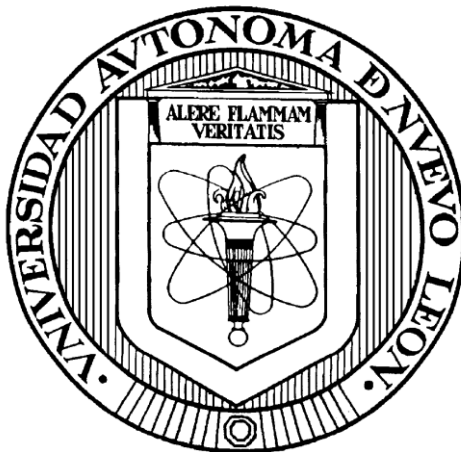


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**MATERIALES TIPO PEROVSKITA  $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (Ln: Pr, Nd; M: Co, Mn, Sc;  $x= 0 - 0.15$ ) PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN MEMORIAS MAGNETOELÉCTRICAS**

**Por**

**NETZAHUALPILLE HERNÁNDEZ NAVARRO**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS  
con orientación en  
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

**Julio, 2012**

**MATERIALES TIPO PEROVSKITA  $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (Ln: Pr, Nd; M: Co, Mn, Sc; x= 0 – 0.15) PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN MEMORIAS MAGNETOELÉCTRICAS**

Comité de revisión de tesis:

---

REVISOR

Dra. Lorena L. Garza Tovar

---

REVISOR

Dra. Salomé M. de la Parra Arciniega

---

REVISOR

Dra. Yolanda Peña Mendez

**MATERIALES TIPO PEROVSKITA  $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (Ln: Pr, Nd; M: Co, Mn, Sc;  $x=0 - 0.15$ ) PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN MEMORIAS MAGNETOELÉCTRICAS**

Comité de Tesis

---

DIRECTOR

Dr. Tomás C. Hernández García

---

PRESIDENTE

Dr. Tomás C. Hernández García

---

SECRETARIO

Dra. Salomé M. de la Parra Arciniega

---

VOCAL

Dra. Lorena L. Garza Tovar

---

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Dra. Ma. Teresa Garza González

## RESUMEN

Netzahualpille Hernández Navarro

Fecha de graduación: Julio, 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: **MATERIALES TIPO PEROVSKITA  $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (Ln: Pr, Nd; M: Co, Mn, Sc;  $x= 0 - 0.15$ ) PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN MEMORIAS MAGNETOELÉCTRICAS**

Número de páginas: 85

Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias  
con orientación en Química de los Materiales

Área de estudio: Materiales magnetoeléctricos

Propósito y Método del Estudio: Los materiales multiferroicos que exhiben ferroelectricidad y magnetismo, han atraído la atención por sus exóticas propiedades físicas y su potencial aplicación en dispositivos que acoplan magnetismo y ferroelectricidad. La meta científica de este trabajo es estudiar los cambios de las propiedades de la ferrita de bismuto al dopar con diferentes elementos con el fin de explorar la posibilidad de fabricar dispositivos multiferroicos a CNPT. En el presente trabajo, se sintetizó, caracterizó y se evaluaron las propiedades eléctricas y magnéticas del óxido mixto de fórmula general  $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (M: Co, Mn, Sc; Ln: Pr, Nd;  $x= 0 - 0.15$ ). Se probaron los métodos cerámico, Sol-Gel, hidrotermal, liofilización y combustión, para obtener materiales puros y con propiedades de ferromagnetismo para aplicar los materiales como memorias magnetoeléctricas.

Contribuciones y Conclusiones: Los materiales con estructura tipo perovskita se obtuvieron, con alto grado de pureza y propiedades magnéticas óptimas para su aplicación, por método de combustión. Se caracterizaron los materiales obtenidos por difracción de rayos X obteniendo fases con alto grado de pureza para  $x \leq 0.10$  y para valores de  $x \geq 0.15$  se obtienen además de la fase perovskita ( $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ ) una fase parasítica de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y maghemita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). La microscopía electrónica de transmisión muestra partículas desde 20 hasta 120 nm, con una morfología de irregular a ovoide. Además con la microscopía electrónica de barrido con análisis semicuantitativo EDX se corrobora la estequiometría planteada. El análisis térmico simultáneo ATG/ATD muestra la temperatura de combustión en 182 °C y una estabilidad del material hasta 600 °C. Se evaluaron las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales, efectuando medidas de carga eléctrica remanente y medidas de la magnetización de los materiales obtenidos en función de la temperatura aplicando un campo magnético constante, además de medidas del momento magnético como función del campo a una temperatura constante. Así, se observaron las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas de los materiales, dando como resultado materiales potencialmente aplicables a memorias magnetoeléctricas.

Firma del asesor: \_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

Quiero darles las gracias a aquellas personas que hicieron posible este trabajo.

Primeramente a mi amigo y mentor Iñaki Orue, quien cambió mi perspectiva del mundo magnético.

A Javier A. Masa por darme todo su apoyo sin siquiera conocerme.

A Ricardo Pinedo quien me ayudo en todo momento en el laboratorio y fuera de él, sin duda el mejor químico que he conocido.

Iñaki, Javi y Ricardo. Sin duda ustedes tres son las mejores personas que conozco. Gracias por todo amigos.

Al Dr. Tomás C. Hernández García, por guiarme en el arduo camino de la investigación.

A los doctores José Manuel Barandiarán y Jon Gutiérrez, quienes me acogieron en su grupo de trabajo y me impulsaron a llegar más lejos de lo que esperaba.

A mi madre, por apoyarme incondicionalmente y animarme cuando lo necesité. Madre, jamás podre pagarle por todo lo que me ha dado, sin contar la vida.

A mi segunda madre MC Blanca E. Neri Segura, por haberme adoptado como uno más de sus hijos, gracias por todo el apoyo que nos ha brindado y todos esos momentos felices que pasamos a su lado.

A mis compañeros y amigos de posgrado, por haberme aguantado todo este tiempo y haber compartido tantos momentos de alegría, Shadai, Mino, Eduardo, Dena, Israel, Alejandro, Sofí, Sarita, Mayira, Karen, Benji, a todos ustedes, gracias por acompañarme, ayudarme y apoyarme cuando lo necesité.

A mis hermanos de vida José Luis Hernández, Misael Saldaña, Saúl Ovalle, Armando Izael, Juanjo Reyna, José Tito, Cesar Torres, Ilse Estévez. A ustedes hermanos, les doy las gracias, por dejarme estar a su lado. Los quiero muchísimo y saben que daría mi vida por ustedes.

Y por último a los dos pilares en mi vida...

Primeramente a mi compañero, amigo, tutor, hermano... Miguel Ángel Velasco Soto, gracias por preocuparte, por estar al pendiente, por apoyar, por todo. En gran parte me debo a ti y no existen las palabras para agradecerte. Sin duda mi mejor amigo. Gracias Señor Mike.

Y a la mujer que cambio mi vida... Isaen Berenice Dzul Bautista, sin ti no sería nada. Gracias por quererme, aguantarme y todo lo que termine en -arme. 1-4-3.

Sin ustedes dos la vida no sería vida, las alegrías no existirían y las tristezas no acabarían, gracias por aceptarme como soy y enderezar mi camino.

Los amo muchísimo a todos.

Finalmente a Dios, que ha estado conmigo siempre poniéndome las pruebas más arduas de vida, pero siempre cuidándome con el mejor de sus ángeles... el pequeño Pablito que siempre viene a mi mente para despejarme cuando me enojo y reconfortarme cuando lo necesito.

**“A la memoria del pequeño ángel Pablo Quetzalcóatl...”**

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
RESUMEN . . . . .	i
AGRADECIMIENTOS . . . . .	ii
DEDICATORIA . . . . .	iv
TABLA DE CONTENIDO . . . . .	v
LISTA DE TABLAS . . . . .	viii
LISTA DE FIGURAS. . . . .	ix
NOMENCLATURA . . . . .	Xi
1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Nuevos Materiales . . . . .	1
1.2 Perovskitas. . . . .	2
1.2.1 Estructura tipo perovskita . . . . .	3
1.2.2 Propiedades . . . . .	7
1.2.3 Aplicación . . . . .	8
1.3 Magnetismo . . . . .	11
1.3.1 Paramagnetismo . . . . .	11
1.3.2 Ferromagnetismo . . . . .	12
1.3.3 Antiferromagnetismo . . . . .	12
1.3.4 Supercanje. . . . .	14
1.3.5 Ferrimagnetismo. . . . .	14
1.4 Ferroelectricidad. . . . .	15
1.4.1 Ferroelectricos. . . . .	16
1.4.2 Antiferroelectricos . . . . .	17
1.5 Multiferroicos. . . . .	18
1.6 Ferrita de bismuto . . . . .	19
1.6.1 Papel del ion bismuto . . . . .	21
1.7 Síntesis . . . . .	22
1.7.1 Método cerámico. . . . .	22
1.7.2 Método hidrotermal. . . . .	22
1.7.3 Método Sol-Gel . . . . .	23
1.7.4 Método Liofilización. . . . .	23
1.7.5 Método combustión. . . . .	24



2. ANTECEDENTES

2.1	Revisión de la literatura . . . . .	26
2.2	Metas Científicas. . . . .	29
2.3	Metas Académicas . . . . .	29
2.4	Hipótesis . . . . .	29
2.5	Objetivo General. . . . .	29
2.6	Objetivos Específicos . . . . .	29

3. METODOLOGÍA

3.1	Síntesis de $\text{BiFeO}_3$ . . . . .	30
3.1.1	Método cerámico . . . . .	30
3.1.2	Método hidrotermal . . . . .	31
3.1.3	Método Sol-Gel . . . . .	32
3.1.4	Método de Liofilización . . . . .	33
3.1.5	Método de Combustión . . . . .	34
3.2	Síntesis de $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ . . . . .	35
3.2.1	Método de Combustión . . . . .	35
3.3	Síntesis de $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ . . . . .	37
3.4	Caracterización de las perovskita . . . . .	38
3.4.1	Difracción de Rayos X . . . . .	38
3.4.2	Análisis térmico Gravimétrico/Diferencial . . . . .	39
3.4.3	Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrometría de Dispersión de Rayos X . . . . .	39
3.4.4	Microscopía Electrónica de Transmisión . . . . .	42
3.4.5	Medidas magnéticas. . . . .	43
3.4.6	Espectroscopia RAMAN . . . . .	44
3.4.7	Medidas de carga eléctrica puntual . . . . .	46
3.4.8	Medidas magnetoeléctricas . . . . .	46
3.5	Disposición de Residuos. . . . .	37

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1 Elección y optimización del método de síntesis. . . . .	48
4.2 Caracterización Estructural y morfológica de los materiales	
$\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ . . . . .	53
4.2.1 Difracción de Rayos X . . . . .	53
4.2.2 Análisis Termogravimétrico/diferencial . . . . .	56
4.2.3 Espectroscopia Raman . . . . .	57
4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrometría de Dispersión de Rayos X . . . . .	61
4.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión . . . . .	62
4.3 Caracterización Magnética y Eléctrica de los materiales	
$\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ . . . . .	63
4.3.1 Propiedades magnéticas . . . . .	63
4.3.2 Propiedades eléctricas. . . . .	66
4.3.3 Propiedades Magnetoeléctricas. . . . .	67
5. CONCLUSIONES . . . . .	69
6. REFERENCIAS . . . . .	72
7. ANEXOS. . . . .	79
8. AUTOBIOGRAFÍA. . . . .	101

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.	Propiedades físicas de algunos compuestos con estructura tipo Perovskita. <sup>[14-26]</sup> . . . . .	8
2.	Ventajas y desventajas de los Métodos de Síntesis. . . . .	24
3.	Disposición de Residuos. . . . .	47
4.	Parámetros de red, Chi cuadrada y porcentaje de fases presentes en materiales $Nd_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$ ( $x=0-0.15$ ) con grupo espacial R3c y parámetros de red $a=b= 5.5775$ , $c= 13.8616$ , $\alpha=\beta= 90$ , $\gamma= 120$ . . . . .	56
5.	Modos Raman de las muestras $BiFe_{0.95}Co_{0.05}O_3$ y $Nd_{0.15}Bi_{0.85}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$ <sup>*[101] **[103]</sup> . . . . .	60
6.	Temperaturas de orden, campo coercitivo, magnetizaciones de saturación y remanente. Temperatura crítica reportada para $BiFeO_3$ $T_N= 370$ °C. <sup>[54]</sup> . . . . .	65
7.	Cargas remanentes de los materiales de la serie Neodimio-Cobalto obtenidos vía combustión. . . . .	66
8.	Propiedades de materiales basados en $BiFeO_3$ . . . . .	68
9.	Parámetros de red, Chi cuadrada y porcentaje de fases presentes en materiales $Nd_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ ( $x=0-0.15$ ) con grupo espacial R3c . . . . .	87
10.	Parámetros de red, Chi cuadrada y porcentaje de fases presentes en materiales $Nd_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$ ( $x=0-0.15$ ) con grupo espacial R3c . . . . .	87
11.	Parámetros de red, Chi cuadrada y porcentaje de fases presentes en materiales $Pr_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$ ( $x=0-0.15$ ) con grupo espacial R3c . . . . .	87
12.	Parámetros de red, Chi cuadrada y porcentaje de fases presentes en materiales $Pr_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ ( $x=0-0.15$ ) con grupo espacial R3c . . . . .	88
13.	Parámetros de red, Chi cuadrada y porcentaje de fases presentes en materiales $Pr_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$ ( $x=0-0.15$ ) con grupo espacial R3c . . . . .	88

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura tipo Perovskita y sus arreglos . . . . .	3
2. Expresiones que describen los parámetros de celda en una estructura tipo Perovskita . . . . .	5
3. Tres esquemas diferentes para perovskitas anti-ferromagnéticas .	13
4. Super-canje, dos metales con electrones “d” desapareados se aparearán con un orbital “p” de un oxígeno . . . . .	14
5. Curvas de histéresis Ferroeléctricas . . . . .	16
6. a) Curva de histéresis Antiferroelectrica. b) Fases en el material antiferroelectrico a diferentes campos AC aplicados . . . . .	17
7. Estructura spin espiral cicloidal con tamaño de ciclo de 64 nm. . .	20
8. <i>Mecanismos microscópicos de polarización eléctrica en multiferroicos tipo I</i> . . . . .	21
9. Esquema del Procedimiento de Síntesis por método cerámico tradicional . . . . .	31
10. Esquema del Procedimiento de Síntesis por método hidrotermal. .	32
11. Esquema del Procedimiento de Síntesis por método Sol-Gel . . .	33
12. Esquema del Procedimiento de Síntesis por método de Liofilización. .	34
13. Esquema del Procedimiento de Síntesis por método de Combustión .	35
14. Difractogramas de los polvos obtenidos por los métodos de síntesis cerámico, hidrotermal, sol-gel, liofilización y combustión . . . .	49
15. Curvas de imanación vs campo magnético de los materiales obtenidos por 5 vías de síntesis. . . . .	50
16. Difractogramas de los polvos obtenidos por vía combustión variando la cantidad estequiometrica de combustible desde 100% hasta 16.6% la cantidad estequiometrica de glicina . . . . .	51
17. Curvas de imanación vs campo magnético de los materiales obtenidos por vía combustión variando la cantidad estequiometrica de combustible desde 100% hasta 16.6% la cantidad estequiometrica de glicina . . . . .	52
18. Difractogramas de la Serie de materiales Neodimio-Cobalto obtenidos por método de combustión. En el inserto se aprecia el pico de máxima intensidad . . . . .	53
19. Difractogramas observados (Puntos rojos), calculados (Línea continua negra), diferencias (Línea azul), posiciones de Bragg (Líneas verdes) de las fases $Nd_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$ ( $x= 0-0.15$ ) . . . . .	55
20. Termograma del precursor de la síntesis vía combustión . . . . .	57

21. Espectro Raman del material $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ sintetizado vía combustión. . . . .	58
22. Espectro Raman del material $\text{Nd}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ sintetizado vía combustión. . . . .	59
23. Imagen de MEB del material $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ obtenido por método combustión. a) Mapeo por colores (Verde Fe, Rojo Bi) b) Espectro EDX c) Área de analizada por EDX c) Tabla con porcentaje en pesos de los elementos presentes en el análisis EDX. . . . .	61
24. Imagen de MET del material $\text{Nd}_{0.05}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ obtenido por método combustión. . . . .	62
25. Curvas de imanación vs campo magnético, a $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$ , de los materiales de la serie Neodimio – Cobalto sintetizados vía combustión. . . . .	64
26. Curvas de magnetización vs temperatura, a $H= 100\text{ Oe}$ , de los materiales de la serie Neodimio – Cobalto sintetizados vía combustión. . . . .	65
27. Coeficiente Magnetoeléctrico frente al campo magnético DC aplicado, a campo magnético AC constante de $20\text{ A/m}$ del material $\text{Nd}_{0.05}\text{Bi}_{0.95}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ sintetizados vía combustión. . . . .	67
28. Difractogramas de la Serie de materiales Neodimio-Manganeso obtenidos por método de combustión. En el inserto se aprecia el pico de máxima intensidad . . . . .	79
29. Difractogramas de la Serie de materiales Neodimio-Escandio obtenidos por método de combustión. En el inserto se aprecia el pico de máxima intensidad . . . . .	80
30. Difractogramas de la Serie de materiales Praseodimio-Cobalto obtenidos por método de combustión. En el inserto se aprecia el pico de máxima intensidad . . . . .	80
31. Difractogramas de la Serie de materiales Praseodimio-Manganeso obtenidos por método de combustión. En el inserto se aprecia el pico de máxima intensidad . . . . .	81
32. Difractogramas de la Serie de materiales Praseodimio-Escandio obtenidos por método de combustión. En el inserto se aprecia el pico de máxima intensidad . . . . .	81
33. Difractogramas observados (Puntos rojos), calculados (Línea continua negra), diferencias (Línea azul), posiciones de Bragg (Líneas verdes) de las fases $\text{Nd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ( $x= 0-0.15$ ) . . . . .	82
34. Difractogramas observados (Puntos rojos), calculados (Línea continua negra), diferencias (Línea azul), posiciones de Bragg (Líneas verdes) de las fases $\text{Nd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ ( $x= 0-0.15$ ). . . . .	83
35. Difractogramas observados (Puntos rojos), calculados (Línea continua negra), diferencias (Línea azul), posiciones de Bragg (Líneas verdes) de las fases $\text{Pr}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ ( $x= 0-0.15$ ). . . . .	84

36. Difractogramas observados (Puntos rojos), calculados (Línea continua negra), diferencias (Línea azul), posiciones de Bragg (Líneas verdes) de las fases $\text{Pr}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ( $x= 0-0.15$ ) . . . . .	85
37. Difractogramas observados (Puntos rojos), calculados (Línea continua negra), diferencias (Línea azul), posiciones de Bragg (Líneas verdes) de las fases $\text{Pr}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ ( $x= 0-0.15$ ) . . . . .	86
38. Espectro Raman del material $\text{Pr}_{0.10}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ sintetizado vía combustión. . . . .	89
39. Espectro Raman del material $\text{Nd}_{0.10}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ sintetizado vía combustión. . . . .	90
40. Espectro Raman del material $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ sintetizado vía combustión. . . . .	90
41. Espectro Raman del material $\text{Nd}_{0.10}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ sintetizado vía combustión. . . . .	91
42. Espectro Raman del material $\text{Pr}_{0.10}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ sintetizado vía combustión. . . . .	91
43. Espectro Raman del material $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ sintetizado vía combustión. . . . .	92
44. Espectro Raman del material $\text{Nd}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ sintetizado vía combustión. . . . .	92
45. Espectro Raman del material $\text{Pr}_{0.10}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ sintetizado vía combustión. . . . .	93
46. Curvas de imanación vs campo magnético, a $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$ , de los materiales de la serie Neodimio – Manganeso sintetizados por método de combustión. . . . .	94
47. Curvas de imanación vs campo magnético, a $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$ , de los materiales de la serie Neodimio – Escandio sintetizados por método de combustión. . . . .	95
48. Curvas de imanación vs campo magnético, a $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$ , de los materiales de la serie Praseodimio – Cobalto sintetizados por método de combustión. . . . .	96
49. Curvas de imanación vs campo magnético, a $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$ , de los materiales de la serie Praseodimio – Manganeso sintetizados por método de combustión. . . . .	97
50. Curvas de imanación vs campo magnético, a $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$ , de los materiales de la serie Praseodimio – Escandio sintetizados por método de combustión. . . . .	98
51. Curvas de magnetización vs temperatura, a $H= 100\text{ Oe}$ , de los materiales de la serie Neodimio – Manganeso sintetizados por método de combustión. . . . .	99
52. Curvas de magnetización vs temperatura, a $H= 100\text{ Oe}$ , de los materiales de la serie Neodimio – Escandio sintetizados por método de combustión. . . . .	100

## NOMENCLATURA

$\alpha$	Parámetro de celda
Å	Unidad de distancia ( $1 \times 10^{-10} \text{m}$ )
AFM	Antiferromagnético
$\text{BiFeO}_3$	Ferrita de Bismuto
Cu-K $\alpha$	Tipo de radiación
CNPT	Condiciones Normales de Presión y Temperatura
$d^7$	Nivel electrónico $d$ con 7 electrones
$DM$	Diamagnético
$dM/dT$	Derivada de Magnetización con respecto a la Temperatura
$e_g$	Orbital electrónico
$E_c$	Campo eléctrico coercitivo
$E_{crit}$	Campo eléctrico crítico
EDX	Espectrometría de Dispersión de Rayos X
emu	Unidad electromagnética
FM	Ferromagnético
FC	<i>Field Cooling</i> . Enfriamiento de la muestra a campo aplicado
$H_c$	Campo coercitivo
$HS$	Estado de espín de alta energía
$IS$	Estado de espín de energía intermedia
ITO	Oxido de Indio dopado con Estaño
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
$\chi$	Susceptibilidad

$\lambda$	Longitud de onda en Rayos X
$LS$	Estado de espín de baja energía
$ME$	Magnetoeléctrico
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
M	Magnetización
$M_r$	Magnetización remanente
$M_s$	Magnetización de saturación
(N)	Neutralizar
Oe	Oersted; Unidad de Campo magnético
PLD	Pulsed Laser Deposition
$P_r$	Polarización espontanea
$P_s$	Polarización de saturación
$R_B$	Radio iónico del ion B
$R_X$	Radio iónico del ion X
<i>SQUID</i>	<i>Superconducting Quantum Interference Devices</i>
$t$	Factor de tolerancia
$t_{2g}$	Orbital electrónico
$T_c$	Temperatura de Curie
$T_N$	Temperatura de Néel
$\mu_0 H$	Campo magnético aplicado
$\bar{\nu}$	Desplazamiento Raman
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
<i>ZFW</i>	<i>Zero Field Warming</i> . Calentamiento de la muestra a campo cero.





# CAPÍTULO 1

# INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 Nuevos Materiales

Actualmente, el desarrollo tecnológico y las nuevas demandas de la sociedad del mañana exigen el desarrollo constante de nuevos materiales multifuncionales con propiedades nuevas o mejoradas, capaces de satisfacer las necesidades de distintas áreas como la electrónica, el tratamiento de aguas, el almacenamiento de energía, la óptica, etcétera.

Los óxidos metálicos nanoestructurados destacan y causan gran interés debido a que poseen un enorme potencial para la aplicación en áreas medioambientales así como en diversas tecnologías modernas<sup>[1-10]</sup>. Estos exhiben una amplia gama de propiedades funcionales como magnetismo, electricidad y respuesta óptica. Una gran variedad de materiales se han producido a partir de óxidos, por ejemplo, aislantes, dieléctricos, semiconductores, ferromagnetos, ferroeléctricos, materiales con magnetoresistividad colosal y superconductores.

Cierta clase de óxidos exhiben simultáneamente múltiples propiedades funcionales; estos materiales son conocidos como materiales multifuncionales; por ejemplo, óxidos dopados de ZnO, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. pueden exhibir ferromagnetismo y superconductividad. Otros óxidos como Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, BiMnO<sub>3</sub>, DyMnO<sub>3</sub> y BiFeO<sub>3</sub> pueden presentar ferromagnetismo y ferroelectricidad. Otro claro ejemplo es el material magnetoresistente Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, que acopla una transición metal-aislante y un orden magnético. Estos materiales pueden presentar

nuevas propiedades y es muy importante entender estos sistemas científica y tecnológicamente. La incorporación de estos materiales en sistemas tecnológicos puede conducir al desarrollo de dispositivos con nuevas aplicaciones. Por ejemplo, el incremento en la capacidad de almacenamiento de dispositivos de datos, relacionados con la incorporación de materiales con magnetorresistencia gigante.

Dentro de estos óxidos destacan aquellos con estructura tipo perovskita ya que este tipo de estructura permite la incorporación de casi todos los elementos de la tabla periódica, por lo tanto permiten una gran variedad de sustituciones, además de presentar una variedad de propiedades y un posible acople de 2 o más propiedades en una sola fase.

## **1.2 Perovskitas**

Desde la década pasada, el diseño y fabricación de nanoestructuras fundamentadas en óxidos metálicos, ha atraído mucho la atención debido a sus peculiares propiedades ópticas, eléctricas y a sus potenciales aplicaciones en la industria y la tecnología. Por lo tanto, ha habido un crecimiento exponencial en la investigación respecto a la síntesis de perovskitas.

Los materiales con estructura tipo perovskita han y siguen llamando la atención, debido a las propiedades ferroicas y no ferroicas que presentan ya que son adecuadas para diversas aplicaciones.

Los óxidos mixtos tipo perovskita  $ABX_3$ , tienen una estructura bien definida y los sitios A y B pueden variar para obtener un gran número de compuestos, su estructura se muestra en la

Figura 1. Por lo tanto, estos óxidos mixtos son materiales útiles para el estudio de la relación estructura-propiedad, por ejemplo en el fenómeno de magnetismo.

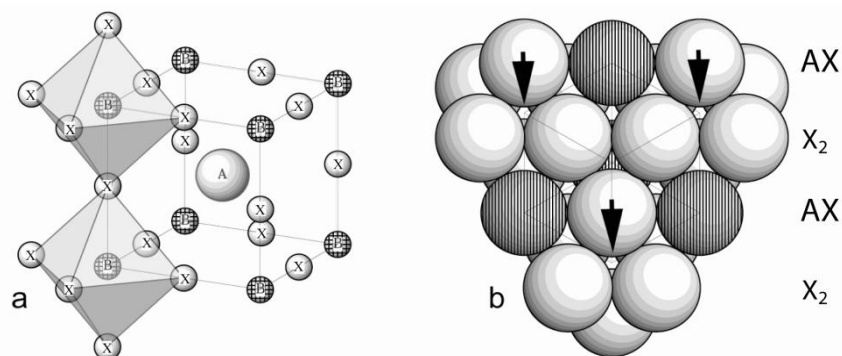


Figura 1. Estructura tipo Perovskita y sus arreglos. La estructura perovskita puede visualizarse de dos formas, con el modelo de marco estructural (a) con una red infinita de octaedros BX<sub>6</sub> con los iones A en los huecos intersticiales o con un modelo de empaquetamiento compacto (b) con arreglos más compactos de A y X con B en los huecos octaédricos indicados por las flechas.<sup>[11]</sup>

### 1.2.1 Estructura tipo Perovskita

La química de las perovskitas puede ser en casos ideales descrita por la fórmula ABX<sub>3</sub>, donde los iones A y B forman en conjunto una red compacta cerrada. Los cationes A se encuentran en los huecos octaédricos creados por los aniones X de las capas subsecuentes. En la Figura 1 se puede observar el modelo de empaquetamiento cerrado. Esta estructura se ha visto en compuestos donde los iones X son O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> y Br<sup>-</sup>, siendo los óxidos los más abundantes. Partiendo de esto se pueden establecer los requisitos para los cationes.<sup>[12]</sup>

- La carga positiva del catión debe contrarrestar la carga negativa del anión. En el caso de los calcogenuros seis y para los halogenuros tres.



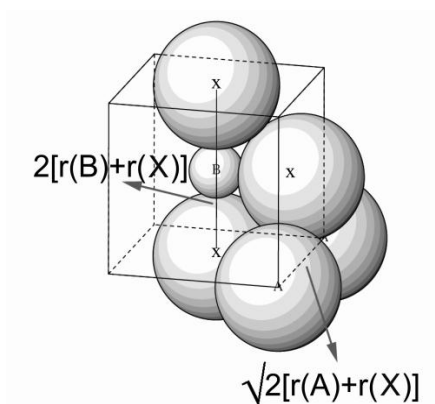


Figura 2. Expresiones que describen los parámetros de celda en una estructura tipo Perovskita. En la estructura tipo perovskita cúbica  $ABX_3$ , los parámetros de la celda unitaria pueden ser descritos por las expresiones dadas en la imagen. En el caso ideal la relación entre radios iónicos da como resultado la ecuación 1.

Las descripciones basadas en esferas duras como se mostraron anteriormente, son útiles teniendo en cuenta el alto grado de ionicidad en la mayoría de los compuestos tipo perovskita. Un indicador de que los iones formen exitosamente la estructura perovskita es que el factor de tolerancia sea cercano a 1. Por ejemplo,  $SrTiO_3$  con  $t = 1.00$ ,  $KFeF_3$ ,  $t = 1.00$  y  $CsSnCl_3$ ,  $t = 1.03$  todos cristalizan en una estructura tipo perovskita cúbica ideal.

Sin embargo, si “ $t$ ” muestra una clara desviación de 1 este puede servir como indicador para la formación de una estructura tipo perovskita no ideal. Para un valor de “ $t$ ” ligeramente por debajo de 1 ( $t \approx 0.85$ ) se pueden presentar variantes del sistema cúbico llamadas superestructuras como  $Bi_2FeMnO_6$ <sup>[13]</sup>, mientras que a valores superiores a la unidad se presenta la formación de una variante hexagonal teniendo estas unidades de octaedros de caras compartidas  $BX_6$ . Cuando un catión A de menor tamaño que el ideal es colocado en el empaquetamiento compacto de capas el factor de tolerancia será inferior a 1. En estos casos, el catión A se relaja inclinándose para llenar el hueco rodeando una parte de los aniones X como consecuencia de la conformación octaédrica  $BX_6$ .

Las variantes hexagonales de la estructura perovskita se forman por la presencia de un ion A más grande que el ideal o un ion B pequeño, esto conduce a la contracción de los octaedros  $BX_6$ . La compartición de las caras en los octaedros conduce a la formación de cavidades donde los iones A entran mejor. La estructura  $BaNiO_3$  puede ser descrita como una perovskita tipo hexagonal ideal que solo presenta apilamiento hexagonal de las capas de empaquetamiento. Existen muchos compuestos con una mezcla de empaquetamiento hexagonal y cúbico compacto. Un valor de “ $t$ ” grande dará lugar a un incremento en el número de capas de empaquetamiento hexagonal.

Así, la estructura perovskita posee una flexibilidad estructural alta. Un gran número de estructuras diferentes pero muy relacionadas, pueden ser preparadas con estructura general  $ABX_3$  y los requisitos anteriormente mencionados. También es posible dopar en composiciones específicas compuestos de dos o más iones A, B o X. Esto conduce a una gran cantidad de formas para modificar las estructuras y las propiedades físicas.

### 1.2.2 Propiedades

Probablemente por la abundancia de perovskitas con oxígeno, las investigaciones se han centrado mucho en los óxidos tipo perovskita. La química de los octaedros  $\text{BO}_6$  es de mucha importancia para este tipo de compuestos; esto es así, ya que en la mayoría de los compuestos tipo perovskita el ion A es una tierra alcalina, alcalinotérrea o una tierra rara, y estas especies no contribuyen a estados electrónicos que rigen el transporte o las propiedades magnéticas, es decir, cerca del nivel de Fermi. Por ejemplo, las propiedades de conducción pueden ser explicadas examinando la configuración electrónica del ion B. Por lo tanto,  $\text{SrTiO}_3$  con iones  $\text{Ti}^{4+}$  ( $d^0$ ) es un aislante, ya que no tiene electrones en la banda de conducción, en contraste a  $\text{LaNiO}_3$  ( $\text{Ni}^{3+} d^7$ ) y  $\text{LaCuO}_3$  ( $\text{Cu}^{3+} d^8$ ). Las propiedades de conducción en  $\text{LaCoO}_3$  son especialmente interesantes: la configuración  $d^6$  provocará una división en la banda de conducción entre los orbitales  $t_{2g}$  y los  $e_g$  dando lugar a un aislante. Así, se puede decir que en la mayoría de los casos las perovskitas de forma  $\text{ABO}_3$  son análogas a los óxidos de metales de transición donde el ion A actúa como un ion espectador. Sin embargo, se ha visto que estructuras como  $\text{LnNiO}_3$  se van haciendo menos metálicas cuando van de  $\text{Ln} = \text{La}$  a  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$  y  $\text{Sm}$ , debido a que la contracción de los lantánidos conduce a amplias energías de bandas.<sup>[12]</sup>



### 1.2.3 Aplicación

En la Tabla I se pueden encontrar algunos de los materiales con estructuras tipo perovskita, que poseen propiedades interesantes.

**Tabla I.** Propiedades físicas de algunos compuestos con estructura tipo Perovskita.<sup>[14-26]</sup>

Composición	Propiedad física	Posible o presente aplicación.
$\text{CaTiO}_3$	Dieléctrico	Aplicación en microondas
$\text{BaTiO}_3$	Ferroeléctrico	Memoria No-volátil de computadora
$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	Piezoeléctrico	Sensores
$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$	Semiconductor	Aplicación en Semiconductores
$\text{Y}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{CuO}_{3-x}$	Superconductor	Detector de señales magnéticas
$(\text{Ln},\text{Sr})\text{CoO}_{3-x}$	Mezcla iónica y conductor electrónico	Membranas permeables a gases
$\text{BaInO}_{2.5}$	Conductor iónico	Electrolito en celdas de combustible de óxidos sólidos
$\text{AMnO}_{3-x}$	Magnetoresistencia gigante	Cabezales lectores en discos duros
$\text{BiFeO}_3$	Acople magnetoeléctrico	Control de dispositivos spintrónicos

- En la Tabla I se puede encontrar el compuesto  $\text{BaTiO}_3$ <sup>[27]</sup> que es un compuesto ferroeléctrico. Puede conservar una polarización eléctrica residual después de haberse aplicado un voltaje y apagar la fuente de voltaje. Para este compuesto el comportamiento puede ser explicado sobre la base del factor “ $t$ ”. El valor de “ $t$ ” para este compuesto es de 1.06 porque el ion  $\text{Ti}^{4+}$ ; debido a su tamaño, puede ocupar el hueco octaédrico y por lo tanto se distorsionará hacia cinco de los oxígenos en el octaedro. Los iones vecinos  $\text{Ti}^{4+}$  pueden someterse a un desplazamiento similar y por lo tanto se formará un dipolo permanente bajo un campo eléctrico<sup>[28]</sup>. Los materiales ferroeléctricos son interesantes para el desarrollo de memorias de acceso aleatorio (RAM) que retienen la información almacenada sin la necesidad de una fuente de poder, ya que trabajan sobre la base de un dipolo residual.
- La conducción de iones oxígeno es una propiedad importante en aplicaciones tales como las celdas de combustible y membranas permeables a gases. Generalmente, se sintetizan materiales usados por su rápida conducción de oxígeno, a temperaturas cercanas a los 1000°C. Actualmente se están realizando investigaciones para obtener materiales a temperaturas más bajas, ya que esto facilitaría la aplicación de dichos materiales. Un compuesto con estructura semejante a la de una perovskita  $\text{BaInO}_{2.5}$  muestra un comportamiento interesante en el campo de conducción de oxígeno<sup>[29]</sup>. El material contiene vacancias de oxígeno, muy importantes para esta propiedad. El mecanismo de transporte de oxígeno está basado en el salto de vacancias, y por lo tanto para una buena conducción de vacancias es necesario que exista un desorden. Actualmente se investiga cómo dopar al  $\text{BaInO}_{2.5}$  para obtener un compuesto con baja temperatura de transición de orden–desorden.

- En 1986, se descubrió que algunos cupratos con estructura perovskita se volvían superconductores a temperaturas más altas que cualquier otro material. Este descubrimiento impulsó a la ciencia en el amplio campo de los óxidos tipo perovskita. El ejemplo de estos compuestos se muestra en la Tabla I.  $Y_{2-x}Ba_xCuO_4$  fue el primero de los llamados superconductores a altas temperaturas.<sup>[30]</sup> Como se puede ver, la química de las perovskitas se desvía de su forma ideal  $ABO_3$ . Muchos de los cupratos superconductores pueden considerarse como de inter-crecimiento entre la perovskita  $ACuO_3$  y una sal de roca AO con estructura de capas. A pesar de la compleja naturaleza del efecto de superconducción, se ha demostrado que el factor de tolerancia puede aplicarse al correlacionar las propiedades de los materiales superconductores<sup>[31]</sup>. Además de presentar resistencia cero, los superconductores también presentan un efecto de diamagnetismo perfecto, por ejemplo, el efecto Meissner, el cual se presenta cuando un material es repelido por un campo magnético. Debido a esta propiedad, los superconductores a altas temperaturas también son útiles como detectores de señales magnéticas en los llamados dispositivos *Superconducting Quantum Interference Devices (SQUID)*, y de mayor importancia en equipos de resonancia magnética usados en medicina.
- En 2008 se propuso usar la ferrita de bismuto como dispositivo de control espintrónico, esto debido a los órdenes ferroicos que presenta este material a temperatura ambiente. La coexistencia de ordenes ferroicos dan nuevos fenómenos físicos y ofrecen la posibilidad de nuevos dispositivos funcionales.



igual que los materiales diamagnéticos, los paramagnetos solo tienen algunas aplicaciones debido a los pocos momentos magnéticos permanentes. Sin embargo, este tipo de materiales permite estudiar las propiedades electrónicas sin el obstáculo de algún acoplamiento.<sup>[36]</sup>

### 1.3.2 Ferromagnetismo

Los materiales ferromagnéticos poseen magnetizaciones permanentes muy intensas incluso en ausencia de un campo magnético externo aplicado. Los orígenes del ferromagnetismo vienen de la mecánica cuántica, de la interacción de intercambio entre átomos resultando en áreas de material con magnetización permanente. La susceptibilidad magnética de los ferromagnetos  $\chi_m$  es positiva y depende del campo aplicado. Existe una relación no lineal entre el campo magnético aplicado  $\mu_0 \mathbf{H}$  y la magnetización  $\mathbf{M}$ , a campos magnéticos altos (dependiendo del material) la magnetización satura, a esto se le conoce como magnetización de saturación,  $M_s$ .<sup>[34]</sup> Cuando el campo magnético se reduce a cero, el material conserva una magnetización remanente  $M_r$ , la cual se emplea en muchas aplicaciones de imanes permanentes. Al reducir el campo por debajo de cero, la magnetización eventualmente llega a cero, alcanzando el campo coercitivo  $H_c$  a  $M=0$ .<sup>[32]</sup>

### 1.3.3 Antiferromagnetismo

En materiales antiferromagnéticos el sistema reduce su energía alineando los espines en anti-paralelo, esto resulta en un momento magnético neto de cero, con una susceptibilidad " $\chi_m$ " positiva pequeña y una magnetización lineal al aplicar campo magnético (Similar a los materiales paramagnéticos).<sup>[33]</sup> Los electrones  $d$  desapareados de los iones B se aparearán a

través de una interacción covalente con los electrones de los orbitales  $p$  de los iones  $O^{2-}$  (Véase la Figura 4).

En la actualidad se discuten los posibles esquemas de ordenamiento en perovskitas ferromagnéticas y los efectos magnéticos en la celda unitaria. Esto debido a que en una conformación anti-paralela, al menos uno de los ejes de celda se duplicará en la estructura magnética, esto provoca una dependencia entre la susceptibilidad y la dirección del campo aplicado. Entonces se conocen los diferentes arreglos: Tipo A, donde los átomos en las capas adyacentes tienen espines opuestos; Tipo C, donde los átomos de los átomos vecinos de la misma capa tienen espines opuestos y Tipo G, donde todos los iones vecinos B tienen espines opuestos. Estos esquemas se muestran en la Figura 3.

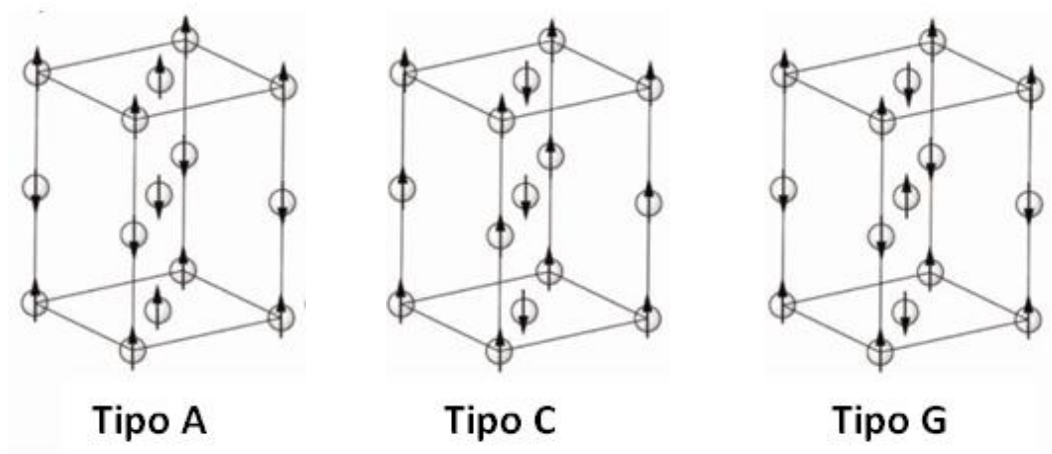
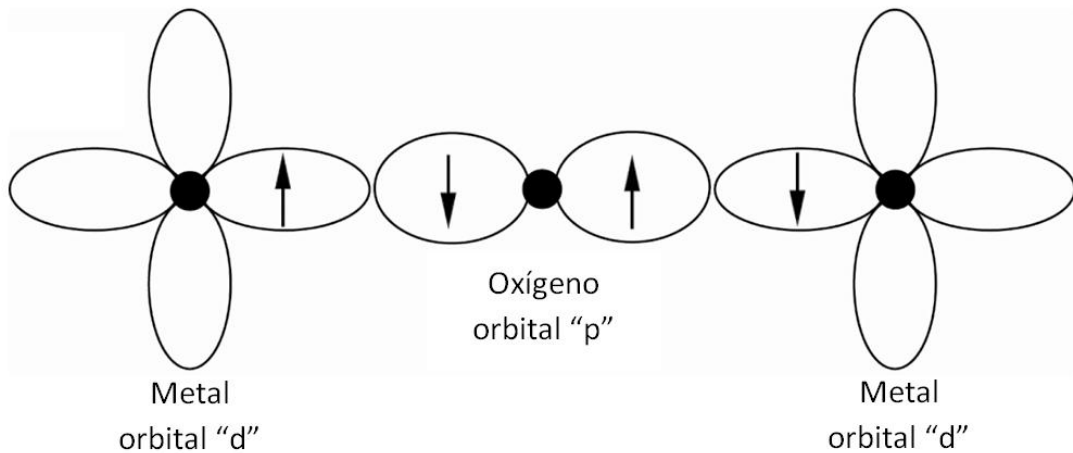


Figura 3. Tres esquemas diferentes para perovskitas anti-ferromagnéticas.[37]

Los antiferromagnetos tienen una transición de fase llamada Temperatura de Néel  $T_N$ , por encima de esta temperatura se comportan como paramagnetos.

### 1.3.4 Supercanje

Una forma común de predecir el orden antiferromagnético es considerar un sistema, como el de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , donde existen cadenas alineadas de  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ . Como se muestra en la Figura 4, la capa exterior de los electrones del oxígeno está parcialmente llena con 6 electrones, por lo que la hibridación se produce por la donación de electrones del ion  $\text{O}^{2-}$  a todos los orbitales vacíos de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  sin importar la orientación del spin. Esta interacción mediante oxígenos ocurre a lo largo de la cadena, dejando un momento magnético neto de cero.<sup>[38]</sup>



*Figura 4. Super-canje, dos metales con electrones "d" desapareados se aparearán con un orbital "p" de un oxígeno. Los espines de la red resultante se alinearán en conformación anti-paralela. Este modelo fue propuesto por Zener en 1951.*

### 1.3.5 Ferrimagnetismo

Los materiales ferrimagnéticos al igual que los ferromagnéticos exhiben una magnetización espontánea incluso en ausencia de un campo externo aplicado por debajo de una temperatura crítica,  $T_c$  llamada Temperatura de Curie. Los ferrimagnetos también son similares a los antiferromagnetos ya que presentan acoplamiento de intercambio entre iones magnéticos

vecinos, conduciendo a arreglos de momentos anti-paralelos. Sin embargo, los ferrimagnetos conservan un momento magnético neto y también una susceptibilidad positiva y mayor a la unidad. La diferencia entre el arreglo ferromagnético y ferrimagnético es que el momento magnético en ferromagnetos es mucho mayor.

#### **1.4 Ferroelectricidad**

Los materiales ferroeléctricos (especialmente los óxidos cerámicos) son importantes y básicos para aplicaciones tecnológicas en capacitores, dispositivos piezoeléctricos, piroeléctricos y ópticos. En muchos casos sus características no lineales resultan ser de mucha utilidad, por ejemplo en óptica, en generación de segundo armónico y en otros dispositivos ópticos. En los últimos 15 años, se han utilizado los ferroeléctricos como partes de dispositivos de memoria y en pantallas en equipos electrónicos.

La materia está formada por electrones y núcleos. En general, la mayor parte de los electrones están firmemente unidos a los núcleos, pero algunos de los electrones están débilmente unidos o son parcialmente libres en una red de iones. Se puede considerar que las propiedades físicas de la materia se dividen en dos categorías. Las propiedades de primer orden son determinadas directamente por los electrones y por las interacciones de éstos con la red de electrones. Ejemplos de esto son las propiedades magnéticas, superconductoras y semiconductoras. Las propiedades de segundo orden solo están relacionadas indirectamente con los electrones y se pueden deber a la interacción entre los átomos, iones o moléculas; clasifican dentro de esta categoría: propiedades dieléctricas, elásticas, piezoeléctricas y piroeléctricas. Las propiedades de los ferroeléctricos están relacionadas con las propiedades de segundo orden, estas exhiben



diversos tipos de transiciones de fase estructural, que van de la mano con anomalías o cambios en estas peculiares propiedades. Estos cambios específicos en las propiedades aportan información acerca de las interacciones entre iones, átomos o moléculas que hay en la materia condensada.

#### 1.4.1 Ferroeléctricos

Un ferroeléctrico se define como un material que presenta polarización eléctrica espontánea y cuya dirección de polarización espontánea puede ser invertida por un campo eléctrico.<sup>[39]</sup> Experimentalmente, la reversión de la polarización espontánea en ferroeléctricos se observa como una sola curva de histéresis.<sup>[40]</sup> Véase la Figura 5a.

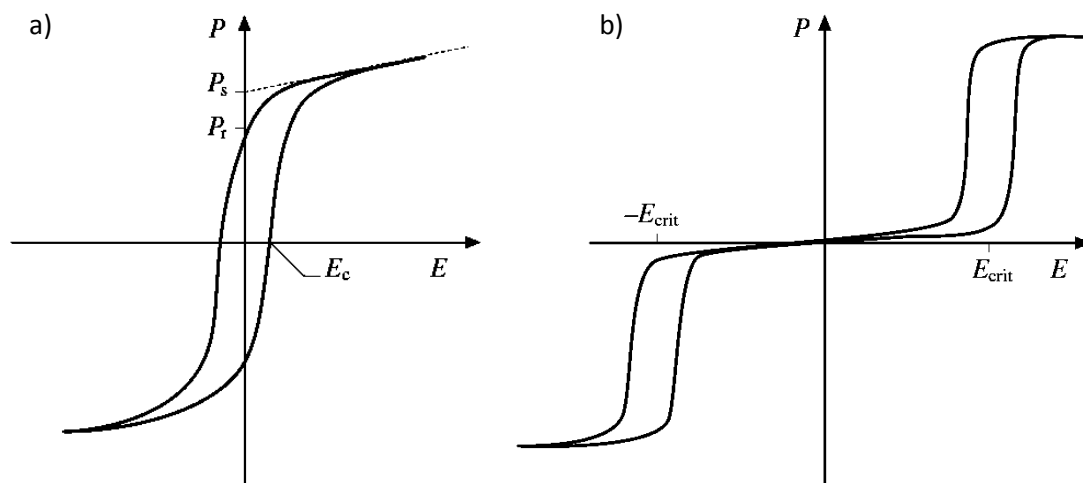


Figura 5. Curvas de histéresis Ferroeléctricas. a) Material Ferroeléctrico.  $P_s$ , Polarización espontánea;  $P_r$ , Polarización remanente;  $E_c$ , Campo coercitivo. b) Material antiferroelectrico.  $E_{crit}$ , Campo critico

### 1.4.2 Antiferroeléctricos

En algunos materiales tipo perovskita, las distorsiones estructurales que ocurren a la Temperatura de Curie ( $T_C$ ) no son ferroeléctricas, sino antiferroeléctricas.

Un antiferroeléctrico se define como una material cuya estructura puede ser considerada una unión de dos subredes polarizadas espontáneamente en direcciones anti-paralelas y en la que se puede inducir una fase ferroeléctrica aplicando un campo eléctrico. Experimentalmente en antiferroeléctricos, se observa una doble curva de histéresis, esto al aplicar campos AC intensos de bajas frecuencia .<sup>[40]</sup> Véase la Figura 5b.

Los iones de un material antiferroeléctrico están desplazados análogamente a los antiferromagnéticos, pero en este caso se crean dos redes de dipolos polarizados en direcciones opuestas.<sup>[41]</sup> Por lo tanto, la polarización neta es de cero y la constante dieléctrica cambia a la Temperatura de Curie, ver Figura 6.

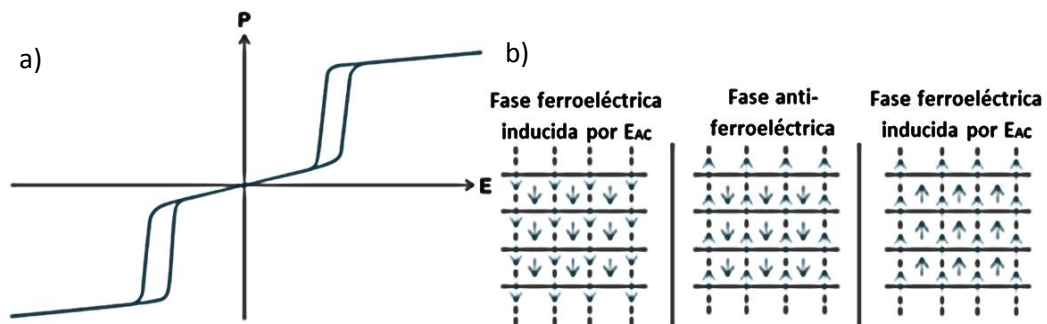


Figura 6. a) Curva de histéresis Antiferroeléctrica. b) Fases en el material antiferroeléctrico a diferentes campos eléctricos AC aplicados.

## 1.5 Multiferroicos

La base de la tecnología moderna es la explotación de diversas propiedades, como el ferromagnetismo y la ferroelectricidad. Muchos materiales poseen diferentes órdenes ferroicos como ferroeléctrico, antiferroeléctrico, ferromagnético, antiferromagnético, ferroelástico, ferrimagnético y ferrotoróidico. Los materiales ferroeléctricos poseen una polarización espontánea estable que se puede invertir aplicando un campo eléctrico. Los materiales antiferroeléctricos presentan dipolos eléctricos que se cancelan entre sí por completo dentro de cada celda unitaria. Los materiales ferromagnéticos poseen magnetización espontánea estable que puede invertirse aplicando un campo magnético. Los antiferromagnéticos poseen momentos magnéticos que se cancelan por completo en cada celda unitaria. Los ferrimagnetos se diferencian con los antiferromagnéticos en que la cancelación de los momentos no es completa, por lo que esta puede ser invertida por un campo magnético. Los ferroelásticos muestran una deformación espontánea que es estable y se puede invertir aplicando un estrés. Los materiales ferrotoróidicos poseen un parámetro de orden estable y espontáneo, este parámetro tiene una polarización magnética o eléctrica.<sup>[42]</sup> Los materiales de una sola fase que poseen dos o más propiedades ferroicas con un acople entre ellas se conocen como multiferroicos. Los materiales multiferroicos magnetoeléctricos exhiben órdenes ferroeléctricos y ferromagnéticos de largo alcance con un acoplamiento entre ellos. Dado que hay un acoplamiento entre las propiedades. La magnetización espontánea puede ser modificada por efecto de un campo eléctrico y la polarización espontánea puede ser modificada por un campo magnético.<sup>[43]</sup> Debido al acople entre los órdenes ferroeléctrico y ferromagnético, los materiales multiferroicos magnetoeléctricos son importantes no solo para

la miniaturización de dispositivos, sino también para una amplia gama de aplicaciones en nuevos dispositivos.

Con el fin de ser útiles para aplicaciones en dispositivos, se necesitan materiales multiferroicos de una sola fase con temperaturas de orden por encima de la ambiente. La ferrita de bismuto  $\text{BiFeO}_3$ , es uno de los pocos materiales multiferroicos a temperatura ambiente conocida hasta la fecha. Tras el descubrimiento de la boracita de yodo y níquel ( $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_{13}\text{I}$ , 1966),<sup>[44]</sup> que es un multiferroico monofásico, se han identificado un gran número de materiales multiferroicos. Actualmente, se han definido cuatro tipos de clases cristalográficas multiferroicas: (I) Óxidos tipo Perovskita ej.  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$ , (II) Óxidos Hexagonales ej.  $\text{YMnO}_3$ , (III) Boracitas ej.  $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$  donde,  $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$  y (IV) compuestos tipo  $\text{BaMF}_4$  donde  $\text{M} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ .<sup>[45]</sup> Aparte de estas clases principales, también se han identificado un gran número de estructuras diferentes, incluyendo materiales geoméricamente frustrados como  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ <sup>[46]</sup>.

## 1.6 Ferrita de bismuto

Los materiales multiferroicos presentan una potencial aplicación en almacenamiento de datos, espintrónica y sensores. Recientemente, han llamado la atención numerosos prototipos magnéticos-ferroeléctricos con estructura perovskita, incluidos la manganita de Ytrio  $\text{YMnO}_3$  con estructura hexagonal, antiferromagnética ( $T_N \sim 70$  y  $130$  K) y ferroeléctrico ( $T_C \sim 570$  y  $990$  K);<sup>[47, 48]</sup> también la manganita de bismuto  $\text{BiMnO}_3$  con estructura monoclinica, ferromagnético ( $T_C \sim 100$  K) y ferroeléctrico ( $T_N \sim 450$  K);<sup>[49-51]</sup> entre estos destaca la ferrita de bismuto  $\text{BiFeO}_3$  que posee ferroelectricidad ( $T_C \sim 1103$  K) y antiferromagnetismo ( $T_N \sim 643$  K) a Condiciones Normales

de Presión y Temperatura (CNPT), exhibe un débil momento magnético gracias a su estructura de espines inclinados “*spin canted*”.<sup>[52, 53]</sup> La estructura y propiedades de este material han sido estudiadas ampliamente,<sup>[54]</sup> este material posee estructura tipo perovskita romboédrica distorsionada, presenta polarización eléctrica espontánea ( $P_s \sim 3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) a temperatura ambiente. Las medidas de transporte se han visto obstaculizadas por problemas de fuga de corriente, esto como resultado de defectos estructurales y la no estequiometría, lo que limita las aplicaciones de este material. Otra de las limitaciones del material se relacionan con su propiedad magnética antiferromagnética que debe su origen a la estructura de sus espines, estructura de spin en espiral cicloidal con tamaño de ciclo de 64 nm, ver Figura 7.

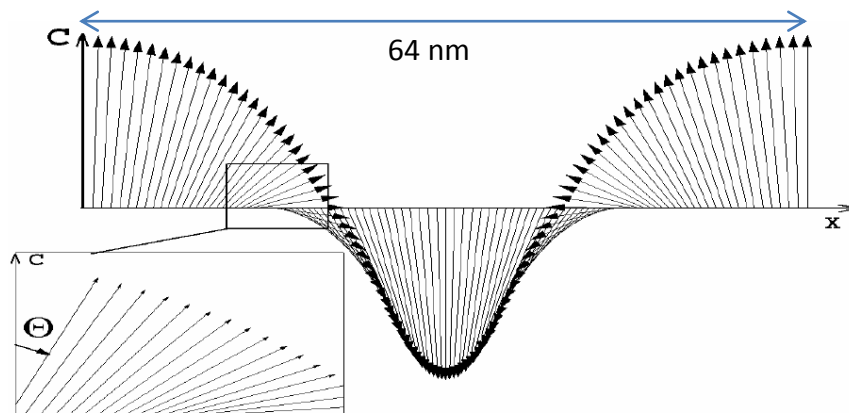


Figura 7. Estructura spin espiral cicloidal con tamaño de ciclo de 64 nm.<sup>[55]</sup>

Como una solución al problema de fuga de corriente, se han propuesto una variedad de modificaciones en la estructura y algunas soluciones sólidas con materiales de estructura  $\text{ABO}_3$  para prevenir fases no deseadas y estabilizar la estructura. Sin embargo, la opción de una solución sólida hace complicada la síntesis de la ferrita de bismuto, ya que este material es muy sensible a altas temperaturas de síntesis y tiende a formar fases no deseadas en presencia de otras estructuras cristalinas en mínimas cantidades.

### 1.6.1 Papel del ion Bismuto

Los pares de electrones libres juegan un papel muy importante en la estabilidad de una red cristalina. Con el fin de alcanzar un estado energético estable, una red cristalina se puede someter a una distorsión violando la simetría de inversión espacial. En algunas perovskitas como  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BiMnO}_3$  y  $\text{BiCrO}_3$ , los cationes de gran tamaño son desplazados de su centro simétrico rodeado de oxígenos, debido a la actividad estereoquímica de los pares de electrones libres en ellos (Figura 8). El desplazamiento de los iones Bi de las posiciones centro simétricas produce una distorsión estructural que rompe la simetría de inversión espacial provocando la propiedad ferroeléctrica. Por otro lado, los pequeños cationes Fe o Mn tienen un largo alcance magnético en la red cristalina. Por lo tanto, los materiales exhiben propiedades magnéticas y ferroeléctricas en una sola fase. Sin embargo, puesto que la ferroelectricidad y el magnetismo se originan a partir de iones, el acople entre estas propiedades es débil.<sup>[56]</sup>

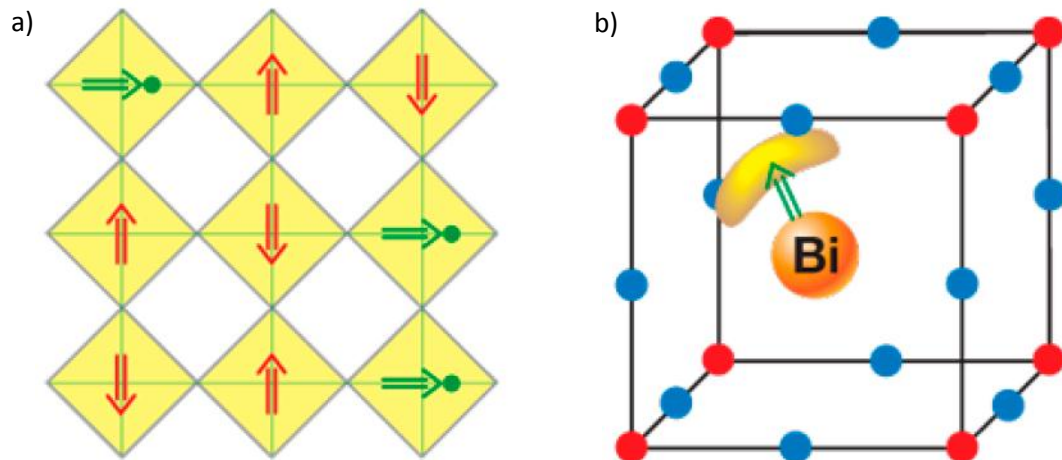


Figura 8. Mecanismos microscópicos de polarización eléctrica en multiferroicos tipo I.<sup>[55]</sup> a) En perovskitas mixtas iones  $d^0$  ferroeléctricas (puntos verdes) e iones  $d^n$  magnéticos (rojo), los iones  $d^0$  son desplazados de los centros octaédricos  $O_6$  (rombos amarillos) provocando así una polarización eléctrica (flechas verdes), que coexiste con un orden magnético (flechas rojas). b) En materiales como  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{PbVO}_3$ , el ordenamiento de los pares libres (amarillo) de los iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  (naranja), provocan la polarización eléctrica (flecha verde).

## 1.7 Síntesis

La síntesis es la columna vertebral de todo trabajo, ya que de ella dependen las características estructurales y propiedades físicas que tendrá el material de interés. En este trabajo se usaron 5 métodos de síntesis que se describirán a continuación. En la Tabla 2 se pueden observar las ventajas y desventajas de los métodos de síntesis usados en este trabajo.

### 1.7.1 Método cerámico

La síntesis en estado sólido nos ofrece una relación entre la estructura y la propiedad de los materiales. Controlando algunos factores de síntesis se puede alterar la estructura y con ello modificar las propiedades físicas de los materiales. Esto puede resumirse como un triángulo con la estructura, la síntesis y las propiedades en los vértices. La combinación de estos parámetros nos pueden llevar a un sin fin de compuestos con diferentes propiedades. Un buen ejemplo de esto, es la gran variedad de óxidos de estructura tipo perovskita con propiedades variadas reportadas en literatura.<sup>[57]</sup>

### 1.7.2 Método hidrotermal

La síntesis hidrotermal como proceso de síntesis por vía húmeda, es prometedora para la preparación directa de nanoestructuras avanzadas. Este método ofrece un potencial control sobre la morfología de los compuestos obtenidos, incluyendo la obtención de fases metaestables que no se pueden encontrar a altas temperaturas. Esto será de gran importancia en los avances de la aplicación práctica de estos materiales, por ejemplo, en la preparación de materiales con una gran área superficial específica y de tamaño de partícula muy fino para

aplicaciones electrónicas. Este método involucra la presencia de fase acuosa en equilibrio con una fase gaseosa en el sistema bajo una presión definida por la cantidad de fase acuosa inicial. Su principal ventaja es que el agua puede participar activamente en la reacción.<sup>[58-60]</sup>

### 1.7.3 Método Sol-Gel

El método de sol-gel es una técnica ampliamente usada en síntesis de materiales, típicamente, para la obtención de óxidos cerámicos.<sup>[61-66]</sup> Para este método se parte de una solución coloidal de los metales (sol) que actúa como precursor de una red (gel) ya sea de partículas discretas o una red polimérica. Los precursores más usados son los alcóxidos metálicos y sales metálicas, estos se someten a reacciones de hidrólisis, policondensación y por último a un tratamiento térmico que resulta en materiales con un estricto control estequiométrico y un tamaño de partícula por debajo de una micra.<sup>[67]</sup>

### 1.7.4 Método de liofilización

El método de liofilización es una técnica de secado en frío muy simple. Se parte de una solución de iones metálicos ligeramente acidificada, se agrega la solución metálica lentamente en nitrógeno líquido para una congelación rápida para mantener la homogeneidad, y finalmente se hace un secado en frío para obtener las sales deshidratadas sin pasar por una fase líquida. Finalmente se da un tratamiento térmico para formar el óxido deseado.<sup>[68]</sup>



### 1.7.5 Método de Combustión

Este método consiste en llevar a combustión una mezcla acuosa de los metales junto a un agente combustible, para obtener un polvo cristalino del óxido. La combustión se produce por la reacción redox exotérmica entre los iones nitrato (oxidantes) y el combustible (reductor). La violenta liberación de gases desintegra al gel precursor, obteniéndose un tamaño de partícula diferente en función, de la velocidad de reacción y la temperatura de la flama.<sup>[69]</sup>

En la Tabla 2 se muestran las ventajas y desventajas de los 5 métodos de síntesis.

*Tabla 2. Ventajas y desventajas de los Métodos de Síntesis.*

Método	Ventajas	Desventajas
Cerámico	Nivel industrial, operación de duración media	Distribución heterogénea de fases, alto costo energético
Hidrotermal	Alto control estequiométrico y de tamaño de partícula, obtención de fases metaestables	Operación de larga duración, solo disponible a escala laboratorio
Sol-Gel	Alto control estequiométrico y de tamaño de partícula, bajo consumo energético	Altos costos en materiales de partida
Liofilización	Sencillo, reactivos de bajo costo, alto control estequiométrico y de tamaño de partícula	Alto costo de instalación y equipo, elevado gasto energético, operación de larga duración
Combustión	Nivel industrial, bajo consumo energético, operación de muy corta duración, control de tamaño de partícula	Alto costo en materiales de partida

Con el fin de aportar conocimiento científico sobre nuevos materiales sintetizados, se propuso la preparación de  $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (Ln: Nd, Pr; M: Co, Mn, Sc;  $x=0 - 0.15$ ) con estructura tipo perovskita. Es por eso que en este trabajo se ha optado por añadir pequeñas cantidades de agentes dopantes en los sitios A y B de la estructura cristalina  $\text{ABX}_3$ .

En este trabajo se agregan agentes dopantes en los sitios A y B de la estructura tipo Perovskita  $\text{ABX}_3$ , con la finalidad de estudiar el efecto que tendrán estas sustituciones sobre las propiedades eléctricas y magnéticas del material

# CAPÍTULO 2

## ANTECEDENTES

---

En el presente capítulo se abordan los principales trabajos que sirvieron como base para el diseño y desarrollo de la presente investigación.

### 2.1 Revisión de la literatura

Diversos investigadores han intentado obtener la ferrita de bismuto a bajas temperaturas y con propiedad ferromagnética,<sup>[70],[71]</sup> sin embargo, muy pocos de ellos han logrado ligeros cambios en la propiedad magnética, esto sustituyendo los sitios A y B de la estructura perovskita y utilizando métodos suaves de síntesis.<sup>[72]-[73-75]</sup>

Yasui et al.<sup>[76]</sup> doparon la ferrita de bismuto con  $\text{Sc}^{3+}$  en el sitio B ( $\text{ABO}_3$ ) sustituyendo los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en un intervalo de  $x= 0-0.15$  ( $\text{BiFe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ), encontrando una mejora en las propiedades eléctricas del material y una disminución en la densidad de corriente de fuga (*leakage current density*). Ellos relacionan la mejora de las propiedades eléctricas, a la sustitución de iones  $\text{Fe}^{3+}$  eléctricamente inestables, por iones  $\text{Sc}^{3+}$  que le brindan estabilidad eléctrica al sistema.

Wen et al.<sup>[77]</sup> obtuvieron películas de  $\text{Bi}_{0.86}\text{Pr}_{0.14}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  sobre sustratos de ITO por deposición química, además realizaron pruebas eléctricas y elucidaron un mecanismo de conducción para este tipo de sistemas. Sin embargo, sólo realizaron la síntesis de una fase sin hacer comparación entre las sustituciones de iones  $\text{Bi}^{3+}$  por iones  $\text{Pr}^{3+}$  y de iones  $\text{Fe}^{3+}$  por iones

$\text{Mn}^{3+/4+}$ . En las medidas de la densidad de corriente de fuga, muestran que a mayor temperatura hay un aumento de esta propiedad, sin embargo, este aumento es ligeramente menor comparado con el sistema sin dopar. Es probable que la sustitución de los iones  $\text{Pr}^{3+}$  en la estructura aumenten la estabilidad de los iones  $\text{Bi}^{3+}$ , evitando así la fuga de iones Bi fuera de la estructura.

Singh et al.<sup>[78]</sup> doparon la ferrita de bismuto en el sitio B, sustituyendo los iones  $\text{Fe}^{3+}$  por iones  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$   $x = 0-1$ ) obteniendo una mejora en las propiedades eléctricas a mayores cantidades de Mn. Sin embargo, la densidad de corriente de fuga aumentó gradualmente, excepto para la composición de  $x = 0.05$  donde el valor de esta, fue menor a mayores campos eléctricos aplicados, dando una cantidad límite para dopar los sitios A de la ferrita de bismuto y obtener propiedades eléctricas óptimas. En este trabajo, no realizaron pruebas magnéticas a los materiales. Al igual que en este trabajo hay otros en donde se sustituye el sitio B de la ferrita de bismuto con diferentes metales de transición para mejorar las propiedades eléctricas de los materiales.<sup>[79-82]</sup>

Huang et al.<sup>[83]</sup> estudiaron el efecto de la sustitución de  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Sm}^{3+}$  en  $\text{Sm}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  observando una reducción en la densidad de corriente de fuga de los materiales y una mejora significativa en las propiedades eléctricas de éstos al aumentar la cantidad de Sm. Se cree que la reducción en la densidad de corriente de fuga es debida a la disminución en las vacancias de oxígeno por inserción de iones  $\text{Sm}^{3+}$  a la estructura, lo que provoca una mayor estabilidad en la estructura y una menor fuga de  $\text{Bi}^{3+}$  de ésta. Además existen otros trabajos de diferentes grupos de investigación en los que se doparon la ferrita de bismuto con elemento de tierra rara y obtienen resultados semejantes.<sup>[63, 73, 74, 84-88]</sup>

Shannigrahi et al.<sup>[89]</sup> doparon la ferrita de bismuto con  $\text{Sc}^{3+}$   $x= 0.0, 0.1, 0.3,$  y  $0.5$  de acuerdo a la formula  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  y prepararon películas de estos materiales sobre sustratos de  $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  usando método sol-gel. Ellos obtuvieron los materiales en fase pura con grupo espacial  $R3m$  para  $x= 0.0-0.3$  % mol. Las películas presentaron forma granular y alta densidad. Las muestras presentan ferroelectricidad y ferromagnetismo a temperatura ambiente. También calculan la constante dieléctrica obteniendo valores muy altos al aumentar el campo magnético. Los resultados son muy prometedores, aunque no reportan la densidad de corriente de fuga, probablemente porque los valores de ésta son muy elevados y esto no es del todo adecuado ya que produce la migración del  $\text{Bi}^{3+}$  fuera de la estructura. Sin embargo, las propiedades magnéticas y eléctricas que presenta este tipo de material, son muy atractivas para una futura aplicación en dispositivos magnetoeléctricos. La disminución de la corriente de fuga y el acoplamiento magnetoeléctrico se podría alcanzar dopando el sitio A de la estructura con algún elemento de tierra rara, esto se ha visto en algunas otras investigaciones, en donde la tierra rara le da una mayor estabilidad estructural al material.

En base a los trabajos antes mencionados se propuso sustituir parcialmente  $\text{Bi}^{3+}$  en la estructura perovskita  $\text{BiFeO}_3$  con  $\text{Pr}^{3+}$ , con la finalidad de distorsionarla estructuralmente para conferirle estabilidad térmica y eléctrica, evitando así la migración del  $\text{Bi}^{3+}$  fuera de la estructura y la fuga de densidad de corriente del material. Además se dopó el sitio B,  $\text{ABO}_3$ , con diferentes metales como  $\text{Co}$  y  $\text{Mn}$ , debido a que ambos son buenos conductores y es posible obtener un material con adecuada polarización eléctrica y una baja densidad de corriente de fuga; también se usó  $\text{Sc}^{3+}$  para dopar los sitios B, esto por los interesantes fenómenos que se presentan cuando este ion desplaza a los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura. Se propuso obtener y caracterizar la perovskita  $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ , ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$  y  $\text{Sc}$ ;  $\text{Ln}: \text{Pr}, \text{Nd}$ ;  $x= 0 - 0.15$  y medir

sus propiedades magnéticas y eléctricas. Para llevar a cabo todo esto, se propuso obtener los materiales por 5 métodos distintos, optimizar uno de estos métodos para obtener materiales de alta pureza y con ferromagnetismo.

## 2.2 Metas Científicas

- Establecer una metodología de síntesis para materiales magnetoeléctricos
- Avanzar en la comprensión del comportamiento de los compuestos con Bismuto

## 2.3 Metas Académicas

- Obtener el Grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química de los Materiales
- Publicar 1 artículo científico en una revista indexada.

## 2.4 Hipótesis

Las perovskitas  $\text{Ln}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ , presentan acoplamiento de sus propiedades magnéticas y eléctricas para su aplicación en memorias magnetoeléctricas.

## 2.5 Objetivo General

Sintetizar las perovskitas  $\text{Ln}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  con propiedades eléctricas y magnéticas apropiadas para su aplicación en memorias magnetoeléctricas.

## 2.6 Objetivos Específicos

- Sintetizar la serie de materiales  $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (Ln= Pr, Nd; M= Co, Mn, Sc; x=0-0.15)
- Caracterizar los materiales obtenidos utilizando difracción de rayos X, espectroscopia Raman, DTA/TGA y microscopía electrónica de transmisión y de barrido.
- Analizar las propiedades magnéticas de los materiales obtenidos.
- Analizar las propiedades eléctricas de los materiales obtenidos.

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGÍA

---

En el presente capítulo se describe el procedimiento empleado para la síntesis de las perovskitas y las técnicas empleadas para su caracterización.

En la búsqueda de un método de síntesis para obtener materiales con alto grado de pureza y con propiedades magnéticas adecuadas para su aplicación en memorias magnetoeléctricas, se probaron 5 métodos distintos.

Los métodos utilizados en este trabajo fueron: método cerámico, hidrotermal, sol-gel, liofilización y combustión. A continuación se describen brevemente los pasos seguidos para cada método de síntesis. También se describen los pasos seguidos para optimizar el método de síntesis elegido para la obtención de materiales adecuados y finalmente el método optimizado para la síntesis de los materiales finales.

### **3.1 Síntesis de BiFeO<sub>3</sub>**

#### **3.1.1 Método Cerámico**

La síntesis de las perovskitas por vía cerámica se realizó utilizando sales de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar, 98 %), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99.99 %). Éstas se pesaron en cantidades estequiométricas en una balanza Sartorius BF-2710, se molieron durante 10 minutos en

mortero de agata, se hicieron pastillas de 13 mm de diámetro aplicando 10 Toneladas de presión uniaxial en una prensa hidráulica GREASEBY SPEAC modelo 1100. Las pastillas se colocaron en un crisol de alúmina, se llevaron a una temperatura de 850°C a razón de 1 °C/min y se mantuvo la temperatura durante 4 horas en una mufla Thermolyne 1400 furnace. Después del tratamiento térmico, se dejaron enfriar lentamente (1 °C/min) y finalmente los sólidos obtenidos se molieron nuevamente por 10 minutos, Figura 9.

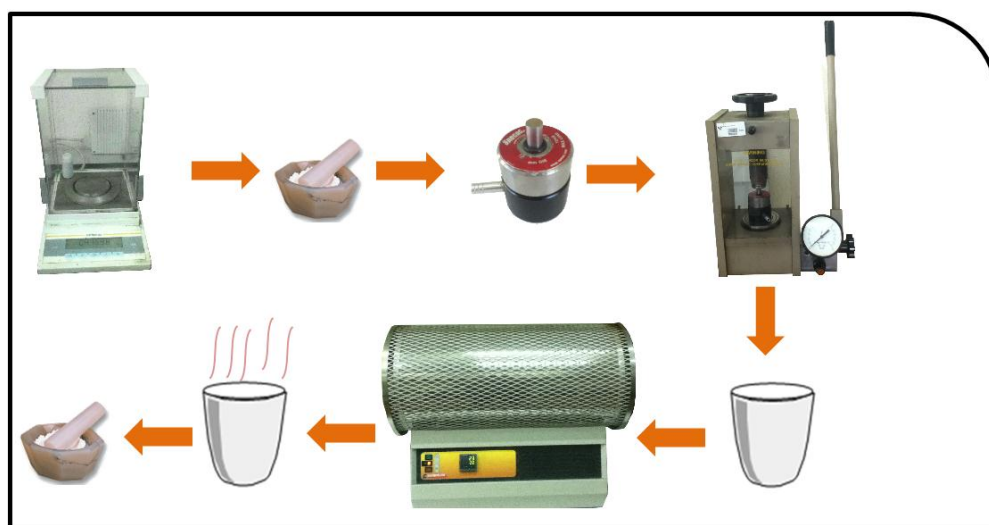


Figura 9. Esquema del Procedimiento de Síntesis por método cerámico tradicional.

### 3.1.2 Método Hidrotermal

La síntesis de las perovskitas se realizó utilizando  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 98 %),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99.99 %) como materiales de partida. Los precursores en cantidades estequiométricas en una balanza Sartorius BF-2710, se disolvieron en agua desionizada ligeramente acidificada con  $\text{HNO}_3$ , esta solución se agregó gota a gota a una solución de hidróxido de potasio 14 M hasta precipitación completa. Se dejó reposar la mezcla y se filtró el precipitado. Se lavó el precipitado con agua destilada y una solución de nitrato de



potasio. Se transfirió el precipitado al reactor de teflón y este se llenó un 80 % de su capacidad con hidróxido de potasio 10 M. El recipiente de Teflón se colocó dentro de una mufla con calentamiento de flujo continuo Heraeus I-210 y se calentó a 175 °C por 24 horas.

Los sólidos obtenidos se filtraron y lavaron 3 veces con 150 mL de agua destilada. Los productos finalmente se secaron a 110 °C por 12 horas, Figura 10.

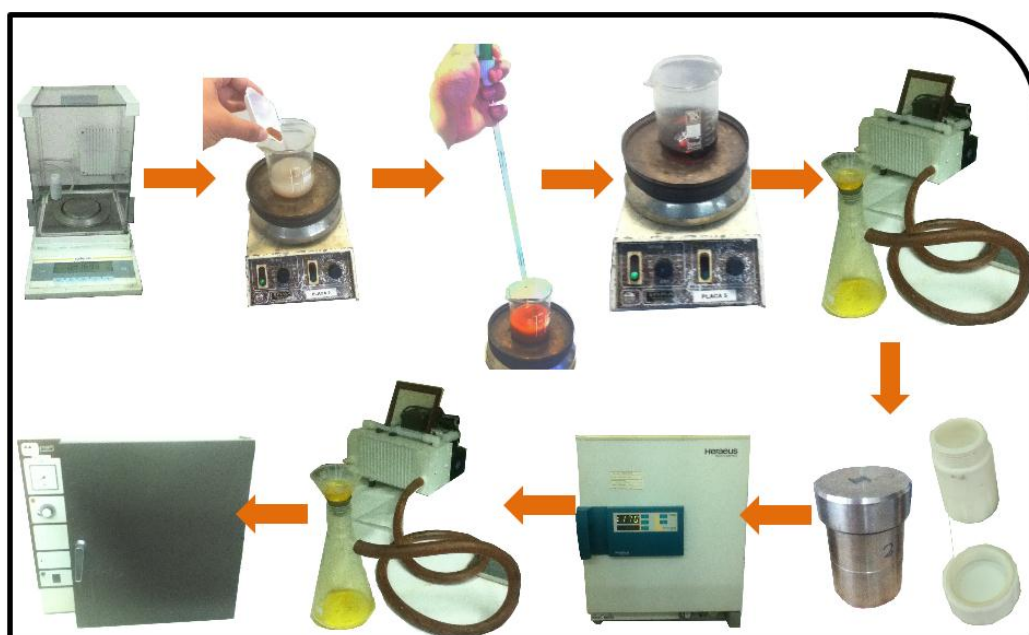


Figura 10. Esquema del Procedimiento de Síntesis por método hidrotermal.

### 2.1.3 Método Sol-Gel

La síntesis de las perovskitas se realizó utilizando  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 98 %),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99.99 %), Ácido cítrico (99.999 %) y etilenglicol (98 %) como materiales de partida. Se pesaron las sales metálicas en una balanza Sartorius BF-2710 y se disolvieron en agua desionizada ligeramente acidificada con  $\text{HNO}_3$ , se agregó el ácido cítrico en relación 1:4 (Metal : Ácido Cítrico) y finalmente se agregó el etilenglicol en proporción 1:10 con

respecto a la cantidad total de solución. Se agitó la mezcla hasta obtener una solución clara y se evaporó a 120 °C durante 20 minutos hasta obtener una resina. La resina se molió por 10 minutos y se transfirió a un crisol de alúmina, se introdujo a una mufla Carbolite modelo RHF 1500 y se trató térmicamente a 550 ° C durante 4 horas utilizando una rampa de calentamiento/enfriamiento de 1 °C/min, no fue necesaria una posterior molienda, Figura 11.

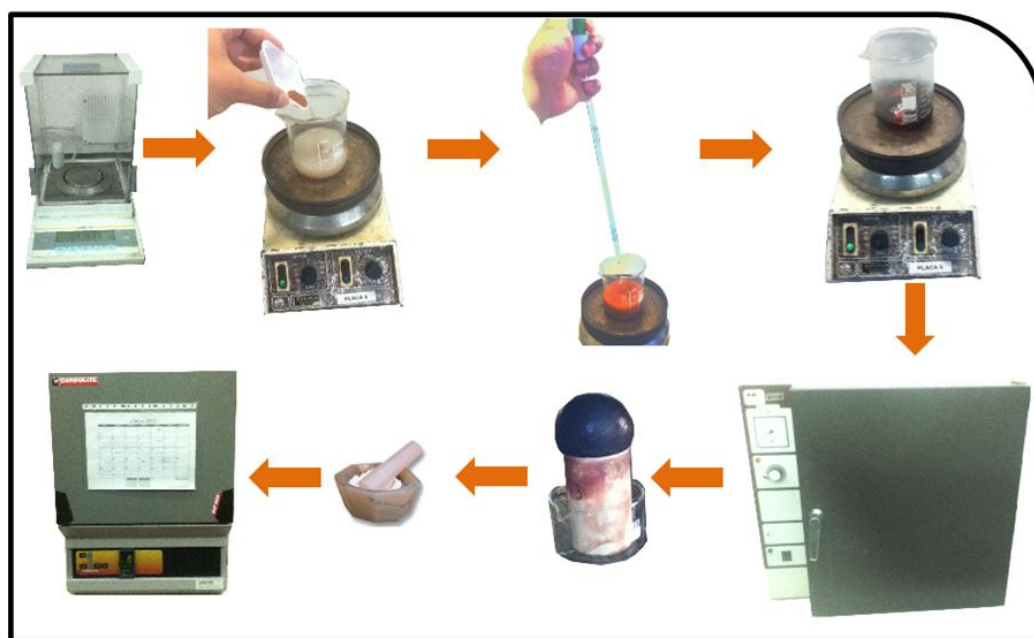


Figura 11. Esquema del Procedimiento de Síntesis por método Sol-Gel.

#### 3.1.4 Método de Liofilización

Se utilizaron  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 98 %),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99.99 %) como materiales de partida. Se pesaron las sales metálicas y se disolvieron en agua desionizada ligeramente acidificada con unas gotas de  $\text{HNO}_3$ . La solución se agregó gota a gota a un matraz con nitrógeno líquido, esto para mantener la homogeneidad de la solución que pasó a un estado de congelación. El matraz con la mezcla congelada se colocó en un liofilizador TelStar CryoGenic y se aplicó vacío continuo. Se secó durante 1 semana. Finalmente se obtuvo un

polvo precursor muy fino, este se trató térmicamente a 550 °C a razón de 1 °C/min durante 4 horas. Finalmente se dejó enfriar a razón de 1 °C/min, no fue necesaria una posterior molienda.

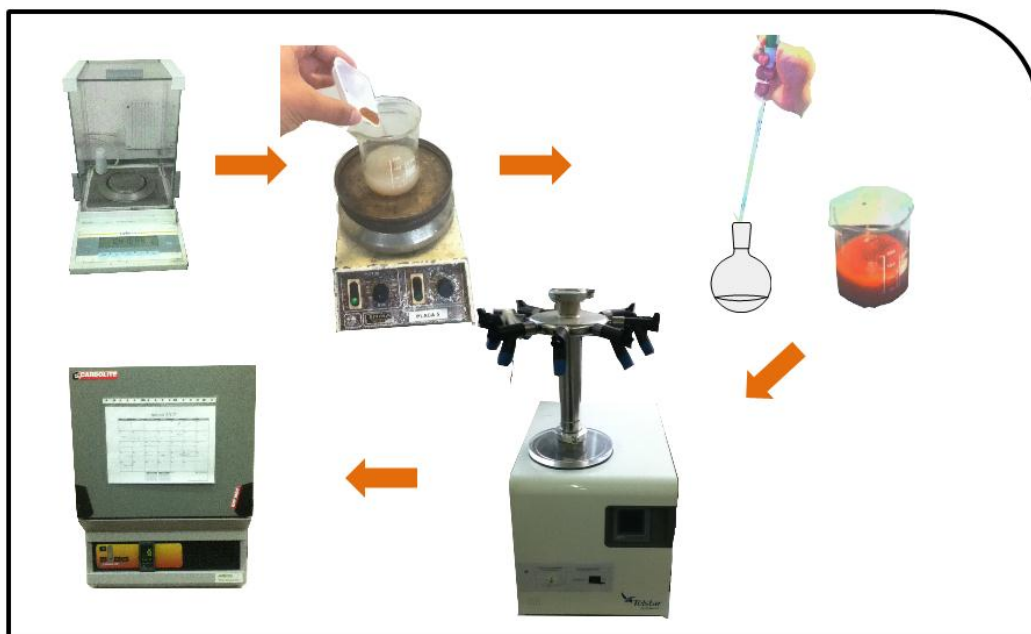


Figura 12. Esquema del Procedimiento de Síntesis por método de Liofilización.

### 3.1.5 Método de Combustión

Se usaron  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 98 %),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99.99 %), Glicina (99.99 %) y Ácido acético (99 %) como agentes combustibles y Triton X100 como agente combustible/surfactante. Se pesaron las sales metálicas en una balanza Sartorius BF-2710 y se disolvieron en agua desionizada, se agregaron 4 mL de HOAc para disolver el nitrato de bismuto. Se agregaron cantidades estequiométricas de glicina y Tritón X100 a la solución e inmediatamente se llevó a combustión en una plancha de calentamiento. No fue necesaria una molienda posterior.

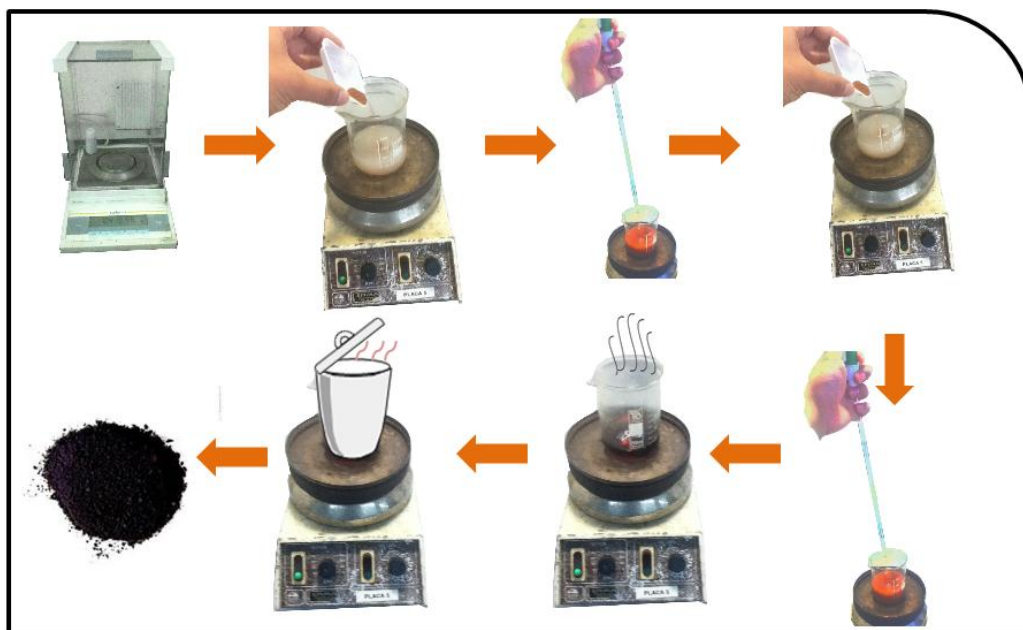


Figura 13. Esquema del Procedimiento de Síntesis por método de Combustión.

### 3.2 Síntesis de $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$

En busca de los mejores parámetros de la síntesis vía combustión, se realizaron experimentos para encontrar la cantidad óptima de glicina (agente combustible) con el fin de obtener materiales de alta pureza. Para esto, se eligió al azar entre todas las fases a sintetizar, la fase  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ .

#### 3.2.1 Método de Combustión

Se usaron  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 98%),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99.99%),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99%) Glicina (99.99%) y Ácido acético (99%) como agentes combustibles y Triton X100 como agente combustible/surfactante. Se pesaron las sales metálicas en una balanza Sartorius BF-2710 y se disolvieron en agua desionizada, se agregaron 4 mL de HOAc para disolver el nitrato de bismuto. Se probaron distintas cantidades de glicina,



En busca de una reacción de combustión con productos puros, se optó por probar diferentes cantidades de combustible, ya que este define la intensidad de la llama producida. Se probaron desde la cantidad estequiometrica hasta un 16.6% de la cantidad estequiométrica.

En pruebas preliminares se probaron diferentes agentes combustibles (Acido tartárico, ácido cítrico y glicina), siendo la glicina el combustible que produce la llama más homogénea y menos violentas de los 3 combustibles, por lo tanto es el combustible que produce los materiales más puros.

### **3.3 Síntesis de $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$**

Finalmente se prepararon las 6 familias de perovskitas con sustituciones de Co, Mn, Sc en el sitio del Fe y Pr, Nd en el sitio del Bi vía combustión. Usando los precursores metálicos,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 98 %),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99.99 %),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99 %),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 97 %),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (REacton, Alfa Aesar, 99.9 %),  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99.99 %),  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99.99 %) y como agentes combustibles, Glicina (99.99 %), Ácido acético (99 %) y Triton X100 como agente combustible/surfactante. Se pesaron las sales metálicas y se disolvieron en agua desionizada, se agregaron 4 mL de HOAc para disolver el nitrato de bismuto y el óxido de escandio. Se agregó el 33 % de la cantidad estequiométrica de glicina y 0.15 mL de Tritón a la solución e inmediatamente se llevó a combustión en una plancha de calentamiento. No fue necesaria una molienda posterior.

### 3.4 Caracterización de las perovskitas

La técnica principal, usada para caracterizar estructuralmente los materiales fue la difracción de rayos X. Adicionalmente se realizó espectroscopia Raman a algunas de las muestras para analizar el efecto de la adición de agentes dopantes en la estructura. Se realizó microscopia electrónica de barrido con dispersión de Rayos X para cuantificar los elementos presentes en la estructura. También se realizó un análisis simultáneo ATG/ATD a una muestra representativa con el fin de determinar la temperatura de formación de los óxidos y su estabilidad a altas temperaturas. Se usó microscopia electrónica de transmisión para observar la morfología y tamaño de partícula de una muestra representativa.

#### 3.4.1 Difracción de Rayos X

Las medidas de difracción de Rayos X (DRX) en polvos fueron realizadas para determinar la estructura cristalina de las muestras. Se usó un difractómetro de polvos Philips X'Pert Powder operado a 40 kV y 40 mA con ánodo de Cu con una longitud de onda de la radiación de 1.5405980 Å y Si como estándar interno. Las mediciones se realizaron en un intervalo de  $2\theta$  de 5 a 70° con un tamaño de paso de 0.026°/s. Para identificar las fases presentes en las muestras se usó el software del equipo PANalytical X'Pert HighScore con base de datos PDF-2 2009 del *International Centre for Diffraction Data*.

La técnica de la difracción es un método de caracterización de materiales bastante utilizado en la actualidad, debido a que cada material se encuentra caracterizado por un patrón único e intrínseco. La técnica consiste en hacer incidir un haz de Rayos X colimado (una longitud de onda definida) sobre la muestra, la cual se encuentra en forma de polvo. La muestra se hace

rotar, el haz incide sobre la muestra y ocurre el fenómeno de difracción (cambio de dirección de los Rayos X sobre los planos cristalográficos de la muestra), las cuales son recogidas por un detector, y posteriormente mostradas en un gráfico (ángulo de difracción e intensidad de haces difractados). Dichas reflexiones varían según el ángulo de incidencia, y las intensidades son intrínsecas para cada tipo de material, de tal manera que el patrón conseguido es único para ese material.

Se uso el software FULLPROF<sup>[91]</sup> para refinar los parámetros de red y ajustar la estructura cristalina de las muestras, así como para calcular las impurezas presentes en las muestras. El método Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc. Asimismo, en el modelo teórico se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Por último, también se incluye el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos-X sobre la medición y cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos de difracción.<sup>[91, 92]</sup>

Para cada ajuste de patrón se tomaron como base los datos teóricos de la ferrita de bismuto  $\text{BiFeO}_3$  con grupo espacial  $R3c$  y valores de red  $a=b= 5.5775 \text{ \AA}$ ,  $c= 13.8616 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta= 90$ ,  $\gamma= 120$ .



### 3.4.2 Análisis Térmico Gravimétrico/Diferencial

El análisis simultáneo ATG/ATD es el acople de los métodos Termogravimétrico y Térmico Diferencial, donde se miden las propiedades físicas de una sustancia y/o sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado.

Método Termogravimétrico (TG). En este análisis se registra continuamente la variación de la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Análisis Térmico Diferencial (ATD). En esta técnica se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente, el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra  $T_s$  aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre la muestra  $T_s$  y la sustancia de referencia  $T_r$  ( $\Delta T = T_r - T_s$ ) se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar un gráfico conocido como termograma diferencial.

Con esta técnica se analizó la temperatura de formación del óxido y su estabilidad. El equipo utilizado para este propósito fue un Analizador térmico simultáneo TGA-DTA LABSYS/SETARAM.

Para el análisis se pesaron 5.6381 mg de muestra, la muestra se analizó usando crisoles de platino con tapa (crisol con muestra y crisol de referencia), en atmósfera de aire con un flujo de 100mL/min. La medida se realizó con una rampa de calentamiento de 10 °C/min de ambiente hasta 850 °C.

### 3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrometría de Dispersión de Rayos X

Se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido a la muestra con  $x = 0.1$  depositando una dispersión en acetona de los polvos obtenidos sobre una placa de vidrio y recubriéndola con una fina capa de oro. Se usó un Microscopio electrónico de barrido SEM-EDS: Joel 6490-Link 10000AN equipado con un Espectrómetro de dispersión de Rayos X Leo 440-EDAX-EDS.

El principio de esta técnica es acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Se usan altos voltajes para muestras metálicas, así se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es desmagnificar el haz de electrones. Con las

bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X. El más común de estos es, el que detecta electrones secundarios, y es con el que se generan la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

También se puede registrar la señal de Rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

La muestra se preparó haciendo una pastilla del polvo obtenido de la síntesis vía combustión. La pastilla se colocó en una matriz de resina epóxica y se pulió con lijas de 300 – 2400, para finalmente darle acabado espejo con espray de diamante 0.1  $\mu\text{m}$  sobre un paño.

#### 3.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

En este trabajo, se usó microscopía electrónica de transmisión (MET) para caracterizar la morfología y el tamaño de partícula. Para llevar a cabo este estudio se utilizó un microscopio JOEL 4000FX TEM operado a 300 KV. Un MET opera con gran similitud a un microscopio óptico, excepto que el microscopio óptico usa una fuente de luz y se enfoca con lentes de vidrio,

mientras que un MET usa una fuente de electrones con lentes electromagnéticas. Los electrones emitidos desde el filamento son acelerados por una fuente de alto voltage (100 kV – 1000 kV) y se enfocan sobre la muestra con una serie de lentes condensadoras. El haz de electrones es dispersado por la muestra. Entonces los haces difractados son colectados por objetivos en el plano focal. Las técnicas de imagen usadas fueron las de campo claro y campo oscuro. Para analizar los tamaños de partícula y morfología se dispersaron los polvos en etilenglicol por 5 minutos en ultrasonido para evitar una aglomeración por efecto magnético. Se tomo una gota de la mezcla y se coloco en una rejilla de cobre. Se dejo evaporar naturalmente por 1 día y se procedió a analizar la muestra.

#### 3.4.5 Medidas magnéticas

Se realizaron medidas magnéticas de los materiales para observar el comportamiento de los materiales en función de la temperatura y en función del campo magnético en un magnetómetro de muestra Vibrante VSM LakeShore 7400 Series. Este equipo puede realizar medidas del momento magnético desde 8 hasta 1273 K con una sensibilidad mayor a  $10^{-6}$  emu.

El principio de este método es, colocar una muestra en un campo magnético uniforme, creado entre polos de un electroimán, se puede crear un dipolo inducido. Si la muestra vibra con un movimiento sinusoidal, se puede inducir una señal eléctrica sinusoidal en un porta muestra colocado entre dos bobinas de capacitación. La señal tiene la misma frecuencia de la vibración y su amplitud será proporcional al momento magnético y a su posición relativa con respecto al sistema de bobinas.

Para analizar las muestras, se pesaron entre 10 y 30 mg de cada muestra, se colocaron en portamuestras cilíndricos y se empaquetaron con algodón. Se colocaron en la celda de medición y se procedió a medir magnetización en función del campo magnético aplicado a temperatura constante o en función de la temperatura a campo magnético aplicado constante.

### 3.4.6 Espectroscopia RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica muy confiable para investigar la estructura cristalina e identificar la presencia de impurezas en la muestra. Las impurezas que no son detectadas por DRX pueden ser fácilmente detectadas usando espectroscopia Raman. Para este trabajo se usó un equipo Renishaw 1000 micro-Raman system para coleccionar los espectros. El espectro se coleccionó usando una línea de excitación verde de 514.5 nm (2.41eV) de un láser de Ar con una geometría de retrodispersión  $[Z(X+Y, X+Y) - Z]$ . En esta geometría, un haz laser no polarizado incide sobre la muestra a lo largo del plano Z y se analiza la radiación dispersada no polarizada en la dirección Z negativa.

El efecto Raman se basa en que la longitud de onda de una fracción pequeña de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión.[93] Cuando una muestra se irradia con fotones, se excita y puede relajarse de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente. En la mayoría de las ocasiones vuelve al estado inicial de partida liberando una energía igual a la absorbida, la cual constituye la dispersión elástica o de Rayleigh. Pero se dan ocasiones en las que la molécula no regresa a su estado



### 3.4.7 Medidas de carga eléctrica puntual

Para realizar las medidas de la carga eléctrica remanente primeramente se hicieron pastillas de 1 mm de espesor y 1 cm de diámetro de las muestras en polvo. Estas se sinterizaron a 180°C durante 1 hora para no perder la microestructura del material. Se usó una celda de medición de tipo condensador, pintando con tintura de plata ambas caras de la pastilla, se fijaron contactos de cobre sobre las caras y se procedió a polarizar las muestras con una fuente de alto voltaje. Las muestras se polarizaron a 4kV durante 5 minutos. Una vez polarizados, se retiró la fuente de campo eléctrico y se midió la carga remanente a 25°C con un electrómetro digital de alta sensibilidad Keithley's Modelo 6517B.

### 3.4.8 Medidas magnetoeléctricas

Se realizaron medidas magnetoeléctricas de los materiales para medir el coeficiente magnetoeléctrico en función del campo magnético y en función de la frecuencia de campo AC en un electroimán acoplado a una bobina de campo AC. El efecto magnetoeléctrico es la inducción de una polarización eléctrica usando un campo magnético o viceversa.

El principio de este método es, colocar una muestra en un campo magnético uniforme DC y un segundo campo magnético de excitación AC, induciendo así una polarización eléctrica dependiente del campo magnético aplicado. La muestra se midió en forma de pastilla en una celda tipo condensador con cátodos de plata y colectores de cobre.

### 3.5 Disposición de Residuos

Los residuos generados en este trabajo se dispusieron de acuerdo a las normativas del Departamento de Manejo y Control de Residuos de Laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas. Los Residuos se dispusieron en los contenedores correspondientes como se indica en la Tabla 3.

*Tabla 3. Disposición de Residuos.*

Residuo	Contenedor
Óxidos metálicos	B
Residuos orgánicos sólidos	G
Sales metálicas	B
Soluciones de metales	(N)--> E
Residuos orgánicos líquidos	(N)--> A
Mezcla de polvos orgánicos y metálicos	G



# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.1 Elección y optimización del método de síntesis

Se eligieron cinco métodos de síntesis para preparar el material  $\text{BiFeO}_3$  y posteriormente se analizaron las propiedades magnéticas y la pureza de los materiales obtenidos para elegir el método más adecuado y preparar los materiales para la aplicación deseada.

Se analizaron por difracción de Rayos X los polvos obtenidos por los cinco métodos de síntesis. Los difractogramas de las muestras obtenidas por los métodos cerámico, hidrotermal, sol-gel, liofilización y combustión se muestran en la Figura 14. En la Figura se aprecia que las muestras sintetizadas por los métodos cerámico, sol-gel, liofilización y combustión presentan reflexiones correspondientes a las fases de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$  mientras que la muestra sintetizada por método hidrotérmico muestra sólo reflexiones para la estructura correspondiente a la ferrita de bismuto (JCPDS 01-072-2112). Sin embargo, se ha tenido que descartar la síntesis vía hidrotermal como mejor método de obtención de los materiales, ya que el origen del magnetismo en las muestras depende principalmente de 2 factores, tamaños de partícula menores de 64 nm y defectos de oxígeno presentes en la estructura. Numerosos estudios realizados muestran que la síntesis vía hidrotermal lleva a la obtención de partículas del orden de 5 a 10 micras y aparentemente sin vacancias de oxígeno. Lo que provoca la ausencia de la propiedad ferromagnética en las muestras de ferrita de bismuto. La síntesis por vía cerámica se

descartó inmediatamente como posible método de síntesis, debido a la gran cantidad de fases secundarias presentes en el material.

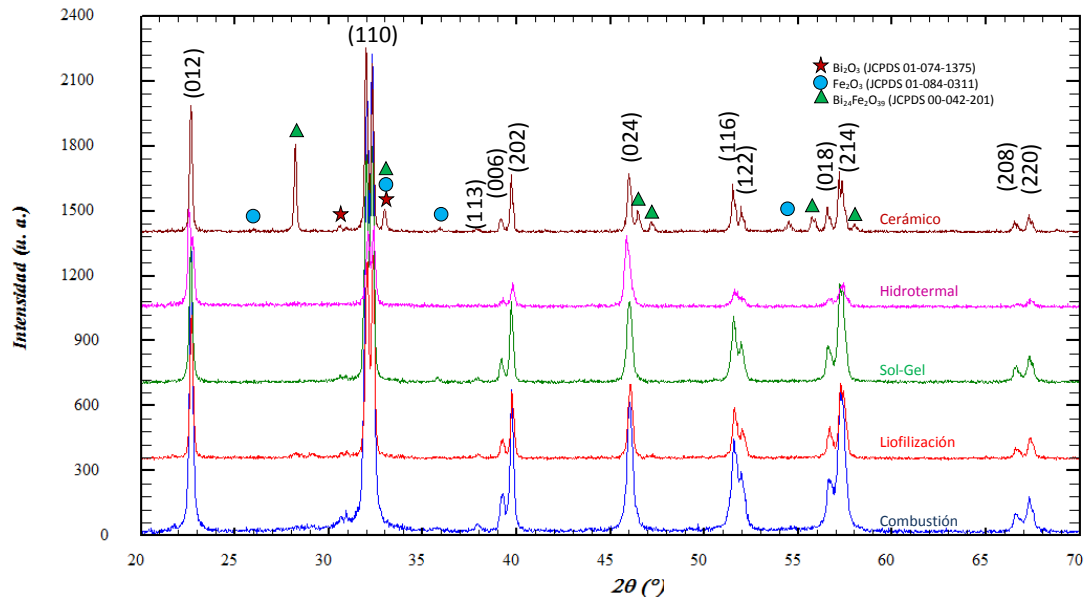


Figura 14. Difractogramas de los polvos obtenidos por los métodos de síntesis cerámico, hidrotermal, sol-gel, liofilización y combustión.

Se realizaron curvas de imanación frente a campo magnético de los cinco materiales preparados por los 5 métodos. En la Figura 15 se muestran las curvas de imanación para los materiales sintetizados por los métodos Hidrotermal, Sol-Gel, Liofilización, Cerámico y Combustión. Las curvas de imanación de los materiales obtenidos por los métodos cerámico, hidrotermal y liofilización muestran imanaciones de saturación por debajo de 0.2emu/g. En cambio las curvas de imanación de los materiales obtenidos vía Sol-Gel y combustión muestran comportamientos ferri y ferromagnéticos con presencia de imanación remanente. Se seleccionó el método de síntesis vía combustión, ya que el material obtenido presentó la magnetización de saturación más alta y una pureza aceptable para la aplicación deseada.

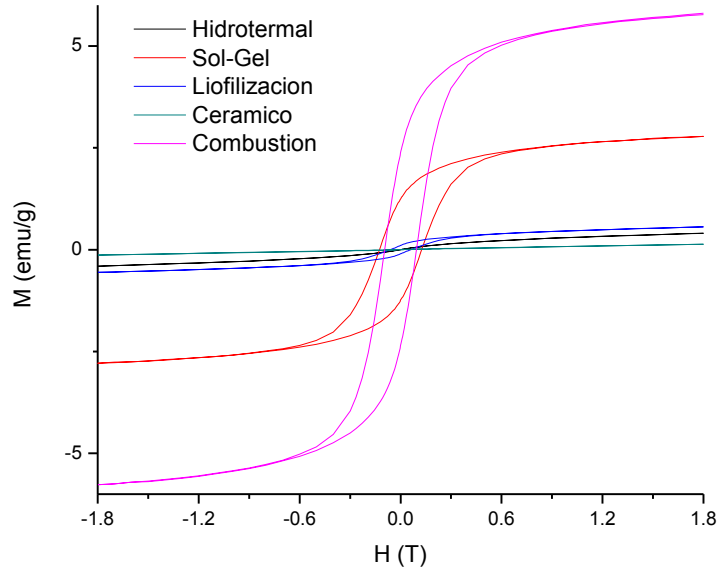


Figura 15. Curvas de imanación vs campo magnético de los materiales obtenidos por 5 vías de síntesis.

Una vez seleccionado el método de síntesis se procedió a buscar las mejores condiciones de síntesis para obtener materiales de alta pureza, ferromagnéticos con altas remanencias y altas magnetizaciones de saturación.

Se eligió variar la cantidad de combustible, ya que este es un factor determinante de la temperatura de la flama de combustión y por lo tanto el factor determinante de la formación de fases no deseadas. La cantidad de combustible se vario desde el 100% de estequiometría hasta el 16.6% de la cantidad estequiometrica.

En la figura 16 se muestran los difractogramas correspondientes a la optimización de la cantidad de combustible usado para la síntesis de la fase  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  (Se seleccionó esta fase como parte de un diseño de experimentos). En estos difractogramas, se aprecia una

disminución de la intensidad de la impureza  $\text{Bi}_{25}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$  al disminuir la cantidad de combustible, esto debido a que al disminuir la cantidad de combustible también se disminuye la temperatura de la flama generada y por lo tanto disminuyen las impurezas causadas por las altas temperaturas generadas. Para la muestra de 16% la cantidad estequiometrica de glicina se aprecia la falta de cristalinidad, debido a la poca cantidad de combustible, que a su vez provoca una baja temperatura de la flama y por consiguiente materiales más amorfos. Se eligió el 33% de la cantidad estequiometrica de glicina como la cantidad optima de combustible para la reacción debido a las pocas impurezas presentes y a los resultados obtenidos en las curvas de imanación de los materiales obtenidos.

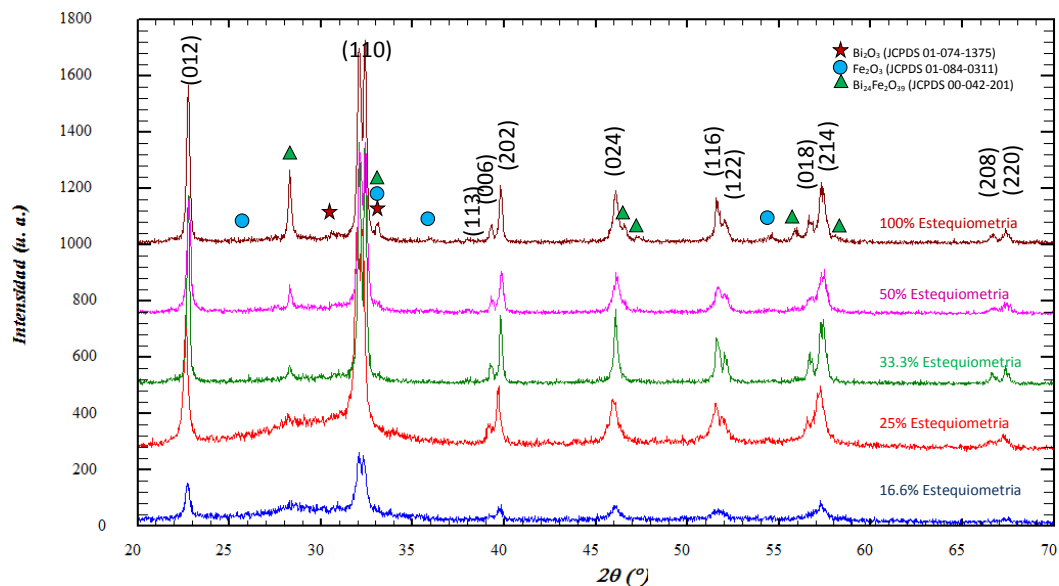


Figura 16. Difractogramas de los polvos obtenidos por vía combustión variando la cantidad estequiometrica de combustible desde 100% hasta 16.6% de la cantidad estequiometrica de glicina. (Los planos que se muestran el gráfico corresponden al grupo espacial  $R3c$  ( $\text{BiFeO}_3$ ) con JCPDS 86-1518)

En la Figura 17 se muestran las curvas de imanación frente al campo magnético de los materiales sintetizados con las diferentes cantidades de combustible. Estas curvas de imanación muestran un comportamiento débilmente ferromagnético. La muestra con 33% de la cantidad estequiometría de glicina presenta una mayor imanación de saturación que el resto de las muestras. Esto aunado a los resultados del análisis por difracción de Rayos X en el que esta muestra presentaba menores cantidades de impurezas, nos llevó a seleccionar este contenido de glicina como la cantidad optima de combustible para la síntesis de los materiales  $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (Ln: Pr, Nd; M: Co, Sc, Mn;  $x=0-0.15$ ) vía combustión.

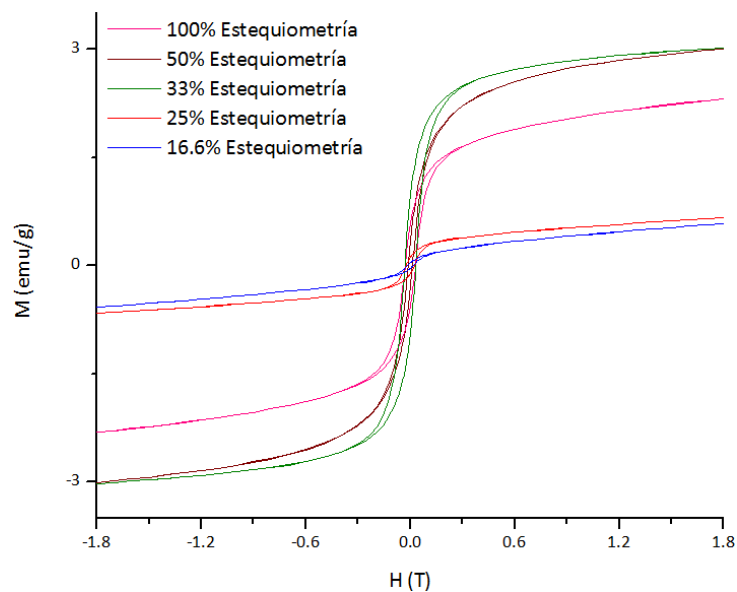


Figura 17. Curvas de imanación vs campo magnético de los materiales obtenidos por vía combustión variando la cantidad estequiometrica de combustible desde 100% hasta 16.6% la cantidad estequiometrica de glicina.

## 4.2 Caracterización Estructural y morfológica de los materiales $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$

### 4.2.1 Difracción de Rayos X de los materiales $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$

En la Figura 18 se muestran los difractogramas correspondientes a los materiales de la serie Neodimio-Cobalto sintetizados vía Combustión; se puede apreciar la disminución de la cristalinidad al aumentar la cantidad de Neodimio. De igual manera se aprecia un desplazamiento/convolución del pico de mayor intensidad debido a la distorsión estructural causada por la sustitución parcial de los iones  $\text{Bi}^{3+}$  por los iones de  $\text{Ln}^{3+}$ . También se realizó difracción de rayos X a las series Neodimio-Manganeso (Nd-Co), Neodimio-Escandio (Nd-Sc), Praseodimio-Cobalto (Pr-Co), Praseodimio-Manganeso (Pr-Mn) y Praseodimio-Escandio (Pr-Sc), los resultados obtenidos de DRX de estas últimas 5 series son similares a los de la serie Neodimio-Cobalto y se muestran en el Anexo A (DRX).

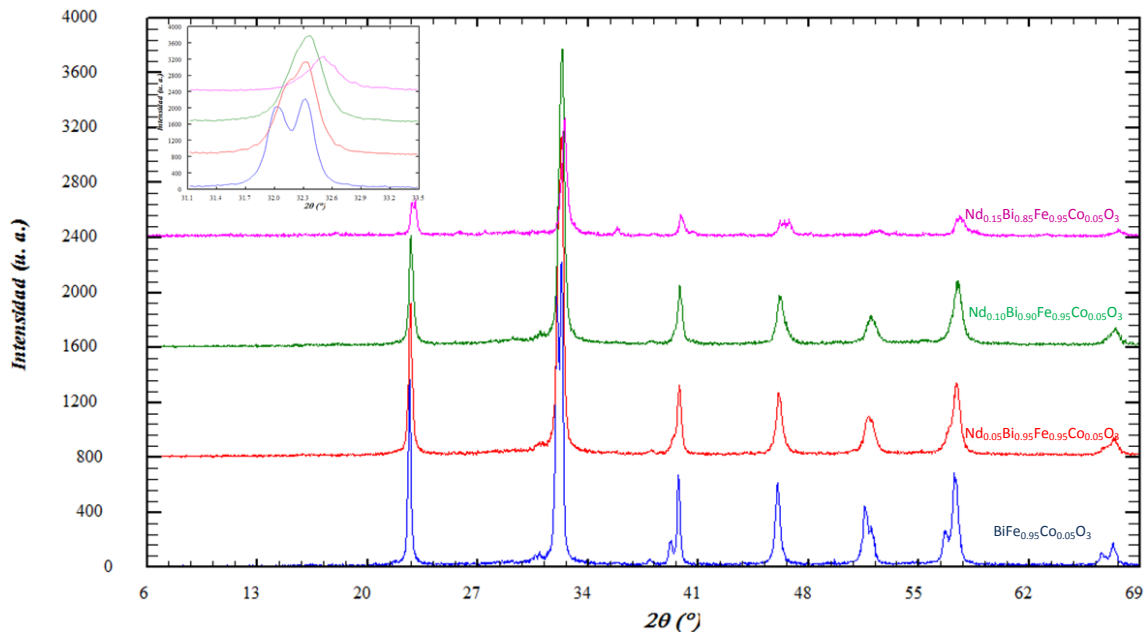


Figura 18. Difractogramas de la Serie de materiales Neodimio-Cobalto obtenidos por método de combustión. En el inserto se aprecia el pico de máxima intensidad.

En la Figura 19 se muestran los ajustes Rietvelt de la serie Neodimio-Cobalto sintetizada vía Combustión. Se aprecia la presencia de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  como impureza en todos los materiales, mientras que para la fase  $\text{Nd}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  aparece además  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; la aparición de impurezas en la síntesis de ferritas de bismuto es muy común, esto ya que en el diagrama de fases presentado por Speranskaya se muestra que la región de estabilidad del  $\text{BiFeO}_3$  es mínima,<sup>[94]</sup> y cualquier exceso o falta de temperatura, ocasiona la formación de impurezas o la presencia de materiales de partida en el material final.<sup>[95-97]</sup> Los porcentajes de impurezas calculados en este trabajo son mucho más pequeños que los reportados en otros trabajos<sup>[6,83, 98-100]</sup>.

Para el ajuste Rietvelt se utilizaron como base los datos correspondientes a una estructura  $\text{BiFeO}_3$ . Los difractogramas de los materiales hasta  $x=0.10$  ajustaron adecuadamente para una estructura perovskita distorsionada con grupo espacial  $R3c$ . Para la fase  $x=0.15$  aparece la impureza de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y se pensó que también podría estar presente la impureza de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  por lo que se calcularon las cantidades de posibles impurezas presentes en cada muestra, esto usando el software de FULLPROF<sup>[91]</sup>.

De igual manera se realizaron los ajustes Rietvelt de las series Nd-Mn, Nd-Sc, Pr-Co, Pr-Mn y Pr-Sc, presentando un comportamiento similar al de la serie Nd-Co. Estos resultados y las tablas de parámetros de red se muestran en el Anexo B.

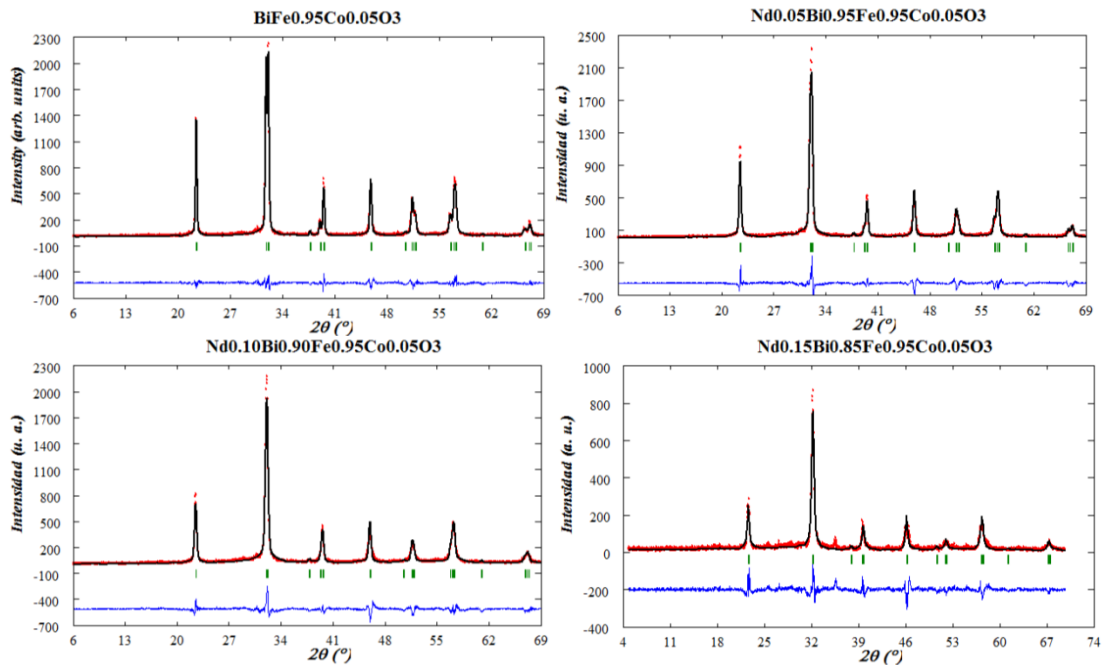


Figura 19. Difractogramas observados (Puntos rojos), calculados para estructura R3c de  $\text{BiFeO}_3$  (Línea continua negra), diferencias (Línea azul), posiciones de Bragg (Líneas verdes) de las fases  $\text{Nd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  ( $x=0-0.15$ ).

Se realizó ajuste mediante la técnica de Rietveld, para determinar los parámetros de celda de la estructura con sustitución de Ln en la posición A, así como para analizar cuantitativamente los porcentajes de fases cristalinas. En la Tabla 3 se pueden observar los porcentajes de las fases presentes en cada material, calculados a partir del ajuste Rietveld y la Intensidad Integrada de cada difractograma.

En los resultados de la Tabla 3, se puede observar como los valores de a, b y c tienen una disminución muy pequeña, pero considerable. Esto nos indica la contracción de la estructura al aumentar la cantidad de tierra rara. Esto debido al menor tamaño de la tierra rara en comparación con el bismuto. Sin embargo, esta contracción de la estructura provoca una inestabilidad estructural que a su vez causa la migración de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  fuera de la estructura y por ende la formación de impurezas. En la Tabla se puede ver como el valor de  $\chi^2$



se va alejando del valor optimo de ajuste ( $\chi^2=1$ ), debido a la distorsión de la estructura y la aparición de fases secundarias.

Tabla 4. Parámetros de red, Chi cuadrada y porcentaje de fases presentes en materiales  $Nd_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  ( $x=0-0.15$ ) con grupo espacial R3c y parámetros de red  $a=b= 5.5775 \text{ \AA}$ ,  $c= 13.8616 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta= 90$ ,  $\gamma= 120$ .

Material	a	b	c	$\chi^2$	% Fases		
					BiFeO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$BiFe_{0.95}Co_{0.05}O_3$	5.57437	5.57437	13.84103	3.21	98.81	1.19	---
$Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$	5.56966	5.56966	13.78598	3.85	98.45	1.55	---
$Nd_{0.10}Bi_{0.90}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$	5.56490	5.56490	13.74223	3.76	97.93	2.07	---
$Nd_{0.15}Bi_{0.85}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$	5.55564	5.55564	13.66811	8.00	90.97	4.82	4.21

#### 4.2.2 Análisis Termogravimétrico/diferencial

Se analizó una muestra correspondiente al precursor general de la síntesis vía combustión por ATG/ATD. La muestra se preparó siguiendo los mismos pasos de la síntesis, deteniendo la reacción justo antes de la combustión del precursor. El contenido teórico de este precursor es: iones metálicos, iones nitrato, glicina, Triton X100, iones acetato y agua.

En la Figura 20 se muestra el termograma del precursor, en la curva TG se aprecia la caída de peso debida a la combustión (~60% peso perdido), acompañada por un evento exotérmico en 182.5 °C en la curva ATD debido a la combustión y formación de óxido. Después de 350 °C se aprecia una ganancia de peso de ~1 % debida a la formación de fases secundarias ricas en oxígeno, esto debido a que a altas temperaturas el Bi<sup>3+</sup> migra fuera de la estructura, causando inestabilidad estructural y finalmente la aparición de fases secundarias ricas en oxígeno.

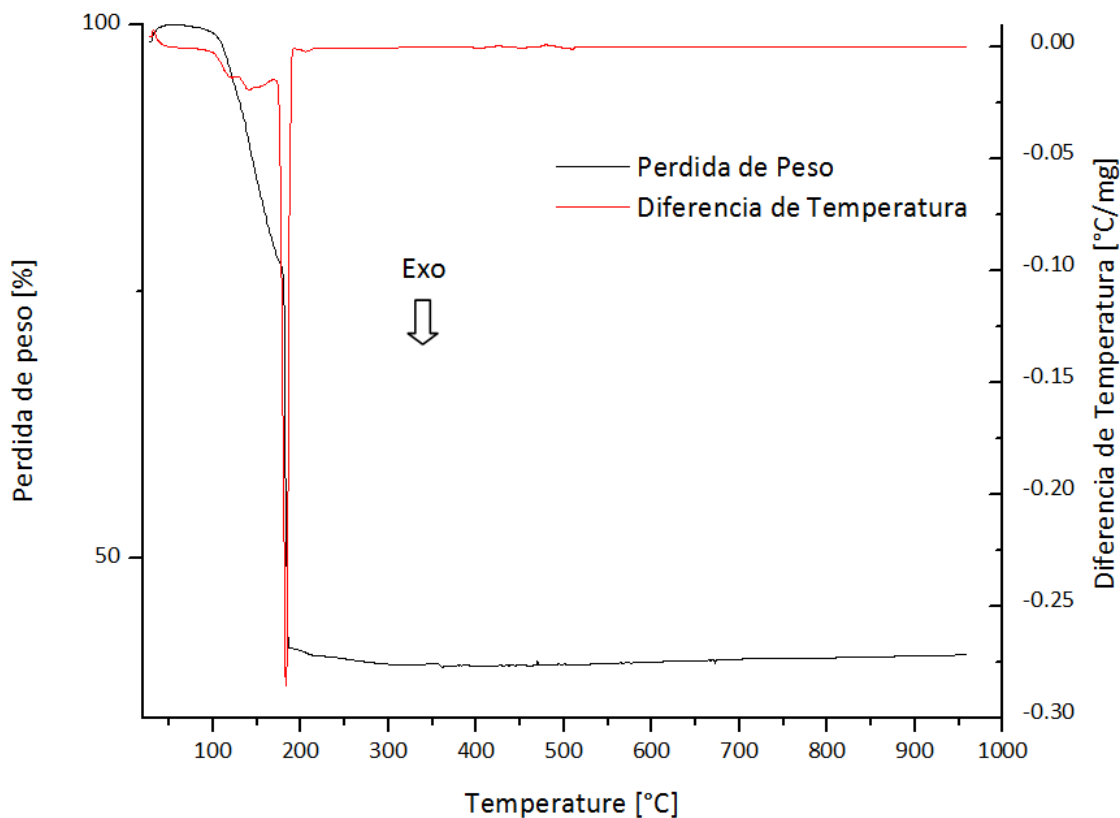


Figura 20. Termograma del precursor de la síntesis vía combustión.

#### 4.2.3 Espectroscopia Raman

Se realizó espectroscopia Raman de las muestras para analizar los modos Raman de cada material y hacer una comparación con literatura.

En las Figuras 21 y 22 se pueden observar los espectros Raman de los materiales  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ , Se pueden apreciar diferencias muy claras entre los espectros, desde desplazamientos, hasta el aumento de algunos modos. El desplazamiento de los modos se debe a deformaciones en la estructura, con lo que se podría asegurar que se tiene la misma estructura con distorsiones en la misma. Sin embargo el aumento de los modos de 600 y 700  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de la fase secundaria maghemita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

La estructura R3c centro-simétrica puede presentar hasta 18 modos Raman (“Optical-Phonon modes”) según la forma irreducible  $\Gamma = 4A_1 + 5A_2 + 9E$ . Donde los modos  $A_1$  polarizan a lo largo de z mientras los modos E polarizan en el plano x-y; ambos modos son Raman e IR activos, mientras los modos  $A_2$  no son activos en Raman ni IR.<sup>[101]</sup>

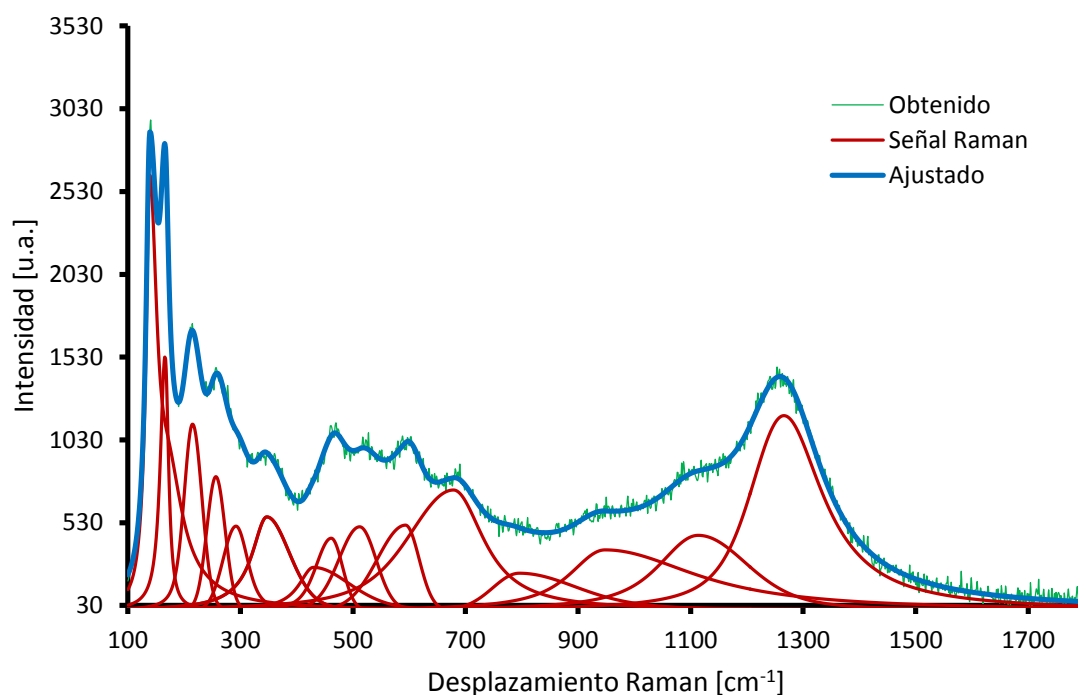


Figura 21. Espectro Raman del material  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  sintetizado vía combustión.

Los átomos de bismuto participan solamente en los modos de bajas longitudes de onda hasta  $167 \text{ cm}^{-1}$ , mientras los átomos de oxígeno están presentes en los modos de longitudes de onda cercanas a  $262 \text{ cm}^{-1}$ . Los átomos de hierro se ven envueltos principalmente en modos cercanos a longitudes de onda de entre  $152$  y  $261 \text{ cm}^{-1}$ , pero también contribuyen al desarrollo de algunos modos de longitudes de onda más altos.<sup>[75,102]</sup>

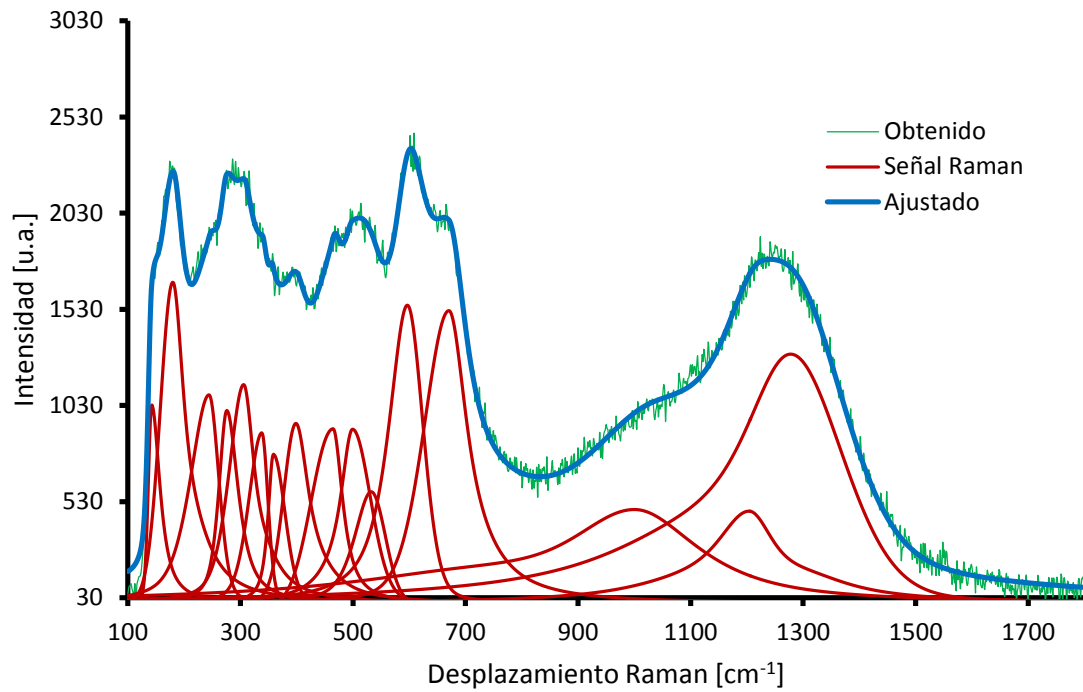


Figura 22. Espectro Raman del material  $Nd_{0.15}Bi_{0.85}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  sintetizado vía combustión.

En la Tabla 4, se pueden apreciar los modos Raman presentes en las muestras  $BiFe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  y  $Nd_{0.15}Bi_{0.85}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$ . Al compararlo con literatura podemos ver que los modos presentes en este trabajo coinciden con los reportados para el  $BiFeO_3$  por Yang *et al.* Además en este trabajo se estudiaron los modos Raman en todo el espectro, siendo posible ver los sobretonos presentes y los desplazamientos de estos al aumentar la cantidad de tierra rara presente en la muestra. En los datos de la tabla se puede apreciar que los modos  $2E_8$  y  $2E_9$  tienen un desplazamiento importante, esto debido a posibles distorsiones estructurales.

Tabla 5. Modos Raman de las muestras  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ . \*<sup>[101]</sup> \*\*<sup>[103]</sup>

Modos		Experimental Nd= 0.00	Experimental Nd= 0.15
Reportado $\text{BiFeO}_3$ *	Reportado Mahemita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ **		
135 ( $A_1$ )	----	139	142
167 ( $A_2$ )	----	166	180
218 ( $A_3$ )	220	215	244
430 ( $A_4$ )	400	430	464
255 ( $E_1$ )	----	256	275
283 ( $E_2$ )	280	292	305
351 ( $E_3$ )	----	347	358
321 ( $E_4$ )	----	320	338
467 ( $E_5$ )	----	461	499
526 ( $E_6$ )	----	512	532
598 ( $E_7$ )	600	593	596
368 ( $E_8$ )	----	367	398
98 ( $E_9$ )	----	-----	-----
---- (2 )	670	678	670
---- (2 )	----	796	773
---- (2 $A_4$ )	----	948	1000
---- (2 $E_8$ )	----	1114	1204
---- (2 $E_9$ )	----	1180	1277

También se realizó el análisis por espectroscopia Raman de las muestras con  $x= 0$  y  $0.15$ , de las series Nd-Mn, Nd-Sc y a las muestras  $x= 0$  y  $0.10$ , de las series Pr-Co, Pr-Mn y Pr-Sc, obteniendo resultados muy similares que los resultados de la serie Nd-Co, con ligeros desplazamientos de los modos Raman debido al cambio de metal de transición y tierra rara. Estos resultados se muestran en el Anexo C.

#### 4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrometría de Dispersión de Rayos X.

Se analizó el material representativo a todas las series  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  por microscopía electrónica de barrido con dispersión de energía.

En la Figura 23 a) se puede apreciar una distribución de colores uniforme en el mapeo, lo que indica que no hay segregaciones de fase ricas en Fe o Bi. Los porcentajes obtenidos del análisis EDX semicuantitativo coinciden con la composición estequiométrica del material.

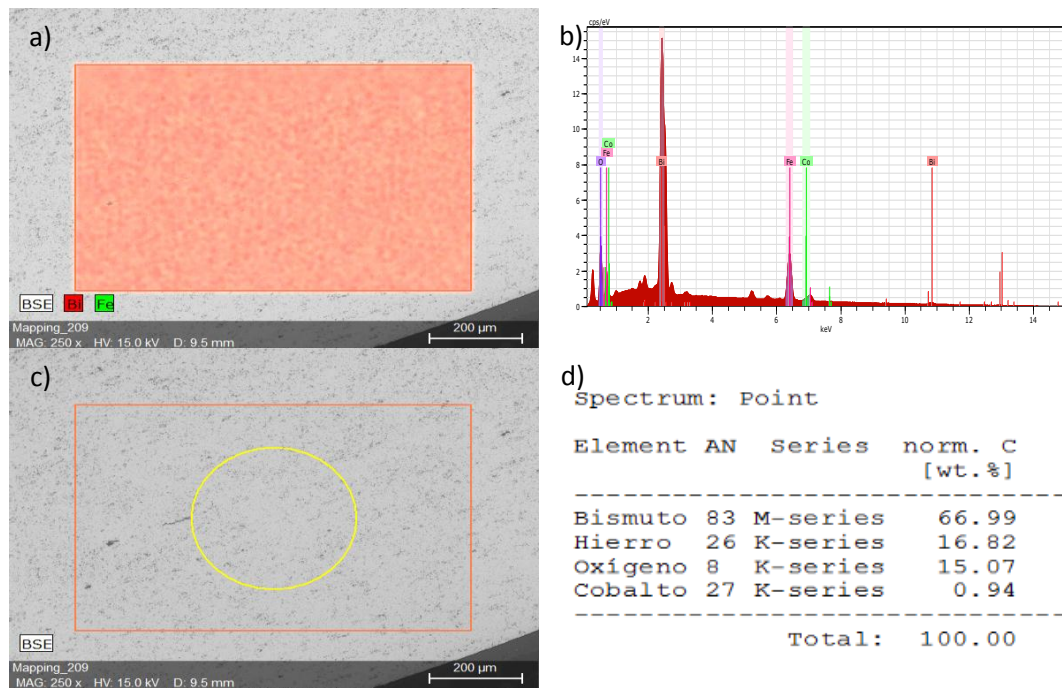


Figura 23. Imagen de MEB del material  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  obtenido por método combustión. a) Mapeo por colores (Verde Fe, Rojo Bi) b) Espectro EDX c) Área de análisis por EDX d) Tabla con porcentaje en pesos de los elementos presentes en el análisis EDX.

#### 4.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Se analizó el material  $\text{Nd}_{0.05}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  por microscopía electrónica de transmisión para observar la morfología y tamaño de partícula del material. La Figura 24 muestra los diferentes tamaños de aglomerados en la muestra, compuestos a su vez de partículas de 20 a 120 nm de diámetro, teniendo mayor presencia partículas menores a 40 nm. Las partículas son de morfología irregular, aunque se pueden distinguir partículas ovoides. En literatura se reportan aglomerados micrométricos formados por partícula desde 50 nm usando temperaturas de calcinación tan bajas como 400 °C.<sup>[104-106]</sup> En materiales obtenidos por métodos hidrotérmal y cerámico se reportan tamaños de partícula del orden de micras.<sup>[107-111]</sup> En literatura no existe algún reporte donde se sinteticen materiales basados en  $\text{BiFeO}_3$  a temperaturas tan bajas como las usadas en este trabajo (180 °C).

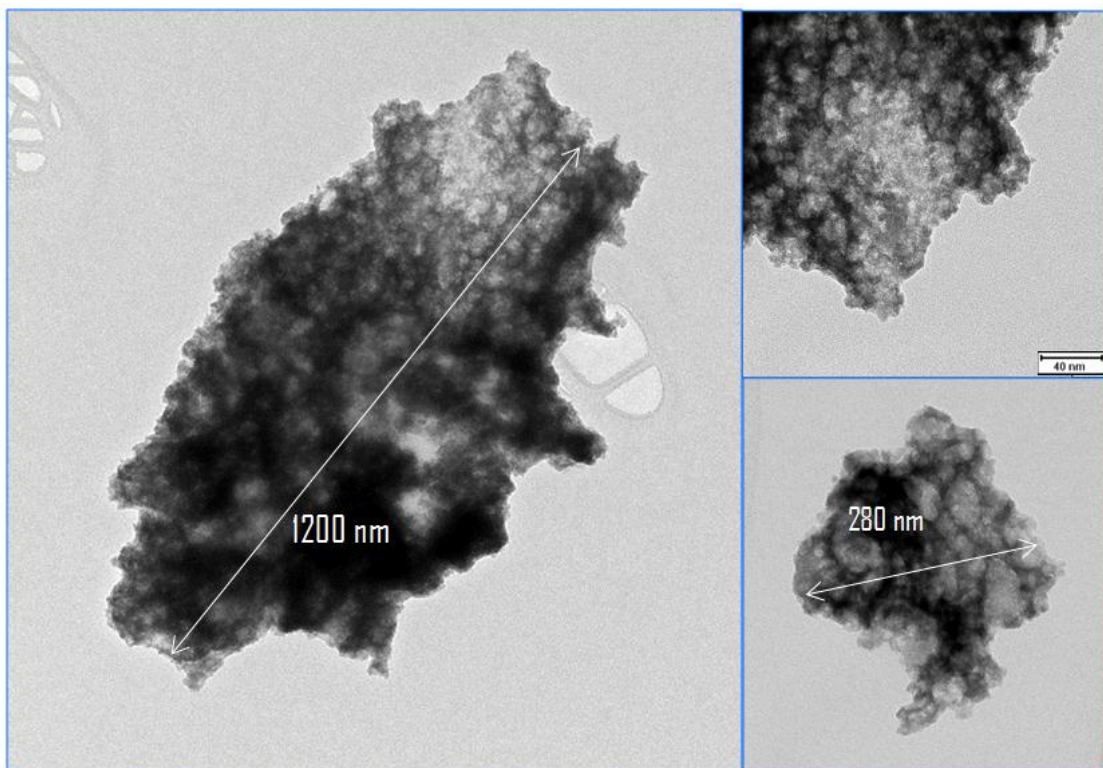


Figura 24. Imagen de MET del material  $\text{Nd}_{0.05}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  obtenido por método combustión.

### 4.3 Caracterización Magnética y Eléctrica de los materiales $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$

Se realizaron medidas de magnetización vs campo magnético para estudiar la forma y características de los ciclos magnéticos, también se realizaron medidas del momento magnético vs temperatura a campo magnético constante para determinar la temperatura crítica de todas las series sintetizadas. En esta sección solo se muestran los resultados de la serie Neodimio-Cobalto, ya que los resultados de las otras series sintetizadas fueron similares, siendo los de la serie Neodimio-Cobalto los que mostraron mejores resultados. Las curvas de M vs H, M vs T, Tablas de resultados magnéticos y eléctricos y Coeficiente ME vs H de las series Nd-Mn, Nd-Sc, Pr-Co, Pr-Mn y Pr-Sc, se muestran en el Anexo D.

#### 4.3.1 Propiedades magnéticas.

Las curvas de magnetización frente a campo magnético nos brindan información acerca del carácter del material, si es un material blando o duro, si es un imán permanente o no. Y puede dar indicios de la clase de material, ferro, ferri, antiferro o paramagnético.

En la figura 25 se pueden observar las curvas de imanación de los materiales de la serie Neodimio-Cobalto. Estos materiales saturan a 1.8 Teslas y presentan imanación remanente. La magnetización de saturación es mayor para la composición  $\text{Nd}_{0.05}\text{Bi}_{0.95}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  en comparación con la fase sin dopar con elemento de Tierra rara. Sin embargo, es menor para la fase  $\text{Nd}_{0.10}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  en comparación con la fase sin dopar, este comportamiento se presenta en todas las series sintetizadas. Y para la composición con la mayor cantidad de neodimio ( $\text{Nd}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ ) vuelve a aumentar la magnetización, este último aumento



probablemente se deba a la presencia de fases parasíticas de óxidos de hierro magnéticamente activo.

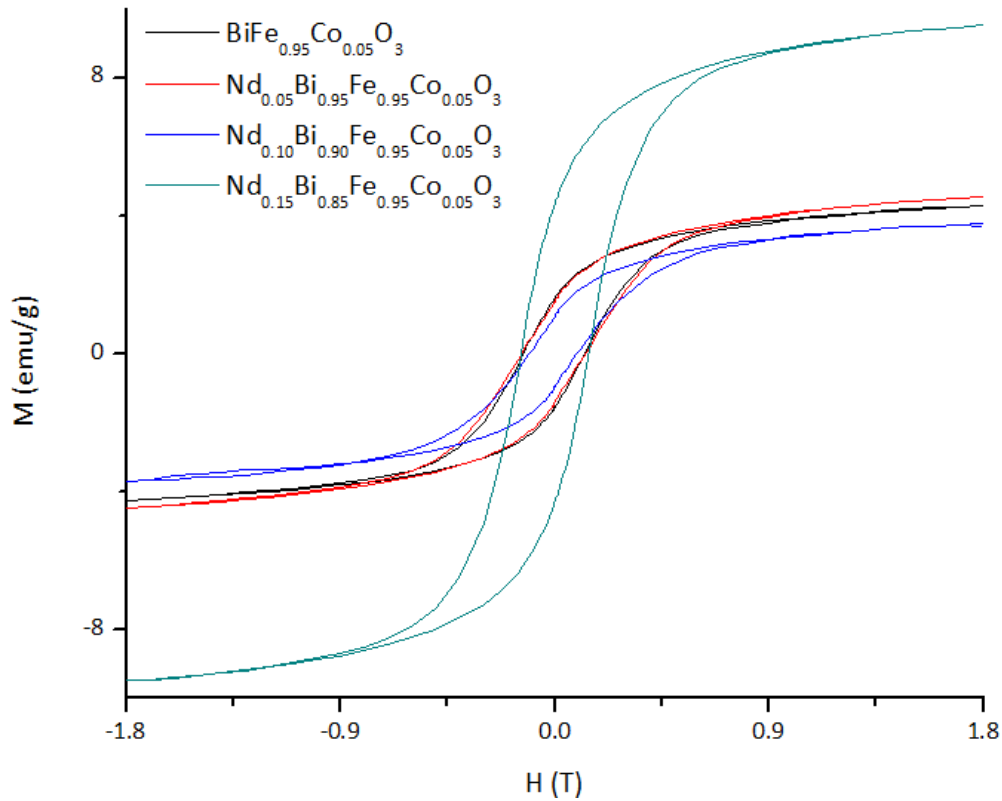


Figura 25. Curvas de imanación vs campo magnético, a  $T= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de los materiales de la serie Neodimio – Cobalto sintetizados vía combustión.

Para corroborar la propiedad ferromagnética de los materiales se realizaron medidas de magnetización frente a temperatura a campo magnético constante. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Figura 26. En la Figura se observa el comportamiento de un ferromagnético potente para todas las composiciones, en la curva ND15C se observa un comportamiento anómalo en el *Field Warming*, probablemente debido a la presencia de una segunda fase magnética. Las temperaturas de orden están muy por encima de las reportadas por Palkar, Wang y otros investigadores.<sup>[54, 112-115]</sup> Las altas temperaturas de orden reportadas

en este trabajo hace a estos materiales aplicables hasta altas temperaturas. En la Tabla 5 se muestran estas temperaturas.

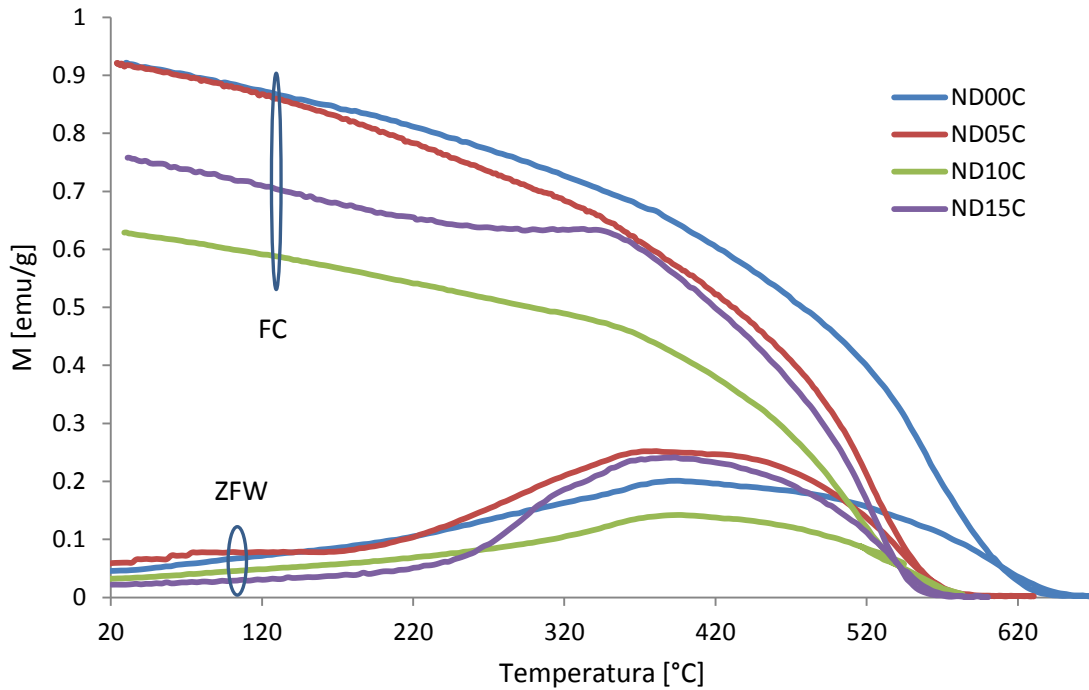


Figura 26. Curvas de magnetización vs temperatura, a  $H=100$  Oe, de los materiales de la serie Neodimio – Cobalto sintetizados vía combustión.

En el Anexo E se presentan resultados similares para las otras composiciones con Nd.

Tabla 6. Temperaturas de orden, campo coercitivo, magnetizaciones de saturación y remanente. Temperatura crítica reportada para  $\text{BiFeO}_3$   $T_N=370$  °C.[54]

Composición	Temperatura de orden	Magnetización de Saturación	Magnetización remanente	Campo coercitivo
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	615 °C	4.28 emu/g	1.58 emu/g	0.13 T
$\text{Nd}_{0.05}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	563 °C	4.52 emu/g	1.45 emu/g	0.13 T
$\text{Nd}_{0.10}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	570 °C	3.74 emu/g	1.02 emu/g	0.10 T
$\text{Nd}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	555 °C	9.50 emu/g	4.33 emu/g	0.14 T

#### 4.2.2 Propiedades eléctricas.

Los resultados de las medidas de carga remanente se presentan en la Tabla 6. Como se puede apreciar en la Tabla, la carga remanente aumenta cuando le añadimos una pequeña cantidad de tierra rara a la estructura, sin embargo a partir de  $x=0.10$ , la carga remanente vuelve a disminuir observándose para  $x=0.15$  la carga remanente más pequeña. La disminución de carga a partir de  $x=0.10$  se debe a la aparición de impurezas de óxido de hierro y al aumento de la fase parasítica  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , ya que estas dos impurezas aumentan radicalmente la conductividad del material y por lo tanto perderá la carga almacenada. Por lo tanto el material  $\text{Nd}_{0.05}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  fue el que presento las mejores propiedades ferroeléctricas y se puede considerar como el mejor material para aplicación en dispositivos magnetoelectricos, ya que este material también presenta magnetizaciones remanentes y de saturación altas (1.5 y 4.5 emu/g).

*Tabla 7. Cargas remanentes de los materiales de la serie Neodimio-Cobalto obtenidos vía combustión.*

Composición	Carga remanente
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	$10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
$\text{Nd}_{0.05}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	$62 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
$\text{Nd}_{0.10}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	$48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
$\text{Nd}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	$3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

### 4.2.3 Propiedades magnetoeléctricas

En la figura 27 se muestra el comportamiento del coeficiente magnetoeléctrico de los materiales frente al campo magnético, este es estable desde -0.5T hasta 0.5T, después de estos campos tiene una caída del coeficiente  $ME \sim 1 \text{ mV/cmOe}$ .

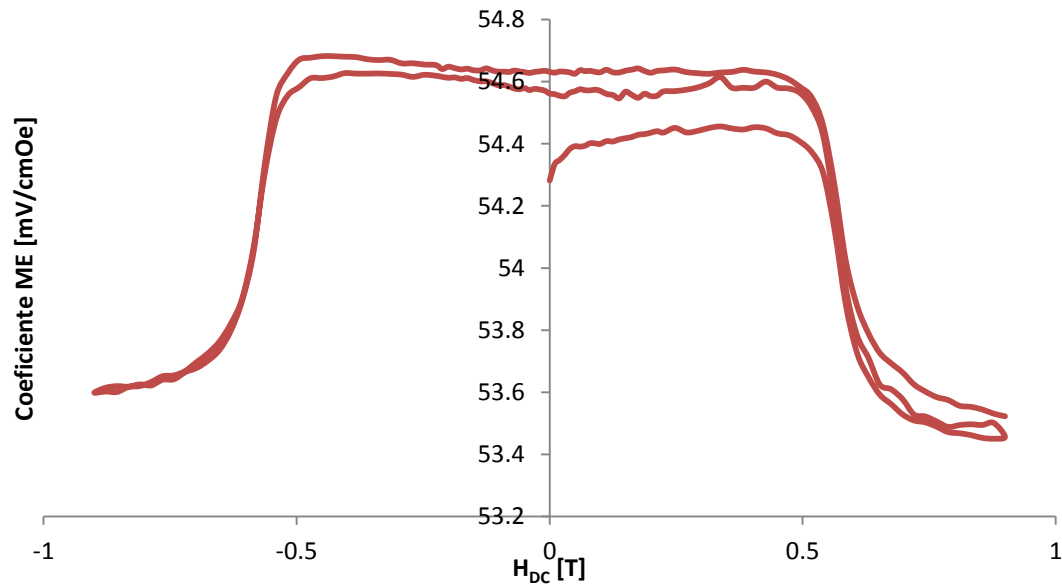


Figura 27. Coeficiente Magnetoeléctrico frente al campo magnético DC aplicado, a campo magnético AC constante de 20 A/m del material  $Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  sintetizados vía combustión.

Este resultado, nos indica que el material tiene potencial aplicación en dispositivos magnetoeléctricos. La caída del Coeficiente magnetoeléctrico nos indica un efecto ME negativo, esto quiere decir que hay un acople de mayor magnitud de las propiedades magnéticas de -0.5 a 0.5 Teslas, fuera de este rango, el acople sigue existiendo pero es de menor intensidad. Esto se podría usar para escribir/leer datos magnéticos eléctricamente, sin necesidad de un imán para leer/escribir datos magnéticamente lo que disminuye los tiempos de lectura/escritura hasta 25ns/ciclo.<sup>[1]</sup>

Se obtuvieron resultados similares para las otras series sintetizadas, sin embargo la serie Nd-Co fue la que presento las magnetizaciones remanentes más alta, por lo que lo hace candidato potencial para su aplicación en memorias magnetoelectricas. En la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos en este trabajo y los reportados en literatura.

Tabla 8. Propiedades de materiales basados en BiFeO<sub>3</sub>.

Material/Forma/Método	Autor <sup>Ref.</sup> /Año	Propiedad Magnética	Propiedad Eléctrica	Propiedad Magnetoeléctrica
BiFeO <sub>3</sub> /Película/Vaporización catódica de magnetrones por radio frecuencia	Caicedo <sup>[26, 120]</sup> /2008	Débil FM/AFM M <sub>r</sub> =0.3 emu/g	N/A	ΔME=5mV/cmOe H <sub>DC</sub> =0.15T H <sub>AC</sub> =2 GA/m
Bi <sub>1-x</sub> Dy <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> /Polvo/Cerámico	Uniyal <sup>[116]</sup> /2008	Débil FM/AFM M <sub>r</sub> =9.5x10 <sup>-4</sup> emu/g	Ferroeléctrico 6μC/cm <sup>2</sup>	N/A
BiFe <sub>1-x</sub> Sc <sub>x</sub> O <sub>3</sub> /Película/Sol-Gel	Shannigrahi <sup>[89]</sup> /2007	FM M <sub>r</sub> =2 emu/g	Ferroeléctrico 1.8μC/cm <sup>2</sup>	N/A
BiFeO <sub>3</sub> -PbTiO <sub>3</sub> /Polvo/Cerámico	Singh <sup>[117]</sup> /2008	AFM/DM M <sub>r</sub> =0.25 emu/g	Ferroeléctrico 70μC/cm <sup>2</sup>	ΔME=0.6mV/cmOe H <sub>DC</sub> =0.4T H <sub>AC</sub> =2kA/m
Bi <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub> /Polvo/Cerámico	Yin <sup>[118]</sup> /2009	Débil FM M <sub>r</sub> =0.15 emu/g	Ferroeléctrico 0.10μC/cm <sup>2</sup>	N/A
Bi <sub>0.6</sub> Tb <sub>0.3</sub> La <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub> /Película/PLD	Palkar <sup>[119]</sup> /2004	Ferromagnético M <sub>r</sub> =6 emu/g	Ferroeléctrico 2.2μC/cm <sup>2</sup>	N/A
Nd <sub>0.05</sub> Bi <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub> /Polvo/Combustión	Hernández/Actual	Ferrimagnético M <sub>r</sub> = 1.45 emu/g	Ferroeléctrico 62μC/cm <sup>2</sup>	ΔME=1mV/cmOe H <sub>DC</sub> =0.9T H <sub>AC</sub> =20 A/m

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

---

Se sintetizaron los materiales  $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (Ln: Nd, Pr; M: Co, Mn, Sc;  $x= 0-0.15$ ), se investigó la estructura y morfología de los materiales, el comportamiento magnético y eléctrico y en base a los resultados obtenidos es posible concluir lo siguiente:

- El mejor método para obtener materiales con propiedades magnéticas y alta pureza fue el método de combustión, por el cual se obtuvieron materiales con magnetizaciones de saturación superiores a 5 emu/g con poca presencia de impurezas.
- De acuerdo a la difracción de rayos X y el ajuste Rietvelt, se obtuvieron materiales tipo perovskita con grupo espacial  $R3c$ . Se obtuvieron fases con pureza mayor al 98% para composiciones con  $x \leq 0.10$  ( $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ ), mientras que para composiciones con  $x=0.15$  en contenido de neodimio, aparecen porcentajes menores de la fase parasítica  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y de la fase maghemita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
- La presencia de la fase maghemita para las composiciones con  $x=0.15$  se corroboró mediante el análisis por espectroscopia Raman, que presentó 2 modos de intensidad alta correspondientes a la impureza.
- Se confirmó la estequiometría planteada para el material  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  por análisis semicuantitativo de EDX, además el mapeo por colores de MEB mostró una distribución de los elementos homogénea, lo que indica la ausencia de fases ricas en Bi o Fe.

- El material  $Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  esta formado por partículas de 20 a 120 nm de diámetro con formas desde irregulares hasta ovoides. Las partículas forman aglomerados de 200 a 1200 nm. No fue posible ver partículas aisladas del material debido a la aglomeración de partículas causada por la magnetización remanente en el material. Los tamaños de partícula se pueden extrapolar a los otros materiales, ya que el procedimiento de síntesis fue el mismo para todos los materiales.
- La temperatura de formación de los materiales se encontró  $\sim 182$  °C, según el análisis por ATG/ATD. A temperaturas superiores a los 600 °C se forman impurezas no magnéticas ricas en oxígeno, debido a la inestabilidad del material causada por la migración del Bi fuera de la estructura.
- Los materiales dopados con Cobalto presentaron magnetización remanente, propiedad muy importante para aplicación en memorias magnetoeléctricas. Los materiales dopados con Manganeso y Escandio, no presentaron magnetización remanente, lo que los hace inadecuados para la aplicación mencionada.
- Los materiales presentan ferromagnetismo, con temperaturas críticas mayores a la reportada, esto debido a la sustitución parcial del Bi por Nd, Pr y la sustitución del Fe por Co, Sc y Mn.
- Las cargas eléctricas remanentes obtenidas para los materiales de la serie Neodimio-Cobalto son mejores a las reportadas en bibliografía para muestras en polvo, 6-9  $\mu\text{C}/\text{cm}$ .
- El material  $Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  presenta coeficiente magnetoeléctrico lineal negativo. Lo que lo hace ideal para su aplicación en memorias magnetoeléctricas.
- La propiedad anti ferromagnética del  $\text{BiFeO}_3$  cambio a ferromagnética, esto se puede deber a las siguientes razones:

- Las fuerzas interactivas de acoplamiento antiferromagnéticas entre iones  $\text{Fe}^{3+}$  vecinos se reduce debido a la expansión del volumen de celda unidad en el cristal de  $\text{BiFeO}_3$  la expansión es debida a la sustitución parcial de iones  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  por iones  $\text{Fe}^{3+}$ .
- El  $\text{BiFeO}_3$  presenta antiferromagnetismo debido a su estructura de spin espiral cicloidal con tamaño de ciclo de 64 nm. El tamaño de partícula menor a 64 nm evitó la formación del spin espiral cicloidal provocando un cambio en la propiedad magnética.



# CAPÍTULO 6

## REFERENCIAS

---

1. Akerman, J., *APPLIED PHYSICS: Toward a Universal Memory*. Science, 2005. **308**(5721): p. 508-510.
2. Chua, L., *Resistance switching memories are memristors*. Applied Physics A, 2011. **102**(4): p. 765-783.
3. Gallagher, W.J. and S.S.P. Parkin, *Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: From first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip*. IBM Journal of Research and Development, 2006. **50**(1): p. 5-23.
4. Bergman, B., et al., *Generation of local magnetic fields at megahertz rates for the study of domain wall propagation in magnetic nanowires*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(26): p. 262503-262503-3.
5. Park, T.-J., *Multifunctional iron-based metal oxide nanostructured materials: Synthesis, characterization, and properties*, in Chemistry. 2007, Stony Brook University. p. 205.
6. Sharma, H.B., S. Bobby Singh, and N. Boinis Singh, *Structural and optical properties of low temperature synthesized Nanostructured BiFeO<sub>3</sub> thin films*. Physica B: Condensed Matter, 2011. **406**(3): p. 351-353.
7. Li, S., et al., *Photocatalytic and magnetic behaviors observed in nanostructured BiFeO<sub>3</sub> particles*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(5): p. 056105.
8. Lamas, D.G., et al., *Nanostructured ceramic materials: Applications in gas sensors and solid-oxide fuel cells*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **495**(2): p. 548-551.
9. Ghasdi, M., et al., *Electrical and CO gas sensing properties of nanostructured La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> perovskite prepared by activated reactive synthesis*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. **156**(1): p. 147-155.
10. Bibes, M., et al., *Magnetotransport properties of fully strained epitaxial thin films of La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> grown on SrTiO<sub>3</sub>*. Applied Surface Science, 2002. **188**(1-2): p. 202-208.
11. Fedorov, V., *Perovskites*, in *Ceramics Science and Technology*. 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 257-297.
12. Cox, P.A., *Transition metal oxides*. Oxford Science Publications, 1991.
13. Bi, L., et al., *Structural, magnetic, and optical properties of BiFeO<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>FeMnO<sub>6</sub> epitaxial thin films: An experimental and first-principles study*. Physical Review B, 2008. **78**(10): p. 104106.
14. Pashkin, A., et al., *High frequency dielectric properties of CaTiO<sub>3</sub> -based microwave ceramics*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(5): p. 741.
15. Su, H. and S. Wu, *Studies on the (Mg,Zn)TiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> microwave dielectric ceramics*. Materials Letters, 2005. **59**(18): p. 2337-2341.

16. Chen, K.-H., et al., *Temperature and frequency dependence of the ferroelectric characteristics of BaTiO<sub>3</sub> thin films for nonvolatile memory applications*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2007. **89**(2): p. 533-536.
17. Afanasjev, V.P., et al., *Polarization and self-polarization in thin PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (PZT) films*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001. **13**(39): p. 8755.
18. Seifert, A., et al., *Processing optimization of solution derived PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films for piezoelectric applications*. Integrated Ferroelectrics, 2001. **35**(1-4): p. 1889-1896.
19. Li, B., et al., *A new multi-function thin-film microsensors based on Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>*. Smart Materials and Structures, 2000. **9**(4): p. 498.
20. Garcés, P. and A. Mariño, *preparación de películas gruesas superconductoras de YBCO depositadas sobre sustratos monocristalino MgO (100) Y metálico Ni%5W por el método Dip-Coating*. DYNA, 2009. **76**: p. 179-184.
21. Raccah, P.M. and J.B. Goodenough, *A Localized-Electron to Collective-Electron Transition in the System (La, Sr)CoO<sub>3</sub>*. Journal of Applied Physics, 1968. **39**(2): p. 1209-1210.
22. Iwahara, H., *Ionic Conduction in Perovskite-Type Compounds Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, T. Ishihara, Editor. 2009, Springer US. p. 45-63.
23. Hideshima, N. and K. Hashizume, *Effect of partial substitution of In by Zr, Ti and Hf on protonic conductivity of BaInO<sub>2.5</sub>*. Solid State Ionics, 2010. **181**(37-38): p. 1659-1664.
24. Zheng, R.K., et al., *Control of the strain and magnetoresistance of LaMnO<sub>3</sub> thin films using the magnetostriction of Terfenol-D alloy*. Journal of Applied Physics, 2010. **108**(12): p. 124103-4.
25. Rao, G.H., et al., *Crystal structure and magnetoresistance of Na-doped LaMnO<sub>3</sub>*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1999. **11**(6): p. 1523.
26. Caicedo, J.M., et al., *Magnetoelectric coefficient in BiFeO<sub>3</sub> compounds*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(7): p. 07E306.
27. Kwei, G.H., et al., *Structures of the ferroelectric phases of barium titanate*. The Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(10): p. 2368-2377.
28. West, A.R., *Basic Solid State Chemistry 2nd edn*. Vol. 14. 1999: John Wiley & Sons, Ltd. 480.
29. Boivin, J.C. and G. Mairesse, *Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(10): p. 2870-2888.
30. Bednorz, J.G. and K.A. Müller, *Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O system* Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1986. **64**(2): p. 189-193.
31. Atfield, J.P., *Structure-property relations in doped perovskite oxides*. International Journal of Inorganic Materials, Symposium P, 2001. **3**(8): p. 1147-1152.
32. Kasap, S.O., *Principles of electronic materials and devices*. 2003, Boston: McGraw-Hill.
33. Spaldin, N.A., *Magnetic materials : fundamentals and device applications*. 2003, Cambridge; New York: Uk ; Cambridge university press.
34. Hummel, R.E., *Electronic properties of materials*. 2001, New York, N.Y.: Springer.
35. Nussbaum, A., *Electronic and magnetic behavior of materials*. 1967, Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall.
36. Reif, F., *Fundamentos de física estadística y térmica*. 1968, New York; Madrid: McGraw-Hill ; Ediciones del Castillo.
37. Hotta, T., et al., *A-type antiferromagnetic and C-type orbital-ordered states in LaMnO<sub>3</sub> using cooperative Jahn-Teller phonons*. Physical Review B, 1999. **60**(22): p. R15009-R15012.

38. Gilleo, M.A. and S. Geller, *Magnetic and Crystallographic Properties of Substituted Yttrium-Iron Garnet,  $3Y_2O_3 \cdot xM_2O_3 \cdot (5-x)Fe_2O_3$* . Physical Review, 1958. **110**(1): p. 73-78.
39. Moulson, A.J. and J.M. Herbert, *Electroceramics materials, properties, applications*. 2003, Chichester; Hoboken, NJ: Wiley.
40. Martienssen, W., *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Chapter 4.5 Ferroelectrics and Antiferroelectrics*. Springer Berlin Heidelberg, 2005: p. 903-938.
41. Barsoum, M.W. *Fundamentals of ceramics*. 2003; Available from: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=90417>.
42. Eerenstein, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*. Nature, 2006. **442**(7104): p. 759-765.
43. Spaldin, N.A. and M. Fiebig, *The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics*. Science, 2005. **309**(5733): p. 391-392.
44. Ascher, E., *Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite,  $Ni_3B_7O_{13}I$* . Journal of Applied Physics, 1966. **37**(3): p. 1404.
45. Fiebig, M., *Revival of the magnetoelectric effect*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(8): p. R123-R152.
46. Lawes, G., et al., *Magnetically Driven Ferroelectric Order in  $Ni_3V_2O_8$* . Physical Review Letters, 2005. **95**(8).
47. Filippetti, A. and N.A. Hill, *First principles study of structural, electronic and magnetic interplay in ferroelectromagnetic yttrium manganite*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001. **236**(1-2): p. 176-189.
48. Fiebig, M., et al., *Observation of coupled magnetic and electric domains*. Nature, 2002. **419**(6909): p. 818-820.
49. Hill, N.A. and K.M. Rabe, *First-principles investigation of ferromagnetism and ferroelectricity in bismuth manganite*. Physical Review B, 1999. **59**(13): p. 8759-8769.
50. Seshadri, R. and N.A. Hill, *Visualizing the Role of Bi 6s "Lone Pairs" in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic  $BiMnO_3$* . Chemistry of Materials, 2001. **13**(9): p. 2892-2899.
51. Moreira dos Santos, A., et al., *Evidence for the likely occurrence of magnetoferroelectricity in the simple perovskite,  $BiMnO_3$* . Solid State Communications, 2002. **122**(1-2): p. 49-52.
52. Smolenskii, G.A. and I.E. Chupis, *Ferroelectromagnets*. Soviet Physics Uspekhi, 1982. **25**(7): p. 475.
53. Sosnowska, I., et al., *Crystal structure and spiral magnetic ordering of  $BiFeO_3$  doped with manganese*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2002. **74**(0): p. s1040-s1042.
54. Wang, J., *Epitaxial  $BiFeO_3$  Multiferroic Thin Film Heterostructures*. Science, 2003. **299**(5613): p. 1719-1722.
55. Khomskii, D., *Classifying multiferroics: Mechanisms and effects*. Physics, 2009. **2**.
56. Kharel, P.R., *The synthesis and characterization of multifunctional oxide thin films*, in *PHYSICS(Condensed Matter)*. 2008, School of Wayne State University,: Detroit, Michigan. p. 169.
57. Bombik, A., et al., *Crystal structure of solid solutions  $REFe_{1-x}(Al \text{ or } Ga)_xO_3$  ( $RE=Tb, Er, Tm$ ) and the correlation between superexchange interaction  $Fe^{+3}-O^{2-}-Fe^{+3}$  linkage angles and Néel temperature*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003. **257**(2-3): p. 206-219.

58. Spooren, J., et al., *Subcritical Hydrothermal Synthesis of Perovskite Manganites: A Direct and Rapid Route to Complex Transition-Metal Oxides*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(7): p. 1401-1403.
59. Bae, S.W., P.H. Borse, and J.S. Lee, *Dopant dependent band gap tailoring of hydrothermally prepared cubic SrTi<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M=Ru,Rh,Ir,Pt,Pd) nanoparticles as visible light photocatalysts*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(10): p. 104107.
60. Shreekala, R., et al., *Improved properties of La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films by addition of silver*. Applied Physics Letters, 1999. **74**(19): p. 2857.
61. Bellakki, M.B. and V. Manivannan, *Citrate-gel synthesis and characterization of yttrium-doped multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009. **53**(2): p. 184-192.
62. Chen, F., et al., *Sol-gel derived multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics with large polarization and weak ferromagnetism*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(9): p. 092910.
63. Guo, D., et al., *Effect of annealing temperature on multiferroic properties of Bi<sub>0.85</sub>Nd<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub> thin films prepared by sol-gel method*. Science China Technological Sciences, 2010. **53**(6): p. 1572-1575.
64. Hong, D., S. Yu, and J. Cheng, *Sm-Ti co-substituted BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by sol-gel technique*. Current Applied Physics, 2011. **11**(3): p. S255-S259.
65. Linacero, R., J. Aguado-Serrano, and M.L. Rojas-Cervantes, *Preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> by the sol-gel method assisted by surfactants*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(8): p. 2457-2464.
66. Zhang, Y.L., et al., *Preparation of ZnO nanoparticles by a surfactant-assisted complex sol-gel method using zinc nitrate*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009. **51**(2): p. 198-203.
67. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, eds. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press. 1990.
68. Kirchnerova, J. and D. Klvana, *Synthesis and characterization of perovskite catalysts*. Solid State Ionics, 1999. **123**: p. 307-317.
69. Ruiz de Larramendi, I., et al., *Pr-doped ceria nanoparticles as intermediate temperature ionic conductors*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(17): p. 10981-10990.
70. Liu, T., et al., *A Facile Route to the Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> at Low Temperature*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(9): p. 3060-3063.
71. Farhadi, S. and M. Zaidi, *Bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: A novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. **299**(1-2): p. 18-25.
72. Du, Y., et al., *Enhancement of ferromagnetic and dielectric properties in lanthanum doped BiFeO<sub>3</sub> by hydrothermal synthesis*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **490**(1-2): p. 637-641.
73. Feng, B., H. Xue, and Z. Xiong, *Structure and multiferroic properties of Y-doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics*. Chinese Science Bulletin, 2010. **55**(4-5): p. 452-456.
74. Khomchenko, V.A., et al., *Crystal structure and multiferroic properties of Gd-substituted BiFeO<sub>3</sub>*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(26): p. 262905.
75. Pandit, P., et al., *Effect of coalesce doping of Nd and La on structure, dielectric, and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub>*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(11): p. 114105.
76. Yasui, S., et al., *Analysis for crystal structure of Bi(Fe,Sc)O<sub>3</sub> thin films and their electrical properties*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(2): p. 022906.

77. Wen, Z., et al., *Temperature-dependent leakage current characteristics of Pr and Mn cosubstituted BiFeO<sub>3</sub> thin films*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(20): p. 202904.
78. Singh, S.K., H. Ishiwara, and K. Maruyama, *Room temperature ferroelectric properties of Mn-substituted BiFeO<sub>3</sub> thin films deposited on Pt electrodes using chemical solution deposition*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(26): p. 262908.
79. Liu, H., Z. Liu, and K. Yao, *Improved electric properties in BiFeO<sub>3</sub> films by the doping of Ti*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007. **41**(2): p. 123-128.
80. Mukherjee, S., et al., *Influence of Zr doping on the structure and ferroelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films*. Journal of Applied Physics, 2010. **107**(12): p. 123535.
81. Singh, S.K., K. Maruyama, and H. Ishiwara, *Reduced leakage current in La and Ni codoped BiFeO<sub>3</sub> thin films*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(11): p. 112913.
82. Singh, S.K. and H. Ishiwara, *Excellent Room-Temperature Ferroelectricity in Mn-substituted BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Formed by Chemical Solution Deposition*. MRS Online Proceedings Library, 2006. **933**: p. G03-03.
83. Ning-Xiang, H., et al., *Effects of Substitution of Sm for Bi in BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method*. Chinese Physics Letters, 2010. **27**(2): p. 027704.
84. Reznichenko, L., et al., *On the prospects for technical applications of BiFeO<sub>3</sub> compounds substituted with rare-earth elements*. Bulletin of the Lebedev Physics Institute, 2010. **37**(1): p. 16-17.
85. Wang, J., et al., *Synthesis and ferroelectric properties of Nd doped multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanotubes*. Chinese Science Bulletin, 2010. **55**(16): p. 1594-1597.
86. Ruan, K., et al., *Improved photoluminescence and electrical properties of Eu- and Gd-codoped bismuth titanate ferroelectric thin films*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(8): p. 086104.
87. Wang, X., H. Liu, and B. Yan, *Enhanced ferroelectric properties of Ce-substituted BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by sol-gel process*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2008. **47**(2): p. 124-127.
88. Lan, C., Y. Jiang, and S. Yang, *Magnetic properties of La and (La, Zr) doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics*. Journal of Materials Science, 2010. **46**(3): p. 734-738.
89. Shannigrahi, S.R., et al., *Sc modified multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared through a sol-gel process*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(2): p. 022901.
90. Jain, S.R., K.C. Adiga, and V.R. Pai Verneker, *A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures*. Combustion and Flame, 1981. **40**(0): p. 71-79.
91. Roisnel, T. and J. Rodríguez-Carvajal., *WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis*. Materials Science Forum, 2001. **378-381**: p. 118-123.
92. Young, R.A., *The Rietveld method*, ed. R.A. Young. 1995, Atlanta, USA: Oxford University Press.
93. Ferraro, J.R., K. Nakamoto, and C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*. 2003: Academic Press.
94. Speranskaya, E.I., et al., *The phase diagram of the system bismuth oxide-ferric oxide*. Russian Chemical Bulletin, 1965. **14**(5): p. 873-874.
95. Lisnevskaya, I.V. and A.V. Petrova, *Low-temperature synthesis of the multiferroic compound BiFeO<sub>3</sub>*. Inorganic Materials, 2009. **45**(8): p. 930-934.
96. Valant, M., A.-K. Axelsson, and N. Alford, *Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO<sub>3</sub>*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(22): p. 5431-5436.
97. Selbach, S.M., M.-A. Einarsrud, and T. Grande, *On the Thermodynamic Stability of BiFeO<sub>3</sub>*. Chemistry of Materials, 2008. **21**(1): p. 169-173.

98. Sen, P., et al., *Nanoindentation behaviour of nano BiFeO<sub>3</sub>*. *Ceramics International*, 2012. **38**(2): p. 1347-1352.
99. Dai, Y.R., et al., *Magnetic properties of Ni-substituted BiFeO<sub>3</sub>*. *Physica B: Condensed Matter*, 2012. **407**(3): p. 560-563.
100. Coondoo, I., et al., *Structural, morphological and piezoresponse studies of Pr and Sc co-substituted BiFeO<sub>3</sub> ceramics*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012. **45**(5): p. 055302.
101. Yang, Y., et al., *Structure properties of BiFeO<sub>3</sub> films studied by micro-Raman scattering*. *Journal of Applied Physics*, 2008. **103**(9): p. 093532.
102. Yuan, G.L., S.W. Or, and H.L.W. Chan, *Raman scattering spectra and ferroelectric properties of Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x=0–0.2) multiferroic ceramics*. *Journal of Applied Physics*, 2007. **101**(6): p. 064101.
103. Soler, M.A.G., et al., *Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles*. *Surface Science*, 2007. **601**(18): p. 3921-3925.
104. Mazumder, R., et al., *Particle size dependence of magnetization and phase transition near T<sub>N</sub> in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. *Journal of Applied Physics*, 2006. **100**(3): p. 033908-9.
105. Yang, H., et al., *Size-controlled synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles by a soft-chemistry route*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011. **58**(1): p. 238-243.
106. Chen, P., et al., *Size-Dependent Infrared Phonon Modes and Ferroelectric Phase Transition in BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles*. *Nano Letters*, 2010. **10**(11): p. 4526-4532.
107. Tan, G.-Q., et al., *Controllable Microwave Hydrothermal Synthesis of Bismuth Ferrites and Photocatalytic Characterization*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012. **95**(1): p. 280-289.
108. Kim, A.Y., et al., *Dielectric and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics prepared by hydrothermal synthesis*. *Ceramics International*, 2012. **38**: p. S397-S401.
109. Han, S.H., et al., *Low temperature hydrothermal epitaxy of heteroepitaxial BiFeO<sub>3</sub> film*. *Ceramics International*, 2012. **38**: p. S391-S395.
110. Zheng, Y.-Q., et al., *Self-assembly growth of BiFeO<sub>3</sub> powders prepared by microwave-hydrothermal method*. *Materials Letters*, 2011. **65**(7): p. 1137-1140.
111. Prado-Gonjal, J., et al., *Structural, microstructural and Mössbauer study of BiFeO<sub>3</sub> synthesized at low temperature by a microwave-hydrothermal method*. *Solid State Sciences*, 2011. **13**(11): p. 2030-2036.
112. Palkar, V.R. and R. Pinto, *BiFeO<sub>3</sub> thin films: Novel effects*. *PRAMANA Journal of Physics*, 2002. **58**(5 & 6): p. 1003-1008.
113. Gheorghiu, F.P., et al., *Preparation and properties of (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> multiferroic ceramics*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. **506**(2): p. 862-867.
114. Miao, H., et al., *Co-precipitation/hydrothermal synthesis of BiFeO<sub>3</sub> powder*. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2008. **23**(4): p. 507-509.
115. Weihnacht, M., et al. *Acoustic properties of multiferroics PbFe<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> and BiFeO<sub>3</sub> at Neel temperature*. in *Applications of Ferroelectrics (ISAF/PFM), 2011 International Symposium on and 2011 International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials*. 2011.
116. Uniyal, P. and K.L. Yadav, *Observation of the room temperature magnetoelectric effect in Dy doped BiFeO<sub>3</sub>*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009. **21**(1): p. 012205.
117. Singh, A., A. Gupta, and R. Chatterjee, *Enhanced magnetoelectric coefficient (α) in the modified BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> system with large La substitution*. *Applied Physics Letters*, 2008. **93**(2): p. 022902.

118. Yin, L.H., et al., *Multiferroic and magnetoelectric properties of  $Bi_{1-x}Ba_xFe_{1-x}Mn_xO_3$  system*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(20): p. 205402.
119. Palkar, V.R., K.G. Kumara, and S.K. Malik, *Observation of room-temperature magnetoelectric coupling in pulsed-laser-deposited  $Bi_{0.6}Tb_{0.3}La_{0.1}FeO_3$  thin films*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(15): p. 2856.
120. J. Zapata, J.M.C., W. Lopera, M. E. Gómez, F. Cuellar, P. Prieto, *Fabricación y Caracterización Eléctrica y Estructural de Películas Delgadas de  $BiFeO_3$* . Revista Colombiana de Física, 2008. **40**(1): p. 77-80.

# CAPÍTULO 7

## ANEXOS

### Anexo A. Difracción de Rayos X

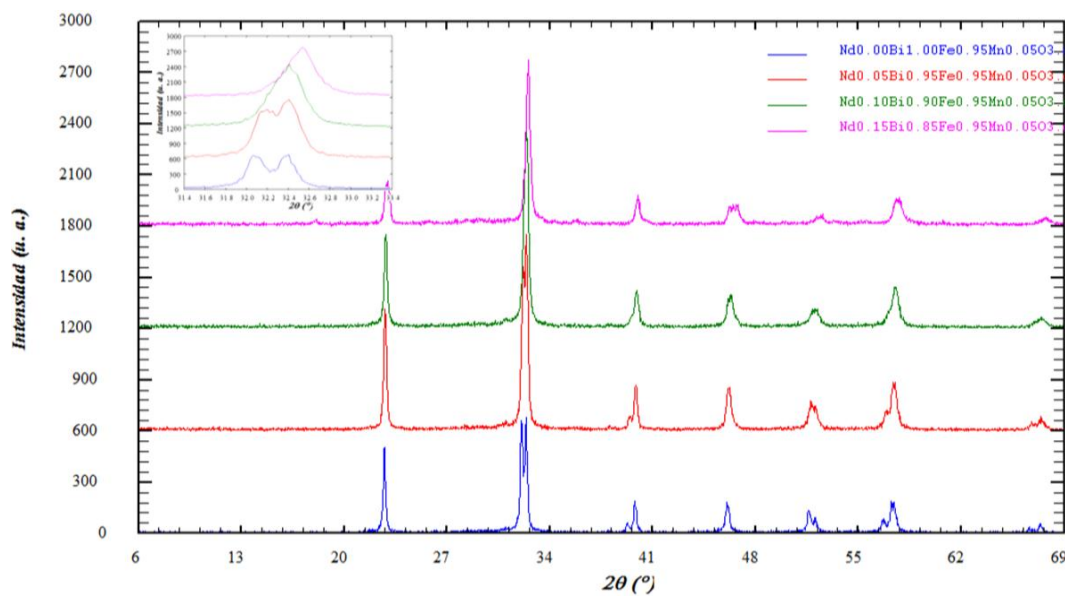


Figura 28. Difractogramas de la Serie de materiales Neodimio-Manganeso obtenidos por método de combustión. En el inserto se aprecia el pico de máxima intensidad.



## Anexo A. Difracción de Rayos X

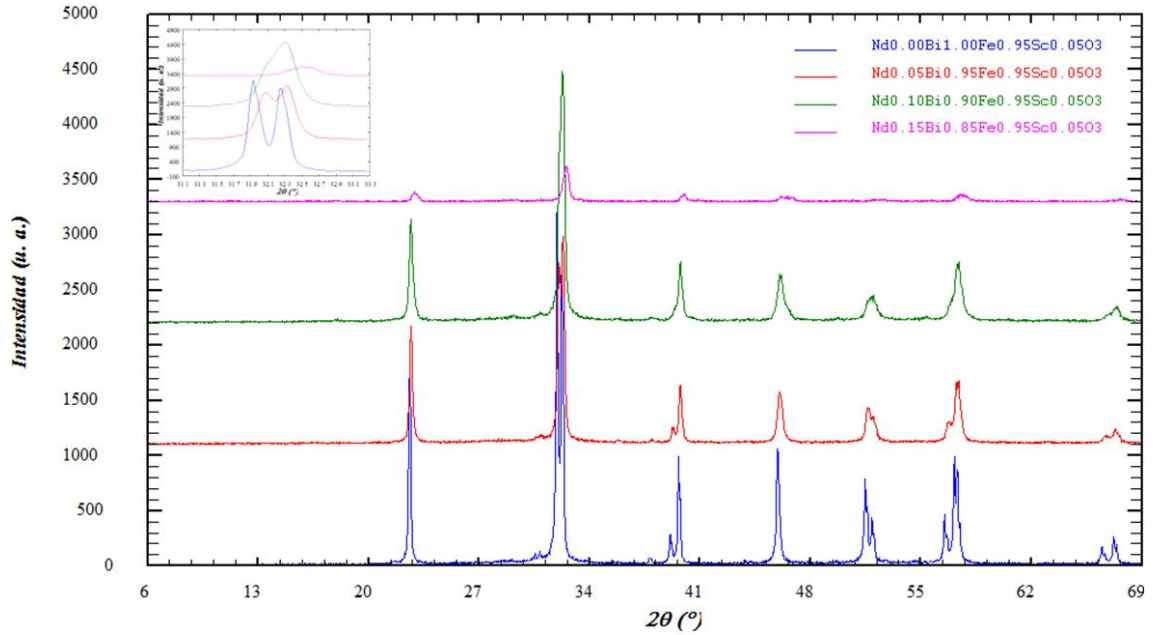


Figura 29. Difractogramas de la Serie de materiales Neodimio-Escandio obtenidos por método de combustión. En el inserto se aprecia el pico de máxima intensidad.

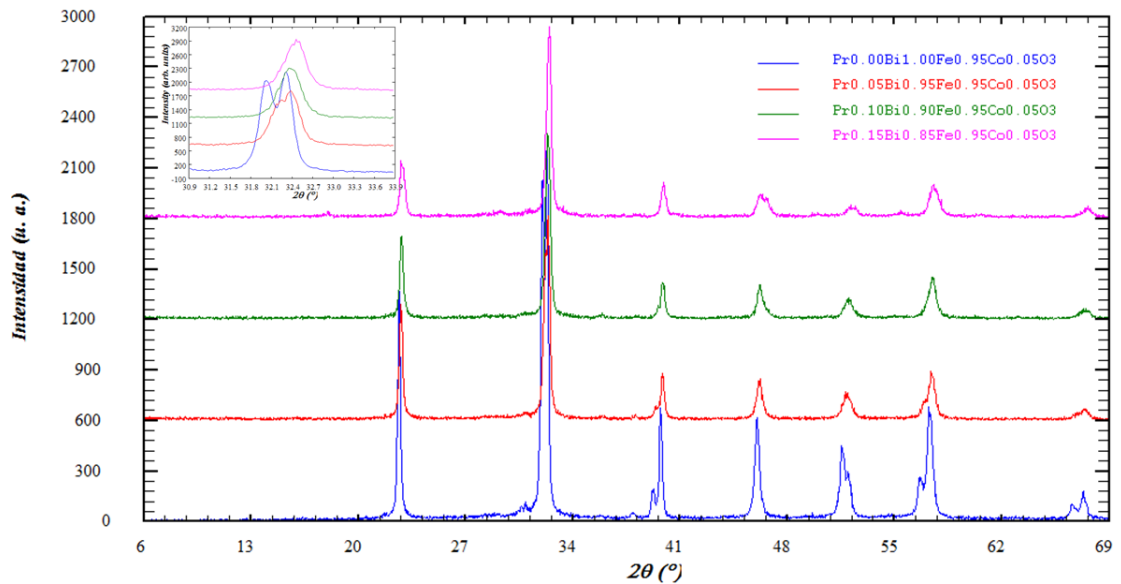


Figura 30. Difractogramas de la Serie de materiales Praseodimio-Cobalto obtenidos por método de combustión. En el inserto se aprecia el pico de máxima.

## Anexo A. Difracción de Rayos X

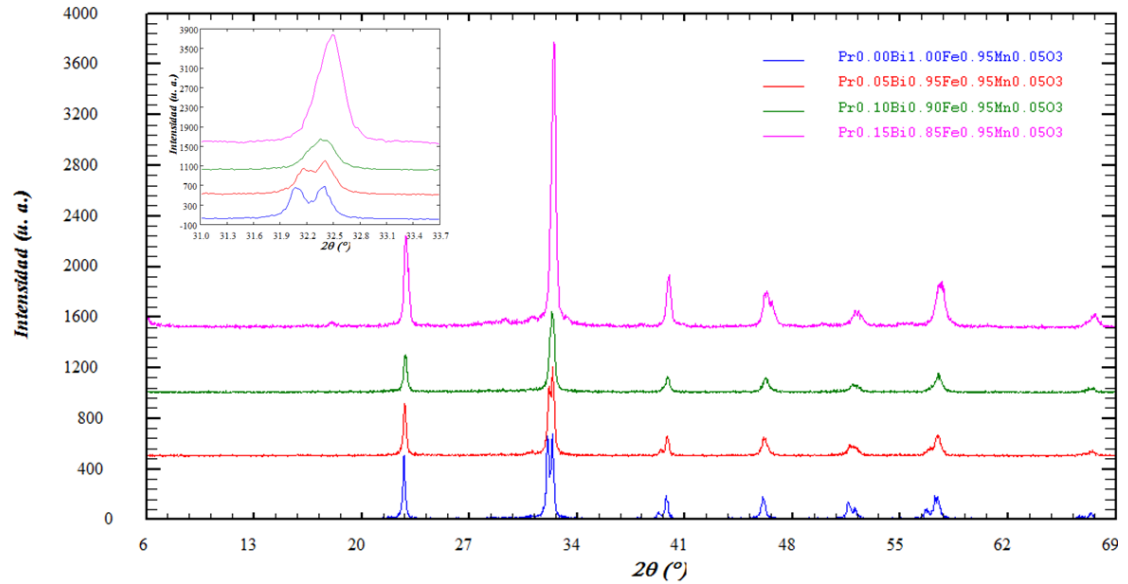


Figura 31. Difractogramas de la Serie de materiales Praseodimio-Manganeso obtenidos por método de combustión. En el inserto se aprecia el pico de máxima intensidad.

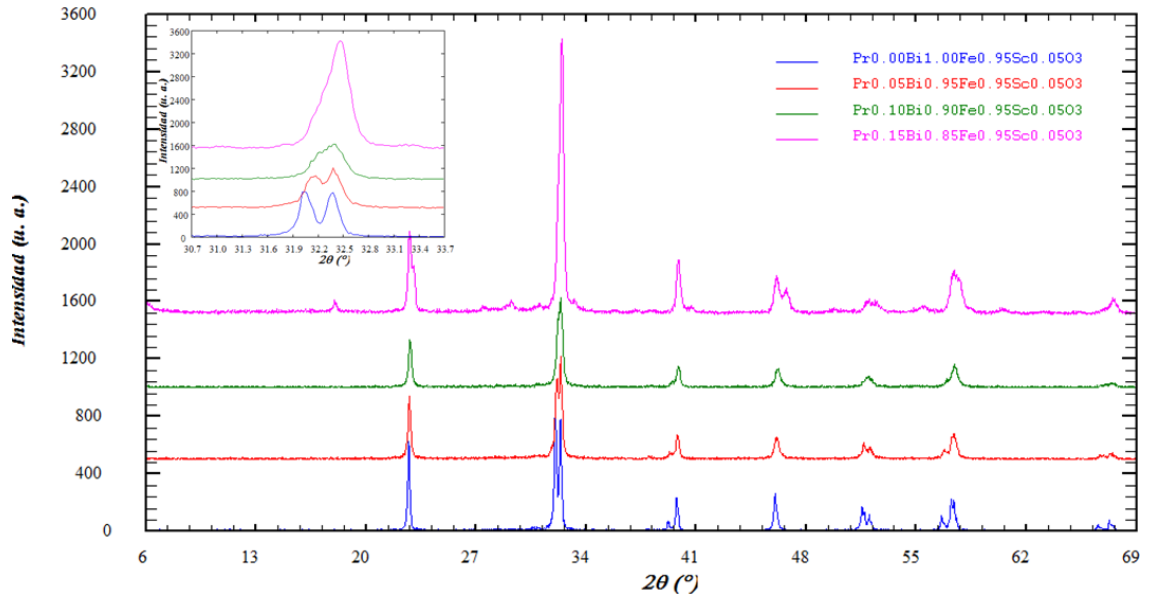


Figura 32. Difractogramas de la Serie de materiales Praseodimio-Escandio obtenidos por método de combustión. En el inserto se aprecia el pico de máxima intensidad.

## Anexo B. Ajustes Rietvelt

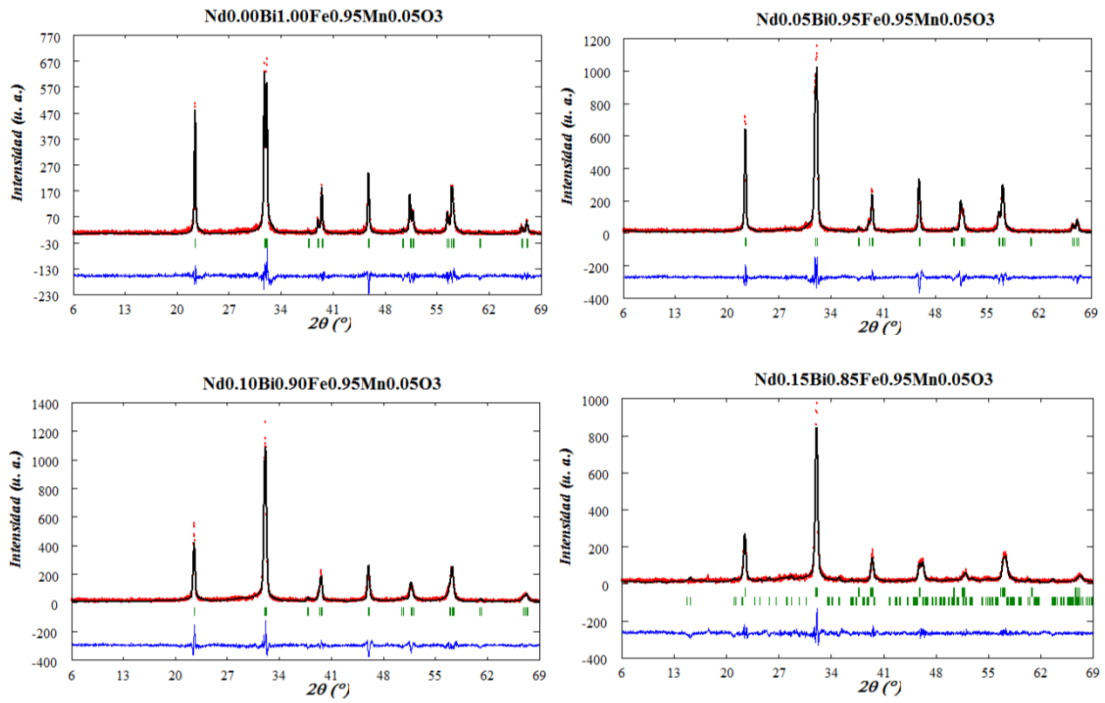


Figura 33. Difractogramas observados (Puntos rojos), calculados (Línea continua negra), diferencias (Línea azul), posiciones de Bragg (Líneas verdes) de las fases  $\text{Nd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  ( $x= 0-0.15$ ). El difractograma para el material  $\text{Nd}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  se ajustó tomando en cuenta la impureza  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

## Anexo B. Ajustes Rietvelt

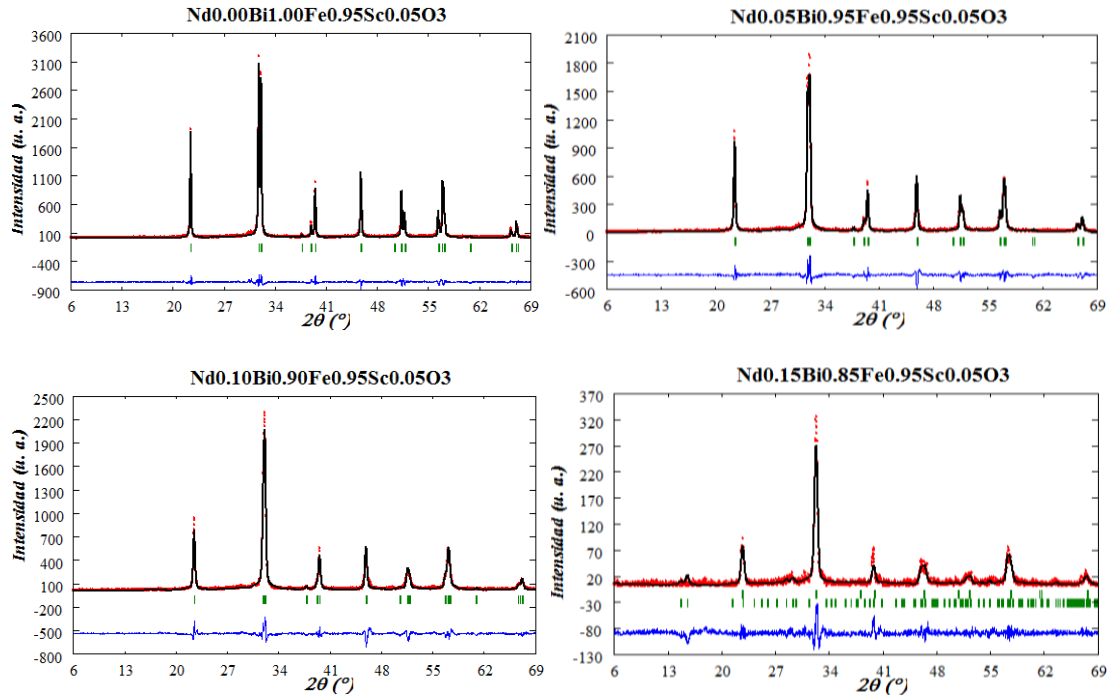


Figura 34. Difractogramas observados (Puntos rojos), calculados (Línea continua negra), diferencias (Línea azul), posiciones de Bragg (Líneas verdes) de las fases  $Nd_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$  ( $x=0-0.15$ ).

## Anexo B. Ajustes Rietvelt

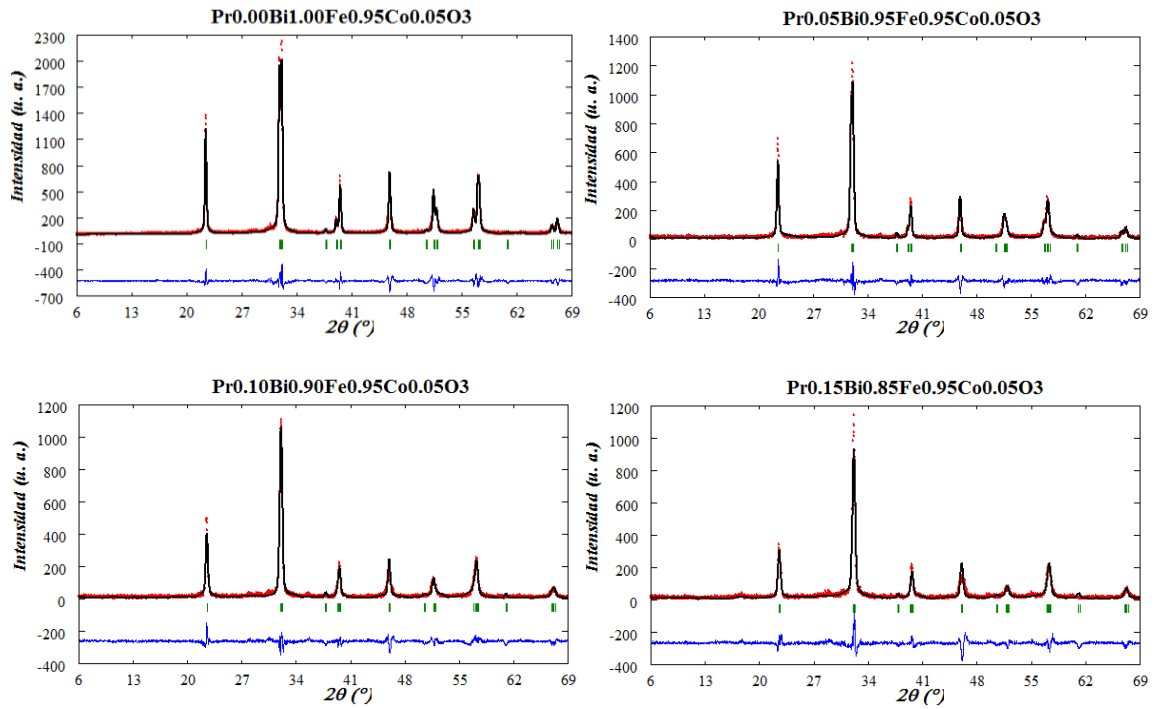


Figura 35. Difractogramas observados (Puntos rojos), calculados (Línea continua negra), diferencias (Línea azul), posiciones de Bragg (Líneas verdes) de las fases  $\text{Pr}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  ( $x=0-0.15$ ).

## Anexo B. Ajustes Rietvelt

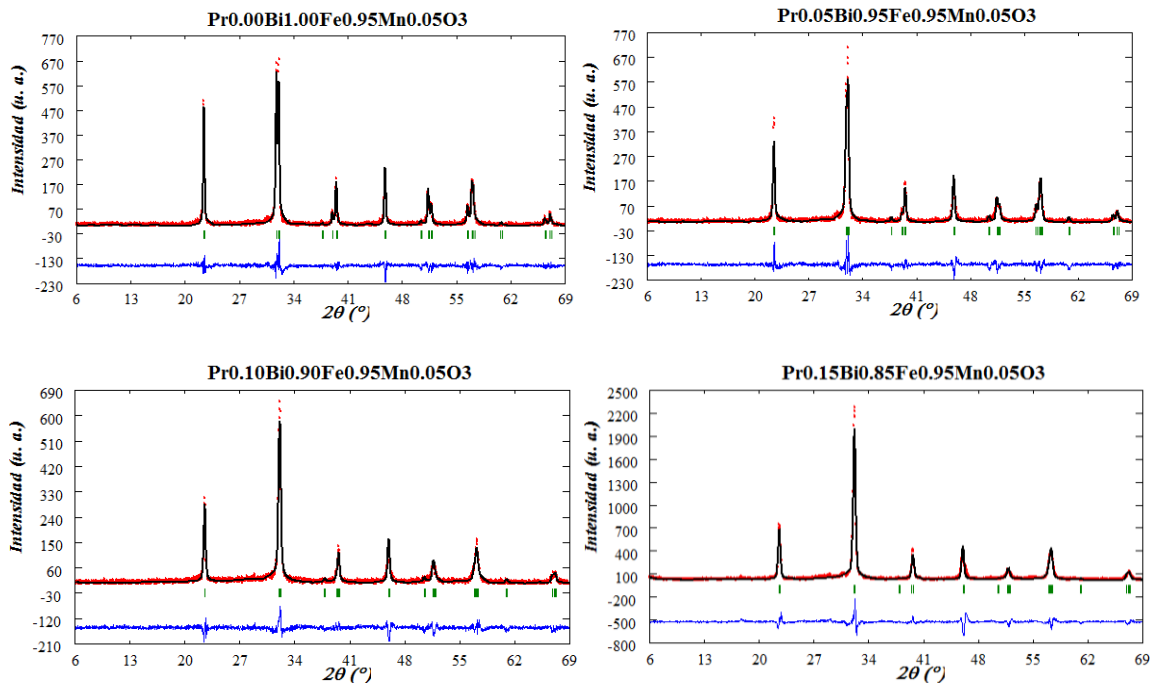


Figura 36. Difractogramas observados (Puntos rojos), calculados (Línea continua negra), diferencias (Línea azul), posiciones de Bragg (Líneas verdes) de las fases  $\text{Pr}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  ( $x=0-0.15$ ).

## Anexo B. Ajustes Rietvelt

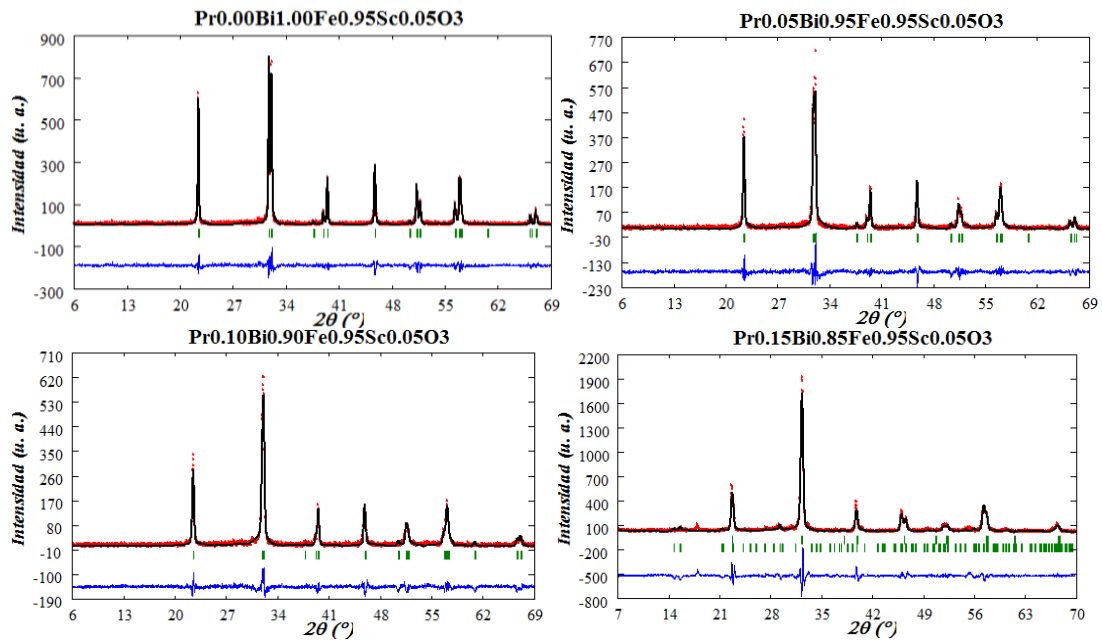


Figura 37. Difractogramas observados (Puntos rojos), calculados (Línea continua negra), diferencias (Línea azul), posiciones de Bragg (Líneas verdes) de las fases  $\text{Pr}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  ( $x = 0-0.15$ ).

## Anexo B. Ajustes Rietvelt

### Tablas parámetros de Red, $\chi^2$ y porcentajes de fases

Tabla 9. Parámetros de red, Chi cuadrada y porcentaje de fases presentes en materiales  $Nd_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$  ( $x=0-0.15$ ) con grupo espacial R3c.

Material	a	b	c	$\chi^2$	% Fases		
					BiFeO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	5.57635	5.57635	13.84946	2.82	98.63	1.36	---
$Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	5.57227	5.57227	13.80528	2.52	98.21	1.79	---
$Nd_{0.10}Bi_{0.90}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	5.56174	5.56174	13.72848	3.59	98.12	1.78	---
$Nd_{0.15}Bi_{0.85}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	5.58506	5.58506	13.78127	2.82	91.03	4.23	4.74

Tabla 10. Parámetros de red, Chi cuadrada y porcentaje de fases presentes en materiales  $Nd_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$  ( $x=0-0.15$ ) con grupo espacial R3c.

Material	a	b	c	$\chi^2$	% Fases		
					BiFeO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$BiFe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$	5.57775	5.57775	13.86610	2.26	99.80	0.20	---
$Nd_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$	5.57472	5.57472	13.82013	2.65	98.75	1.25	---
$Nd_{0.10}Bi_{0.90}Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$	5.56490	5.56490	13.77276	2.87	98.16	1.84	---
$Nd_{0.15}Bi_{0.85}Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$	5.53867	5.53867	13.56570	3.50	89.56	5.64	4.80

Tabla 11. Parámetros de red, Chi cuadrada y porcentaje de fases presentes en materiales  $Pr_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  ( $x=0-0.15$ ) con grupo espacial R3c.

Material	a	b	c	$\chi^2$	% Fases		
					BiFeO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$BiFe_{0.95}Co_{0.05}O_3$	5.57427	5.57427	13.84076	3.59	97.81	2.19	---
$Pr_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$	5.57255	5.57255	13.79269	3.73	98.12	1.88	---
$Pr_{0.10}Bi_{0.90}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$	5.56867	5.56867	13.73435	3.60	98.01	1.91	---
$Pr_{0.15}Bi_{0.85}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$	5.56104	5.56104	13.70122	4.33	91.32	3.56	5.12



## Anexo B. Ajustes Rietvelt

### Tablas parámetros de Red, $\chi^2$ y porcentajes de fases

Tabla 12. Parámetros de red, Chi cuadrada y porcentaje de fases presentes en materiales

$Pr_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$  ( $x=0-0.15$ ) con grupo espacial R3c.

Material	a	b	c	$\chi^2$	% Fases		
					BiFeO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	5.57635	5.57635	13.84946	2.82	99.01	0.99	---
$Pr_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	5.57364	5.57364	13.80919	3.42	98.65	1.35	---
$Pr_{0.10}Bi_{0.90}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	5.56740	5.56740	13.73420	2.52	97.41	2.59	---
$Pr_{0.15}Bi_{0.85}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	5.55954	5.55954	13.70319	3.41	90.07	3.84	6.09

Tabla 13. Parámetros de red, Chi cuadrada y porcentaje de fases presentes en materiales

$Pr_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$  ( $x=0-0.15$ ) con grupo espacial R3c.

Material	a	b	c	$\chi^2$	% Fases		
					BiFeO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$BiFe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$	5.57989	5.57989	13.87024	2.82	99.01	0.99	---
$Pr_{0.05}Bi_{0.95}Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$	5.57708	5.57708	13.82656	2.77	98.16	1.84	---
$Pr_{0.10}Bi_{0.90}Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$	5.57268	5.57268	13.78063	2.83	98.21	1.79	---
$Pr_{0.15}Bi_{0.85}Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$	5.54253	5.54253	13.54648	3.88	90.32	4.84	4.84

### Anexo C. Espectroscopia Raman

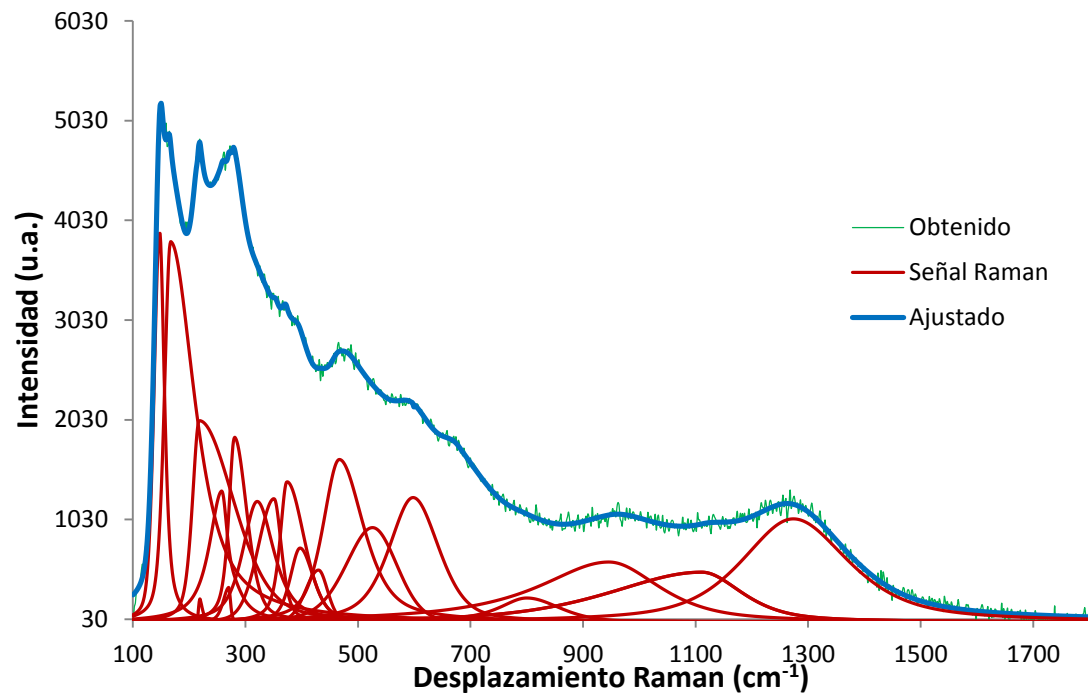


Figura 38. Espectro Raman del material  $Pr_{0.10}Bi_{0.90}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_3$  sintetizado vía combustión.

### Anexo C. Espectroscopia Raman

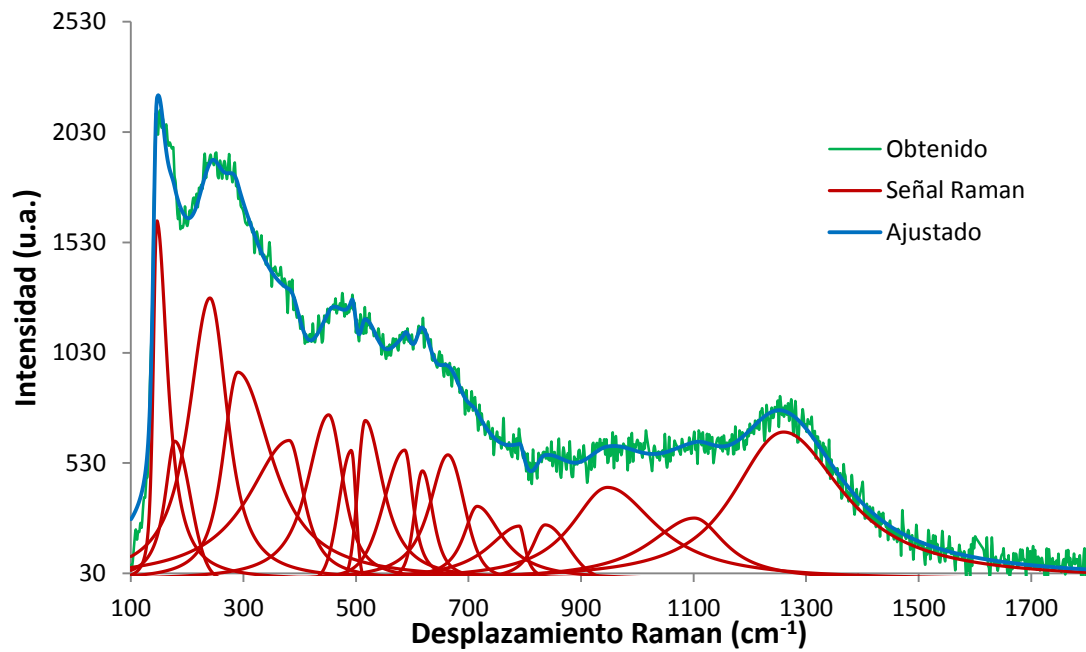


Figura 39. Espectro Raman del material  $\text{Nd}_{0.10}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  sintetizado vía combustión.

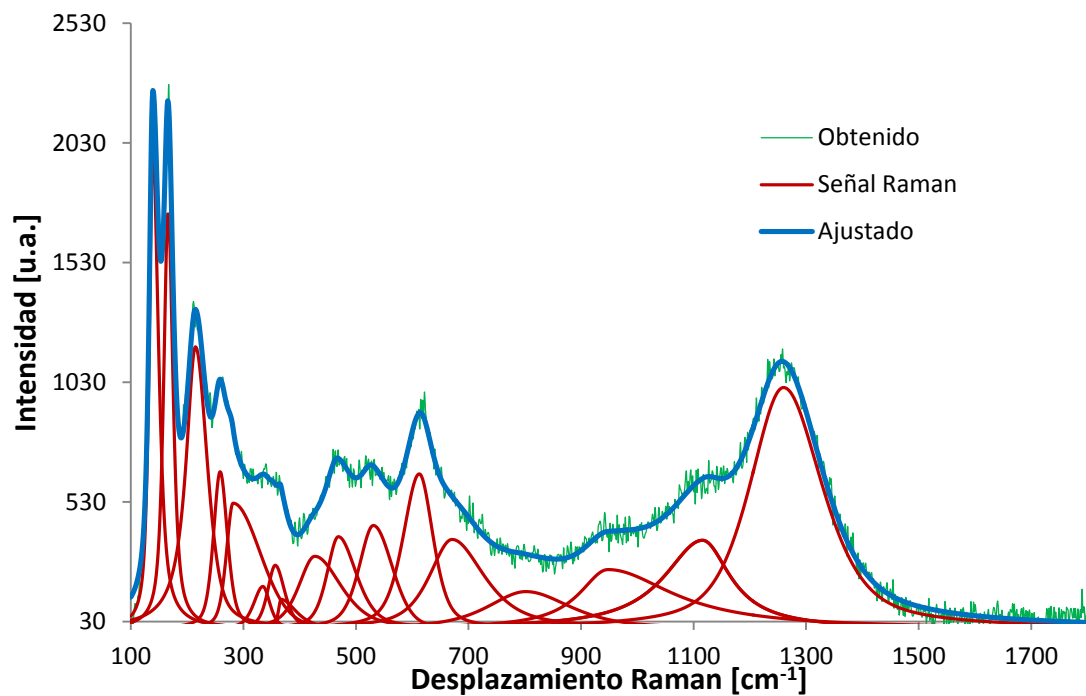


Figura 40. Espectro Raman del material  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  sintetizado vía combustión.

### Anexo C. Espectroscopia Raman

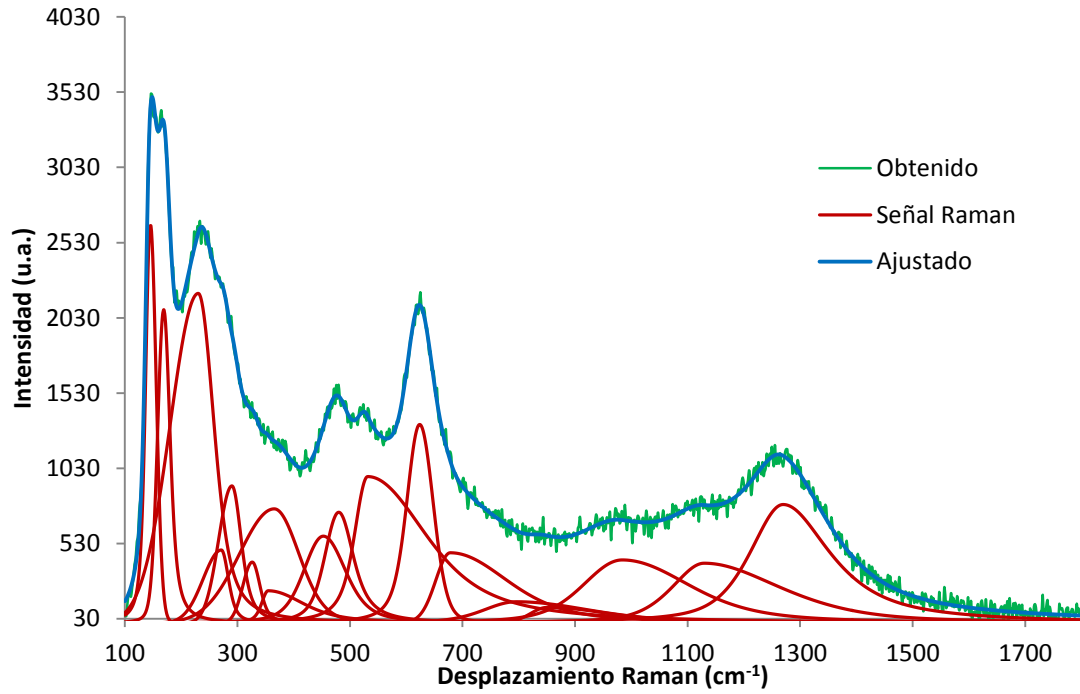


Figura 41. Espectro Raman del material  $\text{Nd}_{0.10}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  sintetizado vía combustión.

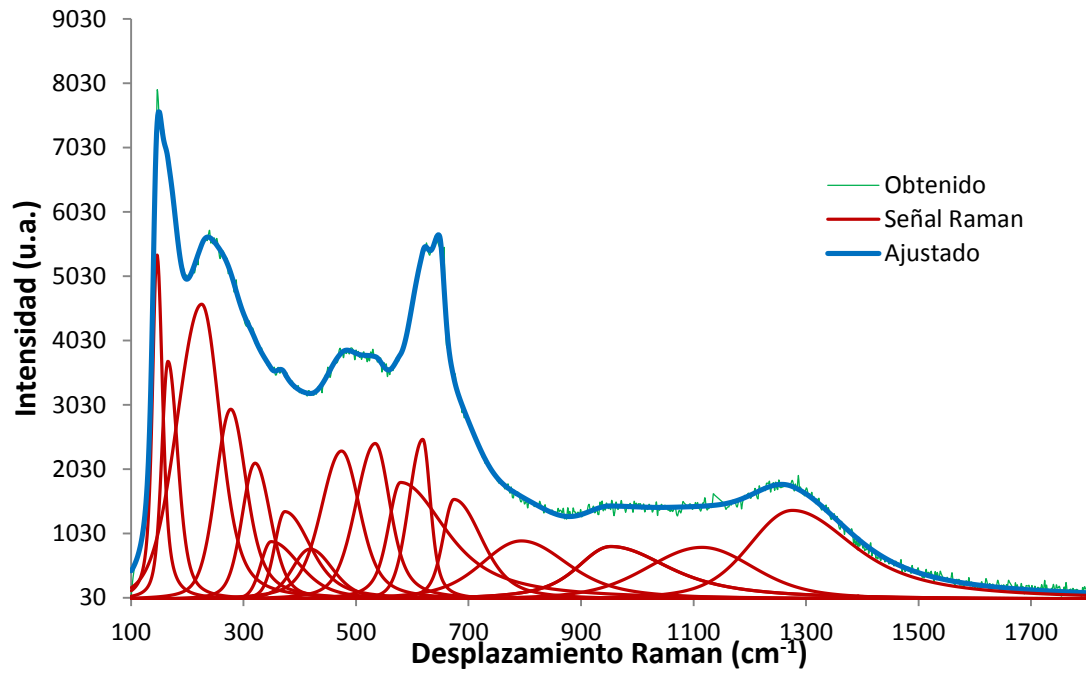


Figura 42. Espectro Raman del material  $\text{Pr}_{0.10}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  sintetizado vía combustión.

### Anexo C. Espectroscopia Raman

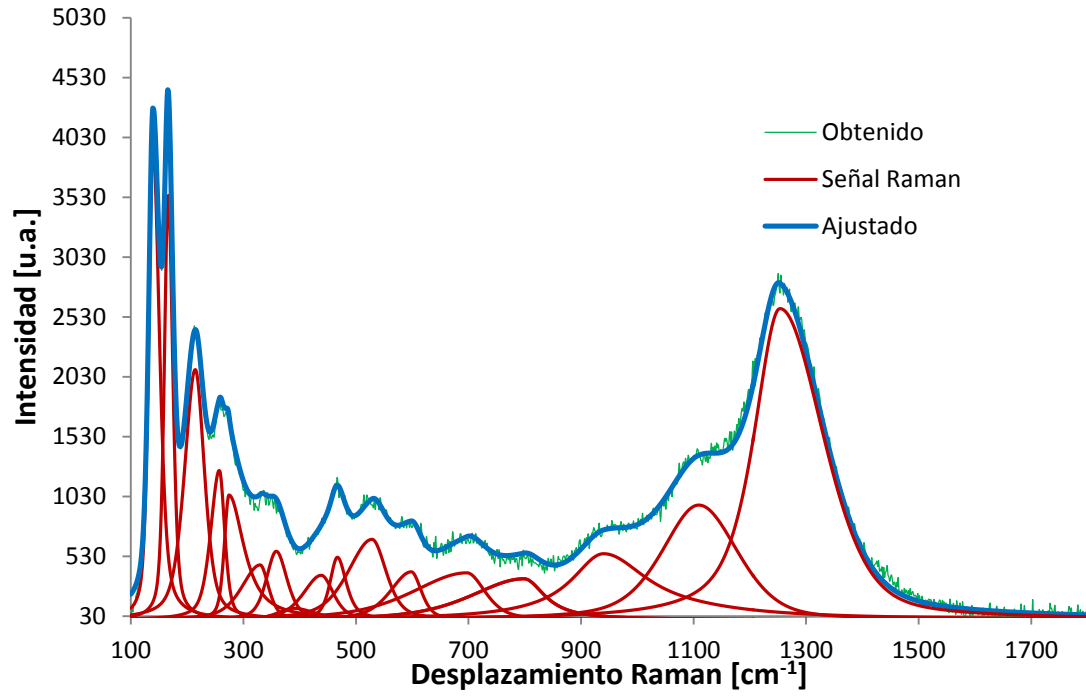


Figura 43. Espectro Raman del material BiFe<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> sintetizado vía combustión.

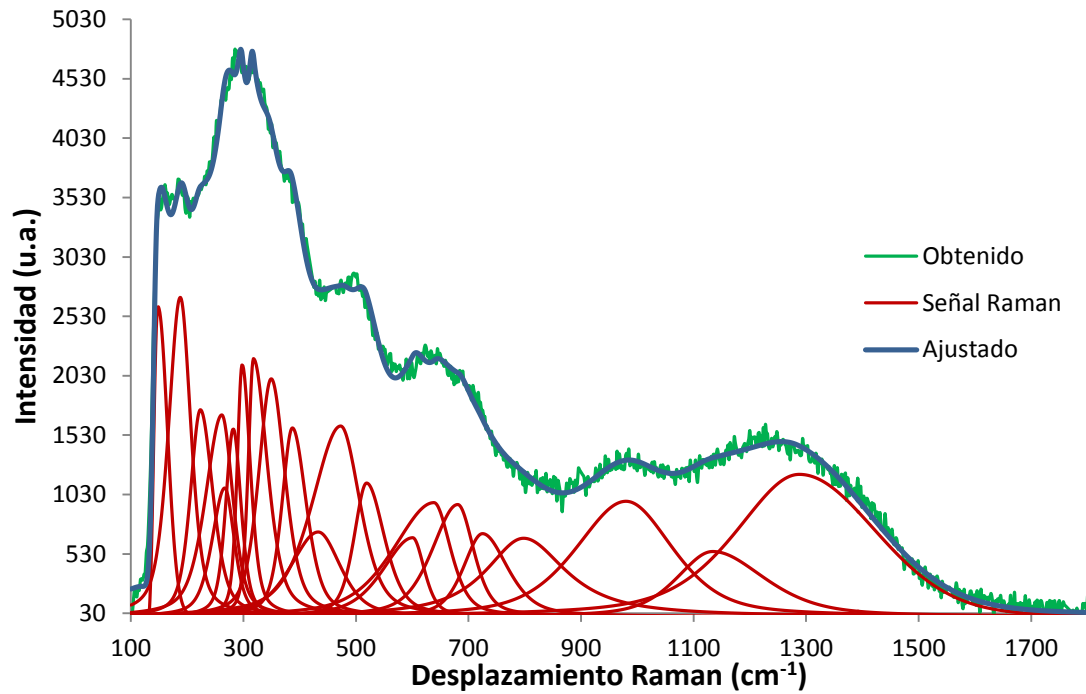


Figura 44. Espectro Raman del material Nd<sub>0.15</sub>Bi<sub>0.85</sub>Fe<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> sintetizado vía combustión.

### Anexo C. Espectroscopia Raman

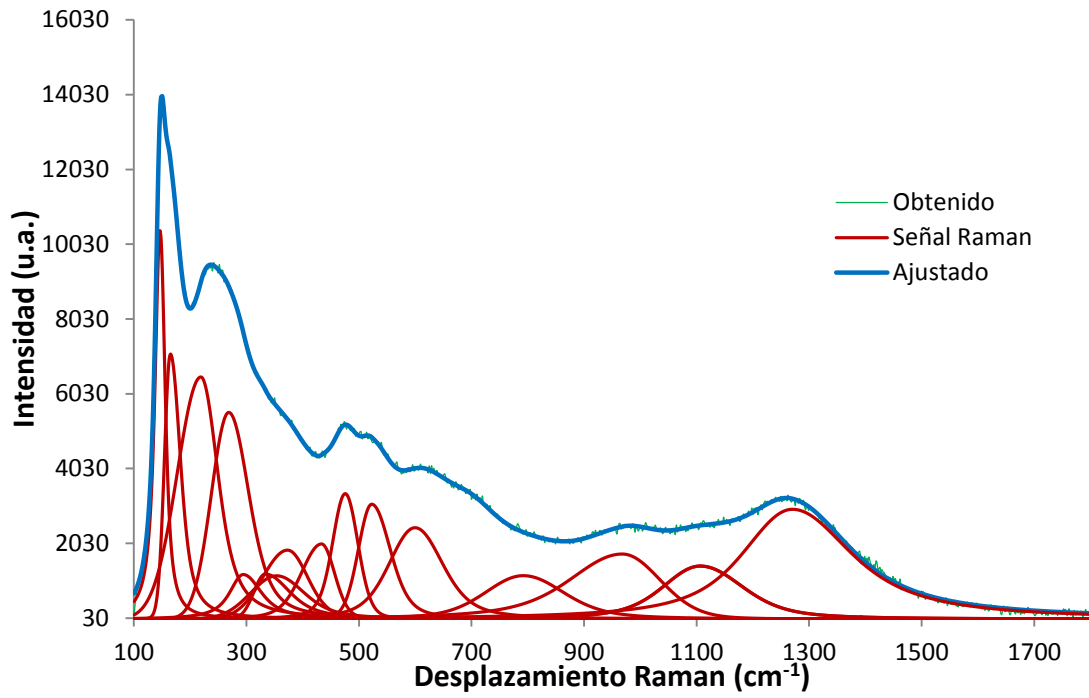


Figura 45. Espectro Raman del material  $Pr_{0.10}Bi_{0.90}Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$  sintetizado vía combustión.

## Anexo D. Medidas de susceptibilidad magnética vs campo magnético aplicado

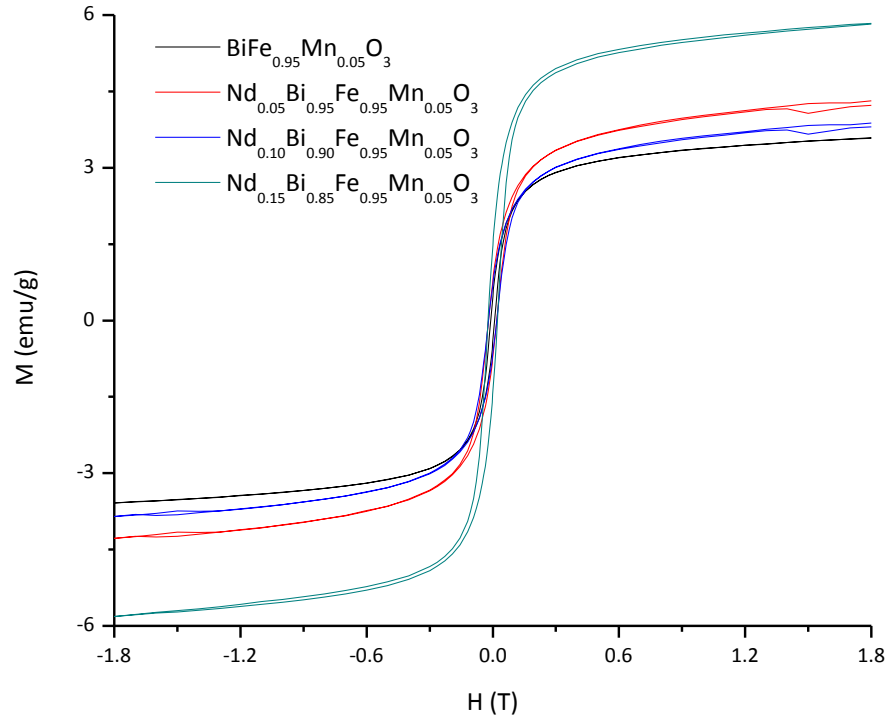


Figura 46. Curvas de imanación vs campo magnético,  $T = 20$  °C, de los materiales de la serie Neodimio – Manganeso sintetizada por método de combustión.

## Anexo D. Medidas de susceptibilidad magnética vs campo magnético aplicado

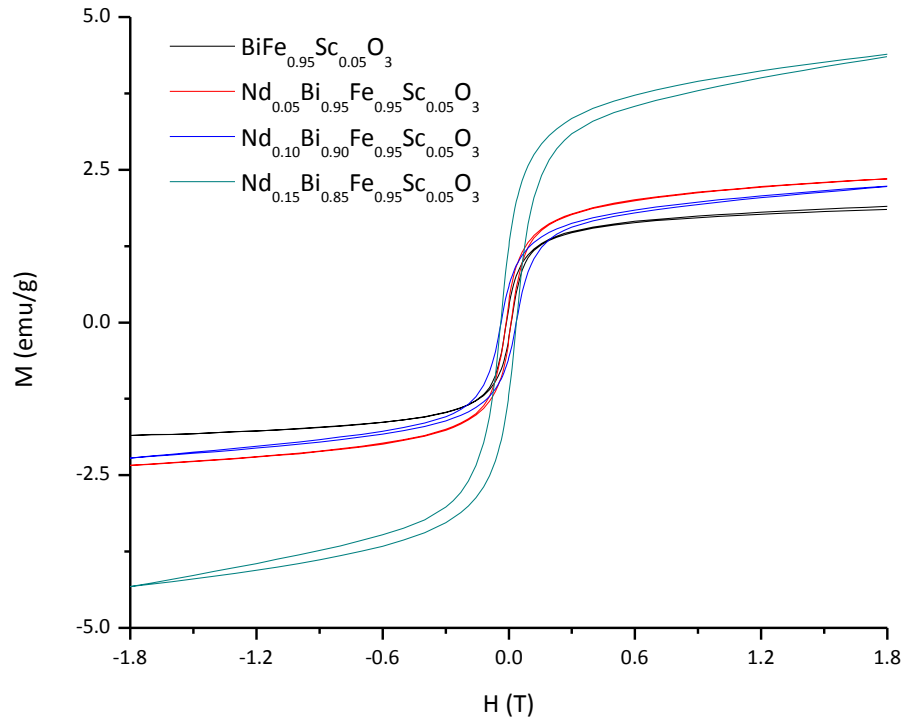


Figura 47. Curvas de imanación vs campo magnético,  $T = 20$  °C, de los materiales de la serie Neodimio – Escandio sintetizada por método de combustión.



## Anexo D. Medidas de susceptibilidad magnética vs campo magnético aplicado

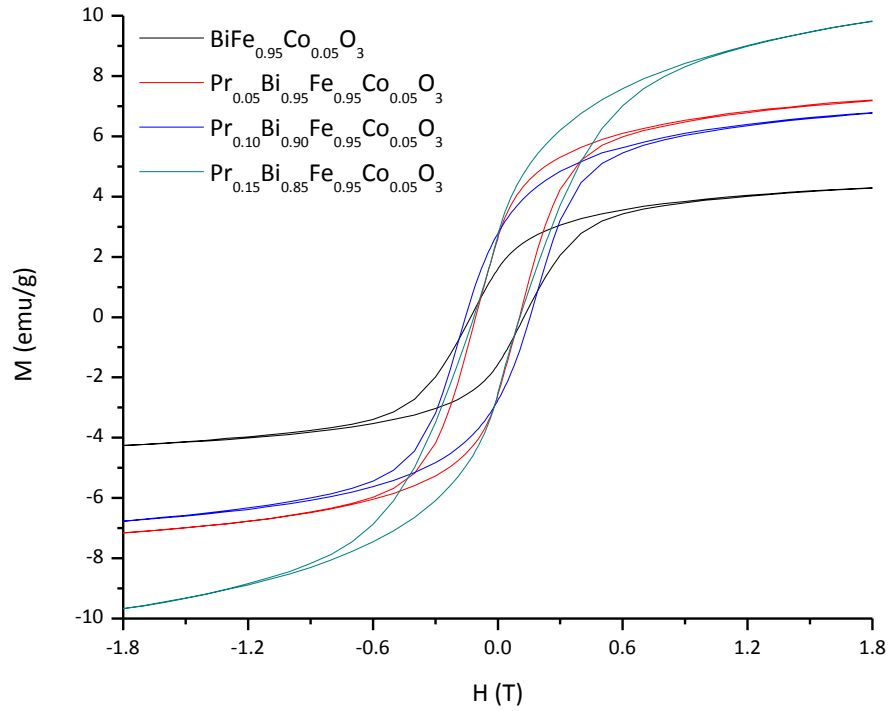


Figura 48. Curvas de imanación vs campo magnético,  $T = 20$  °C, de los materiales de la serie Praseodimio – Cobalto sintetizada por método de combustión.

## Anexo D. Medidas de susceptibilidad magnética vs campo magnético aplicado

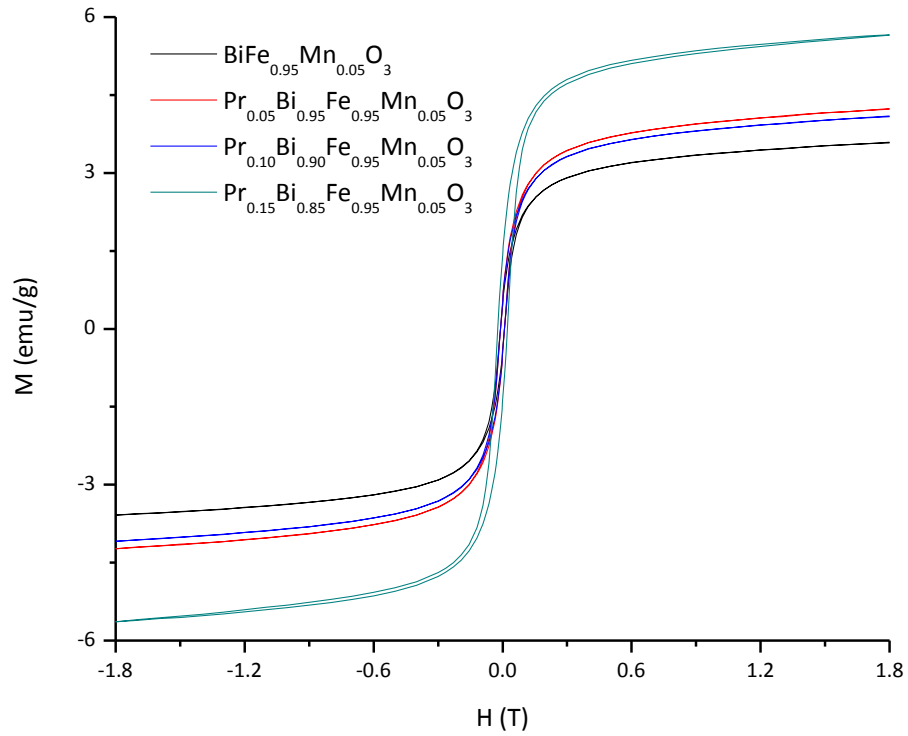


Figura 49. Curvas de imanación vs campo magnético,  $T = 20$  °C, de los materiales de la serie Praseodimio – Manganeso sintetizada por método de combustión.

## Anexo D. Medidas de susceptibilidad magnética vs campo magnético aplicado

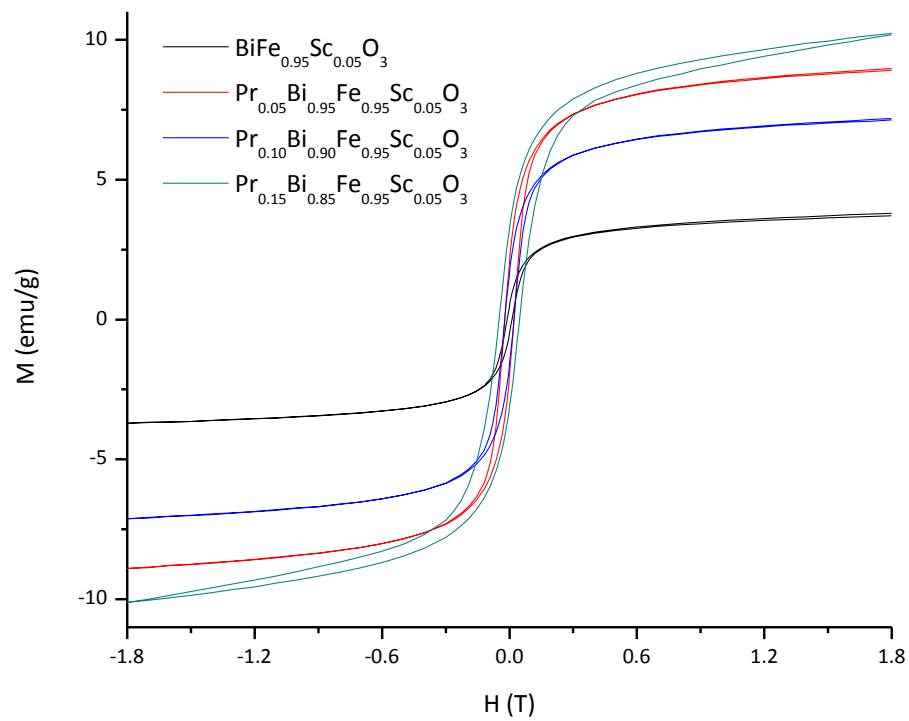


Figura 50. Curvas de imanación vs campo magnético,  $T = 20$  °C, de los materiales de la serie Praseodimio – Escandio sintetizada por método de combustión.

## Anexo E. Medidas de susceptibilidad magnética vs temperatura

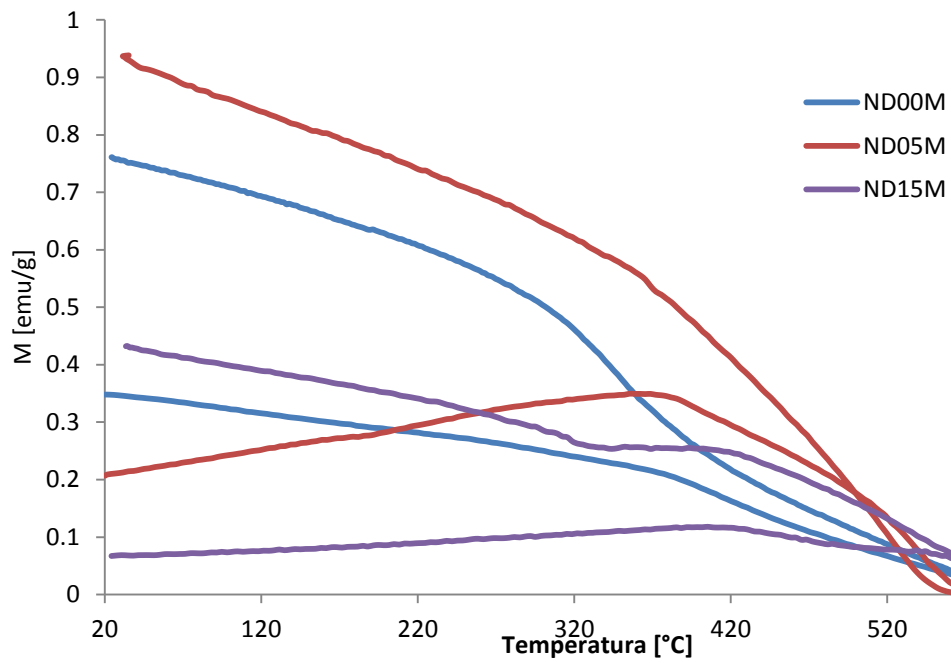


Figura 51. Curvas de magnetización vs temperatura a  $H= 100$  Oe, de las materiales de la serie Neodimio – Manganeso sintetizadas por método de combustión.

## Anexo E. Medidas de susceptibilidad magnética vs temperatura

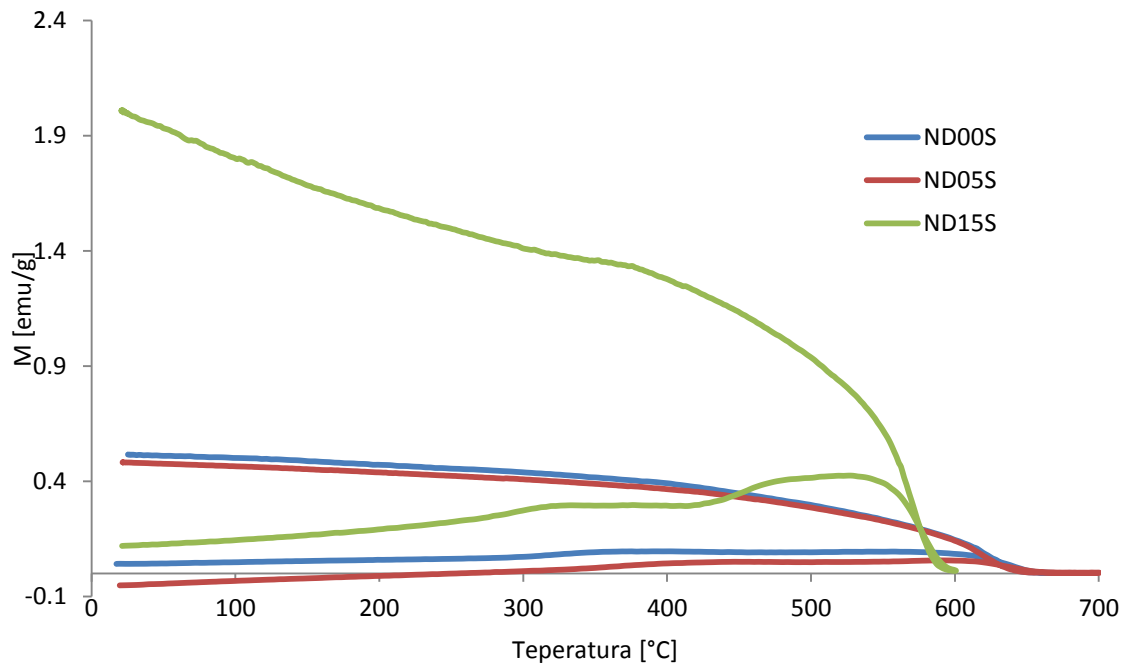


Figura 52. Curvas de magnetización vs temperatura a  $H= 100$  Oe, de las materiales de la serie Neodimio – Escandio sintetizadas por método de combustión.

# CAPÍTULO 8

## AUTOBIOGRAFÍA

---

### Netzahualpille Hernández Navarro

Candidato para el grado de maestro en Ciencias con orientación en Química de los Materiales

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

#### Tesis

“MATERIALES TIPO PEROVSKITA  $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$  (Ln: Pr, Nd; M: Co, Mn, Sc;  $x= 0 - 0.15$ ) PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN MEMORIAS MAGNETOELÉCTRICAS”

Nacido el 19 de Abril de 1988 en la Ciudad de Monterrey, Nuevo León. Hijo del Maestro en Ciencias en Ingeniería de Sistemas Netzahualcóyotl Hernández Rodríguez y de la Maestra en Ciencias en Trabajo Social Patricia Navarro Montejano. Participó activamente en el grupo de investigación a cargo del Dr. Tomás C. Hernández García (2009-2012). Graduado de la Universidad Autónoma de Nuevo León como Licenciado en Química Industrial (2010). Inició sus estudios de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales en Agosto de 2010 con el apoyo del CONACyT. Como parte de su formación realizó una estancia de 6 meses apoyado por el programa de becas MIXTAS del CONACyT en la Universidad del País Vasco (Euskadi, España) bajo la dirección del Dr. José Manuel Barandiarán y el Dr. Jon Gutiérrez.