



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

**“Efecto del tamaño de partícula en las propiedades
magnéticas y dieléctricas del BiFeO_3 ”**

Para obtener el título de:

Ingeniero en Ciencia de los Materiales

Presenta:

Guadalupe Izamar Delgado Angeles

Director de la Tesis: Dr. Félix Sánchez de Jesús

Codirector de la Tesis: Dra. Ana María Bolarín Miró



Mineral de la Reforma, Hgo., a 28 de junio de 2018

Número de control: ICBI-D610/2018
 Asunto: Autorización de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al pasante de la Licenciatura en Ingeniería en Ciencia de los Materiales: **Guadalupe Izamar Delgado Angeles**, quien presenta el trabajo de "Efecto del tamaño de partícula en las propiedades magnéticas y dieléctricas de la BiFeO_3 ", después de revisar el trabajo ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: Dra. Leticia Esperanza Hernández Cruz
 PRIMER VOCAL: Dr. Félix Sánchez de Jesús
 SEGUNDO VOCAL: Dra. Ana María Bolarín Miró
 TERCER VOCAL: Dr. Moisés Ocampo Fernández
 SECRETARIO: Dra. María Isabel Reyes Valderrama
 PRIMER SUPLENTE: Dra. Mirna Alejandra Mesinas Romero
 SEGUNDO SUPLENTE: Ing. Pedro Fernando García

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Paz"

Dr. Oscar Roberto Suárez Caballo
 Director del ICBI



ORSC/MMM

Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por abrirme las puertas del conocimiento, por la formación recibida a lo largo de mis años de estudiante en la institución, así como la oportunidad de relacionarme con todo tipo de personas de las cuales siempre aprendí enormemente.

A los doctores Félix Sánchez de Jesús y Ana María Bolarín Miró por su disposición para instruir con su conocimiento y experiencia en el trabajo constante y organizado el cual se encuentra reflejado en el desarrollo de esta tesis.

A mis profesores por el conocimiento entregado, no solo académicamente; y la motivación transmitida a través de sus experiencias profesionales y personales.

Al equipo del laboratorio de materiales particulados por el apoyo y paciencia que me brindaron durante el proceso de creación de este trabajo.

A mis padres, Bernave y Bonifacia, por su esfuerzo, sacrificio y tenacidad para ayudarme a cumplir mis metas, esperando solo la satisfacción de llegar a ella. También debo agradecerles por la confianza que depositaron en mí en el desafío tan extraordinario e importante de estudiar una ingeniería.

A mis hermanos Bernabe y Agustín, y a mi hermana Karina, por inspirarme con su valentía y dedicación; además de brindarme su apoyo y paciencia, así como enseñarme que el esfuerzo siempre vale la recompensa a pesar del sacrificio.

A mis primos por formar parte de los momentos de distracción que muchas veces necesite para encontrar el enfoque para seguir trabajando.

A la familia Angeles Aguilar por el apoyo en la recta final de mi carrera en el que me mostraron el valor del equilibrio entre trabajo y familia.

A mis amigos por acompañarme tantos años compartiendo esos momentos alegres, por mostrarme esa habilidad de ver las cosas más allá y porque a pesar de las diferencias nuestros propósitos nos llevan por caminos similares.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	II
ÍNDICE DE TABLAS.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
RESUMEN.....	VIII
INTRODUCCIÓN.....	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	5
HIPÓTESIS.....	6
OBJETIVO GENERAL.....	7
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	7
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	8
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	13
2.1 Ferrita de bismuto (BiFeO_3).....	13
2.1.1 Estructura cristalina.....	14
2.1.2 Propiedades.....	15
2.1.3 Aplicaciones.....	17
2.2 Multiferroicos.....	18
2.2.1 Ferroelectricidad.....	19
2.2.2 Ferromagnetismo.....	21
2.2.3 Relación magnetoeléctrica.....	22
2.2.4 Multiferroicos magnetoeléctricos.....	23
2.3 Métodos de síntesis de BiFeO_3	24
2.4 Mecanosíntesis.....	25
2.5 Refinamiento de tamaño de partícula (RTP).....	26
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	28
3.1 Diseño experimental.....	28
3.1.1 Etapa 1. Síntesis de BiFeO_3	29
3.1.2 Etapa 2. Refinamiento de tamaño de partícula.....	30
3.1.3 Etapa 3. Formación de compactos.....	31
3.2 Reactivos y materiales.....	31

3.3 Equipos e instrumentos.....	32
3.3.1 Molino de alta energía (MAE)	33
3.3.2 Horno eléctrico de mufla tubular	35
3.3.3 Difractómetro de rayos X	36
3.3.4 Microscopio electrónico de barrido (MEB)	37
3.3.5 Magnetómetro de muestra vibrante (MMV)	37
3.3.6 Prensa hidráulica ENERPAC	39
3.3.7 Medidor LCR	39
3.4 Procedimiento	40
3.4.1 Etapa 1. Síntesis de ferrita de bismuto (BiFeO_3)	41
3.4.2 Etapa 2. Refinamiento de tamaño de partícula	43
3.4.3 Etapa 3. Formación de compactos	44
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
4.1 Etapa I. Síntesis de BiFeO_3	47
4.1.1 Caracterización cristalográfica	48
4.1.2 Caracterización morfológica.....	49
4.1.3 Distribución de tamaño de partícula.....	51
4.1.4 Caracterización magnética	52
4.2 Etapa II. Refinamiento de tamaño de partícula de BiFeO_3	54
4.2.1 Caracterización cristalográfica	55
4.2.2 Caracterización morfológica.....	56
4.2.3 Distribución de tamaño de partícula.....	58
4.2.4 Caracterización magnética	62
4.3 Etapa III. Formación de compactos	64
4.3.1 Caracterización cristalográfica	64
4.3.2 Caracterización morfológica.....	66
4.3.3 Caracterización magnética	68
4.3.4 Caracterización eléctrica	70
4.3.5 Caracterización dieléctrica	73
CONCLUSIONES	78
REFERENCIAS	80
GLOSARIO	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Óxidos precursores de BiFeO_3	32
Tabla II. Compuesto conductor para recubrimiento en caracterización dieléctrica.	32
Tabla III. Equipos utilizados en el desarrollo experimental.	33
Tabla IV. Ficha técnica horno eléctrico modelo STF544559C	35
Tabla V. Óxidos precursores para mecano síntesis.....	41
Tabla VI. Valores de ciclo de histéresis magnética de cada tiempo de molienda.	63
Tabla VII. Susceptibilidades magnéticas.....	69
Tabla VIII. Densidades de compactos después del prensado y sinterizado.	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Estructura perovskita ideal.....	14
Figura 2. 2. Estructura perovskita deformada.	15
Figura 2. 3. Ciclo de histéresis de polarización eléctrica.....	19
Figura 2. 4. Desplazamiento del catión B en la estructura tipo perovskita.	21
Figura 2. 5. Ciclo de histéresis magnético.	22
Figura 2. 6. Acoplamiento cruzado o simultáneo.	23
Figura 2. 7. Proceso de mecano-síntesis.	26
Figura 2. 8. Disminución de tamaño de partícula por molienda de alta energía.	27
Figura 3. 1. Diagrama general de trabajo.....	28
Figura 3. 2. Diagrama etapa 1.	29
Figura 3. 3. Diagrama etapa 2.	30
Figura 3. 4. Diagrama etapa 3.	31
Figura 3. 5. Molino de alta energía modelo SPEX 8000D.....	34
Figura 3. 6. Horno eléctrico de mufla tubular de alta temperatura Lindberg blue.....	35
Figura 3. 7. Difractómetro de rayos X de la marca Inel Modelo Equinox 2000.	36
Figura 3. 8. Microscopio electrónico de barrido, marca Jeol, modelo JSM-6300.....	37
Figura 3. 9. Magnetómetro de muestra vibrante Micro Sense, modelo EV7.....	38
Figura 3. 10. Prensa hidráulica Enerpac, modelo IPE-5005.	39
Figura 3. 11. LCR de banco modelo Hioki 3532-50.	40
Figura 3. 12. Óxidos precursores para síntesis de BiFeO_3	41
Figura 3. 13. BiFeO_3 sintetizada a partir de óxidos precursores por molienda, durante 5 horas.	42
Figura 3. 14. BiFeO_3 para sinterizar a 650°C	42
Figura 3. 15. Polvos de diferentes tiempos de molienda.....	43
Figura 3. 16. Pastillas compactadas sometidas a distintos tiempos de molienda.	44
Figura 3. 17. Pastillas de los distintos tiempos de molienda antes de sinterizar.	45
Figura 3. 18. Probetas cilíndricas para medidas dieléctricas.	45
Figura 3. 19. Pruebas dieléctricas.....	46
Figura 4. 1. Difractograma de la mezcla de óxidos precursores antes y después de la molienda.....	48

Figura 4. 2. Micrografías obtenidas con MEB, a diferentes aumentos, de polvo sintetizado mediante molienda de alta energía y sometidos a tratamiento térmico.....	50
Figura 4. 3. Distribución de tamaño de partícula de polvo sintetizado por molienda de alta energía y tratamiento térmico.....	51
Figura 4. 4. Ciclos de histéresis magnético de polvos precursores: Fe_2O_3 y Bi_2O_3	52
Figura 4. 5. Ciclo de histéresis magnético de polvo sintetizado mediante molienda de alta energía y sometido a tratamiento térmico.	53
Figura 4. 6. Difractogramas polvos de BiFeO_3 sintetizados mediante molienda y tratamiento térmico a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2h y posteriormente, sometidos a refinamiento de tamaño de partícula (RTP).	55
Figura 4. 7. Micrografías obtenidas con MEB de polvos sintetizados mediante molienda de alta energía de mezclas estequiométricas durante 5 h y tratamiento térmico a $650\text{ }^\circ\text{C}$, durante 2h; sometido a diferente tiempo de RTP (a) 10min (b) 30min (c) 60min.....	57
Figura 4. 8. Distribución de tamaño de partícula de los distintos tiempos de molienda. ...	59
Figura 4. 9. Gráficos independientes de distribución de tamaño de partícula para a) 10min b) 30min y c) 50min.	60
Figura 4. 10. Ciclos de histéresis magnética de los distintos tiempos de refinamiento de tamaño de partícula.....	62
Figura 4. 11 Estructura cristalina de las pastillas generadas de los diferentes tiempos de molienda.....	65
Figura 4. 12. Micrografías de compactos de diferentes tiempos de molienda prensados a 900 MPa y sinterizados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.	67
Figura 4. 13. Ciclos de histéresis magnética de pastillas compactadas a diferentes tiempos de molienda.	68
Figura 4. 14. Resistividad de compactos de diferentes tiempos de remolienda.....	70
Figura 4. 15. Pruebas de conductividad a los compactos sinterizados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.	72
Figura 4. 16. Permitividad relativa para cada tiempo de molienda.....	74
Figura 4. 17. Pérdidas dieléctricas de pastillas compactadas y sinterizadas.....	76

RESUMEN

Los materiales multiferroicos son aquellos que pueden combinar más de un orden ferroico, ya sea, eléctrico, magnético o elástico en una misma fase, lo cual posibilita su aplicación en dispositivos de almacenamiento de información ya que en la era actual la industria de la electrónica necesita mejorar la eficacia de estos dispositivos; por lo cual dentro de los pocos materiales que presentan esta característica se encuentra la ferrita de bismuto (BiFeO_3) que presenta orden ferroeléctrico y simultáneamente antiferromagnetismo; sin embargo, debido a la técnica de mecano-síntesis es posible modificar este último orden ferroico para obtener el material con las características adecuadas.

La importancia de este trabajo se encuentra en la caracterización del material elegido, pues al ser sometido a mecano-síntesis o activación mecánica, debido a la posibilidad de transformar el orden ferroico, se comprueba, con las diferentes técnicas que consisten en: difracción de rayos X (DRX) para comprobar que con la técnica de síntesis y el posterior refinamiento de tamaño el compuesto deseado se obtiene relativamente puro; por otro lado, la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y distribución de tamaño de partícula son utilizadas para identificar la morfología y las dimensiones de los polvos sintetizados y tratados por remolienda, con el fin de explicar que es posible modificar el orden antiferromagnético al disminuir el tamaño de grano, lo cual se confirma con la caracterización magnética, ya que con las curvas de histéresis que se obtienen se observa en un principio que el material es antiferromagnético pero al aumentar el tiempo de molienda se distinguen variaciones en los valores de coercitividad y magnetización de saturación, lo cual indica que el proceso es el correcto pues es lo que se requiere que ocurra en el material después de la remolienda, lo que verifica el cambio de orden magnético. Otra parte importante de la caracterización es el orden eléctrico, pues como se menciona, la ferrita de bismuto (BiFeO_3) presenta orden ferroeléctrico por lo tanto es importante sustentar esta información, para lo cual se miden la resistencia, resistividad, y la capacitancia del material.

Con todos estos análisis es posible determinar las propiedades de la ferrita de bismuto (BiFeO_3) como material multiferroico, lo cual es el objetivo principal que se desarrolla en

esta tesis; por lo tanto, al comprobarse la modificación del orden magnético de este material, la técnica de síntesis seleccionada tanto como el refinamiento posterior resulta exitosa por su eficacia y sobre todo lo económicas en comparación a otros métodos en los que no se obtienen resultados tan evidentes.

INTRODUCCIÓN

La industria de la electrónica busca, de una manera constante y dinámica, optimizar sus recursos en cuanto a almacenamiento de información [1]; dentro de los materiales capaces de lograr esto, se encuentran los denominados genéricamente multiferroicos, que presentan alguna de las tres propiedades ferroicas, ya sean eléctricas, magnéticas o elásticas de manera simultánea [2], lo cual es consecuencia de su estructura cristalina (tipo perovskita) y la configuración electrónica de los átomos que la componen, proporcionándoles la capacidad de almacenar grandes cantidades de información en muy poco espacio y de manera muy rápida [2].

El interés por disponer de propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas en un mismo sistema surgió en la década de los 60's, cuando investigadores intentaron combinar estos dos órdenes ferroicos en un mismo material [5], para lo cual mezclaron dos compuestos que poseían estas propiedades de manera independiente. Este tipo de investigaciones [5] se basaron en la posibilidad de obtener un material en el que un campo eléctrico externo no solo cambie su polarización eléctrica, sino también su magnetización, y de forma similar, que un campo magnético sea capaz de transformar la polarización eléctrica. Existe una consideración en la cual si el material posee órdenes ferroeléctrico y antiferromagnético acoplados entre sí, el material se definirá como multiferroico magnetoeléctrico; ya que este acoplamiento entre los dos parámetros se puede presentar de dos maneras, en primer lugar puede ser directo, es decir, que el campo eléctrico provoque magnetización o que el campo magnético provoque polarización eléctrica, o por otro lado puede presentar comportamiento indirecto, a través de deformaciones en la red [5].

Tomando en cuenta lo descrito anteriormente y desde el punto de vista funcional, este fenómeno es muy atractivo, ya que los materiales multiferroicos magnetoeléctricos lograrían emplearse en dispositivos miniaturizados de bajo consumo para tecnologías magnéticas, como lo son, detectores de campo magnético de alta sensibilidad con operación a temperatura ambiente, componentes magnéticos sintonizables eléctricamente, tecnologías de comunicación en microondas [5], o dispositivos de

almacenamiento, como memorias no volátiles con escritura eléctrica y lectura magnética, así como memorias de múltiples etapas, transductores, actuadores, dispositivos lógicos de cuatro estados y sensores magnetoeléctricos [3], [5], [6].

Por lo tanto, para que un material sea un multiferroico práctico para las funciones mencionadas, debe ser simultáneamente ferromagnético y ferroeléctrico, es decir, presentar ordenamiento magnético y eléctrico al mismo tiempo. Esto por consiguiente, limita las propiedades físicas, estructurales, electrónicas y magnéticas solo a las que ocurren tanto en materiales ferromagnéticos como en ferroeléctricos; debido a lo anterior, para emplear los multiferroicos magnetoeléctricos, es deseable que estos compuestos posean determinadas características [3], tales como: bajas pérdidas de tangente, baja conductividad eléctrica, momento magnético y susceptibilidad magnetoeléctrica considerable, así como altos valores de temperatura de transición eléctrica y magnética.

Sin embargo, aunque este tipo de materiales con más de un orden ferroico resulten atractivos, existen muy pocos que lo presentan, uno de ellos, y el único que la presenta por encima de la temperatura ambiente es la ferrita de bismuto, BiFeO_3 [3]. A pesar de esto, uno de los principales inconvenientes del mencionado compuesto, es que presenta orden ferroeléctrico, pero no ferromagnético, en contraste, su comportamiento magnético es antiferromagnético, por lo que este ordenamiento se debe modificar; para lograrlo, existen diversas rutas, una de ellas es la que se estudiará en esta tesis, la disminución de tamaño de partícula, para obtener un valor adecuado que permita romper el orden antiferromagnético [7], [8].

De acuerdo con lo anterior, la estructura cristalina influye en las propiedades ferroicas, por lo que en las perovskitas tradicionales (ABX_3) la ferroelectricidad se atribuye a la acción de un metal de transición (A) localizado en el intersticio octaédrico con capa d vacía mientras que el comportamiento ferromagnético requiere de un catión, en este caso el B, que posea el orbital d semilleno [9], por lo que se pensaría que la existencia de polarización eléctrica y magnetización simultánea es incompatible; lo que contribuye a la dificultad de que en este tipo de materiales se presente más de un orden ferroico, sin embargo, esta contradicción es perturbada con la introducción de un catión con actividad estereoquímica como el Bi^{3+} que se enlaza covalentemente con el ion O^{2-} permitiendo

que ambas características, distorsión ferroeléctrica y ferromagnética, coexistan en una misma fase.

Adicionalmente, la escasez de fases multiferroicas, de orden ferroeléctrico y ferromagnético, se puede explicar teniendo en cuenta factores intrínsecos, como simetría, propiedades químicas o electrónicas; o extrínsecos, como los métodos de síntesis y procesado [5], debido a la importancia de estos para que no se presenten otras fases y se obtenga una ferrita de bismuto (BiFeO_3) pura, se han desarrollado diversas técnicas para la síntesis de BiFeO_3 , entre las que destaca la mecano-síntesis de alta energía, que es una técnica económica pues no ocurre cambio de estado en la materia, ya que se basa en reacciones en estado sólido [10], por lo que este método de sintetización es atractivo para este tipo de compuesto, ya que en trabajos anteriores, Pedro y col. [11], demostraron que es posible obtener una fase relativamente pura a temperatura ambiente con propiedades multiferroicas.

La generación de defectos cristalinos y la acumulación de tensión en la red durante el proceso de mecano-síntesis también conocido como aleación mecánica, que es una técnica de procesos difusivos a escala atómica, inducidos por condiciones locales de presión y temperatura, generadas en la microestructura de las partículas por la acción de bolas de alta energía, sintetiza las fases a causa del repetitivo aplanamiento, fraccionamiento y soldadura “en frío” de las partículas presentes en la mezcla [10].

Tomando en consideración lo mencionado anteriormente, el mayor atractivo que presentan los multiferroicos se debe a las mejoras que ofrece en la industria de almacenamiento de información [5], debido a la posibilidad de combinar las mejores cualidades de las memorias ferroeléctricas de acceso aleatorio (FeRAMs) y las memorias magnéticas de acceso aleatorio (MRAMs), para operaciones de escritura rápidas y de bajo consumo eléctrico, y operaciones de lectura magnéticas no destructivas [11], [12].

Por lo que a lo largo de este trabajo, se presentará una descripción acerca de los trabajos ya realizados sobre este tema, destacando la importancia y las complicaciones de la ferrita de bismuto (BiFeO_3) como material multiferroico, además de los métodos de síntesis utilizados hasta ahora que presentan los mejores resultados; posteriormente, en

el capítulo dos se describirán los conceptos esenciales para la interpretación adecuada de las propiedades y características del material a estudiar en este trabajo, así como las técnicas que aplicadas al material para mejorar sus propiedades; en seguida, en el desarrollo experimental (capítulo tres), se describe detalladamente el proceso dividido en tres etapas, donde se indica cómo se realizará la síntesis y caracterización de ferrita de bismuto (BiFeO_3), así como la aplicación de remolienda a diferentes tiempos con el fin de disminuir el tamaño de partícula y de esta manera obtener un material multiferroico magnetoeléctrico funcional; para lo cual es necesario caracterizarlo eléctrica y dieléctricamente, por lo que se requiere primero realizar compactos de los polvos logrados en las primeras etapas de la experimentación; para finalmente analizar cada uno de los resultados arrojados por cada uno de los métodos que se describen en el capítulo cuatro.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los materiales multiferroicos se comenzaron a investigar ampliamente desde mediados del siglo XX siendo aquellos que presentan más de una propiedad ferroica, comúnmente ferroelectricidad y ferromagnetismo, aunque también se incluye en la definición, menos frecuentemente, el comportamiento ferroelástico [13].

Sin embargo, a pesar del gran interés en materiales que combinen propiedades ferroicas, estos fenómenos son difíciles de encontrar en la naturaleza de manera simultánea en una sola fase, con algunas excepciones, como la ferrita de bismuto (BiFeO_3) que presenta acoplamiento magnetoeléctrico (ferroelectricidad y antiferromagnetismo) a temperatura ambiente, es decir, que las cargas eléctricas pueden ser controladas mediante un campo magnético aplicado, y el orden magnético puede ser controlado a través de voltajes aplicados [13]; esto supondría múltiples aplicaciones en la industria electrónica, principalmente en almacenamiento de información; ya que la existencia de polarización eléctrica y magnetización es incompatible en muchos materiales, en especial con este tipo de estructuras, por lo que es necesario mejorar las propiedades ferromagnéticas de la ferrita de bismuto (BiFeO_3).

Como se menciona anteriormente, la ferrita de bismuto (BiFeO_3) es de los pocos materiales en los que existe más de una propiedad ferroica de manera simultánea, y la única que las presenta a temperatura ambiente, por lo que es interesante el estudio de este material para aplicaciones electrónicas que usualmente utilizan materiales magnéticos duros, es decir, aquellos que requieren de altos campos coercitivos [10], por lo tanto son una elección atractiva para este tipo de aplicaciones, ya que la ferrita de bismuto (BiFeO_3) con multiferroicidad se manifiesta como una buena opción, aunque presenta algunos inconvenientes ya que este material es tanto ferroeléctrico como antiferromagnético.

Debido al comportamiento magnético de la BiFeO_3 , que representa un problema para la funcionalidad ya que sus momentos magnéticos quedan cancelados, por el modo en que interactúan entre ellos, este trabajo busca mejorar las propiedades multiferroicas magnetoeléctricas, modificando el antiferromagnetismo típico de este tipo de material,

en un ordenamiento ferromagnético; para lograrlo, se realiza refinamiento de tamaño de partícula (RTP) mediante molienda de alta energía, ya que con este método se generan distorsiones estructurales, se introducen esfuerzos y tensiones en la estructura, esperando que de esta manera se mejoren las propiedades magnetoeléctricas, dentro de la estructura tipo perovskita que presenta la ferrita de bismuto (BiFeO_3); otro factor importante que influye en la elección de este método es su bajo costo, debido a que no se necesita cambio de estado para realizar tanto la síntesis como el refinamiento de tamaño. Por lo tanto, se espera que conforme aumenta el tiempo de molienda el orden antiferromagnético cambie por lo menos a un ferromagnetismo débil [5], lo que confirmaría que al disminuir el tamaño de cristal, se cancelan los momentos magnéticos de la interacción entre espines del ordenamiento magnético, tipo G, de la distorsión octaédrica entre los aniones de hierro (Fe) y oxígeno (O), que favorece el orden ferroico, en un tamaño equivalente a 64nm.

Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se pretenden encontrar las condiciones necesarias para mejorar las propiedades ferromagnéticas en la ferrita de bismuto (BiFeO_3), para aplicaciones en almacenamiento de información.

HIPÓTESIS

La reducción de tamaño de cristal de un material como la ferrita de bismuto (BiFeO_3), mediante molienda de alta energía, puede favorecer las propiedades ferroicas del material, transformando el ordenamiento antiferromagnético en ferromagnético, propiciando por lo tanto, las propiedades magnetoeléctricas que dan como resultado un material multiferroico.

OBJETIVO GENERAL

Promover el orden ferromagnético de la ferrita de bismuto (BiFeO_3), manteniendo el comportamiento ferroeléctrico propio de éste material, a través de la disminución de tamaño de cristal (<64nm), mediante refinamiento de tamaño de partícula (RTP) por molienda de alta energía, para fomentar su aplicación como material multiferroico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar ferrita de bismuto (BiFeO_3) mediante molienda de alta energía asistida por tratamiento térmico a baja temperatura (650°C).
2. Determinar la estructura cristalina de polvos de BiFeO_3 , obtenidos mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, utilizando difracción de rayos X (DRX) para corroborar la síntesis exitosa de BiFeO_3 con estructura romboedral.
3. Caracterizar magnéticamente los polvos de BiFeO_3 mediante el uso de magnetometría de muestra vibrante (MMV) para determinar el orden magnético de las muestras sintetizadas.
4. Refinar el tamaño de partícula (RTP) de los polvos sintetizados de BiFeO_3 , utilizando molienda de alta energía y aplicando distintos tiempos de molienda, para promover el orden ferromagnético, como consecuencia de la disminución del tamaño de partícula y por lo tanto, del tamaño de cristalita.
5. Caracterizar la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de los polvos sometidos a refinamiento de tamaño de partícula (RTP) mediante difracción de rayos X (DRX) y magnetometría de muestra vibrante (MMV).
6. Producir probetas cilíndricas de los polvos obtenidos a los diferentes tiempos de refinamiento (RTP), mediante prensado uniaxial y sinterizado convencional.
7. Caracterizar las propiedades magnéticas, eléctricas y dieléctricas de las probetas sinterizadas, para relacionar sus propiedades con el tamaño de partícula.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Los materiales multiferroicos son un tipo de compuestos en los que por lo menos dos de los tres órdenes o propiedades ferroicas existen en la misma fase [5], el caso que se estudia en este trabajo, la ferroelectricidad y el ferromagnetismo, proporcionan ventajas al coexistir en una misma fase, ya que es posible manipular la polarización eléctrica (P) por medio de un campo magnético (H) y la magnetización (M) mediante un campo eléctrico (E) [3] [5].

La intensa investigación acerca de las propiedades de los materiales multiferroicos y su acoplamiento magnetoeléctrico, inició en la década de los sesenta [14], cuando investigadores plantearon la posibilidad de manipular la magnetización (M) por medio de un campo eléctrico (E), lo cual otorgaba numerosos beneficios, tales como incrementar la capacidad y velocidad de grabado de información [15]. De esta manera se logró observar una inversión en las curvas de polarización eléctrica en un material como el $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$, típicamente ferroeléctrico, en la orientación del eje cristalográfico [001], al aplicar un campo eléctrico (E), que generaba una rotación del momento ferromagnético hacia el eje cristalográfico [110], este mismo fenómeno se observó en los dominios antiferromagnéticos relacionados con el ordenamiento ferroeléctrico de películas delgadas de BiFeO_3 [3], [2], [11], [13]. Por lo que estos resultados confirmaron la posibilidad práctica de disponer de materiales con una sola fase que presente de manera simultánea más de un orden ferroico, en específico ferromagnético y ferroeléctrico.

La ferroelectricidad se presenta como consecuencia de las distorsiones estructurales que experimenta una red cristalina, ya que de un modo sencillo la ferroelectricidad es la capacidad de almacenar energía eléctrica, la cual está relacionada con la capacidad de polarización eléctrica de la estructura cristalina [6]. Esto ocurre en los materiales pertenecientes a la familia tipo perovskita distorsionada, ya que en estos se ha encontrado que la fase ferroeléctrica, está estrechamente relacionada con la distorsión estructural, que tiene lugar como resultado del desplazamiento de los cationes pequeños (B) fuera del centro de la estructura cristalina. De esta forma, el fenómeno de polarización eléctrica espontánea tiene lugar debido a los momentos dipolares eléctricos inducidos por estos desplazamientos [13]; así, las variaciones relativas de los centros de

carga en la red cristalina, tienen como resultado el origen de dipolos eléctricos, los cuales a su vez, inducen una polarización eléctrica neta en este tipo de estructuras cristalinas dando origen a los estados ferroeléctricos [7], [9].

Por otra parte, las propiedades magnéticas se originan por el movimiento de los electrones en sus orbitales y su rotación de spin, este factor indica que el comportamiento de un material sometido a un campo magnético externo (H), depende fuertemente de las propiedades individuales de los átomos o iones que lo componen, y por consecuencia, de la configuración electrónica de estos en la estructura cristalina del material, sin olvidar las interacciones entre los electrones de átomos vecinos [8]. Por esto las propiedades magnéticas del material deben su comportamiento principalmente a la existencia del spin y a la carga de los electrones, en particular, a los electrones no apareados y sus interacciones.

El fenómeno de multiferroicidad puede ser comprendido mediante fenómenos de corrientes de spin o mediante el modelo planteado por Dzyaloshinskii-Moriya (D-M) [13], en el cual, la interacción entre spines no colineales puede producir polarización local a través de la interacción spin-orbital [4], [16], fomentando la simultaneidad de dos o más órdenes ferroicos; sin embargo, existe el problema de la escasa existencia de materiales multiferroicos, es decir, materiales que presenten más de una propiedad ferroica en la misma fase, esto debido a que ambas condiciones, ferroelectricidad y ferromagnetismo, son excluyentes entre sí, ya que los materiales ferroeléctricos deben poseer capas d vacías, para reducir la distorsión cristalográfica; mientras que las propiedades magnéticas requieren que las capas d estén parcialmente llenas, para generar un momento magnético; por lo tanto considerando que la presencia o no de electrones en la capa d es necesaria para la existencia de cualquiera de los dos órdenes ferroicos, muy pocos materiales son capaces de cumplir con estas características simultáneamente y mucho más complejo aun es que las cumplan a temperatura ambiente, es por eso que parece difícil encontrar un material que presente ambas propiedades [17].

Sin embargo, llegan a existir algunos materiales con orden ferroeléctrico y en el que las propiedades magnéticas no son las deseadas, por ejemplo en la BiFeO_3 , se ha descrito el orden magnético como antiferromagnético tipo G, por lo que cada momento de spin de Fe^{3+} se encuentra rodeado de otros 6 momentos antiparalelos [3], [18]. Los spines

antiparalelos no son colineales [8], por lo que los spines se encuentran ordenados adoptando la forma de una espiral de 62-64 nm de longitud, lo cual hace que el momento magnético neto sea nulo, impidiendo así la existencia del efecto magnetoeléctrico [19] en tamaños superiores a este.

Dependiendo de la configuración electrónica de los iones magnéticos, el ángulo de interacción y la naturaleza de la unión entre los iones magnéticos y no magnéticos con el arreglo atómico en el ángulo metal-óxido-metal de 90°, la interacción usualmente es de carácter ferromagnética, pero si la disposición del ángulo corresponde a 180°, entonces existe un orden generalmente antiferromagnético [20]; sin embargo, lo que ocurre en la BiFeO₃ es que los ángulos del octaedro formado por los iones Fe-O-Fe no es de 180° sino de 154-156°, que da como resultado un orden ferromagnético débil [3], es por eso que en este trabajo se propone la obtención de BiFeO₃ mediante molienda de alta energía asistido por tratamiento térmico, para posteriormente aplicar la técnica de refinamiento de tamaño de partícula para demostrar que la cancelación de los momentos magnéticos ocurre en un tamaño de cristal menor a 64 nm [21].

Se considera que los procesos de síntesis influyen considerablemente en las propiedades estructurales, dieléctricas, magnéticas y electrónicas del material, ya que en investigaciones anteriores se ha demostrado que existen varios métodos para obtener BiFeO₃, algunos generando inconvenientes como fases secundarias [22], por eso es considerada la molienda de alta energía asistida con un tratamiento térmico para esta investigación, ya que es un proceso que favorece una fase mayoritaria de BiFeO₃, además de ser económica. Tomando en consideración las referencias consultadas, algunas sugieren que mediante la alteración del tamaño de partícula se puede obtener un acoplamiento cruzado de los estados magnéticos y eléctricos, por lo que se aplicará un refinamiento de tamaño de partícula (RTP) a diferentes tiempos para comprobar que la magnetización neta es posible conseguirla al introducir esfuerzos y disminuir el tamaño de grano por debajo de 64 nm [10].

Santos y col. [16] evaluaron el efecto de la molienda de alta energía sobre partículas de BiFe_{1-x}Mn_xO₃ (0<x<1), en este caso la molienda no se empleó para sintetizar, sino para provocar una distorsión estructural del multiferroico. Los autores demostraron que el efecto más importante de la molienda fue la nano-estructuración y la creación de una

fase amorfa del material; a pesar de esto, no detectaron otras modificaciones interesantes, por lo que, no se estudiaron propiedades magnéticas ni eléctricas, que son las que en teoría se espera sufran importantes cambios al introducir Mn^{3+} .

Moure y col. [2] iniciaron el estudio de la síntesis de $BiFeO_3$ mediante mecano-síntesis en el 2011, en su estudio emplearon la molienda de alta energía para obtener este material dopado con Sr^{2+} , con el fin de mejorar las propiedades magnéticas y eléctricas del cerámico multiferroico de estructura tipo perovskita. Sin embargo, fue necesario aplicar tratamientos térmicos después de la molienda a temperatura de $800^\circ C$, debido al empleo de $SrCO_3$ como fuente de Sr^{2+} , por lo que éste debía descomponerse, lo cual ocurre a temperaturas superiores a $500^\circ C$. Este estudio sirvió para demostrar que el Sr^{2+} estabiliza la estructura cristalina tipo perovskita, además de incrementar la permisividad dieléctrica y la conductividad del material. Adicionalmente, y a pesar de emplear 48 h de molienda, no hacen referencia a la contaminación por los medios de molienda [23].

Recientemente Pedro-García y col. [11] sintetizaron exitosamente $BiFeO_3$ mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, estableciendo las condiciones de síntesis en una molienda de alta energía durante 5 horas y un tratamiento térmico posterior a $650^\circ C$ durante 2 horas para obtener un material de elevada pureza. Los autores concluyeron, por un lado, que la activación mecanoquímica de una mezcla aumenta la velocidad de reacción, lo que reduce la temperatura de reacción; por otro lado, observaron la alta densidad de defectos en sus granos cristalinos que provoca un aumento en la tasa de disociación de $BiFeO_3$. Por lo tanto, una larga activación mecanoquímica y de amorfización completa de la mezcla de reacción no son necesarias para aumentar el rendimiento de $BiFeO_3$ en la síntesis de estado sólido, mientras que la molienda de tiempos cortos reduce el contenido de fases de impurezas a 1.7% en peso, es decir se obtiene 98.3% en peso de $BiFeO_3$.

Con base en lo comentado en párrafos anteriores, y el análisis de los antecedentes se observa que la $BiFeO_3$ es un material que cuando cristaliza en una estructura tipo perovskita de fase romboedral con grupo espacial $R3c$ [24], muestra comportamiento ferroeléctrico (polarización eléctrica) y antiferromagnético. Por lo tanto, para lograr que este material se comporte como ferromagnético, en este trabajo se pretende cambiar su comportamiento magnético mediante refinamiento de tamaño de partícula, al disminuir el

tamaño de cristal del material, y de esta manera mejorar las propiedades multiferroicas magnetoeléctricas, por debajo de 64 nm, ya que de acuerdo con diversos estudios analizados, se demostró, que la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico es un método sencillo, versátil, eficaz y sobre todo económico para la síntesis de partículas de cerámicos avanzados [25], [26] en particular BiFeO_3 .

Por lo mencionado anteriormente, en este trabajo se propone sintetizar ferrita de bismuto (BiFeO_3) mediante mecano-síntesis asistida y posterior aplicación de tratamiento de refinamiento de tamaño mediante la misma técnica, adicionando un agente de control, que pretende disminuir el tamaño de partícula sin afectar la reactividad de los compuestos [27]; para posteriormente analizar los resultados de estructura y propiedades tanto eléctricas, como magnéticas, y de esta manera determinar si es posible obtener un material con orden ferromagnético que conserve sus propiedades eléctricas.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se abordan algunos de los conceptos básicos relacionados con la ferrita de bismuto (BiFeO_3), así como las principales propiedades de este tipo de material que le aportan sus principales características, volviéndola interesante para su funcionamiento como multiferroico; así mismo, se describen los fenómenos que tienen lugar en este tipo de estructuras [28], [29].

2.1 Ferrita de bismuto (BiFeO_3)

Entre los pocos materiales que existen en la naturaleza que presentan acoplamiento magnético y eléctrico a temperatura ambiente se encuentra la ferrita de bismuto (BiFeO_3) con estructura cristalina tipo perovskita (ABX_3), donde la polarización eléctrica es causada por el par electrónico libre del Bi^{3+} , por lo tanto ésta se deriva del elemento que ocupa el sitio A, mientras que la magnetización tiene su origen de la posición B dada por el Fe^{3+} [30], [31].

Las ferritas de bismuto (BiFeO_3) o BFO presentan un comportamiento de orden antiferromagnético tipo G, con una elevada temperatura de transición ferroeléctrica o temperatura de Curie ($T_C=825^\circ\text{C}$), y una alta temperatura de transición antiferromagnética o de Néel ($T_N=370^\circ\text{C}$) [2], [11], [32].

Además este material, BiFeO_3 , como ya se mencionó, cristaliza en una estructura tipo perovskita, pero debido a su composición se encuentra distorsionada en la dirección [111], dando lugar a una estructura romboedral con grupo especial $R3c$, en el cual el catión polar (Bi^{3+}) ocupa la posición A, mientras que el catión magnético (Fe^{3+}) ocupa la posición B, y los aniones (O^{2-}) se encuentran generando una coordinación octaédrica (BO_6) alrededor del Fe^{3+} , que se encuentra en los vértices de la estructura cúbica [33] formando el enlace Fe-O-Fe de $154\text{-}156^\circ$, cuyos parámetros de red son $a_{rh}=3.965\text{\AA}$ y $\alpha_{rh}=89.3\text{-}89.4^\circ$.

2.1.1 Estructura cristalina

La estructura de una perovskita ideal [5] se expresa mediante la fórmula ABX_3 , es decir, tres elementos químicos diferentes en una proporción de 1:1:3 componen un arreglo estructural cúbico, con el grupo espacial $Pm3m$, donde los cationes B se sitúan en los ocho vértices y los iones X, que normalmente son oxígenos, en los puntos medios de las aristas [34], [35], como se observa en la figura 2.1.a, además se distingue que el catión A ocupa el centro de la celda cúbica y su índice de coordinación con los iones X es 12, y en cada vértice de la celda se genera la configuración BX_3 [36], que se observa en la figura 2.1.b, de modo que la coordinación es de tipo octaédrico en las esquinas (BO_6) [9], [13], [31], [37], [38].

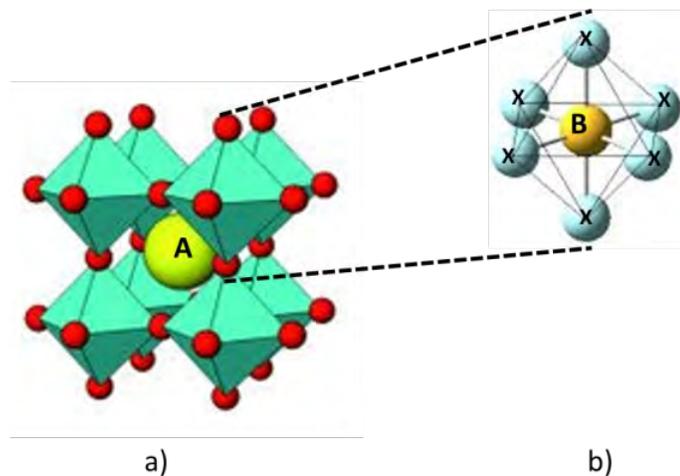


Figura 2. 1. Estructura perovskita ideal.

Algunas de las características de los elementos que componen la estructura son:

- el átomo A debe ser un catión metálico, de mayor radio atómico en comparación con el catión B, que también debe ser un ion metálico
- el átomo B, usualmente es un metal de transición como Mo
- las posiciones X pueden ser ocupadas por halógenos como F, Cl o Br; aunque generalmente es ocupada por el oxígeno

Como se menciona anteriormente, la configuración que se presenta en la figura 2.1 es la representada por la estructura ideal, pero se debe considerar que estos compuestos sufren deformaciones, que por lo tanto disminuyen la simetría, por debajo de una cierta

temperatura, causados por los desplazamientos de las posiciones atómicas de los iones formadores, como se observa en la figura 2.2.

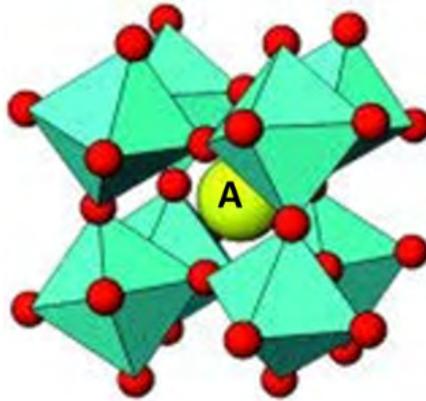


Figura 2. 2. Estructura perovskita deformada.

Estas deformaciones pueden ser causadas por la diferencia entre los tamaños de los radios iónicos [36], que están directamente relacionadas con el factor de tolerancia, el cual nos indica la simetría de la estructura [5], [34]; otro aspecto que influye en las deformaciones es la ordenación de los electrones en estado localizados, provocando la transición de una fase de menor simetría debido a la localización de electrones en la capa d [5]. Esto es conveniente para un material multiferroico ya que la alteración de la estructura ideal de las perovskitas aumenta la posibilidad de encontrar nuevas propiedades eléctricas y magnéticas [7], [39].

2.1.2 Propiedades

El acople de los fenómenos eléctricos y magnéticos en un mismo material es muy difícil de presentar, lo que disminuye las posibilidades de encontrar una aplicación práctica; sin embargo, esto no ocurre en la estructura tipo perovskita, ya que las interacciones eléctricas y magnéticas se presentan en la misma fase, porque el átomo que ocupa la posición A aporta las propiedades eléctricas y los que ocupan la posición B aportan las propiedades magnéticas; esto es debido al distinto llenado de las capas, ya que para materiales ferroeléctricos se requiere que los iones tengan las capas d vacías, mientras que para el magnetismo se requiere de iones con capas d parcialmente llenas [2].

Algunos ejemplos de este tipo de compuestos, son BiMnO_3 o la BiFeO_3 con iones magnéticos Mn^{3+} y Fe^{3+} respectivamente, que presentan al mismo tiempo un comportamiento ferroeléctrico. Sin embargo, es el ion Bi, con dos electrones en el orbital $6s$ el que se aleja de su posición central en el tetraedro formado con los iones de oxígeno (O^{2-}) a su alrededor, el que favorece el acoplamiento de los órdenes ferroeléctrico y ferromagnético en este tipo de estructuras, donde los fenómenos eléctricos y magnéticos están asociados a distintos iones, aunque dicho acoplamiento existente entre ellos sea débil.

Los fenómenos que describen las propiedades de un material con estructura tipo perovskita son varios, por ejemplo se encuentran, los que involucran el estudio sistemático de las interacciones entre electrones, así como los que relacionan la dependencia de los momentos con la temperatura, la cual es explicada mediante las leyes de Curie o Curie-Weiss [13]; a continuación se proporciona una explicación del ferromagnetismo en un material mediante algunas de estas teorías y fenómenos.

Teoría Curie-Weiss

Esta teoría explica que la disposición alineada del momento magnético de los iones, está regida por el campo molecular interno; por lo tanto, para un material ferromagnético, cuando el campo molecular interno se torna más fuerte que la energía térmica por debajo de la temperatura crítica o temperatura de transición, T_c , se obtiene una condición en la que la alineación de los espines tiene lugar aún sin la presencia de un campo magnético aplicado [13], [32], [30]; esta propiedad se comprueba con el aumento en la susceptibilidad a esta temperatura.

Teoría del ferromagnetismo de Stoner

Se trata de un modelo fenomenológico que involucra el concepto de teoría de bandas, en el cual la interacción de intercambio de espín rige las propiedades magnéticas del material, que se ve reflejado en un cambio en la energía de la estructura de bandas [20], así, los electrones responsables del ferromagnetismo se sitúan en bandas parcialmente llenas, de modo que existan niveles energéticos vacantes para permitir que los electrones con espines desapareados se muevan en ellas y aparezca una imanación espontánea [10], [19].

Modelo Dzyaloshinskii-Moriya (D-M)

Es una interacción directamente relacionada con la distorsión octaédrica [13] de los aniones Fe^{3+} y O^{2-} de la estructura de BiFeO_3 , específicamente en el ángulo Fe-O-Fe, que se forma en la relación del octaedro de oxígenos (O^{2-}) alrededor del hierro (Fe^{3+}), por lo que la BiFeO_3 forma un ordenamiento antiferromagnético tipo G; sin embargo, esta interacción provoca un giro del espín que resulta en un débil momento magnético en la celda unitaria [8], en el que por cada espín paralelo el espín vecino es antiparalelo debido a esta interacción entre los octaedros de la estructura, el hierro (Fe^{3+}) tiene una rotación de $154\text{-}156^\circ$ presentando un ferromagnetismo débil [5], por lo que al formarse una superestructura resultante de estos momentos, se presenta una cancelación de los momentos magnéticos en un periodo de $62\text{-}64\text{ nm}$ [14]. Este fenómeno favorece la perspectiva de un material multiferroico magnetoeléctrico debido a que si se logra romper esta superestructura la interacción de los momentos magnéticos no resultará en un material antiferromagnético sino en uno de orden ferromagnético con múltiples aplicaciones posibles.

2.1.3 Aplicaciones

Los multiferroicos, particularmente la BiFeO_3 , tienen una gran cantidad de aplicaciones asociadas a su carácter magnetoeléctrico [40]. Es por eso que se han sugerido en dispositivos específicos para materiales multiferroicos, que van desde elementos de memoria de múltiples estados [10], hasta dispositivos de resonancia magnética controlada mediante campos eléctricos [41], [13].

Algunas de las condiciones que debe cumplir un buen material multiferroico [10], [35], [42] para ser empleado con propósitos prácticos, son:

- bajas pérdidas de tangente
- baja conductividad eléctrica
- presentar momento magnético
- susceptibilidad magnetoeléctrica considerable
- alta temperatura de transición eléctrica y magnética

Los materiales multiferroicos que muestran ferromagnetismo y ferroelectricidad acoplados, poseen un gran potencial para aplicaciones, dado que permiten cambiar el estado ferroeléctrico por la aplicación de un campo magnético y viceversa; por lo que serían capaces de generar nuevos dispositivos de almacenamiento de datos que puedan ser escritos eléctricamente y leídos magnéticamente [5], [9], [10], [11], [13]. Dentro de estas aplicaciones se destacan las siguientes:

- memorias magnéticas: para almacenamiento de información [43], ya que con el propósito de protegerla, usualmente consisten en materiales magnéticos duros, los cuales requieren altos campos coercitivos.
- actuador: dispositivo capaz de transformar energía hidráulica, neumática y eléctrica en la activación de un proceso.
- transductor: convierte energía de entrada en otra diferente de salida.
- reemplazo de materiales piezoeléctricos de Titanato Zirconato de Plomo (PZT), ya que por sus propiedades es el candidato prometido para lograrlo [44].

2.2 Multiferroicos

Muchas propiedades de los materiales ferroeléctricos son análogas a las de los ferromagnéticos, como la polarización, \mathbf{P} , que es semejante a la magnetización, \mathbf{M} ; el campo eléctrico, \mathbf{E} , correspondiente al campo magnético, \mathbf{H} ; y el desplazamiento eléctrico, \mathbf{D} , similar a la densidad de flujo magnético, \mathbf{B} [13].

A pesar de esto, existen diferencias entre estos materiales, ya que los ferroeléctricos son óxidos de metales de transición, en los cuales los iones de transición tienen las capas d vacías; esto es necesario, ya que el desplazamiento colectivo de aniones y cationes dentro de una red periódica induce una polarización eléctrica neta, para este tipo de materiales; mientras que los ferromagnéticos requieren iones de metales de transición con capas d parcialmente llenas, ya que la suma del espín de los electrones en una capa totalmente llena es cero y por lo tanto no participan en el ordenamiento magnético [9], [13]. Debido al diferente llenado de las capas d en ambos fenómenos, se dice que es poco probable que el ordenamiento de ambos estados ocurra en una misma fase [30].

A continuación se describe cada uno de los fenómenos que se pueden presentar en un material multiferroico, para entender la importancia de este tipo de estructuras en diversas aplicaciones.

2.2.1 Ferroelectricidad

Es una propiedad que se presenta en un tipo de material, en el cual se muestra la variación del fenómeno de polarización eléctrica espontánea en función de la dirección de un campo eléctrico (E) externo [13]; es decir, cuando en ausencia de cualquier campo eléctrico el centro de carga positivo sufre un desplazamiento en una dirección preferencial, mientras que el centro de carga negativo sufre un desplazamiento en la dirección opuesta, se dice que se exhibe polarización eléctrica espontánea, siendo ésta afectada por la aplicación de un campo eléctrico externo, es cuando se presenta la ferroelectricidad [13] [14].

Así un material ferroeléctrico, a una determinada temperatura, experimenta una transición de fase, además de un desplazamiento eléctrico que provoca una respuesta en la polarización espontánea del material [5], que desaparece al retirar el campo [13]. Debido a los dominios que presentan los materiales ferroeléctricos, el comportamiento de estos frente a la aplicación de un campo eléctrico (E) se muestra mediante el ciclo de histéresis, mostrado a continuación en la figura 2.3:

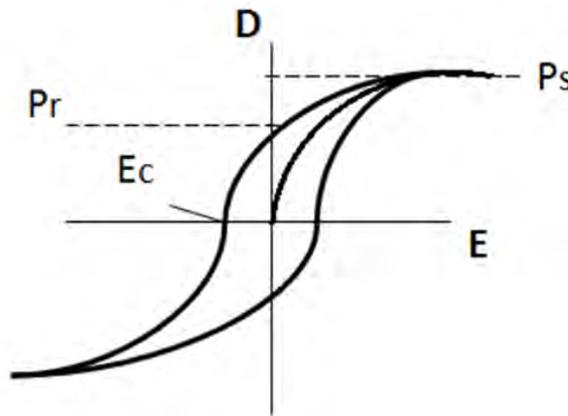


Figura 2. 3. Ciclo de histéresis de polarización eléctrica.

Primero se incrementa el campo eléctrico lentamente desde un valor 0; donde el material dieléctrico comienza a orientar sus dipolos eléctricos hasta que un gran porcentaje de estos se alinean y la polarización se hace máxima, punto en donde se alcanza el máximo valor denominado polarización de saturación P_s ; a continuación, el campo eléctrico disminuye hasta hacerse cero permitiendo que la orientación de los dipolos reduzca hasta llegar a un valor llamado polarización de remanencia P_r . Más adelante, al hacer la

inversión de la dirección de aplicación del campo eléctrico externo e incrementar de nuevo su valor, la polarización sigue disminuyendo hasta hacerse cero, punto en donde se encuentra un valor para el campo eléctrico nombrado como campo coercitivo E_c . El aumento progresivo del campo aplicado permite la polarización casi de todo el material pero en dirección contraria al punto donde se encuentra P_s [5].

Algunas de las principales causas de la ferroelectricidad son:

- distorsión de la red cristalina
- giros en los octaedros (para fases con estructura tipo perovskita)
- tamaño de los cationes involucrados
- presencia de imperfecciones
- impurezas
- dislocaciones
- bordes de grano
- desplazamiento de paredes de dominios

Las más importantes se describen a continuación:

Temperatura de Curie

Es una determinada temperatura en la donde se presenta una transición de fase [5], esto debido a que la temperatura induce vibraciones térmicas en los átomos de la estructura cristalina, por lo tanto la naturaleza y el ordenamiento de los momentos de dipolo, en los materiales ferroeléctricos, presentan un comportamiento de polarización dependiente de la temperatura, en la que por debajo de este valor la estructura del cristal pasa de una fase no polarizada en el estado paraeléctrico, a una fase polarizada en el estado ferroeléctrico.

Desplazamiento de carga (catiónico)

Este fenómeno proporciona una interpretación de la ferroelectricidad a través de las distorsiones estructurales que experimenta una red cristalina, ya que este fenómeno tiene lugar como resultado del desplazamiento de los cationes pequeños fuera del centro de la estructura cristalina [34]; por lo tanto, las variaciones relativas de los centros de carga, son los responsables del origen de dipolos eléctricos, los cuales a su vez, inducen una polarización neta.

Para materiales con estructura perovskita (ABX_3) la polarización ferroeléctrica es resultado del desplazamiento del catión B del centro del tetraedro formado por los iones oxígeno [5] (figura 2.4).

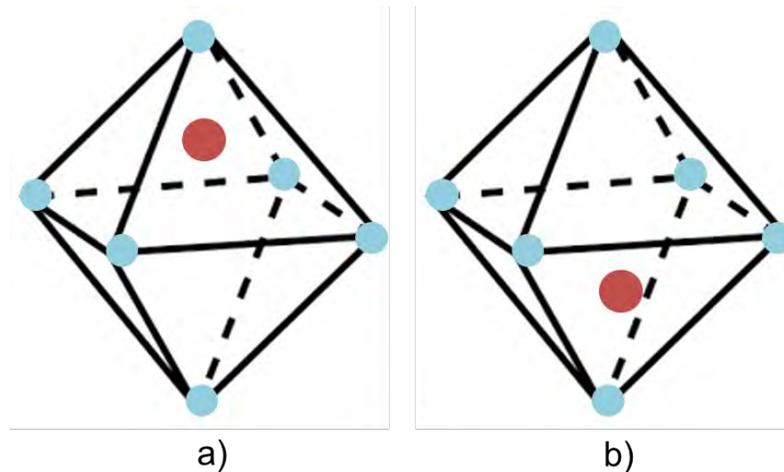


Figura 2. 4. Desplazamiento del catión B en la estructura tipo perovskita.

Por lo tanto se puede decir que el estado ferroeléctrico de un material guarda una estrecha relación con el ordenamiento que tienen los iones al interior de la estructura cristalina del material.

2.2.2 Ferromagnetismo

Un material ferromagnético es aquel que experimenta una transición de fase, a una determinada temperatura, de un estado donde no posee un momento magnético macroscópico, hacia una fase con una magnetización espontánea incluso en ausencia de un campo magnético aplicado [13]. Esto se explica debido al incremento en las vibraciones térmicas de la red de átomos a causa de la temperatura, permitiendo que el momento magnético atómico gire libremente [32], propiciado por al aumento de movimiento en los átomos que tiende a desordenar y volver aleatorio la dirección de los momentos magnéticos.

El comportamiento de un ferromagnético con la aplicación de un campo magnético externo se muestra a continuación en la figura 2.5:

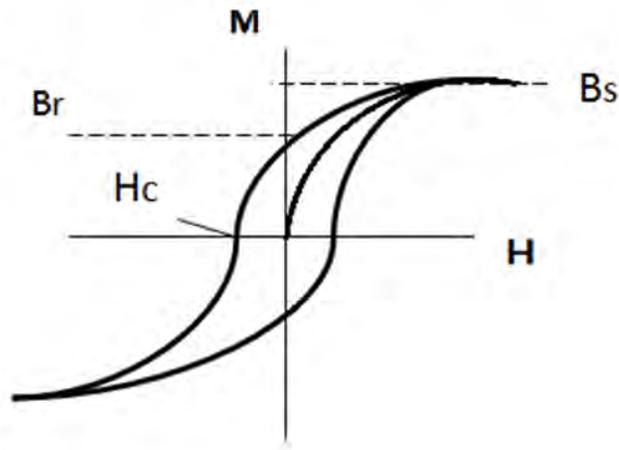


Figura 2. 5. Ciclo de histéresis magnético.

Se observa que el material ferromagnético inicia en un estado desmagnetizado, al incrementar el campo en la dirección positiva, la inducción magnética crece desde cero hasta un valor conocido como inducción de saturación, **B_s** , donde todos los momentos magnéticos se alinean en la misma dirección. Posteriormente cuando el campo se reduce a cero después de la saturación, la inducción decrece desde **B_s** hasta **B_r** , inducción residual, o retentividad; al aplicar un campo contrario para reducir la inducción a cero, este valor es llamado coercitividad, **H_c** [5], [32].

2.2.3 Relación magnetoeléctrica

Como se mencionó anteriormente, existen similitudes entre las estructuras ferroeléctricas y ferromagnéticas, como que:

- ambas responden a un campo externo aplicado,
- existe cambio en las propiedades a una temperatura crítica y,
- la estructura está marcada por dominios

Estos fenómenos, son difíciles de obtener en una misma fase, aun así, es posible que existan acoplados en algunos materiales [5], como se observa en la figura 2.6

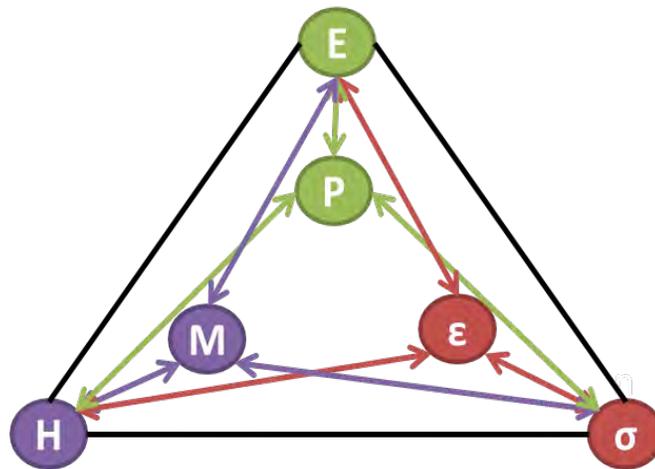


Figura 2. 6. Acoplamiento cruzado o simultáneo.

La imagen anterior presenta la relación de tres comportamientos mediante la aplicación de una señal y su respectiva respuesta [13], es decir, para un campo eléctrico aplicado (E) la polarización eléctrica (P), para la aplicación de un esfuerzo de tensión (σ) una deformación (ϵ) y para un campo magnético (H) la magnetización (M). A continuación, se describe el que tiene mayor relevancia en este trabajo, los multiferroicos magnetoeléctricos.

2.2.4 Multiferroicos magnetoeléctricos

Ya que el término multiferroico incluye cualquier material que presente más de un ordenamiento ferroico, se debe aclarar que para que un material sea multiferroico magnetoeléctrico debe presentar orden ferromagnético y ferroeléctrico a la vez.

Para que exista el fenómeno magnetoeléctrico es necesario que un campo magnético (H) controle la polarización eléctrica (P), o un campo eléctrico (E) sea capaz de controlar la magnetización (M) [5]. Por lo que el interés en estas propiedades se basa en la posibilidad de tener un material en el que un campo eléctrico externo no solo transforme su polarización eléctrica sino también su magnetización, y de forma análoga, que un campo magnético sea capaz de cambiar la polarización eléctrica.

2.3 Métodos de síntesis de BiFeO₃

El compuesto de ferrita de bismuto (BiFeO₃) fue sintetizado por primera vez en los años 50 en Rusia, usando el método de mezcla de óxidos; posteriormente varios autores reportaron que se podía obtener BiFeO₃ por reacción en estado sólido de óxidos precursores (Bi₂O₃ y Fe₂O₃) a temperaturas entre 700 y 800°C con tiempos de recocido de 30 a 120 minutos [3]. Sin embargo, en 1967 se demostró la dificultad de obtener una fase pura de BiFeO₃, debido a la presencia de pequeñas cantidades de fases parasitarias, es decir, se generan múltiples fases. Esta investigación igualmente demostró que la temperatura por debajo de 700°C era insuficiente para la reacción de formación de BiFeO₃, que a temperaturas entre 700 y 750°C se forma la fase de BiFeO₃, además de una fase secundaria mullita, Bi₂Fe₄O₉; y a temperaturas superiores a 750°C, la BiFeO₃ se vuelve inestable y se descompone [3].

En 2003 científicos sugieren un nuevo método para obtener una fase pura de BiFeO₃, que consiste en un tratamiento térmico de óxidos precursores a temperaturas de 880°C durante periodos de tiempo de alrededor de 450 segundos aplicando velocidades de calentamiento y enfriamiento de 100°C/s; este método mejora la reacción de formación de la fase BiFeO₃ y previene la formación de fases secundarias, esto debido principalmente a las velocidades de calentamiento y la presencia de una fase líquida, ya que el tratamiento se lleva a cabo en temperaturas superiores a las del punto de fusión de Bi₂O₃ [3]. Este método fue muy cuestionado ya que la caracterización que realizó el equipo de trabajo solo se basó en difracción de rayos X, una técnica que muestra baja sensibilidad a fases como Bi₂Fe₄O₉.

Otras técnicas incluyen polvos ferroeléctricos que han sido sinterizados vía reacción en estado sólido, usando óxidos como material de partida, debido a la morfología de estos polvos, que requieren temperatura relativamente alta de sinterización para obtener cerámicos ferroeléctricos de composición específica y rendimiento deseado [35], sin embargo, en la última década se han desarrollado otros métodos para la síntesis de polvos ferroeléctricos [41], [44]; algunos de ellos son: coprecipitación química, proceso sol-gel [31], síntesis hidrotermal, microemulsión, combustión, pulverización de pirolisis térmica y sal fundida, solo por mencionar algunos.

Los óxidos tipo perovskita en forma de polvo suelen obtenerse mediante una reacción en estado sólido (método cerámico), que consiste en someter una mezcla de reactivos, óxidos o sales, de los diferentes cationes del óxido final a tratamientos térmicos prolongados a elevadas temperaturas [35]. Las principales ventajas que ofrece este método de síntesis son la utilización de reactivos de bajo costo, fácil manipulación, y sencillo control de las variables que rigen el mecanismo de reacción. Sin embargo, el empleo de altas temperaturas durante tiempos prolongados, suele provocar la aparición de partículas de gran tamaño y baja área superficial [31], acompañados de fases secundarias.

Algunos de estos métodos de síntesis presentan dificultades tales como que para el proceso sol-gel, por ejemplo, que utiliza como materiales de partida alcóxidos de metales, son muy caros y extremadamente sensibles a las condiciones ambientales como humedad [35]; por otra parte, para la coprecipitación se deben involucrar repetidos lavados para eliminar los aniones provenientes de sales precursoras utilizadas, provocando que el proceso se vuelva complicado y consuma mucho tiempo [45], por lo que este método dificulta la síntesis de fases como la BiFeO_3 .

Por otra parte un método también estudiado para la síntesis de BiFeO_3 , mediante una fase aislada a 1000°C y 6 GPa, en tratamientos de 2 h, presenta algunos inconvenientes, como el elevado costo de las altas presiones utilizadas [38], y la aparición de dificultades importantes a la hora de procesar cerámicas con tamaño de grano controlado, de manera que no es posible completar su caracterización [5].

Es por eso que en este trabajo se optó por un método relativamente barato, comparado con otras técnicas, y que al mismo tiempo ha demostrado ser viable para este tipo de material, el cual se describe a continuación.

2.4 Mecanosíntesis

El método de síntesis de cualquier material tiene una gran influencia en las propiedades finales, es por eso que la técnica de mecano-síntesis [46], [47], partiendo de óxidos, es superior a otras para este trabajo [10], debido principalmente a dos razones, la primera

es que al llevarse a cabo en un solo proceso no es necesario aumentar la temperatura hasta la calcinación [48], [49]; además, al realizarse a temperatura ambiente, es especialmente importante en compuestos que contienen Bi, como el que se utiliza en este trabajo.

La mecano-síntesis es una técnica basada en reacciones en estado sólido, ya que los procesos involucrados en la evolución de la microestructura ocurren solo en la fase sólida, es decir, no requiere de un cambio de estado; por lo tanto, el costo es mucho menor que otras que si lo involucran [10]. Esta técnica puede dividirse en dos fases, como se muestra en la figura 2.7.

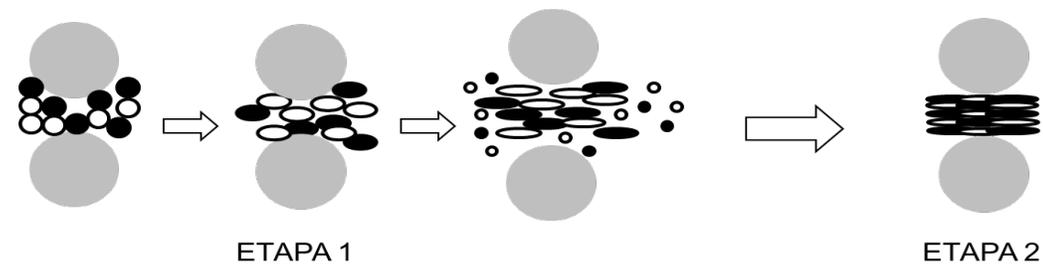


Figura 2. 7. Proceso de mecano-síntesis.

1) La primera fase es la etapa de deformación plástica, en donde se generan las interfases y una estructura tipo laminar de las partículas, en donde estas pueden desarrollar estructuras nanométricas debido al continuo proceso de trituración y refinamiento de las mismas [10].

2) La segunda fase se inicia a partir de las interfases de la etapa anterior, cuando en el interior de la microestructura se generan las condiciones necesarias de presión y temperatura para la activación de la reacción en estado sólido (RES) [10].

2.5 Refinamiento de tamaño de partícula (RTP)

Los métodos mecanoquímicos han sido empleados con éxito en los últimos 40 años, con la finalidad de obtener precursores nanocristalinos, nuevos óxidos o para mejorar las propiedades de compuestos conocidos [5], como es el caso de este trabajo, donde se pretenden mejorar las propiedades magnéticas, es decir, cambiar el orden de

antiferromagnético a ferromagnético de la ferrita de bismuto, mediante disminución del tamaño de partícula a partir de un tratamiento de molienda.

Se elige este método debido a las partículas de polvo que permanecen sin alteraciones en su composición, sin embargo sufren cambios físicos ya que se fracturan en partículas más pequeñas en el proceso de remolienda, manteniendo el sistema constante [35], por lo tanto se espera que lo único que ocurra en este tipo de tratamiento sea la disminución del tamaño de partícula, así como el surgimiento de algunas fases secundarias que siempre acompañan a la ferrita de bismuto (BiFeO_3).

La técnica de refinamiento de tamaño de partícula (RTP) a través de molienda de alta energía, se lleva a cabo por la deformación y fractura repetitiva del material en polvo en contacto con bolas y paredes de un contenedor, provocando así, la dispersión homogénea y fina de las cerámicas [23], por lo tanto se debe tomar en cuenta que para la molienda mecánica es necesario la adición de algún agente controlador, ya que este evita la unión de las partículas, pues se requiere que la molienda disminuya el tamaño (figura 2.8) y no provoque una soldadura en frío entre los polvos de BiFeO_3 .



Figura 2. 8. Disminución de tamaño de partícula por molienda de alta energía.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se mencionará todo el proceso que se llevó a cabo para la síntesis de BiFeO_3 partiendo de óxidos precursores, hasta el refinamiento de tamaño de partícula que se espera mejore las propiedades ferromagnéticas del material, así mismo se presentan los reactivos e instrumentos utilizados en el proceso.

3.1 Diseño experimental

Esta tesis se enfocó en determinar el efecto de la reducción del tamaño de partículas de BiFeO_3 , sobre sus propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas, por lo cual se llevaron a cabo tres etapas, como se muestran en la figura 3.1.

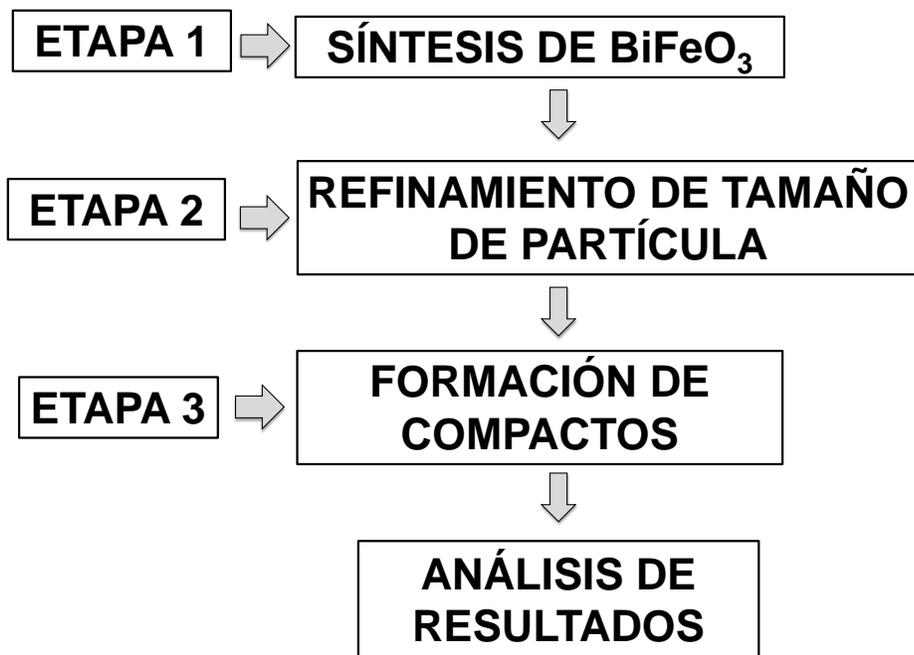


Figura 3. 1. Diagrama general de trabajo.

3.1.1 Etapa 1. Síntesis de BiFeO₃

Para la primera etapa se consideró la estequiometría de los óxidos precursores, al realizar los cálculos adecuados para la síntesis exitosa de BiFeO₃.

En esta etapa se sintetizaron polvos de BiFeO₃ mediante molienda de alta energía durante 5 horas, con un posterior tratamiento térmico de 650°C por 2 horas [11], para tratar de obtener una sola fase de BiFeO₃ y caracterizarla mediante difracción de rayos X (DRX) para determinar estructura cristalina; por microscopía electrónica de barrido (MEB) para morfología; mediante difracción láser para distribución de tamaño de partícula y magnetometría de muestra vibrante (MMV) para propiedades magnéticas de los polvos y de esta manera corroborar que se obtenga BiFeO₃, como se observa en la figura 3.2.

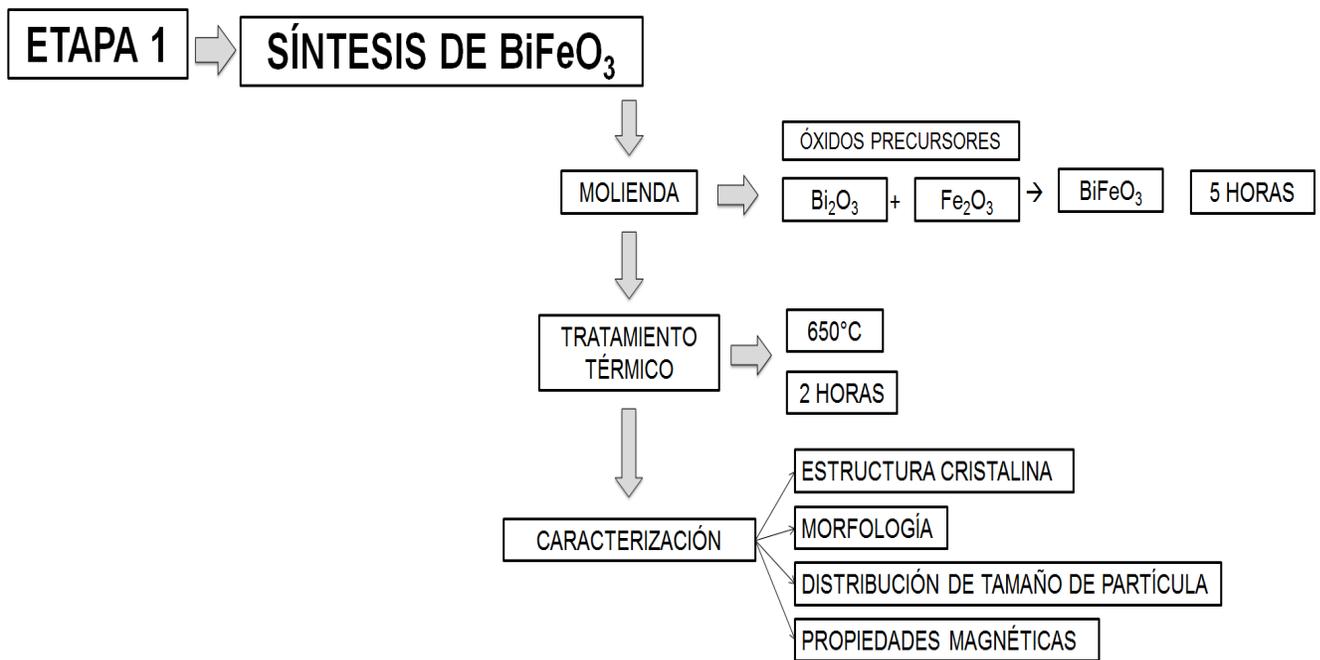


Figura 3. 2. Diagrama etapa 1.

3.1.2 Etapa 2. Refinamiento de tamaño de partícula

Partiendo de las muestras de la etapa anterior, se procedió al refinamiento de tamaño de partícula durante diferentes tiempos, para su posterior caracterización.

Por lo que cuando se obtuvieron las partículas de BiFeO_3 de la etapa 1, se continuo realizando el refinamiento de tamaño de partícula mediante remolienda con un agente de control, en este caso metanol, durante distintos periodos de tiempo, desde 10 hasta 60 minutos, para su posterior caracterización por difracción de rayos X (DRX) para determinar estructura cristalina, microscopía electrónica de barrido (MEB) para morfología, difracción láser para distribución de tamaño de partícula y magnetometría de muestra vibrante (MMV) para propiedades magnéticas, como se muestra en la figura 3.3

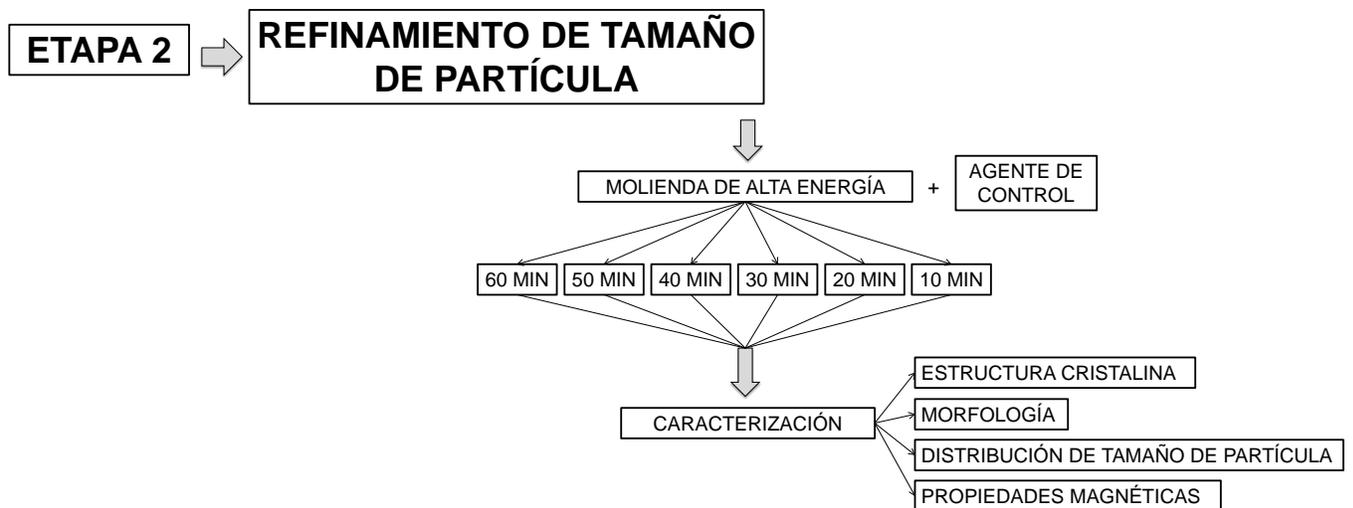


Figura 3. 3. Diagrama etapa 2.

3.1.3 Etapa 3. Formación de compactos

Con las muestras en polvo tal como se obtienen de la etapa 2, refinamiento de tamaño, no es posible analizar las propiedades eléctricas ni dieléctricas, por lo que se deben realizar probetas cilíndricas y posteriormente caracterizarlas.

Por lo tanto en la etapa 3 de la experimentación se deben comprobar las propiedades multiferroicas del material, para lo que se realizaron pastillas a través de prensado a 900MPa y sinterizado a 800°C durante 2 horas, para posteriormente realizar la medición de las propiedades eléctricas y dieléctricas que no se llevaron a cabo en las etapas 1 y 2, y de esta manera comprobar el efecto de la disminución de tamaño de grano sobre las propiedades ferroeléctricas de la BiFeO_3 (ver figura 3.4).

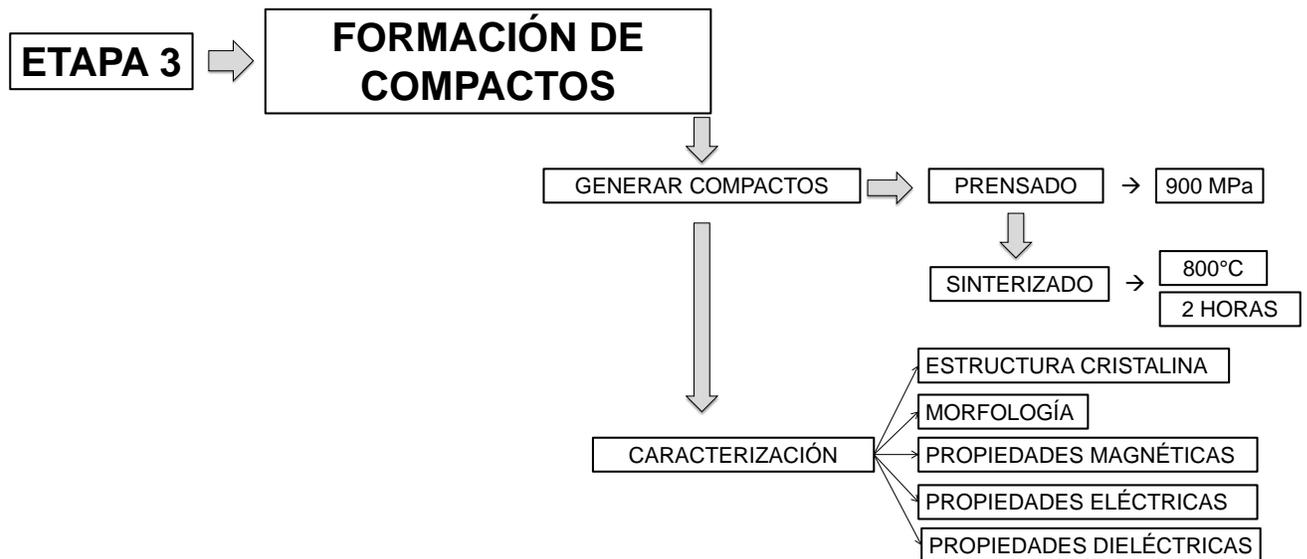


Figura 3. 4. Diagrama etapa 3.

3.2 Reactivos y materiales

En esta sección del capítulo se describen los materiales utilizados en la síntesis de ferrita de bismuto (BiFeO_3), desde los polvos de partida hasta la formación de pastillas, necesarias para la caracterización del compuesto como material multiferroico.

En primera se emplearon polvos de Fe_2O_3 y Bi_2O_3 como óxidos precursores [4], para la síntesis de ferrita de bismuto (BiFeO_3) los cuales se muestran en la tabla I.

Tabla I. Óxidos precursores de BiFeO_3 .

Reactivo	Peso molecular	Tamaño de partícula	Pureza	Marca
Fe_2O_3	159.69 g/mol	< 5 μm	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Bi_2O_3	465.96 g/mol	10 μm	99.9%	Sigma-Aldrich

Posteriormente en la etapa de refinamiento de tamaño de partícula, se agregaron agentes de control o lubricantes, tales como metanol, dentro del molino de bolas, ya que en la mecanoactivación la deformación de sus partículas hace que se produzcan soldaduras en frío [13], creándose aglomerados que dificultan la molienda, es por esto que se adicionaron este tipo de reactivos. Para la formación de los compactos se utilizó un lubricante que realizó la misma función que el metanol en la etapa 2, pero en este caso durante el prensado que se emplea para la compactación de los polvos.

Finalmente, para las pruebas dieléctricas se utilizó una cubierta conductora en las superficies de las pastillas compactadas, para lo cual se recurrió a una pasta conductora de plata que se describe en la tabla II.

Tabla II. Compuesto conductor para recubrimiento en caracterización dieléctrica.

Reactivo	Peso molecular	Tamaño de partícula	Pureza	Resistividad	Marca
Pasta conductora de plata	107.87g/mol	200 nm (80%) <5 nm (20%)	$\geq 75\%$	$1-3 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$	Sigma-Aldrich

3.3 Equipos e instrumentos

En el apartado siguiente se mencionan los equipos utilizados para el desarrollo de esta tesis, en la tabla III se mencionan por etapa de experimentación en la que fueron requeridos, posteriormente se incluye una breve descripción de cada uno y la importancia en la síntesis o caracterización del material estudiado en este trabajo.

Tabla III. Equipos utilizados en el desarrollo experimental.

Etapa 1. Síntesis	Etapa 2. Refinamiento de tamaño	Etapa 3. Generación de compactos
<ul style="list-style-type: none"> • Molino de alta energía (MAE) • Horno eléctrico de mufla tubular • Difractómetro de rayos X (DRX) • Microscopio electrónico de barrido (MEB) 	<ul style="list-style-type: none"> • Molino de alta energía (MAE) • Difractómetro de rayos X (DRX) • Magnetómetro de muestra vibrante (MMV) • Microscopio electrónico de barrido (MEB) 	<ul style="list-style-type: none"> • Prensa hidráulica • Magnetómetro de muestra vibrante (MMV) • Medidor LCR

Adicional a esto se debe mencionar que existen algunos factores [5], [27] que pueden alterar el mecanismo de producción de BiFeO_3 , como:

- tipo de molino
- materiales de viales y bolas durante la molienda
- materiales de partida
- velocidad de molienda
- tiempo de molienda
- relación de masa bolas con reactivos
- atmósfera
- uso de agentes de control de proceso
- control de temperatura
- aplicación de campos magnéticos o eléctricos durante la molienda
- volumen libre en el recipiente
- temperatura de molienda

Por lo que se debe considerar la importancia de los materiales y equipos a utilizar durante el desarrollo experimental.

3.3.1 Molino de alta energía (MAE)

Es el instrumento en el que se producen movimientos con bolas de acero, en un recipiente cerrado generando energía mecánica, a través del golpeo y la cizalla entre ellas y la pared del recipiente [30]; tomando en cuenta que existe contacto entre el material a utilizar, el que constituye el recipiente y las bolas, estos últimos deben ser

inertes, haciendo mínima la contaminación de la muestra durante la activación. Por lo que los materiales más empleados para la molienda de compuestos inorgánicos son: aceros inoxidable, carburo de wolframio y ágata; tomando lo anterior en consideración, al elegir el equipo es deseable emplear componentes del mismo material que será activado.

El equipo que se utilizó en este trabajo para mezclar homogéneamente los polvos precursores de ferrita de bismuto (BiFeO_3) es un molino SPEX Sample 8000D, mostrado en la figura 3.5, el cual tiene movimiento en los tres ejes (x,y,z) y trabaja a 1725 rpm, con capacidad de pulverizar muestras que van de 0.2 a 10 gramos, con una atmósfera oxidante de aire a temperatura ambiente, en contenedores de acero inoxidable. Tomando el tiempo de trabajo de 1 hora 30 minutos, con intervalos de descanso de 30 minutos, esto para evitar que la temperatura exceda los 40°C .



Figura 3. 5. Molino de alta energía modelo SPEX 8000D.

Además del material y la capacidad del molino de alta energía, también es importante la relación entre el diámetro de las bolas y el material para el experimento, ya que bolas de mayor diámetro incrementan la energía del golpeo, mientras que las pequeñas incrementan el efecto de fricción y por lo tanto, la cizalla. En general, cuanto mayor sea el valor de relación masa bolas/reactivos (RBR), mayor es el número de colisiones por cada partícula y menor el tiempo de molienda [5], sin embargo en condiciones drásticas se favorece la contaminación, es por eso que la RBR es diferente para cada tipo de experimento. Para este trabajo se utilizaron 6 esferas 2 de $\frac{1}{4}$ " y 4 de $\frac{1}{2}$ ".

3.3.2 Horno eléctrico de mufla tubular

A los productos de molienda se les aplicó tratamiento térmico en un horno horizontal de tres zonas de calentamiento marca Lindberg Blue, Modelo STF544559C, figura 3.6.



Figura 3. 6. Horno eléctrico de mufla tubular de alta temperatura Lindberg blue.

El cual, puede alcanzar una temperatura máxima de 1600°C, está compuesto por un tubo de alúmina, el control de la temperatura se da en tres zonas en las que cada una cuenta con una resistencia que puede ser manipulada desde el centro de control del equipo. A continuación se muestra la ficha técnica en la tabla IV.

Tabla IV. Ficha técnica horno eléctrico modelo STF544559C [30].

Característica	Medida
Voltaje	208/240Volts
Potencia eléctrica	12 600 Watts
Dimensiones exteriores	50.8 x 57.15 x 93.98 cm
Diámetro del tubo	7.62 cm
Largo del Tubo	60.96 cm
Longitud de las zonas de calentamiento	15.24/30.48/15.24 cm
Peso	177 kg

3.3.3 Difractómetro de rayos X

Para realizar la caracterización de los polvos obtenidos en molienda, se utilizó la técnica de difracción de rayos X [13], que se basa en hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra que se encuentra en estado polvoriento, produciendo la difracción del haz a diferentes ángulos, las cuales son recogidas por un detector, y posteriormente presentadas en un gráfico único para ese material [31], de tal forma que es posible analizar la estructura cristalina de los materiales, así como sus parámetros de red y tamaño de cristal.

Para esto se recurrió a un difractómetro de la marca Inel, Modelo Equinox 2000, de óptica simple con detección simultánea, en el rango de 2θ de 10° a 110° , equipado con una fuente de radiación de $\text{CoK}\alpha_1$, con longitud de onda (λ) de 0.178901 nm y un monocromador de germanio a 30kV y 20mA; parte del equipo se muestra en la figura 3.7.



Figura 3. 7. Difractómetro de rayos X de la marca Inel Modelo Equinox 2000.

La identificación de los picos se realizó, mediante el software Match versión 1.9, utilizando como patrones de comparación las fichas estándar de la base de datos Crystallography Open Database (COD-AMCSD REV 17273 2011.04.06).

3.3.4 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), se fundamenta en la obtención de una imagen de las características morfológicas de una muestra específica [31]. En tal proceso, la imagen es obtenida al realizar un barrido de la superficie de la muestra por medio de un haz de electrones, donde las interacciones que tienen lugar entre los electrones incidentes y la muestra permiten obtener un mapeo de su morfología. Para este trabajo se utilizó un equipo marca Jeol Modelo JSM-6300, que se muestra en la figura 3.8, con detector EDS a 30 KV.



Figura 3. 8. Microscopio electrónico de barrido, marca Jeol, modelo JSM-6300.

Para el análisis de las muestras de ferrita de bismuto, se colocaron en un porta muestra con cinta de carbón grafitado y se recubrieron con Au con la finalidad de que estas sean conductoras para ser analizadas en el equipo.

3.3.5 Magnetómetro de muestra vibrante (MMV)

La caracterización magnética de BiFeO_3 se realizó utilizando un magnetómetro marca Micro Sense, modelo EV7, mostrado en la figura 3.9.a, con la aplicación de campos magnéticos máximos de hasta 18 kOe y con la capacidad de detectar momentos magnéticos muy pequeños ($\sim 10^{-5}$ emu; $\sim 10^{-8}$ Am², que corresponde a 0.04 μg de Fe).

Su funcionamiento está basado en la ley de inducción de Faraday, en el que se dice que con la aplicación de un campo magnético variable en el interior de una bobina se induce una fuerza electromotriz que depende de la rapidez con la que varía el flujo magnético [13]. Para medir la imanación de un material magnético mediante este sistema, se sitúa la muestra entre dos bobinas, como se muestra en la figura 3.9.b, y se hace vibrar con un movimiento armónico simple.

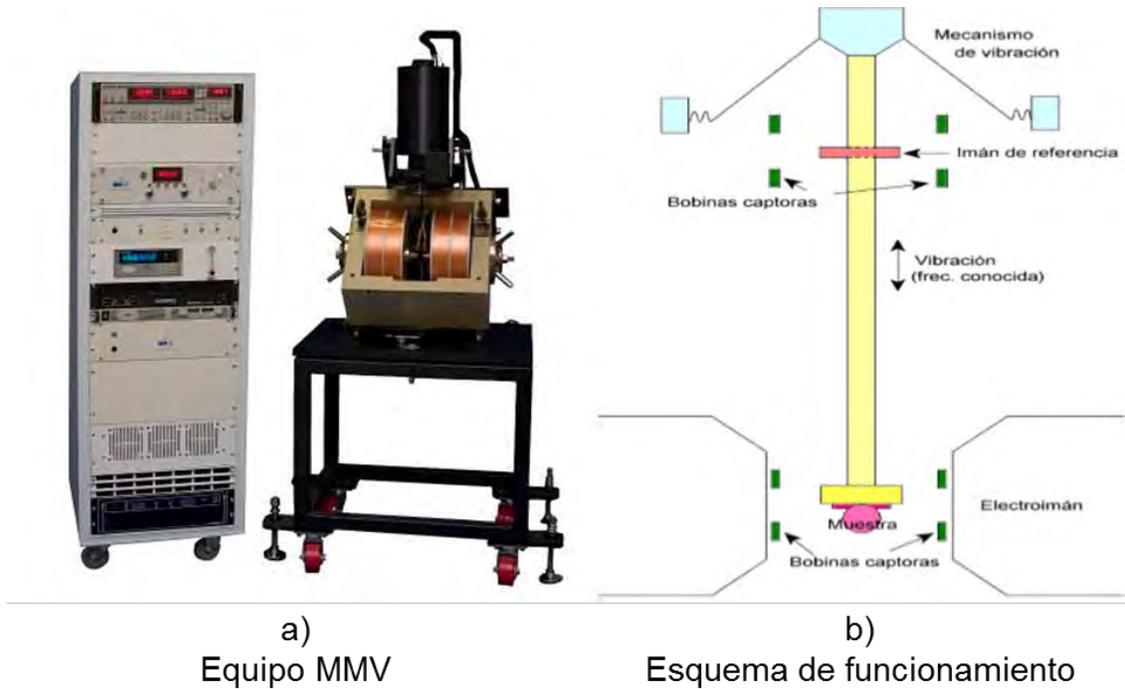


Figura 3. 9. Magnetómetro de muestra vibrante Micro Sense, modelo EV7.

De esta manera la muestra se magnetiza bajo la influencia de un campo magnético constante, para realizar posteriormente una medición del momento magnético, mediante la curva de histéresis magnética; donde las mediciones son realizadas partiendo de un campo inicial cero, e incrementándolo hasta su valor máximo, para posteriormente disminuir el campo hasta ser invertido y alcanzar el valor de cero, obteniendo así, los valores para magnetización de saturación (M_s) y de remanencia (M_r), así como el campo coercitivo (H_c) característico de cada material.

3.3.6 Prensa hidráulica ENERPAC

La prensa hidráulica Enerpac modelo IPE-5005, que se muestra en la figura 3.10, tiene la capacidad de aplicar hasta 50 toneladas con una apertura vertical máxima de 48.56" y un ancho máximo de mesa de 28.75", el cilindro tiene una carrera de 6", velocidad de avance de 2.9 in/s y una velocidad de prensado de 28.9 in/s [30]. Tiene un bastidor soldado de calidad para brindar mayor resistencia y prolongar su vida útil como se aprecia en la imagen 3.10.



Figura 3. 10. Prensa hidráulica Enerpac, modelo IPE-5005.

La prensa se utilizó para generar pastillas a base de compresión con el principio de pulvimetalurgia en un dado de 10 mm de diámetro.

3.3.7 Medidor LCR

Los medidores LCR o analizadores de impedancia son instrumentos usados para mediciones de parámetros primarios y secundarios de impedancia (inductancia, capacitancia y resistencia) para caracterizar componentes eléctricos pasivos así como diversos materiales. El utilizado en este trabajo es un medidor LCR de banco [30], modelo Hioki 3532-50 (figura 3.11) que tiene una capacitancia mínima de 0.32 pF,

inductancia mínima igual a 16 nH, y una impedancia máxima de 200 M; el equipo tiene una precisión de $\pm 0.08\%$.



Figura 3. 11. LCR de banco modelo Hioki 3532-50.

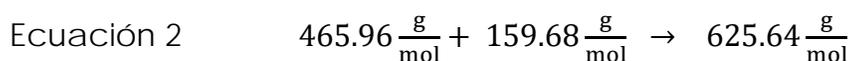
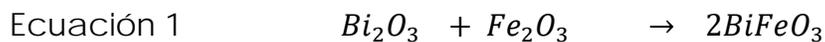
En general estos equipos son utilizados principalmente en caracterización dieléctrica de materiales y soluciones en medida de impedancia; así como para producciones basadas en instrumentos compactos con frecuencias de test discretas, y soluciones para investigación y diseño basadas en equipos de precisión con frecuencias de test continuas con capacidad de realizar barridos automáticos de frecuencia.

3.4 Procedimiento

Como se menciona anteriormente en el diseño experimental, el desarrollo de este trabajo se dividió en 3 etapas, que se detallan a continuación, describiendo todos los pasos que se llevaron a cabo, siguiendo el método descrito por Pedro-Garcia y col [11], para obtener y caracterizar BiFeO_3 ; desde los óxidos precursores de la etapa 1, hasta las pastillas sinterizadas en la etapa 3 para medir propiedades eléctricas y dieléctricas.

3.4.1 Etapa 1. Síntesis de ferrita de bismuto (BiFeO_3)

Se realizaron los cálculos para obtener 5 g de BiFeO_3 a partir de sus óxidos precursores, es decir, Fe_2O_3 y Bi_2O_3 , de la manera mostrada en las ecuaciones siguientes:



Realizando los cálculos estequiométricos para obtener la cantidad de material requerido [38], 5g de BiFeO_3 , en cada vial del molino de bolas, se agregan las cantidades que se indican en la tabla V.

Tabla V. Óxidos precursores para mecanosíntesis.

Bi_2O_3	Fe_2O_3
3.724 g	1.276 g

Como lo muestra la figura 3.12.



Figura 3. 12. Óxidos precursores para síntesis de BiFeO_3 .

Posteriormente se realizó una molienda durante 5 horas, para de esta manera obtener el compuesto de BiFeO_3 , como se observa en la figura 3.13.



Figura 3. 13. BiFeO_3 sintetizada a partir de óxidos precursores por molienda, durante 5 horas.

De estos polvos se toma la cantidad necesaria para elaborar 7 pastillas de 0.5 g cada una, por lo que se tomaron 3.5 g de cada vial, de los dos utilizados, para realizar un tratamiento térmico de 650°C durante 2 horas, con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto. Para esto es necesario colocar los polvos en crisoles refractarios como lo muestra la figura 3.14.

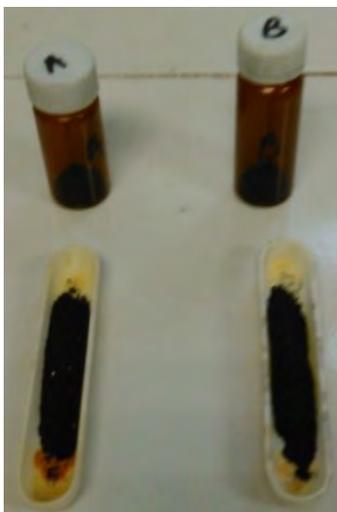


Figura 3. 14. BiFeO_3 para sinterizar a 650°C .

Una vez sinterizados los polvos que se obtuvieron por molienda de alta energía, se realiza la caracterización de las propiedades magnéticas, así como de morfología y composición con lo que se concluye la etapa 1 del proceso, así que posteriormente se procede al refinamiento de tamaño de partícula de la siguiente etapa.

3.4.2 Etapa 2. Refinamiento de tamaño de partícula

Como se mencionó anteriormente de la etapa 1 se obtuvieron los polvos sintetizados de BiFeO_3 , aproximadamente 3.5g de cada crisol, 7g en total; de los cuales se tomaron para realizar RTP, mediante remolienda, 1g para cada intervalo de tiempo de trabajo, que fue de 10 minutos de diferencia entre cada uno.

A continuación se agregó 5% en peso de metanol, es decir 5 ml, como agente de control, a cada muestra para introducirlos nuevamente en los viales del molino de bolas de alta energía y, de esta manera disminuir el tamaño de partícula.

Esta disminución de tamaño se realizó durante distintos tiempos de molienda, desde 10 hasta 60 minutos, incluyendo la muestra de control a la que se designará como tiempo 0, ya que no se introduce en el proceso de remolienda, como se muestra en la figura 3.15.

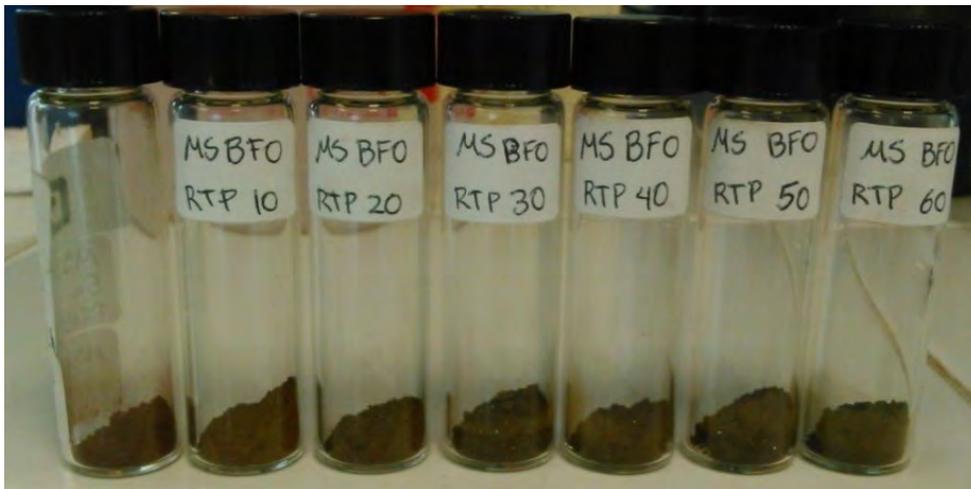


Figura 3. 15. Polvos de diferentes tiempos de molienda.

Una vez que son obtenidos los polvos de los diferentes tiempos de molienda, como se menciona en este apartado, para finalizar esta etapa se realizó la caracterización del material recuperado, por lo que se llevaron a cabo pruebas magnéticas a cada uno, así como difracción láser para comprobar el tamaño de partícula, para lo que se adicionó 2.5ml de etanol para realizar la prueba en húmedo, y posteriormente continuar con la etapa 3, en donde se tomarán de cada tiempo de molienda aproximadamente 0.5 g para realizar pastillas compactadas.

3.4.3 Etapa 3. Formación de compactos

En esta etapa de la experimentación, es necesario generar compactos a causa de la caracterización eléctrica y dieléctrica, pues no es posible llevarlas a cabo en partículas de polvo. Por lo tanto se tomó aproximadamente un gramo de polvo sometido a refinamiento de tamaño de partícula (RTP) de cada tiempo, y se les agregaron previamente 5% de lubricante ya que de esta manera se disminuye la fricción entre las partículas, que se genera al introducir las muestras para compactación en la prensa.

Posteriormente se divide la cantidad del polvo que se utiliza entre dos pastillas que son necesarias generar, por lo que para este proceso se utilizó la prensa hidráulica Enerpac, modelo IPE-5005; con la que se aplicó una fuerza de 900 MPa para generar las pastillas, y así obtener las muestras que se observan en la figura 3.16.



Figura 3. 16. Pastillas compactadas sometidas a distintos tiempos de molienda.

A continuación fue necesario someter a sinterización en el horno eléctrico de mufla tubular, a una temperatura de 800°C durante 2 horas, con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, por lo que nuevamente se colocan en crisoles refractarios, como en la figura 3.17.



Figura 3. 17. Pastillas de los distintos tiempos de molienda antes de sinterizar.

Finalmente ya que las pastillas fueron sinterizadas se miden las dimensiones, considerando que en el paso anterior del proceso también se llevó a cabo esta medición, para compararlas antes y después de esta etapa; y posteriormente realizar las pruebas eléctricas y dieléctricas, por lo cual fue necesario cubrir cada una de las superficies de las pastillas con una capa conductora de plata (tabla II) como se muestra en la figura 3.18.

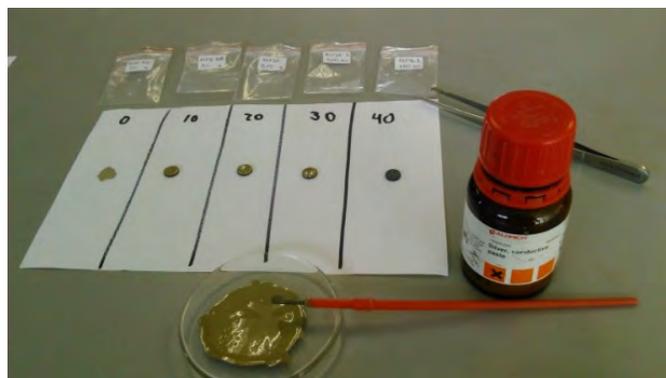


Figura 3. 18. Probetas cilíndricas para medidas dieléctricas.

Obteniendo todas las pastillas preparadas para las pruebas dieléctricas, estas se caracterizan en un equipo medidor LCR de banco, modelo Hioki 3532-50, capaz de medir conductividad (σ), resistencia eléctrica (R), pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) y capacitancia (C) como se observa en la figura 3.19.

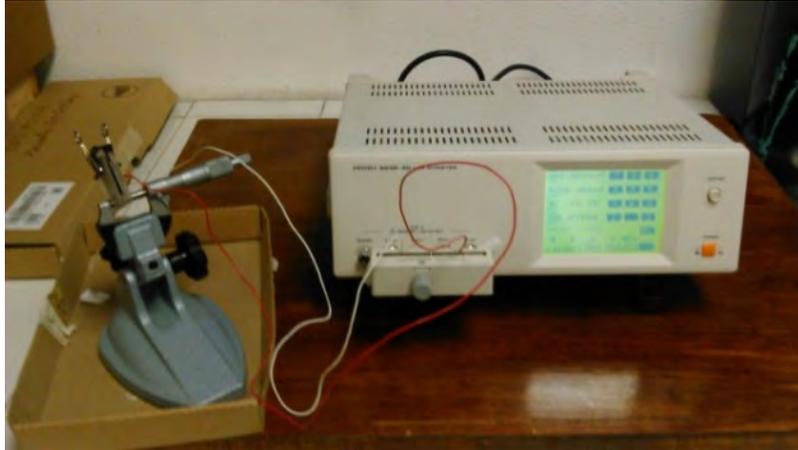


Figura 3. 19. Pruebas dieléctricas.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al llevar a cabo el desarrollo experimental que se divide en tres apartados de acuerdo al diagrama de trabajo mostrado en la figura 3.1 de esta tesis. La primera parte se refiere a la síntesis de ferrita de bismuto (BiFeO_3), mediante molienda de alta energía con tratamiento térmico; la segunda sección trata el efecto del refinamiento de tamaño de partícula, a través de molienda de alta energía, sobre las propiedades de los polvos; por último en la tercera parte, se muestran los resultados de algunas de las propiedades físicas de los compactos de los materiales sintetizados, particularmente se analizan las propiedades eléctricas y dieléctricas. A continuación, se presentan y discuten los resultados de cada uno de los apartados.

4.1 Etapa I. Síntesis de BiFeO_3

En esta primera etapa del capítulo de resultados, se muestra como se reprodujo el proceso de síntesis de BiFeO_3 descrito por Pedro y col. [11], el cual consiste en molienda reactiva o molienda de alta energía de óxidos precursores (Fe_2O_3 y Bi_2O_3) durante 5 h y posterior tratamiento térmico a 650°C , durante 2 h. Se observara, de acuerdo a la caracterización realizada, la creación del material indicado además de pequeñas proporciones de fases secundarias (silenita y mullita) [33], las cuales siempre se encuentran presentes en la síntesis de BiFeO_3 .

En seguida, se exponen los resultados que se obtuvieron en referencia a estructura cristalina, morfología, distribución de tamaño de partícula y propiedades magnéticas, cuando se utiliza molienda de alta energía para la síntesis de BiFeO_3 con estructura romboedral y grupo espacial $R3c$, tal como se ha descrito anteriormente, con el fin de identificar las características físicas que presentan los polvos una vez sometidos a tratamiento térmico.

4.1.1 Caracterización cristalográfica

En esta sección mediante difracción de rayos X (DRX) se caracterizó la estructura cristalina de los polvos precursores, así como la del compuesto que se obtiene de la mezcla de estos; por lo tanto la figura 4.1 muestra los difractogramas luego de la mezcla de óxidos de bismuto y hierro (BiO_3 y FeO_3) necesarios para la síntesis de BiFeO_3 , posteriormente se observa el resultado del proceso de mecano-síntesis, con el propósito de identificar y confirmar las fases que se encuentren presentes.

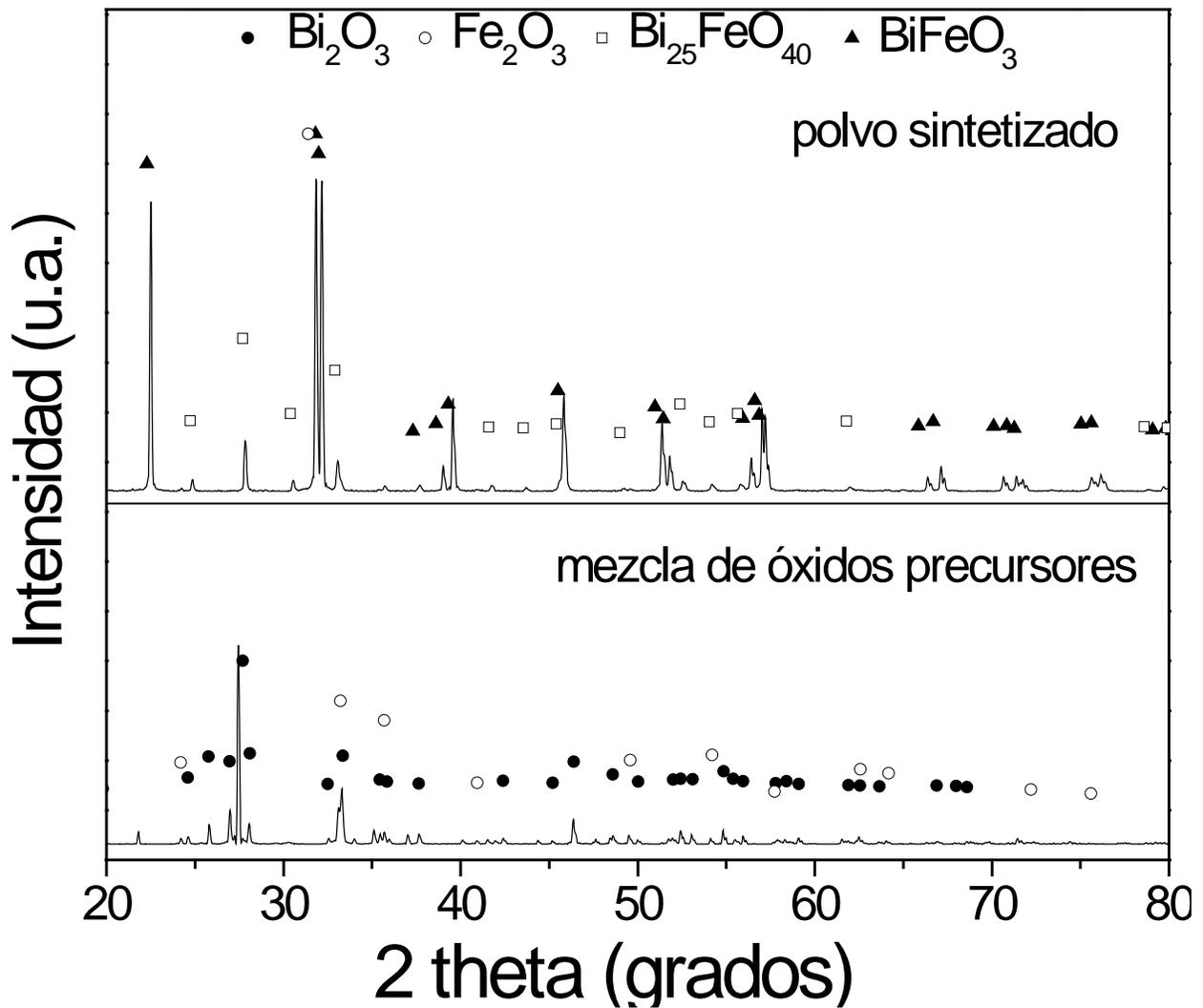


Figura 4. 1. Difractograma de la mezcla de óxidos precursores antes y después de la molienda.

En la parte inferior de la figura 4.1 se muestra el difractograma del polvo sin moler, es decir, de la mezcla de los polvos precursores, en este caso, óxidos de los diferentes metales involucrados en la reacción Fe_2O_3 (R3cH) y Bi_2O_3 (P1 21/c1).

Paralelamente, en la parte superior de la misma figura, se observa que en el polvo sintetizado, que fue sometido a molienda por 5 horas y tratado térmicamente a 650°C , durante 2 horas [11], se detectan los picos correspondientes al patrón de difracción de la BiFeO_3 (R3c) junto con pequeñas cantidades de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (sillenita, I23); por lo que como se indica en la imagen, la presencia de fases secundarias es recurrente en la síntesis de BiFeO_3 debido al intervalo estrecho entre la estequiometría de sus precursores que presenta este compuesto intermetálico, según el diagrama de fases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [50] [51].

Con el resultado mostrado mediante esta caracterización, se confirma la síntesis exitosa de BiFeO_3 mediante molienda de alta energía asistida por tratamiento térmico, sin embargo, también se corrobora la presencia de sillenita ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) como fase secundaria.

4.1.2 Caracterización morfológica

Con el fin de determinar la morfología de los polvos de BiFeO_3 , sintetizados mediante mecano-síntesis asistida por tratamiento térmico, se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) para realizar las micrografías que se encuentran en la figura 4.2; las cuales presentan dos imágenes obtenidas por esta técnica, la primera con 2500 aumentos y la segunda con 25000, con las que es posible determinar además de la forma, el tamaño aproximado de las partículas del compuesto.

Esta caracterización permitió determinar que en la figura 4.2.a las partículas tienen un tamaño menor a 10 micrómetros, las cuales manifiestan una morfología irregular, sin embargo, estas se encuentran formadas por aglomerados de partículas más pequeñas, con tamaños del orden de 0.5 hasta 3 micrómetros, que a su vez, presentan morfología irregular, pero que se encuentran íntimamente unidas entre sí conformando de esta manera los aglomerados observados detalladamente en la ampliación de la figura 4.2.b.

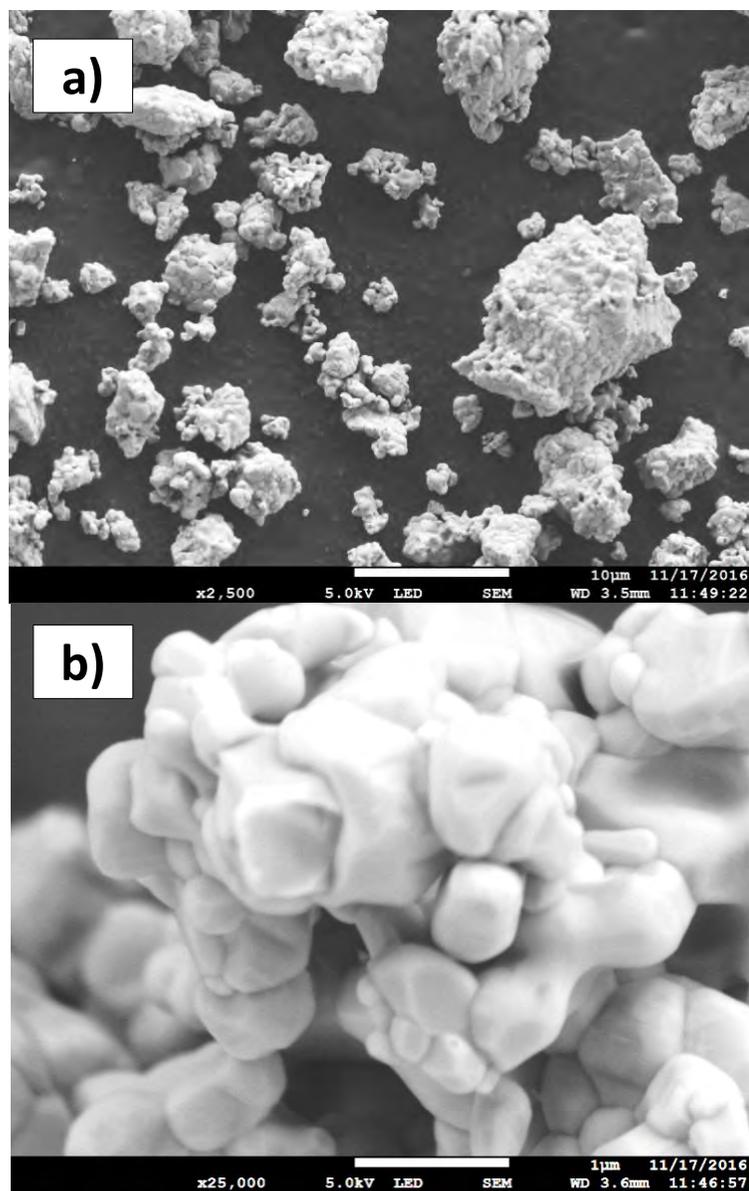


Figura 4. 2. Micrografías obtenidas con MEB, a diferentes aumentos, de polvo sintetizado mediante molienda de alta energía y sometidos a tratamiento térmico.

De esta manera, la formación de los aglomerados se relaciona con el proceso de difusión y soldadura en frío que sufren los polvos durante la molienda de alta energía y posterior tratamiento térmico [24], igualmente, el tamaño de las partículas se justifica por el método de síntesis seleccionado, ya que los constantes esfuerzos mecánicos inducidos por el roce y aplastamiento dentro del molino de bolas provoca la disminución del tamaño de los polvos que conforman la BiFeO_3 .

4.1.3 Distribución de tamaño de partícula

Ya que este trabajo busca determinar las propiedades que se obtienen en la BiFeO_3 a través de la remolienda, es importante identificar el tamaño de partícula que presenta el compuesto inicial, es decir, sin refinamiento de tamaño, por lo que se realizó el análisis de tamaños de partícula, aplicada a los polvos resultantes de molienda de alta energía asistida por tratamiento térmico, expresada en porcentaje en volumen acumulado frente a tamaño de partícula [31]; para determinar el tamaño promedio del polvo que se obtuvo en la primera etapa, el cual después de ser analizado por DRX corresponde a BiFeO_3 con algunas fases secundarias; el resultado de esta técnica se presenta en la figura 4.3

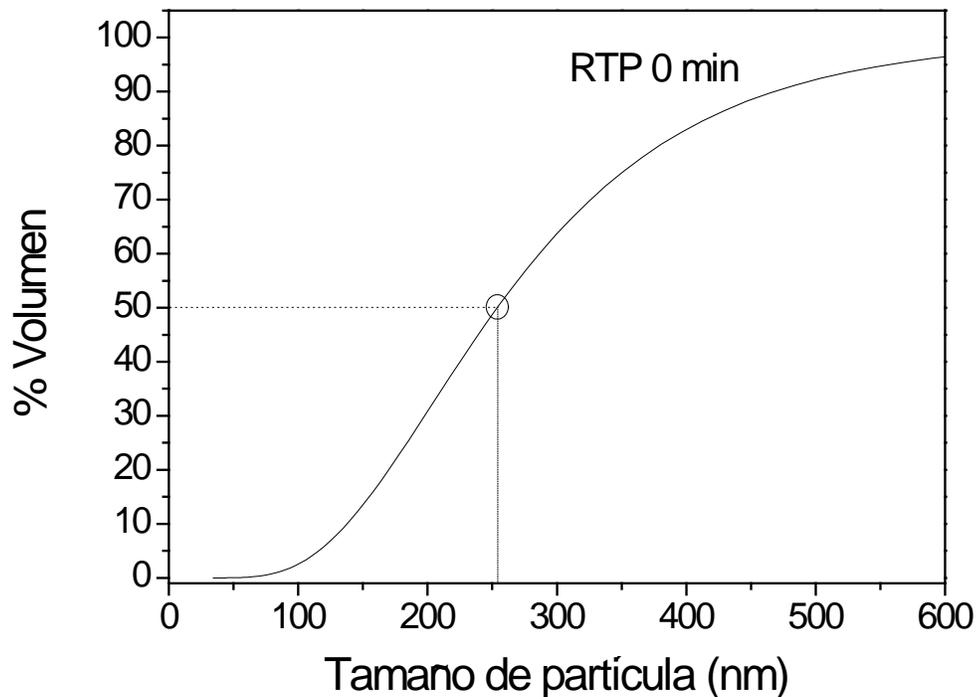


Figura 4. 3. Distribución de tamaño de partícula de polvo sintetizado por molienda de alta energía y tratamiento térmico.

Tal como se aprecia en la ilustración el 50% del volumen total de la muestra exhibe un tamaño menor de 250 nm, mientras que el resto no excede los 600 nm; esto es congruente con lo observado en las micrografías de la figura 4.2 en donde se apreciaban valores menores a 500 nm (0.5 μm) para las partículas más pequeñas que forman los aglomerados de 10 μm .

4.1.4 Caracterización magnética

Como se menciona en el capítulo de antecedentes, la BiFeO_3 posee un comportamiento magnético característico [52], ya que tiende a presentar un ordenamiento antiferromagnético, por lo cual es necesario caracterizar mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV) los polvos obtenidos en la etapa 1 de la experimentación.

Por lo tanto, a continuación se muestran los ciclos de histéresis magnéticos de los óxidos precursores en la síntesis de ferrita de bismuto (BiFeO_3), tanto de Fe_2O_3 y Bi_2O_3 , en la figura 4.4; para posteriormente observar el resultado sobre el compuesto sinterizado después de ser aplicada la molienda de alta energía, en la figura 4.5.

En los primeros diagramas mostrados, 4.4, es posible observar que el Fe_2O_3 muestra un comportamiento ferrimagnético [5], con una magnetización específica cercana a 4 emu/g a 18 kOe; mientras que el Bi_2O_3 muestra un comportamiento diamagnético, ya que el material presenta un ciclo de histéresis con una recta de pendiente negativa, es decir, que su magnetización exhibe una dirección opuesta al campo aplicado [32].

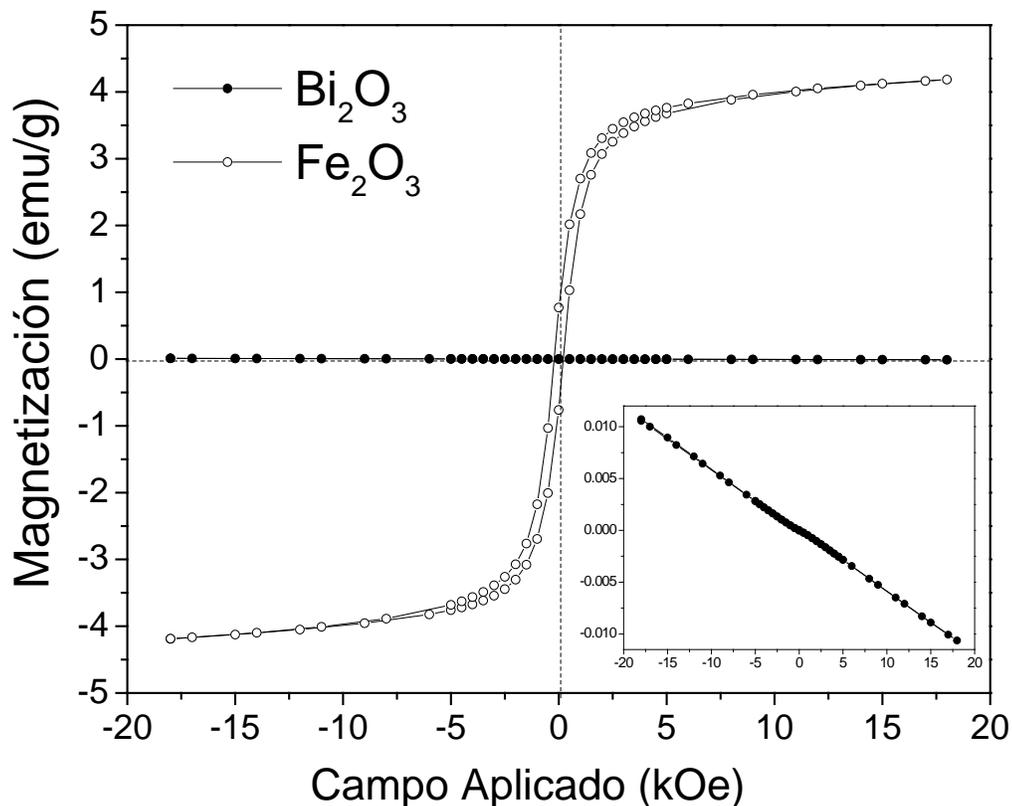


Figura 4. 4. Ciclos de histéresis magnético de polvos precursores: Fe_2O_3 y Bi_2O_3 .

Por otra parte en la figura 4.5 se presentan los resultados para la muestra sintetizada, en donde el ciclo de histéresis magnético obtenido exhibe un comportamiento antiferromagnético con una magnetización de saturación de 0.12 emu/g a 18 KOe, característico de BiFeO₃, así mismo, el ciclo de histéresis se encuentra ligeramente ensanchado con valores de coercitividad (H_c) y remanencia (M_R) muy bajos de 0.486KOe y 0.0033 emu/g respectivamente.

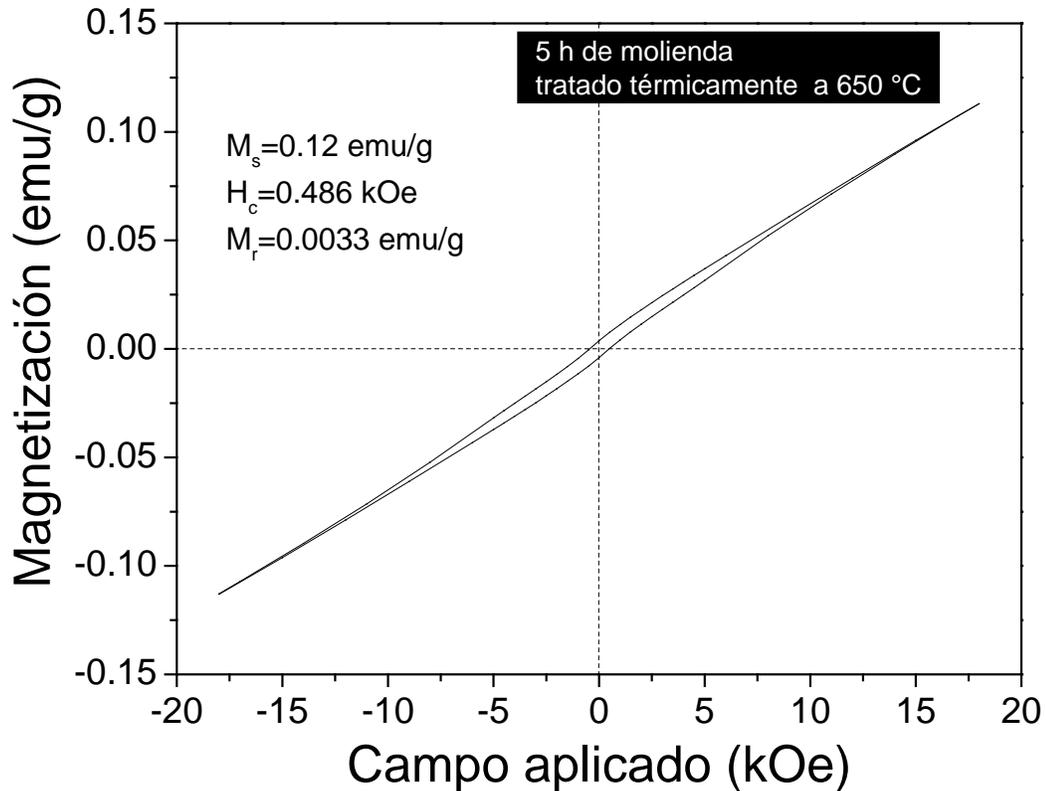


Figura 4. 5. Ciclo de histéresis magnético de polvo sintetizado mediante molienda de alta energía y sometido a tratamiento térmico.

El comportamiento mostrado en la imagen 4.5 se interpreta como de orden antiferromagnético, debido al comportamiento del ciclo de histéresis magnético que presenta una recta positiva, y una baja magnetización de saturación (M_s), esto es debido a los momentos magnéticos que se cancelan, además estos datos coinciden con la síntesis de BiFeO₃ a través de mecano-síntesis; sin embargo, alguna parte del material presenta una ligera contribución de orden ferrimagnético [21] [32], ya que el ligero

ensanchamiento en el ciclo de histéresis se atribuye a tensiones estructurales, por lo que existe la presencia de una pequeña coercitividad (H_c) y remanencia (M_R).

La información que se obtuvo en esta sección confirma la formación o síntesis de un nuevo material a partir de sus óxidos de partida, según los resultados identificados en DRX, en donde se observa que mediante el método seleccionado se sintetizó exitosamente BiFeO_3 , la cual presenta orden antiferromagnético.

4.2 Etapa II. Refinamiento de tamaño de partícula de BiFeO_3

Como se mencionó en la introducción de esta tesis, este trabajo está enfocado en el estudio del efecto de la disminución del tamaño de partícula sobre el comportamiento magnético, eléctrico y dieléctrico de la ferrita de bismuto (BiFeO_3); especialmente para mejorar las propiedades magnéticas, específicamente, cambiando el comportamiento de antiferromagnético a ferromagnético a través de molienda de alta energía, esperando no modificar la estructura cristalina romboedra y las propiedades eléctricas y dieléctricas se mantengan, ya que el tamaño de las partículas es un factor que influye en estas propiedades [31], por lo que como en la etapa anterior igualmente se caracterizaran estas nuevas muestras.

Por lo tanto, a continuación se presentan los resultados obtenidos referentes a estructura cristalina, morfología, distribución de tamaño de partícula y propiedades magnéticas, ya que después de ser sintetizada la BiFeO_3 en la etapa uno de este trabajo, a partir de óxidos precursores y tratamiento térmico, los polvos obtenidos fueron sometidos a un proceso de refinamiento de tamaño de partícula (RTP), llevada a cabo mediante remolienda durante diferentes tiempos, desde 10 hasta 60 minutos.

Debido al prolongado tiempo de molienda, este proceso introduce defectos tales como dislocaciones, esfuerzos internos y vacancias, por consiguiente se espera que al aumentar el tiempo de molienda se observe definitivamente el cambio en las propiedades magnéticas de BiFeO_3 , a las esperadas, es decir, que se observe en la BiFeO_3 una

disminución del orden antiferromagnético y simultáneamente se presente un aumento en el orden ferromagnético.

4.2.1 Caracterización cristalográfica

Una vez realizado el refinamiento de tamaño (RTP), la cual se llevó a cabo mediante remolienda, se caracterizaron las muestras a través de difracción de rayos X (DRX), por lo que a continuación se presentan los difractogramas de los polvos sometidos a diferentes tiempos desde 0, 10, 20, 30, 40, 50 y hasta 60 minutos en la figura 4.6.

Es posible observar en todos los tiempos una fase presente de BiFeO_3 romboedral, con algunas fases secundarias y el gradual aumento de ruido atribuido a la amorfización del material causado por el proceso de remolienda empleado.

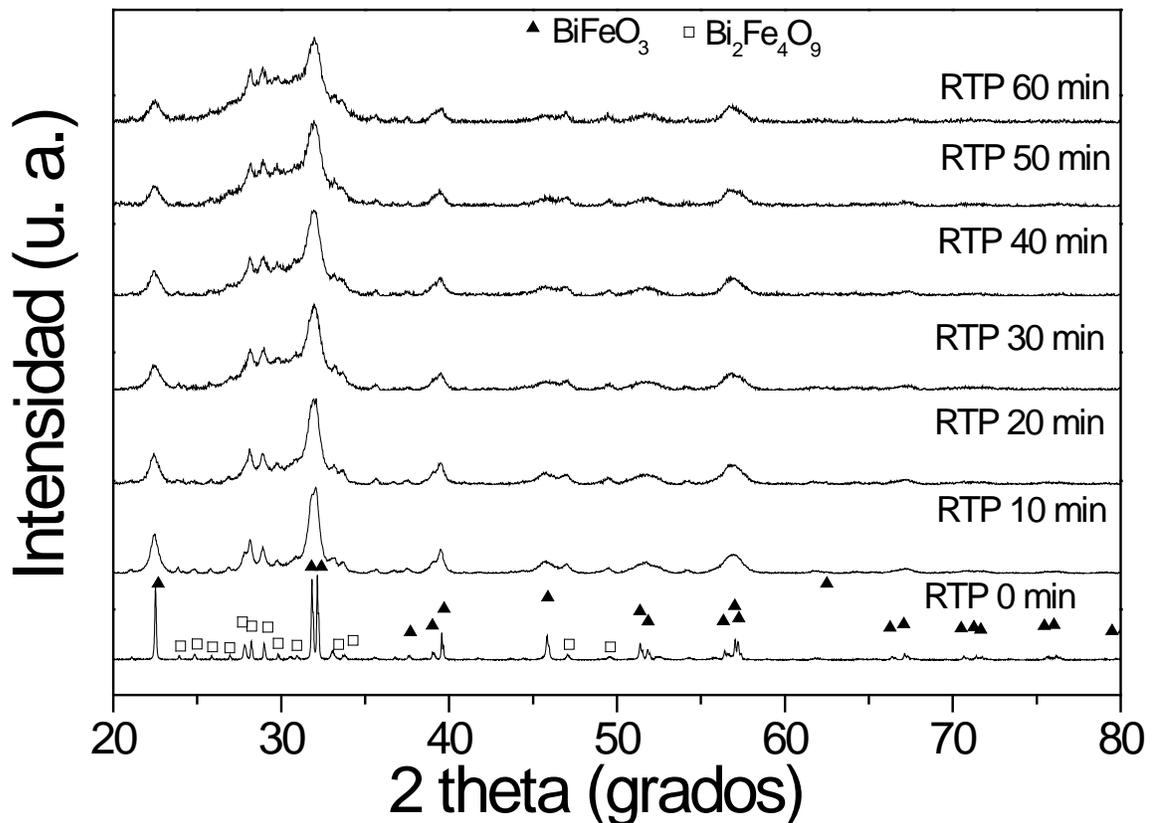


Figura 4. 6. Difractogramas polvos de BiFeO_3 sintetizados mediante molienda y tratamiento térmico a 650°C durante 2h y posteriormente, sometidos a refinamiento de tamaño de partícula (RTP).

Para la muestra representativa de ferrita de bismuto (BiFeO_3) que está indicada como RTP 0 min, es decir, la que no se sometió a refinamiento de tamaño, se distinguen los picos dobles característicos de esta; sin embargo, al aumentar el tiempo de refinamiento de tamaño de partícula (RTP) se observó que los picos de difracción se ensanchan, atribuido a la disminución considerable del tamaño de partícula, además de generarse microtensiones en la estructura cristalina, que favorecen el cambio de orden antiferromagnético a ferromagnético, ya que de esta manera se dificulta la orientación de los espines con el campo magnético aplicado.

Por lo tanto, con esta caracterización se demostró que a pesar del aumento en el tiempo de refinamiento de tamaño sigue presente la fase de BiFeO_3 , en tamaños menores a $1\mu\text{m}$ según la figura 4.2, es decir, no se perdió durante la molienda, ya sea por descomposición o formación de nuevas fases; por lo que debido a la presencia de picos ensanchados y la generación de tensiones en la estructura se concluye que existe disminución del tamaño de cristal; esto es atribuido a la presencia de una aleación deformada heterogéneamente, lo que es muy probable que ocurra en la estructura tipo perovskita de BiFeO_3 , provocando que las distancias interplanares no sean constantes en el volumen de los cristales y esto conlleva al ensanchamiento de los picos [53] que se observan más definidamente a partir de los 30 minutos de molienda.

4.2.2 Caracterización morfológica

Con la finalidad de corroborar que la disminución de tamaño de partícula influye en las propiedades de la BiFeO_3 , como es de esperarse, es necesario caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) la morfología de los polvos que fueron sometidos a remolienda durante diferentes tiempos; por lo que en la figura 4.7 se presentan las micrografías obtenidas de algunos de estos polvos de BiFeO_3 , trabajados a diferentes tiempos de refinamiento de tamaño de partícula (RTP).

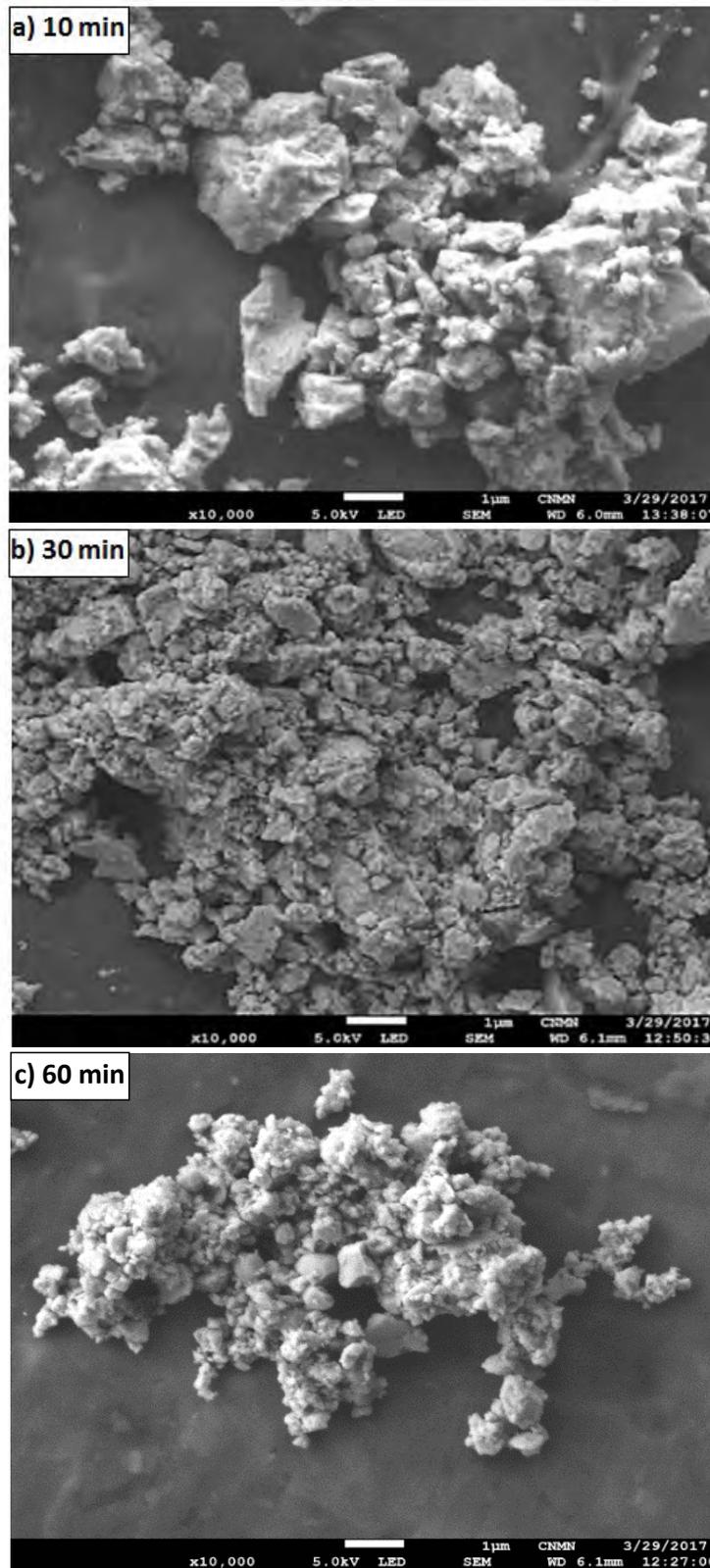


Figura 4. 7. Micrografías obtenidas con MEB de polvos sintetizados mediante molienda de alta energía de mezclas estequiométricas durante 5 h y tratamiento térmico a 650°C, durante 2h; sometido a diferente tiempo de RTP (a) 10min (b) 30min (c) 60min.

Primero en la figura 4.7.a se observan partículas muy irregulares que forman aglomerados de tamaños mayores a $1\mu\text{m}$, mientras que al aumentar el tiempo de molienda como se observa en la figura 4.7.b igualmente se forman estos aglomerados de partículas más uniformes y de un tamaño menor que en la molienda de 10 min; finalmente para el tiempo de 60 minutos, en la figura 4.7.c, el tamaño de partícula es considerablemente menor, aunque conservan la uniformidad; de igual forma se agrupan debido a su baja energía superficial, lo que les permite a las partículas atraerse entre sí. Por lo tanto, tal como se aprecia en general en la imagen mostrada, la morfología de las partículas presenta un aspecto irregular, lo cual se asocia al proceso de molienda de alta energía al que fueron sometidas; sin embargo, al aumentar el tiempo de trabajo se vuelven más uniformes; tomando en consideración lo anterior, es de esperar que se observe una disminución en el tamaño de las partículas, así como una aglomeración en mayor porcentaje.

Adicionalmente, se concluye de manera cualitativa que al incrementar el tiempo de remolienda, efectivamente se logra disminuir el tamaño de partícula mediante la técnica seleccionada; lo cual resulta congruente con la bibliografía consultada [11], [13] así como el análisis de los difractogramas de los diferentes tiempos de molienda; por lo tanto, se espera que los resultados de distribución de tamaño de partícula corroboren las dimensiones de las muestras y de esta manera que las propiedades magnéticas mejoren en el material.

4.2.3 Distribución de tamaño de partícula

En esta sección, mediante la técnica de difracción laser se analizaron los diferentes tamaños de partícula (granulometría) que alcanzaron las distintas muestras de polvo sometidas a diferentes tiempos de molienda, en este caso para los tiempos de 10, 30 y 50 minutos, además de la muestra de control a la que no se le aplicó refinamiento de tamaño, designada como RTP 0 (figura 4.3), todas estas se observan en la figura 4.8.

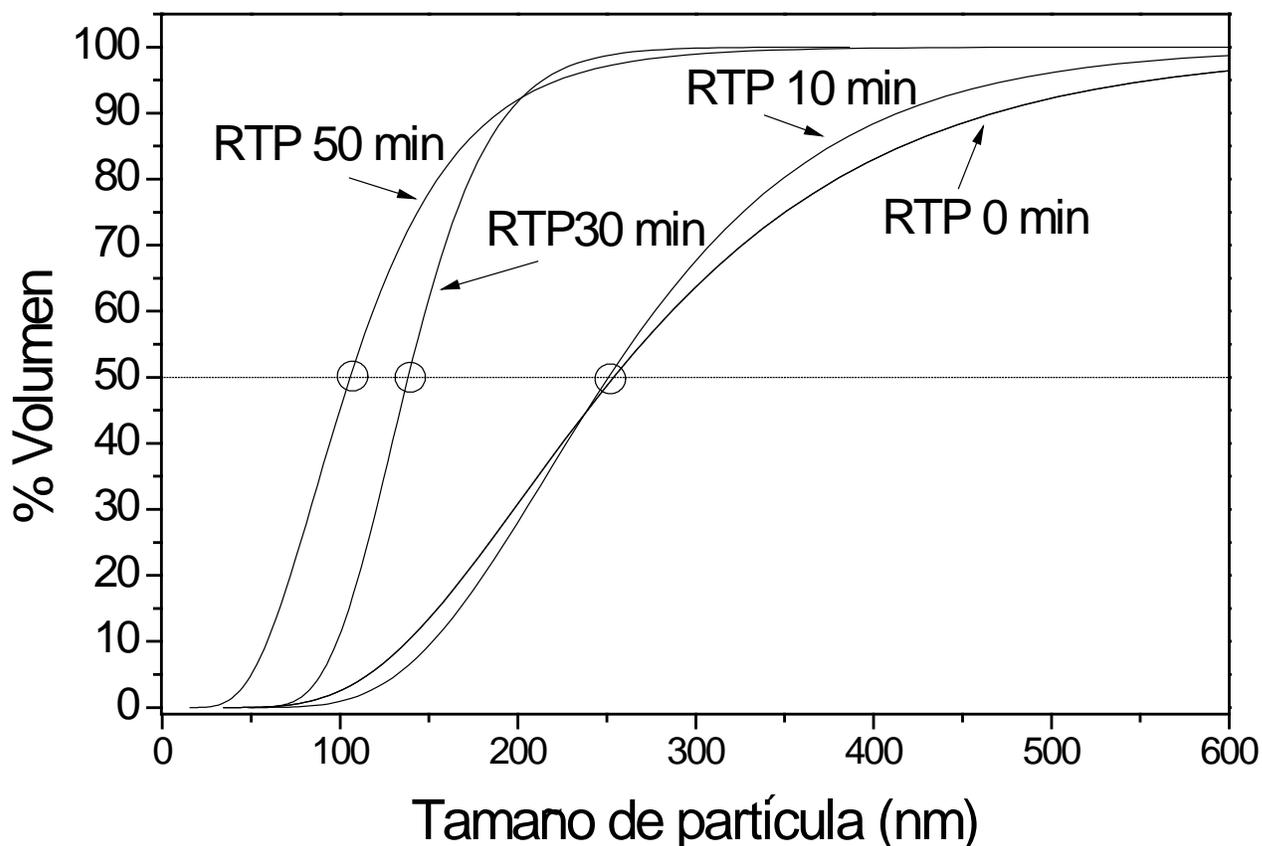


Figura 4. 8. Distribución de tamaño de partícula de los distintos tiempos de molienda.

Con este análisis se observó que al aumentar el tiempo de molienda se disminuye el tamaño de partícula, lo cual es de esperar debido al proceso aplicado, por lo que se deduce que la técnica y los tiempos son los correctos para lograr la disminución de tamaño deseada, como ya se mencionó, sin embargo, es posible relacionar los datos obtenidos en esta sección con los encontrados en las micrografías de la figura 4.7 y los difractogramas de la imagen 4.6, ya que con estos resultados es posible corroborar el propósito de esta tesis.

Para lo cual en el gráfico siguiente (4.9) se presentan los tamaños de las muestras de 10, 30 y 50 minutos de manera independiente, ya que en estos tiempos se observaron cambios considerables en los difractogramas y micrografías presentadas anteriormente.

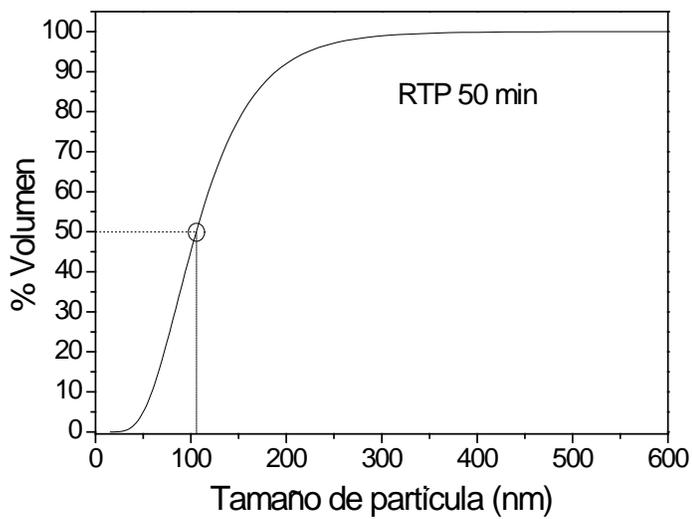
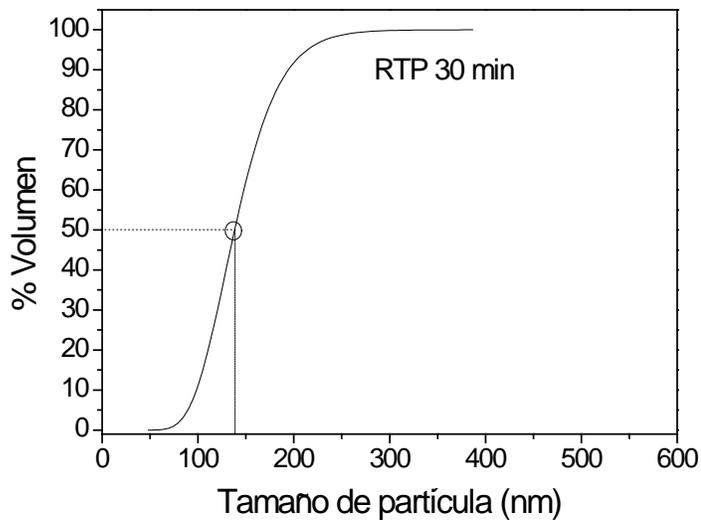
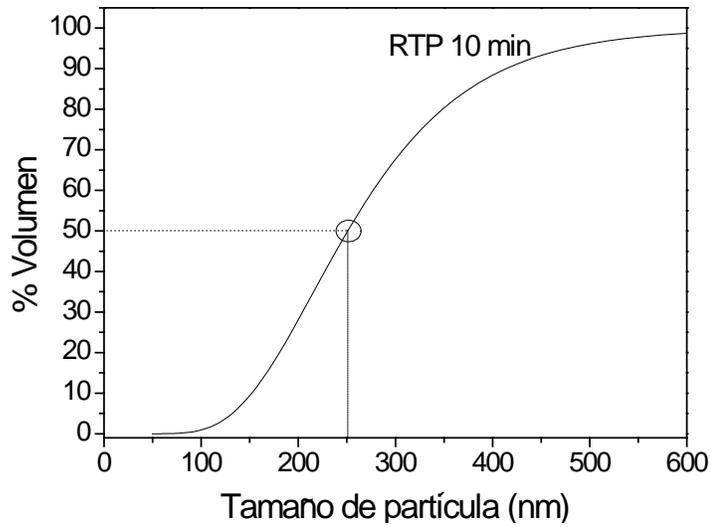


Figura 4. 9. Gráficos independientes de distribución de tamaño de partícula para a) 10min b) 30min y c) 50min.

En las imágenes independientes 4.9, se distinguen detalladamente el tamaño promedio que alcanzaron las partículas analizadas mediante difracción laser, ya que para 10 minutos, figura 4.9.a, el 50% de la cantidad de muestra utilizada se encuentra en un tamaño inferior a 250 nm, muy similar a la original de BiFeO₃, como se observa en el difractograma 4.6, en donde no es posible visualizar un ensanchamiento considerable de los picos característicos respecto de la muestra original en el difractograma correspondiente a 10 minutos, por lo tanto se deduce entonces que no existe una reducción significativa. Para los polvos sometidos a 30 minutos de molienda, figura 4.9.b, se aprecia un cambio considerable en los valores de distribución de tamaño respecto a la original, ya que se alcanzaron valores de 140 nm para el 50% del compuesto y el resto no llega a superar los 250 nm como máximo, siendo estos resultados igualmente congruentes con el difractograma de la figura 4.6 para RTP 30, en donde se aprecia un ensanchamiento considerable, así como en la micrografía 4.7.b, donde se observa una disminución de la muestra respecto a la de 10 minutos. De la misma manera. para 50 minutos de remolienda, figura 4.9.c, apenas se superan los 100 nm para el mismo porcentaje, por lo que las partículas de estos dos últimos análisis son muy parecidas en cuanto a tamaño; nuevamente esto es congruente con las micrografías de la imagen 4.7.b y 4.7.c, de 30 y 60 minutos respectivamente, en donde se observó que las partículas son similares; así mismo con los difractogramas de RTP 30 y RTP 50 en los que se aprecian que los picos se encuentran considerablemente ensanchados al aumentar el tiempo de molienda, demostrando disminución de tamaño.

De este modo los resultados hasta ahora obtenidos por esta técnica son congruentes con el análisis que se realizó de difracción de rayos X (DRX), en donde se indicó que al aumentar el tiempo de molienda disminuye el tamaño de cristal, por lo que con los resultados mostrados en este apartado, respecto al tamaño de partícula, así mismo con los obtenidos del análisis de la morfología, se demuestra la causa por la que se ensanchan los picos en el difractograma de la figura 4.6.

Es importante remarcar que la presencia de tamaño de cristal relativamente grande es perjudicial para el rendimiento tecnológico de los cerámicos ferroeléctricos, porque este parámetro, tamaño de cristal o grano metalográfico, es un factor que determina las propiedades tales como el valor de la constante dieléctrica (κ), temperatura de transición

de fase (T_c) y polarización (P) [35]; por lo que los resultados mostrados en cuanto a tamaño de partícula permiten confirmar que mediante molienda de alta energía es posible disminuir el tamaño de la BiFeO_3 , para posteriormente conocer su efecto sobre las propiedades magnéticas, eléctricas y dieléctricas; las cuales se analizan detalladamente en los siguientes apartados.

4.2.4 Caracterización magnética

Para corroborar las propiedades magnéticas de los polvos que fueron sometidos a diferentes tiempos de remolienda (10, 20, 30, 40, 50, 60 minutos), se realizó caracterización mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV), la cual proporciona ciclos de histéresis magnéticos de cada una de las muestras, en la figura 4.10, en las que es posible identificar si los valores de BiFeO_3 mostrados en la figura 4.5 del polvo sintetizado son afectados por el proceso empleado y de qué manera, ya que esta anteriormente presentó comportamiento de orden antiferromagnético [30].

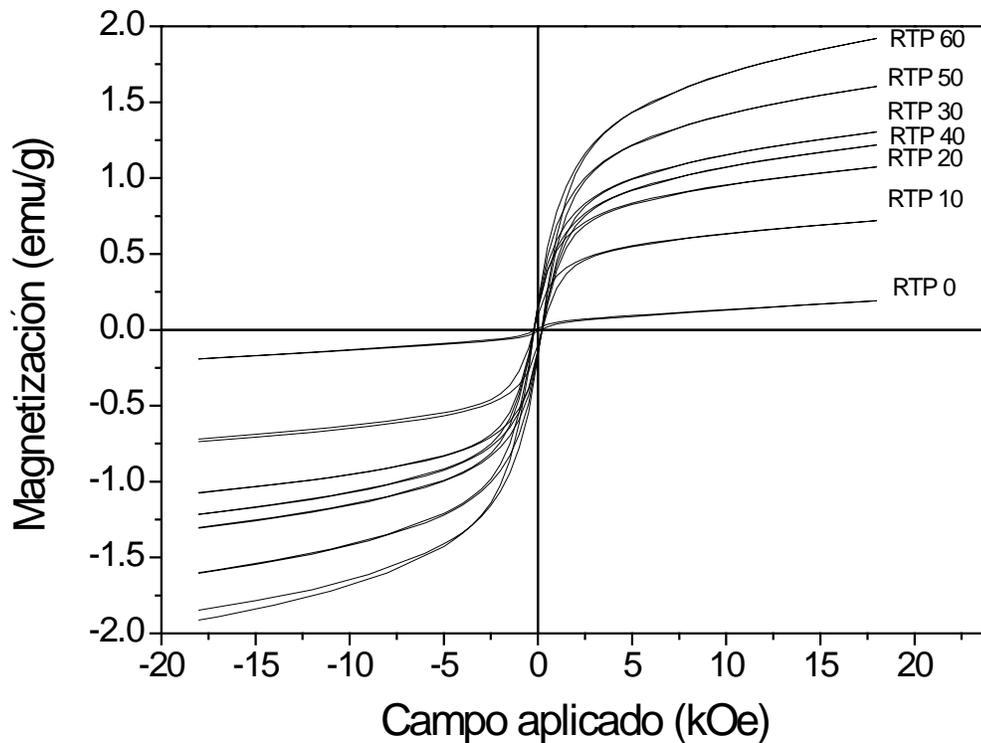


Figura 4. 10. Ciclos de histéresis magnética de los distintos tiempos de refinamiento de tamaño de partícula.

En la imagen anterior se destaca que los valores del campo coercitivo (H_c) prácticamente pasan por los mismos puntos; en cambio, los valores de magnetización remanente (M_r) muestran solo pequeñas variaciones; donde es posible visualizar considerables perturbaciones es en la magnetización de saturación (M_s), pues en la imagen 4.10, se distingue que al aumentar el tiempo de molienda, se incrementa este valor, a excepción de las muestras de RTP 30 y RTP 40 en las que existe un aumento y disminución respectivamente, a diferencia del resto de los tiempos donde este valor aumenta continuamente conforme transcurre la remolienda; sin embargo, para disponer de los datos específicos, en la tabla VI se presentan detalladamente los valores de los parámetros magnéticos importantes de cada curva, tales como: magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c) para cada tiempo de molienda.

Tabla VI. Valores de ciclo de histéresis magnética de cada tiempo de molienda.

	Ms	Mr	Hc
	emu/g	emu/g	kOe
RTP 0	0.191	0.010	0.161
RTP 10	0.728	0.096	0.221
RTP 20	1.074	0.144	0.232
RTP 30	1.305	0.155	0.223
RTP 40	1.217	0.130	0.204
RTP 50	1.605	0.158	0.198
RTP 60	1.917	0.176	0.197

En comparación con la muestra de RTP 0, que no fue sometida a remolienda, y presentó antiferromagnetismo, el resto de los polvos que sí fueron sometidos a este proceso comenzaron a presentar ferromagnetismo débil al incrementar el tiempo, esto fue comprobado en el difractograma del análisis de estructura cristalina de la figura 4.6

De esta manera, las magnetometrías indicaron que existe una disminución del orden antiferromagnético al aumentar el tiempo de molienda sobre la BiFeO_3 , pues la curva se prolonga más hacia la de un material con orden ferromagnético débil [52], ya que como se mencionó anteriormente los valores de magnetización de saturación (M_s) incrementan mientras que los del campo coercitivo (H_c) se mantienen prácticamente constantes, por

lo que el valor del área del ciclo de histéresis es mínimo; esto es debido al incremento de las tensiones internas de la estructura cristalina del material y a la disminución en el tamaño de grano.

Lo que se esperaba de este análisis es que los valores de campo coercitivo (H_c) aumentaran para ensanchar la curva hacia la característica de un material con orden ferromagnético [13], sin embargo, las muestras de BiFeO_3 que fueron sometidas a diferentes tiempos de refinamiento de tamaño, por mecano-síntesis, presentaron, debido a las microtensiones generadas, un débil ordenamiento ferromagnético [54], que es precisamente lo que se pretende obtener para un material multiferroico, ya que al aumentar los valores de H_c y M_s , es decir, al aumentar el área del ciclo de histéresis, se aumentan las propiedades ferromagnéticas, aunque en este caso el aumento fue mínimo.

4.3 Etapa III. Formación de compactos

Para la última etapa señalada en el desarrollo experimental, después de haber realizado el refinamiento de tamaño de partícula, con su respectiva caracterización, los polvos fueron prensados a 900 MPa y sinterizados a 800°C durante 2h, como se describe en el apartado 3.4.3; por lo que en esta parte del capítulo se describen las propiedades de los compactos se generados de los distintos tiempos de molienda (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60) para corroborar las propiedades eléctricas características de este material así como comprobar que se mantengan las magnéticas.

A continuación, se muestran las pruebas realizadas a los compactos prensados y sinterizados de los diferentes tiempos de remolienda, para analizar los resultados obtenidos en cuanto a estructura cristalina, morfología, propiedades magnéticas así como las pruebas eléctricas y dieléctricas que anteriormente no se pudieron realizar a los polvos sin compactar.

4.3.1 Caracterización cristalográfica

Debido al proceso, que se describe en la etapa 3 de desarrollo experimental, al que fueron sometidos los polvos obtenidos por refinamiento de tamaño para generar los

compactos, ahora es necesario caracterizarlos para corroborar que las fases presentes no se modifiquen al formar las pastillas, por lo que esta sección presenta los resultados obtenidos de difracción de rayos X (DRX) en la figura 4.11, para las distintas pastillas que se generaron mediante compactación y sinterización.

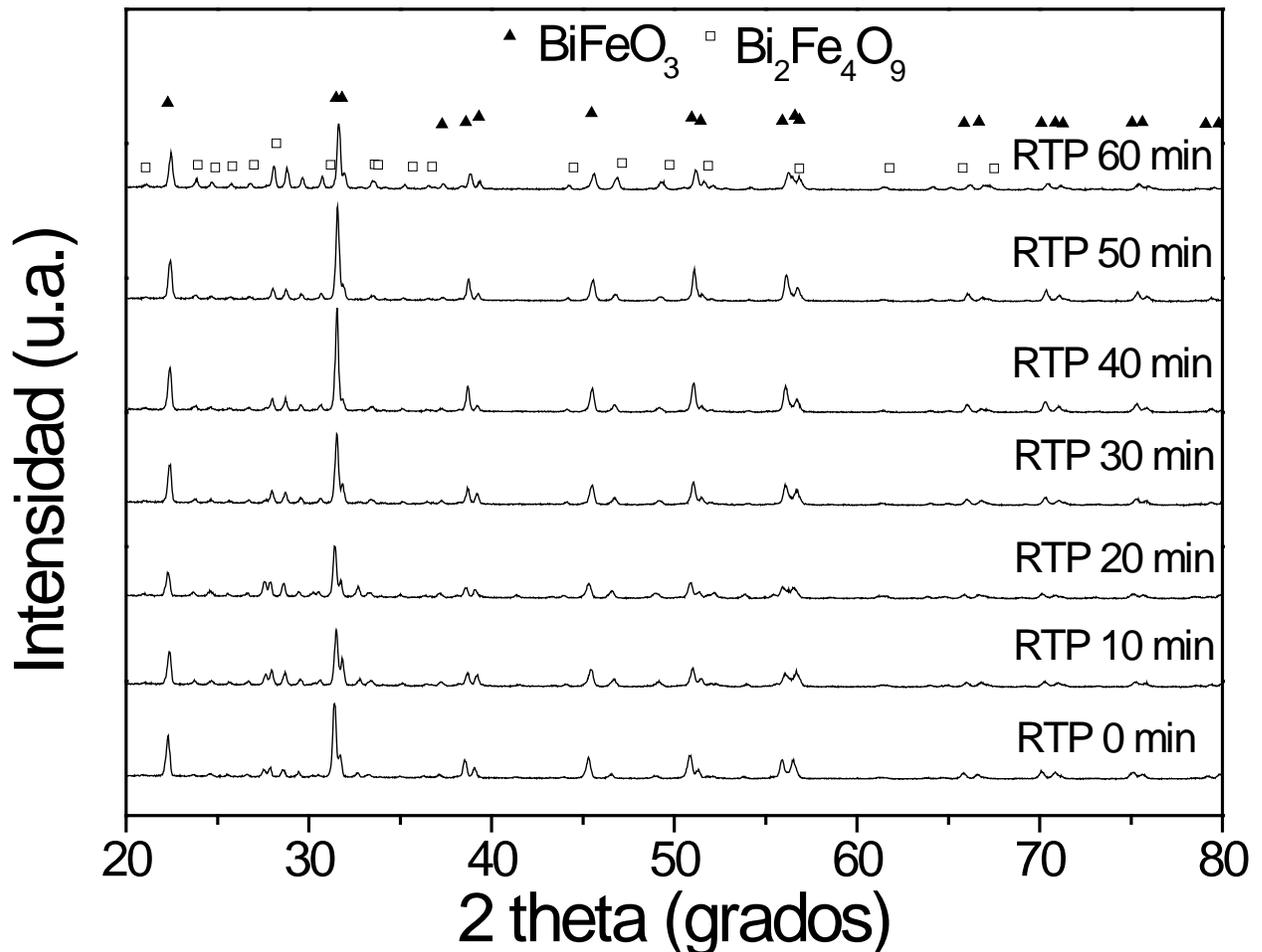


Figura 4. 11 Estructura cristalina de las pastillas generadas de los diferentes tiempos de molienda.

En la imagen anterior es posible observar que para los tiempos de 10 y 20 minutos de molienda los picos correspondientes a BiFeO₃ disminuyen en intensidad, al mismo tiempo que incrementan la proporción de fases secundarias respecto a la muestra original de BiFeO₃, denominada como RTP 0, esto debido a la introducción de esfuerzos

mecánicos que la remolienda promueve por la aparición de una fase secundaria $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Para la muestra de 30 minutos se incrementó la intensidad del pico de BiFeO_3 , y el pico vecino que se encuentra aproximadamente 32° en 2θ , se ve disminuido en intensidad, esto probablemente es atribuido a un crecimiento preferencial inducido por la remolienda. Mientras que para las muestras de 40 y 50 minutos en los picos correspondientes a BiFeO_3 se observó un lento incremento del fenómeno presentado en la muestra RTP 30, en el que igualmente existe una disminución de la intensidad de los picos correspondiente a la fase secundaria mullita ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$). Finalmente, para 60 minutos de remolienda la BiFeO_3 sigue presente conservando el fenómeno observado en los tiempos de RTP 30, 40 y 50; es decir, un incremento en la intensidad de los picos de fase de BiFeO_3 , sin embargo, a diferencia de las anteriores, la fase mullita se distingue con mayor intensidad. Por lo que con este análisis se deduce que la presencia de los picos de difracción correspondientes a BiFeO_3 , siguen presentes aún después de la sinterización a 800°C .

A diferencia de la figura 4.6, difractograma de polvos, en donde se mostraron los resultados sobre los polvos que fueron sometidos a remolienda, en los que fue posible observar picos ensanchados debido a la disminución del tamaño de las partículas y la inducción de microdeformaciones por el mismo proceso, en el análisis de la figura 4.11 se distinguen los picos afilados, debido a la sinterización que promueve el crecimiento de grano así como la disminución de las microdeformaciones [53], inducidas en la remolienda, a causa del largo tiempo de sinterizado al que se someten los compactos.

4.3.2 Caracterización morfológica

Con el fin de identificar los cambios que se presentaron al generar las pastillas, principalmente en el tamaño de las partículas de las que se partieron, se realizó un análisis de la superficie de algunos de los compactos que fueron sinterizados a 800°C durante 2 h, mediante microscopio electrónico de barrido (MEB), por lo que para continuar con el estudio de esta etapa se presentan las micrografías obtenidas por esta técnica en la figura 4.12 para su análisis.

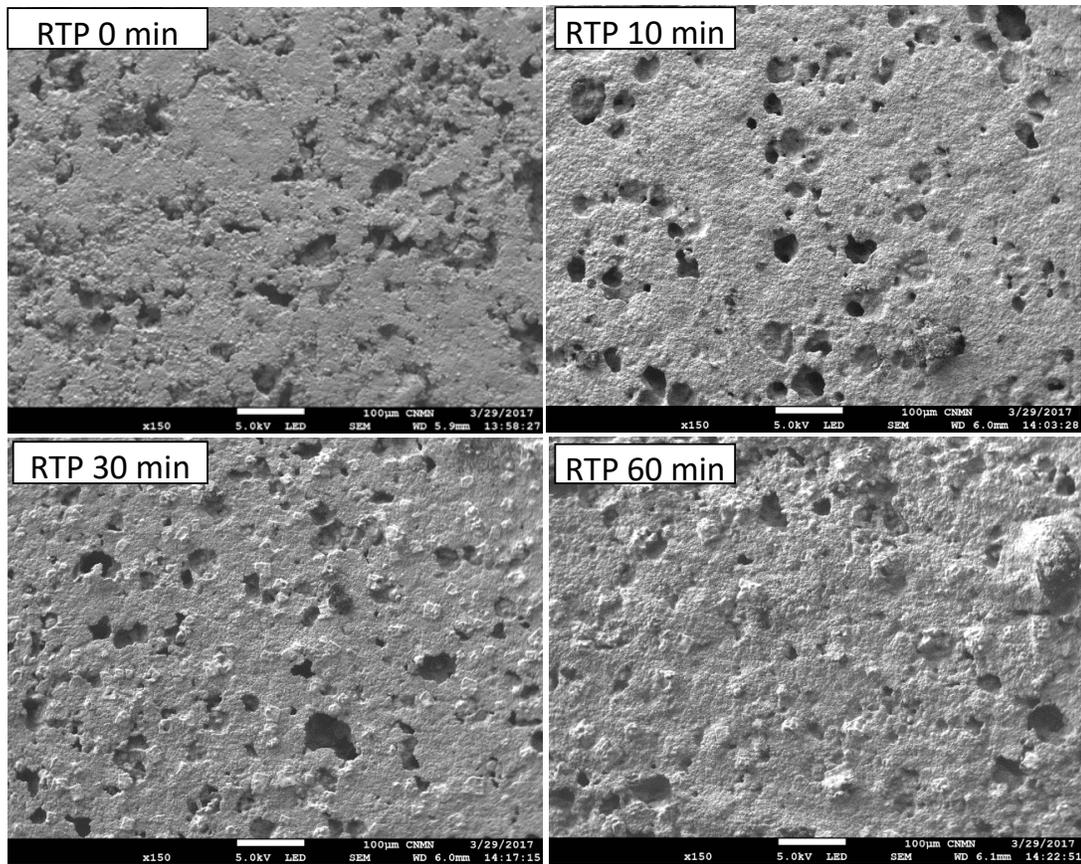


Figura 4. 12. Micrografías de compactos de diferentes tiempos de molienda prensados a 900 MPa y sinterizados a 800°C durante 2 horas.

La imagen muestra que para RTP 0 la superficie es rugosa con poros que parecen ser irregulares y alargados, algunos de ellos conectándose entre sí, sin embargo, estos no superan los 100 µm de longitud. Mientras que la muestra RTP 10, los poros se presentan redondeados, así como mayor uniformidad y al mismo tiempo la porosidad se reduce. En la muestra RTP 30, los poros siguen una tendencia redondeada y estos disminuyen su tamaño en un rango aproximado de 20 o 30 µm; además se forman pequeños aglomerados en la superficie de tamaño similar. Por último, en la muestra de RTP 60 existe menor cantidad de poros, los que se presentan tienen una longitud considerablemente menor que las muestras anteriores, así como partículas de inferior tamaño, formándose una superficie más homogénea.

En general este análisis demostró que a mayor tiempo de molienda el tamaño de poro y de partícula es menor, lo cual indica que el proceso de remolienda efectivamente disminuyó el tamaño de cristal, como se había señalado anteriormente, y que a pesar de

la sinterización, a la que se sometieron los compactos, que promueve el crecimiento de los cristales resultando en una aglomeración del material [31], se continua observando este comportamiento.

4.3.3 Caracterización magnética

Mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV) se realizó la caracterización magnética de las pastillas que se formaron con los polvos de los diferentes tiempos de molienda [17], para que de esta manera descubrir si las propiedades magnéticas se modificaron con el prensado y sinterizado, por lo que en la figura 4.13 se muestran los ciclos de histéresis de cada una de las pastillas.

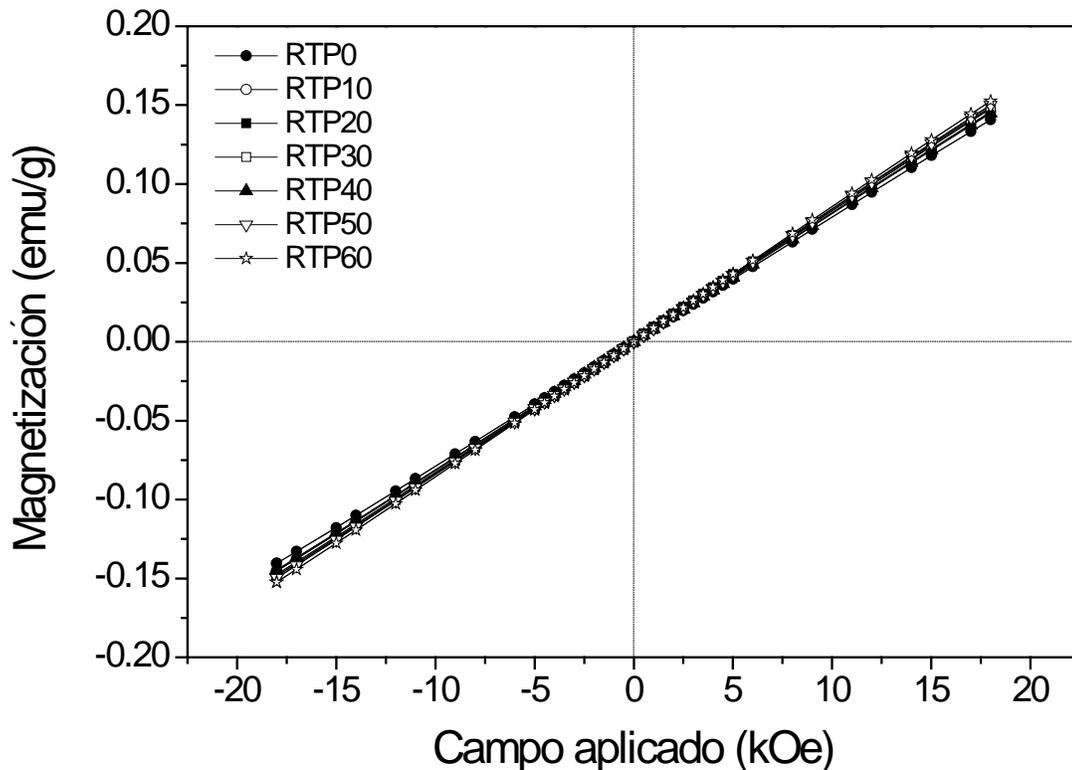


Figura 4. 13. Ciclos de histéresis magnética de pastillas compactadas a diferentes tiempos de molienda.

En la imagen de los ciclos de histéresis magnéticos de las pastillas sinterizadas a 800°C durante 2 horas, se observó que se pierden por completo las propiedades que se consiguieron en el refinamiento de tamaño de partícula (RTP), es decir, el débil

ferromagnetismo que se logró; ya que ahora todas las muestras de los diferentes tiempos, presentan un comportamiento antiferromagnético [13].

Esto se puede explicar debido al sinterizado de las partículas de BiFeO_3 , ya que en este proceso aumentan en tamaño, por lo que si el menor tamaño de grano propicia el orden ferromagnético, esta condición ganada por la remolienda se pierde al formar las pastillas y someterlas a sinterización, ya que esta provoca que se formen partículas de tamaños mayores que los presentados en la sección de distribución de tamaño de partícula para los polvos sometidos a refinamiento de tamaño. Para identificar con claridad las propiedades de cada compacto, en específico la susceptibilidad (c), a continuación, se presenta la tabla VII con estos valores para cada tiempo.

Tabla VII. Susceptibilidades magnéticas.

Muestras compactadas	Susceptibilidad (c)
RTP 0	0.00782
RTP 10	0.00807
RTP 20	0.00820
RTP 30	0.00821
RTP 40	0.00805
RTP 50	0.00834
RTP 60	0.00848

En la tabla anterior se observa un aumento en la susceptibilidad de las pastillas sinterizadas, conforme incrementa el tiempo de molienda, excepto en el tiempo de 40 minutos, donde se presenta una disminución en el valor a diferencia de los tiempos restantes en donde el aumento es continuo respecto al tiempo de trabajo.

El comportamiento descrito es debido a la eliminación de defectos tales como dislocaciones, esfuerzos internos y vacancias, así como al crecimiento de grano, provocado por la sinterización a la que se someten los polvos de los diferentes tiempos de remolienda después de ser compactados, con el fin de generar las pastillas necesarias para medir tanto propiedades eléctricas como dieléctricas, es de esperar por lo tanto, que se presente un orden antiferromagnético como se observó en la imagen anterior para todos los tiempos de molienda.

4.3.4 Caracterización eléctrica

Uno de los principales intereses sobre la BiFeO_3 son sus propiedades ferroeléctricas, que posee de manera inherente debido a su microestructura, por lo que en esta sección se caracterizaron las propiedades eléctricas de resistividad (figura 4.14) y conductividad (figura 4.15) que se realizaron a las pastillas, esto mediante un medidor LCR, para determinar cómo afecta el refinamiento de tamaño sobre los polvos compactados y sinterizados.

En primer lugar se analizaron los valores de resistividad (ρ) ya que es una propiedad independiente de la geometría, por lo que en la figura 4.14, a frecuencias bajas todas las pastillas muestran sus máximos valores de resistividad (ρ) decreciendo de manera constante al ir incrementando la frecuencia.

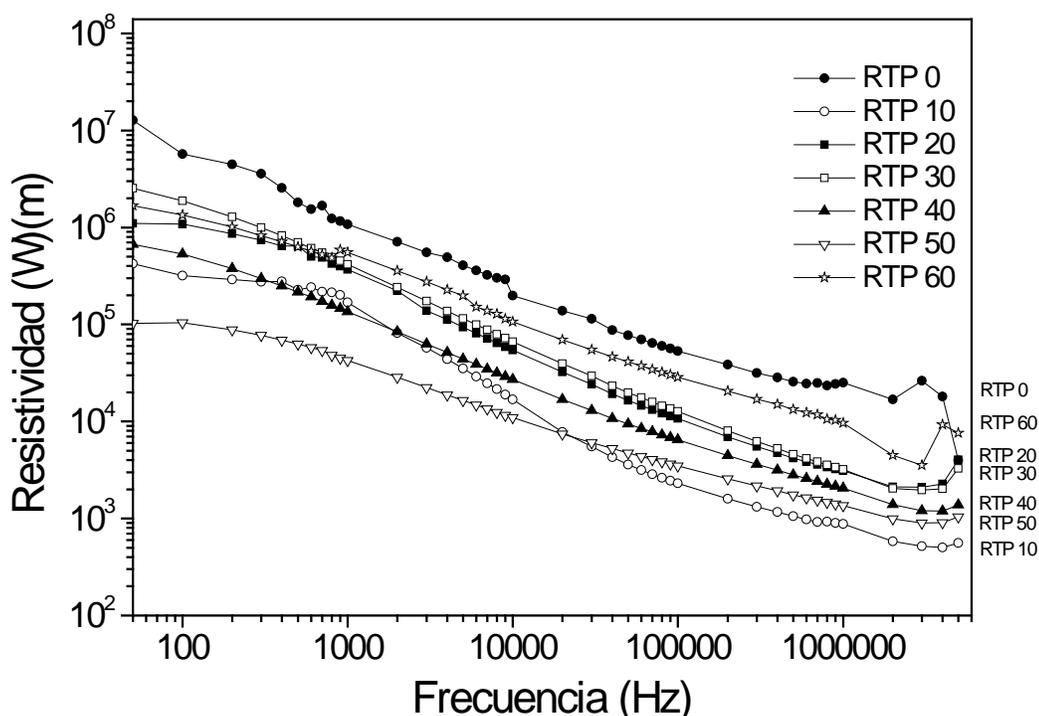


Figura 4. 14. Resistividad de compactos de diferentes tiempos de remolienda.

De manera específica para RTP 0, que inicia con el máximo valor de resistividad, al aumentar la frecuencia eléctrica esta disminuye al igual que todos los demás, sin embargo, antes de esto, aproximadamente a los 3 MHz, presenta un pico para

posteriormente descender hasta su mínimo valor; por otra parte la muestra de RTP 10 presenta una perturbación aproximada a 1000 Hz para después volver a descender; para RTP 20 y RTP 30 se observa un comportamiento similar, descendiendo con valores aproximados y elevándose al final para terminar en un valor parecido al de RTP 0; mientras que para RTP 40 se observa una disminución lineal con una pendiente menor a las muestras anteriores; para RTP 50 que inicia con el valor más bajo de resistividad para todos los compactos, disminuye igualmente con valores finales similares a RTP 40; por último el compacto RTP 60, muestra un comportamiento equivalente al resto de las muestras aproximando sus valores a los de RTP 0, con un pico de incremento aproximado a 4 MHz para posteriormente volver a descender.

De acuerdo a las referencias consultadas [31], un material ferroeléctrico es caracterizado por alta resistividad (ρ) [35], y por lo tanto baja conductividad (s), ya que estas propiedades son inversas. Una vez analizada la resistividad (ρ) es necesario examinar ahora la conductividad (s) mostrada en la figura 4.15.

En la Figura 4.15, se presenta la variación de la conductividad eléctrica (s) respecto a la frecuencia, en donde se observó que todos los compactos iniciaron en un mismo punto para posteriormente, al incrementar la frecuencia, comenzar a presentar diferentes comportamientos. Para la pastilla RTP 0 el valor de conductividad presenta un comportamiento constante hasta los 4 MHz en donde aumenta hasta $2.5 \times 10^{-4} (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1}$; enseguida se encuentra la muestra RTP 60 que presenta un aumento proporcional hasta 3 MHz aproximadamente de $2.5 \times 10^{-4} (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1}$, para posteriormente disminuir en 4 MHz y mantenerse constante a $1 \times 10^{-4} (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1}$; a continuación se encuentran los valores de RTP 20 y RTP 30 con conductas similares que aumentan de manera constante hasta 4 MHz para disminuir finalmente como rectas paralelas; igualmente RTP 40 y RTP 50 muestran comportamientos muy parecidos aunque a diferencia de los dos compactos anteriores no se distinguen valores tan cercanos; finalmente el compacto que muestra los máximos valores de conductividad es RTP 10 cuyos valores se encuentran alrededor de $2 \times 10^{-3} (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1}$ hasta los 4 MHz para después disminuir como lo hacen las muestras de 20, 30, 40 y 50 minutos de molienda.

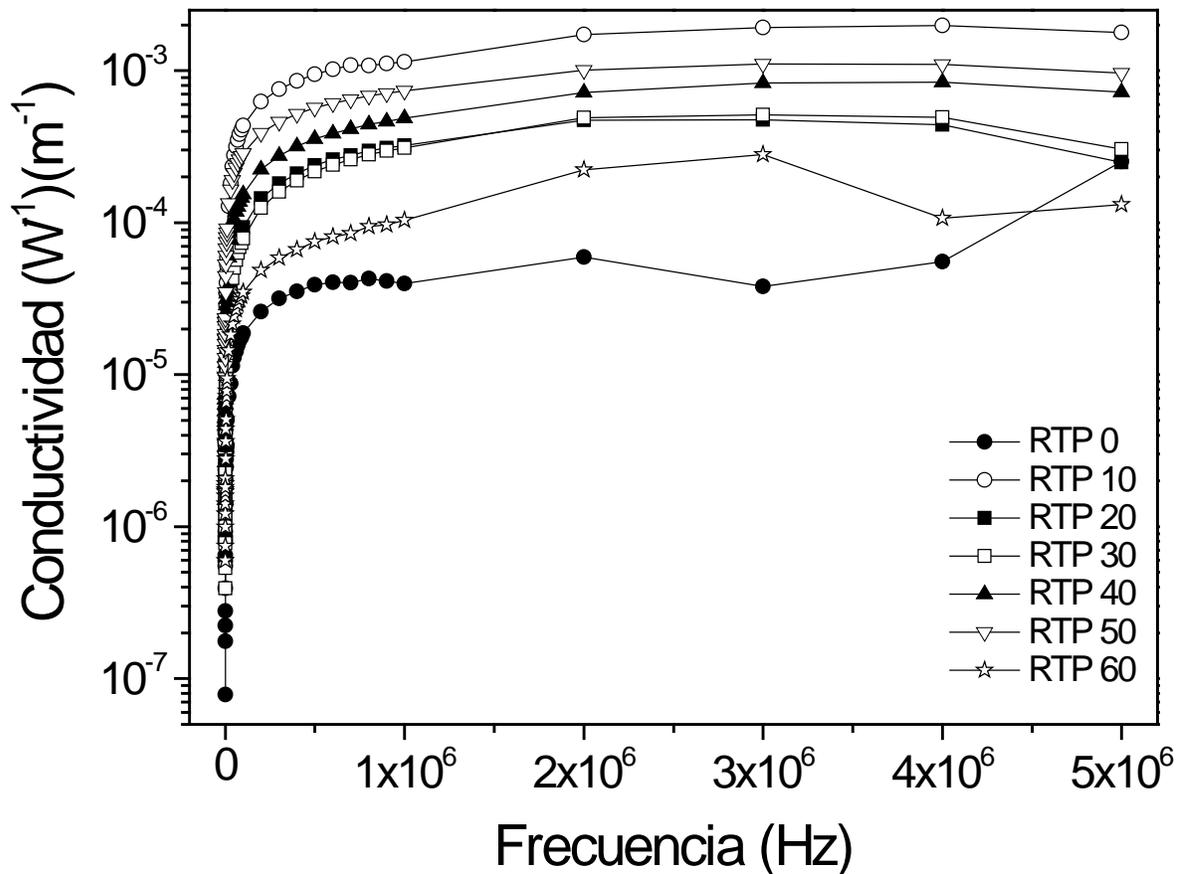


Figura 4. 15. Pruebas de conductividad a los compactos sinterizados a 800°C durante 2 horas.

De acuerdo a los datos que se obtuvieron y los gráficos analizados en las pruebas eléctricas se concluye que BiFeO₃ es un material aislante, debido a los bajos valores de conductividad (σ) y de resistividad (ρ) que son relativamente altos; a pesar de que estos disminuyen al aumentar la frecuencia, aún son muy altos, lo cual concuerda con lo esperado en un material ferromagnético, que es altamente polarizable, debido a la microestructura que presenta y que estos son capaces de almacenar energía eléctrica, lo cual concuerda con la descripción de un material aislante. Además de influir con el tamaño de partícula, pues a menor tamaño el material presenta mejores propiedades de conducción [31] y ya que en esta etapa de la experimentación, después de la sinterización de las pastillas, el tamaño de partícula aumenta, es lógico esperar baja conductividad (σ), lo cual se demuestra en los gráficos.

Finalmente, para comprobar el orden ferroeléctrico de la BiFeO_3 se analizan las pruebas dieléctricas, que se realizaron con los valores obtenidos en el mismo equipo.

4.3.5 Caracterización dieléctrica

Un material ferroeléctrico es caracterizado por valores de constante dieléctrica (κ) alta (200-10000), igualmente elevados valores de permitividad (ϵ), relativamente bajas pérdidas (0.1-0.7%) y alta resistividad (ρ) [35], por lo que si la BiFeO_3 , sintetizada y trabajada con molienda de alta energía, después de la compactación y sinterización mantiene este orden, se esperan valores similares.

La constante dieléctrica (κ) de materiales ferroeléctricos es usualmente calculada a partir de la capacitancia (C) y las dimensiones de las pastillas [17], a continuación se muestran los gráficos de permitividad relativa (ϵ_r) que se calcularon, a través de mediciones realizadas por analizadores de impedancia o medidores LCR, así como las pérdidas de tangente que presentaron los compactos.

En la figura 4.16 se identifican los valores de permitividad relativa (ϵ_r) o constante dieléctrica (κ) para los compactos de los diferentes tiempos de molienda.

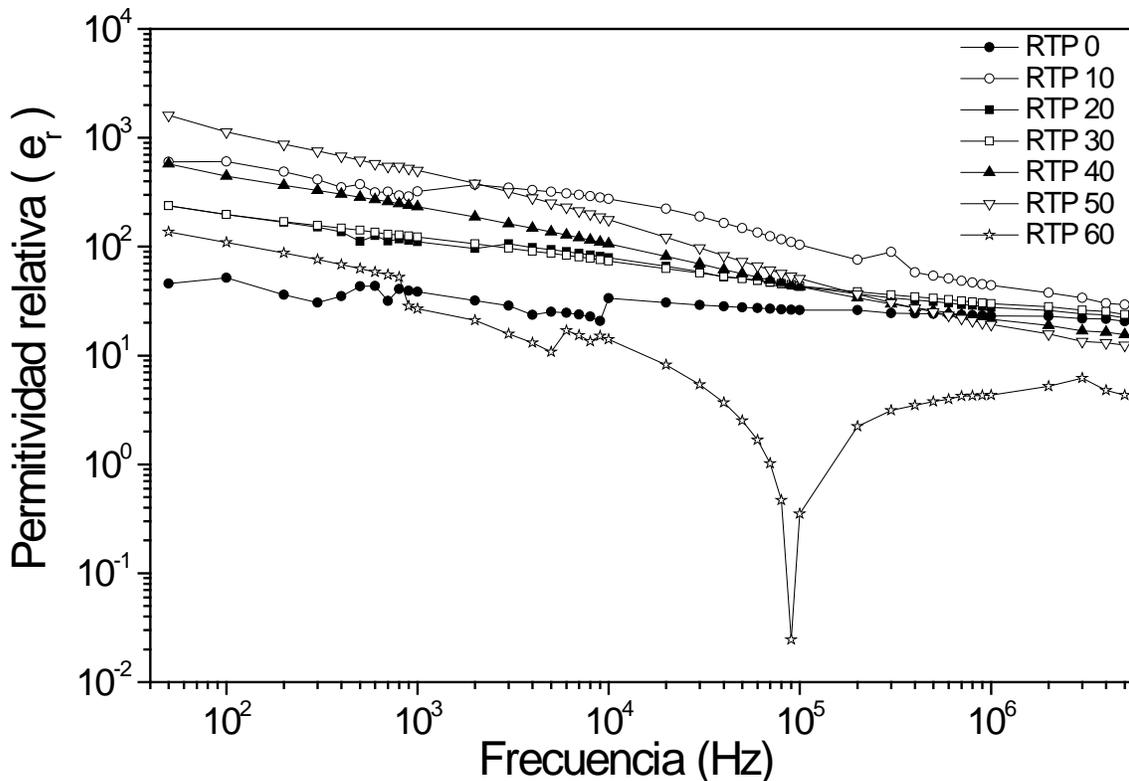


Figura 4. 16. Permitividad para cada tiempo de molienda.

Con este análisis se demostró que todos los compactos tienen comportamientos similares, en cuanto a disminución de permitividad relativa (ϵ_r), con una excepción que es RTP 10 que presentó perturbaciones al mismo tiempo que el resto descendía de manera constante hasta alcanzar valores cercanos a la unidad. De manera específica quien demuestra mayor disminución de permitividad relativa (ϵ_r) al aumentar la frecuencia es el compacto RTP 50, que inicia con valores muy altos, del orden de 1600 y desciende casi a 12; por otra parte RTP 10 y RTP 40 inician con los mismos valores; así como RTP 20 y RTP 30 tienen un comportamiento muy similar, esto debido a su parecido tamaño de partícula, que se demostró anteriormente; finalmente para RTP 60 se percibió un comportamiento parecido a los valores de RTP 0, que permanecen prácticamente constantes a diferencia de este valor que presenta perturbaciones más significativas.

Por lo tanto este análisis indicó que al aumentar las frecuencias sobre los diferentes compactos se presentaron menores permisividades conforme aumenta el tiempo de

remolienda al que fueron sometidos; esto porque a bajas frecuencias, la principal contribución a la constante dieléctrica sobre los materiales ferroeléctricos son los desplazamientos de cargas, por lo que en el rango de altas frecuencias, la constante dieléctrica disminuye ya que los dipolos inducidos no tienen tiempo para relajarse.

Con los resultados observados se deduce que existe un bajo comportamiento ferroeléctrico en las pastillas de BiFeO₃, considerando que la permitividad es la capacidad del material para ser polarizado por un campo eléctrico [55], debido que al aplicar altas frecuencias se presentó disminución en los valores de la constante dieléctrica contrario al comportamiento que debería presentar un material con el orden ferroico deseado.

Otra relación respecto a la constante dieléctrica de ferroelectricidad se encuentra con el incremento de la densidad [35], ya que al aumentar el tiempo de molienda se creería que la densidad de la muestra aumenta, por lo tanto se espera que el mayor valor de permitividad relativa (ϵ_r) la presente el compacto de RTP 60; a pesar de que esto no corresponde en la práctica como se comprobó en el gráfico 4.16 de permitividad relativa, esta información corroboró la relación existente entre los valores de permitividad relativa y densidad de las pastillas que se presentan en la tabla VIII.

Tabla VIII. Densidades de compactos después del prensado y sinterizado.

Compactos	Densidad (g/cm³)
MSBFO RTP0	4.43
MSBFO RTP10	5.63
MSBFO RTP20	5.49
MSBFO RTP30	5.50
MSBFO RTP40	5.68
MSBFO RTP50	5.35
MSBFO RTP60	5.04

En los resultados presentados en la tabla VIII se aprecia la congruencia de los valores obtenidos de las gráficas de permitividad relativa de RTP 0 con la densidad mínima que presenta en comparación al resto de compactos; además de la relación entre RTP 20 y RTP 30 que tiene densidades muy parecidas y sus curvas de permitividad están

prácticamente traslapadas. Por lo que se determinó que el efecto de la reducción del tamaño de partícula influye notablemente en las propiedades dieléctricas de la BiFeO_3 .

Una vez identificado el comportamiento en relación a la permitividad (ϵ_r), finalmente se analizaron las pérdidas dieléctricas que sufrió este tipo de material, en un gráfico de pérdidas de tangente respecto a la frecuencia mostrado en la figura 4.17. Considerando que se desprecia un valor demasiado alta para el compacto de RTP 60 que será atribuido a errores en la medición.

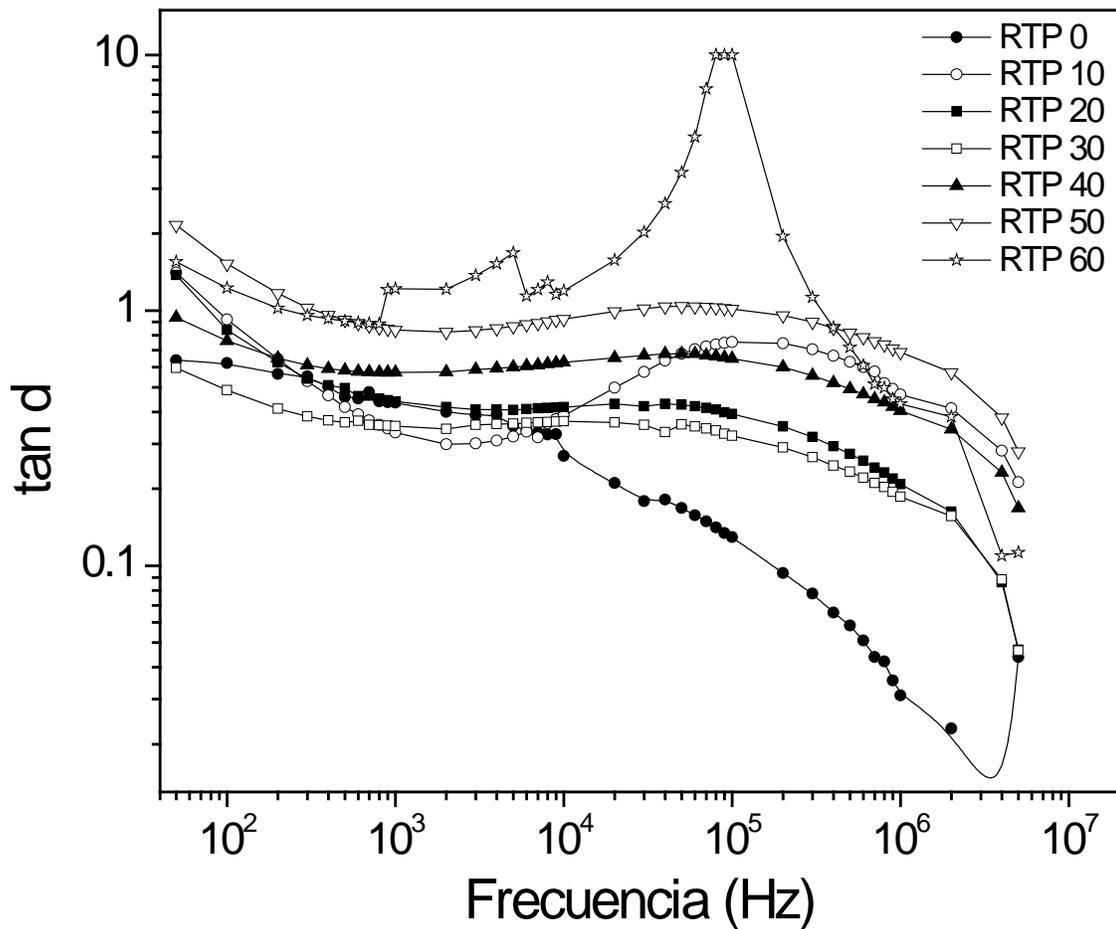


Figura 4. 17. Pérdidas dieléctricas de pastillas compactadas y sinterizadas.

Como es posible apreciar en la figura 4.17, RTP 10 presenta un comportamiento mucho más marcado en cuanto a las pérdidas dieléctricas a diferencia del resto de pastillas; por otro lado nuevamente se notan similitudes para RTP 20 y RTP 30, iniciando con valores muy diferentes, pero que al aumentar la frecuencia sus curvas llegan incluso a

traslaparse hacia el final, en el rango de los MHz; por otro lado RTP 40 presenta menos variación, manteniéndose lineal hasta los 3MHz donde disminuye abruptamente; para el compacto RTP 50 se distingue un comportamiento similar a la curva de RTP 40, sin llegar a mantener contacto entre ellas; finalmente RTP 60 presenta múltiples perturbaciones con valores superiores al 1% hasta rangos superiores de frecuencia, donde vuelve a descender incluso hasta valores inferiores al inicial.

En general estas pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) en los compactos no exceden el 2.5%, permaneciendo debajo del 1% las pastillas de RTP 30, RTP 40 y desde luego la de RTP 0; ya que un material ferroeléctrico se caracteriza por bajas pérdidas dieléctricas se puede deducir que las pastillas efectivamente aún conservan algo de ferroelectricidad ya que los valores esperados [35] para este tipo de materiales son mucho menores, de alrededor de 0.7%, que si presenta la muestra original de BiFeO_3 [51] [56].

Así con todas estas pruebas, se deduce que la molienda de alta energía es favorable para el cambio del orden ferromagnético, sin embargo, afecta ligeramente el comportamiento del orden ferroeléctrico.

CONCLUSIONES

- El método de mecano-síntesis asistida por tratamiento térmico permitió la formación exitosa de BiFeO_3 con algunas fases secundarias presentes, a diferencia de otras técnicas que presentan contaminación con mayor cantidad de estas.
- La mecano-síntesis favorece la formación de la fase deseada de BiFeO_3 obteniéndose partículas irregulares y de tamaño micrométrico que pudieron comprobarse con el análisis de estructura cristalina por DRX y morfología de los polvos por MEB, así como los resultados que se obtuvieron por el análisis de distribución de tamaño de partícula.
- Se comprobó que los polvos obtenidos de BiFeO_3 tienen un orden antiferromagnético, lo cual es esperado en este tipo de material.
- Mediante análisis de distribución de tamaño de partícula para los diferentes tiempos de remolienda se conserva la fase romboédrica de la ferrita de bismuto (BiFeO_3).
- El proceso de refinamiento de tamaño de partícula por remolienda introduce tensiones internas en el material, que favorece el cambio de orden antiferromagnético a ferromagnético, aunque después del análisis de las magnetometrías se corrobora que el cambio es mínimo, sin embargo, es lo suficientemente significativo para presentar valores de coercitividad (H_c) que van desde 0.197 hasta 0.232 KOe y remanencia (M_r) de 0.728 a 1.917 emu/g en el material.
- Las pastillas de BiFeO_3 fabricadas en la etapa 3, aún presentan la fase romboédrica característica de este material con presencia de compuestos secundarios.
- El crecimiento de grano que se produce por la sinterización en la etapa 3 afecta el orden magnético, ya que todos los compactos se comportaron de forma antiferromagnética después de aplicado este proceso, comprobado por el análisis de MMV.

- Se demostró con el análisis de propiedades eléctricas que las pastillas de BiFeO_3 se comportan como un material aislante ya que presentan altos valores de resistividad (ρ) y bajos valores de conductividad (s).
- El estudio de las propiedades dieléctricas demostró que los altos valores de permitividad relativa (ϵ_r), y pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) son características para este tipo de compuesto, sin embargo, es posible que la sinterización afectara estos valores así como lo hizo con el orden ferromagnético ya que un menor tamaño de partícula favorece el orden ferroeléctrico.

REFERENCIAS

- [1] L. Wei, B. Sun, W. Zhao, H. Li, and P. Chen, "Light regulated I–V hysteresis loop of Ag/BiFeO₃/FTO thin film," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 393, pp. 325–329, 2017.
- [2] A. Moure, J. Tartaj, and C. Moure, "Processing and characterization of Sr doped BiFeO₃ multiferroic materials by high energetic milling," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 25, pp. 7042–7046, 2011.
- [3] M. S. Bernardo, "Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: A review," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 53, no. 1, Madrid, España, pp. 1–14, Feb-2014.
- [4] M. M. Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, and S. V. Suryanarayana, "Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 19, pp. 2764–2766, 2000.
- [5] C. Correas López, "Materiales multiferroicos con fórmula general Bix+yPb1-x-yFexMnyTi1-x-yO3. Desde su síntesis y su nanoestructuración, hasta sus propiedades ferroicas.," Universidad Autónoma de Madrid, 2013.
- [6] R. Safi and H. Shokrollahi, "Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 40, no. 1–2, pp. 6–15, 2012.
- [7] S. Dong, J. M. Liu, S. W. Cheong, and Z. Ren, "Multiferroic materials and magnetoelectric physics: Symmetry, entanglement, excitation, and topology," *Adv. Phys.*, vol. 64, no. 5–6, pp. 519–626, 2015.
- [8] J. T. Heron, D. G. Schlom, and R. Ramesh, "Electric field control of magnetism using BiFeO₃-based heterostructures," *Cit. Appl. Phys. Rev. J. Appl. Phys. J. Appl. Phys. Appl. Phys. Lett. J. Appl. Phys.*, vol. 1, no. 110, pp. 21303–17, 2014.
- [9] J. A. Saucedo, "Introducción al Estudio de los Materiales Multiferroicos," *Rev. la Esc. Física, UNAH*, vol. II, no. 1, pp. 11–37, 2014.
- [10] V. Antonio, P. Rodríguez, and J. Quispe, "Aplicación de la mecano-síntesis en la

producción de materiales magnéticos blandos,” *CSI*, vol. 52, pp. 24–27.

- [11] F. Pedro-García, F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés-Escobedo, A. Barba-Pingarrón, and A. M. Bolarín-Miró, “Mechanically assisted synthesis of multiferroic BiFeO₃: Effect of synthesis parameters,” *J. Alloys Compd.*, vol. 711, pp. 77–84, 2017.
- [12] G. Rojas George, “Influencia de los dopantes en los sitios A y B en la evolución estructural del multiferroico BiFeO₃,” Centro de investigación en materiales avanzados, 2011.
- [13] C. A. Triana Estupiñan, “Investigación teórico-experimental de propiedades físicas de los nuevos materiales multifuncionales AMXFe₈O₁₉ (A: Sr-Ba-Ca; M: Co-Mn; X: Ti-Zr),” Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [14] A. Perejón Pazo, “Mecanosíntesis y caracterización de los materiales multiferroicos nanoestructurados Bi(1-x)R_xFeO₃ (R=La, Y),” 2012.
- [15] F. Kubel and H. Schmid, “Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃,” *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 46, no. 6, pp. 698–702, 1990.
- [16] I. A. Santos *et al.*, “Structural, microstructural and Mössbauer spectral study of the BiFe_{1-x}Mn_xO₃mechanosynthesized system,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 32–35, pp. 3721–3724, Sep. 2006.
- [17] B. Dhanalakshmi, K. Pratap, B. P. Rao, and P. S. V. S. V. S. Rao, “Effects of Mn doping on structural, dielectric and multiferroic properties of BiFeO₃nanoceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 676, pp. 193–201, Aug. 2016.
- [18] D. Khomskii, “Classifying multiferroics: Mechanisms and effects,” *Physics (College Park. Md)*, vol. 2, p. 20, Mar. 2009.
- [19] I. E. Dzyaloshinskii, “On the magneto-electrical effect in antiferromagnets,” *J. Sov. Phys. JETP*, vol. 10, no. 3, pp. 628–629, 1960.
- [20] L. Sánchez and J. R. Jurado, “Correlación entre la estructura de bandas y las

- propiedades físicas de óxidos cerámicos de estructura perovskita con metales de transición (II): Propiedades magnéticas y electrocatalíticas,” *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, no. 4, pp. 1–6, 2000.
- [21] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009.
- [22] K. Sharma and A. Singh, “Progress in the Growth and Characterization of Nano-Structured Bismuth Ferrite Thin Films,” *J. Adv. Chem. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 241–245, 2016.
- [23] M. López, J. A. Jiménez, O. Ruano, and R. Benavente, “Efecto de las variables de molienda en las propiedades de aleaciones Cu-NbC obtenidas por pulvimetalurgia,” *Rev. Metal.*, vol. 42, no. 5, pp. 324–333, 2006.
- [24] P. Lin, S. Cui, X. Zeng, H. Huang, and S. Ke, “Giant dielectric response and enhanced thermal stability of multiferroic,” *J. Alloys Compd.*, vol. 600, pp. 118–124, 2014.
- [25] A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, and S. Ammar, “Structure and magnetic properties of $Gd_xY_{1-x}FeO_3$ obtained by mechanosynthesis,” *J. Alloys Compd.*, vol. 586, no. SUPPL. 1, pp. S90–S94, Feb. 2014.
- [26] F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés-Escobedo, A. M. Bolarín-Miró, A. Lira-Hernández, and G. Torres-Villaseñor, “Crystal structure and mixed ionic–electronic conductivity of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) produced by mechanosynthesis,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 3, pp. 2139–2144, Apr. 2012.
- [27] J. L. Hernandez-Rivera, J. de J. Cruz Rivera, S. Hernandez, C. G. Garay Reyes, C. S. Valero Motalvo, and R. Martínez-Sánchez, “La tecnología del aleado mecánico y su importancia en la actualidad,” *Mater. Av.*, vol. 21, no. May, pp. 21–29, 2013.
- [28] W. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverté, 1996.
- [29] B. S. Mitchell, *Materials Engineering and Science an Introduction To Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*. 2003.

- [30] F. Pedro Garcia, "Mecanosíntesis de ferritas de bismuto con propiedades multiferroicas," Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2017.
- [31] I. B. Dzul Bautista, "Materiales tipo perovskita $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ para su potencial aplicación como cátodo en celdas de combustible de óxido sólido," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.
- [32] A. De Blas del Hoyo, "Modelización de la histéresis magnética y su aplicación al cálculo numérico en máquinas eléctricas," Universidad Politécnica de Cataluña, 2005.
- [33] A. Perejón *et al.*, "Electrical Properties of Stoichiometric BiFeO_3 Prepared by Mechano-synthesis with Either Conventional or Spark Plasma Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 4, pp. 1220–1227, 2013.
- [34] E. Alarcon, *Fundamentos Teóricos*. .
- [35] L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma, and F. Boey, "Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 207–322, 2008.
- [36] J. R. Jurado and L. Sánchez, "Correlación entre la estructura de bandas y las propiedades físicas de óxidos cerámicos de estructura perovskita con metales de transición (I): Propiedades de conducción electrónica.," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 40, no. 4, pp. 253–261, 2001.
- [37] J. J. Alvarado Flores, "Análisis de la estructura perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 56, no. 2, pp. 73–82, 2017.
- [38] P. K. González, "Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura," Universidad Complutense de Madrid, 2014.
- [39] Q. Xu, M. Sobhan, Q. Yang, F. Anariba, K. Phuong Ong, and P. Wu, "The role of Bi vacancies in the electrical conduction of BiFeO_3 : A first-principles approach," *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 28, pp. 10787–10793, 2014.

- [40] M. Sugimoto, "The Past, Present, and Future of Ferrites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 2, pp. 269–280, Dec. 2004.
- [41] K. Raman, B. Diwakar, K. Varaprasad, V. Swaminadham, and V. R. Eddy, "Magnetic properties of nano-multiferroic materials," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 14, pp. 1973–1978, 2010.
- [42] M. Banerjee, A. Mukherjee, A. Banerjee, D. Das, and S. Basu, "Enhancement of multiferroic properties and unusual magnetic phase transition in Eu doped bismuth ferrite nanoparticles," *New J. Chem.*, vol. 41, no. 19, pp. 10985–10991, Sep. 2017.
- [43] A. Quesada, M. A. García, J. F. Fernández, and A. Hernando, "Semiconductores magnéticos diluidos : Materiales para la espintrónica," *Real Soc. Española Física*, vol. 21, pp. 37–41, 2007.
- [44] T. Kawae, H. Tsuda, and A. Morimoto, "Reduced leakage current and ferroelectric properties in Nd and Mn codoped BiFeO₃ thin films," *Appl. Phys. Express*, vol. 1, no. 5, pp. 0516011–0516013, 2008.
- [45] S. M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Tybell, and T. Grande, "Synthesis of BiFeO₃ by Wet Chemical Methods," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 11, pp. 3430–3434, 2007.
- [46] Y. X. Liang *et al.*, "Refinement process and mechanisms of tungsten powder by high energy ball milling," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 67, no. February, pp. 1–8, 2017.
- [47] D. R. Askeland and W. J. Wright, *Introducción a La Ciencia E Ingeniería De Materiales*. 2017.
- [48] V. A. Peña Rodríguez, "Mecano síntesis," *Investigación de Física*, Lima, Peru, pp. 1–25, Jul-1998.
- [49] F. Erdemir, "Study on particle size and X-ray peak area ratios in high energy ball milling and optimization of the milling parameters using response surface method," *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 112, no. March, pp. 53–60, 2017.

- [50] A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés-Escobedo, S. Díaz-De La Torre, and R. Valenzuela, "Synthesis of M-type SrFe₁₂O₁₉ by mechanosynthesis assisted by spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 643, no. S1, pp. S226–S230, Sep. 2015.
- [51] K. Sarkar, S. Mukherjee, and S. Mukherjee, "Structural , electrical and magnetic behaviour of undoped and nickel doped nanocrystalline bismuth ferrite by solution combustion route," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 9, pp. 53–60, 2015.
- [52] C. Andres Narváez, C. F. Villaquirán Raigoza, and P. Gonzáles Nieva, "Modificación de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas del BFO por la incorporación de Ba y Nb," *Quim. Nov.*, vol. 40, no. 2, pp. 182–191, 2017.
- [53] M. L. Ramón García and M. Ramón, "Introducción al Método de Rietveld," in *Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México*, 2007, p. 34.
- [54] Z. Ma *et al.*, "Modeling of hysteresis loop and its applications in ferroelectric materials," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 4, pp. 4338–4343, 2018.
- [55] F. Pedro-García, A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés-Escobedo, Z. Valdez-Nava, and G. Torres-Villaseñor, "Stabilization of α -BiFeO₃ structure by Sr²⁺ and its effect on multiferroic properties," *Ceramics International*, 2018.
- [56] M. R. Biswal, J. Nanda, N. C. Mishra, S. Anwar, and A. Mishra, "Dielectric and impedance spectroscopic studies of multiferroic BiFe_{1-x}Ni_xO₃," *Adv. Mater. Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 531–537, 2014.

GLOSARIO

Campo eléctrico coercitivo (E_c): valor de campo eléctrico necesario para invertir el signo de la polarización.

Campo eléctrico: fuerza que actúa sobre un dipolo eléctrico.

Campo magnético coercitivo (H_c): campo magnético externo aplicado en dirección opuesta lo suficientemente grande para volver a cero la magnetización de un material ferromagnético.

Campo magnético: fuerza que ejerce un torque sobre los dipolos que tiende a orientarlos.

Capacitancia (C): capacidad de almacenar carga al aplicar un voltaje.

Dipolo magnético: fuerzas magnéticas, producidas debido al movimiento de partículas cargadas eléctricamente, que no pueden ser separados para medirlos, no están localizados en un punto y por lo tanto la distancia de separación entre ellos es indeterminada.

Inducción magnética (B): contribución del material a la magnitud del campo magnético interno que es sometido a la fuerza de un campo magnético externo.

Magnetización de saturación (M_s): magnetización máxima que puede alcanzarse, en donde todos los dipolos magnéticos están mutuamente alineados bajo la acción de un campo magnético externo.

Magnetización remante (remanencia, M_r): tipo de magnetización que presenta un ferromagnético después de ser aplicado campo magnético externo.

Magnetización: momento magnético neto por unidad de volumen.

Permeabilidad del material (μ): es la respuesta magnética de los dominios que sufre un material por la acción de un campo eléctrico externo.

Permeabilidad del vacío (μ_0): constante magnética que tiene un valor de $4\pi \times 10^{-7}$ Wb/A.m

Permeabilidad relativa (μ_r): relación de la permeabilidad de un medio con la del vacío.

Permisividad (ϵ): factor material de la capacitancia que refleja la capacidad del material para ser polarizado por un campo eléctrico.

Permisividad del vacío: constante eléctrica universal con valor 8.8542×10^{-12} F/m.

Permisividad relativa (constante dieléctrica, κ): relación entre permitividad del medio dieléctrico con la del vacío, también representa el incremento en la capacidad de almacenamiento de carga por la inserción de un medio dieléctrico entre las placas del capacitor.

Polarización de remanencia (P_r): tipo de polarización presente en una fase en ausencia de campo eléctrico externo.

Polarización de saturación (P_s): valor máximo posible de la polarización alcanzada en presencia de un campo eléctrico externo.

Polarización: desplazamiento de átomos o moléculas que tienen un polo positivo y uno negativo.

Resistividad (ρ): capacidad para oponerse al flujo de carga eléctrica.

Susceptibilidad magnética: característica intrínseca del material que describe la respuesta de este hacia un campo magnético externo.

Temperatura de Curie (T_C): temperatura de transición en donde la estructura cristalina se distorsiona por efecto térmico, facilitando la formación de dipolos y en consecuencia la formación de un momento dipolar neto en el material, así mismo se entiende como la temperatura en la cual la magnetización de saturación disminuye hasta que abruptamente cae a cero.

Temperatura de Néel (T_N): temperatura en la que por encima de esta los materiales antiferromagnéticos se vuelven paramagnéticos.