proceso específico donde se mantenga las cantidades estequiométricas teóricas para la formación del  $\text{BiFeO}_3$ , es capaz de suprimir las fases indeseables o impuras, sin embargo es muy difícil obtener un material puro con ausencias de vacancias<sup>29</sup>.

### 1.5 Problemas presentes en las propiedades del $\text{BiFeO}_3$

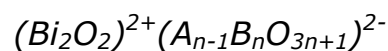
Se ha encontrado que algunos valores de las propiedades del  $\text{BiFeO}_3$  son bajos debido a diferentes causas, como en el caso del material que presenta alta conductividad o pérdida de corriente especialmente a altas temperaturas en un cerámico de  $\text{BiFeO}_3$  y se

considera que se debe principalmente a las fases indeseables que se encuentran segregadas en las fronteras de grano del material, las cuales, hacen el papel de dopante y transforman el coeficiente dieléctrico del semiconductor. Sin embargo, se ha encontrado que este problema persiste aún en la fase pura de  $\text{BiFeO}_3$  y puede ser explicado del cambio espontáneo en el estado de oxidación del  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ . Esta transición da lugar a la formación de vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad eléctrica y causando actividad térmica permitiendo la conductividad eléctrica.<sup>31</sup>

### **1.6 Materiales con Estructura Laminar Tipo Perovskita: Aurivillius de 5 Capas ( $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ )**

Existen otros ferroeléctricos que contienen bismuto, los cuales pueden ser simultáneamente magnéticos. Son los llamados Fases Aurivillius, (material laminado que contienen capas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  alternados con capas de material tipo perovskita que contienen iones magnéticos. El acoplamiento entre magnetismo y ferroelectricidad en estos materiales no ha sido estudiado prácticamente aún.<sup>32</sup>

Estos materiales llamados Aurivillius fueron reportados por primera vez como una familia de óxidos de bismuto laminados y hoy en día se refieren a ellos como las Fases Aurivillius,<sup>33</sup> gracias a la primera investigación realizada por B. Aurivillius en 1949 cuando estudio el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .<sup>34</sup> En un estudio posterior B. Aurivillius propuso esta fórmula estructural para la estructura laminar:



en donde  $A$  representa el catión que se encuentra en la posición cubo-octaédrica dentro de la estructura pseudo-perovskita  $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ , y  $B$  representa un catión en el sitio octaédrico.  $A$  puede ser un catión grande ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) y  $B$  puede ser un catión pequeño ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), además el número entero  $n$  representa el número de estructuras octaédricas tipo  $\text{BO}_6$  formando capas perovskita del tipo  $\text{ABO}_3$ , entre las capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Considerando que las capas de perovskitas ofrecen amplias posibilidades en términos de flexibilidad de composición, con numerosas combinaciones de los cationes  $A$  y  $B$  mencionados anteriormente, los cationes en las capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  ocupados casi exclusivamente por  $\text{Bi}^{3+}$ .<sup>33</sup> Considerando que el valor de  $n$  puede variar de 1, 2, 3, 4, 5, etc., además de la posibilidad de combinar los cationes  $A$  y  $B$ , se han sintetizado y caracterizado un gran número de compuestos tipo Aurivillius. Este tipo de materiales toma relevancia debido a su anisotropía cristalográfica.<sup>35</sup> Esto ha permitido que se tenga un creciente interés por los materiales Aurivillius. A diferencia de los ferroeléctricos tipo perovskita como el Titanato de Bario o

como el Titanato Zirconato de plomo (PZT) que son de utilización tecnológica extensa, los Aurivillius poseen las siguientes características:

- Valores de constante dieléctrica bajos a temperatura ambiente.
- Temperatura de Curie alta.
- Grado menor de envejecimiento de las propiedades ferroeléctricas.
- Anisotropía mayor del factor de acoplamiento electromecánico
- Campos coercitivos altos.

Debido a estas propiedades, varios compuestos de la familia de la fase Aurivillius son candidatos a ser utilizados como piezoeléctricos de alta temperatura de operación, en dispositivos electroópticos y actualmente se prevé su uso como sensores de presión y en memorias no volátiles ferroeléctricas. Sin embargo deben superarse ciertos problemas antes de extender la aplicación tecnológica de materiales cerámicos de Aurivillius, aunque su uso en forma de película parece estar más madura. Uno de los problemas que presentan los materiales cerámicos de Aurivillius y quizá el más importante es el de la conductividad relativamente alta que presentan muchos materiales tipo Aurivillius en el mismo plano donde se ubica la polarización espontánea. Este aspecto dificulta la polarización de estos materiales en forma sólida y por consiguiente la obtención de respuesta piezoeléctrica.

El  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es un Aurivillius de 3 capas que tiene una simetría monoclinica a temperatura ambiente con una transición ferroeléctrica a  $675^\circ\text{C}$ . Como ya se mencionó anteriormente el  $\text{BiFeO}_3$  también pertenece a esta clase de perovskitas, con una simetría romboedra a temperatura ambiente y presenta orden ferroeléctrico y antiferromagnético simultáneamente. Cuando un mol de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $m$  moles de  $\text{BiFeO}_3$  ( $m= 1, 2, 3, 4$  y  $5$ ) se combinan, se obtienen compuestos con cuatro, cinco, seis, siete y ocho capas respectivamente ( $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ ,  $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$ ,  $\text{Bi}_8\text{Ti}_3\text{Fe}_4\text{O}_{24}$  y  $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$ ), las cuales presentan ferroelectricidad y antiferromagnetismo simultáneamente. De estos compuestos mencionados los más estables son los de 4 y 5 capas con una temperatura de Néel  $T_N = 80$  K y 160 K respectivamente.<sup>36,37</sup>

Los materiales mencionados anteriormente ( $n= 1, 2, 3, 4$  y  $5$ ) han sido reportados debido a la presencia simultanea de naturaleza ferroeléctrica y magnética hasta muy altas temperaturas. Esto es un prerrequisito para que un material sea magnetoelectrico. Los compuestos con  $n>5$  han mostrado estabilidad en la estructura. En el caso del Aurivillius de 5 capas ( $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ ) se reporta como un

material ferroelectromagnético con alta temperatura de transición de Curie, además de un amplio campo coercitivo y por lo tanto gran intercambio de campos.<sup>38</sup> Este mismo autor menciona que la sustitución del bismuto por Samario (Sm) en el  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  presentó una disminución en la temperatura de transición ( $T_C$ ).

De acuerdo a estudios cristalográficos recientes se ha puesto de manifiesto el papel clave del catión del sitio A en el comportamiento ferroeléctrico de estos materiales y en primera instancia, existe una relación directa entre el radio iónico promedio de catión del sitio A y la temperatura de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica ( $T_C$ ).<sup>39</sup>

En lo que respecta a la estructura de las fases Aurivillius se puede mencionar que en la fase de alta temperatura paraeléctrica, todos los cerámicos Aurivillius tienen una estructura tetragonal  $I4/mmm$  y en la fase ferroeléctrica de baja temperatura presentan una estructura ortorrómbica con parámetros de red  $a \approx b \approx 3.85 \sqrt{2} \text{ \AA}$  y  $c/2 \approx 4.13(n+1) \text{ \AA}$ . En las fases donde  $n$  es par, el grupo espacial es  $A2_1am$ , mientras que en las fases con  $n$  impar es  $B2cb$ , sin embargo no todas las fases siguen esta regla.

### 1.7 Métodos de Síntesis de Aurivillius

Al igual que en el  $\text{BiFeO}_3$  que se describieron varios métodos de síntesis, en el caso de los Aurivillius de 5 capas ( $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ ), el método más sencillo es el método cerámico o método sólido debido a su sencillez y costo relativamente bajo, que consiste en la utilización de óxidos, carbonatos u hidróxidos de los cationes involucrados de acuerdo a la siguiente reacción:



Los polvos en una relación estequiométrica se muelen de preferencia de tamaño fino para incrementar el área de contacto entre ellas y a su vez la reacción entre éstas a altas temperaturas, sin embargo, existe la desventaja que se presenten contaminaciones durante la etapa de molienda, además de los tiempos excesivamente largos de reacción, temperaturas extremas de reacción las cuales repercuten en la pérdida de materiales volátiles. Para este método se requiere utilizar altas temperaturas y grandes tiempos de reacción debido a la baja reactividad de las fases sólidas.<sup>33, 38, 39.</sup>

Para la medición de las propiedades del material se realiza una pastilla con los polvos calcinados. A los polvos se le agrega alcohol polivinílico<sup>39,40</sup> para reducir la fricción entre los granos del material y poder obtener una mayor densificación. Las pastillas se prensan

uniaxialmente para poder ser sinterizadas. Tanto a los polvos como a la pastilla se le realiza análisis de rayos x para determinar la existencia de la fase deseada.

Otro de los métodos utilizados para la obtención de fases Aurivillius es el denominado *Fusión de Sales MS* por sus siglas en inglés (Molten-Salts) que consiste en la combinación de cantidades estequiométricas de los óxidos de los cationes de bismuto, hierro y titanio con una mezcla eutéctica de sales de cloruros de Sodio (NaCl) y Potasio (KCl) (relación molar 1:1). Los óxidos junto con los cloruros se ponen mezclados en un crisol en una relación de 1:7 lo que permite la difusión de los óxidos a la temperatura eutéctica y la consecuente reacción de éstos.

La mezcla de óxidos-cloruros se somete a temperaturas de calcinación desde 800 hasta 1000°C por 1 a 20 horas. Los polvos de Aurivillius y cloruros resultantes son lavados con agua destilada varias veces. El agua con cloruros es retirada por decantación hasta la ausencia de cloruros comprobándose por medio de unas gotas de una solución de nitrato de Plata 0.5M. Una vez que no hay presencia de cloruros se lava dos veces con agua tridestilada. Posteriormente los polvos de Aurivillius se secan durante 12 horas a 110°C.<sup>41</sup>

Para la medición de las propiedades magnetoeléctricas se elabora una pastilla con los polvos por medio de presión uniaxial.

Otro de los métodos no muy comunes es el llamado *Descomposición Metal-Orgánico, MOD* por sus siglas en inglés (*Metal Organic Decomposition*) que consiste en la mezcla de nitrato de bismuto hidratado más un 10% de exceso (para compensar la pérdida por volatilidad a altas temperaturas) con cantidades estequiométricas de nitrato de hierro hidratado. Éstos se mezclan en una solución de 2-metoxietanol, ácido acético glacial como un agente ligante orgánico, además de etilenglicol para el acoplamiento de las moléculas metal-orgánico. Posteriormente se agrega una solución de tetrabutilo de titanio. Esta solución se deja madurar durante más de 120 horas para obtener los precursores. Estos son sometidos a diferentes procedimientos de limpieza y de oxidación para posteriormente someterlos a temperaturas de 650 a 750°C y obtener la fase Aurivillius de 5 capas.<sup>42</sup>

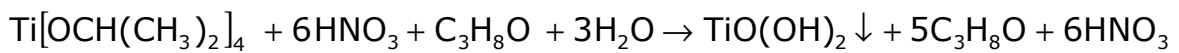
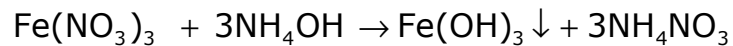
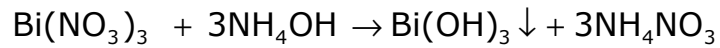
Uno de los métodos más efectivos para la síntesis de fases tipo Aurivillius es el de co-precipitación (co-pp) y que consiste en la dilución de nitrato de bismuto pentahidratado y nitrato de hierro noahidratado en cantidades estequiométricas, en una solución al 20% de ácido nítrico en constante agitación y a 60°C. Después se le agrega una solución de Nitinol conteniendo al isopropóxido de titanio en cantidades estequiométricas. Para obtener la precipitación de los

## Síntesis y Caracterización de los Multiferroicos $\text{BiFeO}_3$ , $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$

---

precursores se le agrega Hidróxido de amonio hasta llegar a un pH 10, obteniéndose así los polvos precursores de la fase Aurivillius. Los polvos precipitados se lavan hasta obtener un pH neutro, para posteriormente ser secados a  $110^\circ\text{C}$  durante 12 horas.

Cuando a la mezcla de iones de bismuto, hierro y titanio le es agregada el Hidróxido de amonio estos iones son precipitados de acuerdo a las siguientes reacciones:



Los hidróxidos de bismuto, hierro y titanio formados en una proporción 6:2:3 se descomponen y durante el tratamiento térmico forman la fase de Aurivillius de 5 capas de acuerdo a la siguiente ecuación:



Cuando en la solución el pH se mantiene entre 8.7 y 10 durante la coprecipitación, la formación de los hidróxidos de bismuto, hierro y titanio será simultánea. Todos los subproductos son eliminados durante los lavados con agua destilada y tridestilada.

Se puede investigar la descomposición térmica de los precipitados de bismuto, hierro y titanio por medio de análisis térmico diferencial (TGA) y análisis termogravimétrico (TG)

Una de las características importantes del método de coprecipitación es que las temperaturas de síntesis ( $500$  a  $700^\circ\text{C}$ ) son significativamente más bajas que las utilizadas en el método cerámico ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ) y el método de fusión de sales ( $\sim 800^\circ\text{C}$ )<sup>43</sup>

Entre las rutas basadas en procesos químicos para la obtención de las fases Aurivillius la ruta de co-precipitación es un método ampliamente utilizado ya que mezcla los constituyentes a nivel molecular en solución y es un método efectivo para materiales avanzados tales como el PZT,  $t\text{-ZrO}_2$ , hidroxiapatita fases Aurivillius, entre otras. Por éste método, la temperatura de calcinación de polvos puede ser mucho más baja y los polvos obtienen alta homogeneidad y alta reactividad de sinterización.<sup>43</sup> Esto se obtiene gracias a que durante la precipitación por medio del hidróxido de amonio, se obtienen los hidróxidos de bismuto, hierro y titanio altamente

homogéneos. Esto hace que la distancia para la difusión de los iones durante la reacción sea demasiado pequeña y permite una baja temperatura de síntesis.

### 1.8. Análisis de Fases por medio de DRX

Por medio de análisis de rayos x se confirma la fase de Aurivillius de 5 capas y por microscopia de barrido electrónico se hace un análisis de la morfología de los polvos.<sup>43</sup>

Con un difractograma de amplio rango ( $0-60^\circ$ ) es posible identificar las fases Aurivillius ya que en éste se presentan los picos principales de una perovskita ( $\sim 32^\circ$ ), sin embargo existe la dificultad de no poder identificar el número de capas que presenta el material. Para la identificación cualitativa de las fases presentes, puede hacerse investigando regiones específicas en el espectro de DRX. En la región  $2\theta < 20^\circ$ , los únicos picos presentes son debidos a los planos (00 $\ell$ ). Estas reflexiones pueden ser consideradas como las huellas dactilares de las fases Aurivillius presentes en el material. Las estructuras de estos compuestos difieren principalmente en la cantidad de capas de perovskitas y consecuentemente en el parámetro c de la celda unitaria. Debido a esto, aunque los difractogramas de estos materiales generalmente complejos, el análisis de la región de bajo rango ( $2\theta=0-20^\circ$ ) es relativamente fácil y ofrece una identificación inequívoca de la fase Aurivillius que se encuentra presente.<sup>44</sup>

En un estudio reciente en donde se analiza Aurivillius de  $n=1, 2, 3, 4, 5, 6$  y  $7$  capas, se reporta mediante análisis de difracción de rayos x, los picos característicos de la fase Aurivillius de 5 capas, indicando que estos aparecen solo a partir del tratamiento térmico a  $850^\circ\text{C}$  y que se muestran en la tabla 3.1, cuyos patrones se presentan en la figura 1.7.

Tabla 3.1. Picos de difracción característicos localizados en  $2\theta < 20^\circ$  para las fases Aurivillius de varias capas

Material				
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ( $n=3$ )	$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ( $n=4$ )	$\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ ( $n=5$ )	$\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$ ( $n=6$ )	$\text{Bi}_8\text{Ti}_3\text{Fe}_4\text{O}_{24}$ ( $n=7$ )
5.39	8.43	7.02	6.00	5.30
10.78	12.68	10.54	9.00	7.95
16.20	16.94	14.07	12.00	10.61
		17.62	15.00	13.26
			18.05	15.94
				18.62



Indica también esta investigación que a valores de  $2\theta \approx 33^\circ$ , donde se localiza el pico característico de las perovskitas, se presenta un doblete que indica la ruptura de la simetría tetragonal a ortorrómbica.<sup>45</sup>

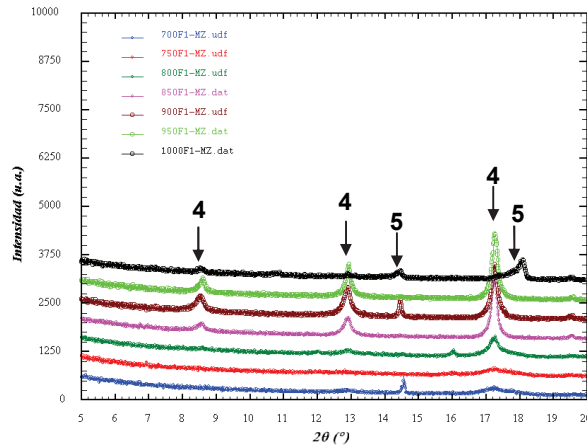
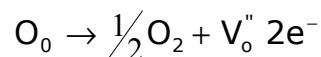


Figura 1.7. Patrones de difracción de rayos x de Aurivillius que indican algunos picos característicos de 4 y 5 capas que aparecen solo después de 850°C

Aunque presenta un análisis a fondo de la serie Aurivillius, en esta investigación señalada no se logró obtener las fases por separado

### 1.9. Problemas Presentes en La Síntesis de Aurivillius

Un problema que se reporta en la síntesis de Aurivillius de 5 capas es debido a que la ocupación al azar que hace el  $\text{Fe}^{+3}$  y el  $\text{Ti}^{+4}$  en el octaedro de oxígeno, puede llevar a la presencia de vacancias de oxígeno en la estructura de óxido de bismuto, debido a la alta temperatura la sinterización, como lo describe la reacción de Kröger-Vink.<sup>38, 46</sup>



Estas vacancias pueden aparecer para formar complejos junto con los iones del  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+3} - \text{V}_0$ . Estos complejos pueden comportarse como centros paramagnéticos, los cuales tienen un rol importante en el magnetismo observado en estos compuestos. Además la impedancia y la capacitancia se ven afectada con la formación de capas de barrera en los límites de las fronteras de grano con grano. Es posible que durante el enfriamiento de la muestra después de la sinterización tome lugar la reoxidación.

## **1.10. OBJETIVO GENERAL E HIPÓTESIS**

### **Objetivo**

Síntesis y Caracterización de los Multiferroicos  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$  y  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ .

### **Hipótesis**

El multiferroico  $\text{BiFeO}_3$  presenta órdenes ferroeléctrico y antiferromagnético hasta temperaturas relativamente altas. El orden antiferromagnético estricto a temperatura ambiente se puede romper mediante la sustitución parcial de Bi por un átomo de mayor radio como Ba. Esto puede facilitar la aparición de un ferromagnetismo débil.

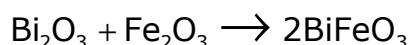
La síntesis por reacción en estado sólido de fases Aurivillius de cinco capas es difícil porque, al desarrollarse a temperaturas de  $900^\circ\text{C}$  y superiores, genera impurezas de cuatro capas. La síntesis por sales fundidas y coprecipitación permitirá bajar las temperaturas de reacción y por consiguiente obtener la Aurivillius de cinco capas monofásica.

## CAPÍTULO II MATERIALES MÉTODOS

En este capítulo se describen las diferentes rutas de síntesis utilizadas para la obtención y caracterización de los multiferróicos  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ , así como las caracterizaciones realizadas a los mismos. Dado que en la literatura se mencionan muy diversas y variadas condiciones para la obtención de los multiferróicos, se tomaron aquellos que permitieran realizarlos satisfactoriamente dentro de condiciones existentes en las instalaciones del CIMAV.

### 2.1 Obtención del multiferróico $\text{BiFeO}_3$ por el método reacción en estado sólido

Se homogenizaron inicialmente de manera manual en molino de zirconia (200 ml) los óxidos metálicos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Marca Fisher 99.5% y marca Merck >99% respectivamente) en cantidades estequiométricas (60 minutos) de acuerdo al siguiente balance de ecuaciones:



En la tabla 1 se muestran las cantidades (en gramos) utilizadas de óxidos metálicos de acuerdo a la relación estequiométrica considerando los grados de pureza de cada uno de los reactivos.

Tabla 2.1. Cantidades de óxidos utilizados para la síntesis de  $\text{BiFeO}_3$

Óxido	Cantidad (g)
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	14.9747
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	29.8095

Los óxidos fueron molidos y homogenizados mecánicamente en un molino planetario (*Nannetti, Mod Speedy 1*) utilizando como medio de molienda vasija y bolas de zirconia. La molienda fue por vía húmeda agregando alcohol etílico anhidro marca *J.T.Baker* como dispersante en un medio de 2 ml alcohol/g de sólidos y una relación de bolas de zirconia de 3g de bolas por g de sólidos. Una vez agregados todos los materiales, el molino fue tapado y sellado con silicón comercial para evitar pérdidas durante la molienda. El molido mecánico se realizó durante 6 horas efectivas con intervalos de 30 minutos de trabajo y 30 minutos de descanso. Una vez homogenizados mecánicamente el alcohol fue eliminado por calentamiento a  $80^\circ\text{C}$  durante 12 horas más 12 horas a  $110^\circ\text{C}$ . Los polvos fueron separados en 5 partes de aproximadamente 10 gramos para proceder a la calcinación y a la sinterización.

## 2.2 Calcinación y lixiviación

Una vez concluida la molienda los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  fueron calcinados durante una hora a diferentes temperaturas en un horno *HeaTech modelo No. 4861*.

Un estudio exhaustivo de la revisión bibliográfica indicó que la temperatura de calcinación para este método, puede variar desde 610 hasta 800°C. Por lo tanto, para cubrir todo el rango de temperaturas los polvos fueron calcinados a 610, 630, 650, 675, 700, y 800°C durante 1 hora en atmósfera de aire. Una parte del material proveniente de las diferentes temperaturas de calcinación fue extraído con el objeto de someterlo a un segundo tratamiento térmico y determinar la temperatura de formación de la fase.

El segundo tratamiento térmico se realizó en atmósfera de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y total ausencia de oxígeno a 800°C por 1 hora y 12 horas, además a 850°C por 1 hora.

Estudios de DRX indicaron formación de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y fases secundarias por lo tanto se eliminaron mediante lixiviación acida concentrada de  $\text{HNO}_3$  *J.T.Baker*. La lixiviación se realizó de la siguiente manera: a los polvos se les agregó 7 mL  $\text{HNO}_3$  concentrado en una relación de 7 ml por gramo de polvo. Se sometieron a diferentes tiempos de lixiviación (4, 5 y 6 minutos, 2 horas, 6 horas y 48 horas) en un ultrasonido marca *Branson Modelo 2510 R-DTH*, concluido el tiempo, inmediatamente se le agregó agua destilada para detener la reacción. Los polvos se lavaron y filtraron utilizando filtro *Wattman No. 40* hasta pH neutro. Finalmente los polvos obtenidos se sometieron a un proceso de secado en horno a 110°C por una hora.

La formación de la fase fue confirmada por difracción de rayos x convencional en un difractómetro *Phillips modelo X'Pert MPD* con radiación monocromatizada  $\text{CuK}\alpha$  ( $K\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$  y  $K\alpha_2 = 1.54430 \text{ \AA}$ ).

Los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  también fueron analizados por medio de radiación sincrotrónica de alta resolución utilizando difracción de polvos en el haz 2-1 del laboratorio de radiación sincrotrónica de la universidad de Stanford (*SSRL*). La muestra fue montada en un porta muestras sin ruido de fondo y los datos fueron colectados en la geometría de deflexión a 12 keV ( $\lambda=1.03265\text{\AA}$ ) desde 10 hasta 110° (2 $\theta$ ). El patrón de rayos x obtenido fue refinado utilizando el método *Rietveld* con empleo del programa *FullProf 2007*.

La morfología del material fue analizada en un microscopio electrónico de barrido marca *JEOL modelo JSM-5800LV*.

### 2.3 Prensado y sinterización de los polvos.

Los polvos fueron mezclados con alcohol polivinílico PVA al 10% (relación de 0.05g de solución/g de cerámico). Una cantidad aproximada de 0.5g del material ya mezclado con el aglutinante se colocó en un molde para prensar de 0.70 cm de diámetro y fueron prensados uniaxialmente en frío durante 15 segundos a una presión de 1000 kg en una prensa hidráulica marca *Carver Modelo CMG-30-15*. De esta manera se obtuvieron pastillas en verde de 0.7 cm., de diámetro y una altura promedio de 0.35 cm. Se determinó la densidad de las pastillas en verde por medición directa de las dimensiones y peso. Las pastillas en verde se sometieron a sinterización durante 1 hora a 855°C en horno *HeaTech modelo No. 4861*. La sinterización se llevó a cabo en el dispositivo que le permitía al material estar en una atmósfera de bismuto para evitar la pérdida del mismo, como el mostrado en la figura 2.1. Después de la sinterización se midió nuevamente la densidad.

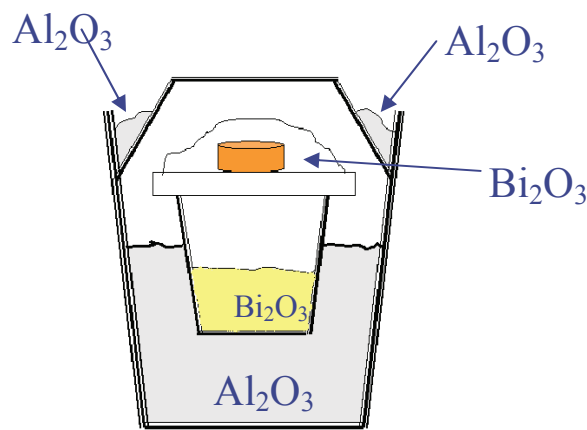


Figura 2.1.- Dispositivo que muestra la forma en que se colocó la pastilla del material para ser sinterizada en una atmósfera de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

### 2.4 Obtención del multiferróico $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ por el método Sol-Gel

Para la formación del compuesto  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$  se emplearon las sales de Acetato de Bario 99.9% (aldrich), nitrato de Bismuto 99.7% (Alfa easar), nitrato de Hierro 99% (Alfa easar), ácido cítrico (al 10%), ácido acético, agua destilada y etilenglicol.

Primeramente, se disolvieron 0.3490g de Acetato de Bario en 3 ml., de  $\text{H}_2\text{O}$  y 1 ml., de ácido acético en una plancha caliente a 65°C manteniéndose en agitación. De la misma manera 1.1893g de nitrato de bismuto y 1.4007g de nitrato de hierro fueron disueltos en 4 ml., de ácido cítrico y 5 ml., de  $\text{H}_2\text{O}$ . Una vez formados los soles, se mezclaron manteniéndose en agitación a 70°C por 3h. Finalmente se

adiciono 30% de etilenglicol. Después de la formación del gel se seco a  $100^\circ\text{C}$  por 12 h.

Los polvos obtenidos fueron calcinados a  $600^\circ\text{C}$  por 1 h., y lixiviados con ácido nítrico diluido al 0.05 Molar por 12h. Los polvos fueron prensados a  $850 \text{ kg/cm}^2$  y sinterizados a  $850^\circ\text{C}$  por 1 h. Finalmente se midió tanto el lazo de histéresis eléctrica como el lazo de histéresis magnética en Histerómetro *RADIANT*. (Hysteresis Version: 3.1.1 - Radiant Technologies, Inc., 2001)

## 2.5 Obtención del multiferrítico $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ (Aurivillius de 5 capas) por método MSS.

La obtención del material  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$  (Aurivillius de 5 capas) se obtuvo por medio del método de sales fundidas (MSS) como se expone a continuación.

Se homogenizaron inicialmente de manera manual en molino de zirconia (200 ml) los óxidos metálicos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  (marca Fisher y Baker, con purezas mayores al 99%) en cantidades estequiométricas junto con una mezcla equimolar de cloruros de sodio y potasio (mismas marcas, purezas similares) durante 60 minutos. Se utilizó una relación en masa de cloruros a óxidos de 4 a 1. A continuación se presenta el balance de ecuaciones empleado para la obtención del multiferrítico



En la tabla 2.2 se muestran las cantidades utilizadas de óxidos metálicos y de cloruros de acuerdo a la relación estequiométrica y considerando los grados de pureza de cada uno de los reactivos.

Tabla 2.2. Cantidades de óxidos y cloruros utilizados para la síntesis del Aurivillius por el método de fusión de sales.

Reactivo	Cantidad (g)
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	19.503
$\text{TiO}_2$	3.337
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.2277
NaCl	43.942
KCl	56.057

Los reactivos (25g de óxidos más 100g de cloruros) previamente homogenizados manualmente, fueron colocados en un recipiente de zirconia (200 ml) agregándole alcohol etílico anhidro

marca *J. T. Baker* para realizar la molienda en medio húmedo (2 ml EtOH/g de sólidos), con una relación de bolas de zirconia de 3 g de bolas/g de sólidos. El proceso de molienda concluyó después de 6 horas efectivas (30 minutos de trabajo por 30 min. de descanso) en un molino planetario marca *Nannetti, Mod. Speedy 1*. Finalmente el alcohol fue eliminado por calentamiento a 80°C durante 12 horas más 12 horas a 110°C. La mezcla fue separada en 5 partes iguales.

La mezcla de óxidos más cloruros homogenizados y molidos fueron calcinados a 675°C por 1 h., en un crisol de alúmina con tapa. Para formar la fase Aurivillius de 5 capas los polvos fueron sometidos a un segundo tratamiento térmico a 700°C, 750°C, 800°C, 850°C y 900°C en un horno *HeaTech, modelo No. 4861*.

Finalizada la reacción, los cloruros contenidos en los polvos de Aurivillius fueron eliminados por medio de lavados sucesivos con agua corriente, agua destilada y finalmente con agua tridestilada, hasta la remoción total de cloruros. La eliminación total de los cloruros fue comprobada mediante el empleo de una solución de  $\text{AgNO}_3$  0.5 M. Las partículas de Aurivillius fueron secadas a 110°C durante 8 horas.

La formación de la fase Aurivillius de 5 capas fue comprobada mediante difracción de rayos x convencional en un difractómetro marca *Phillips modelo X'Pert MPD* con radiación monocromatizada  $\text{CuK}\alpha$  ( $K\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$  y  $K\alpha_2 = 1.54430 \text{ \AA}$ ).

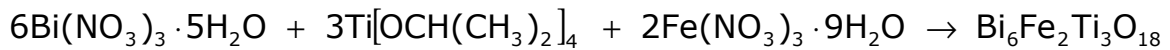
El análisis morfológico fue desarrollado empleando microscopio electrónico de barrido marca *JEOL modelo JSM-5800LV*.

## **2.6 Prensado y sinterizado de los polvos de Aurivillius de 5 capas.**

Los polvos fueron mezclados con alcohol polivinílico PVA al 10% (relación de 0.05 g de solución/g de cerámico). Una cantidad aproximada de 0.5g del material ya mezclado con el aglutinante se colocó en un empastillador de 0.70 cm de diámetro y fueron prensados uniaxialmente en frío durante 15 segundos a una presión de 1000kg en prensa hidráulica marca *Carver Modelo CMG-30-15*. De esta manera se obtuvieron pastillas en verde de 0.7 cm de diámetro y una altura promedio de 0.35 cm. Se determinó la densidad de las pastillas en verde por medición directa de las dimensiones y peso. Las pastillas en verde se sometieron a sinterización durante 1 hora a 850°C en horno *HeaTech modelo No. 4861*. A las pastillas sinterizadas se les midió la densidad por medición directa como se mencionó anteriormente

## 2.7 Obtención del multiferróico Bi<sub>6</sub>Ti<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>18</sub> (Aurivillius de 5 capas) por método de Co-precipitación.

Para obtener Aurivillius de 5 capas por el método de co-precipitación se partió de la siguiente ecuación la cual se presenta balanceada:



Las cantidades de los reactivos que se requirieron en masa exacta para obtener 5 gramos de material de Aurivillius se describen en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Cantidades de reactivos utilizados para la síntesis de Aurivillius por método de coprecipitación

Reactivo	Cantidad (g)
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O (sólido)	8.2619
Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> (líquido)	2.4457
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O (sólido)	2.2545

En 2 litros de una solución al 20% de HNO<sub>3</sub> a una temperatura aproximada de 60°C y en constante agitación, se agregaron los reactivos sólidos para que se disolvieran.

El tercer reactivo, el isopropóxido de Titanio, dado que es un reactivo líquido, se pesó en balanza analítica, solo que se hizo en vaso de precipitado que contenía aproximadamente 30 ml de una solución de Nitinol (95% en volumen de alcohol isopropílico (marca J.T.Baker) + 5% en volumen de ácido nítrico (Marca J.T.baker)). Una vez pesado el isopropóxido de Titanio se agregó a la solución de HNO<sub>3</sub> conteniendo los dos primeros reactivos. Cuando se diluyeron perfectamente se les agregó en forma lenta Hidróxido de Amonio para obtener la precipitación de los precursores del material de Aurivillius hasta llegar a un pH de 10. Cuando el material precipitó se inició con una serie de lavados por medio de decantación hasta obtener la eliminación del Hidróxido de Amonio a un pH de 7. Los lavados se hicieron inicialmente con agua destilada. Una vez confirmada la ausencia de cloruros se hicieron 2 lavados con agua tridestilada.

El precipitado obtenido se secó en un horno a 110°C durante 12 horas. Los polvos se dividieron en 5 grupos de 1g aproximadamente para ser sometidos a diferentes condiciones de síntesis.

Los polvos secos se colocaron dentro del crisol de alúmina y se calcinaron a 650°C durante 4 horas. Los polvos fueron pesados antes



y después de la calcinación para determinar pérdidas de humedad o volatilización de algún reactivo. Los polvos se sometieron a proceso térmico para la formación de la fase a temperaturas de 700, 750, 800, 850°C durante 4 horas. La formación de la fase Aurivillius de 5 capas fue comprobada mediante difracción de rayos x convencional en un difractómetro marca *Phillips modelo X'Pert MPD* con radiación monocromatizada  $\text{CuK}\alpha$  ( $K\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$  y  $K\alpha_2 = 1.54430 \text{ \AA}$ ).

El análisis morfológico fue desarrollado empleando microscopio electrónico de barrido marca *JEOL modelo JSM-5800LV*.

## CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Síntesis del $\text{BiFeO}_3$

#### 3.1.1, Calcínación y Lixiviación

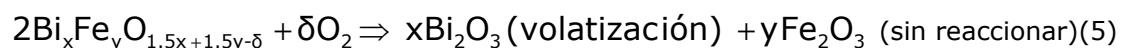
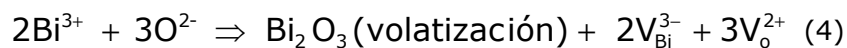
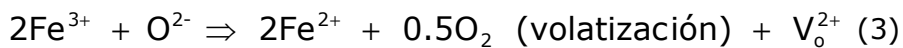
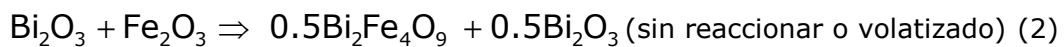
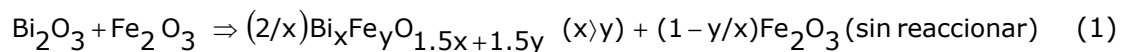
##### 3.1.1.1 Calcínación

Por medio del método de reacción en estado sólido se obtuvo la fase de  $\text{BiFeO}_3$  para lo cual se realizó su síntesis considerando dos variables: temperatura de calcínación y tiempo de lixiviación. Todas las muestras de estos patrones reportados se molieron durante 6 horas en molino planetario y calcinadas en atmosfera de aire.

En las figuras 1, 2 y 3 se muestran los patrones de difracción de rayos x de las muestras obtenidas de  $\text{BiFeO}_3$  a diferentes temperaturas de calcínación.

Los patrones se reportan de tal manera que se observa primeramente el patrón de las muestras calcinadas durante 1 hora y se analizan los cambios que se presentan cuando se varía la temperaturas de calcínación. En cada uno de los difractogramas se indican las fases indeseables presentes. Las muestras se obtuvieron a 600, 610, 630, 650, 675, 700 750 y 800°C.

En todos los patrones de las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se reporta la obtención de la fase  $\text{BiFeO}_3$ , sin embargo, podemos observar en los patrones de la figura 3.1 que se presentan fases indeseables debido a que la temperatura no es la adecuada para obtener un 100% de la reacción (855°C) y por otra parte se puede observar que éstas fases son debidas a los mecanismos de reacción indicados a continuación;



Estos mecanismos de reacción, reportados por *Yuan et al* (ref. 29), indican que la fase impura  $\text{Bi}_4\text{Fe}_2\text{O}_7$ (3.1c), con  $x>y$  se puede llevar a cabo mediante la ecuación 1 y es consistente con los resultados de rayos x a 610 y 630°C (figura 3.1). Esta fase impura es causada por la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sin reaccionar y por el tamaño de

## Síntesis y Caracterización de los Multiferroicos $\text{BiFeO}_3$ , $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$

partícula (grande), el cual causa un área de contacto pequeña, lo que imposibilita una reacción completa. En todos los patrones de la figura 3.1 se presenta la fase  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (3.1 a, b, c y d) y que en este caso se obtiene debido a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sin reaccionar, indicado por la ecuación 2. En la figura 3.1a se reporta la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  además de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  que de acuerdo a la ecuación 1 es inconsistente que existan estas dos fases debido los valores de  $x$  y  $y$ , sin embargo la baja temperatura de calcinación ( $600^\circ$ ) lleva a deducir que se trata de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que no alcanzó a reaccionar.

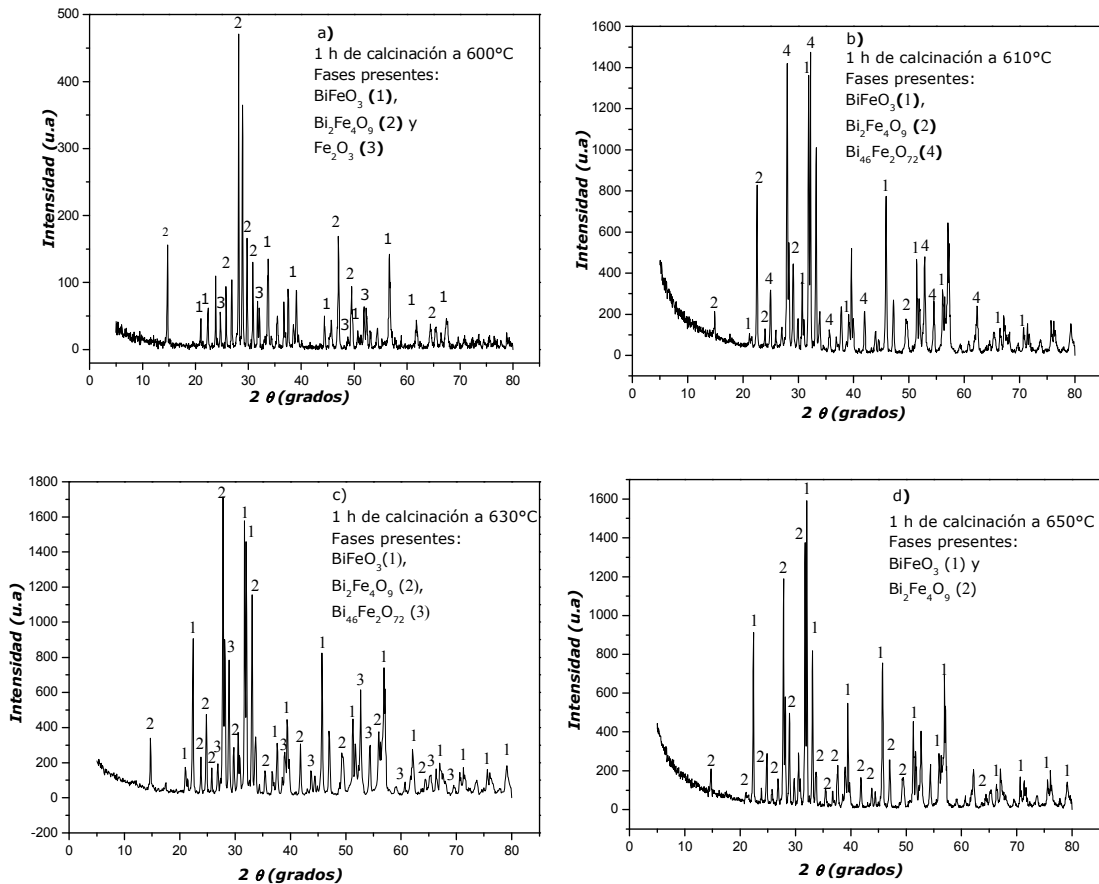


Figura 3.1. Patrones de DRX de las muestras después de la molienda de 6 h y calcinados (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $610^\circ\text{C}$ , (c)  $630^\circ\text{C}$ , (d)  $650^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

Al aumentar la temperatura de calcinación por arriba de los  $600^\circ\text{C}$ , se sigue presentando la fase buscada ( $\text{BiFeO}_3$ ), además de otras fases indeseables, que siguen los mecanismos de reacción propuestos por *Yuan et al*, como los muestran los resultados de DRX de la figura 3.2.

La ecuación 1 que propone *Yuan et al* (ref. 29) sugiere que únicamente se podrá encontrar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  junto con presencia de una fase indeseable donde  $x > y$ . Sin embargo en los patrones de la figura 3.2 a ( $675^\circ\text{C}$ ) y d ( $800^\circ\text{C}$ ), se indica la presencia de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  junto con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lo cual es inconsistente con lo propuesto por *Yuan et al* en la ecuación 1. Si se observa la ecuación 5, esta indica que se puede

## Síntesis y Caracterización de los Multiferroicos $\text{BiFeO}_3$ , $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$

obtener como fase indeseable  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a partir de otra fase indeseable ante la presencia de vacancias de oxígeno, por lo que se puede mencionar que en los casos en los que se encuentre  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  junto con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , satisfacen la ecuación 5. Por lo tanto, cuando se someten las muestras a  $700^\circ\text{C}$  (3.b) y  $750^\circ\text{C}$  (3.2c) se obtienen las fases  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  las cuales son consistentes con la ecuación 1.

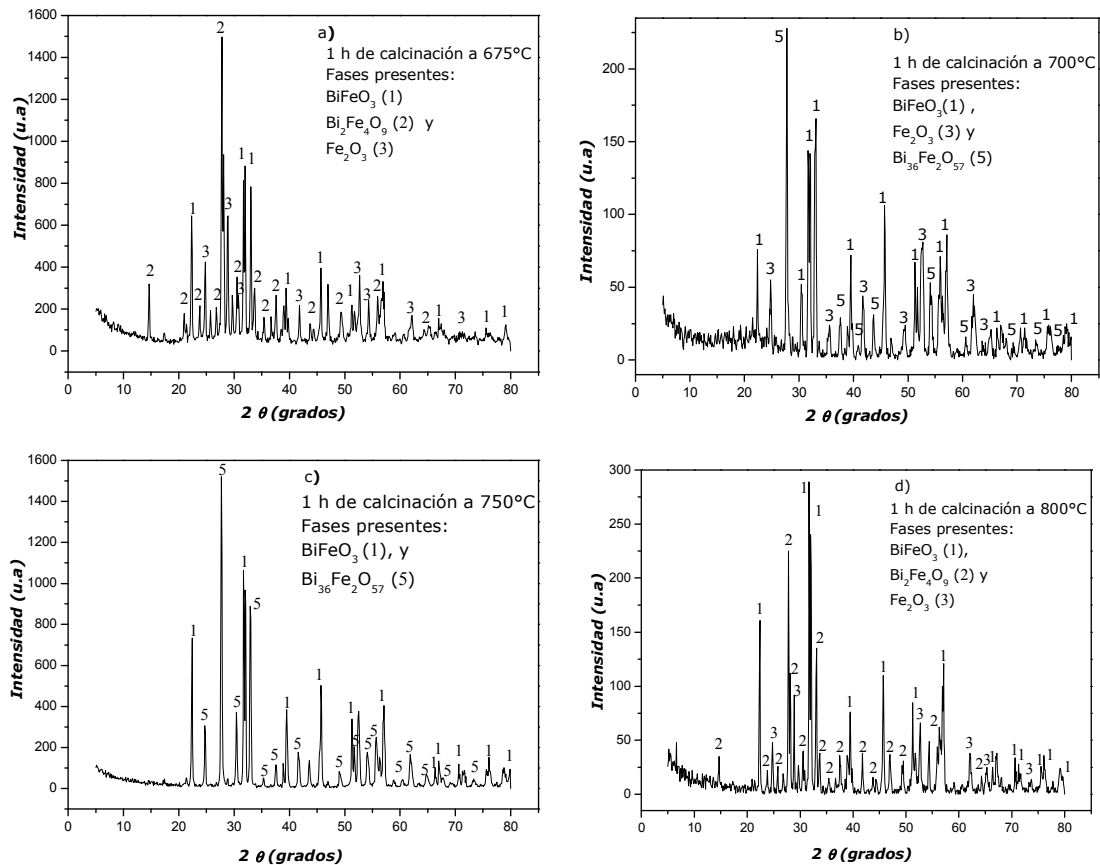


Figura 3.2. Patrones de DRX de las muestras después de molerlas 6 h y calcinarlas a (a)  $675^\circ\text{C}$ , (b)  $700^\circ\text{C}$ , (c)  $750^\circ\text{C}$  y (d)  $800^\circ\text{C}$ , durante una hora.

La fase impura que más se hace presente en éstos patrones es la  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  causada por  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sin reaccionar.

En todos estos patrones se obtuvo la fase  $\text{BiFeO}_3$ , sin embargo es evidente que a  $800^\circ\text{C}$ , se obtuvo mayor cantidad de la fase buscada, como lo indican los patrones presentados en la figura 3.3, en donde el estudio de difracción de rayos x indica una mayor presencia del  $\text{BiFeO}_3$  en las intensidades de los picos representativos de esta fase.

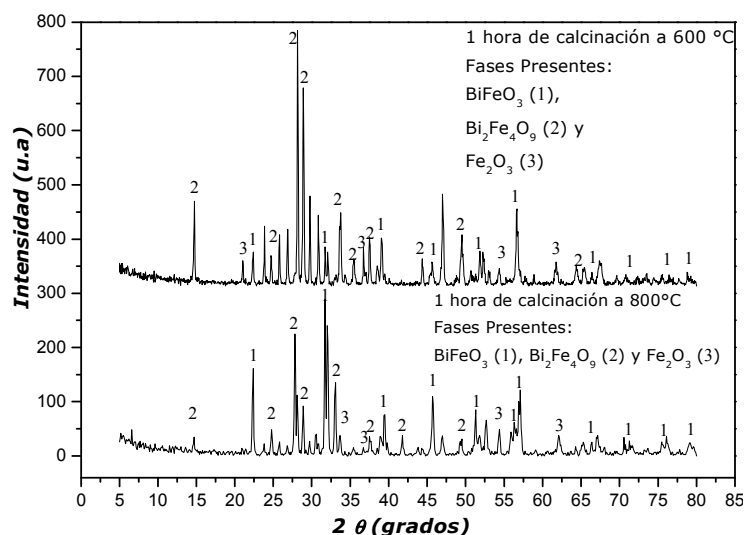


Figura 3.3. Comparación de patrones de DRX de muestras de  $\text{BiFeO}_3$  calcinadas a 600°C y 800°C

### 3.1.1.2 Lixiviación

De acuerdo al diagrama de fases del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y a los reportes de investigaciones realizadas, las fases indeseables siempre se van a presentar en la síntesis del  $\text{BiFeO}_3$  por el método sólido, por lo que se buscó una forma de poder eliminarlas, encontrándose que un camino adecuado es el uso de ácido nítrico concentrado o diluido para lixiviar la muestra obtenida.

Las muestras analizadas por medio de difracción de rayos x y que presentaron fases indeseables se sometieron a lavados (lixiviación) con ácido nítrico concentrado durante diferentes tiempos para determinar el mejor tiempo de lixiviado que diera sólo la fase de  $\text{BiFeO}_3$ .

El grado de lixiviación alcanzado a 3, 4, 5 y 6 minutos, así como a 2, 6 y 48 horas es mostrado en las figuras 3.4 y 3.5, en la cual se puede observar que los patrones marcados con los incisos a y b de la figura 3.4 representan las muestras a las que les fue eliminadas las fases indeseables y sólo aparece la fase  $\text{BiFeO}_3$ . Para los tiempos de lixiviación de 5 y 6 minutos así como la de 6 horas presentan la fase  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

## Síntesis y Caracterización de los Multiferroicos $\text{BiFeO}_3$ , $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$

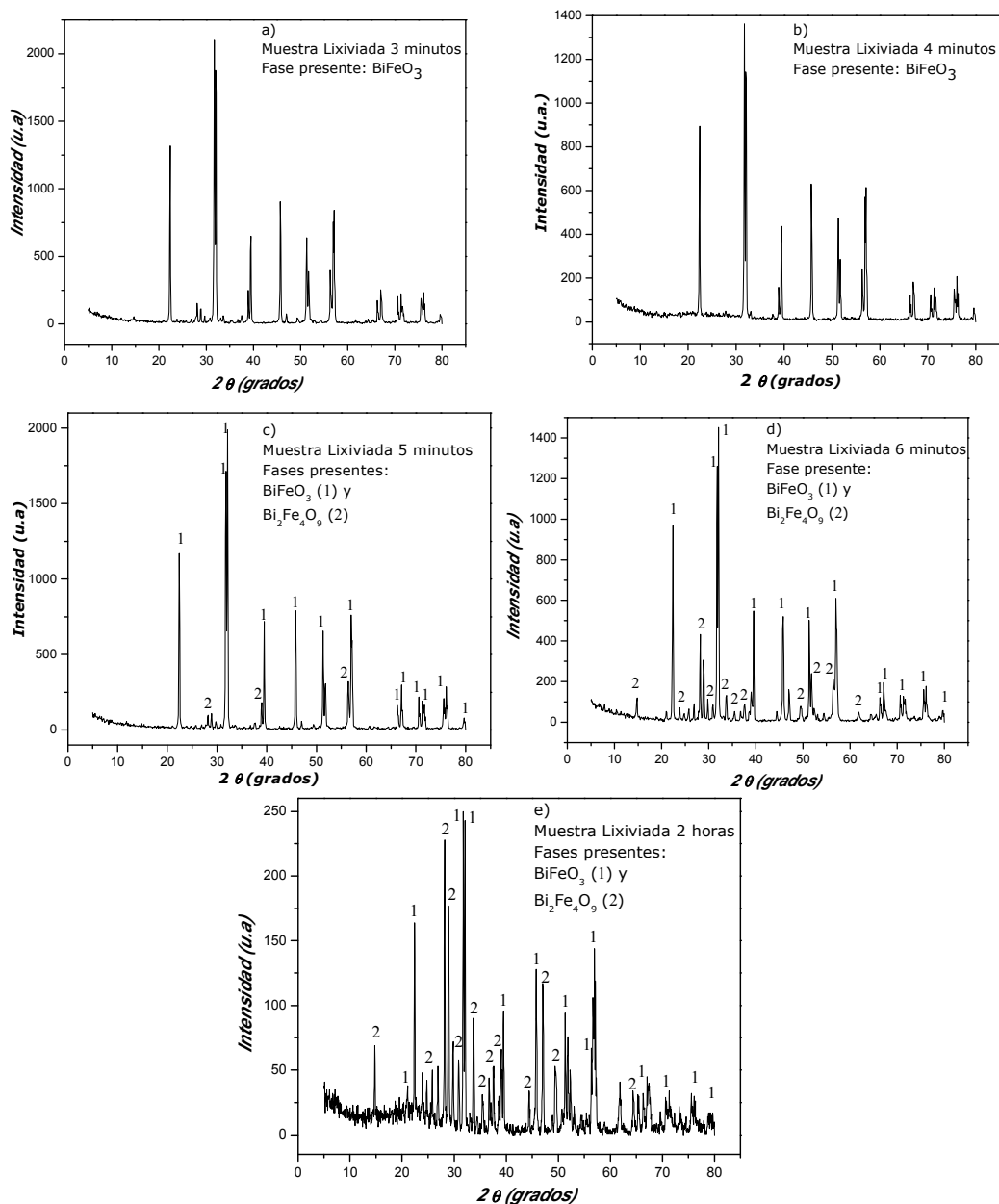


Figura 3.4. Muestras de  $\text{BiFeO}_3$  lixiviadas a diferentes tiempos: 3, 4, 5, 6 minutos y 2 horas respectivamente.

En la figura 3.5 se presentan los patrones obtenidos de las muestras sometidas a tiempos grandes de lixiviación de 6 y 48 horas.

En el patrón de la figura 3.5a aparece la fase buscada pero también aparece la fase indeseable  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , además de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Las intensidades de los picos nos indican que es mayor la cantidad presente de fases indeseables, comparándolo con los patrones de muestras lixiviadas a tiempos menores. En el patrón de la figura 3.5b, donde la muestra fue lixiviada por 48 horas, la fase buscada de  $\text{BiFeO}_3$  desaparece totalmente, quedando sólo fases indeseables.

# Síntesis y Caracterización de los Multiferroicos $\text{BiFeO}_3$ , $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$

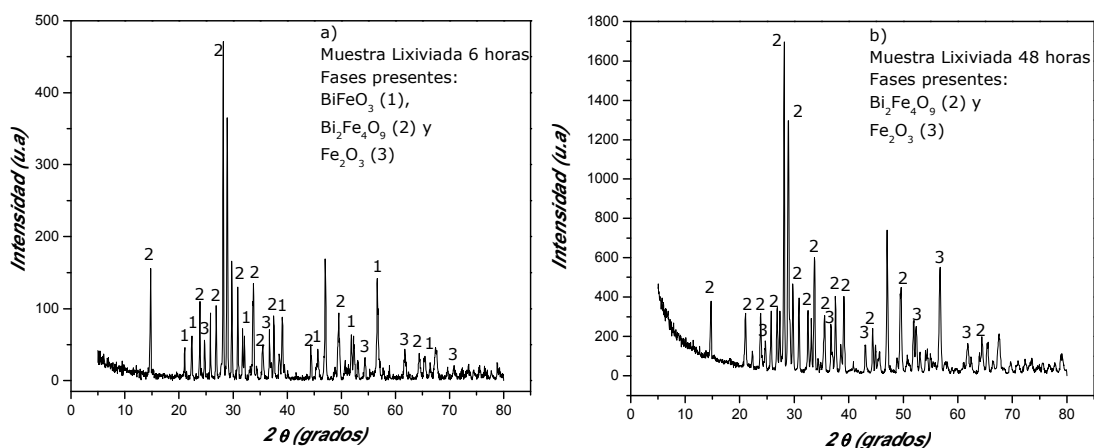


Figura 3.5a y 3.5b. Muestras de  $\text{BiFeO}_3$  lixiviadas a 6 y 48 horas.

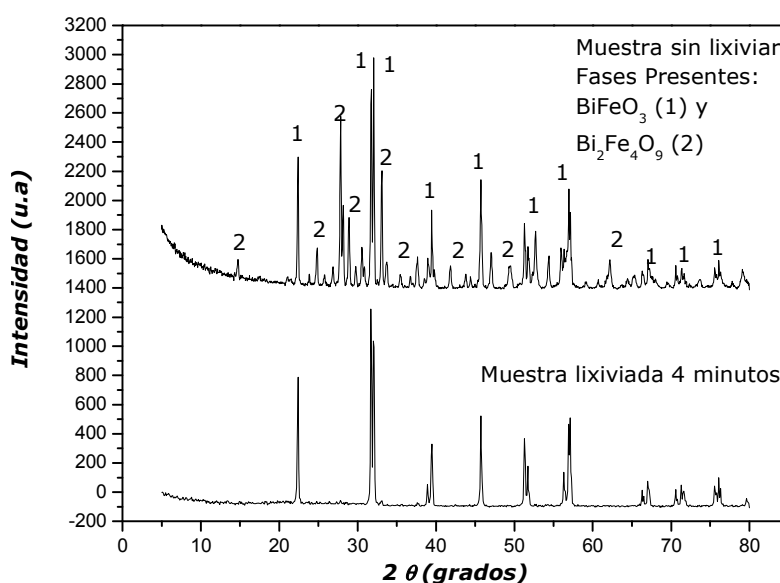


Figura 3.6. Comparación de muestra de  $\text{BiFeO}_3$  lixiviada y sin lixiviar

Las fases con mayor relación de bismuto que de hierro ( $x > y$ ) ( $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}$ ) sometidas a diferentes concentraciones de  $\text{HNO}_3$  indican que al aumentar la concentración del ácido, aparece la fase  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  lo cual es congruente con *Kuk Kim J. et al* (ref.20).

Esta información generada mediante la lixiviación de los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  nos lleva a deducir que el mejor tiempo de lixiviado es el de 4 minutos, por lo que muestras a partir de este momento, se sometieron a éste tiempo de lixiviación, la que se compara en la figura 3.6 con una muestra sin lixiviar.

### 3.1.1.3 Análisis Morfológico

Se procedió a realizar una serie de pruebas y análisis a las muestras obtenidas tanto de polvo como sólidas, pero las respuestas

no fueron las esperadas, por lo menos en la polarización magnética y eléctrica, así que se procedió a obtener la misma fase de estudio por medio del método sol-gel pero dopada con 30% del catión más grande por lo que se obtuvo exitosamente la fase  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$  y en esta fase se realizan todos los análisis y pruebas que a continuación se reportan.

Se realizó análisis de la morfología tanto del material calcinado así como del material sólido. En la figura 3.7 se muestra la micrografía de los polvos de  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$  en donde se puede observar conglomerados del material de cerca de  $2\ \mu\text{m}$ , sin embargo se puede apreciar la morfología característica para esta fase en forma esférica como las que se reportan en la mayoría de los estudios de esta fase.

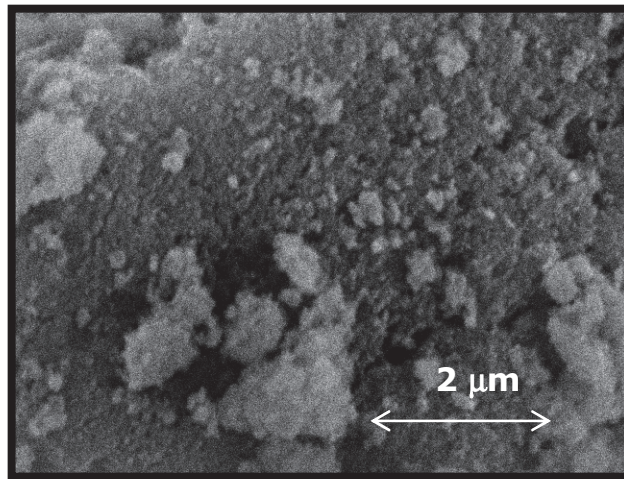


Figura 3.7. Micrografía de la muestra de polvos de  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$

En la figura 3.8 se presenta micrografía del material sinterizado del  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$  en donde se aprecia claramente la morfología característica de esta fase en forma de cristales anisotrópicos, sin embargo es de apreciar que la porosidad en este material es alta.

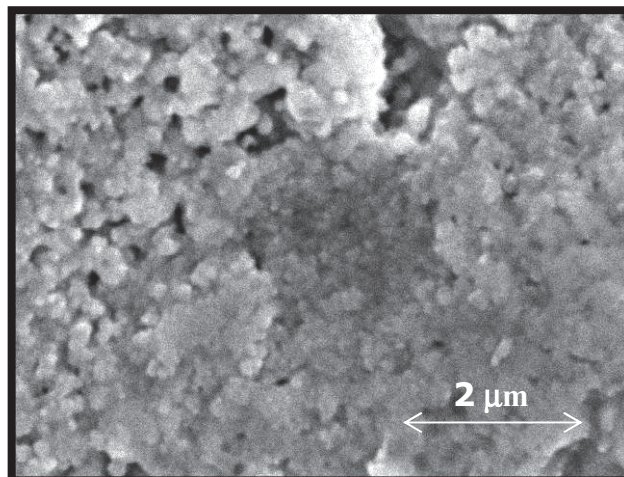


Figura 3.8 Micrografía de muestra sólida de  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$



La porosidad presente en el material, ya sea generada por vacancias de oxígeno o por algún otro mecanismo mencionado en la parte de antecedentes de este trabajo, es un problema que se presenta con regular frecuencia y que genera un conflicto en la caracterización de estos compuestos (densificación).

#### 3.1.1.4. Histéresis Eléctrica y Magnética

El material sólido previamente preparado con las condiciones necesarias, se sometió a una polarización eléctrica en el Histerómetro Radiant.

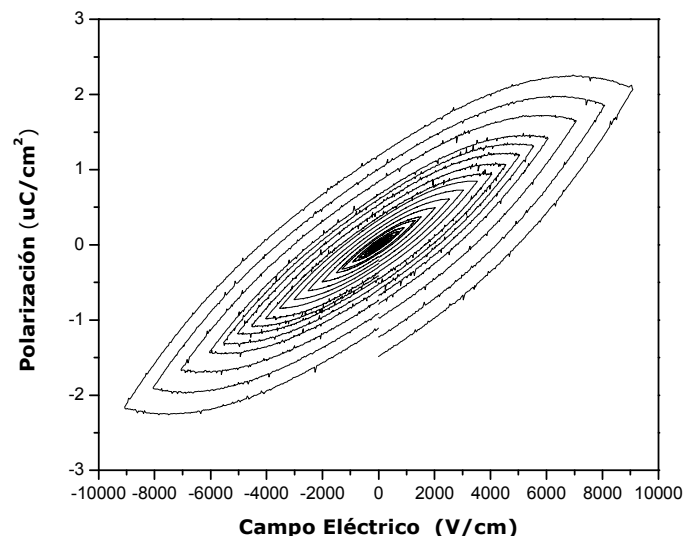


Figura 3.10. Lazo de Histéresis Eléctrica del  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$

En la figura 3.10 se muestra el lazo de histéresis de polarización eléctrica (lazo P-E) para el cerámico  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$  medido a diferentes voltajes aplicados a temperatura ambiente. Los voltajes aplicados variaron desde 150 V (0.15kV) hasta 9000v (9 kV) donde se alcanzó una polarización de saturación máxima de  $2.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y una polarización remanente de  $1.18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

La figura 3.11 muestra los resultados del lazo de Histéresis magnética (lazo B-H) para el cerámico  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$  realizadas a temperatura ambiente. En esta se presentan el lazo de dos mediciones realizadas al valor máximo disponible por el equipo, utilizando un campo magnético (H) de 15,000 Oe. Para la primera medición se obtuvo un momento magnético de saturación ( $B_s$ ) de 4.2839 emu/g, y un momento magnético remanente ( $B_r$ ) de 2.001954 emu/g. Esta medición presentó un campo magnético coercitivo ( $H_c$ ) de 86.20516 Oe. Para la segunda medición se obtuvo un lazo de histéresis más amplio llegando a obtener un momento magnético de saturación ( $B_s$ ) de 4.117819 emu/g, un valor del momento magnético remanente ( $B_r$ ) de 2.212984 emu/g, además de un campo magnético coercitivo de 5829.819 Oe.

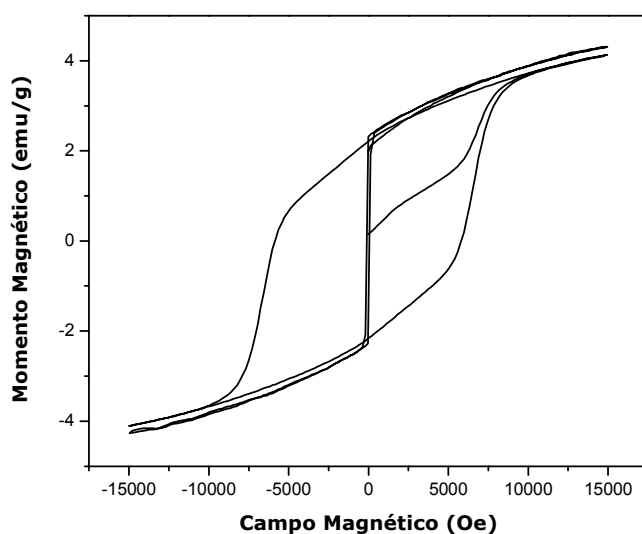


Figura 3.11. Lazo de Histéresis Magnética del  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$

### 3.2 Mediciones realizadas a polvos de $\text{BiFeO}_3$

Una vez determinados los parámetros para la calcinación y lixiviación se obtuvo la fase  $\text{BiFeO}_3$  por el método cerámico. Los polvos fueron sometidos a radiación sincrotrónica de alta resolución en el laboratorio de Radiación Sincrotrónica de la Universidad de Stanford. Los condiciones del análisis de las muestras fueron a 12 KeV a una longitud de onda  $\lambda=1.03265 \text{ \AA}$  desde  $10^\circ$  a  $110^\circ$  en  $2\theta$ . El análisis se realizó a un paso de  $0.01^\circ$  en  $2\theta$ .

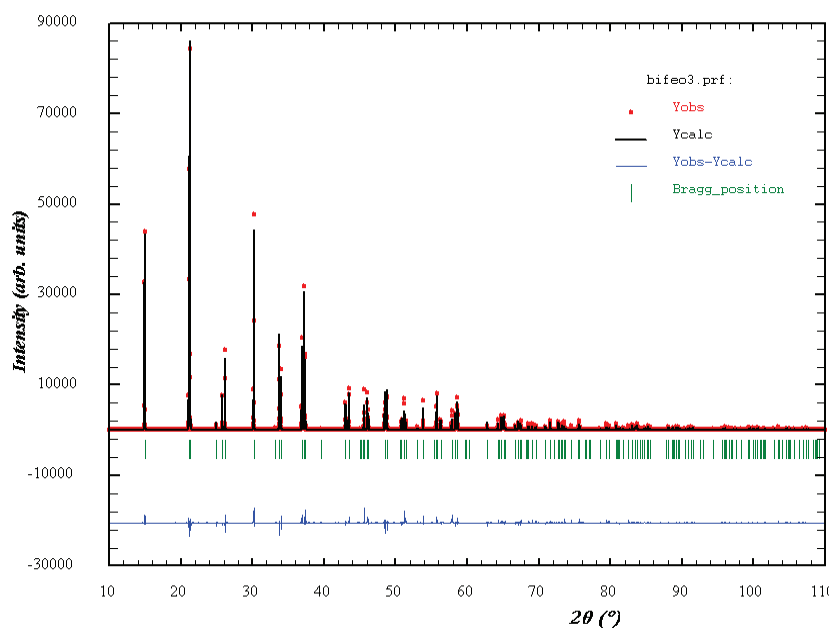


Figura 3.12.- Muestra refinada de  $\text{BiFeO}_3$  por medio del programa *FullProff*

Posteriormente los datos obtenidos del análisis de alta resolución de DRX fueron procesados matemáticamente aplicando el

Método Rietveld con empleo del programa *FullProff*. En la figura 3.12 se muestran los patrones calculados y observados de difracción para el patrón de  $\text{BiFeO}_3$ .

La tabla 1 presenta los resultados del análisis estructural desarrollado. Los números en el paréntesis representan las desviaciones estándar. La ausencia de paréntesis significa que las cantidades consideradas permanecen fijas. Se tomó como referencia de coordinación a los sitios del bismuto altamente simétricos.

Tabla I: Estructura cristalina de  $\text{BiFeO}_3$

<b>Grupo espacial:</b>	R3c (Descripción del sistema hexagonal)
<b>Parámetros de celda (Å):</b>	$a = 5.57414 (4)$ ; $c = 13.8588 (1)$
<b>Parámetros atómicos</b>	
<b>X</b>	Bi: 0.00000; Fe: 0.00000; O: 0.895(1)
<b>y</b>	Bi: 0.00000; Fe: 0.00000; O: 0.206(1)
<b>z</b>	Bi: 0.00000; Fe: 0.7207(3); O: 0.628(1)
<b><u>B (Å<sup>2</sup>)</u></b>	Bi: 1.00(2); Fe: 0.68(7); O: 0.2(2)
<b>Ocupancia</b>	Bi: 6.000; Fe: 6.000; O: 18:00
<b>Multi</b>	Bi: 6; Fe: 6; O: 18
<b>Factor R de Bragg</b>	9.5 vol (Å <sup>3</sup> ): 372.918 (5)

La figura 3.13 representa la celda unitaria del cristal de  $\text{BiFeO}_3$  y en la figura 3.14 se muestran algunas características de las distancias interatómicas entre el Fe y el O en la perovskita octaédrica.

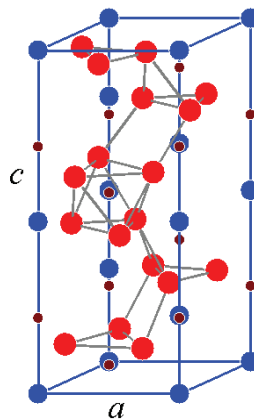


Figura 3.13.- Celda Unitaria del  $\text{BiFeO}_3$ . (Hexagonal) Los átomos azules son Bi, los rojos son O y los pequeños cafés son Fe.

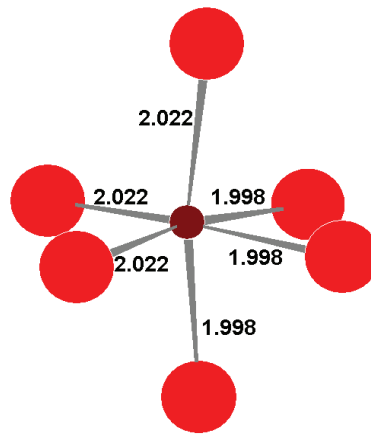


Figura 3.14.- Distancias interatómicas características en el Octaedro de Fe y de O.

Un aspecto interesante del acoplamiento magnetoeléctrico lineal es la naturaleza axial del tensor característico  $\alpha_{ij}$ . Como la intensidad del campo eléctrico  $H_j$  es un pseudovector, el tensor  $\alpha_{ij}$ , también se comporta interesantemente bajo simetrías de inversión y de espejo. Se toma en cuenta el tratamiento sistemático de la relación estructura-propiedades, con consideraciones de simetría, por el uso de las herramientas de teoría de grupos. Específicamente el Principio de Neumann (esto es, cualquier propiedad de simetría de grupo necesariamente incluye la estructura del grupo puntal como un subgrupo) permite los siguientes criterios: para una propiedad física de un tensor (polar o axial) para ser nulo, la coordinación de simetría de las cantidades relacionadas (acción–efecto) deben pertenecer a la misma representación irreducible. En la tabla 2 se muestra esta representación irreducibles de la  $C_{3v}$  igual al grupo puntal  $3m$ , al cual pertenece el  $\text{BiFeO}_3$

Tabla 2: Representación irreducible del grupo puntal del cristal  $C_{3v} = 3m$ .

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$(y,x); (R_x, -R_y)$

En esta tabla  $x, y$  y  $z$ , representan las coordenadas de simetría de los vectores polares.  $R_x$ ,  $R_y$  y  $R_z$  corresponden a los Pseudovectores. Se observa que  $z$  y  $R_z$  pertenecen a diferentes representaciones, de tal manera que  $\alpha_{33} = 0$ . De otra manera, los pares  $(y, x)$  y  $(R_x, -R_y)$  están superpuestos uno con otro. Ambos pertenecen a la representación irreducible degenerada  $E$ . a partir de estas consideraciones se puede decir el acoplamiento

magnetoeléctrico lineal para el tensor de  $\text{BiFeO}_3$ , muestra la siguiente estructura:

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \alpha_{12} & 0 \\ -\alpha_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

El coeficiente magnetoeléctrico longitudinal lineal para el  $\text{BiFeO}_3$  es siempre cero. La figura 3.15 muestra un arreglo geométrico adecuado para la medición transversal  $\alpha_{12}$  en un monocristal. Para que un policristal presente acoplamiento magnetoeléctrico lineal transversal, se requiere una figura parecida a la figura 3.15. Una cerámica policristalina con simetría axial no muestra acoplamiento magnetoeléctrico lineal.

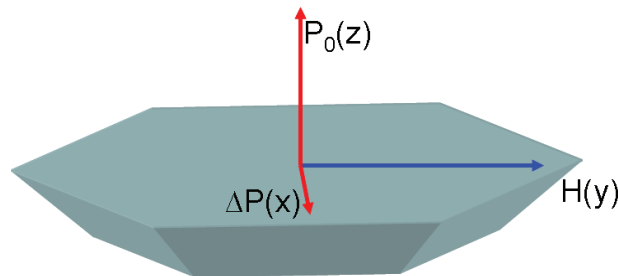


Figura 3.15. Medición del acoplamiento magnetoeléctrico transversal en  $\text{BiFeO}_3$

### 3.3. Síntesis del Aurivillius de 5 capas ( $\text{Bi}_6\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{O}_{18}$ )

#### 3.3.1 Obtención del cerámico por el método de fusión de sales (MSS).

Se procesaron térmicamente los precursores de la fase Aurivillius de 5 capas ( $\text{Bi}_6\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{O}_{18}$ ) por medio de método denominado fusión de sales a partir de los óxidos de los metales. Se obtuvieron polvos a diferentes temperaturas, cuyos patrones de DRX se muestran en la figura 3.16. Primeramente se calcinaron los precursores a  $675^\circ\text{C}$  por 1 hora y posteriormente se trataron térmicamente durante una hora a las temperaturas indicadas en la figura.

## Síntesis y Caracterización de los Multiferroicos $\text{BiFeO}_3$ , $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$

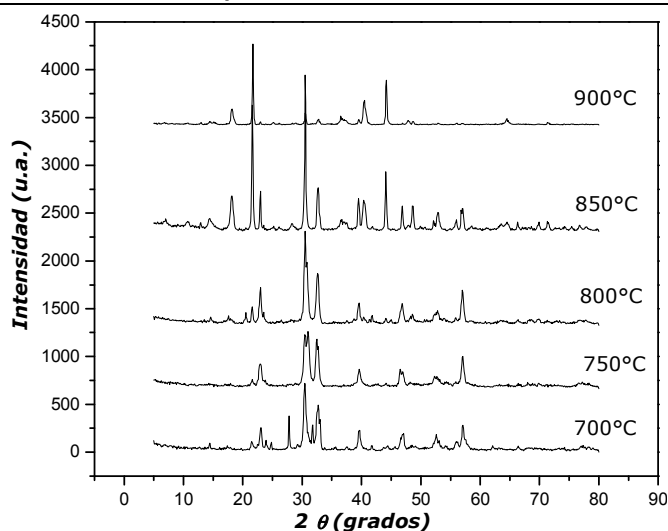


Figura 3.16.- Patrones de Aurivillius sintetizados a diferentes temperaturas.

Podemos observar en la figura 3.16 que la fase perovskita está formada al apreciar el pico en  $2\theta \approx 32^\circ$ , aun cuando en el patrón de  $900^\circ\text{C}$  se observa el pico a este nivel, es baja la intensidad. Con este solo hecho no podemos asegurar la identificación de la fase Aurivillius de 5 capas, ya que de acuerdo a *Sanson et al (ref 44)*, las diferentes fases de Aurivillius con diferentes capas se pueden identificar eficazmente con un análisis de DRX en un rango de  $2\theta = 0-20^\circ$ .

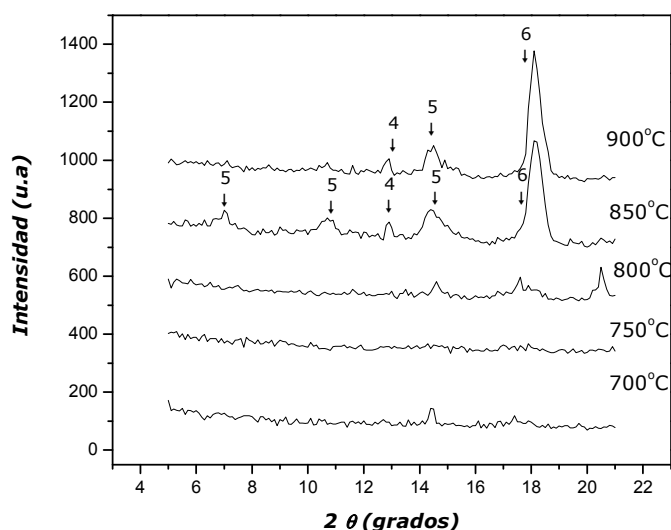


Figura 3.17. Patrones de Aurivillius sintetizados por fusión de sales a diferentes temperaturas donde se muestra los picos de las diferentes fases de Aurivillius.

En la figura 3.17 se presentan los mismos patrones de la figura 3.16 solo que en un barrido de  $0-20^\circ$  para valores de  $2\theta$ . Se puede apreciar que a  $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$  no se presentan los picos característicos de una fase Aurivillius de 5 capas, sino hasta el patrón de  $850^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$ , sin embargo en éstos se identifican picos característicos de diferentes fases Aurivillius, específicamente de 4, 5 y 6 capas, lo que impide caracterizar el material monofásico,

obligando a buscar otro método de síntesis donde se obtenga solamente la fase Aurivillius de 5 capas.

### 3.3.2. Análisis Morfológico

Se presenta micrografía de polvos obtenidos por el método de fusión de sales en donde se puede observar cristales demasiado grandes y de forma acicular de dimensiones superiores a los  $2\ \mu\text{m}$  de largo y de espesores del orden de los  $100\text{nm}$ , los cuales son característicos de la microestructura cerámica de los Aurivillius.

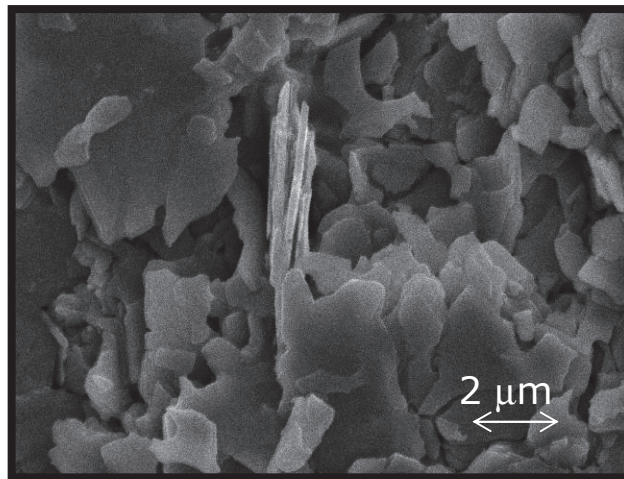


Figura 3.18 Micrografía de polvos de Aurivillius obtenidos por fusión de sales

### 3.4 Obtención del cerámico $\text{Bi}_6\text{Ti}_2\text{Fe}_3\text{O}_{18}$ por el método de coprecipitación.

Con la intención de obtener la fase Aurivillius de 5 capas sin mezclas de otras fases, se trabajó con el método de coprecipitación, método químico que nos permite mayor difusión de los precursores y por lo tanto, mayor posibilidad de obtener la fase pura.

Al igual que en el método de fusión de sales, en el método de coprecipitación se procesaron muestras calcinadas a  $675^\circ\text{C}$  por 4 horas y un segundo tratamiento para la obtención de la fase a diferentes temperaturas durante cuatro horas, y de esta manera poder inspeccionar por medio de análisis de DRX los picos característicos de la fase buscada.

Estas temperaturas de proceso fueron ratificadas por los resultados obtenidos por medio del análisis termogravimétrico (TGA) realizado por separado a los precursores de los polvos de Aurivillius. La figura 3.19 presenta que los tres precursores del Aurivillius ya no sufren cambios cerca de  $600^\circ\text{C}$ . Además, la gráfica 3.20 en la que se muestra la curva de análisis térmico diferencial y termogravimétrico realizado a los polvos obtenidos por coprecipitación antes de ser

## Síntesis y Caracterización de los Multiferroicos $\text{BiFeO}_3$ , $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$

calcinados, nos indica que cerca de  $600^\circ\text{C}$  inicia la formación de la fase de Aurivillius.

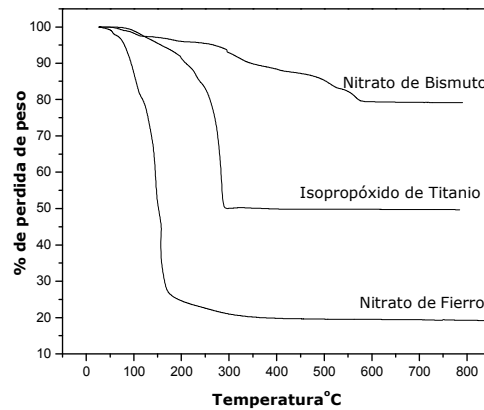


Figura 3.19 Curva de TGA para los precursores de Polvos de Aurivillius para el método de coprecipitación

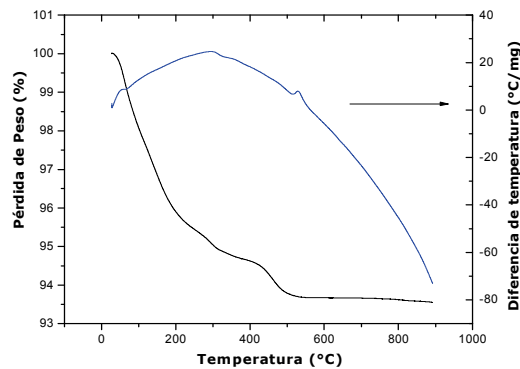


Figura 3.20. Curva de TGA de polvos obtenidos por el método de coprecipitación antes de ser calcinados.

En la figura 3.21 se presenta el grupo de patrones obtenidos de las muestras procesadas por éste método, en el que podemos observar la formación de la estructura perovskita con el pico característico de  $2\theta \approx 33^\circ$ .

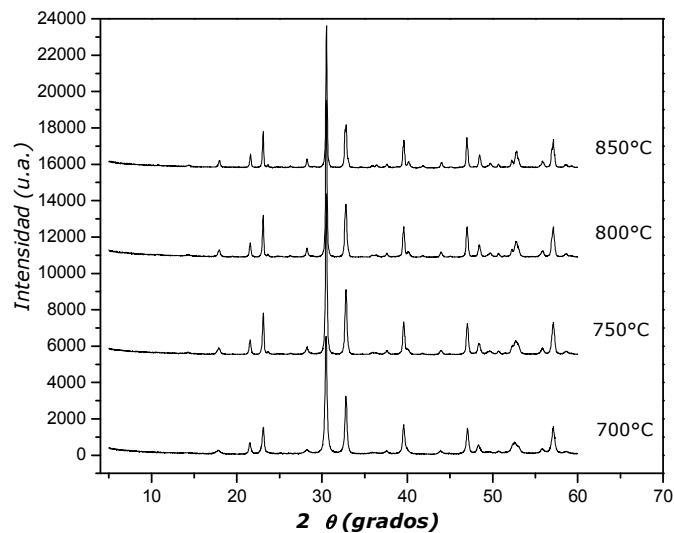


Figura 3.21. Patrones de polvos de Aurivillius obtenidos por el método de coprecipitación, calcinados a  $675^\circ\text{C}$  por una hora y procesados térmicamente a diferentes temperaturas.



## Síntesis y Caracterización de los Multiferroicos $\text{BiFeO}_3$ , $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$

Sin embargo, de acuerdo al criterio de análisis de bajo rango para identificar las diferentes fases Aurivillius, se presenta en la figura 3.21 los patrones de las muestras de polvos de Aurivillius con valores de  $2\theta=0-21^\circ$ . Se puede apreciar que las muestras obtenidas a 700, 750 y 800°C va aumentando la presencia de los picos característicos de la fase Aurivillius de 5 capas, sin embargo no son tan evidentes como a 850°C donde se aprecian estos picos característicos

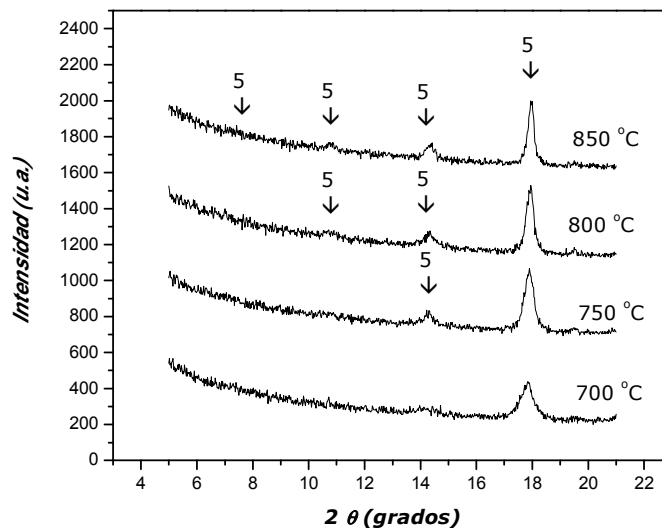


Figura 3.21. Análisis de DRX de 0-20° para muestras de Aurivillius obtenidos a diferentes temperaturas, mostrando los picos característicos.

En todos estos patrones mostrados se presentan los picos con un pequeño corrimiento hacia la derecha lo que nos indica que el volumen de la celda unitaria disminuyó ligeramente.

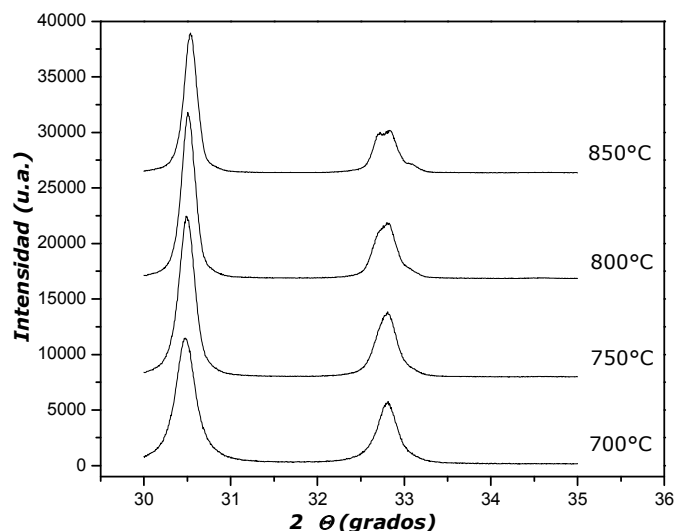


Figura 3.22 Patrones de polvos de Aurivillius de 5 capas de 30-35°, mostrando la generación del pico característico a diferentes temperaturas

En la figura 3.22 se presenta un barrido para  $2\theta=30-35^\circ$  a diferentes temperaturas y en el que se aprecia que a medida que aumenta la temperatura se presenta un ligero cambio en el pico de los  $33^\circ$ , en el cual se observa un desdoblamiento del plano (200) y (020) desde 800 hasta  $850^\circ\text{C}$ , haciéndose más evidente a más alta temperatura. Este doblete es característico de las fases Aurivillius, el cual es indicativo del rompimiento de la simetría tetragonal a ortorrómbica.

### 3.4.1. Morfología

En la figura 3.23 se presenta micrografía de los polvos del cerámico de Aurivillius de 5 capas, en la que se puede apreciar la forma tipo hojuela, característico de estas fases, además que se puede apreciar los conglomerados del cerámico pero formado por estas hojuelas de aproximadamente  $0.1\ \mu\text{m}$ .

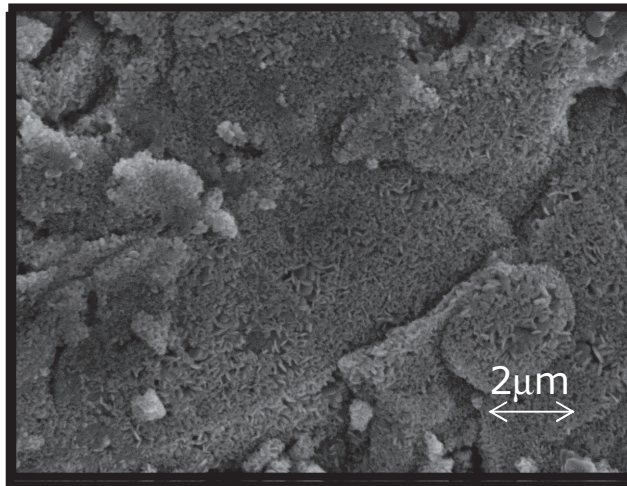


Figura 3.23. Micrografía de polvos de Aurivillius de 5 capas

### 3.4.2. Medición de la densidad.

Los polvos de Aurivillius de 5 capas, antes de sinterizar, fueron sometidos a un análisis de prensado con el objetivo de determinar la densidad alcanzada de la pastilla en verde. Este análisis se desarrolló agregando desde 1, 2, 3, 4 hasta 5 gotas de PVA al 10% por cada gramo de polvo de Aurivillius.

## Síntesis y Caracterización de los Multiferroicos $\text{BiFeO}_3$ , $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$

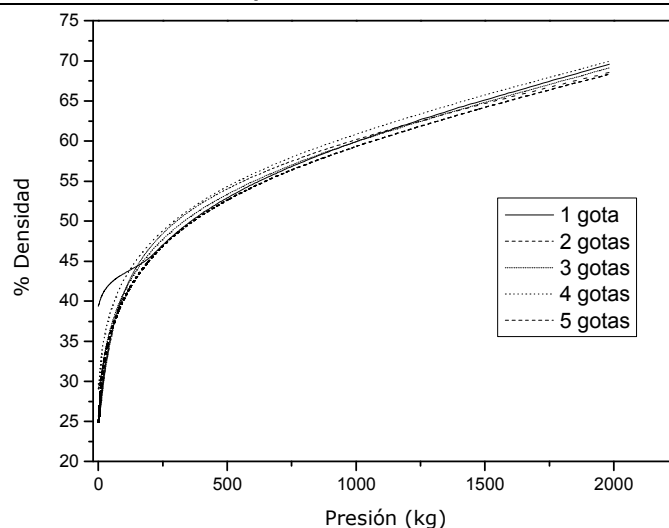


Figura 3.24. % de densidad obtenida para los polvos en verde de Aurivillius de 5 capas

La gráfica 3.24 muestra comportamientos muy similares para las diferentes cantidades de PVA. Los polvos fueron prensados desde un valor inicial cero hasta 2000 kg, obteniéndose una densificación máxima aproximada de 70% lo que llevó a la imposibilidad de obtener buenas pastillas sinterizadas con la consecuente ausencia de mediciones magnetoeléctricas.

#### **IV.- CONCLUSIONES**

En la presente investigación fueron sintetizados los materiales multiferróicos  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$  y Aurivillius de 5 capas  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ .

1ra.- Se logró obtener respuesta magnetoeléctrica y ferroléctrica a temperatura ambiente en el compuesto  $\text{Ba}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ , alcanzándose una polarización de saturación máxima de  $2.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , una polarización remanente de  $1.18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , un momento magnético de saturación ( $B_s$ ) de  $4.117819 \text{ emu/g}$ , así como un campo magnético coercitivo ( $H_c$ ) de  $5829 \text{ Oe}$ .

2da.- Determinación del rompimiento de simetría del Aurivillius de 5 capas desde tetragonal a ortorrómbica a  $800^\circ\text{C}$  por medio de síntesis química de coprecipitación de precursores.

## CAPITULO VI. BIBLIOGRAFÍA CITADA.

---

- <sup>1</sup> Spaldin, Nicola A., Pickett Warren E. 2003. Computational design of multifunctional materials. *Journal Of Solid State Chemistry* 176 (2): 615-632
- <sup>2</sup> Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V. Ogale, S. B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D. G., Waghmare, U. V., Spalding, N. A., Rabe, K. M., Wuttig, M. y Ramesh, R. 2003. Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299(14):1719-1722.
- <sup>3</sup> Fuentes-Cobas L.E. 2003. Propiedades Electromagnéticas y Simetría. Fernández J.F. y De Frutos Vaquerizo J. Introducción a la Electrocerámica. CYTED. Madrid, España. Capítulo 4 pags 1-13.
- <sup>4</sup> Hill, N.A. 2000. Why are there so few magnetic ferroelectrics. *J. Phys. Chem.* **104**, 6694–6709.
- <sup>5</sup> Eerenstein w., Mathur N.D. and Scott J.F. 2006. Multiferroics and magnetoelectric materials. *Nature Reviews*.442. pp. 757-765.
- <sup>6</sup> Bibes Manuel and Barthélémy Agnés. 2008 Towards a magnetoelectric memory. *Nature Materials*. Vol 7. pp 425-426.
- <sup>7</sup> Meicheng Li, Ahmed Kursumovic, Xiaoding Qi, MacManus-Driscoll Judith L. 2006. Rapid epitaxial growth of magnetoelectric thick  $\text{BiFeO}_3$  films by hybrid liquid-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*. 293. 128-135.
- <sup>8</sup> Lufaso Michael W., Vanderah Terrell A., Pazos Ileana M., Levin Igor, Roth Robert S., Nino Juan C., Provenzano Virgil, Schenck Meter K. 2006. Phase formation, cristal chemistry, and properties in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . *Journal of State Chemistry* 179 3900-3910.
- <sup>9</sup> A. Safari, R.K. Panda and V.F. Janas. 1996. Ferroelectricity: Materials Characteristics & Applications. Trans Tech Publications. Advanced Ceramic Materials. Switerland. Pags 35-70.
- <sup>10</sup> Xiaoding Qi, Ming Wei, Yuan Lin, Quanxi Jia, Dan Ahí, Joonghoe Dho, Mark G. Blamire, MacManus-Driscoll Judith L. 2004. High-resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  films. *Applied Physics Letters* 86, 071913.
- <sup>11</sup> Li M.C., Driscoll Judith, Liu, L.H., Zhao, L.C. 2006. The phase transition and phase stability of magnetoelectric  $\text{BiFeO}_3$ . *Materials Science Engineering A*. 346-349.
- <sup>12</sup> Ederer C., Spaldin N.A. 2005. Recent progress in first-principles studies of magnetoelectric multiferroics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 128-139.
- <sup>13</sup> Palewicz A., Szumiata T., Przenioslo R., Sosnowska I., Margiolaki I. 2006. Search for new modulations in the  $\text{BiFeO}_3$  structure: SR diffraction and Mosbauer studies. *Solid State Communications* 140. 359-363.

- <sup>14</sup> Zhao T., Scholl A., Zavaliche F., Lee K., Barry M., Doran A., Cruz M.P., Chu Y.H., Ederer C., Spaldin N.A., Das R.R., Kim D.M., Baek S.H., Eom C.B., and Ramesh R. 2006. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  films at room temperature. *Nature Materials*. Vol 5. Pags. 823-829.
- <sup>15</sup> D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil, D. 2007. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in  $\text{BiFeO}_3$  single crystals. *Phys. Rev. B* **76**, 024116.
- <sup>16</sup> Chu Y. H., Martin L. W., Holcomb M. B., Gajek M., Han S. J., He Q., Balke N., Yang C. H., Lee D., Hu W., Zhan Q., Yang P. L., Fraile-rodriguez A., Scholl A., Wang S. X., Ramesh R. 2008. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nature materials*, vol.7 n.6 pp:478-482
- <sup>17</sup> N. Spalding, Información clasificada.
- <sup>18</sup> Youn-Ki Jun, Won-Taek Moon, Chae-Myung Chang, Hyun-Su Kim, Hyun Sam Ryu, Jae Wook Kim, Kee Hoon Kim, Seong-Hyeon Hong. 2005. Effects of Nb-doping on electric and magnetic properties in multi-ferroic  $\text{BiFeO}_3$  ceramics. *Solid State Communications* 135. pags. 133-137.
- <sup>19</sup> Kothari D., Raghavendra V. , Sathe V.G., Gupta A., Banerjee A., Awasthi A.M. 2008. Raman Scattering study of polycrystalline magnetoelectric  $\text{BiFeO}_3$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2 548-552.
- <sup>20</sup> Kuk Kim Jong, Su Kim Sang, Kim Won-Jeong. 2005. Sol-Gel synthesis and properties of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . *Materials Letters* 59. 4006-4009.
- <sup>21</sup> Szafraniak I., Polomska M., Hilczer B., Pietraszko A. y Kepinski. 2007. Characterization of  $\text{BiFeO}_3$  nanopowder obtained by mechanochemical synthesis. *Journal of the Ceramic Society*. Pags. 4399-4402.
- <sup>22</sup> Shetty S., Palkar V.R. y Pinto R. 2002. Size effect study in magnetoelectric  $\text{BiFeO}_3$  system. *Journal of Physics* Pags. 1027-1030.
- <sup>23</sup> Mazumder R., Chakravarty D., Bhattacharya Dipten, Sen A. 2009. Spark plasma sintering of  $\text{BiFeO}_3$ . *Materials Research Bulletin*, Volume 44, Pages 555-559.
- <sup>24</sup> R. Mazumder, S. Ghosh, P. Mondal, Dipten Bhattacharya, S. Dasgupta, N. Das, A. Sen, A.K. Tyagi, M. Sivakumar, T. Takami, H. Ikuta. 2006. Particle size dependence of magnetization and phase transition near  $T_N$  in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . *J. Appl. Phys.* 100, 033908.
- <sup>25</sup> Liu, Hongri, Liu Zuli, Liu Qing, Yao Kailun. 2006. Ferroelectric properties of  $\text{BiFeO}_3$  films grown by sol-gel process. 2006. *Thin Solid Film* 500. pags. 105-109.
- <sup>26</sup> Mazumder R., Sujatha Devi P., Bhattacharya D., Choudhury P, Sen A. and Raja M. 2007. Ferromagnetism in nanoscale  $\text{BiFeO}_3$ . *Applied Physics Letter* 91, 062510

- <sup>27</sup> Ghosh Sushmita, Dasgupta Subatra, Sen Amarnath and Sekhar Maiti Himadrii. 2005. Low temperature synthesis of bismuth ferrite nanoparticles by a ferrioxilate precursor method. *Material Research Bulletin* 40. Pags. 2073-2079.
- <sup>28</sup> Chen Chao, Chen Jinrong, Yu Shengwen, Che Lingjuan and Meng Zhongyan. 2006. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites. *Journal of Crystal Growth* 291. Pags 135-139.
- <sup>29</sup> Yuan G.L., Or S.W., Wang Y.P., Liu Z. G. Liu J.M. 2006. Preparation and multi-properties of insulated single-phase  $\text{BiFeO}_3$  ceramics. *Solid State Communications* 138. Pags. 76-81.
- <sup>30</sup> Huo Guoyan, Gu Zhijun, Qui Mande. 2004. Phase relations in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}_2$  system at room temperature. *Journal of alloys and Compounds* 381. Pags 37-319.
- <sup>31</sup> Fruth V., Mitoseriu, Berger D., Ianculescu A., Matei C., Preda S., Zaharescu M. 2007. Preparation and characterization of  $\text{BiFeO}_3$  ceramic. *Progress in Solid State Chemistry* 35 Pags. 193-202.
- <sup>32</sup> Khomskii D.I. 2006. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 306. pags.1-8
- <sup>33</sup> Ismunandar, Kamiyama T., Hoshikawa A., Zhou Q., Kennedy B.J., Kubota Y., kato K. 2004. Structural studies of five layer Aurivillius oxides;  $\text{A}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (A= Ca, Sr. Ba and Pb). *Journal of Solid State Chemistry* 177. Pags. 4188-4196.
- <sup>34</sup> Aurivillius B., Kemi Ark. 1949. Mixed Bismuth oxides with layer lattices I. 499.
- <sup>35</sup> Venkata Prasad N., Subramanya Kumar G. 2004. Low temperature magnetoelectric measurements on rare earth substituted bismuth layered structure ferroelectromagnetic ceramic. *Materials Science and Engineering B* 108. Pags. 194-199.
- <sup>36</sup> Srinivas A., Suryanryana S.V., Kumar G.S., and Mahesh Kumar M. 1999. Magnetolectric measurements on  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  and  $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ . *Journal Physics: Condensed Matter II*. Pags 3335-3340.
- <sup>37</sup> Srinivas A., Kim Dong-Wan, Sun Hong Kug and Suryanarayana S.V. 2004. Study of magnetic and magnetoelectric measurements in bismuth iron titanate ceramic— $\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ . *Material Reserch Bulletin* 39. Pags. 55-61.
- <sup>38</sup> Prasad N.V., Kumar G. S. (2000) Magnetic and magnetoelectric measurements on rare-earth-substituted five-layered  $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 213 Pags. 349-356.
- <sup>39</sup> Tellier J., Boullay Ph., Ben Jennet D., Mercurio D. 2007. Structure versus relaxor properties in Aurivillius type compounds. *Journal of European Ceramic society*.
- <sup>40</sup> Srinivas K., Sarah P. And Suryanarayana S.V. 2003. Impedance spectroscopy study of polycrystalline  $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ . *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 26, No. 2, pp. 247-253. © Indian Academy of Sciences.

<sup>41</sup> Porob Digamber G., Paul A. Maggard. 2006. Synthesis of textured  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  and  $\text{LaBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ferroelectric layered Aurivillius phases by molten-salt flux methods *Material Research Bulletin.*, pp 1513-1519.

<sup>42</sup> Lu, J., Qiao, L. J., Ma, X. Q., Chu, W. Y. 2006. Magnetodielectric effect of  $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$  film under an ultra-low magnetic field. : *Journal Physics: Condensed Matter* 18 pp. 4801-4807.

<sup>43</sup> Gang Xu, Gaorong Han. 2004. The low temperature synthesis and characterization of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  powder by hydroxide coprecipitation in aqueous medium. *Materials Research Bulletin* 390 pp. 1909–1915.

<sup>44</sup> Sanson A., Whatmore R.W. 2005. Phase Diagram of the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BaTiO}_3$ - $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  System. *Journal of the American Society.* Vol 88 pp. 3147-3153.

<sup>45</sup> García-Guaderrama Marco L. 2005. Síntesis por fusión de sales y caracterización de fases Aurivillius de la familia  $\text{Bi}_{n+1}\text{Ti}_3\text{Fe}_{n-3}\text{O}_{3n+3}$ . Tesis de Doctorado. Centro de Investigación en Materiales Avanzados.

<sup>46</sup> Prasad N. V., Prasad G., Bhimasankaram T., Suryanarayana S.V. And Kumar G.S. 2001. Synthesis, impedance and dielectric properties of  $\text{LaBi}_5\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ . *Bulletin Mter Science.* Vol 24, No 5. pp. 487–495.