

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Área Académica de Ciencia de la Tierra y
Materiales

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Estudio de las propiedades dieléctricas y
magnéticas de la ferrita de bismuto dopada con
calcio

Para obtener el título de Licenciatura en:
Ingeniero de Materiales

Presenta:

Mario Israel Ugalde Cerón

Directores:

Dr. Félix Sánchez De Jesús (Director)

Dra. Ana María Bolarín Miró (Co-Director)



Mineral de la Reforma, Hgo., a 3 de diciembre de 2020

Número de control: ICBI-D/2475/2020
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

**M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR**

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado a el C. Mario Israel Ugalde Cerón, alumno de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales con número de cuenta 278912, autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Estudio de las propiedades dieléctricas y magnéticas de la ferrita de bismuto dopada con calcio" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dra. Ana María Bolarín Miró
SECRETARIO	Dr. Màrius Ramírez Cardona
VOCAL	Dr. Félix Sánchez de Jesús
SUPLENTE	M. en C. Omar Rosales González

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAAC/JGS



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231
Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Contenido

Índice de figuras.....	VII
Índice de tablas.....	XI
Resumen	1
Capítulo I. Introducción	2
Antecedentes.....	3
Planteamiento del problema.....	5
Hipótesis.....	6
Objetivos.....	6
Objetivo general.....	6
Objetivos específicos	6
Capítulo II. Marco Teórico.....	8
2.1 Clasificación convencional de los materiales.....	8
2.2 Cerámicos.....	8
2.2.1 Cerámicos funcionales	8
2.2.2 Cerámicos eléctricos	8
2.2.3 Cerámicos dieléctricos	9
2.2.4 Cerámicos magnéticos.....	9
2.2.5 Cerámicos ópticos.....	9
2.2.6 Cerámicos semiconductores	9
2.3 Estructura cristalina de materiales cerámicos	9
2.3.1 Estructura tipo cloruro de cesio	10
2.3.2 Estructura tipo cloruro de sodio.....	10
2.3.3 Estructura tipo blenda de zinc	11
2.3.4 Estructura tipo corindón	11
2.3.5 Estructura corindón hexagonal.....	12
2.3.6 Estructura tipo fluorita	12
2.3.7 Estructura cubica de diamante	12
2.3.8 Estructura tipo perovskita	13
2.3.9 Estructura tipo espinela.....	14
2.3.10 Estructura tipo espinela inversa.....	14
2.4 Propiedades dieléctricas	15
2.4.1 Polarización	15

2.4.2 Capacitancia	15
2.4.3 Permitividad	15
2.4.4 Constante dieléctrica.....	16
2.4.5 Resistividad dieléctrica.....	16
2.4.6 Pérdida dieléctrica.....	16
2.5 Propiedades eléctricas.....	18
2.5.1 Resistividad.....	18
2.5.2 Conductividad	18
2.5.3 Diagrama de bandas de energía	19
2.5.4 Semiconductores	20
2.6 Propiedades magnéticas.....	20
2.6.1 Magnetismo	21
2.6.2 Susceptibilidad y permeabilidad	21
2.6.3 Dominios magnéticos	22
2.6.4 Diamagnetismo y Paramagnetismo.....	22
2.6.5 Ferromagnetismo	23
2.6.6 Ciclos de histéresis	24
2.6.7 Antiferromagnetismo	25
2.6.8 Ferrimagnetismo	25
2.7 Materiales Multiferroicos	26
2.7.1 Ferroelectricidad	26
2.7.2 Magnetoelectricidad	27
2.7.3 Ferroelasticidad.....	28
2.7.4 Piezoelectricidad	28
2.8 Ferritas.....	29
2.8.1 Estructura tipo ferritas hexagonales	29
2.8.2 Estructura tipo ferritas granates	30
2.8.3 Estructura tipo ferritas ortorrómbicas.....	30
2.9 Ferrita de Bismuto: BiFeO_3 (BFO)	31
2.9.1 Diagrama de fases Bi_2O_3 - Fe_2O_3	32
2.10 Métodos de síntesis de la ferrita.....	33
2.10.1 Reacción en estado solido	33
2.10.2 Método de Co-precipitación.....	34
2.10.3 Método de Sol-gel	35
2.10.4 Método de poliol.....	36

2.10.5 Método de alta energía o mecano-síntesis	37
2.11 Dopaje de ferritas	37
2.12 Tratamientos térmicos	38
2.12.1 Difusión	38
2.12.2 Sinterizado	39
2.13 Compactación de polvos	39
Capítulo III. Metodología experimental	41
3.1 Estrategia Experimental	41
3.2 Diagrama de flujo del desarrollo experimental	41
3.3 Materiales	43
3.4. Instrumentos	44
3.4.1 Molino de alta energía	44
3.4.2 Horno tubular	45
3.4.3 Horno de tres zonas de alta temperatura	45
3.4.4 Magnetómetro de muestra vibrante	46
3.4.5 Difractómetro de rayos X (DRX)	47
3.4.6 Microscopio electrónico de barrido	47
3.4.7 LCR Meter	48
3.4.8 Prensa hidráulica	49
3.5 Cálculos estequiométricos	49
3.6 Molienda de precursores	51
3.7 Compactación de polvos	53
3.7.1 Sinterización	54
3.7.2 Medición de las pastillas	54
Capítulo IV. Resultados y discusión	56
4.1 Etapa I. Caracterización de materiales de partida: Fe_2O_3 y Bi_2O_3	56
4.1.1 Estructura cristalina	56
4.1.2 Propiedades magnéticas	57
4.2 Etapa II. Síntesis y procesamiento de la BiFeO_3	58
4.2.1 Estructura cristalina	58
4.2.2 Propiedades magnéticas	61
4.2.3 Propiedades dieléctricas	62
4.2.6 Propiedades eléctricas	64
4.3 Etapa III. Síntesis, procesamiento y caracterización de $\text{Ca}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$	66
4.3.1 Estructura Cristalina	66

4.3.2 Propiedades magnéticas	67
4.3.3 Propiedades dieléctricas	69
4.3.4 Propiedades eléctricas	75
Conclusiones	81
Referencias Bibliográficas.....	82

Índice de figuras

Figura 2.1. Celda unitaria del cloruro de cesio.	10
Figura 2.2. a) Celda unitaria del cloruro de sodio. b) Vista lateral, los iones Na se encuentran a la mitad de las aristas del cubo y en el centro cumpliendo el balance de cargas.	10
Figura 2.3. a) Celda unitaria de la blenda de zinc. b) Vista de la base, las fracciones indican las alturas donde se encuentran los átomos de zinc.	11
Figura 2.4. Celda unitaria con altura de 7 capas de iones O^{2-}	11
Figura 2.5. Celda unitaria de la $\alpha-Al_2O_3$ los iones Al tienen un no. de coordinación de 6. 12	12
Figura 2.6. a) Celda unitaria de CaF_2 , b) Vista desde la base, los iones flúor forman un cubo interno situándose en los vértices.	12
Figura 2.7. a) Celda unitaria de la estructura cúbica diamante. b) Vista inferior, las fracciones indican la altura de los átomos con respecto a la base.	13
Figura 2.8. Celda unitaria de la $CaTiO_3$ cubica.	13
Figura 2.9. Arreglo atómico de un aluminato de magnesio. Existen 64 sitios tetraédricos por celda unitaria y 32 sitios octaédricos por celda unitaria.	14
Figura 2.10. Celda unitaria de la espinela inversa, los iones divalentes (azul) ocupan sitios octaédricos mientras que algunos trivalentes (rojo) están situados en huecos tetraédricos.	15
Figura 2.11. Representación de la parte real (ϵ_r') e imaginaria (ϵ_r'') causada por distintos tipos de cargas como electrones internos, externos o libres, iones libres, dipolos inducidos, agregados o permanentes.	18
Figura 2.12. a) Los niveles de energía se separan a medida que la distancia entre átomos es mayor, los niveles 2s y 2p al traslaparse forman una banda ensanchada de energía provocando bandas parcialmente llenas	19
Figura 2.13. a) N es igual a la cantidad de electrones en ella. b) Al estar completamente llena la conductividad disminuirá, $N = 0$. c) Para una banda casi llena, N es igual a los niveles vacíos, permitiendo que los electrones salten de un nivel a otro.	20
Figura 2.14. Representación de una fracción del material donde se aprecian regiones con dominios alineados de forma aleatoria en ausencia de un campo externo.	22
Figura 2.15. Distribución de los espines en la capa 3d del manganeso, hierro y el cobre, el Fe se comporta como un elemento ferromagnético debido a que su capa electrónica no está llena además que la banda de energía de los electrones es angosta.	23
Figura 2.16. Ciclo de histéresis de un material que no ha sido magnetizado	24
Figura 2.17. Arreglo de los dipolos para un material antiferromagnético	25
Figura 2.18. Cuando los dipolos vecinos tienen magnitudes distintas y configuraciones antiparalelas, el material es conocido como ferrimagnético.	25
Figura 2.19. Relación entre los fenómenos ferroeléctrico ferromagnético y magnetoeléctrico para la identificación de un material multiferroico	26
Figura 2.20. Las líneas punteadas representan la pared de un dominio mientras que los recuadros con dipolos orientados refieren a una celda unitaria. Un campo eléctrico	

	induce una polarización provocando que los dominios con dipolos que favorecen al campo crezcan, el fenómeno puede ser removido al retirar el campo eléctrico.....	27
Figura 2.21.	El efecto magnetoelectrico (verde) ocurre principalmente por las propiedades magnéticas y eléctricas, un campo magnético (H) puede controlar la polarización eléctrica (P) y un campo eléctrico (E) puede controlar (M)	27
Figura 2.22.	Los dominios ferroelásticos con orientación perpendicular al esfuerzo de compresión conducen a un aumento de la deformación.....	28
Figura 2.23.	a) En el efecto piezoelectrico directo al aplicar presión se produce un cambio de voltaje. b) efecto piezoelectrico inverso, al aplicar un voltaje cambiara la polarización del material y en consecuencia su espesor	29
Figura 2.24.	Celda unitaria de la ferrita de bario, los iones de Fe (rojo) se sitúan en los huecos octaédricos y los iones Ba (azul) en los sitios dodecaédricos.	30
Figura 2.25.	Celda unitaria de la ferrita granate $Y_3Fe_5O_{12}$ una fracción de los iones Fe^{3+} (rojo) están posicionadas en los sitios octaédricos, así como en sitios tetraédricos, los cationes de tierras raras Y^{3+} (azul) se encuentran en los sitios dodecaédricos.	30
Figura 2.26.	Estructura ortorrómbica de la ferrita de lantano, donde los iones de Fe (rojo) ocupan los sitios octaédricos, mientras que los iones de tierras raras (azul) se sitúan en los huecos dodecaédricos.	31
Figura 2.27.	Estructura cristalina de la fase α - $BiFeO_3$ a temperatura ambiente	32
Figura 2.28.	Diagrama de fases Bi_2O_3 - Fe_2O_3 las temperaturas representan las transformaciones de fase	33
Figura 2.29.	Esquema del procesamiento de cerámicos por reacción en estado sólido asistido por agua.....	34
Figura 2.30.	Diagrama de flujo para la obtención de hexaferritas.....	35
Figura 2.31.	Esquema del proceso Sol-gel.....	36
Figura 2.32.	Ruta para la síntesis de óxidos nano estructurados.	37
Figura 2.33.	a) Molino de bolas de alta energía con soportes dobles b) Vial de acero endurecido, capacidad de 10 gramos.....	37
Figura 2.34.	Esquema del tratamiento térmico difusivo, la migración de átomos puede ocurrir de dos formas, para un átomo sustitucional se requiere de más energía que un átomo intersticial, debido a que los átomos intersticiales por lo regular tienen radios iónicos menores facilitando su movilidad por la red.	39
Figura 2.35.	Esquema de la compactación de polvos metálicos por medio de una prensa ENERPAC, la ferrita es introducida a un molde cilíndrico cubierto de la parte inferior y superior por punzones metálicos, el sistema está sobre una base metálica.....	40
Figura 3.1.	Diagrama de flujo general del desarrollo experimental.	41
Figura 3.2.	Descripción de las principales actividades a desarrollar en la etapa I.	42
Figura 3.3.	Descripción de las principales actividades a desarrollar en la etapa II.	42
Figura 3.4.	Descripción de las principales actividades a desarrollar en la etapa III.	43
Figura 3.5.	Reactivos utilizados en la síntesis de la $Ca_xBi_{1-x}FeO_3$	44
Figura 3.6.	Molino de alta energía de 5 ejes.	45
Figura 3.7.	Horno tubular Thermolyne F21100.....	45
Figura 3.8.	Horno tubular de tres zonas marca Lindberg/blue M.	46
Figura 3.9.	Magnetómetro marca MicroSense modelo EV7.	47

Figura 3.10. Difractómetro Siemens D5000.	47
Figura 3.11. Microscopio electrónico de barrido JSM-6300.	48
Figura 3.12. LCR Meter, marca HIOKI.	48
Figura 3.13. Concentraciones iniciales para la pastilla $x = 0.03$	51
Figura 3.14. Macrografía de: a) Vial antes de entrar al molino de alta energía. b) Recuperación del producto ya molido.	51
Figura 3.15. Macrografía de: a) Reactivo sin recuperar para evitar su contaminación. b) Polvos de $\text{Ca}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ con tratamiento térmico de recocido.	52
Figura 3.16. Ciclo térmico 650°C aplicado para el tratamiento térmico de tipo difusivo ..	52
Figura 3.17. Polvos tratados térmicamente ya envasados para futura compactación y caracterización.	53
Figura 3.18. Ferritas de $x = 0.03, 0.05$ a los lados y al centro la cera etilenbis-estearamida antes de la mezcla.	53
Figura 3.19. Macrografía de las pastillas de $x = 0.03 - 0.1$ previamente sinterizadas.	54
Figura 3.20. Micrómetro digital.	55
Figura 4.1. Polvos de Bi_2O_3 y Fe_2O_3	56
Figura 4.2. Difractogramas de los materiales de partida: óxido de Hierro (III) y óxido de Bismuto.	57
Figura 4.3. Ciclos de histéresis magnético de polvos precursores: Fe_2O_3 y Bi_2O_3	58
Figura 4.4. Difractogramas de los polvos obtenidos de la mezcla y molienda de óxido de Hierro (III) y Oxido de Bismuto durante 5 h (sin tratamiento térmico).	59
Figura 4.5. Tiempos de tratamientos térmicos tipo difusivos.	60
Figura 4.6. Difractogramas de polvos precursores, molidos durante 5 h y tratados térmicamente a diferentes temperaturas para obtener BiFeO_3	61
Figura 4.7. Ciclo de histéresis magnético de BiFeO_3 con 5 h de molienda a una temperatura de 650°C	62
Figura 4.8. Valores de la permitividad de la BiFeO_3 a diferentes temperaturas de captura.	63
Figura 4.9. Gráfico de las pérdidas dieléctricas de BiFeO_3	64
Figura 4.10. Respuesta de la resistividad al incrementar la temperatura.	65
Figura 4.11. Comportamiento eléctrico del compacto sin dopaje a temperaturas desde 25°C hasta 145°C	66
Figura 4.12. Difractogramas de compactos sinterizados de BFO dopado con diferentes niveles de Ca^{2+}	67
Figura 4.13. Ciclos de histéresis magnético de compactos sinterizados de BFO dopado con diferentes niveles de Ca^{2+}	68
Figura 4.14. Variación de la permitividad frente a frecuencia de compactos sinterizados de BFO dopado con diferentes niveles de Ca^{2+}	69
Figura 4.15. Variación de las pérdidas dieléctricas frente a frecuencia de compactos sinterizados de BFO dopado con diferentes niveles de Ca^{2+}	70
Figura 4.16. Respuesta dieléctrica de la ferrita de bismuto a concentración de $x = 0.03$ de dopaje de calcio expuesto a diferentes temperaturas.	71
Figura 4.17. Relajación donde algunos de los mecanismos dieléctricos dejan de responder provocando pérdidas a ciertas frecuencias.	72

Figura 4.18. A 0.05 el calcio comienza a generar un cambio significativo con respecto a la respuesta dieléctrica.	73
Figura 4.19. Las respuestas de concentración a 0.05% Calcio genera un continuo número de pérdidas elevado a frecuencias de 10^2 hasta 10^4 Hz.	74
Figura 4.20. Variación de la resistividad frente a frecuencia de compactos sinterizados de BFO dopado con diferentes niveles de Ca^{2+}	75
Figura 4.21. Variación de la conductividad frente a frecuencia de compactos sinterizados de BFO dopado con diferentes niveles de Ca^{2+}	76
Figura 4.22. La resistividad disminuye por el movimiento de portadores de carga generado por la temperatura.	77
Figura 4.23. Cada incremento de temperatura de 10° C contribuye al incremento de la conductividad en concentraciones de 0.03, sin embargo, a frecuencias de 10^6 Hz se reduce la variación de los valores de conductividad.....	78
Figura 4.24. Dependencia de la resistividad al ir incrementando la temperatura 0.05.	79
Figura 4.25. Conductividad vs Frecuencia de la $Ca_{0.05}Bi_{0.95}FeO_3$ a diferentes temperaturas.....	80

Índice de tablas

Tabla 1. Materiales de partida o precursores.....	43
Tabla 2. Equipos utilizados en la síntesis y caracterización de la ferrita.....	44
Tabla 3. Relación entre el Bi_2O_3 y Fe_2O_3 para 5 gramos.	49
Tabla 4. Masa de los precursores utilizada para obtener BFO dopada con calcio con distintas concentraciones de calcio “x”.	50
Tabla 5. Material recuperado de la molienda mecánica.....	51
Tabla 6. Promedios de las longitudes de las pastillas en milímetros.	54
Tabla 7. Valores de magnetización para la variación de $\text{Ca}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$	69
Tabla 8. Permitividad relativa de los valores más bajos y altos de frecuencia.....	74

Resumen

La ferrita de bismuto es uno de los materiales de mayor interés hoy en día debido a sus diversas aplicaciones dentro del área de almacenamiento y transporte de datos, una de las razones es por su comportamiento multiferroico por encima de la temperatura ambiente.

En el presente trabajo se tiene como objetivo principal, evaluar las propiedades eléctricas, magnéticas y dieléctricas de la ferrita de bismuto dopada a diferentes concentraciones de calcio ($\Delta x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$) a través de molienda mecánica y de igual forma observar su comportamiento ante temperaturas de trabajo de no más de 150 °C.

Para la síntesis de la ferrita de bismuto dopada con calcio ($\text{Ca}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$), se utilizaron como materiales precursores, polvos de óxidos de Fe_2O_3 y Bi_2O_3 , los cuales fueron analizados mediante difracción de rayos X (DRX) para identificar la estructura cristalina de éstos, además se realizó su caracterización magnética para determinar el tipo de orden magnético y los valores de magnetización al aplicarles un campo máximo de 18 kOe, lo anterior con el fin de corroborar que los materiales son puros y corresponden a los reactivos necesarios para la síntesis.

Posteriormente se preparó la ferrita de bismuto (BiFeO_3) mezclando los precursores o polvos de partida (Fe_2O_3 y Bi_2O_3) en un molino SPEX 8000D durante 5 horas, los polvos obtenidos se observaron por medio de difracción de rayos X, donde el difractómetro arroja una base de datos correspondiente a los espacios entre planos y posiciones de los átomos y si la energía de la síntesis no fuera la necesaria se continuará con un tratamiento térmico. Por medio de magnetometría de muestra vibrante se caracterizó la ferrita de bismuto donde se marcó el cambio del ciclo histéresis magnético en comparación con los polvos de partida. Sin embargo, la síntesis de la BiFeO_3 ha demostrado tener inconvenientes con la reacción de precursores, para poder obtenerlo en su fase más pura es necesario agregar agentes dopantes que estabilicen la estructura molecular e incrementen sus propiedades multiferroicas, principalmente la necesidad de modificación de su comportamiento antiferromagnético.

Dado lo anterior se va evaluar el efecto del Ca^{2+} en la estructura romboedral y así mismo el efecto en las propiedades magnéticas, eléctricas y dieléctricas de la ferrita de bismuto, para ello los polvos deben ser compactados y sinterizados a 800° C obteniendo pastillas en diferentes concentraciones de dopaje para medir las propiedades eléctricas y dieléctricas.

Capítulo I. Introducción

Los cerámicos avanzados son materiales con estructura cristalinas complejas donde la estequiometría, la pureza de los precursores, los métodos y el tipo de atmósfera requieren de un control preciso para llevar a cabo la síntesis. Particularmente, el control del método de síntesis y del procesamiento permiten obtener propiedades útiles en diversas aplicaciones tecnológicas, garantizando un desempeño altamente confiable.

Dentro del gran grupo de cerámicos avanzados destacan las cerámicas con estructura tipo perovskita, éstas presentan como fórmula general ABX_3 . Dicha estructura fue descrita por primera vez para el titanato de estroncio ($SrTiO_3$) y teóricamente, son cúbicas como el $SrTiO_3$, sin embargo, pueden cristalizar en diversas simetrías como romboedral, ortorrómbico, tetragonal e incluso hexagonal, lo cual modifica sus propiedades, enriqueciendo la aplicabilidad de este tipo de compuestos.

La estabilidad geométrica que presenta la estructura cristalina de la fase tipo perovskita, para un grupo particular de cationes y aniones se relaciona con el que se denomina "factor de tolerancia (t)". Este parámetro define la simetría de la estructura cristalina, y afecta de manera significativa sus propiedades eléctricas, magnéticas y dieléctricas.

Las propiedades de las perovskitas son dependientes de su composición química y las características de su estructura cristalina. Por ejemplo, pueden ser aislantes, compuestos ferroeléctricos, semiconductores, superconductores, conductores metálicos, conductores iónicos, compuestos antiferro, ferro o ferrimagnéticas y multiferroicos.

Desde mediados del siglo XX surge la idea de que deben existir materiales que, además de tener una respuesta magnética o eléctrica, cuando son sometidos a campos externos, posean ordenamientos eléctricos y magnéticos en ausencia de estos campos externos aplicados. Estos materiales fueron denominados por Schmid como materiales "multiferroicos". El término multiferroico se emplea en materiales que presentan simultáneamente dos o más comportamientos ferroicos tales como: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad, es decir, la polarización eléctrica puede ser controlada mediante un campo magnético aplicado, de manera similar, el orden magnético puede ser controlado a través de campos eléctricos y finalmente la deformación mecánica puede inducir polarización eléctrica o magnética.

Un efecto interesante dentro de los materiales multiferroicos es el acoplamiento simultáneo del orden magnético y eléctrico, que es una consecuencia de los átomos presentes (composición), de la estructura cristalina, y de la distorsión que ésta sufre cuando se somete al efecto de un campo magnético o eléctrico. Lo anterior hace que este tipo de materiales puedan aplicarse en numerosos ámbitos, tales como almacenamiento de información, sensores, controladores remotos, etc. Con estos

materiales, el procesamiento de información en la memoria RAM se podría lograr a través de la polarización magnética y eléctrica (la modificación o la medición de la magnetización local mediante la aplicación de un campo eléctrico, o la polarización eléctrica local con un campo magnético).

Entre los pocos materiales conocidos que presentan el acople magnético y eléctrico a temperatura ambiente está la ferrita de bismuto (BiFeO_3), donde la polarización electrónica es causada por el par electrónico libre del Bi^{3+} , evidentemente la polarización se deriva del elemento que ocupa el sitio A de la estructura cristalina de la perovskita, mientras que la magnetización tiene su origen de la posición B dada por el Fe^{3+} . Por otro lado, las ferritas de bismuto o de manera abreviada BFO presentan un comportamiento de orden antiferromagnético tipo G con una elevada temperatura de transición ferroeléctrica o temperatura de Curie (T_C) de 825°C y una alta temperatura de transición antiferromagnética o de Néel (T_N), de 370°C . La ferrita de bismuto, BiFeO_3 , cristaliza en una estructura tipo perovskita distorsionada en la dirección [111], dando lugar a una estructura romboedral con grupo espacial $R3c$, en el cual el catión polar (Bi^{3+}) ocupa la posición A, mientras que el catión magnético (Fe^{3+}) ocupa la posición B. Los aniones (O^{2-}) se encuentran generando una coordinación octaédrica (6 átomos) alrededor del Fe^{3+} .

En el caso del BiFeO_3 , el Bi posee una configuración electrónica $6s^2 6p^3$, siendo el par de electrones del nivel $6s^2$ los responsables de sus propiedades de ferroelectricidad. En trabajos ya publicados se ha reportado la polarización eléctrica en un monocristal de este compuesto, obteniendo a temperatura ambiente un valor de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Existen diferentes formas de mejorar las propiedades eléctricas y magnéticas de la ferrita de bismuto, como el dopaje en sus sitios A y B. La sustitución aliovalente de las posiciones A, las cuales pueden ser cationes trivalentes como las tierras raras (La^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , etc.) o divalentes, como los metales alcalinotérreos (Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , etc.). En cuanto a las posiciones B puede haber sustituciones por cationes con diferente carácter magnético (Mn^{3+} , Co^{3+}). Otra forma de hacerlo es mediante la síntesis de ferritas de elevada pureza para evitar los problemas de falta de estequiometría. La molienda de alta energía es un método de síntesis que puede provocar modificaciones en la estructura cristalina, particularmente distorsiones importantes en el octaedro BO_6 , incluso modificaciones en los ángulos Fe-O-Fe que provoquen modificaciones en la magnetización macroscópica.

Antecedentes

En la naturaleza existen muy pocos compuestos multiferroicos monofásicos a temperatura ambiente, tal es el caso de la ferrita de bismuto que desde su descubrimiento en 1957 a partir de una fusión de óxido de bismuto y hierro sólido observada por medio de un análisis de rayos X presentó una estructura tetragonal por Royen y Swars [1]. Sin embargo, no se había producido cristales monofásicos significativos para la determinación de sus propiedades físicas y químicas; no fue hasta

que, al sinterizar durante 3 horas en atmosferas cerradas a 750° C, seguido de lixiviar para eliminar el Bi₂O₃ sin reaccionar, los patrones de difracción de rayos X dieron evidencia de la pureza de la ferrita y la ausencia de fases secundarias [2].

A finales de los 60's diversos estudios obtuvieron los siguientes parámetros de red de la BiFeO₃, $a = 3.965 \text{ \AA}$ y $\alpha = 89.35^\circ$ correspondientes a una estructura romboedral de grupo espacial R3c tipo perovskita distorsionada, así mismo se reportó que debido al desplazamiento de los iones Bi³⁺ y Fe³⁺ la polarización espontánea se efectúa a lo largo de la dirección [111]. Tiene dos altas temperaturas críticas, la primera de transición ferroeléctrica o temperatura de Curie (T_c) de 830 °C y una temperatura antiferromagnética o temperatura de Neel (T_{Neel}) de 370 °C [2, 3, 4]. El comportamiento ferro eléctrico está gobernado por el ordenamiento de los átomos de Bi³⁺ donde los pares de electrones de la capa 6s son altamente polarizables orientándose a lo largo de la dirección de distorsión romboédrica. Mientras que el orden anti ferromagnético es causa de su red antiferromagnética tipo G, es decir, por cada espín paralelo (átomos de Fe³⁺) el espín vecino (átomos de O²⁻) es anti paralelo [5].

En la década de 1960 y 1970 se hicieron las primeras mediciones de ferroelectricidad la cual arrojó una polarización de 3.5 μC/cm² en la dirección [100] y 6.1 μC/cm² para [111], esto fue considerado más bajo a lo esperado para un compuesto con temperatura y distorsión de Curie tan alta [4]. Esto cambiaría para el año 2003, reportando que en bultos de BiFeO₃ las propiedades multiferroicas eran débiles en comparación de películas delgadas que presentaban una polarización remanente de 50 a 60 μC/cm² con resistividad de 10⁹ (ohm cm)⁻¹ [6]. Sin embargo, no se habrían estudiado a profundidad sus propiedades multiferroicas hasta 2007, se registró una polarización espontánea aproximadamente de 100 μC/cm² [7]. Por otro lado, los espines de la ferrita de bismuto parecen ser estables ante rangos de temperaturas alrededor de 190° C, solo existe un ligero cambio en la simetría en la dirección [101] [8]. Es importante mencionar que la BiFeO₃ en forma de película delgada induce momentos magnéticos débiles, ya que los espines se encuentran ligeramente inclinados entre las celdas unitaria vecinas, logrando que los momentos generan una pequeña respuesta ante el campo [9]. Optimizando sus aplicaciones magnéticas como capacidad de direccionar la memoria magnética eléctricamente, creación de nuevos tipos de lógica y sensores magnetoeléctricos. La BiFeO₃ es un multiferroico tipo I debido a sus temperaturas de transición, T_c y T_{Neel} y su alta polarización [10]. Se han identificado que la temperatura de Neel se correlaciona con el volumen de los cristales y los desplazamientos polares de los cationes, los parámetros de la ferrita Hexagonal se distorsionan al ser sometidos a temperaturas de calcinación de 400° hasta 650° C, aumentando la temperatura paramagnética en hasta 20° C [11].

La BiFeO₃ presenta diversos problemas en su síntesis como la presencia de diversas fases secundarias, debido a que para la obtención de la ferrita alfa pura se requiere una estequiometría controlada ya que solo existe una composición muy estrecha del diagrama Bi₂O₃-Fe₂O₃. Para eliminar este efecto se ha optado por dopar con cationes

que sustituyan los sitios A y B en su estructura. Sin embargo, algunos estudios han observado que la sustitución en el sitio A afecta de gran medida a las propiedades ferroeléctricas e incluso algunas magnéticas, debido a que el ion Bi es el principal elemento responsable de la polarización de la ferrita [45]. Recientemente se ha estudiado que la BiFeO_3 monofásicas tiene alta permisividad dieléctrica, así como distintas relajaciones dieléctricas atribuidas a los saltos de portadores y límites de grano conforme se eleva la temperatura [14]. A concentraciones de 1/8 de calcio en la ferrita de bismuto existe un sistema cristalino pseudotetragonal, logrando que su conducción incremente [15].

Al sustituir Bi^{3+} por Ca^{2+} puede producir vacantes de oxígeno induciendo distorsiones que provoquen irregularidades estructurales o bien cambios en la interacción entre Fe^{3+} y Fe^{4+} rompiendo el equilibrio. Así mismo se ha demostrado que el Ca como dopante en concentraciones de 0.3 tiene una estructura tetragonal con grupo espacial $P4mm$, tiende a suprimir el crecimiento de grano, mejora la morfología de la superficie obteniendo superficies homogéneas con cierto grado de porosidad; además que a esta misma concentración presenta magnetización aproximada de 2.5 emu/g potencializada por los iones de Fe y las vacantes de oxígeno [16]. La concentración de vacantes de oxígeno generados por el dopaje introduce electrones en la red aumentando la foto respuesta, así mismo se ha reportado que la BiFeO_3 posee una banda prohibida en el rango visible con valores cerca 2.17 eV considerada en el rango semiconductor [12]. Atribuido a su alta resistividad reportada a magnitudes superiores de $10^{10} \Omega\text{m}$, la cual puede ser disminuida al generar vacantes o huecos en su estructura. A niveles de $x = 0.15$ o $x = 0.3$ provoca reducción en el parámetro de red del eje c mientras que el eje a no muestra cambios tan drásticos [13]. La BiFeO_3 cristalizada a 450°C aumenta tanto la constante dieléctrica como las pérdidas dieléctricas cuando estas son medidas a temperaturas de 30 a 450°C atribuyendo a la relajación del dipolo que indica una gran dispersión por el tipo de polarización interfacial la cual tiene una contribución mayor en rangos de baja frecuencia aproximadamente de 10^3 Hz , provocando valores altos de la constante dieléctrica y mecanismos como los dipolos tienen mayores efectos en la polarización en regiones sub-infrarroja ($10^3 - 10^6 \text{ Hz}$) [30].

Planteamiento del problema

Con base en el apartado anterior, se pretende investigar alternativas para el desarrollo de nuevos cerámicos multiferroicos, de igual forma potenciar sus propiedades ferroeléctricas y antiferromagnéticas, evaluar el efecto de los agentes dopantes en su estructura cristalina y derivado de ello los cambios en su comportamiento multiferroico, con la finalidad de ampliar el rango de sus aplicaciones.

A pesar del gran interés en la ferrita de bismuto como cerámico avanzado, presenta algunas complicaciones en el control de la síntesis y procesamiento, una de ellas es la formación de fases secundarias, particularmente silenita ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) y mulita (Bi_2FeO_9), lo cual es asociado a la volatilización del bismuto que ocurre al inicio de la

síntesis debido a sus bajas temperaturas de fusión, la ferrita requiere un control preciso de la estequiometría de acuerdo con el diagrama de fases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ donde la región de la fase BiFeO_3 monofásica es muy estrecha en comparación con sus fases secundarias. Así mismo, los mecanismos de síntesis requieren agregar agentes químicos, trabajar en atmósferas controladas y realizar disoluciones, lo cual aumenta su costo de producción y su dificultad de manipular los materiales precursores.

Hipótesis

Es posible sintetizar ferrita de bismuto dopada con calcio mediante molienda de alta energía asistida con tratamientos térmicos de recocido. El dopaje con distintas concentraciones de calcio podría estabilizar la fase de la ferrita de bismuto, evitando la formación de fases secundarias, como las que se describen en el diagrama de fases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y al mismo tiempo alterar su estructura cristalina, dando origen a cambios en su orden magnético, posiblemente cambios de orden antiferromagnético hacia ferromagnético. En el mismo sentido, es posible que se mejoren las propiedades dieléctricas de la ferrita de bismuto debido al dopaje con calcio. Por otro lado, las propiedades dieléctricas y magnéticas de la ferrita de bismuto son dependientes de la temperatura, y es posible que el dopaje con calcio modifique dichas propiedades. Estos posibles cambios y mejoras en las propiedades de la ferrita de bismuto, sentarían las bases para que en trabajos futuros se estudie el fenómeno del acoplamiento magnetodieléctrico de este material.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar, mediante molienda mecánica asistida con tratamiento térmico de recocido, polvos de ferrita de bismuto (BiFeO_3) dopada con calcio (Ca^{2+}), para estabilizar su estructura cristalina, y propiciar cambios en su orden magnético desde antiferro hacia orden ferromagnético. Adicionalmente, evaluar sus propiedades eléctricas, dieléctricas y magnéticas desde temperatura ambiente hasta $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Objetivos específicos

- Sintetizar polvos de BiFeO_3 , mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a partir de óxido de hierro y óxido de bismuto como precursores.
- Caracterizar por medio de difracción de rayos X (DRX) y por magnetometría de muestra vibrante.

- Sintetizar ferrita de bismuto dopada con calcio, $\text{Ca}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$, utilizando diferentes concentraciones de calcio ($x= 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.1), por medio de molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.
- Identificar la estructura cristalina y los efectos del dopaje por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX).
- Analizar y correlacionar la estructura cristalina, de las muestras dopadas con calcio, con los resultados de la caracterización magnética realizada mediante magnetometría de muestra vibrante.
- Evaluar el comportamiento dieléctrico y eléctrico ante diferentes temperaturas y a distintas frecuencias, utilizando un LCR Meter (medidor de inductancia, L, capacitancia, C, y resistencia, R).

Capítulo II. Marco Teórico

En este apartado se describe brevemente los conceptos característicos para el procesamiento de la ferrita de bismuto dopada con calcio, así como las propiedades a estudiar. En primer lugar, se explica la clasificación de los materiales centrándose en los cerámicos específicamente los avanzados posteriormente se detallan las diferentes estructuras cristalinas de este tipo de óxidos, en relación a esto se mencionan la respuesta de las propiedades con base a su ordenamiento atómico y finalmente se presentan puntos clave para la síntesis de la ferrita.

2.1 Clasificación convencional de los materiales

Existen diferentes tipos de clasificaciones para los materiales, las hay para aplicaciones como aeroespaciales, biomédicas, electrónicas, magnéticas, mecánicas, térmicas, fotónicas u ópticas, por su característica u ordenamiento atómico como materiales inteligentes y estructurales, sin embargo, una de las más representativas es la clasificación de materiales para ingeniería subdividida en metales, polímeros, compuestos y cerámicos.

2.2 Cerámicos

Son compuestos que contienen un elemento metálico y un no metálico, donde los átomos con bajas energías de ionización tienden a producir cationes y los de alta afinidad electrónica aniones, formando enlaces iónicos, sin embargo, existen algunos con enlaces covalentes. Los cerámicos tienen un amplio número de propiedades mecánicas y físicas, por lo general son duros, frágiles, con alto punto de fusión, tienen baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad térmica, y elevada resistencia a la compresión [18].

2.2.1 Cerámicos funcionales

Son aquellos que por sus propiedades desarrollan una tarea en específico, en algunas aplicaciones conforme a su composición química, así como del tipo de cargas eléctricas, los cerámicos con fórmulas químicas similares pueden realizar la misma función, a continuación, se explican el efecto de cada una de las funciones que desempeñan los cerámicos.

2.2.2 Cerámicos eléctricos

Los iones contribuyen a la conductividad eléctrica, siendo la valencia de los iones quien interviene en la conducción, en los cerámicos pueden contener más de una valencia de ion y así cada uno aporta a la conductividad total del sólido, un ejemplo de ello son los óxidos conductores como el SnO_2 [18,19].

2.2.3 Cerámicos dieléctricos

Tienen la capacidad de desplazar sus cargas por medio de un campo aplicado, las cargas positivas son atraídas hacia el electrodo negativo y los aniones se mueven hacia al electrodo positivo, a esto se le llama polarización iónica. Un ejemplo de estos son los titanatos como el de bario y estroncio que se utilizan para condensadores y microondas [18, 19].

2.2.4 Cerámicos magnéticos

En estos los átomos metálicos son los únicos que aportan dipolos magnéticos tal es el caso de compuestos con formula química MX_n presentan un comportamiento antiferromagnético, debido a que los momentos magnéticos de los átomos están alineados en configuración anti paralela, sin embargo, existen materiales como las ferritas (MFe_nO_n) donde M que representa un átomo metálico divalente y Fe contribuyen al dipolo magnético neto. Por consiguiente, logran susceptibilidades magnéticas intermedias entre los antiferromagnéticos y los ferromagnéticos. Un ejemplo son los casetes de cromo CrO_2 o los imanes de ferrita de manganeso-zinc [19].

2.2.5 Cerámicos ópticos

El índice de refracción es una de las propiedades más importantes en estos cerámicos, los valores típicos en estos son de 1.5 a 2.5 siendo esta la base del funcionamiento para aplicaciones como vidrios de base de SiO_2 , o fibras ópticas dopadas de SiO_2 , en la última se requiere una propiedad llamada reflexión total interna para aumenta la intensidad de los rayos incidentes [21].

2.2.6 Cerámicos semiconductores

SiC , Cu_2O , CdS , $ZnTe$ y GaP son cerámicos que se comportan como semiconductores, en los sólidos iónicos las bandas de valencia están totalmente llenas no obstante la magnitud de la banda prohibida es favorable para promocionar ciertos portadores de carga al aumentar la temperatura. Si se traslapan dos bandas el compuesto puede convertirse en conductor, la condición para ser un semiconductor es que la banda prohibida sea menor o igual a 2.5 eV [19].

2.3 Estructura cristalina de materiales cerámicos

El valor de la carga critica de los iones componentes es decir que en un cristal todas las cargas positivas de los cationes deben ser equilibradas por un número igual de carga negativas de los aniones y los tamaños relativos de los cationes y aniones son características que determinan la estructura cristalina de un material cerámico. En las estructuras de los materiales iónicos los aniones forman tetraedros y octaedros, permitiendo que los cationes entren en los sitios intersticiales [20].

2.3.1 Estructura tipo cloruro de cesio

Esta estructura se construye sobre una cubica simple pero no es una cubica centrada en el cuerpo ya que existen dos iones en la celda unitaria (Cs^+ y Cl^-); el número de coordinación es 8 para ambos tipos de iones, por lo que cada anión estará rodeado de ocho cationes en las posiciones centradas en el cuerpo de las celdas unitarias adyacentes. Estas no representan cerámicos comerciales importantes [18, 21].

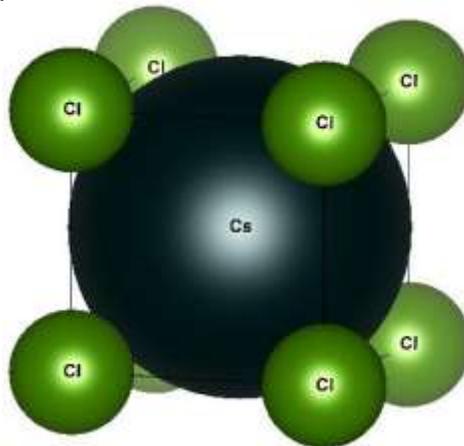


Figura 2.1. Celda unitaria del cloruro de cesio.

2.3.2 Estructura tipo cloruro de sodio

En el caso de esta estructura se puede interpretar como un acoplamiento de dos estructuras FCC o cubica centrada en las caras, la razón de esto es por el balance de las cargas, ya que el ion de sodio tiene una carga de +1 y el ion cloro de -1 es decir cada anión y cada catión tiene un numero de coordinación de seis. Óxidos como MgO , SrO , MnO FeO , CaO tienen esta estructura y se encuentran en capacitores por su facilidad de polarizarse además de que presentan pocas pérdidas dieléctricas en comparación a otros materiales. Como se observa en la figura 2.2 en la celda unitaria los iones de Cl^- se encuentran en las posiciones FCC mientras que los iones Na^+ en los cuatro sitios octaédricos [18, 21].

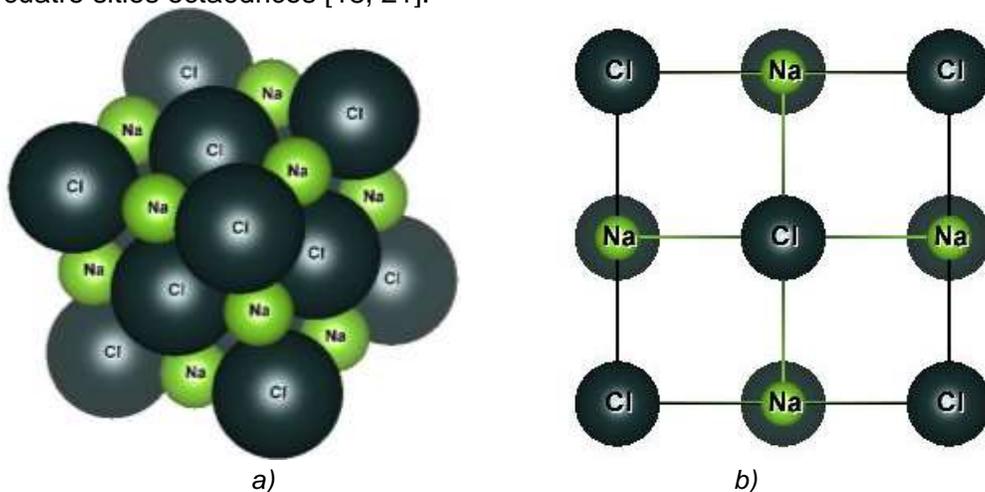


Figura 2.2. a) Celda unitaria del cloruro de sodio. b) Vista lateral, los iones Na se encuentran a la mitad de las aristas del cubo y en el centro cumpliendo el balance de cargas.

2.3.3 Estructura tipo blenda de zinc

Aunque los iones de Zn tienen una carga de +2 y los iones de S de -2, la razón de los radios nos da un resultado de 0.402, por lo que los cationes tendrán un número de coordinación de 4 ubicándose en los sitios tetraédricos. Como se observa en la figura 2.2 a) los aniones ocupan los lugares normales de la estructura FCC mientras que en la figura 2.2 b) los cationes superior izquierda e inferior derecha están posicionados a $\frac{1}{4}$ de distancia, la inferior izquierda y superior derecha a $\frac{1}{2}$ con respecto a la vista de la base ocupando los sitios tetraédricos. Compuestos como GaAs que es utilizado para células fotoeléctricas, laser y este tipo de arreglo atómico es característico de algunos semiconductores como GaP y CdS [18, 21].

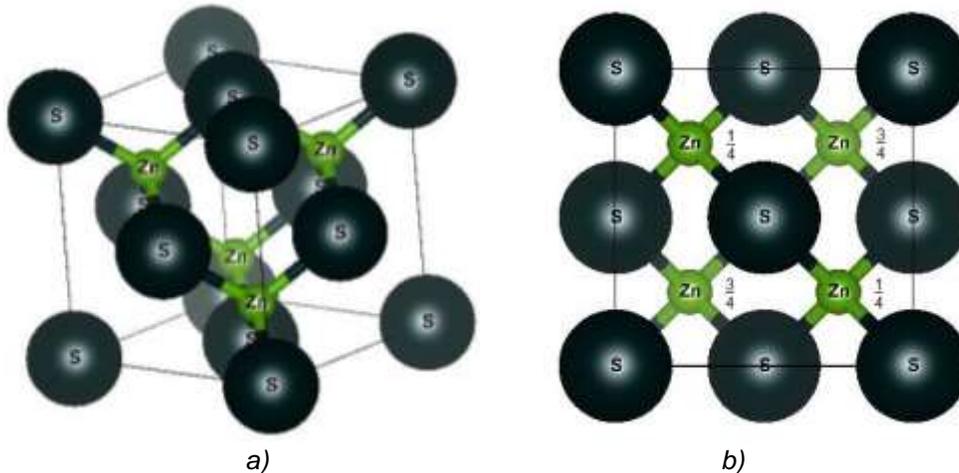


Figura 2.3. a) Celda unitaria de la blenda de zinc. b) Vista de la base, las fracciones indican las alturas donde se encuentran los átomos de zinc.

2.3.4 Estructura tipo corindón

La fórmula química M_2X_3 corresponde a la estructura tipo corindón, uno de los óxidos representativos es la alúmina o Al_2O_3 , como se puede observar en la figura 2.4 se trata de una red romboédrica donde existen 30 iones por cada celda unitaria divididos en 12 Al^{3+} y 18 O^{2-} . Los iones de Al están apilados entre dos terceras partes de los sitios intersticiales de los planos de O^{2-} , es decir que tendrían un número de coordinación de 6, algunos cerámicos que tienen esta estructura son Cr_2O_3 y $Fe_2O_3-\alpha$ [21].

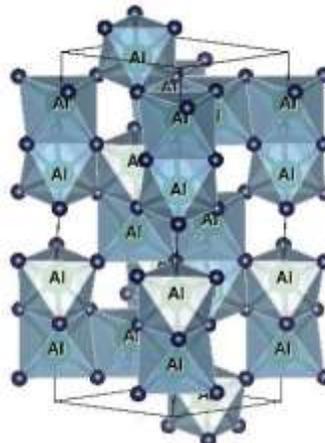


Figura 2.4. Celda unitaria con altura de 7 capas de iones O^{2-} .

2.3.5 Estructura corindón hexagonal

En la alúmina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) los aniones adoptan un arreglo hexagonal y los cationes de Al se ubican en las posiciones octaédricas; la alúmina es utilizada como material refractario, abrasivos y empaquetamientos electrónicos [18].

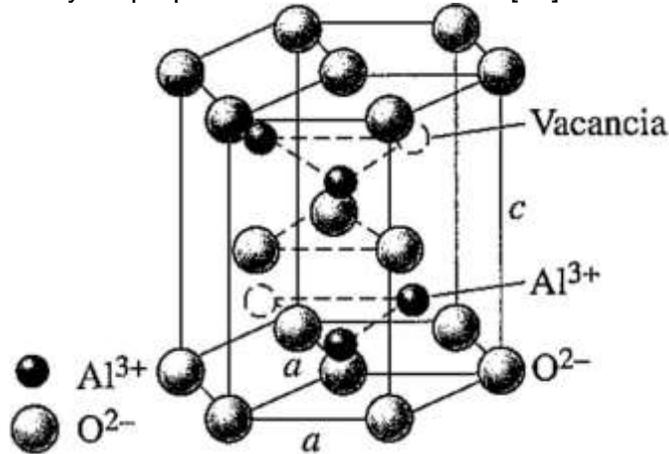


Figura 2.5. Celda unitaria de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ los iones Al tienen un no. de coordinación de 6 [18].

2.3.6 Estructura tipo fluorita

Esta estructura de fórmula química MX_2 se basa en que los cationes están ubicados en una red de Bravais FCC y los aniones en las ocho posiciones tetraédricas. En la fluorita de calcio o CaF_2 el número de coordinación de los iones calcio es ocho mientras que los iones flúor de cuatro dando como resultado el balance de las cargas; cerámicos como UO_2 , ThO_2 , PbO_2 son típicos de este arreglo atómico. El volumen no ocupado cerca del centro de la celda desempeña aplicaciones en la tecnología nuclear [18, 21].

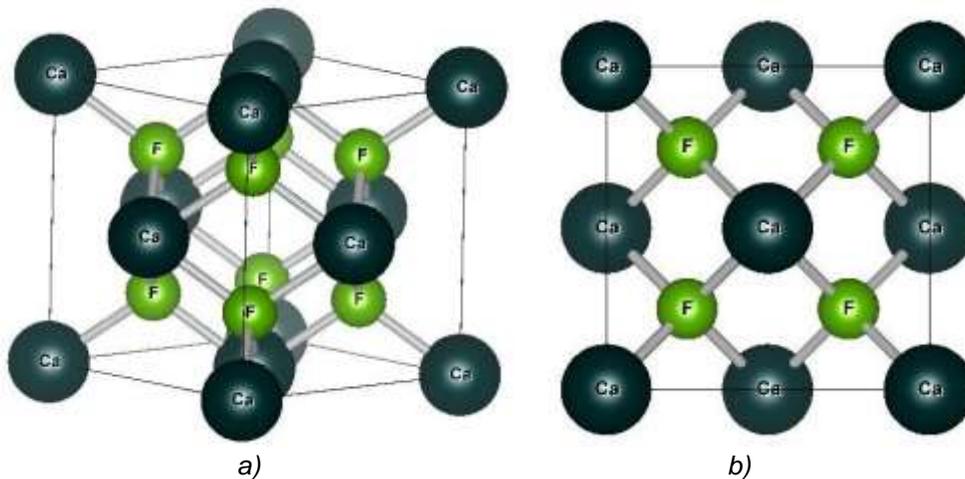
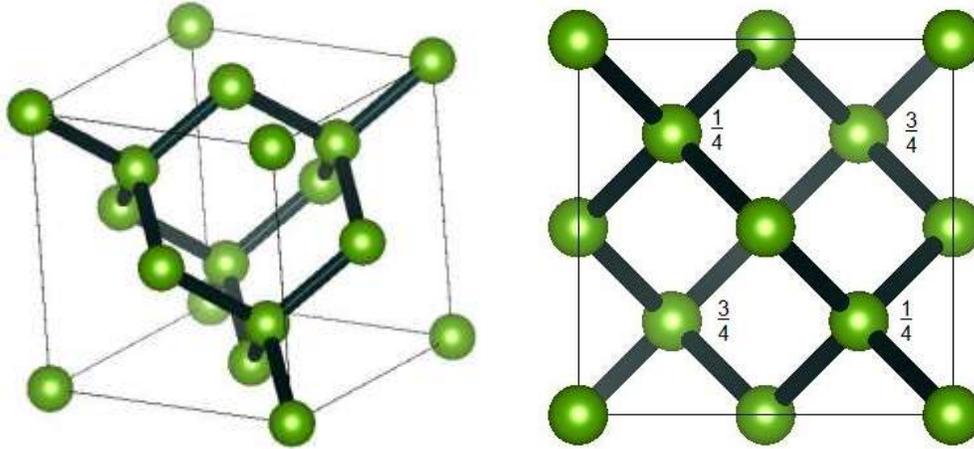


Figura 2.6. a) Celda unitaria de CaF_2 , b) Vista desde la base, los iones flúor forman un cubo interno situándose en los vértices.

2.3.7 Estructura cubica de diamante

Esta estructura se puede encontrar en elementos del grupo IV A de la tabla periódica como el carbono, germanio, silicio y estaño gris por debajo de 13°C ; el arreglo atómico

cúbico diamante es una variante de la blenda de zinc donde los átomos ocupan todas las posiciones tanto como las de Zn como las del S. En la figura 2.7 se observa el polimorfo metaestable de carbono (diamante) donde cada átomo de C está unido con otros cuatro átomos de carbono y estos enlaces son completamente covalentes [20].



a) Celda unitaria de la estructura cúbica diamante. b) Vista inferior, las fracciones indican la altura de los átomos con respecto a la base.

2.3.8 Estructura tipo perovskita

Existen cerámicas con tres especies atómicas, (BaTiO_3 , SrTiO_3 , NaTaO_3) tal es el caso de la perovskita con fórmula química ABX_3 , A es un metal divalente y B un metal de transición. Tiene importantes propiedades dieléctricas ya que es posible distorsionar la estructura, a temperaturas inferiores el ion B no puede caber en la red octaédrica, sin embargo el compuesto a temperaturas superiores de 120°C desplaza el ion B hacia un lado de la celda y los iones de X en dirección contraria formando cristales cúbicos, así como se ilustra en la figura 2.8 la celda unitaria del titanato de calcio o CaTiO_3 , los iones de Ca^{+2} están en los vértices del cubo, un ion Ti^{+4} en el centro y los iones de O^{-2} se encuentran en cada una de las seis caras [17, 18, 20].

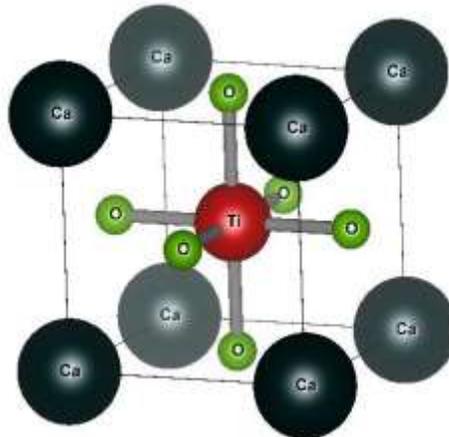


Figura 2.8. Celda unitaria de la CaTiO_3 cubica.

2.3.9 Estructura tipo espinela

Entre los óxidos cerámicos más comunes de materiales ferrimagnéticos se encuentran las espinelas, esta estructura de fórmula AB_2X_4 , donde A representa un átomo metálico divalente que se opone a campos externos magnéticos y B un ion metálico trivalente que favorece a la magnetización. Materiales representativos con este tipo de arreglo atómico son las ferritas cúbicas como la $MgFe_2O_4$ o aluminatos como el aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$), el arreglo puede verse en la figura 2.9, los iones O^{2-} (verde) adoptan la forma FCC, mientras que los iones Mg^{+2} (azul) se ubican en los huecos tetraédricos y los iones Al^{+3} (rojo) en los huecos octaédricos [19, 20].

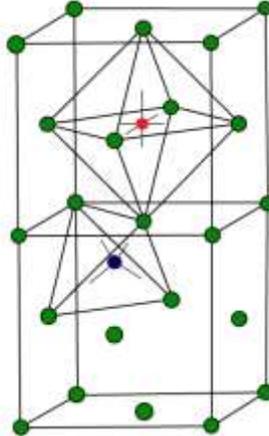


Figura 2.9. Arreglo atómico de un aluminato de magnesio. Existen 64 sitios tetraédricos por celda unitaria y 32 sitios octaédricos por celda unitaria.

2.3.10 Estructura tipo espinela inversa

Sin embargo, es más común la espinela inversa, debido a que los cationes divalentes que por lo general son un poco mayores que los trivalentes, estos tienden a ubicarse en las posiciones octaédricas. Este tipo de materiales se describen por la fórmula $B(AB)X_4$ donde A tiene valencia +2 y B tiene valencia +3, en los huecos octaédricos están ocupados por iones A^{+2} y la mitad de iones B^{+3} , el resto de los átomos metálicos B^{+3} se encuentran ocupando huecos tetraédricos. Algunos ejemplos son el $FeMgFeO_4$, $FeFe_2O_4$ (magnetita), $FeNiFeO_4$ por lo cual tienen aplicaciones como imanes suaves, inductores, memorias magnéticas y núcleos de transformador [19, 21].

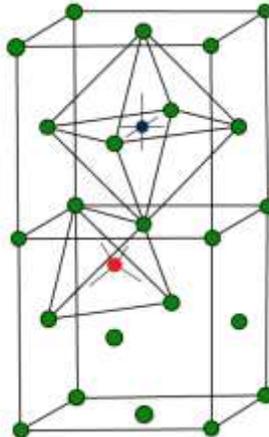


Figura 2.10. Celda unitaria de la espinela inversa, los iones divalentes (azul) ocupan sitios octaédricos mientras que algunos trivalentes (rojo) están situados en huecos tetraédricos.

2.4 Propiedades dieléctricas

En los materiales dieléctricos se desarrolla un nivel de deformación, desarrollando una respuesta de los átomos, moléculas o iones ante el campo eléctrico aplicado, permitiendo almacenar carga.

2.4.1 Polarización

Los dipolos son átomos o moléculas que tienen un polo positivo y uno negativo los cuales en presencia de un campo eléctrico externo se alinean con dicho campo, a este fenómeno se le conoce como polarización. Y su magnitud esta expresada mediante la siguiente ecuación:

$$P = Zqd \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde Z es la cantidad total de centros de carga desplazados por unidad de volumen, q es la carga del electrón y d es el desplazamiento entre los polos y sus unidades son C/m^2 [18, 19].

Existen distintos mecanismos de polarización en los sólidos como la polarización **iónica** que al aplicar un campo causa separación de cargas, es decir los electrones son atraídos hacia el electrodo negativo y los aniones se mueven hacia el electrodo positivo; **electrónica** donde la nube de electrones de un átomo se desplaza fuera del centro de carga nuclear positiva y al retirar el campo la polarización desaparece; **molecular** donde el campo externo logra alinear las moléculas y está en comparación de la electrónica, la polarización puede persistir después de retirar el campo; interfacial, en esta ultima los portadores móviles de carga acelerados son impedidos por una barrera física (límites de grano o de fase) acumulándose en dicho estrecho [19].

2.4.2 Capacitancia

Es la capacidad de almacenar carga y se define como: Q es la carga eléctrica que almacena cada placa en Coulomb entre V que es el voltaje aplicado, las unidades de la capacitancia se expresa en faradios = coulomb por volt [18, 19].

$$C = \frac{Q}{V} \quad (\text{Ec. 2})$$

2.4.3 Permitividad

Sin embargo, la capacitancia se debe a otros factores, esto se puede expresar por la siguiente ecuación, donde la relación del área (A) entre el espesor (d) es el factor geométrico del material y ϵ la permitividad del material la cual refleja la capacidad del material para ser polarizado [19].

$$C = \varepsilon \left(\frac{A}{d} \right) \quad (\text{Ec. 3})$$

Y si el dieléctrico fuera el vacío, la expresión se ajusta de esta forma:

$$C_0 = \varepsilon_0 \left(\frac{A}{d} \right) \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde la permitividad del vacío, ε_0 , es $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$. Por lo que cualquier material dieléctrico tiene la capacidad de polarizar más que el vacío, es decir que la permitividad ε de un material siempre será mayor que ε_0 .

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{P}{\xi} \quad (\text{Ec. 5})$$

Mediante la anterior ecuación se demuestra la relación entre la permitividad y la polarización P en donde ξ es la intensidad del campo eléctrico [19].

2.4.4 Constante dieléctrica

La constante dieléctrica o permitividad relativa es la medida de que tan susceptible es el material con respecto al campo eléctrico aplicado lo cual se describe como la permitividad del material entre el vacío, por ende, las unidades son adimensionales [18].

$$\kappa = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (\text{Ec. 6})$$

2.4.5 Resistividad dieléctrica

La resistividad dieléctrica ξ_{max} indica el campo eléctrico máximo que se le puede aplicar a un material sin que falle o se descargue, en donde el subíndice máx indica el inicio de la falla disruptiva, equivalente a una falla mecánica, la cual una vez que ocurre, el dispositivo presentara fallas en su almacenamiento.

$$\xi_{max} = \left(\frac{V}{d} \right)_{max} \quad (\text{Ec. 7})$$

Esta se presenta cuando la intensidad del campo generado por el voltaje V produce un impulso de corriente que forma picaduras, agujeros y canales que comunican a los conductores. La resistencia dieléctrica depende de factores de diseño del material como la separación entre las placas, es decir al disminuir el espesor la resistencia dieléctrica aumenta. Sin embargo, la falla disruptiva se puede presentar por medio de la superficie del material, esta clase de problemas es atribuida a la humedad o contaminación [19].

2.4.6 Pérdida dieléctrica

Al aplicar un campo eléctrico alterno a un dieléctrico, parte de la energía se convierte en calor, debido a que los dipolos no pueden responder con eficiencia al campo, sino que más bien están sometidos a resistencia o a fricción con sus vecinos. La cantidad de energía perdida en forma de calor está en función de la frecuencia f del campo aplicado, de su intensidad, ξ , de la permitividad ε del material y de una medida de la

fricción molecular en el dieléctrico. Este último factor se llama factor de disipación, o tangente de pérdida, y se representa con el símbolo $\tan \delta$, la energía perdida por unidad de tiempo, o potencia W lleva por unidades watts por metro cubico (W/m^3) [19].

$$W \approx \pi \epsilon f \xi^2 \tan \delta \quad (\text{Ec. 8})$$

No obstante, la permitividad (ϵ^*) es una cantidad física que se expresa matemáticamente como un número complejo, compuesta por una parte real (ϵ') que se utiliza para describir la propiedad y la parte imaginaria (ϵ'') que describe las perdidas. De modo que cuando la frecuencia del campo externo es muy baja, todos los portadores de carga responden de forma inmediata y al ir aumentando la frecuencia, cada vez habrá menos cargas que sigan al campo logrando una disminución en la polarización [23].

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (\text{Ec. 9})$$

La $\tan \delta$ es un parámetro para evaluar la capacidad aislante de un dieléctrico expresado entre la parte imaginaria y la parte real de la permitividad, de modo que cuando un material dieléctrico presenta una tangente delta alta tiende a disminuir su polarización [19].

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{Ec. 10})$$

Cuando la parte real (ϵ') se representa gráficamente contra la frecuencia su comportamiento es de una línea casi horizontal hasta el punto donde la permitividad descenderá de manera escalonada debido a la tangente de pérdida, así mismo esta relación será responsable del estrecho de cada escalón. La parte imaginaria forma un pico centrado en aquellos puntos donde exista un escalón, en la figura 2.11 se puede apreciar como la permitividad va disminuyendo ya que algunos mecanismos de polarización no responden con la misma magnitud. En cada escalón, existe un pico correspondiente de ϵ'' , la razón de este comportamiento puede depender de distintos tipos de carga donde cada una de estas tienen un tiempo característico [23, 24, 50].

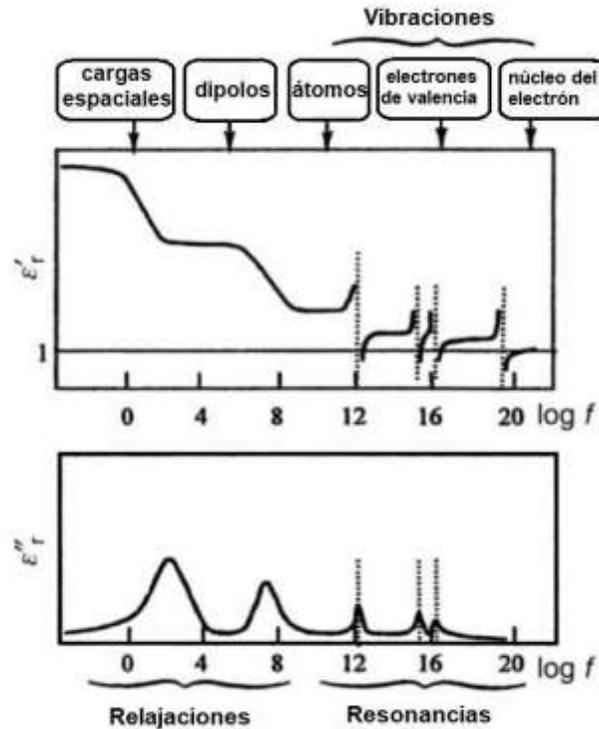


Figura 2.11. Representación de la parte real (ϵ_r') e imaginaria (ϵ_r'') causada por distintos tipos de cargas como electrones internos, externos o libres, iones libres, dipolos inducidos, agregados o permanentes [50].

2.5 Propiedades eléctricas

Un flujo de corriente es la respuesta de un material conductor cuando a este se le aplica un voltaje y la magnitud de la respuesta de cada material dependerá de la constante de proporcionalidad en la ley de Ohm, conocida como resistencia. Esta expresión matemática explica que el voltaje aplicado, V , es dependiente del flujo de la intensidad de corriente, I , y la resistencia, R [19].

$$V = IR \quad (\text{Ec. 11})$$

2.5.1 Resistividad

La resistencia de un material es una propiedad que depende de un factor geométrico y una propiedad intrínseca llamada resistividad, ρ , en donde las unidades son ohmetro ($\Omega\cdot m$), que significa la capacidad de resistencia de un material a un flujo de corriente. Esta función depende de varios factores, como el tipo de átomos presentes, el tipo de enlace atómico, la cantidad de electrones de valencia por átomo, el grado de cristalinidad, la densidad de defectos, la microestructura y la temperatura [19].

$$\rho = \left(\frac{A}{L}\right) R \quad (\text{Ec. 12})$$

2.5.2 Conductividad

Al igual que ρ , la conductividad, σ , es una propiedad intrínseca, en donde sus unidades son $(\Omega\cdot m)^{-1}$, siendo la inversa de la resistividad [19].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Ec. 13})$$

La magnitud de la conductividad depende de tres factores, la cantidad N de cargas móviles por unidad de volumen, cuyas unidades son m^{-3} , la carga, q , con unidades Coulomb (C), y la movilidad μ de los portadores de carga, con unidades $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [19].

$$\sigma = Nq\mu \quad (\text{Ec. 14})$$

En materiales como los metales y algunos sólidos covalentes, la carga eléctrica es transportada por electrones, por lo que el valor de q es la carga de un electrón (1.6×10^{-19} C). Sin embargo, en sólidos iónicos, los iones son responsables de la conducción eléctrica, de modo que cada clase de ion puede aportar a la conductividad en general, en este caso $q = (q_e \times Z)$ siendo Z la valencia del ion [19].

2.5.3 Diagrama de bandas de energía

El tamaño de una banda de energía es dependiente de la distancia interatómica y la energía de los electrones, es decir que una banda de energía se ensancha a medida que disminuye la distancia interatómica provocando un traslape entre los niveles de energía de un átomo a otro y mientras más alto es el nivel de energía, la banda correspondiente es más ancha. En la figura 2.12 se muestra un esquema de las bandas de energía, el nivel 2s no se traslapa con el nivel 2p a la distancia x_3 , esta separación se conoce como banda prohibida y su magnitud se representa por E_g [19].

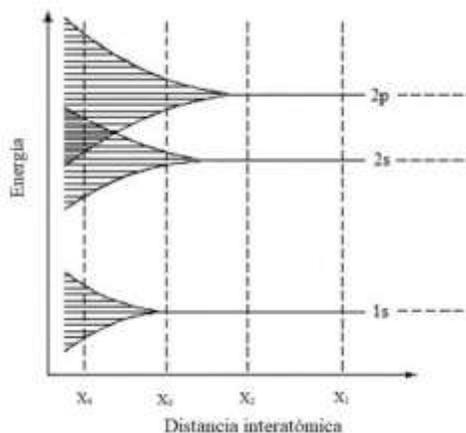


Figura 2.12. a) Los niveles de energía se separan a medida que la distancia entre átomos es mayor, los niveles 2s y 2p al traslaparse forman una banda ensanchada de energía provocando bandas parcialmente llenas [19].

Existen distintos tipos de bandas y para identificarlos se deben tomar los siguientes puntos:

1. La banda de mayor energía, que se encuentra parcialmente ocupada de electrones, se llama banda de valencia.
2. Todas las bandas debajo de la banda de valencia son las bandas interiores.

3. La banda de energía arriba de la banda de valencia se llama banda de conducción.
4. El termino banda prohibida indica el intervalo de energías entre la banda de valencia y la de conducción.

Es importante considerar la relación entre las bandas de energía y la cantidad de electrones con movilidad suficiente como para poder transportar carga eléctrica en el interior del sólido, ya que se requiere la presencia de niveles vacíos de energía con magnitudes similares a la de los niveles de energía que ocupan los electrones. Por lo tanto, en una banda que esta poco poblada de portadores de carga, la cantidad, N , es igual a la de electrones existentes. Al estar completamente llena, la cantidad de cargas móviles es igual a cero, $N = 0$. Y al estar casi llena, N es igual a la cantidad de niveles vacíos, llamados huecos, esto se representa en la figura 2.13 [19].

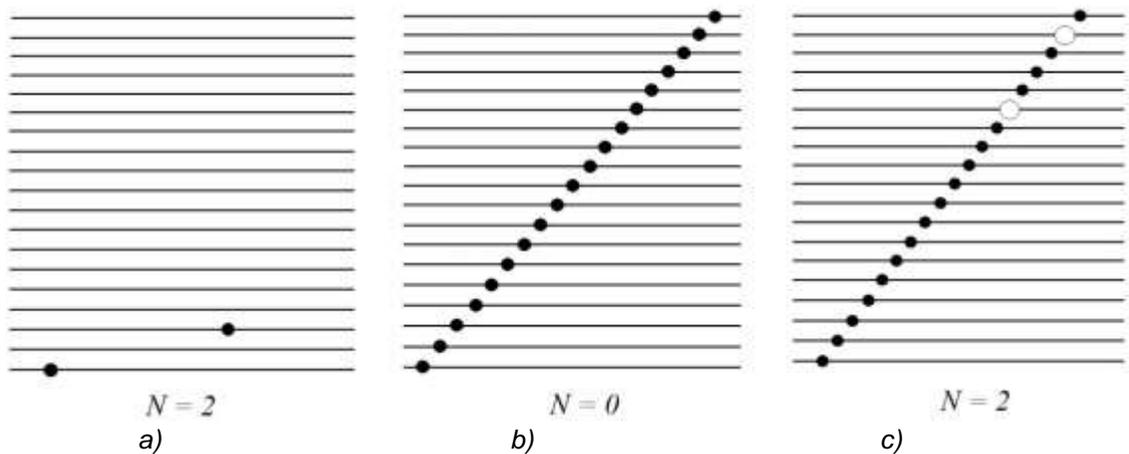


Figura 2.13. a) N es igual a la cantidad de electrones en ella. b) Al estar completamente llena la conductividad disminuirá, $N = 0$. c) Para una banda casi llena, N es igual a los niveles vacíos, permitiendo que los electrones salten de un nivel a otro [19].

2.5.4 Semiconductores

La clasificación de los materiales con propiedades eléctricas está basada en dos criterios:

1. Si el sólido tiene una banda de valencia parcialmente llena a 0 K, es un conductor. Si, por otro lado, la banda de valencia está totalmente llena a 0 K, el sólido puede ser un semiconductor o un aislante.
2. La diferencia entre un semiconductor y un aislante se basa en la magnitud de la banda prohibida, un semiconductor es un material con banda prohibida con $E_g \leq 2.5$ eV y en forma inversa, si $E_g > 2.5$ eV, el material es aislante [19].

2.6 Propiedades magnéticas

Los momentos magnéticos se producen al generar dipolos magnéticos en los átomos, para ello se requiere el movimiento de una carga eléctrica ya sea sobre su propio eje de rotación o bien en órbita en torno al núcleo del átomo. La intensidad de los dipolos, m , será dependiente de la corriente eléctrica, I , con respecto a un área, A .

$$m = IA \quad \text{(Ec. 15)}$$

La interacción de los momentos magnéticos inducidos por electrones, con un campo magnético externo, dan como resultado las propiedades magnéticas de los materiales [19].

2.6.1 Magnetismo

Un campo magnético externo se describe con dos vectores paralelos, la inducción magnética, B , y la fuerza del campo magnético, H , en el vacío estas magnitudes se relacionan por medio de la siguiente expresión.

$$B = \mu_0 H \quad (\text{Ec. 16})$$

Siendo, μ_0 , la permeabilidad del vacío donde sus unidades son $T\cdot m/A$, la inducción magnética es medida por teslas, T y la fuerza del campo magnético en A/m . La magnitud de μ_0 es $4\pi \times 10^{-7} T\cdot m/A$ [19].

Al colocar un material dentro de un campo magnético, la magnitud del flujo magnético es determinada por la respuesta en la que los dipolos magnéticos, inducidos y permanentes interactúan con el campo, es decir que la inducción magnética total es la suma de las contribuciones del campo magnético externo ($\mu_0 H$) y la respuesta interna del material ($\mu_0 M$). Por lo tanto, la magnetización, M , representa un aumento en la inductancia total por unidad de volumen [18].

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (\text{Ec. 17})$$

2.6.2 Susceptibilidad y permeabilidad

Así como el vacío, cada material tiene una capacidad distinta de amplificar el efecto del campo magnético, dependerá de la resistencia o facilidad de respuesta de los dipolos ante un flujo magnético, esto se le llama permeabilidad, μ . Y la permeabilidad relativa, μ_r , expresa la relación cuando un material esta entre los polos de un imán y existe vacío. Tanto μ_r como χ se refieren al grado en el que el material aumenta el campo magnético relacionado de la siguiente forma:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi \quad (\text{Ec. 18})$$

La susceptibilidad magnética, χ , es una propiedad adimensional del material que corresponde a la relación entre la magnetización y el campo aplicado, por lo que refleja la magnitud de respuesta a un campo externo [18, 19].

$$M = \chi H \quad (\text{Ec. 19})$$

Por consiguiente, al combinar las dos ecuaciones anteriores la inducción magnética dependerá de la capacidad de reacción de los dipolos de cada material ante un campo externo [19].

$$B = \mu_0(1 + \chi)H = \mu H \quad (\text{Ec. 20})$$

Dónde:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (\text{Ec. 21})$$

2.6.3 Dominios magnéticos

Son volúmenes microscópicos finitos en un material, separados por límites llamados paredes de Bloch que representa una región desordenada de transición entre dos regiones. En ausencia de un campo externo, todos los dipolos se encuentran alineados dentro de un dominio, la dirección de alineamiento varía de uno a otro dominio dando como resultado una magnetización neta igual a cero.

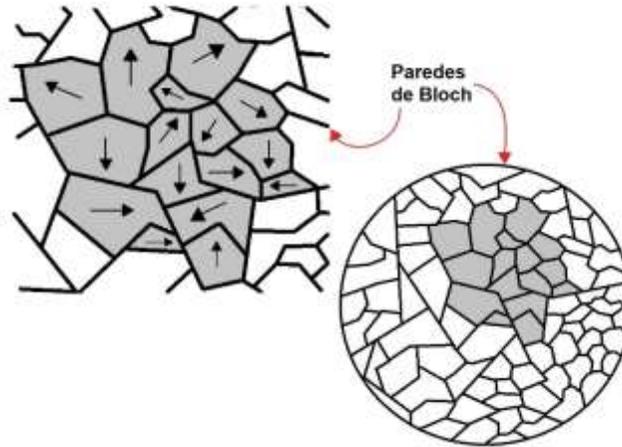


Figura 2.14. Representación de una fracción del material donde se aprecian regiones con dominios alineados de forma aleatoria en ausencia de un campo externo.

2.6.4 Diamagnetismo y Paramagnetismo

Si $\chi \ll 1$, el material tiene una respuesta débil al campo externo, el diamagnetismo y el paramagnetismo son formas débiles de interacción entre los sólidos y los campos magnéticos externos.

En los sólidos diamagnéticos, el campo magnético interno es anti paralelo al campo externo, se suele relacionar con los átomos cuyas capas electrónicas están totalmente llenas. De las cuales existen cantidades iguales de electrones con espines positivos y negativos, por lo que el momento magnético total originado por el espín es cero. La magnitud de χ en este tipo de forma está en el orden de 10^{-4} a 10^{-5} , un ejemplo de ellos son la mayor parte de los sólidos iónicos y covalentes, compuestos orgánicos incluyendo polímeros y metales.

Por otra parte, los sólidos paramagnéticos son aquellos que contienen espines no apareados, la cantidad de estos corresponde al momento magnético de este tipo de materiales. Al aplicar un campo magnético externo algunos de los electrones no apareados se alinean, pero no en su totalidad, para ello requieren campos magnéticos extremadamente grandes, además que el efecto se pierde una vez que se retira el campo. Por tal motivo la magnitud de interacción no es tan significativa, logrando un orden de 10^{-2} a 10^{-3} en sus correspondientes susceptibilidades magnéticas, algunos ejemplos de estos son los metales de transición [18, 19].

En la figura 2.15 se observa un esquema de la distribución electrónica del Mn material paramagnético, Fe material ferromagnético y el Cu diamagnético, el manganeso tiene 5 electrones no apareados en los subniveles de la capa 3d por lo que su momento magnético será de 5, mientras que para el cobre el subnivel 3d se encuentra totalmente lleno teniendo un momento magnético igual a cero, ya que la dirección de magnetización es opuesta a la dirección del campo externo aplicado [18, 19].

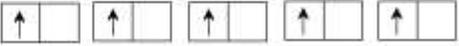
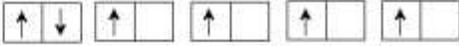
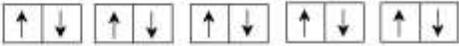
Momento magnético	Elemento	Cantidad de electrones	Estructura electrónica de la capa 3d	Electrones en 4s
5	Mn	25		2
4	Fe	26		2
0	Cu	29		1

Figura 2.15. Distribución de los espines en la capa 3d del manganeso, hierro y el cobre, el Fe se comporta como un elemento ferromagnético debido a que su capa electrónica no está llena además que la banda de energía de los electrones es angosta [19].

2.6.5 Ferromagnetismo

Si $\chi \gg 1$, su respuesta es muy perceptible ante un campo magnético externo, el principio para este efecto es similar a la de los materiales paramagnéticos, se requiere de dipolos impares para magnetizarse con la diferencia que los espines se alinean con mayor facilidad debido a la interacción entre los dipolos atómicos adyacentes. Entre las características de un material ferromagnético las principales son que una capa interna no esté completamente llena con un radio pequeño y que la banda de electrones sea angosta [19].

La temperatura de Curie es un parámetro utilizado para identificar la temperatura de cambio del comportamiento magnético, en este tipo de efecto los materiales ferromagnéticos al pasar la T_c cambian a un orden paramagnético y la susceptibilidad está en función de la ley Curie-Weiss. Donde C es una constante del material, T_c , es la temperatura de Curie, T , es la temperatura arriba de T_c [18].

$$X_m = \frac{C}{(T - T_c)} \quad \text{(Ec. 22)}$$

2.6.6 Ciclos de histéresis

Una característica importante en los materiales ferromagnéticos es la respuesta ante un campo magnético externo aplicado, el área encerrada por la curva trazada por la relación entre magnetización y un campo magnético se conoce como ciclo de histéresis. En la figura 2.16 se observa un ciclo de histéresis donde es importante resaltar los puntos enumerados; en el punto 1 el material se encuentra en su estado más virgen con sus dominios orientados de forma aleatoria, del punto 1 al 3, los dominios irán creciendo a expensas de los no alineados, al sobrepasar el punto 2 los dominios de orientación desfavorable se habrán consumido por lo que comenzara la rotación de los dipolos que se oponen al campo magnético hasta llegar a una inducción de saturación, B_s . Para ese punto todos los dipolos estarán alineados con el campo, por lo que el campo mínimo de saturación se representa como, H_s .

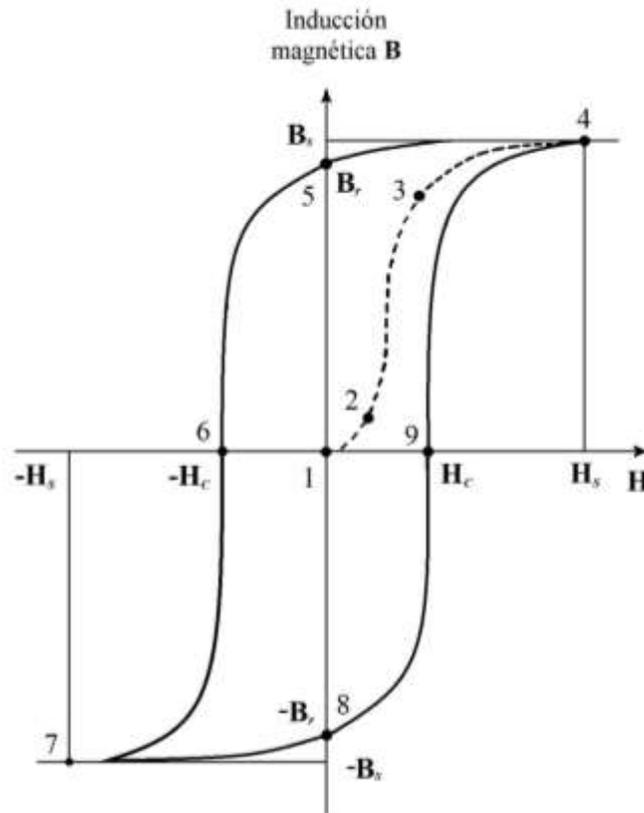


Figura 2.16. Ciclo de histéresis de un material que no ha sido magnetizado [19].

Al retirar el campo de forma gradual a cero la inducción no regresa a su estado original, para ello se requerirá una rotación de dipolos y movimientos irreversibles de paredes de Bloch, en estos casos la inducción disminuye un poco debido a que algunos dipolos regresan a su orientación original, sin embargo, aun después de haber reducido a cero el campo externo, queda algo de inducción, B_r , conocida como inducción remanente o remanencia. Al ir aumentando el campo magnético en dirección inversa, los mecanismos de crecimiento y rotación de dipolos comenzaran de nuevo. Al obtener una microestructura con una cantidad volumétrica igual de dominios en direcciones paralelas y antiparalelas se denomina a la fuerza del campo como campo coercitivo, $-H_c$, representada en el punto 6 de la figura 2.16. De la misma forma los incrementos de la fuerza del campo llegarán a una inducción de saturación, $-B_s$ [19].

2.6.7 Antiferromagnetismo

En compuestos de fórmula química MX_n , donde M es un metal de transición, X un átomo electronegativo y n es 1 o 2, los dipolos se alinean en una configuración anti paralela con igual magnitud, siendo los átomos metálicos los que favorecen a la magnetización y los electronegativos se orientan de forma opuesta. Obteniendo una magnetización cercana a cero con magnitudes de susceptibilidad magnética de 10^{-2} a 10^{-4} similar a la de los materiales diamagnéticos y paramagnéticos [19].

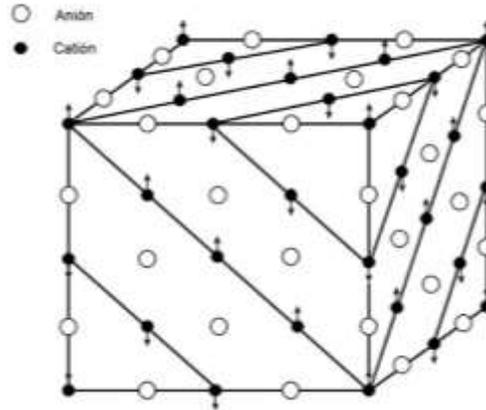


Figura 2.17. Arreglo de los dipolos para un material antiferromagnético [19].

2.6.8 Ferrimagnetismo

La fórmula MFe_2O_4 donde M será un átomo metálico divalente hace referencia a materiales de comportamiento ferrimagnético estos obtienen magnitudes de susceptibilidad intermedias entre los antiferromagnéticos y los ferromagnéticos, debido a que los cationes ubicados en sitios tetraédricos están en contra del campo externo mientras que los cationes octaédricos lo refuerzan. La diferencia con respecto a los materiales antiferromagnéticos se da por las magnitudes desiguales de los dipolos de Fe^{+3} y M^{+2} , obteniendo un momento magnético distinto de cero, este tipo de compuestos se basan en la estructura de la espinela, sin embargo, es más común la espinela inversa debido a que los cationes divalentes son más grandes que los trivalentes, estos frecuentemente ocupan posiciones octaédricas por ser mayores [19].

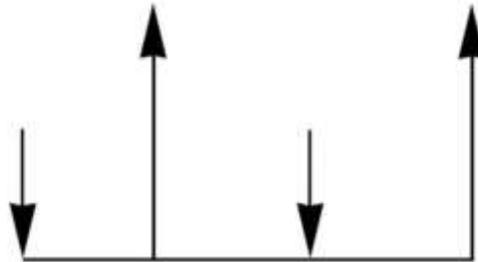


Figura 2.18. Cuando los dipolos vecinos tienen magnitudes distintas y configuraciones antiparalelas, el material es conocido como ferrimagnético [19].

2.7 Materiales Multiferroicos

Un material multiferroico monofásico es aquel que posee dos o tres de los fenómenos multiferroicos como ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad en una misma fase. Por lo que el material tendrá la capacidad de conmutar históricamente las propiedades de polarización eléctrica, magnetización o deformación elástica cuando se le aplica un campo eléctrico, un campo magnético o tensiones [25, 26].

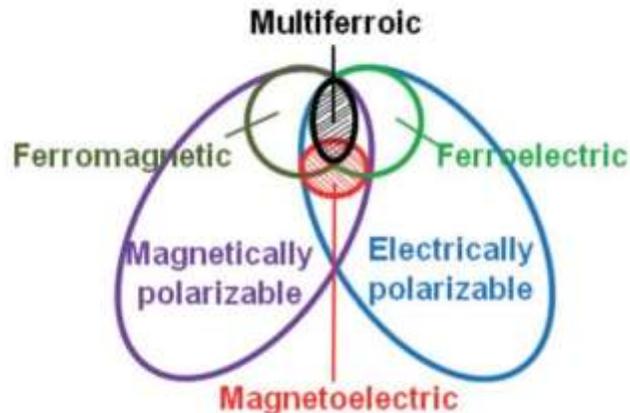


Figura 2.19. Relación entre los fenómenos ferroelétrico ferromagnético y magnetoeléctrico para la identificación de un material multiferroico [26].

Los materiales multiferroicos se pueden dividir en dos grupos, multiferroicos monofásicos y bifásicos. Los monofásicos son aquellos que presentan al menos dos propiedades ferroicas en una misma fase. En cambio, los bifásicos, cada fase presenta una propiedad diferente [26].

2.7.1 Ferroelectricidad

Un material ferroeléctrico al no aplicarle un campo eléctrico presenta una polarización nula, debido a la orientación aleatoria de los dominios. Al aplicar un campo eléctrico los dipolos con dirección paralela al campo aplicado se verán favorecidas, de manera que estos irán creciendo a expensas del resto de los dominios con orientación diferente. A nivel atómico, el crecimiento de los dominios se debe al desplazamiento de los iones en el interior de la celda unitaria [21, 26].

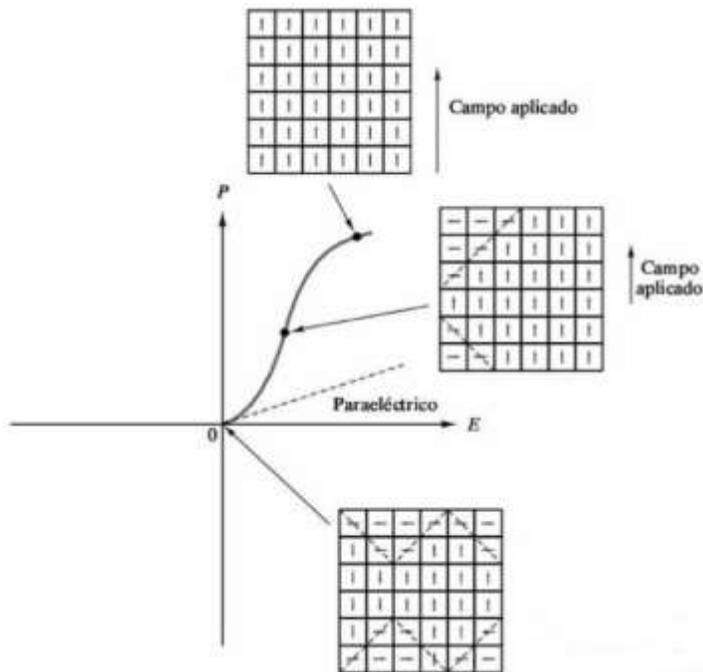


Figura 2.20. Las líneas punteadas representan la pared de un dominio mientras que los recuadros con dipolos orientados refieren a una celda unitaria. Un campo eléctrico induce una polarización provocando que los dominios con dipolos que favorecen al campo crezcan, el fenómeno puede ser removido al retirar el campo eléctrico [21].

2.7.2 Magnetoeléctricidad

La magnetoeléctricidad es un fenómeno que surge en un material ferromagnético y ferroeléctrico, lo que permite a un campo eléctrico reorientar la polarización para controlar su magnetización y un campo magnético puede cambiar la polarización eléctrica, lo anterior puede presentarse en cualquier material con polarización magnética y eléctrica, independientemente de si es multiferroico o no [22, 26].

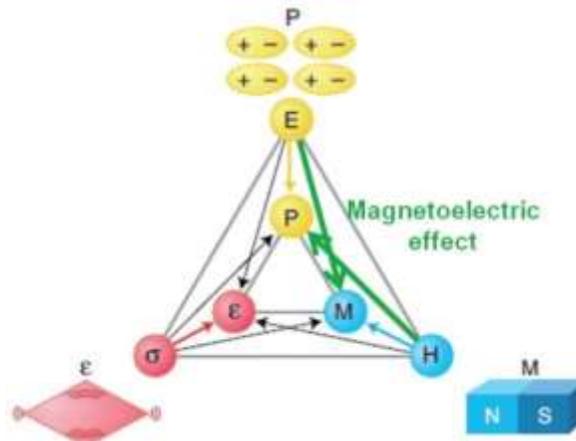


Figura 2.21. El efecto magnetoeléctrico (verde) ocurre principalmente por las propiedades magnéticas y eléctricas, un campo magnético (H) puede controlar la polarización eléctrica (P) y un campo eléctrico (E) puede controlar (M) [26].

Para obtener un orden magnetoeléctrico en los materiales se puede lograr por medio de tensión de forma directa o indirecta. En el primer caso al aplicar un campo eléctrico

cambia la simetría de los cationes magnéticos y con ello su orientación de espín. En el segundo caso, el acoplamiento es realizado mediante la combinación de un material piezoeléctrico y un magnetoelástico produciendo un comportamiento multiferroico indirecto de deformación [26].

2.7.3 Ferroelasticidad

Emerge en materiales que tienen dos o más orientaciones de dipolos, que pueden cambiar por la acción de una carga no axial, así mismo la acción mecánica genera nucleaciones en los dominios y movimientos de sus paredes. De modo que una pared de dominio ferroelástico de 90° que está entre el dominio a^- indicado por el vector amarillo y el dominio c^+ indicado por el rojo, después de ser sometido a una carga de compresión el dominio a^- permanece más o menos igual a la misma magnitud, mientras que el dominio c^+ disminuye, lo que lleva al inicio de un dominio a^+ indicado por el vector azul conduciendo a un aumento progresivo de deformación macroscópica [27].

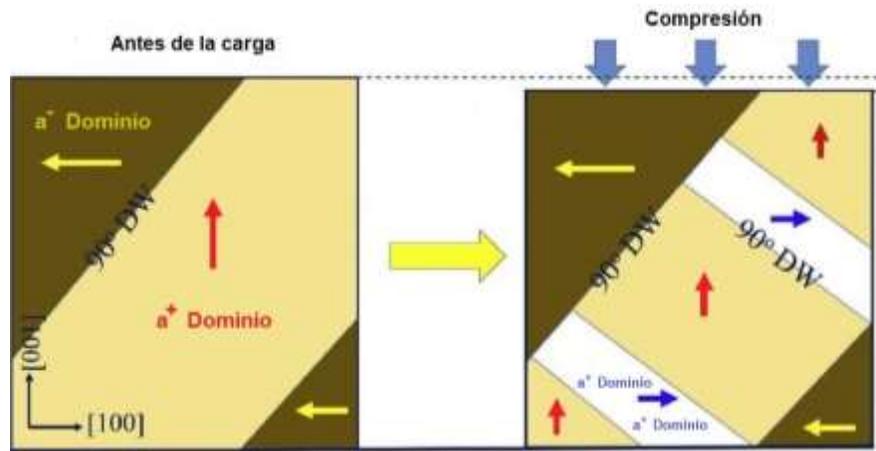


Figura 2.22. Los dominios ferroelásticos con orientación perpendicular al esfuerzo de compresión conducen a un aumento de la deformación [27].

2.7.4 Piezoelectricidad

Los materiales que al aplicarles una presión generan una respuesta eléctrica, o por el contrario al aplicarles un campo eléctrico a lo largo de la dirección cristalográfica adecuada generan presiones mecánicas causando cambios en la distancia entre anión y catión se les conoce como piezoeléctricos.

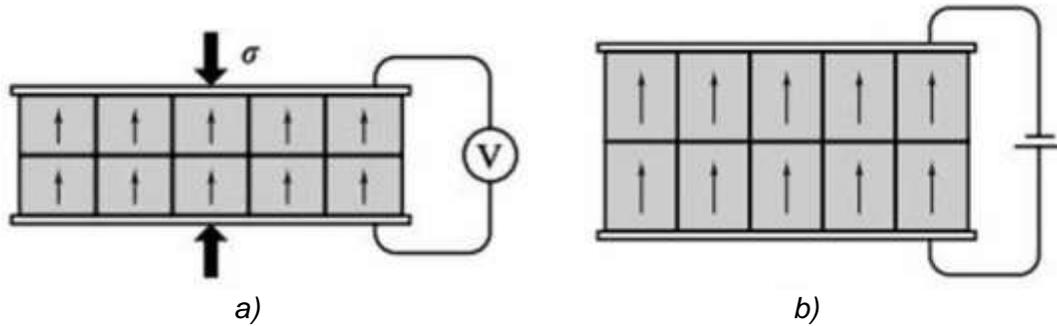


Figura 2.23. a) En el efecto piezoeléctrico directo al aplicar presión se produce un cambio de voltaje. b) efecto piezoeléctrico inverso, al aplicar un voltaje cambiara la polarización del material y en consecuencia su espesor [21].

2.8 Ferritas

Son materiales cerámicos que tienen como componente principal el óxido de hierro, además de varios óxidos que dependiendo a su estequiometría dará lugar a diferentes estructuras cristalinas. En términos de aplicaciones las ferritas no pueden ser sustituidas por metales ya que no son buenos conductores eléctricos además que presentan comportamientos ferrimagnéticos [28, 29].

Las ferritas pueden clasificarse por medio de dos condiciones la coercitividad magnética y la facilidad a desmagnetizarse. Con ello las ferritas con campos e inducciones coercitivos y de saturación pequeños se clasifican como ferritas débiles, por el contrario, las que mantienen su magnetismo después de ser magnetizadas se conocen como ferritas duras [29].

2.8.1 Estructura tipo ferritas hexagonales

Las hexaferritas son una familia de óxidos a base de hierro (III) con estructuras cristalinas hexagonales, trigonales o romboédricas relacionadas con el ordenamiento atómico magnetoplumbita de grupo espacial $P6_3/mmc$, la fórmula de estas ferritas es $MFe_{12}O_{19}$ ($MO \cdot 6Fe_2O_3$), donde M es un ion divalente del grupo II A. Estas estructuras se utilizan para imanes permanentes por sus comportamientos ferrimagnéticos, materiales de grabación o almacenamiento de datos magnéticos y componentes de dispositivos eléctricos. Los compuestos más conocidos de esta clase son el $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$ y $PbFe_{12}O_{19}$ [29, 51].

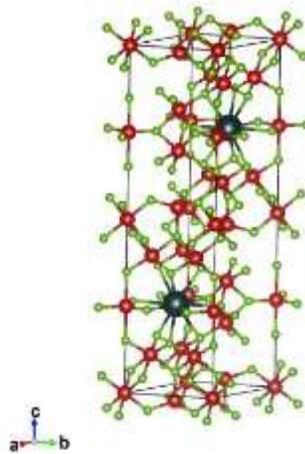


Figura 2.24. Celda unitaria de la ferrita de bario, los iones de Fe (rojo) se sitúan en los huecos octaédricos y los iones Ba (azul) en los sitios dodecaédricos.

2.8.2 Estructura tipo ferritas granates

Generalmente el átomo M de la fórmula de ferritas tipo granate, $M_3Fe_5O_{12}$ ($3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$) de grupo espacial $Ia\bar{3}d$ (O^{10}_h), es un elemento de tierra rara de tipo trivalente. Todos los cationes metálicos están en tres sitios cristalográficos diferentes; dos iones Fe^{3+} por unidad de fórmula en los sitios octaédricos, tres iones Fe^{3+} en sitios tetraédricos y los iones M^{3+} en sitios dodecaédricos. Este tipo de estructura se utiliza en imanes suaves debido a que los espines de los átomos de Fe en sitios octaédricos y sitios tetraédricos están en configuración anti paralela haciendo de estos materiales ferrimagnéticos de resistividades eléctricas elevadas, ideales para aplicaciones de altas frecuencias [34, 35].

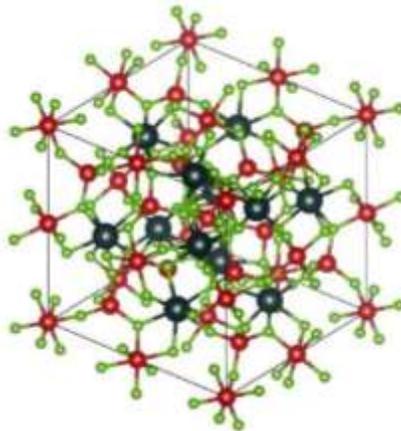


Figura 2.25. Celda unitaria de la ferrita granate $Y_3Fe_5O_{12}$ una fracción de los iones Fe^{3+} (rojo) están posicionadas en los sitios octaédricos, así como en sitios tetraédricos, los cationes de tierras raras Y^{3+} (azul) se encuentran en los sitios dodecaédricos.

2.8.3 Estructura tipo ferritas ortorrómbicas

Las ortoferritas o perovskitas son ferritas cúbicas ligeramente distorsionadas de fórmula $MFeO_3$ donde M es un metal de tierra rara, la cual tiene tres parámetros de red diferentes con ángulos iguales, la mayoría de estos óxidos son magnéticos con bajas conductividades eléctricas, debido a la inclinación no paralela de los iones

acoplados de forma antiferromagnética pasa a un comportamiento ferrimagnético débil, pues este sistema cristalino tienen un momento ferromagnético parásito a temperatura ambiente [29]. Uno de los óxidos más representativos con este sistema cristalino es la ferrita de lantano, en la figura 2.26 se observa como los iones de Fe (rojo) forman un cubo distorsionado rodeando los iones lantano, mientras que los iones de oxígeno (verde) se encuentran en los sitios FCC de la estructura distorsionada.

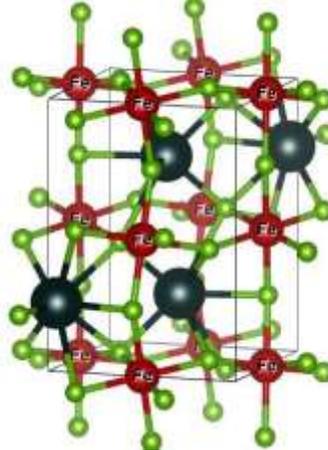


Figura 2.26. Estructura ortorrómbica de la ferrita de lantano, donde los iones de Fe (rojo) ocupan los sitios octaédricos, mientras que los iones de tierras raras (azul) se sitúan en los huecos dodecaédricos.

2.9 Ferrita de Bismuto: BiFeO_3 (BFO)

La BiFeO_3 a temperatura ambiente muestra una estructura perovskita distorsionada romboédricamente de grupo espacial $R3c$ ($\alpha\text{-BiFeO}_3$) con parámetros de red de $a = 3.965 \text{ \AA}$ y $\alpha = 89.35$. Existe otra simetría correspondiente a la ferrita de bismuto de forma hexagonal donde $a = b = 5.58 \text{ \AA}$ y $c = 13.9 \text{ \AA}$. Se ha reportado cambios en la simetría de romboédrica a cubica en cristales con un tamaño de grano inferior a 30 nm [26, 30].

Recientemente se ha extendido el término multiferroico en cuestión de comportamientos magnéticos incluyendo el ferrimagnetismo y antiferromagnetismo como un fenómeno multiferroico. Por lo que la BFO se le considera un material multiferroico por sus características de anti ferromagnético tipo G en el que todos los espines magnéticos vecinos están orientados anti paralelo uno con otro. Conservando este comportamiento hasta la temperatura de 370° C , temperatura de Néel (T_N), donde se produce una transición de fase de anti-ferromagnética a paramagnética. Por otro lado, la segunda propiedad multiferroica de la BiFeO_3 es la polarización ferro eléctrica que se desarrolla por la dirección $[111]$ en el sistema romboédrica y $[001]$ en un hexagonal, originado por el orbital de par solitario de iones de bismuto ($6s^2$), ya que está en gran parte desplazado por el octaedro FeO_6 . A una temperatura alrededor de 825° C , temperatura de Curie (T_C), se produce una transición de segundo orden a la fase $\alpha\text{-BiFeO}_3$ para eléctrico [26, 30].

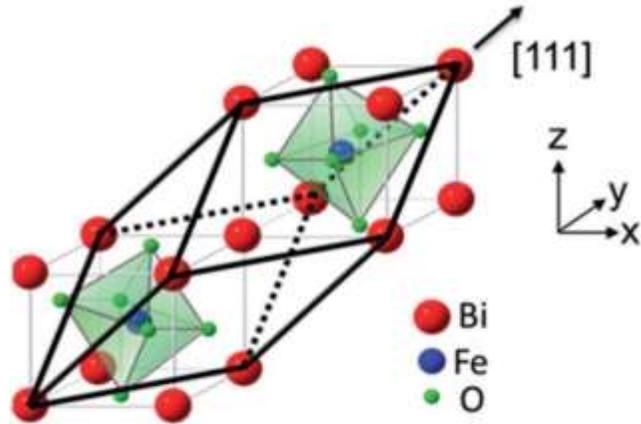


Figura 2.27. Estructura cristalina de la fase α - BiFeO_3 a temperatura ambiente [26].

2.9.1 Diagrama de fases Bi_2O_3 - Fe_2O_3

En distintos estudios se había registrado fases ricas en bismuto con composiciones aproximadas de $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ y $\text{Bi}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_{63}$, adoptada a la fórmula $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ donde una parte de los iones Bi^{3+} se alojan en sitios mezclados de Fe^{3+} a este compuesto lleva por nombre "silenita".

Para la ferrita de bismuto por medio de termogramas DTA se han encontrado cuatro picos endotérmicos agudos que se interpretan como una transición de primer orden (α - β) a una temperatura alrededor de 825°C donde su estructura romboédrica tiene una transición a una estructura ortorrómbica logrando que su volumen de celda unitaria se contraiga en más del 1%. Para 925°C se presenta una transición débil de segundo orden (β - γ), la estructura adoptara una fase de ortorrómbica a cubica de grupo espacial Pm-3m donde sus dominios ferroelásticos se verán afectados considerablemente. A 933°C se descompone la fase cubica en flujo siendo muy inestable a esta temperatura y a 961°C se desintegra en fases parasitas como la $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ de forma peritética y Bi_2O_3 líquido [36].

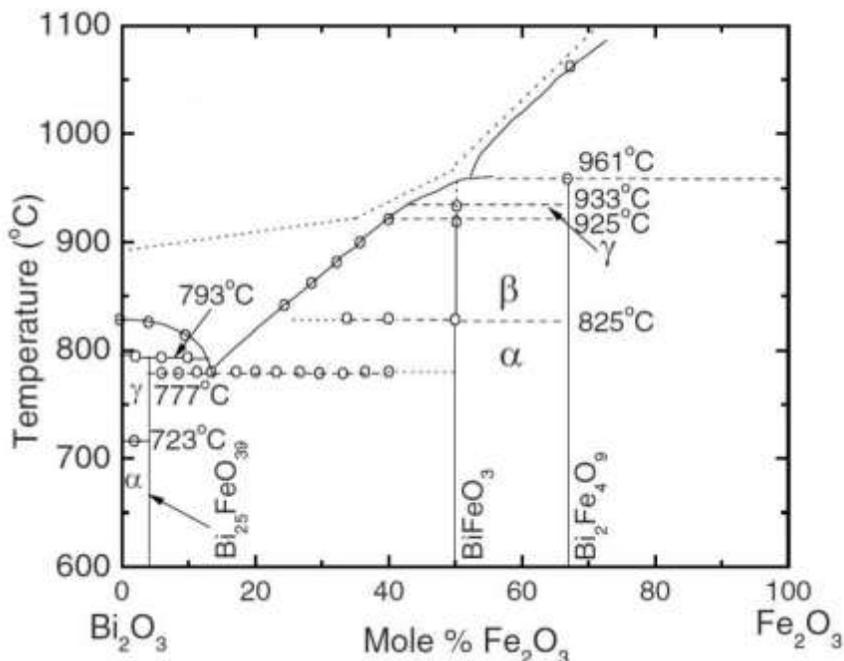


Figura 2.28. Diagrama de fases Bi_2O_3 - Fe_2O_3 las temperaturas representan las transformaciones de fase [36].

La BiFeO_3 puede disminuir lenta y linealmente su E_g de 2.5 eV a 1.5 eV al estar expuesto a 600° C debido a las temperaturas de transición presentes, sin embargo, cerca de 925° C la banda prohibida cae abruptamente a casi cero. Por lo tanto, se considera la fase BiFeO_3 a temperatura ambiente como aislante, 550° a 900° C de 1.5 eV como semiconductora y la fase de 930° a 960° C como cubica metálica [36].

2.10 Métodos de síntesis de la ferrita

2.10.1 Reacción en estado solido

El mecanismo de esta reacción comienza por la trituración y mezcla de los materiales de partida, donde ocurrirá la nucleación, dependiendo de su número de coordinación de cada óxido ya que varían entre 4 a 12 según su carga del ion y su tamaño, este número es alto por lo que se necesita de mucha energía para que un catión pueda dejar su posición. Al lograr la rotura y formación de nuevos enlaces conocido como difusión, la siguiente etapa es el crecimiento por toda la red, una regla empírica sugiere que una temperatura de aproximadamente dos tercios de la temperatura de fusión da un tiempo de reacción razonable [37].

A pesar de la facilidad de esta técnica, el equipo y reactivos, resulta un problema el poco control que se tiene en la formación de fases secundarias ya que al hacer tratamientos térmicos difusivos algunos de los precursores reaccionan en estos ambientes provocando la volatización, además de que se requiere un tamaño de partícula pequeño para maximizar el área de contacto superficial entre los compuestos y disminuir la porosidad [38].

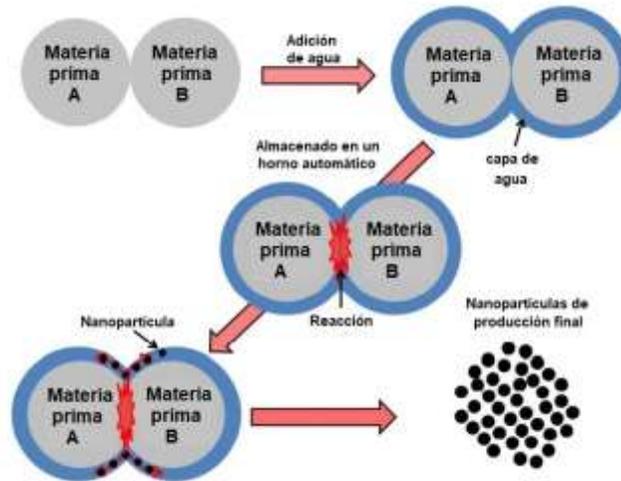


Figura 2.29. Esquema del procesamiento de cerámicos por reacción en estado sólido asistido por agua [52].

2.10.2 Método de Co-precipitación

El método consiste en que una sustancia que en condiciones normales es soluble, al adicionar otra sustancia acarrea el precipitado deseado, en ocasiones es necesario el uso de temperatura en el proceso. La coprecipitación puede ocurrir de dos formas por la formación de cristales mezclados ya que la impureza penetra la red cristalina del precipitado, esta no ocurre con frecuencia. O por la adsorción de iones durante el proceso de precipitación, donde los iones adsorbidos se arrastran junto con el precipitado durante el proceso de coagulación. Por esta técnica se logra obtener partículas con diámetros de hasta $0.2 \mu\text{m}$ dependiendo del tratamiento térmico y las condiciones de coprecipitación [39, 40].

Sin embargo, para la obtención de la ferrita se requieren algunos procesos adicionales, en la figura 2.30 se puede observar la síntesis de una ferrita por este método, por lo tanto, una vez obtenido el coprecipitado pasa por un proceso de filtración seguido de un secado a temperaturas inferiores de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente el polvo se calcina de $600\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1-6 horas, en este punto algunas ferritas pueden contener pequeñas cantidades de impurezas que es posible eliminar lavando con ácidos diluidos, finalmente los polvos se compactan y sinterizan [40].

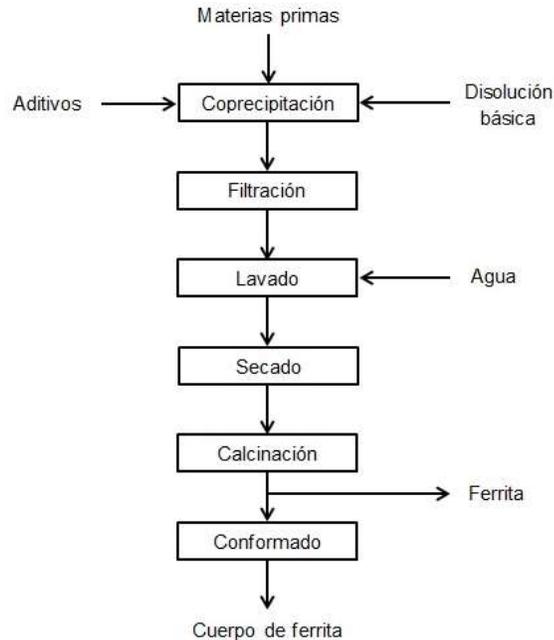


Figura 2.30. Diagrama de flujo para la obtención de hexaferritas [40].

2.10.3 Método de Sol-gel

Es una ruta química para la síntesis de materiales amorfos y policristalinos a partir de la suspensión coloidal que es una fase dispersa del líquido en forma de estado sólido, a estas partículas se le conocen como “sol”. Existen otras denominaciones del coloide dependiendo del estado que se transforma, al provenir de un gas se le conoce como “aerosol” y si el coloide es en forma de gotitas se le denomina “emulsión”. El siguiente paso en la síntesis es la condensación que se encarga de liberar pequeñas moléculas como agua o alcohol, seguido de exponerlo a una hidrólisis que unirá iones hidroxilo a los átomos metálicos de los óxidos.

El siguiente paso es el proceso de gelificación que comienza al agregar agentes los cuales provocan el crecimiento de cadenas de “sol” hasta el punto de que choquen entre sí, por lo que es posible hacer objetos mediante la forma del molde. Al reaccionar los sólidos continuos estarán encerrados en una fase líquida formando una molécula gigante conocida como “gel”.

El término envejecimiento hace referencia a el tiempo para que exista un cambio de estructura y propiedades después de la gelificación. Una vez que se seca por evaporación la red de gel comienza a contraerse de 5 o hasta 10 veces su tamaño al estar húmedo, a este producto se le denomina como “xerogel”.

Si al secarse fuera en condiciones supercríticas carecería de una interfaz entre el líquido y el vapor, por lo tanto, no existiría una presión considerable para contraerse, este proceso de envejecimiento se llama secado supercrítico o hipercrítico obteniendo un gel que se le conoce como “aerogel”. Por lo general los geles son amorfos al secarse, para cristalizarlos es necesario calentarlo para lograr una temperatura de sinterización, logrando disminuir los poros impulsado por energía superficial [41].

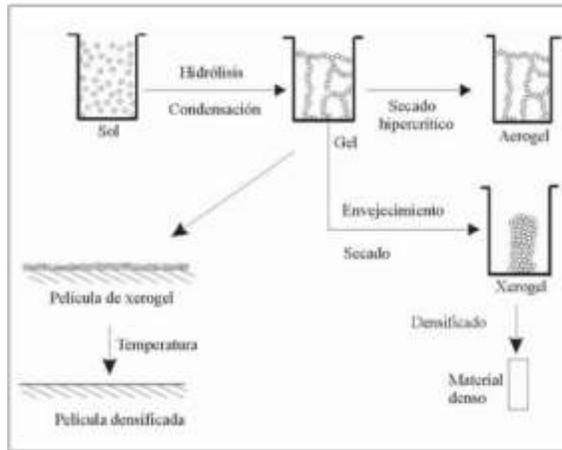


Figura 2.31. Esquema del proceso Sol-gel [41].

2.10.4 Método de poliol

Es un método de síntesis utilizado para la elaboración de partículas en escalas nanométricas basado en una precipitación directa de un alcohol de alto punto de ebullición. Para la obtención de polvos nano estructurados se requiere la disolución de los materiales precursores a temperaturas de 60° C durante una hora, en una solución de di etilenglicol, una vez disuelto, la solución es expuesta a temperaturas de 120° C por una hora. Para este momento se deberán agregar compuestos bases como el NaOH para la estabilización del óxido. En la siguiente etapa el producto es agitado y calentado a temperaturas mayores de 180° C favoreciendo la máxima producción de partículas nanométricas, logrando así una suspensión de color blanco que representa las partículas dispersas del solvente.

Los precursores metálicos pueden ser disueltos en reactivos poliol como etilen glicol, di-etilen glicol y poli-etilen glicol [42, 43].

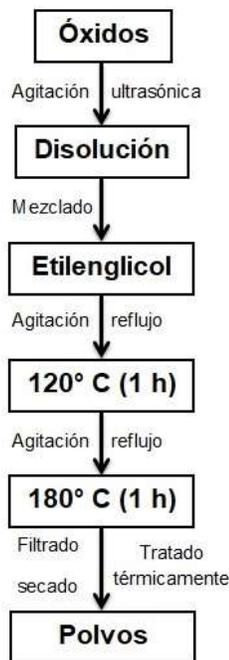


Figura 2.32. Ruta para la síntesis de óxidos nano estructurados.

2.10.5 Método de alta energía o mecanosíntesis

La mecanosíntesis es una técnica basada en reacciones de estado sólido en forma de polvos elementales o prealeaciones. La síntesis ocurre por el repetitivo impacto a alta energía entre las partículas presentes en la mezcla y la acción de las bolas de acero endurecido, produciendo un efecto de fricción dentro de un vial de amplitudes de 5 cm con capacidad de moler alrededor de 10 ± 20 gramos de polvo a una atmosfera controlada, provocando así una transmisión de gran cantidad de energía a los polvos precursores. En la actualidad existen viales fabricados de diferentes materiales como acero endurecido, alúmina, carburo de tungsteno, zircona, acero inoxidable, nitruro de silicio y metacrilato.

El vial es agitado hacia adelante, atrás y los extremos varios miles de veces por minuto, debido a la velocidad de la abracadera que mueve los viales en una trayectoria en forma de 8 o un infinito a velocidades aproximadamente de 1200 rpm logra que la velocidad de las bolas tenga ordenes de magnitud de hasta 5 m/s colisionando las partículas a una gran fuerza de impacto. Los movimientos simultáneos producen diferentes fenómenos, como la reducción del tamaño de partículas, defectos e inducción de reacciones químicas [44].

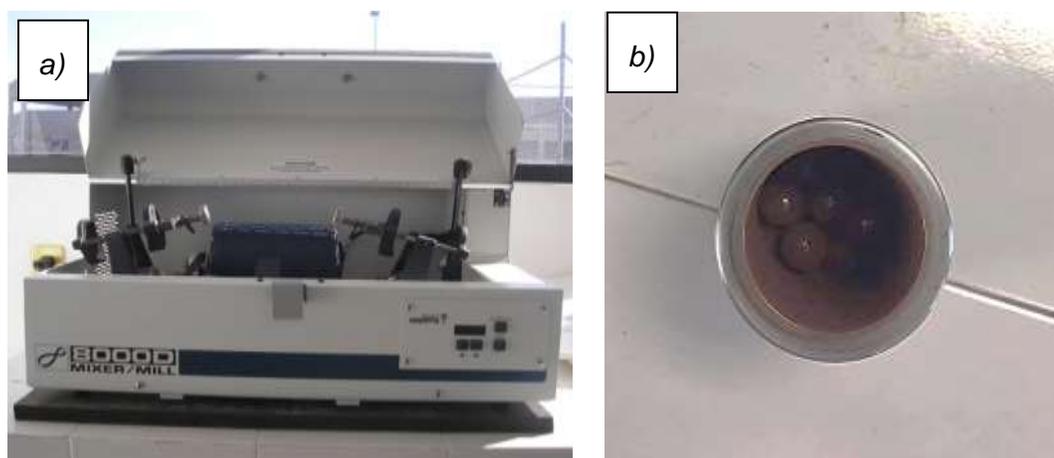


Figura 2.33. a) Molino de bolas de alta energía con soportes dobles b) Vial de acero endurecido, capacidad de 10 gramos.

2.11 Dopaje de ferritas

Sustitución en los sitios Bi^{3+} .

Las influencias al añadir agentes dopantes del grupo II (alcalinotérreo) son el cambio a estructuras monoclinicas o tetragonales, al añadir Bario con una estructura pseudo tetragonal mejora el comportamiento magnético ($M_s = 0.75$ emu/g) hasta la concentración 0.15 donde al superar esa concentración ira decreciendo. Al dopar con iones Estroncio a la concentración $x = 0.3$ adopta una estructura ortorrómbica (Pbnm) y una magnetización de saturación de 0.437 emu/g. Con iones de Calcio a concentración de 5% y 10%, se tiene una transformación estructural de romboédrica a triclinica, se libera el comportamiento ferromagnético débil y no afecta a las propiedades ferroeléctricas [46-49].

La adición de tierras raras mejora las propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas ya que existen corrientes de fuga las cuales pueden ser evitadas en la BiFeO_3 , dependiendo de la cantidad y el tipo del elemento dopante la estructura puede experimentar diferentes transiciones. Es importante tener en cuenta el no aumentar de manera considerable el dopaje debido a que pueden presentarse fases no ferroeléctricas en agentes dopantes como el Neodimio y elementos como el Ce, Yb, Pr, Ho no inducen transiciones de fase [40].

2.12 Tratamientos térmicos

2.12.1 Difusión

Al aplicar calor y aumentar la temperatura hay un mayor número de átomos que tendrán la capacidad de superar una barrera de energía por medio de la vibración térmica. Al ir aumentando la temperatura, la intensidad de las vibraciones aumenta, logrando que incrementen la probabilidad de que se produzca un desorden en la estructura y generen migraciones atómicas, produciendo composiciones homogéneas y haciendo al material más estable, a este proceso se le conoce como difusión. Para lograr la difusión en estado sólido se requiere la existencia de defectos puntuales, ya se vacancias o átomos intersticiales. Para el caso de materiales policristalinos de grano fino o polvos el transporte de la materia será dominado por los bordes de grano o habrá una difusión superficial [21].

Considerando la primera ley de Fick se deben tener en cuenta las variables que involucran esta ecuación para lograr un gran flujo de átomos y producir una estructura uniforme. Se requieren tiempos largos a altas temperaturas, pero no deben ser cercanas a las de transición de fase, además se debe tomar en cuenta el tipo de difusión que se espera, ya que la energía de activación para mover un átomo intersticial es diferente a la de un átomo sustitucional, lo anterior se puede apreciar en la figura 2.34. Para la concentración de los polvos se requiere una cantidad considerable para evitar que el fenómeno de difusión forme estructuras sin equilibrio [18].

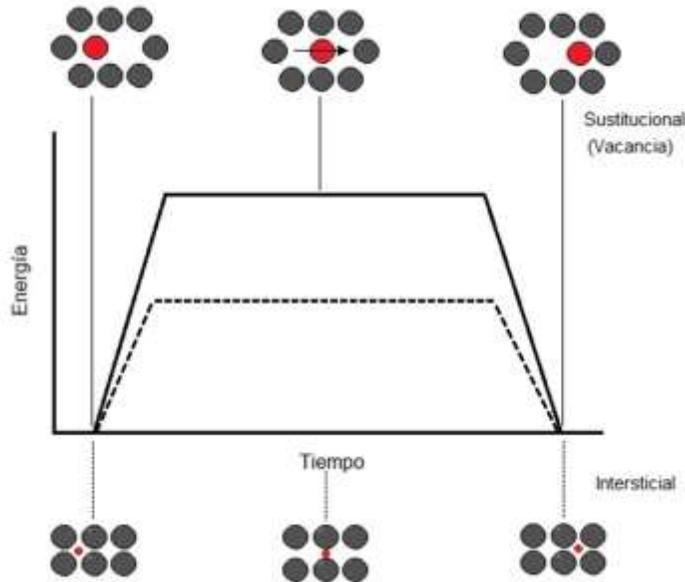


Figura 2.34. Esquema del tratamiento térmico difusivo, la migración de átomos puede ocurrir de dos formas, para un átomo sustitucional se requiere de más energía que un átomo intersticial, debido a que los átomos intersticiales por lo regular tienen radios iónicos menores facilitando su movilidad por la red.

2.12.2 Sinterizado

El sinterizado es un tratamiento a una temperatura por debajo del punto de fusión, pero lo suficientemente elevada para la unión de las partículas, reduciendo el volumen de los poros entre ellas, para formar componentes densos y monoclinicos. Los átomos se difunden con los puntos de contacto, reduciendo su área superficial total, ocasionando que con el tiempo los poros se contraigan. Las principales variables en la sinterización son la temperatura, tiempo y atmósfera del horno. Las temperaturas que se utilizan son en intervalos del 70% a 90% del punto de fusión del material, a tiempos de sinterización de 10 minutos mínimo hasta 8 horas y conforme a las propiedades que desea adoptar el material, su atmósfera se puede controlar con distintos gases. En el caso de las ferritas las variables por lo general son sintetizar a temperaturas entre 1200 °C –1500 °C en un tiempo 10 – 600 minutos [18, 45].

2.13 Compactación de polvos

Los propósitos de la compactación son obtener suficiente resistencia para procesos posteriores, moldear a distintas formas, densidades conforme a la presión que se utilice, contactos entre partículas y propiedades mecánicas. La presión recomendada para prensar polvos metálicos varía entre 70 MPa a 800 MPa, el procesamiento en general es introducir el polvo en una matriz con una zapata para alimentación, el punzón superior descenderá hacia el interior por la acción generada por las prensas hidráulicas o mecánicas a una baja velocidad para evitar la tendencia de atrapar aire en la cavidad de la matriz. Por lo general la compresión de los polvos se realiza a temperatura ambiente, agregando aglutinantes para mantener la forma de las piezas o lubricantes para disminuir la fricción entre el polvo y la matriz. Existen dos presiones empleadas para diferentes tamaños de piezas, la presión uniaxial que es utilizada para formas simples y pequeñas. La presión isostática es para piezas complejas y

alargadas, debido a que la aplicación de presión es uniforme por toda la matriz, reduciendo la variación de la densidad [45].

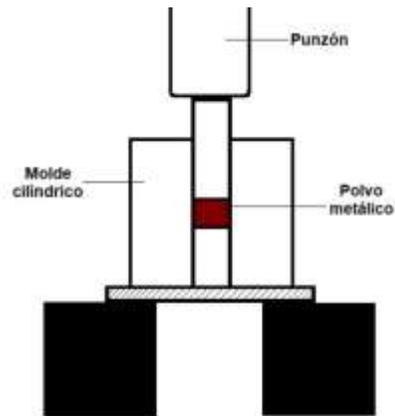


Figura 2.35. Esquema de la compactación de polvos metálicos por medio de una prensa ENERPAC, la ferrita es introducida a un molde cilíndrico cubierto de la parte inferior y superior por punzones metálicos, el sistema está sobre una base metálica.

Capítulo III. Metodología experimental

3.1 Estrategia Experimental

En este capítulo se describe el desarrollo experimental llevado a cabo para sintetizar y caracterizar la ferrita de bismuto (BiFeO_3). En resumen, para evaluar el proceso de síntesis, es necesario realizar la caracterización de los materiales de partida, por lo que se incluye esta información para comprender y justificar los resultados que se obtengan, los cuales fueron, polvos de óxido de bismuto Bi_2O_3 , y polvos de óxido de hierro (III) Fe_2O_3 . Posteriormente se sintetizan los materiales por el método de molienda mecánica, así mismo se realizará un difractograma de rayos X con el propósito de evaluar los óxidos obtenidos. De esta manera se inicia con el dopaje de la ferrita de bismuto a través de impactos continuos de bolas de acero y el polvo en cuestión creando distorsiones en la red cristalina y espacios intersticiales donde el reactivo dopante en este caso el óxido de calcio CaO comenzara a tomar lugar en estas vacancias y si llegara a necesitar más energía se procederá a un tratamiento térmico difusivo. Finalmente se caracterizan y evalúan las propiedades del óxido obtenido en diferentes ambientes de temperatura.

3.2 Diagrama de flujo del desarrollo experimental

Para lograr los objetivos planteados, se elaboró un método experimental donde en la Figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo que indica las diversas etapas en las que se organizó el desarrollo experimental.

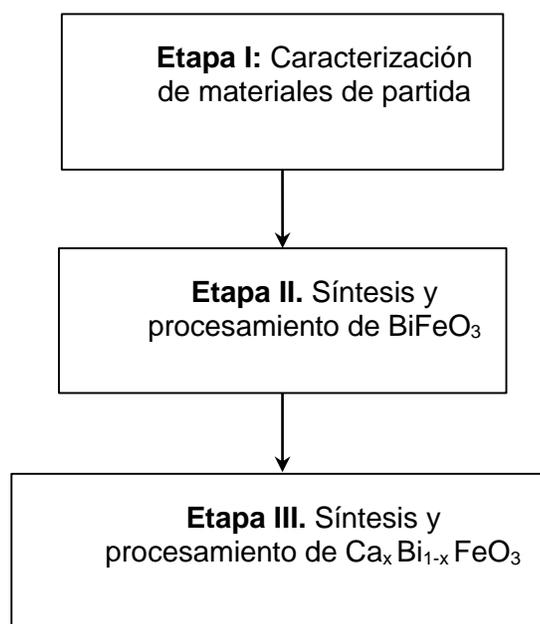


Figura 3.1. Diagrama de flujo general del desarrollo experimental.

El proceso experimental inicia con la caracterización de los polvos de partida, los cuales van a justificar los resultados y permitirán explicar a mayor detalle lo que se

obtenga. Para la caracterización, los polvos se analizaron mediante diferentes técnicas, tal como se presenta en la Figura 3.2. En primer lugar, se realizó DRX de los polvos, para determinar la estructura cristalina de los precursores a utilizar en la síntesis de la ferrita BiFeO_3 , de los cuales son: Óxido de Hierro (III), Fe_2O_3 (Marca Sigma-Aldrich) y Óxido de Bismuto, Bi_2O_3 (Marca Aldrich).

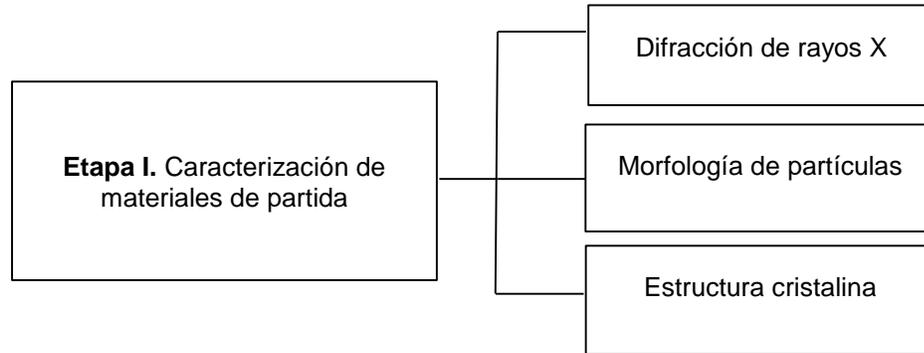


Figura 3.2. Descripción de las principales actividades a desarrollar en la etapa I.

Posteriormente se realizaron los cálculos de los pesos de polvos precursores, lo cual se describe detalladamente en el apartado de este capítulo. En la etapa II, se enfoca en establecer las condiciones de síntesis y procesamiento de la BiFeO_3 , para ello, tal como se muestra en la Figura 3.3, las mezclas estequiométricas de precursores se sometieron a molienda de alta energía, durante diferentes tiempos. Una vez establecido, el resultado de la molienda paso a DRX.

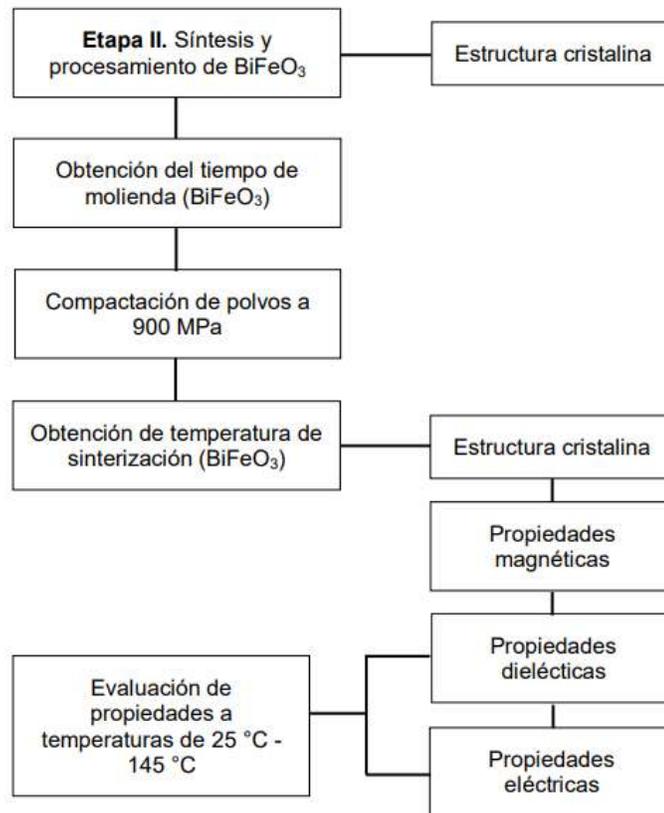


Figura 3.3. Descripción de las principales actividades a desarrollar en la etapa II.

Finalmente, durante la tercera etapa descrita esquemáticamente en la Figura 3.4, se sintetizaron ferritas de bismuto dopadas con calcio empleando las condiciones de síntesis y procesamiento establecidas en la etapa anterior, con el objetivo de establecer el efecto del calcio y de la temperatura sobre las propiedades de la ferrita de bismuto.

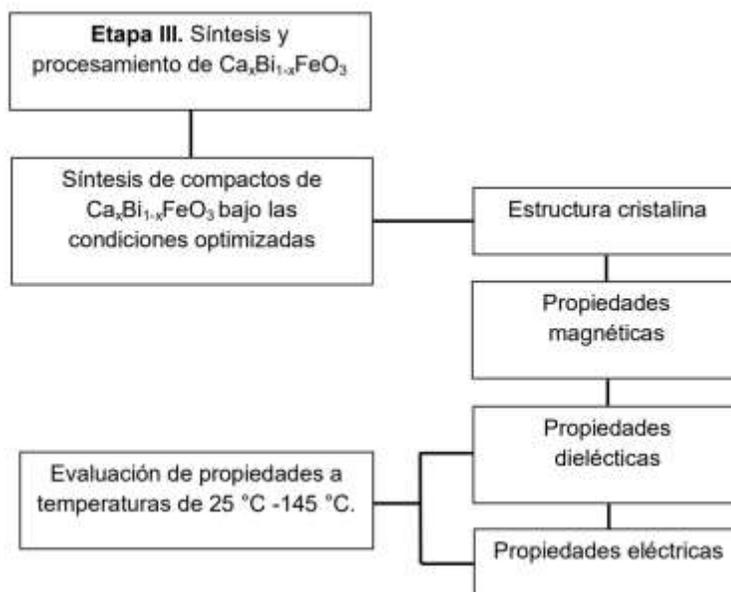


Figura 3.4. Descripción de las principales actividades a desarrollar en la etapa III.

3.3 Materiales

Para la obtención de la ferrita de bismuto con y sin dopaje de calcio, se utilizaron los reactivos mostrados en la tabla 1, en la cual se especifican sus propiedades más relevantes de acuerdo al proveedor.

Tabla 1. Materiales de partida o precursores

Reactivo	Pureza	ρ (g/cm ³)	Marca
Óxido de hierro (III) (Fe ₂ O ₃)	99%	5.24	Sigma-Aldrich
Óxido de calcio (CaO)	99.9%	3.35	Aldrich
Óxido de bismuto (Bi ₂ O ₃)	99.8%	8.93	Aldrich



Figura 3.5. Reactivos utilizados en la síntesis de la $Ca_xBi_{1-x}FeO_3$.

3.4. Instrumentos

Los equipos utilizados para la síntesis y caracterización de la ferrita se enlistan en la tabla 2, en la cual se relacionan las características a evaluar con el equipo necesario para su determinación.

Tabla 2. Equipos utilizados en la síntesis y caracterización de la ferrita.

Síntesis	Caracterización
<ul style="list-style-type: none"> ● Molino de alta energía ● Horno tubular ● Horno de tres zonas ● Prensa hidráulica (ENERPAC) 	<ul style="list-style-type: none"> ● Magnetómetro de muestra vibrante, (Propiedades magnéticas). ● Difractómetro de rayos X, (Estructura cristalina). ● Microscopio electrónico de barrido, (Morfología y tamaño de partícula). ● LCR Meter (Propiedades eléctricas y dieléctricas)

3.4.1 Molino de alta energía

La mecano-síntesis es una técnica basada en reacciones en estado sólido, lo que significa que no requiere pasar por puntos de fusión ni volatilización de los elementos presentes. Las reacciones producidas por esta técnica son generadas por procesos difusivos a escala atómica por las condiciones de presión y temperatura de los defectos cristalinos y la acumulación de tensión en la red. Por medio de la mecano-síntesis se han sintetizado una gran variedad de fases partiendo de una mezcla de polvos elementales o prealeaciones en forma de polvo, esta capacidad se atribuye al repetitivo aplanamiento y fraccionamiento de soldadura en frío de las partículas por la acción de las bolas de alta energía [31].

En la figura 3.6 se muestra el molino de alta energía SPEX 8000D tipo Mixer/mill utilizado para la síntesis de los polvos precursores, en la figura podemos apreciar las dos abrazaderas de los viales con capacidad de moler hasta 10 gramos de polvos por medio de repetitivos impactos contra las bolas de acero endurecido y las paredes del vial el cual estará siguiendo una trayectoria que se asemeja a un infinito durante 5 horas.



Figura 3.6. Molino de alta energía de 5 ejes.

3.4.2 Horno tubular

Son dispositivos destinados a aplicaciones que requieran temperaturas de hasta 1100° C. La cámara tubular está aislada con un recubrimiento de fibra cerámica refractaria. Para la optimización total del tubo la potencia suministrada en los extremos se ajusta automáticamente para compensar la pérdida de calor. El horno tubular Thermolyne F21100 se utilizó para los tratamientos térmicos difusivos de entre 350°C - 650°C, así mismo se requirió del horno para la transferencia de energía térmica al ir evaluando las propiedades dieléctricas de las muestras.



Figura 3.7. Horno tubular Thermolyne F21100.

3.4.3 Horno de tres zonas de alta temperatura

Es un dispositivo de calentamiento eléctrico utilizado para la síntesis, recubrimiento, secado, endurecimiento o el envejecimiento de las muestras. Cada zona de

calentamiento tiene su propio controlador termopar distribuido por la resistencia cubierta de cemento refractario la cual proporcionara una temperatura uniforme facilitando la manipulación dentro de la cavidad. El tubo tiene un aislamiento de doble cámara de baja conductividad térmica, reduciendo así las perdidas caloríficas y la temperatura externa del horno. El horno de tres zonas marca Lindberg/Blue M, Modelo STF544559 se empleó para la sinterización de los compactos y propicianddo la reducción de la porosidad.



Figura 3.8. Horno tubular de tres zonas marca Lindberg/blue M.

3.4.4 Magnetómetro de muestra vibrante

La medición de inducción magnética es una técnica enfocada en la medición de un voltaje inducido originado por la variación de un flujo magnético en los materiales, la variación se puede generar variando el campo externo aplicado lo que es el caso para este trabajo se generara un ciclo de histéresis el cual refleja la respuesta del magnetismo ante un campo energético (M vs. H).

Para la caracterización, el producto es fijado a un extremo de una varilla no magnética que está ajustada a una abrazadera del equipo MicroSense modelo EV7 que llevara a cabo la oscilación de la muestra, la cual se le puede considerar un dipolo magnético con un momento dipolar (m) oscilando continuamente de adelante a atrás y perpendicular al campo magnético [32].



Figura 3.9. Magnetómetro marca MicroSense modelo EV7.

3.4.5 Difractómetro de rayos X (DRX)

La difracción es un fenómeno utilizado para el análisis de distancias interatómicas, fases y concentraciones en la estructura cristalina, el cual consiste en un haz de luz que al estar en contacto con átomos puede cancelar la dispersión de otros átomos. Sin embargo, las ondas al incidir en planos cristalográficos se verán reforzadas en lugar de cancelarse, con estas condiciones satisfacen la ley de Bragg. La cual nos permite identificar la distancia entre los planos, así como el ángulo de incidencia de la onda obteniendo los parámetros de una red cristalina.

Para este trabajo se utilizó la técnica de difracción de rayos X para la caracterización de los polvos precursores, los productos obtenidos de la mecano-síntesis al igual que los tratados térmicamente, se utilizó un difractómetro marca Siemens D5000 con tubo de rayos X de ánodo de cobre que se muestra en la figura 3.10.



Figura 3.10. Difractómetro Siemens D5000.

3.4.6 Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento capaz de generar una variedad de señales en la composición o muestras, así como desarrollar mapas de orientaciones cristalinas de los materiales. Para ello se utiliza electrones en lugar de

luz para formar una imagen, para generar un haz de electrones el equipo cuenta con un filamento para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen. En materiales es utilizado para la identificación de la composición química, características de la superficie externa, análisis y transiciones de fases cristalinas.

Para este trabajo se empleó un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6300 como una técnica complementaria de otros métodos de caracterización como el de DRX [33].



Figura 3.11. Microscopio electrónico de barrido JSM-6300.

3.4.7 LCR Meter

Un medidor LCR por sus siglas en inglés (L) Inductancia, (C) Capacitancia, (R) Resistencia es un instrumento capaz de evaluar las características de los componentes electrónicos, así como la corriente que fluye en el dispositivo a través de frecuencias aplicadas en rangos de 42 Hz hasta 5 MHz a velocidades de 1 milisegundo. En la figura 3.12, se puede observar un LCR meter, marca HIOKI, modelo 3532-50 HiTESTER el cual fue utilizado para la caracterización de las propiedades dieléctricas y eléctricas al igual que el efecto de la temperatura sobre estas en muestras de BFO con distintas concentraciones de calcio, $x = 0, 0.03$ y 0.05 .



Figura 3.12. LCR Meter, marca HIOKI.

3.4.8 Prensa hidráulica

Es una maquina capaz de generar una fuerza uniaxial por medio de pistones que se mueven en cilindros unidos por vasos comunicantes llenos de fluido para multiplicar la fuerza que será aplicada a los polvos. Las prensas con este mecanismo son utilizadas principalmente para comprimir, laminar, cortar y muchas más aplicaciones en el diseño de piezas. Se utilizó una prensa marca ENERPAC para la compactación de los polvos tratados térmicamente.

3.5 Cálculos estequiométricos

Lo primero que se hizo fue escribir la ecuación química correspondiente para BiFeO_3 en ausencia del agente dopante ($x = 0$), quedando de la siguiente forma:



Se considera una masa total de 5 gramos debido al volumen del vial, por lo tanto, para calcular la masa de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 será por medio de la ecuación 24.

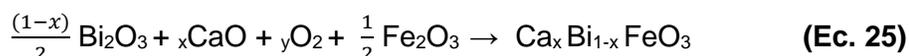
$$5 \text{ g}_{BFO} = \left(\frac{1 \text{ mol}_{BFO}}{PM_{BFO}} \right) \left(\frac{x \text{ mol}_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{1 \text{ mol}_{BFO}} \right) \left(\frac{PM_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{1 \text{ mol}_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} \right) \quad (\text{Ec. 24})$$

Arrojando los siguientes resultados:

Tabla 3. Relación entre el Bi_2O_3 y Fe_2O_3 para 5 gramos.

Reactivo	Cantidad (g)
Óxido de bismuto (Bi_2O_3)	3.7238 g
Óxido de calcio (CaO)	-
Óxido de hierro (III) (Fe_2O_3)	1.2761 g

Una vez agregado el dopaje se añade el óxido de calcio (CaO) a la formula química que se puede observar en la ecuación 25.



Al ser “y” moles de oxígeno se sustituyen los valores correspondientes de su concentración molar en todas las expresiones algebraicas de la ecuación 25.

$$\frac{(1-x)3}{2} + x + y \cdot 2 + \frac{3}{2} = 3 \quad (\text{Ec. 26})$$

Despejando y:

$$y = \frac{3 - \frac{3}{2} - \frac{(1-x)3}{2} - x}{2} \quad (\text{Ec. 27})$$

Estequiometria

$$\frac{m_{Fe_2O_3}}{m_{Bi_2O_3}} = \frac{n PM_{Fe_2O_3}}{n PM_{Bi_2O_3}} \quad (\text{Ec. 28})$$

$$\frac{m_{Fe_2O_3}}{m_{CaO}} = \frac{n PM_{Fe_2O_3}}{n PM_{CaO}} \quad (\text{Ec. 29})$$

Impuesta por que se sabe que:

$$m_T = 5 \text{ g} \quad (\text{Ec. 30})$$

Por lo tanto:

$$m_{Fe_2O_3} + m_{CaO} + m_{Bi_2O_3} = 5 \text{ g} \quad (\text{Ec. 31})$$

$$5 \text{ g}_{CBFO} = \left(\frac{1 \text{ mol}_{CBFO}}{PM_{CBFO}} \right) \left(\frac{x \text{ mol}_{CaO}}{1 \text{ mol}_{CBFO}} \right) \left(\frac{PM_{CaO}}{1 \text{ mol}_{CaO}} \right) \quad (\text{Ec. 32})$$

Se prosigue con los cálculos del nivel de dopaje de CaO donde “x” se tomará igual a 0.03, 0.05, 0.07 y 0.1, en la tabla “4” se presentan la masa de los precursores correspondientes a cinco gramos

Tabla 4. Masa de los precursores utilizada para obtener BFO dopada con calcio con distintas concentraciones de calcio “x”.

Concentración “x”	Cantidad de reactivos (g)			
	Bi ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	O ₂
0	3.72381	1.27619	-	-
0.03	3.67157	1.29719	0.02733	0.0075
0.05	3.63578	1.31159	0.04606	0.0125
0.07	3.59918	1.32631	0.06521	0.0175
0.1	3.54272	1.34902	0.09475	0.025

Como se puede apreciar en la tabla 4, existe una pequeña cantidad de O₂ que se debe aportar tomando en cuenta la ecuación estequiométrica, sin embargo, esta cantidad es insignificante y su aporte proviene del volumen de la atmosfera de aire de los viales de molienda. En la figura 3.13 se observan las cantidades ya pesadas para comenzar la síntesis de la Ca_{1-x}Bi_xFeO₃.



Figura 3.13. Concentraciones iniciales para la pastilla $x = 0.03$.

3.6 Molienda de precursores

El proceso para obtener la ferrita de bismuto dopada con calcio se realizó mediante molienda de alta energía en un molino SPEX 8000D, durante 5 horas. Los polvos obtenidos se sometieron nuevamente a molienda de alta energía durante diferentes tiempos de 10, 20, 30 minutos, con una relación de bolas:polvo 50:1 debido a la capacidad del vial de 50 gramos:5 gramos de polvos precursores.

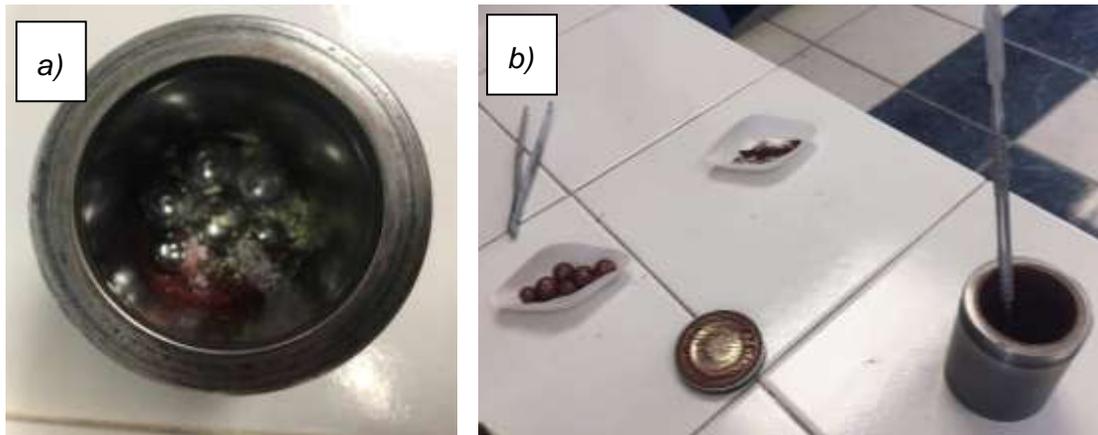


Figura 3.14. Macrografía de: a) Vial antes de entrar al molino de alta energía. b) Recuperación del producto ya molido.

Para este momento se observa en la figura 3.14 (a) una cantidad adherida a las superficies de las bolas y las paredes del vial, por lo que obtendremos cantidades relativas a 5 gramos, se recupera todo lo posible sin hacer fricción para evitar la contaminación de los polvos. Una vez recuperado se obtuvo las siguientes cantidades:

Tabla 5. Material recuperado de la molienda mecánica.

Nivel de dopaje	Cantidad (g)
0	4.8392
0.03	4.8582
0.05	4.2677
0.07	4.7451
0.1	4.8129

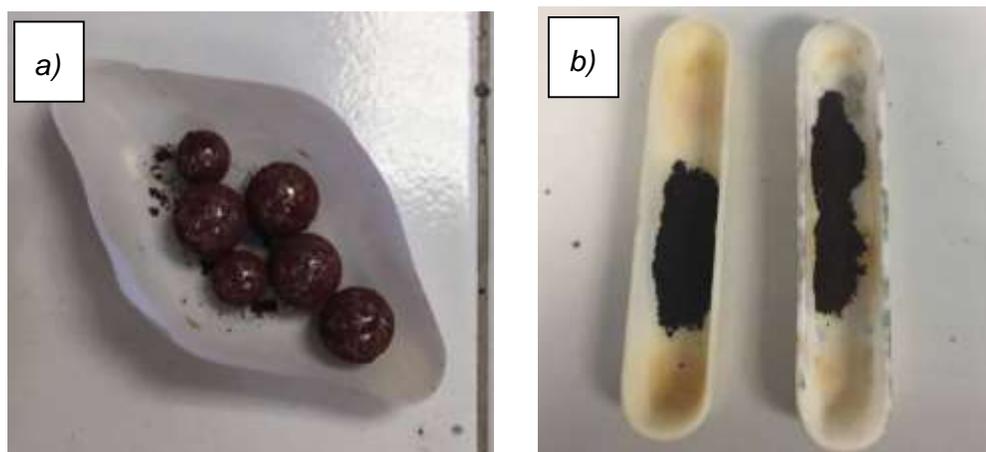


Figura 3.15. Macrografía de: a) Reactivo sin recuperar para evitar su contaminación. b) Polvos de $\text{Ca}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ con tratamiento térmico de recocido.

Las concentraciones posteriormente fueron asistidas con tratamiento térmico de tipo difusivo, en un horno de tres zonas marca Thermolyne F21100 provocando que los iones tengan la suficiente energía para la movilidad por vacancia debido a que los radios iónicos de Ca^{+2} son más pequeños que los iones Bi^{+3} , para ello se requiere una cantidad considerable de energía térmica, por lo que se realizó tratamientos térmicos desde 350°C , 450°C y 650°C los cuales se mantendrán por un tiempo aproximado de 2 horas cada uno. Esperando que al reemplazar los iones de bismuto el balance de cargas en el compuesto se transforma al igual que una fracción de Fe^{+3} en Fe^{+4} o de igual forma puede crear vacantes de oxígeno.

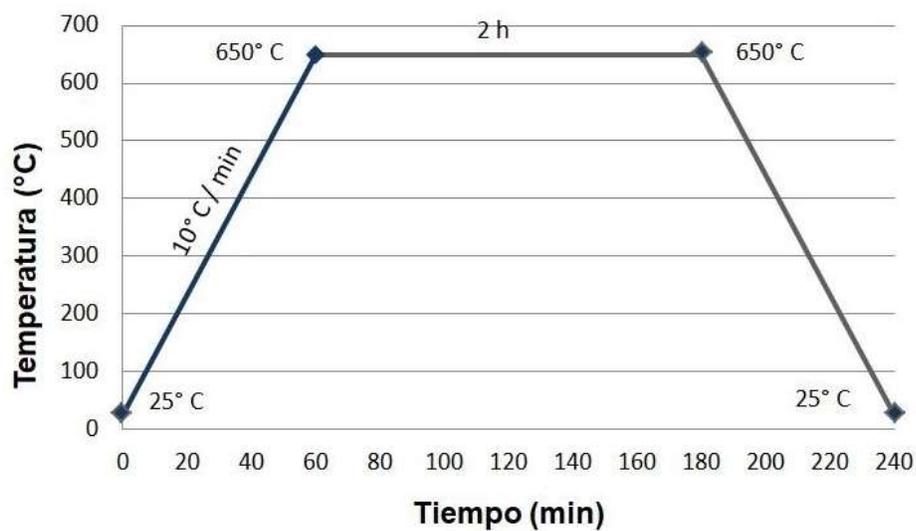


Figura 3.16. Ciclo térmico 650°C aplicado para el tratamiento térmico de tipo difusivo.

El ciclo térmico representativo para todas las concentraciones se puede apreciar en la figura 3.16 el cual se programó el horno de tres zonas para calentarse a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de 650°C donde se mantendría durante dos horas, por último, se llevó a cabo el enfriamiento a temperatura ambiente con velocidades aproximadas de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para las temperaturas de 350°C y 450°C se utilizaría la misma metodología de ciclo térmico de la figura 3.16.



Figura 3.17. Polvos tratados térmicamente ya envasados para futura compactación y caracterización.

3.7 Compactación de polvos

Para elaborar compactos se requiere 0.5 gramos de muestra de los polvos previamente tratados térmicamente, se mezclarán con un 10% de cera etilenbis-estearamida para obtener una mejor compactación y flujo en el molde.



Figura 3.18. Ferritas de $x = 0.03, 0.05$ a los lados y al centro la cera etilenbis-estearamida antes de la mezcla.

La mezcla se introduce en un molde cilíndrico, cerrado por un punzón en la parte inferior, con ayuda de otro punzón metálico se cierra la cavidad para que este a su vez

haga una presión uniaxial a los polvos precursores debido al empuje del punzón que hará una presión de 117 MPa, así como se muestra en la figura 2.35.

3.7.1 Sinterización

En la figura 3.19 se aprecian las pastillas ya sinterizadas consiguiendo la unión entre las partículas y la reducción de la porosidad, se llevó a cabo por medio de un horno tubular de alta temperatura que se observa en la figura 3.8.

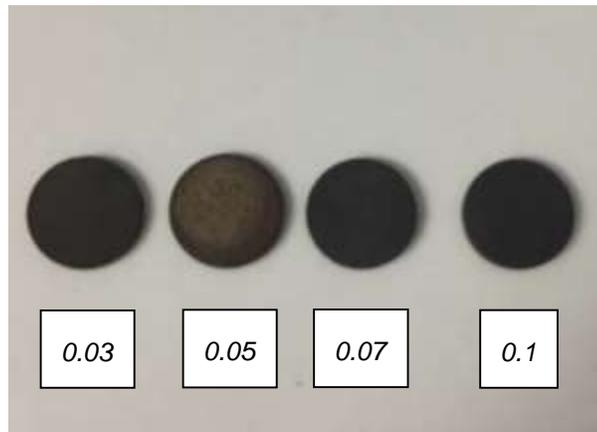


Figura 3.19. Macrografía de las pastillas de $x = 0.03 - 0.1$ previamente sinterizadas.

La velocidad de calentamiento del horno fue de 15 °C/min durante una hora hasta llegar a 800° C donde se mantuvo por dos horas.

3.7.2 Medición de las pastillas

Mediante un micrómetro digital mostrado en la figura 3.20 se realizó la medición de espesor y diámetro de los compactos, capturando tres medidas de cada una de las pastillas para arrojar un promedio. Obteniendo las siguientes medidas:

Tabla 6. Promedios de las longitudes de las pastillas en milímetros.

Concentración “x”	Espesor (mm)	Diámetro (mm)
0	1.328	8.842
0.03	1.286	9.409
0.05	1.431	9.223
0.07	1.385	9.128
0.1	1.383	9.121

Posteriormente se realizan las relaciones entre, A/d , para la futura caracterización dieléctrica de estos materiales, aplicando el mismo procedimiento, se tomarán tres mediciones diferentes obteniendo un promedio para una mejor captura de datos por medio de un micrómetro digital.



Figura 3.20. Micrómetro digital.

Capítulo IV. Resultados y discusión

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos a partir de las distintas técnicas de caracterización aplicadas a las muestras de BiFeO_3 y su respuesta ante diferentes temperaturas, con el fin de alcanzar cada uno de los objetivos planteados.

4.1 Etapa I. Caracterización de materiales de partida: Fe_2O_3 y Bi_2O_3

Los materiales de partida fueron analizados mediante DRX, con el fin de identificar la estructura cristalina y corroborar las especificaciones por el proveedor. Se muestra en la Figura 4.1 una macrografía de los polvos de partida, los cuales son en apariencia polvos de color amarillento y rojizo, para el Bi_2O_3 y Fe_2O_3 , respectivamente.



Figura 4.1. Polvos de Bi_2O_3 y Fe_2O_3

4.1.1 Estructura cristalina

En la figura 4.2 se presenta el difractograma, obtenido mediante difracción de Rayos X (DRX) de la mezcla de polvos precursores o de partida (Fe_2O_3 y Bi_2O_3), donde después de ser analizados con el software Match, se concluye que se trata de una mezcla de Fe_2O_3 y Bi_2O_3 , donde cada conjunto de picos corresponde a los planos que difractan de cada uno de los dos óxidos de partida, lo cual se extrajo de su comparación con patrones que se encuentran en la base de datos del software.

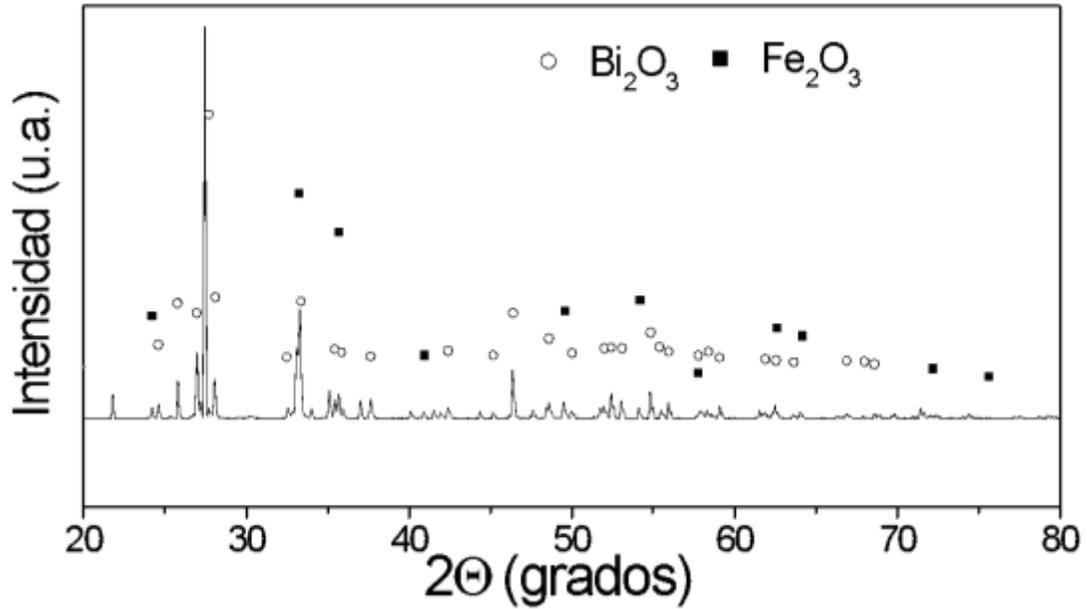


Figura 4.2. Difractogramas de los materiales de partida: óxido de Hierro (III) y óxido de Bismuto.

4.1.2 Propiedades magnéticas

Tal como se aprecia en la Figura 4.3, el Fe₂O₃ muestra un comportamiento ferrimagnético, con una magnetización específica cercana a 4 emu/g cuando se le aplica un campo de 18 kOe; mientras que el Bi₂O₃ muestra un comportamiento diamagnético, ya que el material presenta curva de magnetización con valores muy pequeños y con forma de una línea recta con pendiente negativa, es decir, que el ordenamiento de sus momentos magnéticos exhibe una dirección opuesta al campo aplicado.

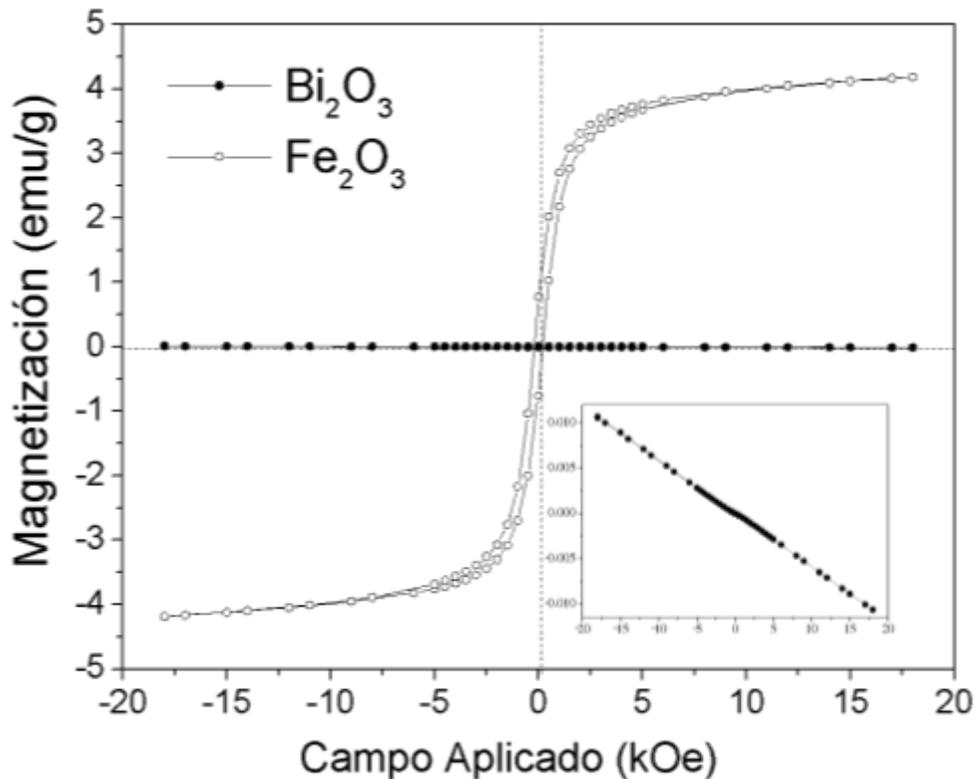


Figura 4.3. Ciclos de histéresis magnético de polvos precursores: Fe_2O_3 y Bi_2O_3 .

Por medio de la base de información de la empresa proveedora de los materiales, el DRX y el ciclo de histéresis magnético, corroboran que los materiales de partida son puros y corresponden con los materiales necesarios para la síntesis de la BiFeO_3 .

4.2 Etapa II. Síntesis y procesamiento de la BiFeO_3

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de la estructura de los polvos precursores que fueron previamente mezclados para obtener la BiFeO_3 y sintetizarlos mediante molienda de alta energía durante 5 h.

4.2.1 Estructura cristalina

En la figura 4.4, se observa el difractograma de la mezcla molida, obteniendo parcialmente el compuesto deseado con algunas otras fases, difíciles de identificar, debido a que presenta mucho ruido, asociado a un material amorfo, siendo ocasionado por el método de síntesis que provoca aumentos de tensión en la red que lleva a generar distorsiones y defectos. De igual forma se aprecian picos anchos, lo cual confirma que el material tiene un tamaño de cristal pequeño.

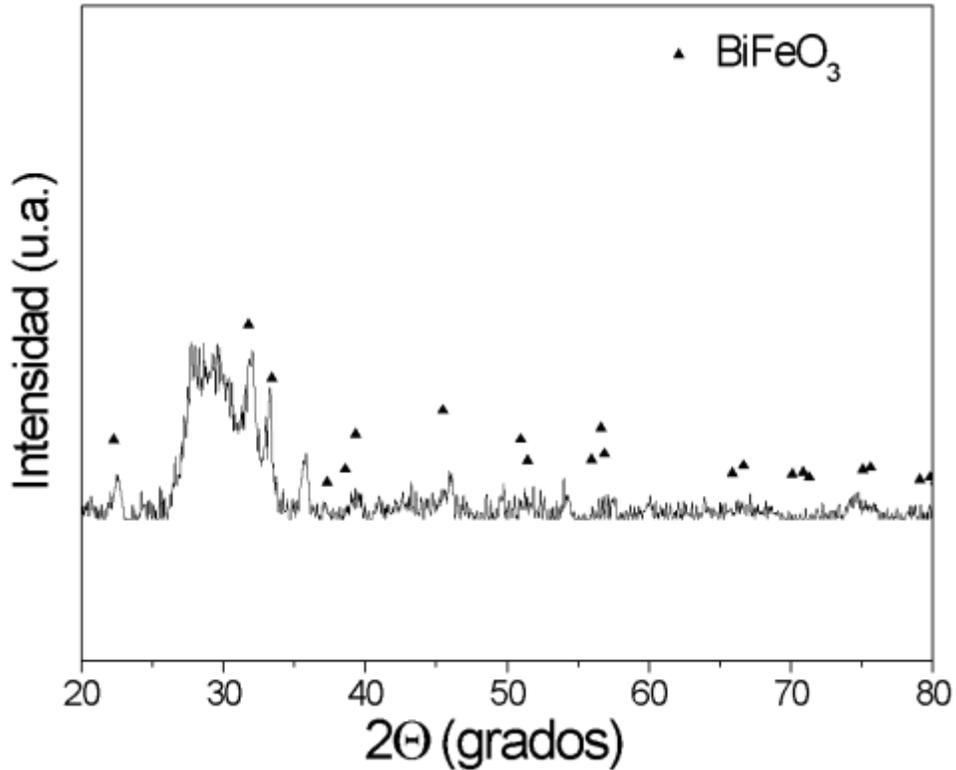


Figura 4.4. Difractogramas de los polvos obtenidos de la mezcla y molienda de óxido de Hierro (III) y Óxido de Bismuto durante 5 h (sin tratamiento térmico).

Esto indica que, para el sistema estudiado, la molienda no aporta suficiente energía para sintetizar el óxido, lo cual se le atribuye a que la estructura es compleja por el modo en que se ordena los cationes en huecos intersticiales. Es necesario, que se realice un tratamiento posterior a la molienda, de tipo difusivo sustitucional con el cual se fomente el movimiento atómico y así obtener el óxido deseado. Los tratamientos difusivos son realizados aplicando energía calorífica al sistema, a 1/3 de la temperatura de fusión del Bi_2O_3 para evitar una posible volatilización.

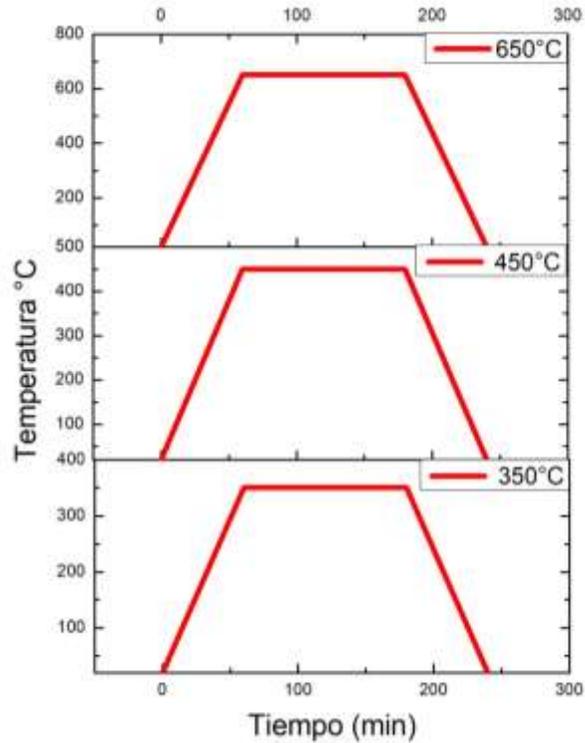


Figura 4.5. Tiempos de tratamientos térmicos tipo difusivos.

Las temperaturas se seleccionaron con base al diagrama de equilibrio entre el Fe_2O_3 y la Bi_2O_3 , tratando de trabajar en la zona de estabilidad de la BiFeO_3 , por lo tanto, se realizó a temperaturas desde 350°C hasta 650°C . Los resultados de difracción de RX se presentan en la Figura 4.6. En el difractograma de los materiales tratados térmicamente a 350°C se obtuvieron patrones de la fase secundaria denominada silenita ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$). Al incrementar la temperatura hasta 450°C comienza la formación de la fase romboedral de la BiFeO_3 , donde se visualizan a muy baja intensidad los picos gemelos representativos de la ferrita de bismuto, pero no es hasta 650°C que se aprecian alrededor de 32° de 2θ corroborando el difractograma característico de la ferrita.

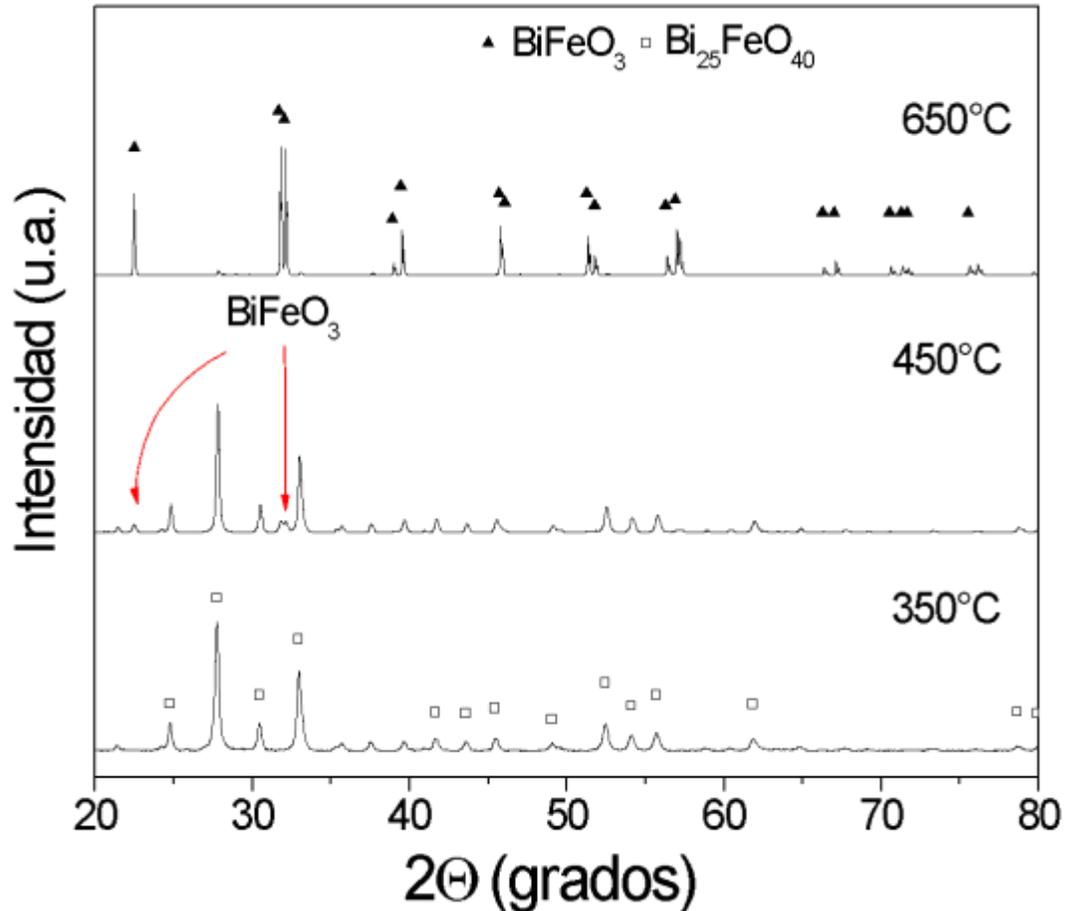


Figura 4.6. Difractogramas de polvos precursores, molidos durante 5 h y tratados térmicamente a diferentes temperaturas para obtener BiFeO_3 .

Sin embargo, la síntesis de ferrita de bismuto ha demostrado tener inconvenientes en sus reacciones de síntesis, para poder obtenerlo en su fase pura es necesario agregar agentes dopantes que estabilicen la estructura molecular e incrementen sus propiedades multiferroicas. Hemos utilizado como dopante el calcio que tiene características similares en su radio iónico y en su estructura iónica buscando que se incorporara a la estructura sin causar cambios drásticos.

4.2.2 Propiedades magnéticas

Se realizó la caracterización magnética por medio de un magnetómetro de muestra vibrante (MMV), la BiFeO_3 fue expuesta a un campo externo de 18 kOe, el comportamiento magnético muestra una respuesta antiferromagnética con valores de magnetización específica, M_s , de 0.12 emu/g, estos valores están asociados a la formación de una fase $\beta\text{-BiFeO}_3$ del grupo espacial Pbnm de estructura ortorrómbica, con una baja magnetización remanente, M_r , de 0.0033 emu/g y campos coercitivos inferiores, H_c , de 0.0033 emu/g.

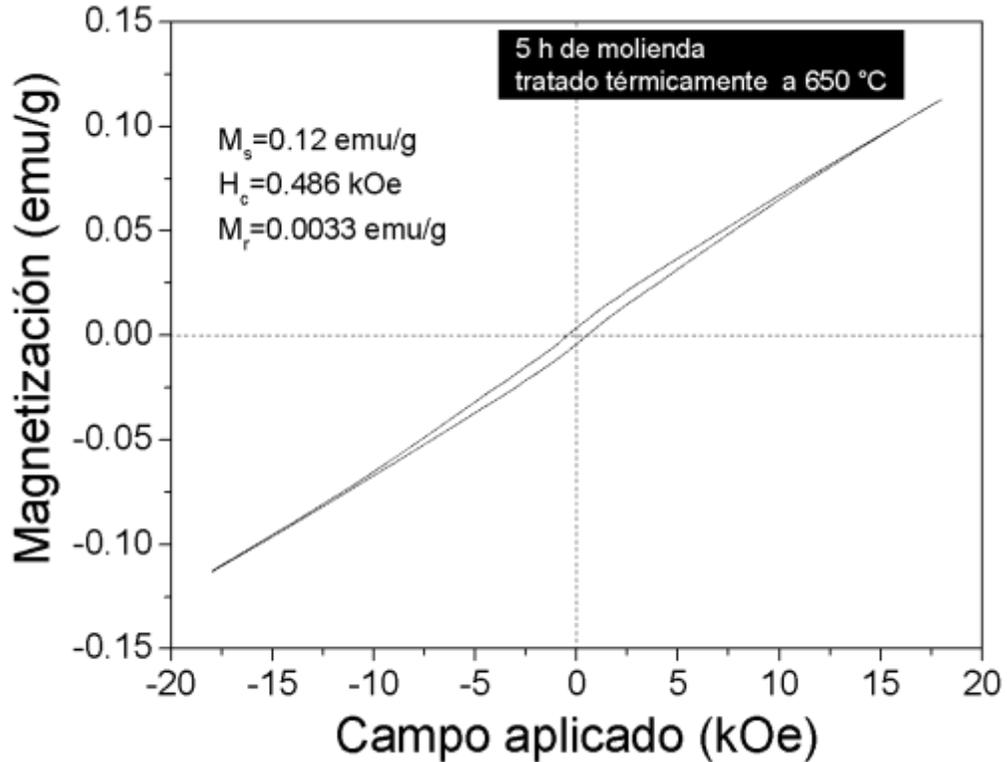


Figura 4.7. Ciclo de histéresis magnético de BiFeO_3 con 5 h de molienda a una temperatura de 650 °C.

La estructura BiFeO_3 tiene parcialmente llena la capa electrónica 3d en los sitios B (ion Fe^{3+}) lo cual genera el orden antiferromagnético tipo G, donde sus vecinos próximos estarán alineados de forma contraria (antiparalela) con la misma magnitud.

4.2.3 Propiedades dieléctricas

En la figura 4.8 se muestra el gráfico de la permitividad de BiFeO_3 cuando se le aplica un campo eléctrico a frecuencias entre 42 hasta $5 \times 10^6 \text{ Hz}$. Los campos eléctricos además de interactuar con la reorientación de los dipolos, pueden ser dependientes del desplazamiento de los portadores de carga. La BiFeO_3 presenta una alta constante dieléctrica atribuida al grado de localización de los portadores de carga de los iones de bismuto desplazado por los octaedros de FeO_6 . El incremento en la permitividad se debe a que existe un salto iónico a través de los defectos al aumentar la temperatura.

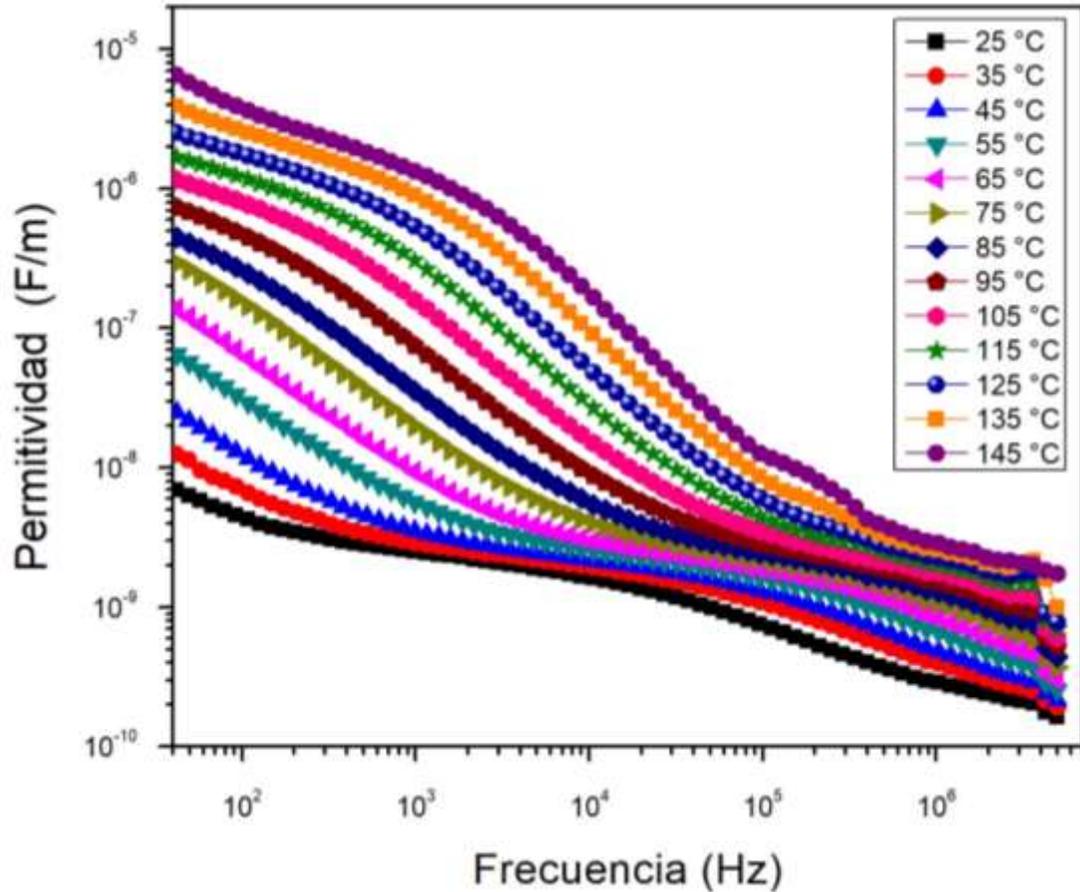


Figura 4.8. Valores de la permitividad de la BiFeO_3 a diferentes temperaturas de captura.

Los valores altos de $\tan \delta$ en la región de baja frecuencia se deben a la baja corriente de fuga por los límites de aislamiento de los granos, se observa en la figura 4.9 una frecuencia de relajación en valores de 10^3 hasta 10^5 Hz respectivamente de cada muestra capturada a diferentes temperaturas, indicando que un mecanismo de polarización ya no contribuye a la polarización provocando la máxima pérdida dieléctrica. Conforme se aumenta la frecuencia la $\tan \delta$ tiende a disminuir, así como los mecanismos, siendo la contribución electrónica de la polarización la última que contribuye a las propiedades dieléctricas.

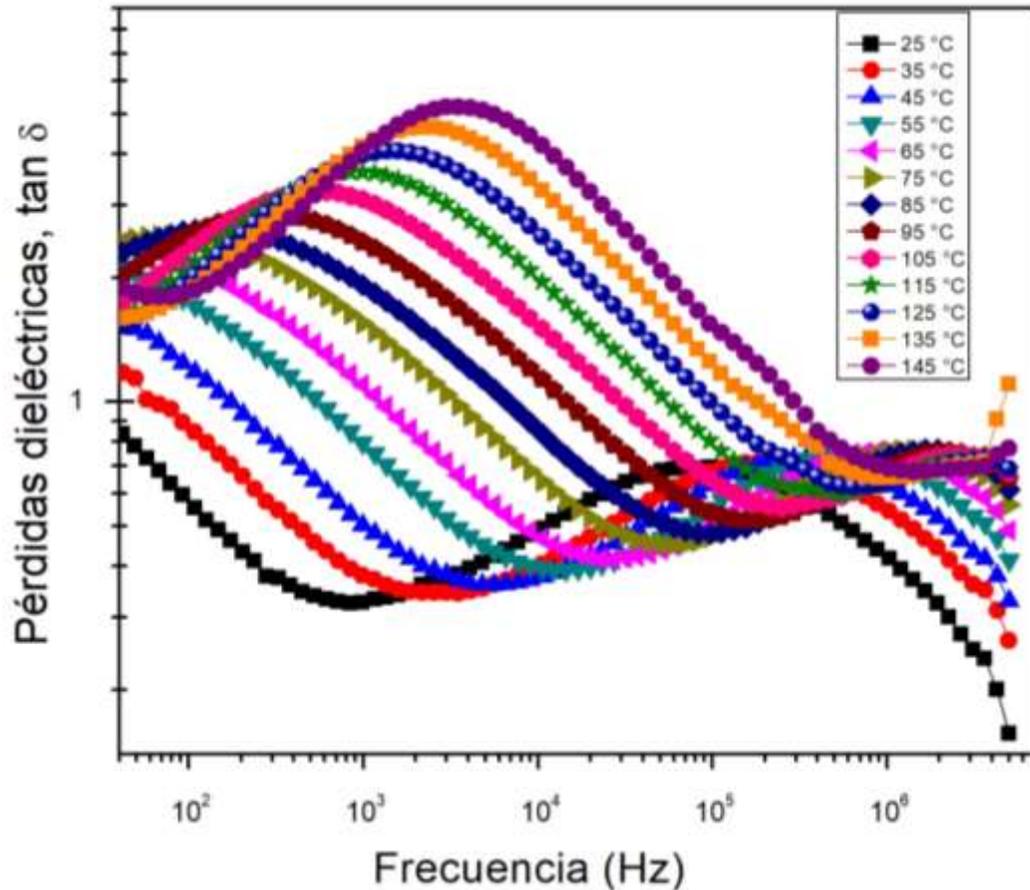


Figura 4.9. Gráfico de las pérdidas dieléctricas de BiFeO_3 .

4.2.6 Propiedades eléctricas

En la figura 4.10 se observa que los valores de resistividad tienden a disminuir con el aumento de la temperatura, este fenómeno se debe a que los electrones se distribuyen en los niveles mínimos de energía a una temperatura ambiente. Una vez que se aumenta la temperatura los portadores de carga ganan energía y algunos de estos saltan a mayores niveles favoreciendo la conducción eléctrica del material. Por lo tanto, se registran valores de resistividad a temperatura ambiente de $4.56 \times 10^5 \Omega \text{ m}$ y $1 \times 10^3 \Omega \text{ m}$ a temperaturas de $145 \text{ }^\circ\text{C}$.

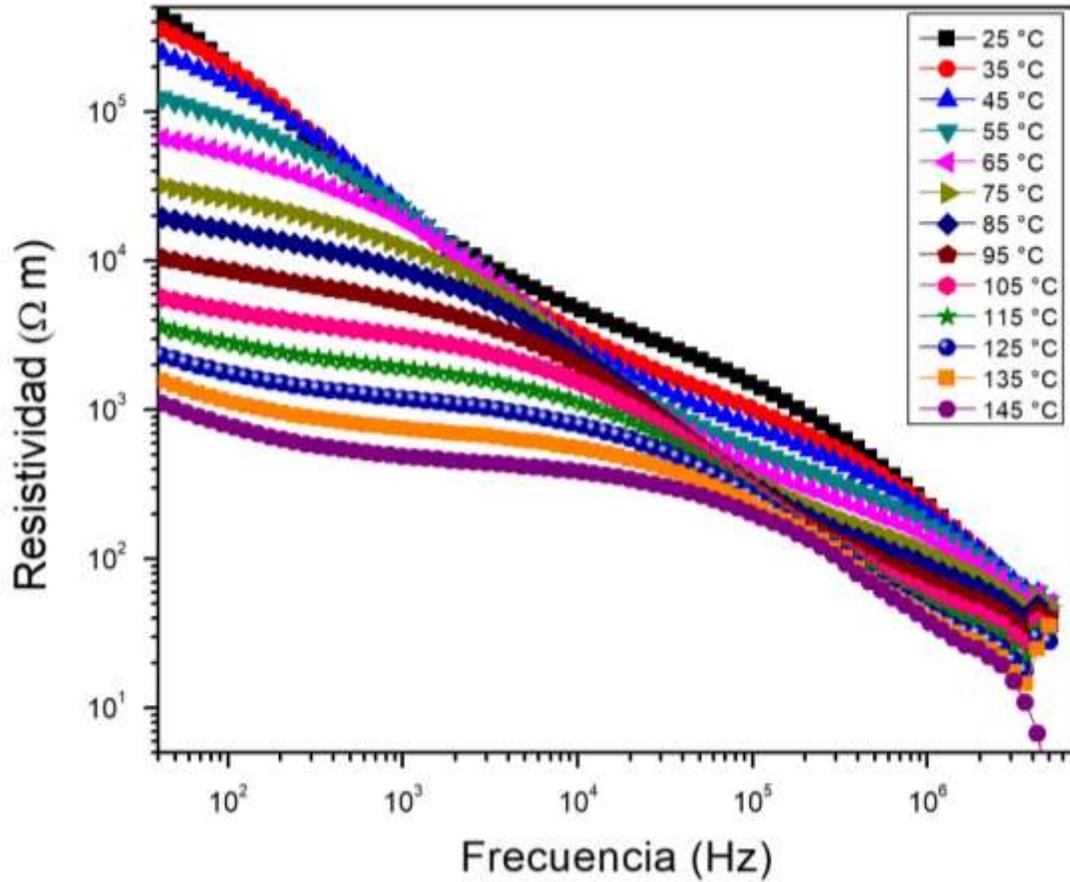


Figura 4.10. Respuesta de la resistividad al incrementar la temperatura.

Para confirmar el fenómeno de conducción en la figura 4.11 se refleja la respuesta de la movilidad de portadores de carga eléctrica, donde apreciamos un incremento en esta a temperatura ambiente registra datos de $2.20 \times 10^{-6} (\Omega \cdot m)^{-1}$ y $9.10 \times 10^{-4} (\Omega \cdot m)^{-1}$ a temperaturas de 145 °C. En algunos solidos iónicos el movimiento de los iones por procesos difusivos puede favorecer al transporte de carga, en este caso la transición de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} fomentan la formación de portadores de carga.

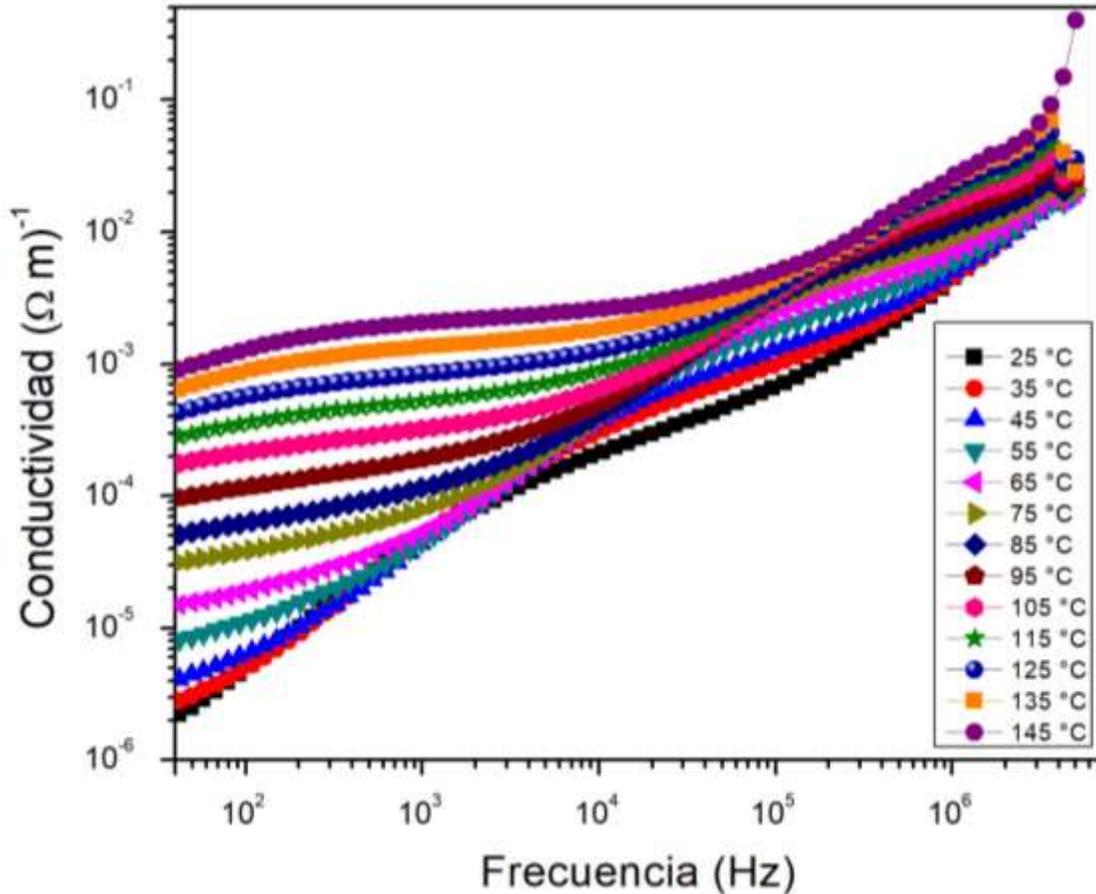


Figura 4.11. Comportamiento eléctrico del compacto sin dopaje a temperaturas desde 25 °C hasta 145 °C.

4.3 Etapa III. Síntesis, procesamiento y caracterización de $\text{Ca}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$

En este apartado se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de ferrita de bismuto dopada con Ca. Como se presentó al inicio de este trabajo, el objetivo es evaluar el efecto del Ca^{2+} sobre la estabilización de la estructura romboedra y el modo en que modifica las propiedades magnéticas, eléctricas y dieléctricas. Los polvos fueron compactados y sinterizados a 800 °C para obtener pastillas reducidas en porosidad y mejorando la unión de las partículas para una mejor captura de datos de las propiedades eléctricas, dieléctricas y magnéticas. Las condiciones de procesamiento de los compactos, se extrajeron de estudios previos realizados por el grupo de investigación, los cuales establecen que estas son las condiciones óptimas para este tipo de materiales, particularmente porque el Bi es muy volátil y a estas condiciones, se mantiene en la estructura.

4.3.1 Estructura Cristalina

En primer lugar, se muestra en la Figura 4.12 los difractogramas de los materiales dopados con diferentes niveles de dopaje con Ca^{2+} , los cuales se obtienen mediante

molienda de alta energía de óxidos precursores durante 5 h, compactación y posterior tratamiento térmico a 650°C, para el polvo sin dopaje, sólo se observan picos correspondientes a la fase romboedral de la BiFeO_3 , lo cual se determinó mediante el software Match.

Es importante remarcar, que el patrón de difracción de este compuesto, la BiFeO_3 , se caracteriza por un par de picos, denominados picos gemelos, ubicados alrededor de 31.5 ° de 2-theta, los cuales no se logran distinguir debido a que el equipo empleado no tiene la precisión adecuada, sin embargo, al incrementar la concentración de calcio en la BiFeO_3 arriba de $x=0.07$ se aprecia una transición de fase ortorrómbica, acompañado de una inhibición total de la fase secundaria de mullita.

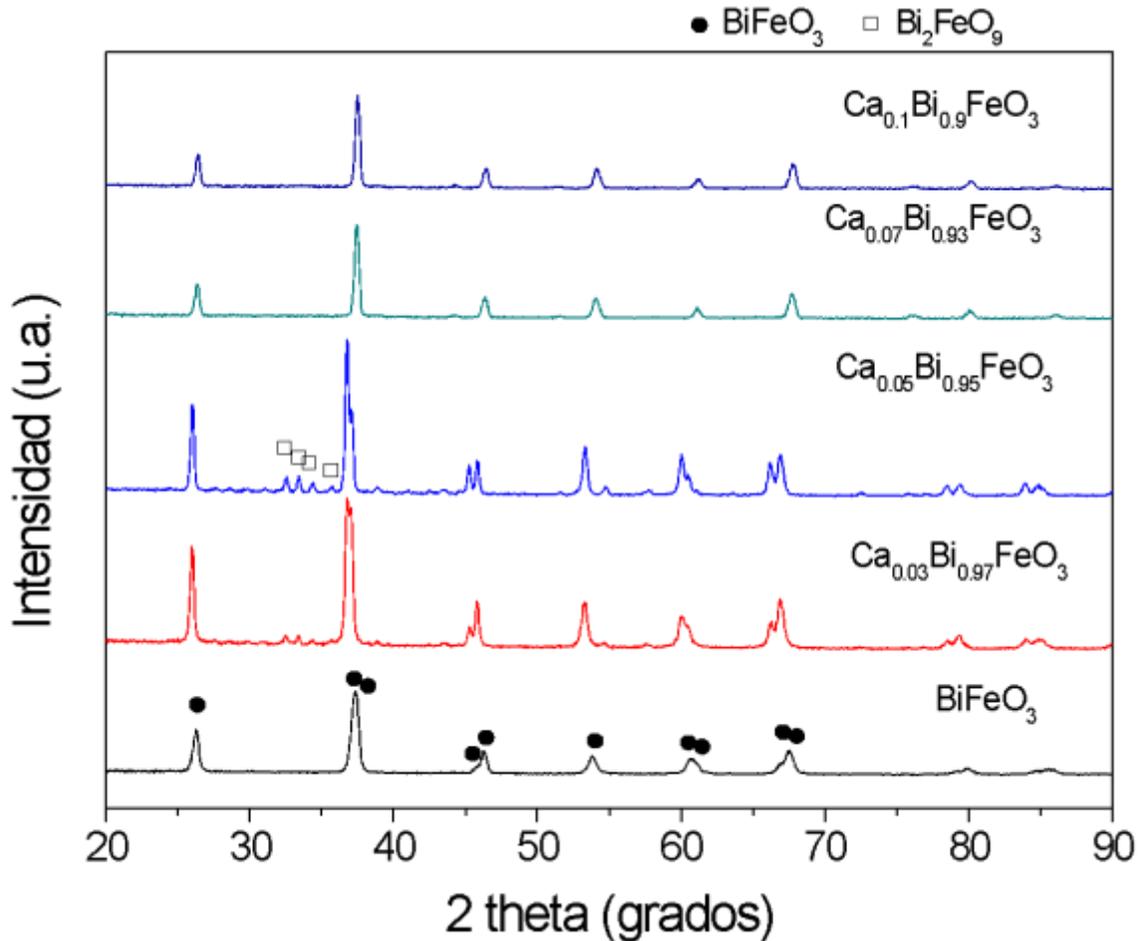


Figura 4.12. Difractogramas de compactos sinterizados de BFO dopado con diferentes niveles de Ca^{2+} .

4.3.2 Propiedades magnéticas

En referencia al comportamiento magnético, en la Figura 4.13 se presenta los ciclos de histéresis de los materiales sintetizados, variando el nivel de calcio. Se observa el comportamiento típico de la BiFeO_3 , antiferromagnético, para el material sin Ca. Así mismo, al incrementar el nivel de calcio se presentan dos fenómenos, el primero de ellos es que el material se mantiene antiferromagnético, lo cual corrobora los resultados obtenidos en difracción de DRX, que no se modifica significativamente la

estructura. En segundo lugar, incrementa el campo coercitivo, lo cual lo asociamos a una pérdida de la simetría de la estructura cristalina, por la deformación interna promovida por la presencia de calcio. Este efecto es más notable para la muestra con 7% de calcio, cuando se presenta la transición de fase, composición en la que se alcanza un campo coercitivo de 5 kOe, muy inusual en este tipo de materiales antiferromagnéticos. Lo anterior deberá analizarse y establecer si amplía el rango de aplicaciones magnéticas.

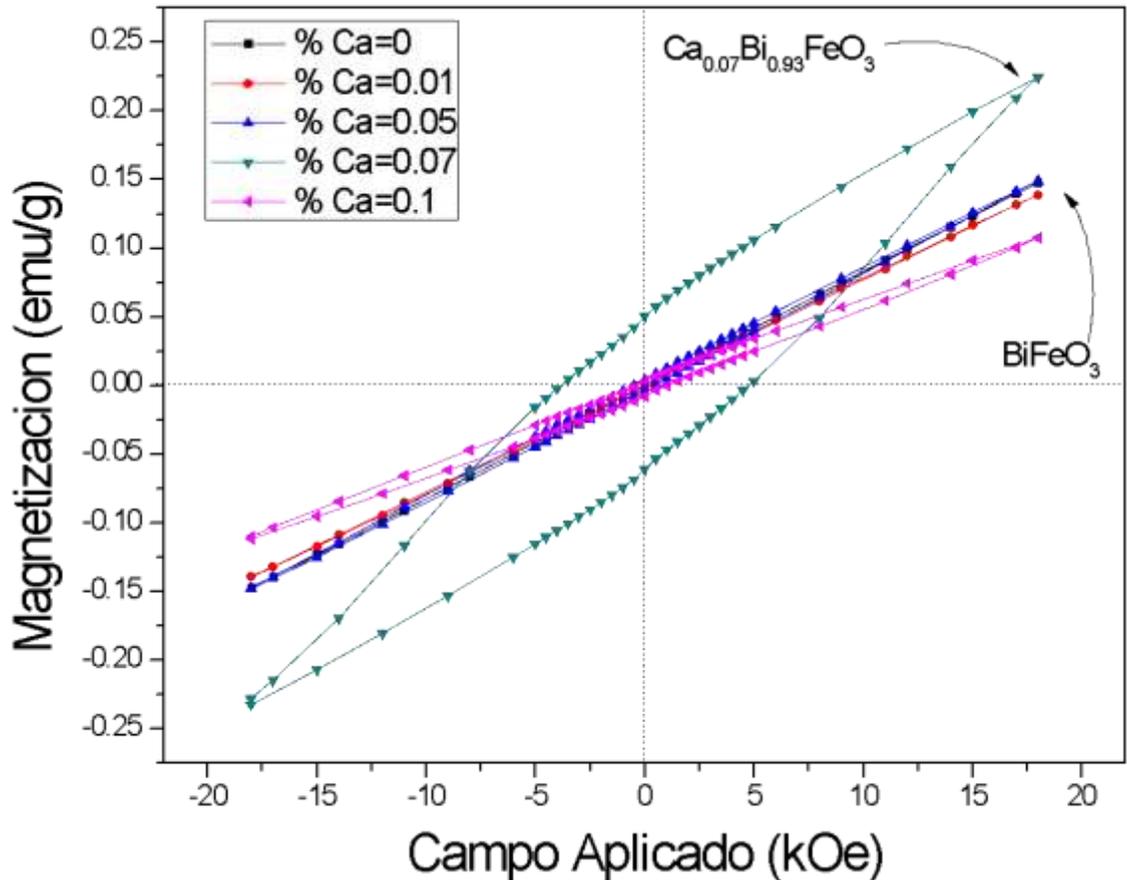


Figura 4.13. Ciclos de histéresis magnética de compactos sinterizados de BFO dopado con diferentes niveles de Ca^{2+} .

Es importante resaltar el cambio e incremento en el área del ciclo de histéresis en presencia de 5 y 7% de calcio, en la tabla 6 ambas concentraciones presentan magnetizaciones remanentes superiores a un orden de magnitud en comparación a los porcentajes de calcio de 0 y 3%. Estos valores pueden ser atribuidos a los radios de Ca^{2+} que son menores con respecto a los de Bi^{3+} con valores de 0.99\AA y 1.03\AA respectivamente evitando una distorsión en la red, además que los iones de calcio registran una mayor susceptibilidad magnética que los de bismuto.

Tabla 7. Valores de magnetización para la variación de $\text{Ca}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$.

Ca nivel	Orden magnético	M_s a 18 kOe (emu/g)	M_r (emu/g)
0	Antiferromagnético	0.1473	0.00009029
0.03	Antiferromagnético	0.139	0.0004013
0.05	Antiferromagnético	0.1491	0.004345
0.07	Ferromagnético débil	0.2245	0.05048
0.1	Antiferromagnético	0.1073	0.003294

4.3.3 Propiedades dieléctricas

En cuanto a las propiedades dieléctricas, en la Figura 4.14 se presenta la variación de la permitividad característica a cada una de sus concentraciones contra la frecuencia aplicada de 50 Hz hasta 5×10^5 Hz de la BiFeO_3 en función del nivel de dopaje con calcio.

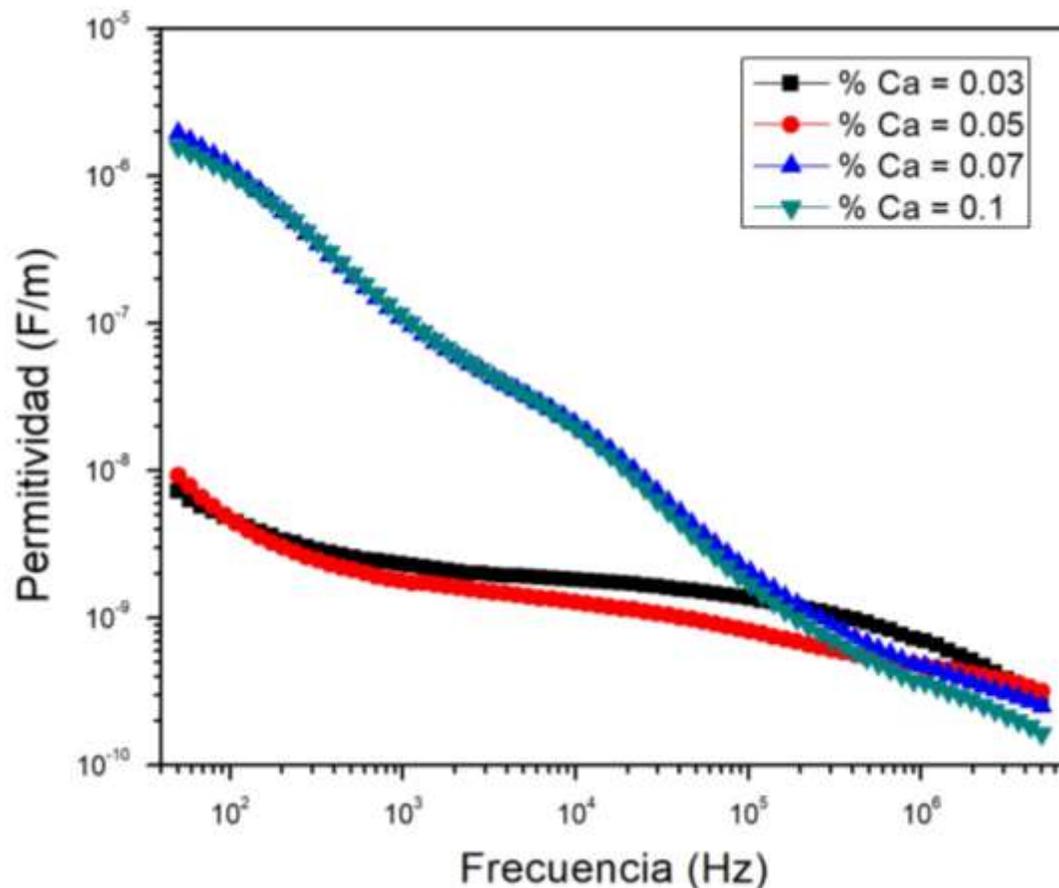


Figura 4.14. Variación de la permitividad frente a frecuencia de compactos sinterizados de BFO dopado con diferentes niveles de Ca^{2+} .

Como se puede observar en la Figura 4.14, el comportamiento de la BiFeO_3 dopada con 3% y 5% de calcio presenta un buen comportamiento como material dieléctrico, en cuanto permitividad refiere (10^{-8} en dieléctricos ideales) por lo tanto a frecuencias de 50 Hz el valor de la permitividad de la ferrita dopada con 0.03 de calcio es de 7.24×10^{-9} F/m, decreciendo a valores de 2.76×10^{-10} F/m a frecuencias de 5×10^6 Hz. Sin embargo, el valor se eleva a niveles superiores cuando el dopaje se incrementa a 7% obteniendo permitividades arriba de 10^{-6} . Lo anterior se atribuye a un cambio en la forma de la curva debido a que existe una transición de fase romboedra a ortorrómbica que tiene una estrecha relación con esta propiedad dieléctrica.

Así mismo se determinaron las pérdidas dieléctricas de la BiFeO_3 dopada con calcio, cuya variación con la frecuencia se muestra en la Figura 4.15.

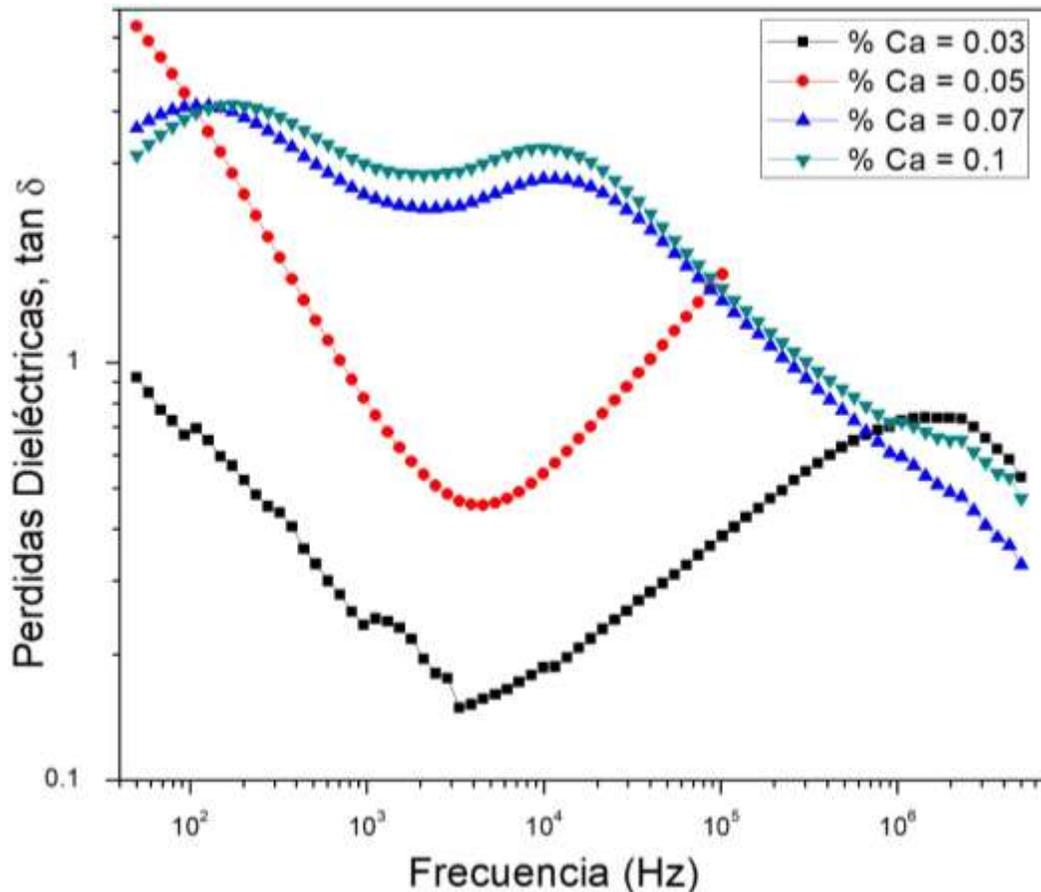


Figura 4.15. Variación de las pérdidas dieléctricas frente a frecuencia de compactos sinterizados de BFO dopado con diferentes niveles de Ca^{2+} .

La BiFeO_3 dopada con calcio presenta pérdidas dieléctricas relativamente altas, todas por encima de 0.1 por lo que se asocia a que almacena una cantidad considerable de calor en consecuencia de la fricción entre átomos en la estructura. Para las muestras con 3 y 5% se puede observar comportamientos similares, es decir dos picos máximos en valores de $\tan \delta$, uno a aproximadamente 10^2 Hz y el otro por arriba de 10^5 Hz, esto significa que tiene 2 fenómenos de relajación. Dichos fenómenos de relajación al ocurrir la transición de fase a ortorrómbica, cuando el dopaje con calcio es de 7 y 10%,

se ven afectadas, por lo que se puede observar que se juntan los picos máximos en $\tan \delta$.

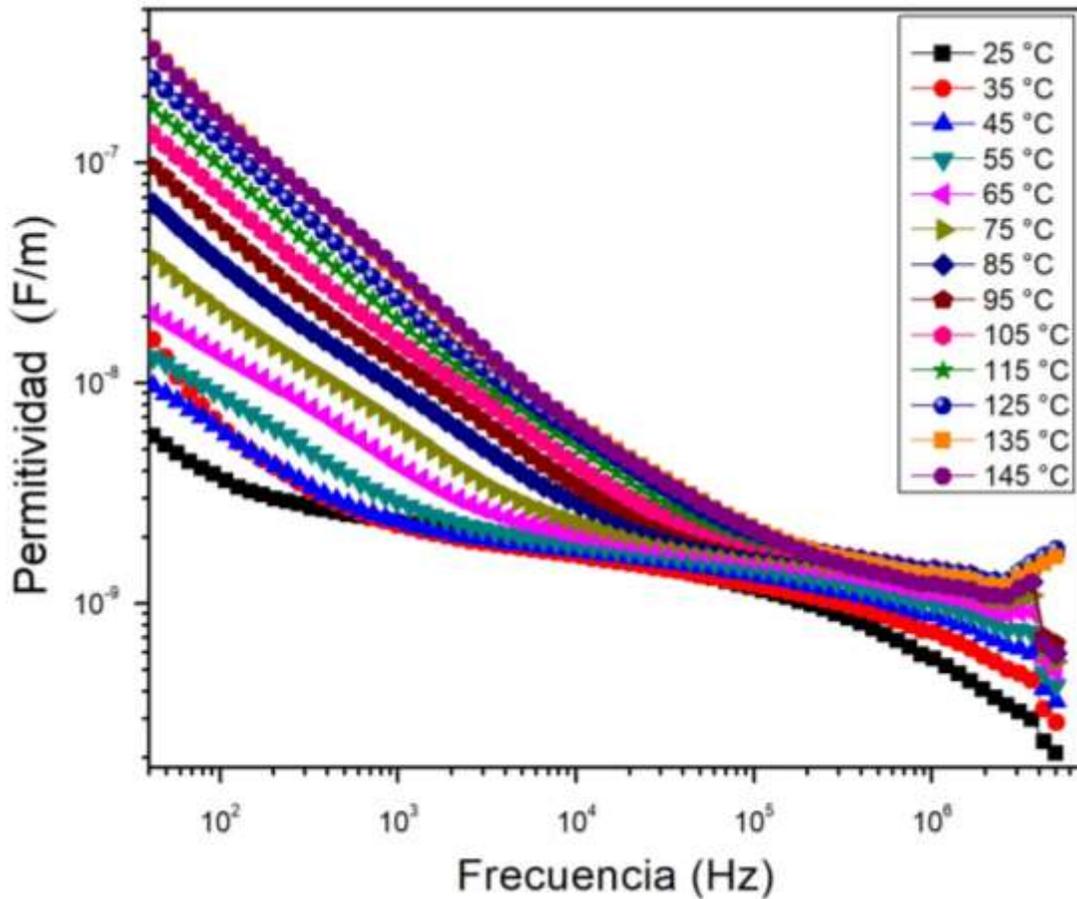


Figura 4.16. Respuesta dieléctrica de la ferrita de bismuto a concentración de $x = 0.03$ de dopaje de calcio expuesto a diferentes temperaturas.

En la figura 4.16 se muestra la variación de la permitividad de la $\text{Ca}_{0.03}\text{Bi}_{0.97}\text{FeO}_3$ junto con el efecto de la temperatura, observando que afecta esta propiedad incrementándola hasta casi dos órdenes de magnitud con respecto a la de su temperatura ambiente. Estos comportamientos se le atribuyen a la compensación de cargas que requiere la BiFeO_3 al ser dopada con un ion divalente, lo cual se logra mediante la formación de vacantes de Fe^{4+} o de oxígeno. Para este caso se reconoce que las vacantes son de Fe^{4+} , por lo que la distribución de los iones Fe^{3+} y Fe^{4+} en los octaedros genera cargas móviles (huecos) en la estructura las cuales conducen a una contribución significativa en torno a su polarización hasta 10^{11}Hz .

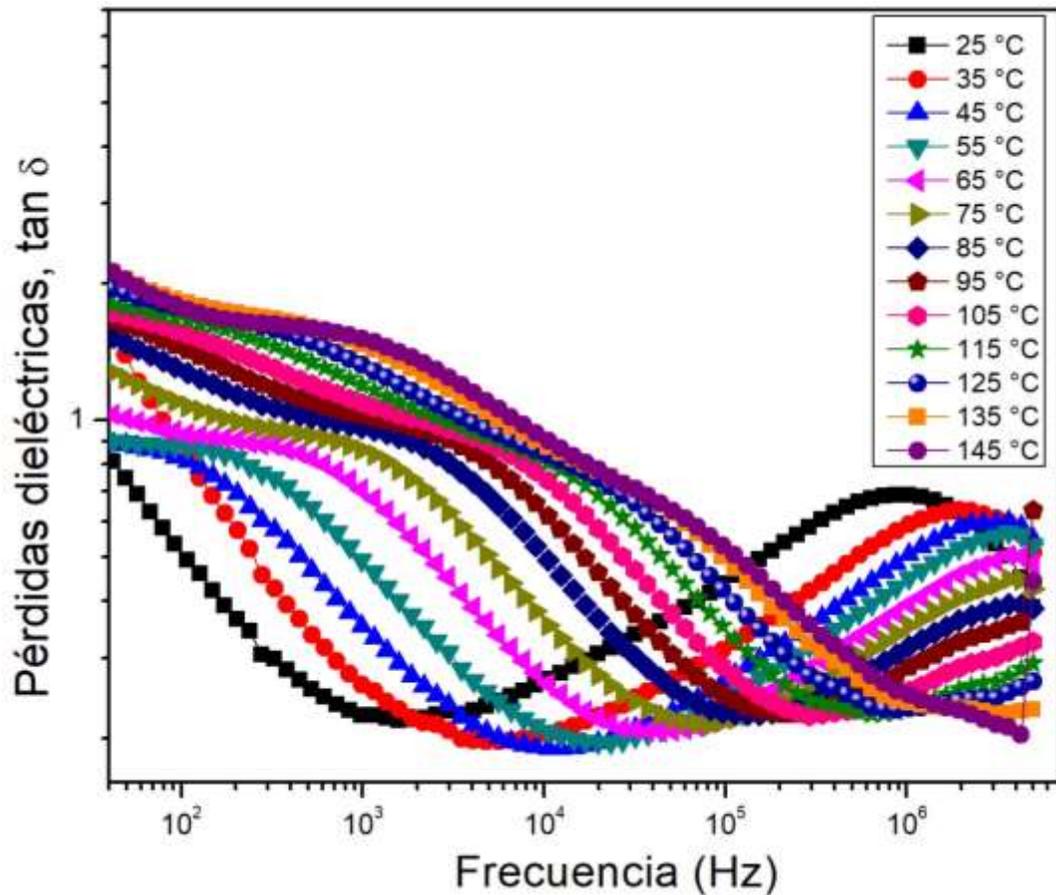


Figura 4.17. Relajación donde algunos de los mecanismos dieléctricos dejan de responder provocando pérdidas a ciertas frecuencias.

Conforme a las pérdidas dieléctricas a concentraciones de 0.03 de calcio tienen una respuesta similar a la BiFeO₃ sin dopaje, debido a que no existe una distorsión tan significativa. Sin embargo, se observa en la figura 4.17 dos picos máximos de pérdida aproximadamente a 10³ Hz y 10⁶ Hz donde se aprecia que la frecuencia de la relajación dieléctrica aumenta con la temperatura debido a que sigue una ley de activación térmica para la conducción eléctrica en los materiales y disminuyendo su permitividad.

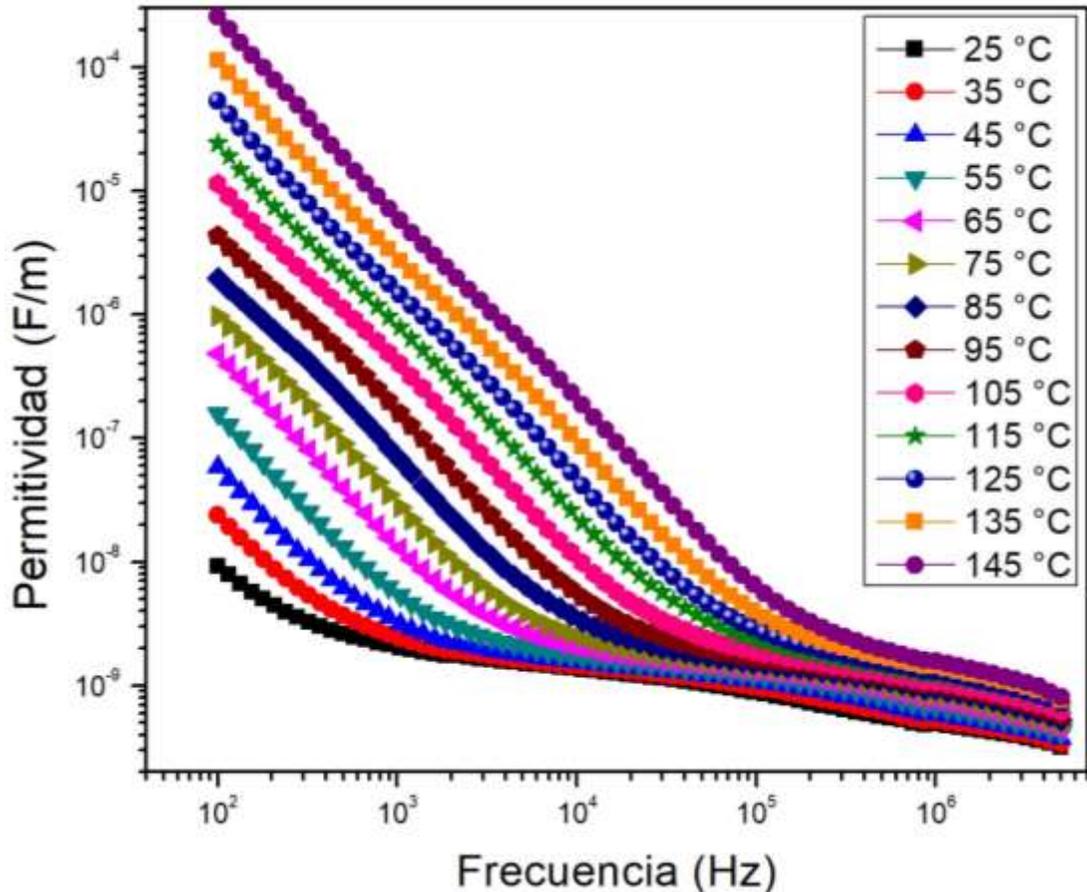


Figura 4.18. A 0.05 el calcio comienza a generar un cambio significativo con respecto a la respuesta dieléctrica.

La BiFeO₃ a concentraciones de 0.05 de calcio se observa que en incrementos de 10 °C su permitividad puede verse afectada hasta 4 veces su magnitud en temperatura ambiente. En particular la figura 4.18 la permitividad va aumentando de manera ordenada al incrementar la temperatura debido a pequeñas distorsiones de la estructura, sin embargo, su respuesta va sincronizándose a medida que aumenta la frecuencia, para el punto 10⁶ Hz se visualiza la pérdida de un mecanismo de polarización, provocando que su constante dieléctrica vaya disminuyendo, se espera que la gran mayoría de mecanismos se pierdan a frecuencias de 10¹¹ Hz.

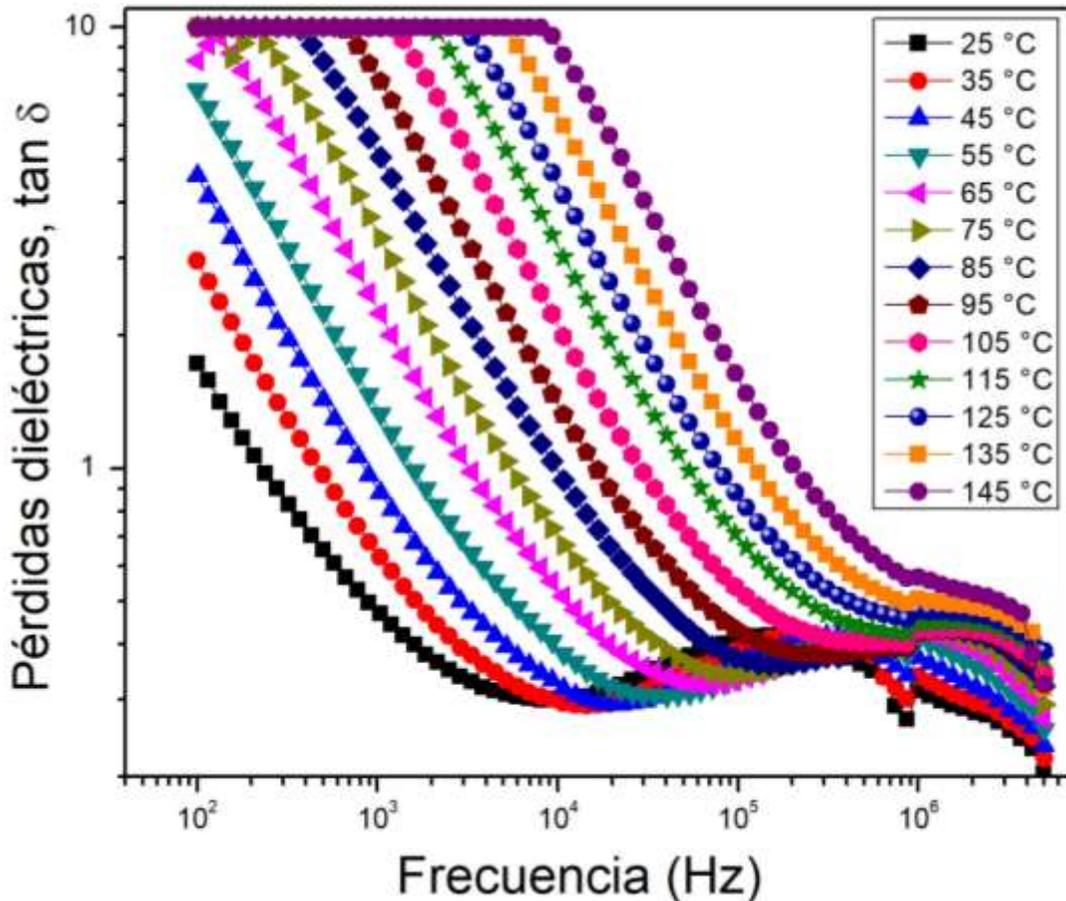


Figura 4.19. Las respuestas de concentración a 0.05% Calcio genera un continuo número de pérdidas elevado a frecuencias de 10^2 hasta 10^4 Hz.

La figura 4.19 se muestra que la $\text{Ca}_{0.05}\text{Bi}_{0.95}\text{FeO}_3$ a bajas frecuencias tiene una constante de pérdidas dieléctricas de 10 a partir de la temperatura de 65 °C hasta 145 °C esto se puede atribuir que la temperatura que fue expuesta la ferrita provoca una constante vibración en los átomos convirtiendo esa energía eléctrica en térmica por toda la pastilla. No obstante, aproximadamente a magnitudes de 2×10^4 Hz (145 °C) comienza su descenso hasta una cordillera donde se concentran todas las temperaturas a una frecuencia de 10^6 Hz, obteniendo una $\tan \delta$ de 0.6.

Tabla 8. Permitividad relativa de los valores más bajos y altos de frecuencia.

Nivel de dopaje	Permitividad relativa	
	A 50 Hz	A 5×10^6 Hz
0	711.86	18.41
0.03	818.73	31.22
0.05	1.04×10^3	35.8
0.07	2.22×10^5	28.24
0.1	1.79×10^5	18.41

4.3.4 Propiedades eléctricas

Finalmente, en las figuras 4.20 y 4.21 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización eléctrica a temperatura ambiente a diferentes concentraciones de calcio, mientras que la 4.26 y 4.27 se aprecia la variación de la resistividad y la conductividad eléctrica a temperaturas de 145 °C.

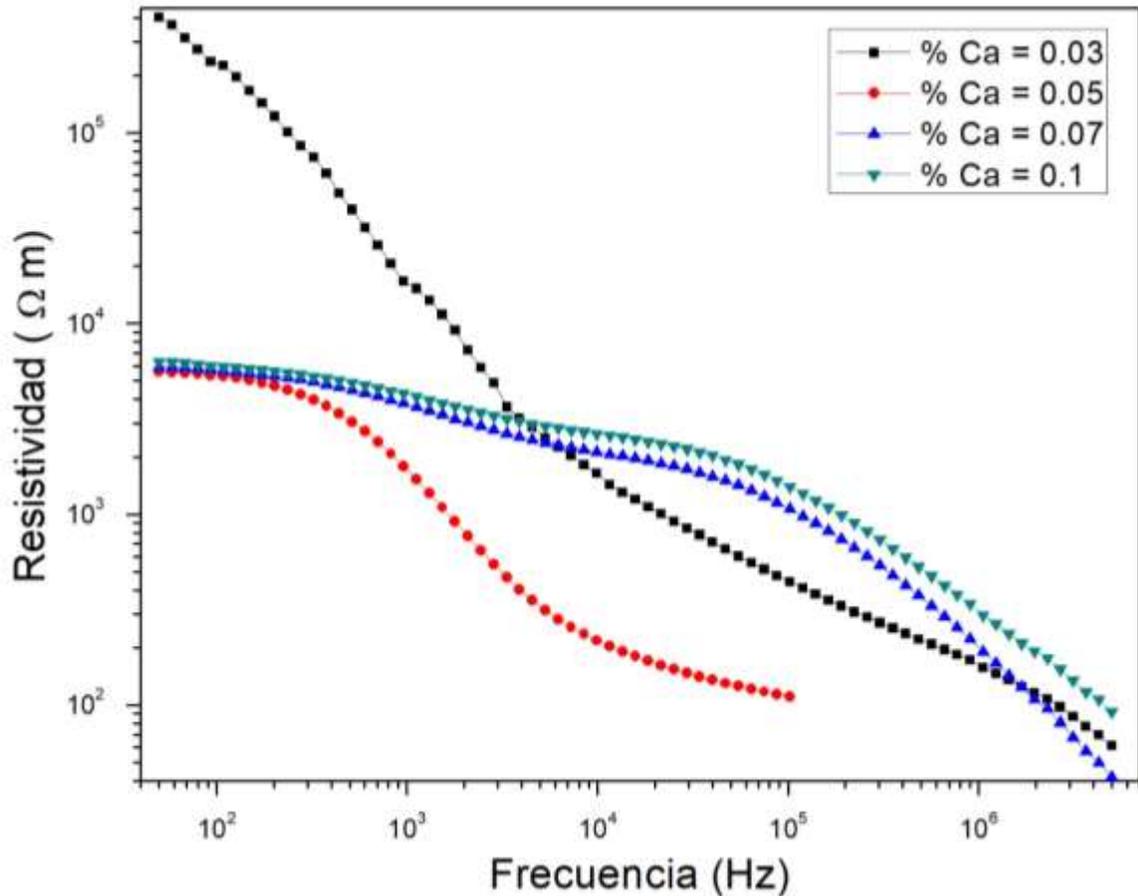


Figura 4.20. Variación de la resistividad frente a frecuencia de compactos sinterizados de BFO dopado con diferentes niveles de Ca^{2+} .

Se puede observar que los valores de resistividad para todas las composiciones de dopaje con Ca se ven disminuidas al incrementar la frecuencia. Los valores de resistividad se encuentran entre los 10^6 a 10^4 $\Omega\cdot\text{m}$, lo cual lo coloca con un comportamiento aislante, la disminución de la resistividad está relacionada con vacancias formadas por la sustitución de cationes de Bi^{3+} por cationes de Ca^{2+} , donde existe una descompensación de cargas en los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} logrando así mecanismos de conducción iónica.

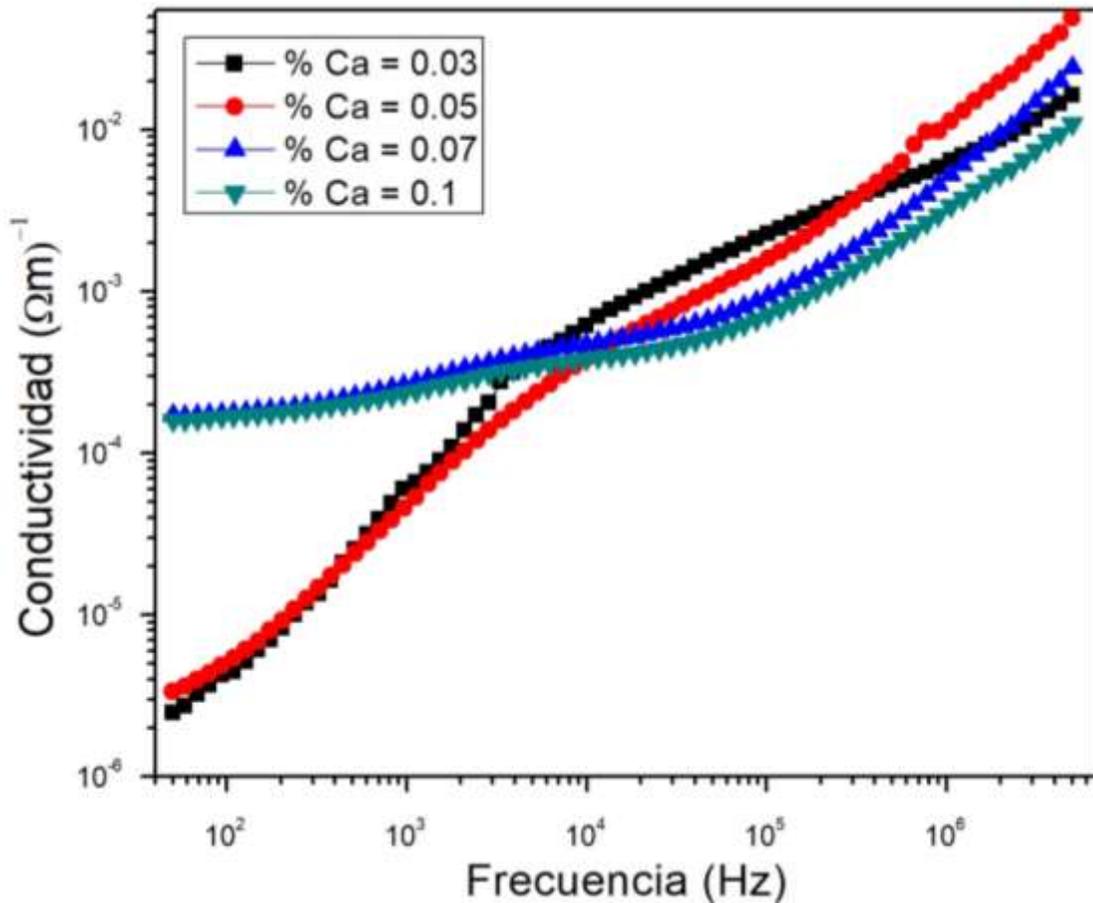


Figura 4.21. Variación de la conductividad frente a frecuencia de compactos sinterizados de BFO dopado con diferentes niveles de Ca^{2+} .

En la Figura 4.21 se muestra el comportamiento de la conductividad de las muestras de BiFeO_3 dopadas con calcio, se observa que el aumento de calcio aumenta la conductividad. El efecto de esto se puede atribuir, en rangos de dopaje de 3 y 5% a que existen fases secundarias como mulita, la cual se caracteriza por ser una fase conductora, y por la descompensación iónica de sustituir cationes de Bi^{3+} por cationes de Ca^{2+} ; además que el método de síntesis es caracterizado por promover la coexistencia de cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} en la composición química de la BiFeO_3 . En cuanto los dopajes de 7 a 10% el comportamiento es diferente y con valores relativamente altos debido a que la fase ortorrómbica se caracteriza por ese comportamiento. No obstante, en altas frecuencias se visualiza un punto de encuentro con la estructura romboedral aumentando los portadores de carga en forma lineal.

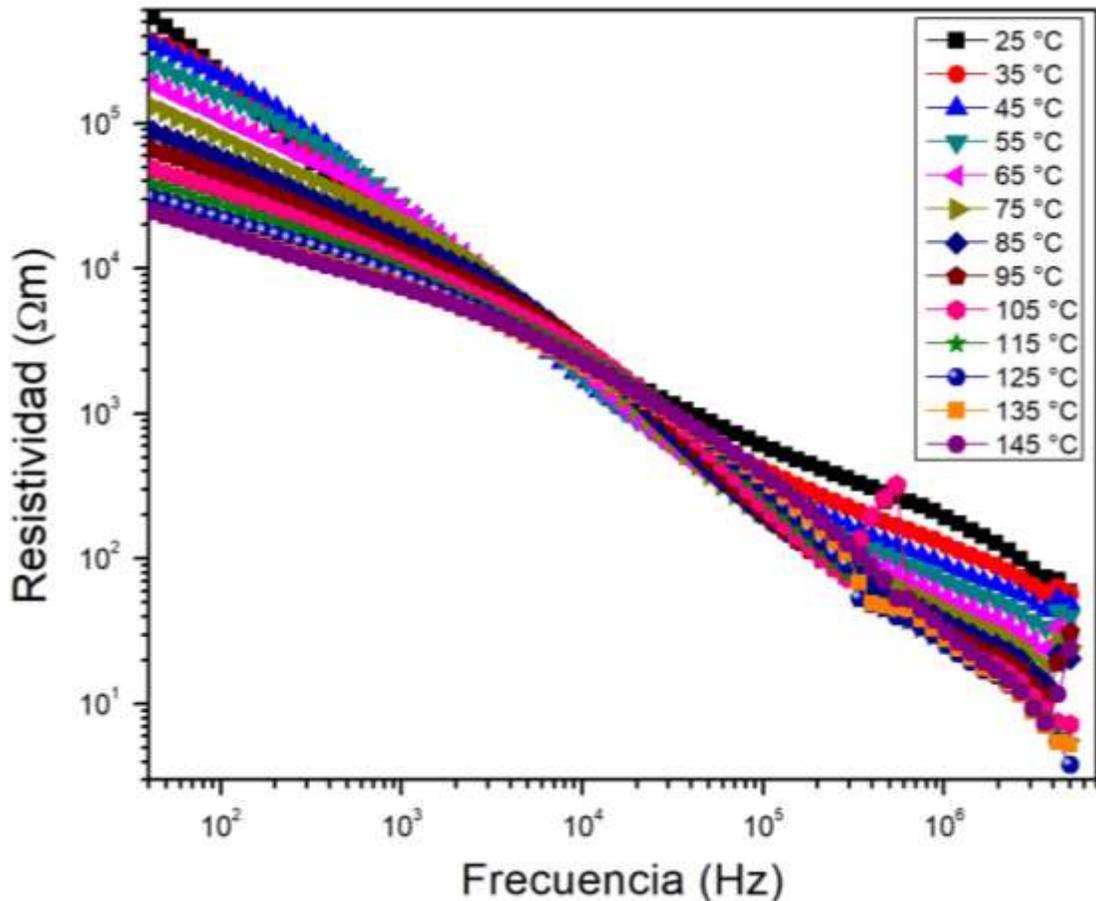


Figura 4.22. La resistividad disminuye por el movimiento de portadores de carga generado por la temperatura.

Dado que los niveles electrónicos de los iones del sitio A se encuentran lejos del nivel de Fermi, la sustitución de A con iones de Ca^{2+} no influye en gran medida en la estructura de banda prohibida. Lo anterior se puede apreciar en la figura 4.22 complementando con la figura 4.23 donde no se producirán grandes cambios en la conductividad en concentraciones bajas de 0.03 y 0.05, no obstante, a concentraciones de 0.07 y 0.1 vemos un cambio en la magnitud de la conductividad lo cual es atribuido a la transición estructural de romboédrica a ortorrómbica. Provocando diversos huecos por el cambio de valencia del sitio A, en este caso podría haber una modificación en su conducción.

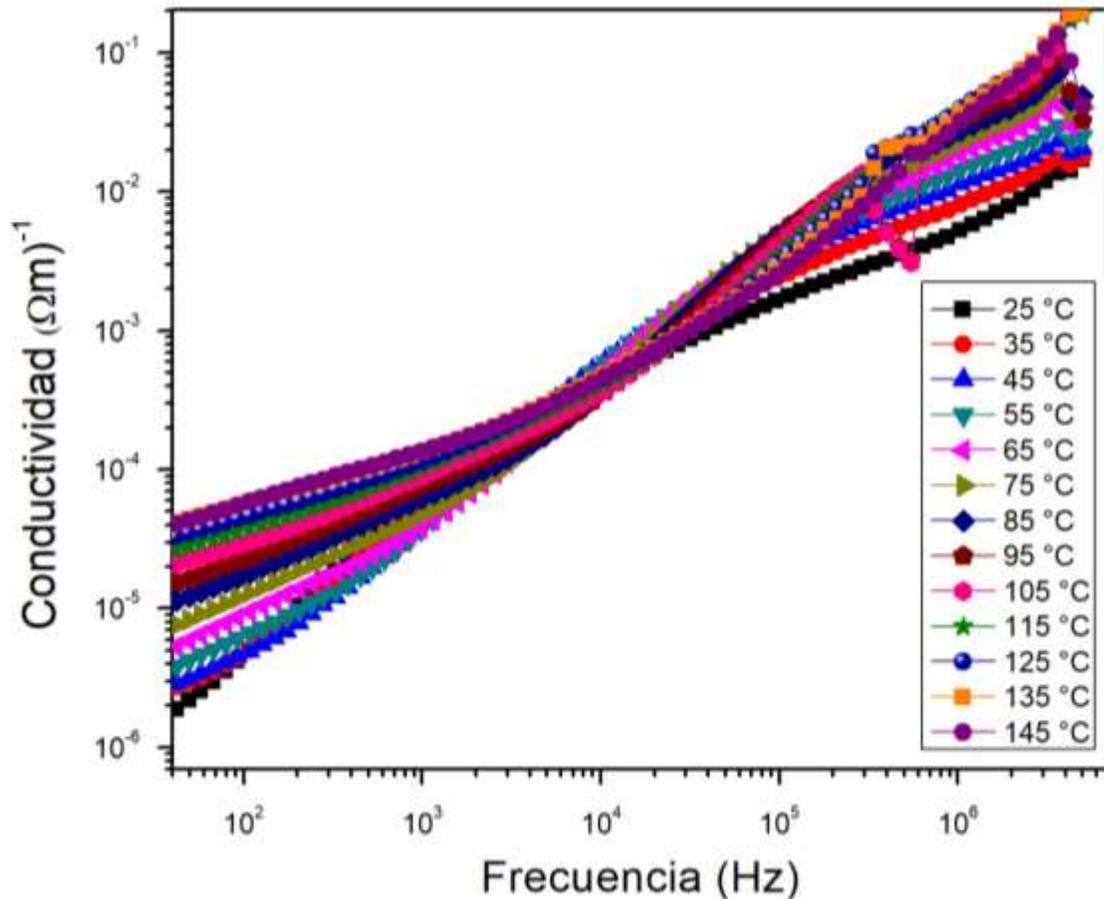


Figura 4.23. Cada incremento de temperatura de $10^{\circ} C$ contribuye al incremento de la conductividad en concentraciones de 0.03, sin embargo, a frecuencias de 10^6 Hz se reduce la variación de los valores de conductividad.

La figura 4.24 correspondiente a la resistividad de la BFO con 0.05 de calcio no experimentan cambios tan significantes, por otra parte, al incrementar su temperatura se aprecian disminuciones a varios órdenes de magnitud debido a la energía de algunos portadores de carga que se mueven en las bandas de energía circulando una mayor conducción eléctrica, la razón es que se comienza a generar algunos huecos en la estructura incrementando mecanismos en la banda de valencia.

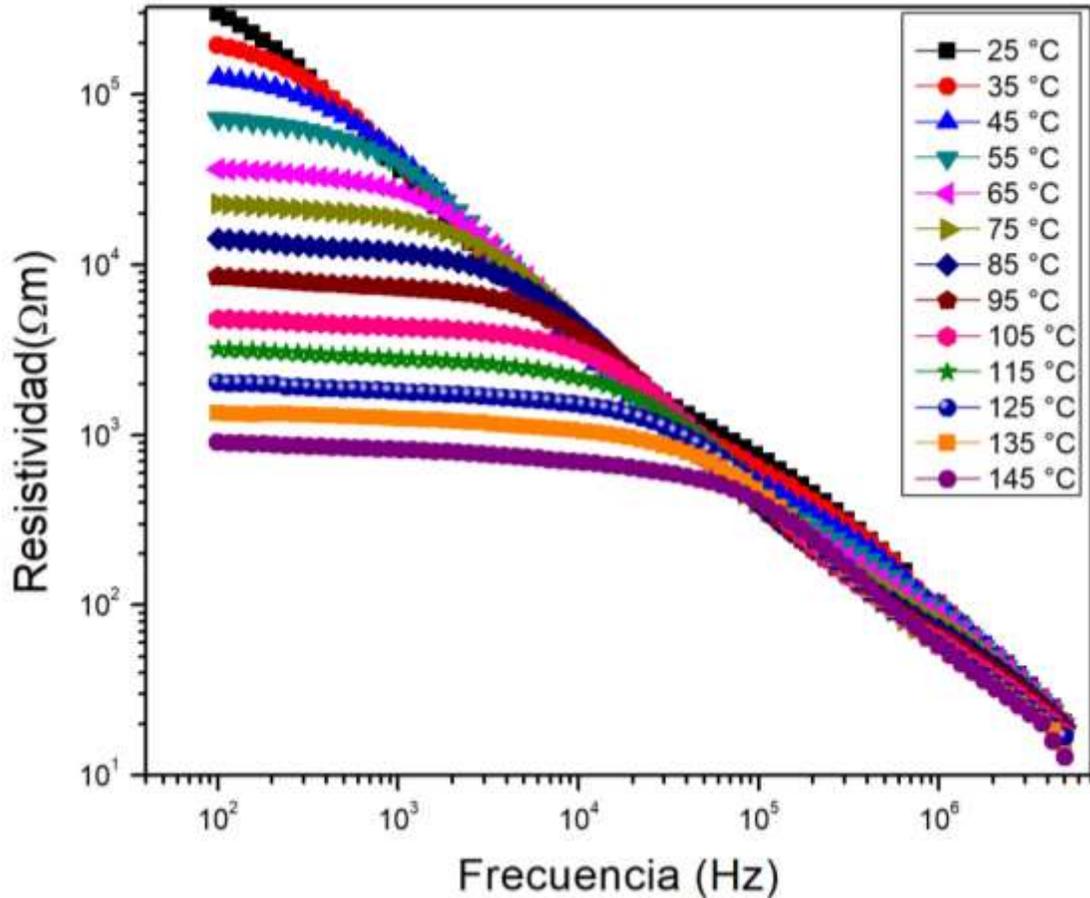


Figura 4.24. Dependencia de la resistividad al ir incrementando la temperatura 0.05.

En cambio, en la figura 4.25 se observan los cambios de conductividad a niveles de 0.05 de calcio, el cual se percibe un progresivo incremento en los valores de $(\Omega\text{m})^{-1}$ a bajas frecuencias, no obstante, a frecuencias superiores de 10^5 Hz el incremento de la conductividad a diferentes temperaturas se linealiza, a causa de que la energía térmica ya no es tan significativa para el aumento de esta propiedad cuando se trabaja a frecuencias mayores.

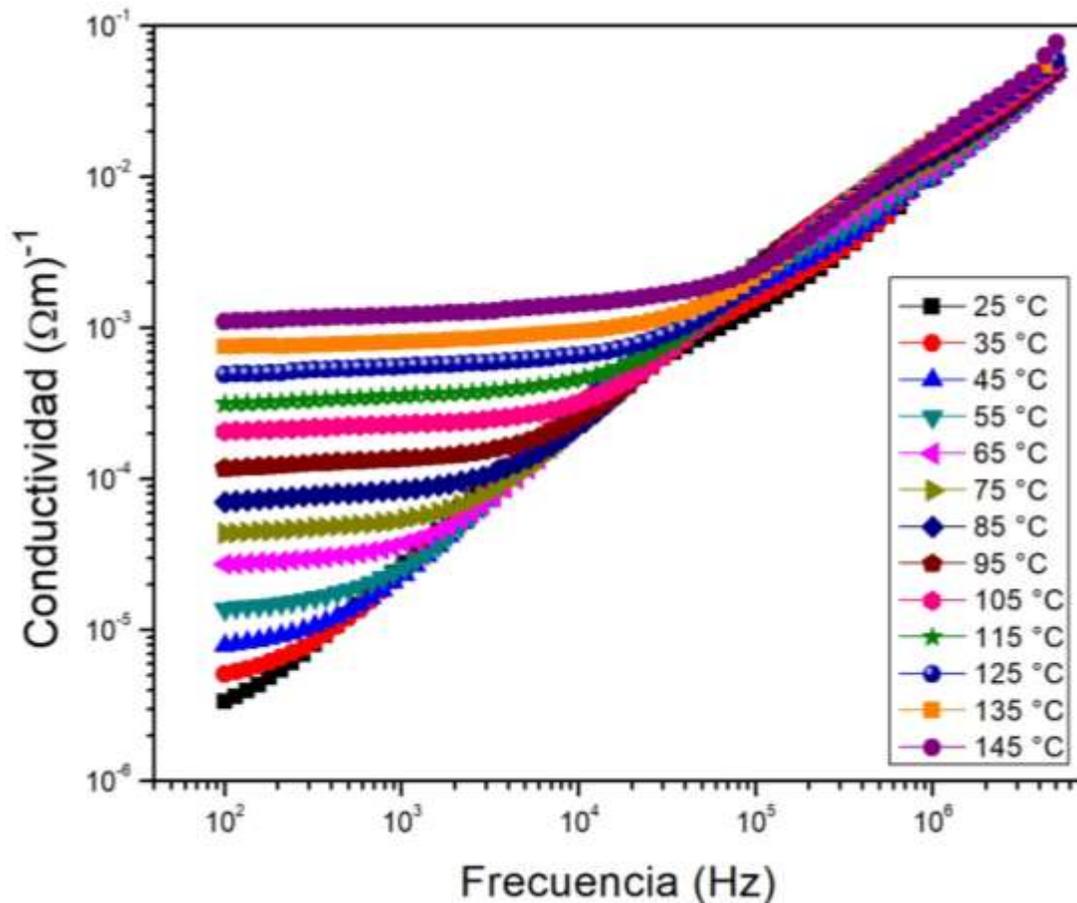


Figura 4.25. Conductividad vs Frecuencia de la $\text{Ca}_{0.05}\text{Bi}_{0.95}\text{FeO}_3$ a diferentes temperaturas.

El incremento en la conductividad de la $\text{Ca}_{0.05}\text{Bi}_{0.95}\text{FeO}_3$ se atribuye a los saltos en los portadores de carga al formar huecos en la banda de valencia, ya que para poder transportar carga eléctrica se requiere la presencia de niveles vacíos de energía (huecos) los cuales se forman al sustituir iones trivalentes por divalentes. Podría esperarse que en las mediciones de conductividad de la BiFeO_3 a concentración de 0.07 y 0.1 de calcio en función de la temperatura habrá un mayor número de huecos favoreciendo a la conductividad.

Conclusiones

Se sintetizó ferrita de bismuto, BiFeO_3 , con estructura romboedrales sin cambios drásticos en sus parámetros de red ni ángulos, favorecido por el dopaje con calcio y su tamaño de ion. Sin embargo, la mecano-síntesis no fue suficiente para la síntesis de la fase α , por lo que se realizó un tratamiento térmico a diferentes temperaturas, siendo 650°C donde se identificó la fase deseada por medio de DRX justificado por la aparición de los dos picos representativos a 31.5° .

El comportamiento antiferromagnético resulta invariable al incrementar el nivel de dopaje corroborando con los DRX que no existió una pérdida de simetría en la síntesis. No obstante, para la concentración 0.07 se obtuvo un comportamiento inusual pudiendo asociarse a una distorsión significativa debido a la variación de radios iónicos entre Ca^{2+} y Bi^{3+} potencializando el comportamiento magnético, sin embargo, será caso de estudio para puntualizar sus aplicaciones.

La permitividad se correlaciona con la temperatura en el ambiente debido a que algunos cationes se desplazan por la energía térmica, fomentando el incremento en su capacidad de polarizarse, por lo que se observó incrementos de cuatro órdenes para la BiFeO_3 pura sin dopaje, hasta cinco órdenes de magnitud en el nivel de calcio de 0.05 y dos órdenes de magnitud respectivamente para 0.03, todas expuestas de 25°C a 145°C . Por consiguiente, la constante dieléctrica aumenta conforme se incrementa la temperatura de trabajo y el nivel de dopaje.

La tangente de delta incrementa en función del dopaje y la temperatura, la BiFeO_3 (0.7 a $2 \tan \delta$) sin dopaje presenta pérdidas dieléctricas de hasta dos órdenes de magnitud menores que la $\text{Ca}_{0.03}\text{Bi}_{0.97}\text{FeO}_3$ (10 a $11 \tan \delta$) y $\text{Ca}_{0.05}\text{Bi}_{0.95}\text{FeO}_3$ (2 a $10 \tan \delta$) a temperaturas de 25°C a 145°C . Lo que se le atribuye al movimiento de iones al estar expuestos a una energía térmica y la baja corriente de fuga, ya que existen grandes límites entre dominios evitando que la energía se convierta en calor. A la concentración 0.05 de calcio, se observó que a bajas frecuencias la tangente de pérdida se mantiene constante con valores de $10 \tan \delta$ hasta el punto 10^4 Hz donde se presenta una disminución.

La resistividad de la ferrita se ve afectada tanto por la concentración y la temperatura. Por un lado, los iones de Ca^{2+} al sustituir iones trivalentes genera una transformación del Fe^{3+} en Fe^{2+} y algunos Fe^{3+} generando huecos en la red cristalina, así como portadores de carga eléctrica fomentando el incremento en su conductividad. Por otro lado, la ferrita al estar expuesto a variaciones de temperatura promueve la movilidad de los electrones por la banda de valencia, sin embargo, no se puede referir como un conductor, debido a su banda prohibida, por ello a pesar de que exista movimiento de portadores, la conductividad no presenta magnitudes significativas.

Referencias Bibliográficas

- [1] Royen P. and Swars K. (1957) Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd. *Angew Chem*; 69(24), página: 779.
- [2] Achenbach, G. D. James, W. J and Gerson, R. (1967) Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO_3 , *Am. Ceram. Soc.* 50, página: 437.
- [3] Moreau, J. M. Michel, C. Gerson, R and James, W. J. (1971) Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutrón diffraction study, *Phys. Chem. Solids*, Vol. 32, páginas 1315-1320.
- [4] Teague, R. J. Garson, R. James, W. J. (1970) Dielectric Hysteresis in Single Crystal BiFeO_3 , *Solid State Communications*, Vol.8, páginas 1073-1074.
- [5] Heron, J. T. Schlom, D. G. Ramesh, R. (2014) Electric field control of magnetism using BiFeO_3 -based heterostructures, *Appl. Phys. Rev.* 1.
- [6] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh. (2003). Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures, *Science* 299, página: 1719.
- [7] Zhao, T. Scholl, A. Zavaliche, F. Lee, K. Barry, M. Doran, A. Cruz, M.P. Chu, Y.H. Ederer, C. Spaldin, R.R. Kim, D.M. Baek, S.H. Eom, C.B. Ramesh, R. (2006). Control eléctrico de dominios antiferromagneticos en películas BiFeO_3 multiferroicas a temperatura ambiente. *Materiales de la naturaleza*, 5, páginas 823 - 829.
- [8] Sosnowska, I. Neumaier, T.P. Steichele, E. (1982). Ordenamiento magnético en espiral en ferrita de bismuto. *Revista de física C: Física del estado sólido*, 15 (23).
- [9] Lebeugle, D. Colson, D. Forget, A. Viret, M. Bataille, A.M. Gukasov, A. (2008). Electric-Field-Induced Spin Flop in BiFeO_3 Single Crystals at Room Temperature. *Physical Review Letters*. 100,227602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.22760>
- [10] Khomskii, D. (2009). Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics* 2.20. <https://doi.org/10.1103/Physics.2.20>
- [11] Selbach, S.M. Tybell, T. Einarsrud, M.A. Grande, T. (2007). Size-Dependent Properties of Multiferroic BiFeO_3 Nanoparticles. *Chem. Mater.* 19. 6478-6484. <https://doi.org/10.1021/cm071827w>

- [12] Basu, S.R. Martin, L. W. Chu, Y.H. Gajek, M. Ramesh, R. Rai, R.C. Xu, X. Musfeldt, J.L. (2008). Fotoconductividad en películas delgadas BiFeO₃. Appl. Phys. Lett. 92. <https://doi.org/10.1063/1.2887908>
- [13] Kianinia, M. Ahadi, K. Nemati, A. (2011). Investigation of dark and light conductivities in calcium doped bismuth ferrite thin films. Materials Letters. 65, páginas 3086 -3088. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.052>
- [14] S. Hunpratub, P. Thongbai, T. Yamwong, R. Yimnirun and S. Maensiri (2009). Dielectric relaxations and dielectric response in multiferroic BiFeO₃ ceramics. Applied Physics Letters 94, 062904.
- [15] Yang, C. H. Kan, D. Takeuchi, I. Nagaranjan, V. Seidel, J. (2012). Doping BiFeO₃: approaches and enhanced functionality. Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 15953-15962. <https://doi.org/10.1039/c2cp43082g>
- [16] Costa, L.V. Rocha, L. S. Cortés, J.A. Ramirez, M.A. Longo, E. Simoes, A.Z. (2015). Ferromagnetic and ferroelectric properties in calcium doped BiFeO₃ by chemical synthesis. Ceramics International. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.086>
- [17] Richerson, D. W. (2006). Modern Ceramic Engineering. (3^a ed.) Editorial: Taylor & Francis Group.
- [18] Askeland, D. R. (2013). Ciencia e ingeniería de los materiales. (6^a ed.) Editorial: International Thomson Editores.
- [19] Schaffer, J. (2000). Ciencia y Diseño de Materiales para Ingeniería. (2^a ed.) Editorial: Continental.
- [20] Callister, J. D. (2012). Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, (4^a ed.) Editorial: Reverté, S. A.
- [21] Shackelford J. F. (2005). Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros. (6^a ed.) Editorial: Pearson. Prentice Hall.
- [22] Martin, L. W, Crane, S. P, Chu, Y-H, Holcomb, M. B, Gajek, M, Huijben, M, Yang, C-H, Balke, N and Ramesh, R. (2008). Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures, J. Phys.: Condens. Matter 20 434220 (13pp).
- [23] Román, R. (2007). La alúmina como material aislante en la fusión termonuclear. Efecto de la fusión termonuclear. Efecto de la incorporación de carbono en las

propiedades físicas. Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.

[24] Gerhardt, R. (1994). Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity. *J. Phys. Chem, Solids* Vol. 55, No. 12, páginas 1491 – 1506.

[25] Saucedo, J. A. (2014). Introducción al estudio de los materiales multiferroicos. *Revista de la escuela de física, UNAH*. Vol. II, No. 1, páginas 11-37. <https://doi.org/10.5377/ref.v2i1.8291>

[26] Bernardo, M. S. (2014). Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃- based multiferroic materials. *Boletín de la Sociedad Española en cerámica y vidrios* Vol. 53, 1, páginas 1-14.

[27] Xie, S. Tan, Z. Jiang, L. Nie, R. Xu, Q. Chen, Y. Zhu, J. Wang, Q. (2019). Ferroelastic properties and compressive stress-strain response of bismuth titanate-based ferroelectrics. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.090>

[28] Kaur, M. Kaur, N. Vibha. (2016). Ferrites: Synthesis and Applications for environmental remediation. *Ferrites and ferrates Chem. Appl. Sustain. Energy environ. Remediat*, páginas 113-136. <https://doi.org/10.1021/bk-2016-1238.ch004>

[29] Shaikh, S. F. Ubaidullah, M. Mane, R. S. Al-Enizi, A. M. (2020). Types, Synthesis methods and applications of ferrites. *Nanoestructuras de ferrita de espinela para dispositivos de almacenamiento de energía*, páginas 51-82. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819237-5.00004-3>

[30] Francis, P. N. Dhanuskodi, S. Muneeswaran, M. Thomas, A. R. Giridharan, N. V. (2016). Optical nonlinearity in multiferroic bismuth ferrite. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.094>

[31] Peña, V. A. Quispe, J. (2004). Aplicación de la mecano-síntesis en la producción de materiales magnéticos blandos. *Artículos de interés*.

[32] Guachún, F.P, Raposo, V.J. (2018). Diseño y calibración de un magnetómetro de muestra vibrante: caracterización de materiales magnéticos, páginas 45-61. <https://doi.org/10.15446/mo.n56.69825>

- [33] Gil, G. E. (2017). Mecanosíntesis y caracterización de materiales multiferroicos nanoestructurados. Tesis de doctorado. Universidad de Sevilla.
- [34] Krastev, P. B. Gunnlaugsson, H. P. Nomura, K. Bharuth-Ram, K. Qi, B. Masenda, H. (2020). Local increase of the Curie temperatura in Mn/Fe implanted $Y_3Fe_5O_{12}$. Applied radiation and isotopes 160, páginas 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109121>
- [35] Elhamali, S.M. Ibrahim, N.B. Radiman, S. (2018). Effect of Er^{3+} ions on structure, surface morphology, optical and magnetic properties of Tb-YIG nanocrystalline films. Materials Chemistry and Physics 208. 1 – 7. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.014>
- [36] Palai, R. Katiyar, R. S. (2008). B pahse and γ - β metal-insulator transition in multiferroic $BiFeO_3$, 77, 014110, páginas 1-9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.014110>
- [37] Smart, L. E. Moore, E. A. (2005). Solid State Chemistry. An Introduction. (3^a ed.) Editorial: Taylor & Francis Group. Página: 149
- [38] Stein, A. Keller, S. Mallouk, T. (1993). "Turning down the heat: design and mechanism in solid-state synthesis". Ed: Science. N° 259, páginas 1558-1564.
- [39] Day, R. A. Jr. Underwood, A. L. (1989). "Química Analítica Cuantitativa". (5^a ed.) Editorial: Prentice Hall Hispanoamericana. Página: 120.
- [40] Dufour, J. Negro, C. Latorre, R. López-Mateos, F. Formoso, A. (1995). Procesos de obtención de ferritas hexagonales tipo M. Rev. Metal Madrid, 31 (2) 111-119.
- [41] C. J. Brinker, G. W. Scherer. (1990) "Sol-Gel Science". Academic Press, Boston USA. (1990).
- [42] Flores-González, M. A., Ledoux, G., Roux, S., Lebbou, K., Perriat, P., & Tillement, O. (2005). Preparing nanometer scaled Tb-doped Y_2O_3 luminescent powders by the polyol method. Journal of Solid-State Chemistry, 178(4), páginas 989-997.
- [43] Flores-González, M. A., Villanueva-Ibáñez, M., & Bazzi, R. (2009). Preparación de nanopartículas y nanoestructuras luminiscentes de Y_2O_3 : Eu^{3+} , Tb^{3+} usando el método Poliol. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 48(3), páginas 141-146.
- [44] Suryanarayana, C. (2004). Mechanical alloying and milling. Editorial: Dekker Marcel. New York.

- [45] Kalpakjian, S. Schmid, S. R. (2008). *Manufactura, ingeniería y tecnología*. (5ª ed.) Editorial Pearson Prentice Hall.
- [46] Jiagang, W. Zhen, F. Dingquan, X. Jianguo, Zhu. John, W. (2016). Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures. *Progress in Materials Science* (84), páginas 342-346. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.09.001>
- [47] Pedro-García, F. Bolarín-Miró, A. M. Sánchez-De Jesús, F. (2018). Stabilization of α -BiFeO₃ structure by Sr²⁺ and its effect on multiferroic properties. *Ceramics International* (44), 8090. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.251>
- [48] Das, R. Mandal, K. (2012). Magnetic, ferroelectric and magnetoelectric properties of Ba-doped BiFeO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (324), páginas 1913-1918. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.01.022>
- [49] Kothari D, Reddy VR, Gupta A, Sathe V, Banerjee A, Gupta SM. (2007). Multiferroic properties of polycrystalline Bi_{1-x}Ca_xFeO₃. *Applie Physics Letters*. (91), 202505-1 – 202505-3. <https://doi.org/10.1063/1.2806199>
- [50] Elissalde, C. Ravez, J. (2001). Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations. *Journal of Materials Feature Article Chemistry*. 1957 – 1967. <https://doi.org/10.1039/b010117f>
- [51] Delacotte, C. Whitehead, G.F.S. Pitcher, M.J. Robertson, C.M. Sharp, P.M. Dyer, M.S. Alaria, J. Claridge, J.B. Querido, G.R. Allan, D.R. Invierno, G. Rosseinsky, M.J. (2018). Structure determination and cristal chemistry of large repeat mixed-layer hexaferrites
- [52] Kim, S.W. Abe, Y. Watanabe, M. Hasegawa, T. Muto, M. Toda, A. Ishigaki, T. Uematsu, K. Toda, K. Sato, M. Kawakami, E. Koide, J. Toda, M. Kudo, Y. Masui, T. Masaki, T. Yoon, D.H. (2017). *Dyes and Pigments*. 145, página: 17. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017>.

