

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS  
DE PEROVSKITAS COMPLEJAS  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$

Diana Elizabeth Saavedra Mesa

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica.  
Bogotá D.C., Colombia  
2018

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS  
DE PEROVSKITAS COMPLEJAS  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$**

**Diana Elizabeth Saavedra Mesa**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Doctor(a) en Ingeniería de Materiales**

Director(a):  
Doctor Jairo Roa Rojas

Línea de Investigación:  
Nuevos materiales  
Grupo de Investigación:  
Grupo de Física de Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica  
Bogotá, Colombia  
2017

## Dedicatoria

A la memoria de mi madre Flor Nélida. Mujer de mente abierta, quien me impulsó con amor y conciencia a seguir en esta labor.

A mi padre Gilberto, por cuidar de ella hasta su último suspiro y seguir junto a nosotros dándonos fortaleza.

A Iván, mi motor de sueños y suspiros, por darme la mano siempre con firmeza, ayudándome aún en las labores que un artista desconoce de la ciencia.

A mis sobrinos, Sofía y Santiago por recordarme que en la vida se debe jugar con inocencia y felicidad.

A mis hermanos, Leonardo y Nydia por ser mis grandes amigos y por su apoyo incondicional.

# Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a mi familia porque han apoyado siempre mis pasos personales y profesionales para cumplir con las metas propuestas. A Iván Suárez, por todo el amor, por enseñarme con paciencia inglés y abrazarme para hacerme sonreír. También agradezco al amplio universo y a la naturaleza que nos rodea con su esplendor, nos suple de alimento y nos permite compartir con animales con los que también podemos entablar un vínculo, como Lucky y Nala, mis amigos perros.

Un agradecimiento especial a mi director de tesis, el profesor Jairo Roa Rojas por permitirme participar activamente en su grupo de investigación, por su ejemplo como ser humano y por su apoyo durante estos años. A mis compañeros Jorge Villa, Jorge Cardona y Diana Aljure por sus grandes aportes, especialmente a Javier Cuervo, por ser mi amigo de doctorado, con quien la paso siempre muy bien y aprendiendo juntos, al igual que Randi Beltrán por su apoyo y su amistad. A todos los miembros del grupo de Física de Nuevos Materiales (GFNM) de la Universidad Nacional de Colombia. Al profesor Bernd Büchner, Anja Wolter-Giraud, Saisharan Aswartham, Laura Corredor, Michael Vogl, Francesco Scaravaggi y en general a todos los que de una u otra manera me colaboraron en el *Institute for Solid State and Material Research, Dresden (IFW-Dresden)* durante mi estancia de investigación en un invierno tan frío. Además agradezco a Ilka Vincon y Malin Lüdicke por su amistad y hospitalidad.

También quiero agradecer con cariño a Julieth Cifuentes, María Villamil, Miryam Calle y Maria Teresa Pombo porque la colaboración que me prestaron fue muy importante de principio a fin para el desarrollo de este proyecto. Al ingeniero Ricardo Ramírez Heredia por su colaboración desde el Área Curricular de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. A la Dirección de Investigaciones sede Bogotá, a la Dirección de Relaciones Internacionales y a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia por su apoyo para participar en los eventos internacionales donde fue posible dar a conocer este trabajo. A Colciencias y Colfuturo por el apoyo económico prestado a través de la convocatoria 727.

A todas las personas que por el camino se acercaron con sincera curiosidad para saber cómo transcurrían mis investigaciones y siempre me entregaban unas palabras de apoyo que me aportaban para seguir sonriéndole a la vida, independientemente de cómo salieran los resultados ese día.

## Resumen

En esta tesis se presenta la síntesis de perovskitas complejas  $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  ( $0,00 \leq x \leq 0,50$ ). Dos métodos de síntesis fueron usados para obtener los materiales: síntesis rápida de fase líquida (LPS) y reacción de estado sólido (SSR), obteniendo mejores resultados con el primer método.

La caracterización de la estructura cristalina para cada material obtenido por ambos métodos, se llevó a cabo a través de medidas de difracción de rayos X (XRD). Los difractogramas para los materiales obtenidos por LPS se analizaron por medio del método de refinamiento Rietveld usando el programa *FullProf*. Esto reveló que los materiales tipo perovskita obtenidos presentan un cambio de fase estructural, desde una estructura romboédrica definida en el grupo espacial  $R3c$  (#161), cuando el porcentaje de sustitución de  $Bi$  por  $Nd$  es del 0%, hasta llegar a una estructura ortorrómbica definida en el grupo espacial  $Pbnm$  (#62), cuando la sustitución de  $Bi$  por  $Nd$  es del 50%.

La caracterización morfológica se llevó a cabo usando un microscopio electrónico de barrido (SEM), evidenciando una disminución significativa en el tamaño de grano, pero un aumento en la porosidad a medida que se aumentaban los porcentajes de sustitución de  $Nd$  y dejando ver una mayor cohesión de los granos, producto de la fase líquida. El análisis químico semi-cuantitativo se llevó a cabo por espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS). Los porcentajes nominales de  $Bi$  comparados con los reales presentaron bajo índice de error, lo cual significa que se logró controlar la volatilidad de este elemento durante la síntesis.

Las medidas de magnetización DC se hicieron usando un magnetómetro de SQUID. Las curvas de magnetización isotérmica a bajas temperaturas mostraron un comportamiento histerético cuyos valores de magnetización de remanencia y de saturación aumentaron a medida que aumentaba el porcentaje de  $Nd$  en las muestras. Las medidas de magnetización en función de la temperatura en modo *field cooling* (FC) y *zero field cooling* (ZFC) mostraron un comportamiento inusual de magnetización negativa para algunos valores de campo aplicado. También se obtuvieron curvas irreversibles frente a las medidas de FC y ZFC, lo cual abre la posibilidad de pensar en que se estén presentando comportamientos de vidrios de espín en estos materiales. Por último, se hicieron medidas de susceptibilidad magnética AC para el material cuyo valor de sustitución de  $Bi$  por  $Nd$  es del 35%, con el fin de complementar los resultados de magnetización DC.

**Palabras clave:** perovskitas, reacción de fase líquida, magnetización negativa.

# Abstract

This thesis presents the synthesis of the complex perovskites  $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  ( $0,00 \leq x \leq 0,50$ ). Two synthesis methods were used in order to obtain the materials: rapid liquid phase sintering (LPS) and solid state reaction (SSR), obtaining better results with the first one.

The characterization of the crystalline structure for each material obtained using both methods was carried out through X-ray diffraction measurements (XRD). The diffraction patterns of the materials obtained by LPS were analyzed through the Rietveld refinement method, using the program FullProf. This revealed that the obtained perovskite-type materials present a structural phase shift, from a rhombohedral structure defined by the space group  $R3c$  (#161), when the substitution percentage of  $Bi$  for  $Nd$  is 0%, to an orthorhombic structure defined by the space group  $Pbnm$  (#62), when the substitution of  $Bi$  for  $Nd$  corresponds to a 50%.

The morphologic characterization was done using a scanning electron microscope (SEM), which evidenced a considerable decrease in the grain size and an increase in porosity, as the  $Nd$  substitution percentages increased. It also allowed to observe a higher cohesion between the grains, product of the liquid phase. The semi-quantitative chemical analysis was carried out by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The  $Bi$  nominal percentages showed low error index compared to the real ones, which means that the volatility of this element was controlled during the synthesis.

The DC magnetization measurements were done using a SQUID magnetometer. The isothermal magnetization curves at low temperatures showed a hysteretic behaviour, whose remaining and saturation magnetization values increased as the  $Nd$  percentage did as well. The measurements of magnetization as a function of temperature in field cooling (FC) and zero field cooling (ZFC) mode, showed an unusual negative magnetization behaviour for some applied field values. The FC and ZFC measurements showed irreversible curves, which opens the possibility to consider spin glass behaviours for these materials. Finally, AC susceptibility measurements were done to the material whose substitution value of  $Bi$  for  $Nd$  is 35%, in order to complement the DC magnetization results.

**Keywords:** perovskites, liquid phase reaction, negative magnetization.

# Contenido

Agradecimientos	IV
Resumen	V
Lista de figuras	IX
Lista de tablas	XIV
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>4</b>
2.1. Perovskitas . . . . .	4
2.1.1. Descripción general de la estructura perovskita . . . . .	4
2.1.2. Factor de Tolerancia . . . . .	6
2.1.3. Inclinaciones de los octaedros y notación . . . . .	6
2.2. Propiedades magnéticas de los materiales . . . . .	9
2.2.1. Momento magnético . . . . .	9
2.2.2. Inducción magnética y magnetización . . . . .	10
2.2.3. Momentos magnéticos de los átomos . . . . .	10
2.2.4. Susceptibilidad y Permeabilidad . . . . .	11
2.2.5. Diamagnetismo . . . . .	12
2.2.6. Paramagnetismo . . . . .	13
2.2.7. Ferromagnetismo . . . . .	14
2.2.8. Antiferromagnetismo . . . . .	16
2.2.9. Ferrimagnetismo . . . . .	17
2.2.10. Dominios . . . . .	17
2.3. Perovskitas que contienen Bismuto . . . . .	18
2.3.1. Manganita de Bismuto $BiMnO_3$ . . . . .	18
2.3.2. Ferrita de Bismuto $BiFeO_3$ . . . . .	20
<b>3. Técnicas experimentales</b>	<b>22</b>
3.1. Métodos de síntesis . . . . .	22

---

3.1.1.	Reacción de estado sólido . . . . .	24
3.1.2.	Sinterización de fase líquida . . . . .	28
3.2.	Difracción de Rayos X (XRD) . . . . .	31
3.2.1.	Instrumentación . . . . .	32
3.2.2.	Refinamiento Rietveld . . . . .	34
3.3.	Microscopio electrónico de barrido (SEM) . . . . .	35
3.3.1.	Interacción del haz de electrones con las muestras . . . . .	35
3.4.	Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS) . . . . .	37
3.5.	Magnetómetro SQUID . . . . .	38
3.6.	Susceptibilidad magnética DC y AC . . . . .	40
<b>4.</b>	<b>Caracterizaciones y análisis</b>	<b>42</b>
4.1.	Caracterización estructural . . . . .	42
4.1.1.	Estudio de patrones de difracción de rayos x . . . . .	42
4.1.2.	Refinamiento Rietveld . . . . .	50
4.1.3.	Medidas de Microscopía Electrónica de Transmisión . . . . .	55
4.2.	Caracterización morfológica y composicional . . . . .	57
4.2.1.	Estudio de microscopía electrónica de barrido . . . . .	57
4.2.2.	Análisis semicuantitativo composicional por EDS . . . . .	64
4.3.	Respuesta magnética . . . . .	66
4.3.1.	Curvas de magnetización isotérmica . . . . .	68
4.3.2.	Análisis de las curvas de magnetización isotérmica . . . . .	74
4.3.3.	Curvas de magnetización en función de la temperatura . . . . .	75
4.3.4.	Análisis de las curvas de magnetización en función de la temperatura . . . . .	98
4.3.5.	Susceptibilidad magnética AC . . . . .	100
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>109</b>
<b>A.</b>	<b>Sistemas inclinados de Glazer</b>	<b>113</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>114</b>

# Lista de Figuras

2-1.	Diagrama esquemático de la estructura ideal tipo perovskita $ABO_3$ [1]. . . . .	5
2-2.	Representación de la inclinación de los octaedros en perovskitas. a) Ausencia de giros $a^0b^0c^0$ b) Inclinación en fase $a^+b^+c^+$ c) Inclinación en desfase $a^+a^-c^+$ [2]. . . . .	8
2-3.	Esquemización de la inclinación de los octaedros sobre un eje normal al plano del papel. . . . .	8
2-4.	Representación esquemática del ordenamiento de los dipolos magnéticos en materiales magnéticos [3]. . . . .	11
2-5.	Curvas esquemáticas de magnetización para materiales diamagnéticos, paramagnéticos y antiferromagnéticos [3]. . . . .	12
2-6.	Variación de la susceptibilidad de masa en función de la temperatura para dia- y para-magnéticos. [4]. . . . .	14
2-7.	Curva típica de histéresis ferromagnética mostrando la magnetización de saturación $M_s$ , la magnetización remanente $M_r$ y el campo coercitivo $H_c$ [5]. . . . .	15
2-8.	Esquema de los arreglos de espín para materiales con orden antiferromagnético (a) tipo A, (b) tipo C y (c) tipo G [5]. . . . .	16
2-9.	Representación esquemática de dominios magnéticos. . . . .	17
2-10.	Estructura de una pared de dominio de $180^\circ$ [4]. . . . .	18
2-11.	Ilustración esquemática de la estructura cristalina de $BiMnO_3$ : (a) celda unitaria, (b) octaedros $MnO_6$ y cationes de $Bi$ , (c) plano empaquetado donde se representan los pares solitarios $6s^2$ del $Bi$ [6]. . . . .	19
2-12.	Estructura de $BiFeO_3$ en (a) representación hexagonal [7] y (b) representación pseudocúbica, con valor de retícula pseudocúbica $a_0 = 3,89 \text{ \AA}$ [8]. . . . .	20
3-1.	Ilustración de varios tipos de sinterizado [9]. . . . .	23
3-2.	Molienda, compactación de la mezcla de óxidos y puesta en el horno de la muestra. . . . .	24
3-3.	Ejemplo de óxidos y balanza de precisión. . . . .	26
3-4.	Primera, segunda y tercera rampas múltiples de temperatura vs. tiempo a las cuales fueron expuestas las muestras obtenidas por SSR. . . . .	27

<b>3-5.</b> Esquema de los cambios de microestructura durante la sinterización de fase líquida [10]. . . . .	30
<b>3-6.</b> Micrografías obtenidas con electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha) donde se observa la microestructura de una perovskita de $Bi_{1-x}R_xFe_{1-y}Mn_yO_3$ ( $R =$ tierra rara) obtenida luego de pasar por la técnica de sinterización de fase líquida. (Agradecimiento al grupo JEOL México por estas medidas, realizadas con el equipo FE SEM modelo JSM-IT500HR). . . . .	30
<b>3-7.</b> Esquema del mecanismo de difracción en cristales. La diferencia de caminos entre los rayos 1 y 2 es $SQ + QT = 2PQ \sin \theta$ [11]. . . . .	32
<b>3-8.</b> Arreglo geométrico del difractómetro de rayos X [12]. . . . .	33
<b>3-9.</b> Esquema de los componentes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) [13]. . . . .	35
<b>3-10.</b> Zona de interacción de electrones y átomos de la muestra bajo la superficie de la muestra [12]. . . . .	37
<b>3-11.</b> (a) Esquema del anillo superconductor donde se muestran las dos junturas de Josephson. (b) Voltaje de salida como función del flujo aplicado. Una pequeña señal de flujo produce una oscilación de voltaje a través del SQUID, que los componentes electrónicos convencionales pueden medir [14]. . . . .	38
<b>3-12.</b> Magnetómetros de SQUID usados para llevar a cabo las medidas magnéticas de las perovskitas. Fotos reproducidas con el permiso del <i>IFW-Dresden</i> . . . . .	39
<b>4-1.</b> Evolución estructural de la muestra $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ con $x = 0,00$ usando la técnica de difracción de rayos X. SSR corresponde a síntesis de estado sólido y LPS corresponde a síntesis por reacción de fase líquida. El difractograma de la parte inferior corresponde a la muestra después de ser mezclada, pero sin tratamiento térmico. . . . .	43
<b>4-2.</b> Evolución estructural de la muestra $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ con $x = 0,05$ usando la técnica de difracción de rayos X. SSR corresponde a síntesis de estado sólido y LPS corresponde a síntesis por reacción de fase líquida. El difractograma de la parte inferior corresponde a la muestra después de ser mezclada, pero sin tratamiento térmico. . . . .	44
<b>4-3.</b> Evolución estructural de la muestra $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ con $x = 0,15$ usando la técnica de difracción de rayos X. SSR corresponde a síntesis de estado sólido y LPS corresponde a síntesis por reacción de fase líquida. El difractograma de la parte inferior corresponde a la muestra después de ser mezclada, pero sin tratamiento térmico. . . . .	45

- 4-4. Evolución estructural de la muestra  $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  con  $x = 0,25$  usando la técnica de difracción de rayos X. SSR corresponde a síntesis de estado sólido y LPS corresponde a síntesis por reacción de fase líquida. El difractograma de la parte inferior corresponde a la muestra después de ser mezclada, pero sin tratamiento térmico. . . . . 46
- 4-5. Evolución estructural de la muestra  $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  con  $x = 0,35$  usando la técnica de difracción de rayos X. SSR corresponde a síntesis de estado sólido y LPS corresponde a síntesis por reacción de fase líquida. El difractograma de la parte inferior corresponde a la muestra después de ser mezclada, pero sin tratamiento térmico. . . . . 47
- 4-6. Evolución estructural de la muestra  $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  con  $x = 0,50$  usando la técnica de difracción de rayos X. SSR corresponde a síntesis de estado sólido y LPS corresponde a síntesis por reacción de fase líquida. El difractograma de la parte inferior corresponde a la muestra después de ser mezclada, pero sin tratamiento térmico. . . . . 48
- 4-7. Patrones de difracción para el conjunto de materiales tipo perovskita  $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  evidenciando los cambios de fase estructural a medida que se aumentan los porcentajes de sustitución de Bi por Nd. La evolución se muestra en forma ascendente, desde una fase romboédrica hasta una fase ortorrómbica, para un contenido del 0% hasta el 50% de Nd, respectivamente . . . . . 49
- 4-8. Interface del programa *PANalytical X'Pert HighScore Plus* [15], en el momento en que se identifica la fase para la muestra  $Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  con contenido del 35% de Nd. La base de datos arroja una coincidencia total con la fase cristalográfica de la estructura  $NdFeO_3$  . . . . . 50
- 4-9. Observación de la fase que más coincide para la muestra con 35% de contenido de  $Nd$  cuando se analizan los difractogramas por medio del programa *PANalytical X'Pert HighScore Plus* [15] . . . . . 51
- 4-10. Refinamientos para el conjunto de perovskitas complejas  $Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  sintetizadas por LPS. Se usó el método Rietveld a través del programa Full-Prof [16]. . . . . 52
- 4-11. Representación estructural, mostrando la celda unitaria, para las perovskitas  $Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  realizadas con el programa *VESTA* [17]. En los extremos superior derecho e inferior izquierdo se ven las convenciones de color. 54
- 4-12. Representación estructural, mostrando los octaedros, para las perovskitas  $Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  realizadas con el programa *VESTA* [17]. En los extremos superior derecho e inferior izquierdo se ven las convenciones de color. 55
- 4-13. Resultados de TEM para la perovskita  $Bi_{0,85}Nd_{0,15}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ . Agradecimientos al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) en Chihuahua - México por las medidas. . . . . 56

4-14.	Resultados de TEM para la perovskita $Bi_{0,85}Nd_{0,15}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ con la estructura simulada en VESTA superpuesta. Los círculos rojos corresponden a los átomos de $Bi/Nd$ y los verdes a los de $Fe/Mn$ . Agradecimientos al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) en Chihuahua - México por las medidas. . . . .	57
4-15.	Micrografías tomadas con electrones secundarios (derecha) y electrones retrodispersados (izquierda) con una magnificación de 10 kx. . . . .	58
4-16.	Micrografías tomadas con electrones secundarios (derecha) y electrones retrodispersados (izquierda) con una magnificación de 22 kx. . . . .	59
4-17.	Micrografías tomadas con electrones secundarios (derecha) y electrones retrodispersados (izquierda) con una magnificación de 10 kx. . . . .	60
4-18.	Micrografías tomadas con electrones secundarios (derecha) y electrones retrodispersados (izquierda) con una magnificación de 22 kx, excepto la correspondiente a $x = 0,00$ que tiene magnificación de 10 kx. . . . .	61
4-19.	Comparación del tamaño de grano para las perovskitas con $x = 0,00$ . Las imágenes superiores corresponden a las muestras obtenidas por LPS y las inferiores a las muestras obtenidas por SSR. . . . .	62
4-20.	Comparación del tamaño de grano para las perovskitas con $x = 0,35$ . Las imágenes superiores corresponden a las muestras obtenidas por LPS y las inferiores a las muestras obtenidas por SSR. . . . .	63
4-21.	Espectro de energía obtenido a partir de la técnica de EDS. . . . .	64
4-22.	Error porcentual entre la cantidad nominal de elemento presente en la composición química versus cantidad del mismo elemento medido con la técnica de EDS. . . . .	66
4-23.	Curvas isotérmicas de magnetización en función de un campo magnético externo, obtenidas a una temperatura de 5 K y 300 K. . . . .	68
4-24.	Curvas isotérmicas de magnetización en función de un campo magnético externo, obtenidas a una temperatura de 5 K y 300 K. . . . .	69
4-25.	Curvas isotérmicas de magnetización en función de un campo magnético externo, obtenidas a una temperatura de 5 K y 300 K. . . . .	70
4-26.	Curvas isotérmicas de magnetización en función de un campo magnético externo, obtenidas a una temperatura de 5 K y 300 K. . . . .	71
4-27.	Curvas isotérmicas de magnetización en función de un campo magnético externo, obtenidas a una temperatura de 5 K y 300 K. . . . .	72
4-28.	Curvas isotérmicas de magnetización en función de un campo magnético externo, obtenidas a una temperatura de 5 K y 300 K. . . . .	73
4-29.	Curvas de magnetización en función de la temperatura obtenidas con diferentes valores de campo magnético para la perovskita $BiFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ . . . . .	77
4-30.	Curvas de magnetización en función de la temperatura obtenidas con diferentes valores de campo magnético para la perovskita $Bi_{0,95}Nd_{0,05}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ . . . . .	82

4-31.	Curvas de magnetización en función de la temperatura obtenidas con diferentes valores de campo magnético para la perovskita $Bi_{0,85}Nd_{0,15}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ .	88
4-32.	Curvas de magnetización en función de la temperatura obtenidas usando un campo magnético de 1000 Oe para la perovskita $Bi_{0,75}Nd_{0,25}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ .	89
4-33.	Curvas de magnetización en función de la temperatura obtenidas con diferentes valores de campo magnético para la perovskita $Bi_{0,65}Nd_{0,35}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ .	93
4-34.	Curvas de magnetización en función de la temperatura obtenidas con diferentes valores de campo magnético para la perovskita $Bi_{0,50}Nd_{0,50}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ .	97
4-35.	Curvas de susceptibilidad AC de la parte real en función de la temperatura con $H_{DC} = 1000$ Oe y $H_{AC} = 5$ Oe para frecuencias de 200 Hz, 500 Hz y 1000 Hz.	102
4-36.	Curvas de susceptibilidad AC de la parte imaginaria en función de la temperatura con $H_{DC} = 1000$ Oe y $H_{AC} = 5$ Oe para frecuencias de 200 Hz, 500 Hz y 1000 Hz.	103
4-37.	Ajuste de Curie-Weiss sobre las curvas de la parte real de la susceptibilidad AC en función de la temperatura para frecuencias de 200 Hz, 500 Hz y 1000 Hz.	105
4-38.	Ajuste Lorentziano sobre las curvas de la parte imaginaria de la susceptibilidad AC en función de la temperatura para frecuencias de 200 Hz, 500 Hz y 1000 Hz.	107
4-39.	Comportamiento de la temperatura de pico en función de la frecuencia.	108
A-1.	Los quince sistemas, grupos espaciales, grados de libertad, número de sitios de Wyckoff independientes y número de estructuras observadas reportadas para un catión del octaedro [18].	113

# Lista de Tablas

3-1.	Óxidos precursores usados para la síntesis de las perovskitas y la cantidad de masa usada para la reacción de un gramo de muestra. . . . .	25
3-2.	Temperaturas y tiempos de sinterizado por <i>LPS</i> para el conjunto de perovskitas.	31
4-1.	Parámetros cristalográficos obtenidos a partir de los refinamientos. . . . .	53
4-2.	Comparación entre la composición química nominal por elemento y la composición medida usando EDS para cada una de las perovskitas con sustitución de <i>Nd</i> . A cada muestra se le midieron entre 12 y 14 puntos en zonas aleatorias.	65
4-3.	Datos de magnetización y campo correspondientes a las curvas de magnetización isotérmica tomadas a una temperatura de 5K. $M_s$ Magnetización de saturación, $M_r$ Magnetización de remanencia, $H_c$ Campo coercitivo. . . . .	74
4-4.	Temperaturas de compensación para la perovskita $BiFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ obtenidas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético externo. . . . .	78
4-5.	Temperaturas de compensación para la perovskita $Bi_{0,95}Nd_{0,05}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ obtenidas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético externo. . . . .	82
4-6.	Temperaturas de compensación para la perovskita $Bi_{0,85}Nd_{0,15}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ obtenidas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético externo. . . . .	88
4-7.	Temperaturas de compensación para la perovskita $Bi_{0,75}Nd_{0,25}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ obtenidas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura para un campo magnético externo de 1000 Oe. . . . .	89
4-8.	Temperaturas de compensación para la perovskita $Bi_{0,65}Nd_{0,35}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ obtenidas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético externo. . . . .	93
4-9.	Temperaturas de compensación para la perovskita $Bi_{0,50}Nd_{0,50}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ obtenidas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético externo. . . . .	98

# Capítulo 1

## Introducción

Hacia los años 60's un nuevo tipo de materiales llamados *ferroelectromagnets* llamó la atención de la comunidad de investigadores en esta área. Pues la búsqueda de nuevos compuestos ferroeléctricos llevó a un grupo de físicos de Leningrado, en 1958, a descubrir los ferroeléctricos que tienen estructura tipo perovskita con un contenido considerable de iones de hierro. Este hecho dió motivos para esperar que los compuestos con estructura tipo perovskita pudieran ser simultáneamente ferroeléctricos y ferro-(antiferro)magnéticos [7].

El interés hoy en día sigue latente por los materiales multiferróicos debido principalmente a las amplias posibilidades de sus aplicaciones. De hecho, las tendencias hacia la miniaturización de dispositivos es uno de los mayores alicientes para investigar cómo combinar propiedades electrónicas y magnéticas en materiales multifuncionales, de modo que un solo componente de dispositivo pueda realizar más de una tarea. Los materiales multiferróicos, ferroeléctricos, ferromagnéticos son particularmente atractivos no solo porque tienen las propiedades de ambos compuestos originales, sino también porque las interacciones entre las polarizaciones magnética y eléctrica conducen a funcionalidades adicionales. Por ejemplo, el efecto magnetoeléctrico (la inducción de una magnetización por un campo eléctrico, o de una polarización por un campo magnético) podría producir paradigmas de dispositivos completamente nuevos, como el almacenamiento de datos magnéticos controlados por un campo eléctrico [19].

La ferrita de bismuto  $BiFeO_3$  sigue siendo, aún en nuestros días, el ejemplo prototípico de un multiferróico. Este material presenta una estructura química y cristalina relativamente simple y al mismo tiempo propiedades diversas que lo catalogan como un buen sistema modelo para fundamentos teóricos y experimentales [8]. Además, es tal vez el único material que es magnético y fuertemente ferroeléctrico a temperatura ambiente. Sin embargo, por otro lado, sus inusuales propiedades de simetría magnética (violación de simetría espacial y temporal tanto en su cristal como estructuras magnéticas) da lugar a una variedad de consecuencias no triviales, que incluyen [7]:

- La coexistencia única de ferromagnetismo débil y magnetoelectricidad lineal.
- Un momento toroidal, es decir, un tipo especial de ordenamiento magnético.
- La existencia de una estructura de giro modulada inconmensurablemente, previamente solo observada en metales magnéticos.

La historia de la ferrita de bismuto es una ilustración útil de cómo el vaivén entre los esfuerzos teóricos y experimentales han permitido el avance en el campo de los multiferróicos e impulsa desarrollos en la metodología teórica y de técnicas experimentales [20]. Sin embargo, es posible que su potencial nunca se explote por completo, pues las dificultades persisten ya que el intercambio magnetoeléctrico y el ferromagnetismo débil se bloquean dentro de un *spin cicloide*. Un problema fundamental es que las configuraciones electrónicas que favorecen el magnetismo son antagónicas a las que favorecen la polarización [8]. El ordenamiento magnético se rige por la interacción de intercambio de los espines electrónicos, mientras que el ordenamiento ferroeléctrico se rige por la redistribución de la densidad de carga en la red. De hecho, la gran polarización ferroeléctrica, impulsada por el par estereoquímicamente activo  $Bi^{3+}$ , está motivando la investigación de su comportamiento puramente ferroeléctrico para posibles aplicaciones en memorias ferroeléctricas [21].

En los últimos años, las investigaciones han demostrado que las propiedades multiferróicas de la ferrita de bismuto se pueden mejorar al hacer sustituciones parciales ya sea en el sitio  $A$  o  $B$  de la perovskita, y en algunos casos en los dos [22, 23, 24, 25]. También se han visto muy buenos resultados cuando se utilizan tierras raras para las sustituciones en el sitio del  $Bi$  [26, 27, 28, 29] y  $Mn$  en el sitio del  $Fe$  [30, 31, 32].

Es innegable que el desarrollo tecnológico actual exige conocer las propiedades de los nuevos materiales desarrollados en los laboratorios, por esta razón, su caracterización llega a ser un hecho completamente indispensable en la investigación básica de éstos. Por lo tanto, está demostrado que conocer todas sus propiedades permite encontrar las aplicaciones deseadas. Es así como se plantea este proyecto, teniendo como objetivo continuar con los aportes a las investigaciones que toman como base a la ferrita de bismuto, buscando mejorar las propiedades que ésta presenta y abriendo la posibilidad de encontrar nuevas.

La propuesta de investigación entonces se basa en fijar una sustitución del 30% de  $Mn$  en el lugar del  $Fe$  y hacer sustituciones parciales de  $Nd$  en el lugar del  $Bi$ , por lo tanto la estructura de los materiales a sintetizar se describe por la siguiente fórmula:  $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ . Con las sustituciones se busca modificar, mejorar y estabilizar las propiedades de la ferrita de bismuto. Adicional a esto, puesto que uno de los problemas de sintetizar materiales que contienen bismuto es la volatilidad de éste a altas temperaturas, se propone desarrollar los materiales a partir de dos métodos de síntesis, comparando cuál de estos es más conveniente.

En el capítulo dos se hace un breve repaso de los conceptos que tienen que ver con perovskitas, propiedades magnéticas de los materiales y se explican con detalle los dos métodos de síntesis que se emplearon. En el capítulo tres, se explican los principios básicos de los métodos experimentales y los equipos con los que se hicieron las diferentes medidas de los materiales obtenidos. En el capítulo cuatro, se muestran los resultados y análisis que permiten hacer las correspondientes caracterizaciones estructurales, morfológicas, composicionales y magnéticas. Por último, en el capítulo cinco se presentan las conclusiones y recomendaciones basadas en esta investigación.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

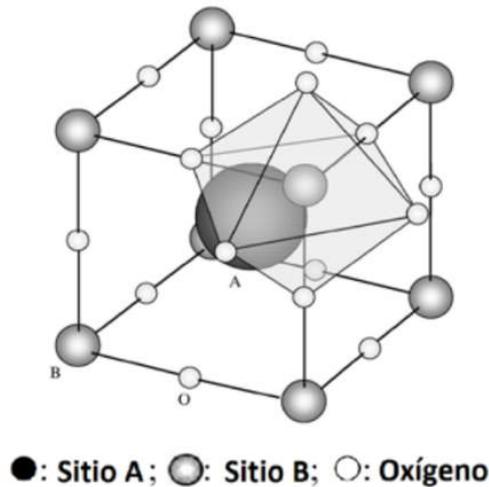
### 2.1. Perovskitas

En el año de 1839, el mineralogista Gustav Rose descubrió el mineral titanato de calcio  $CaTiO_3$ . A este mineral, le asignó el nombre de perovskita en honor al dignatario ruso Lev Alexeievich von Perovsky [33]. A partir de ese hecho, el nombre perovskita ha sido aplicado a diferentes cristales naturales y sintéticos que presentan una estructura y estequiometría similar a este mineral.

Muchos de los primeros trabajos desarrollados en el área de las perovskitas sintéticas fueron hechos por V.M. Goldschmidt [33], quien desarrolló el modelo del factor de tolerancia (ver numeral 2.1.2), que sigue siendo hasta hoy en día una herramienta fundamental para las investigaciones con este tipo de materiales. De acuerdo con la literatura relacionada con el tema de perovskitas, se ha demostrado tanto de manera teórica como experimental, que éstas exhiben muchas propiedades físicas y químicas de gran interés. Pueden presentar estructuras electrónicas, desde aislantes hasta metálicos, e incluso espínmetálicos con conductividad eléctrica de espín polarizado y también pueden mostrar superconductividad. Presentan órdenes magnéticos que van desde antiferromagnéticos hasta ferri- y ferromagnéticos, pero adicionalmente pueden mostrar frustración magnética sin orden aparente de largo alcance [34]. Y lo que es aún más llamativo de estos materiales, es que pueden llegar a mostrar algunas de estas propiedades de manera simultánea, como por ejemplo, la ferrita de bismuto  $BiFeO_3$ , que es un material multiferrítico [29].

#### 2.1.1. Descripción general de la estructura perovskita

Idealmente, las perovskitas presentan una estequiometría de la forma  $ABX_3$ . La estructura cristalina general consta de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes  $A$ ,  $B$  y  $X$  presentes en una proporción 1 : 1 : 3. Los átomos  $A$  y  $B$  son cationes y los átomos  $X$  son



**Figura 2-1:** Diagrama esquemático de la estructura ideal tipo perovskita  $ABO_3$  [1].

aniones no metálicos. El catión  $A$  por lo general presenta un tamaño más grande que el  $B$  y se ubica en el centro del cubo. El catión  $B$  ocupa los ocho vértices del cubo y en las aristas se encuentran centrados los aniones  $X$ .

La estructura de la perovskita se puede esquematizar como una red tridimensional que comparte octaedros  $BX_6$  desde una de sus esquinas. Así, la red presenta una disposición cúbica, con el catión  $A$  ubicado en su centro y en coordinación con 12 aniones de oxígeno. En los vértices, se encuentran los octaedros formados por el catión  $B$  y seis oxígenos  $O$  como se ve en la figura 2-1. Las perovskitas con la estructura ideal, cristalizan con simetría cúbica en el grupo espacial  $Pm - 3m$  ( $\# 221$ ), con un parámetro de red  $a_0 \approx 4\text{\AA}$  y las siguientes posiciones de Wyckoff:  $1b(1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $1a(0, 0, 0)$  y  $3d(1/2, 0, 0)$  para los átomos  $A$ ,  $B$  y  $X$  respectivamente.

Con el objetivo de modificar las perovskitas conocidas actualmente para obtener nuevas propiedades físicas y contribuir a las investigaciones en esta área, se combinan elementos como el bismuto, el bario, el potasio, los elementos de las tierras raras, para ocupar las posiciones  $A$  y alrededor de 50 elementos estables de la tabla periódica, para ocupar las posiciones  $B$ . La posición  $X$  generalmente es ocupada por el oxígeno, pero en algunos casos puede ser ocupada por miembros de la familia de los halógenos como flúor, cloro y bromo. Es importante resaltar el hecho de que a través del tiempo las investigaciones han mostrado que casi todos los elementos de la tabla periódica, excepto los gases nobles, se han incorporado en la estructura perovskita, obteniendo resultados exitosos.

### 2.1.2. Factor de Tolerancia

El factor de tolerancia de Goldschmidt se utiliza como un indicador de la estabilidad y distorsión de las estructuras cristalinas tipo perovskita. Puesto que es un parámetro que se relaciona con la simetría del sistema, afecta las propiedades físicas de la perovskita, especialmente las de tipo eléctrico.

En el caso de las perovskitas regidas por la fórmula ideal anteriormente mencionada, este factor está descrito por la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2-1)$$

donde  $r_A$  es el radio del catión  $A$ ,  $r_B$  es el radio del catión  $B$  y  $r_O$  es el radio del anión.

Goldshmidt asegura que el factor de tolerancia es una variable que se debe tener en cuenta para determinar el tamaño de los cationes que permiten formar una fase tipo perovskita [35].

Tres situaciones se pueden deducir a partir de los valores que toma el factor de tolerancia:

- $\tau = 1$ , se obtiene una estructura con simetría cúbica, minimizando la tensión del enlace. Este caso es el de perovskita cúbica ideal.
- $\tau > 1$ , se obtienen estructuras distorsionadas, por lo general de tipo hexagonal. Los cationes  $A$  tienen mayor tamaño que los  $B$ .
- $\tau < 1$ , se obtienen estructuras distorsionadas, ortorrómbicas y tetragonales cuya simetría es baja.

### 2.1.3. Inclinaciones de los octaedros y notación

En las estructuras tipo perovskita el catión  $A$  del centro puede llegar a ser demasiado pequeño comparado con los cationes  $B$  que están en los vértices, lo cual provoca un desplazamiento de las posiciones de equilibrio de los aniones  $O$  y los cationes  $B$ . Estos movimientos pueden representarse asociando a la celda unitaria ideal con un cúmulo de poliedros y no con un cubo sencillo. Cada catión  $B$ , que define el vértice de los cubos vecinos, está fuertemente unido a los seis aniones que lo rodean pertenecientes a cada una de las seis aristas del cubo que convergen en el vértice. Los aniones definen los vértices de un octaedro. El catión  $A$ , anteriormente visto como el centro de un cubo, se considera ahora rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos, cada uno de los cuales contiene un catión  $B$  en el centro.

Como se dijo anteriormente, entre las perovskitas, pueden encontrarse algunas que difieren de la forma y composición ideal. La celda unitaria se expande cuando se presentan más de dos tipos de cationes en una fase. Por ejemplo, se presentan perovskitas complejas dobles cuando se sustituye uno de los cationes  $A$  ó  $B$  en proporción 1 : 1, con fórmulas  $(AA')BO_6$

o  $A(BB')O_6$ . Aparte de estas perovskitas, también se presentan casos donde se hacen sustituciones parciales de los cationes  $A$  o  $B$ . La sustitución puede llegar a alterar la estructura debido a diferentes tamaños de los cationes, mientras que la sustitución con cationes no isovalentes da lugar a una mezcla de valencia en los materiales. Por lo tanto, la sustitución da lugar a cambios en las propiedades de los compuestos originales y así, generar nuevas características en los materiales.

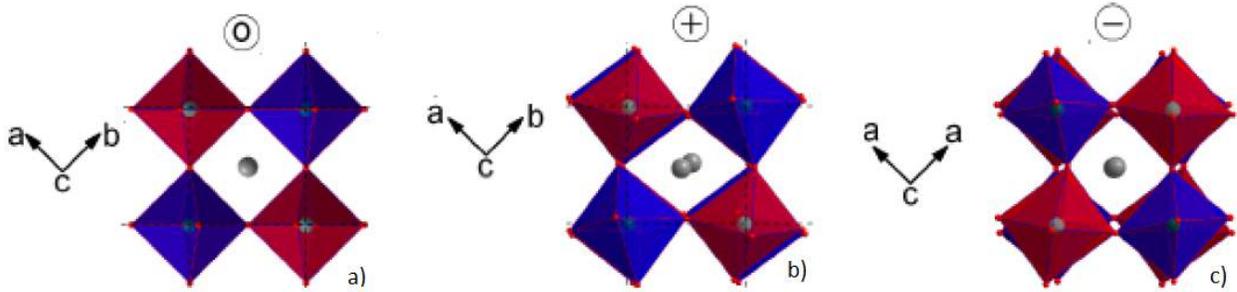
El tipo de estructura original (cúbica) se le denomina como el aristotipo y las perovskitas distorsionadas se designan como hetotipo. Hay tres tipos diferentes de distorsiones entre las que se incluyen: distorsiones de unidades octaédricas  $BO_6$ , desplazamientos de los cationes  $B$  dentro del octaedro y distorsiones de la inclinación octaédrica. Las distorsiones del octaedro  $BO_6$  frecuentemente resultan de factores electrónicos. Disminuyendo la simetría de los octaedros se elimina la degeneración electrónica. Una distorsión en las longitudes de enlace  $B - O$  produce una estabilización energética. Las distorsiones de Jahn Teller<sup>1</sup> típicamente ocurren sin una desviación mayor de los ángulos de enlace  $O - B - O$  desde los valores ideales de  $90^\circ$  y  $180^\circ$  [18].

Los cationes  $A$  de gran tamaño estiran los enlaces del octaedro, haciendo que su volumen aumente y se reduzca el enlace  $B - O$ . Cuando el catión  $A$  es demasiado pequeño con relación a los cationes  $B$ , los octaedros, cuyos ejes están alineados en una perovskita ideal, se inclinan y giran. Entonces la estructura colapsa alrededor de los cationes  $A$ , bajando la simetría y alterando las propiedades elásticas, magnéticas, eléctricas, entre otras. Para acomodar el tamaño de los cationes, los octaedros se inclinan en torno a los ejes de la celda pseudocúbica, mejorando el empaquetamiento y disminuyendo la energía del cristal [36].

## Notación de Glazer

La clasificación de la inclinación de los octaedros en las perovskitas condujo al desarrollo de una notación estándar para describir el tipo de distorsiones. El más común de éstos fue desarrollado por Glazer [37]. En esta notación, se describe un sistema inclinado por rotaciones de los octaedros  $BO_6$  alrededor de los tres ejes cartesianos ortogonales, que coinciden con los tres ejes ( $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ) para la perovskita aristotipo con una celda unitaria de tipo cúbica. Glazer propone usar tres letras con superíndices para indicar los tres ejes, así:  $a^\# b^\# c^\#$ .

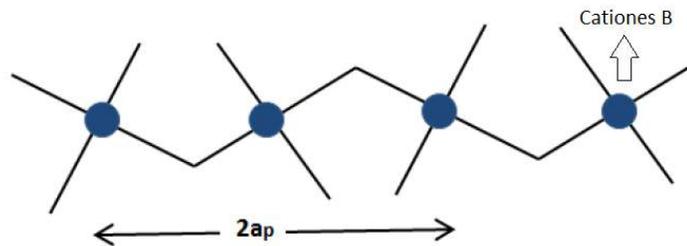
<sup>1</sup>El efecto Jahn-Teller tiene que ver con la deformación de los poliedros de coordinación. Si en una configuración de alta simetría hay estados electrónicos degenerados, los átomos ligados al átomo central tienden a adoptar configuraciones de más baja simetría, disminuyendo la degeneración y por lo tanto la energía del sistema.



**Figura 2-2:** Representación de la inclinación de los octaedros en perovskitas. a) Ausencia de giros  $a^0b^0c^0$  b) Inclinación en fase  $a^+b^+c^+$  c) Inclinación en desfase  $a^+a^-c^+$  [2].

Por otra parte, la inclinación de los octaedros puede darse en fase o en desfase, a lo cual corresponden los superíndices + y – respectivamente. Si además, la inclinación es igual alrededor de dos ejes diferentes, se usa la misma letra para ambos ejes. El superíndice 0 significa que no hay inclinación en dicho eje, tal como se aprecia en la figura 2-2 a). Por ejemplo, el sistema inclinado  $a^0a^0c^-$ , indica que sólo se presenta rotación alrededor del eje Z y se encuentra en desfase. Ejemplos de la inclinación que presentan los octaedros se pueden ver en la figura 2-2 b) y c).

Cuando se presentan giros en los octaedros, una consecuencia relevante es que los parámetros de red se doblan debido a que el enlace que existe entre el catión B con el anión O hace que los octaedros se inclinen en dirección opuesta a la del octaedro vecino (ver figura 2-3)



**Figura 2-3:** Esquematización de la inclinación de los octaedros sobre un eje normal al plano del papel.

Se presentan entonces unos ángulos de giro  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  a lo largo de las direcciones  $[100]$ ,  $[010]$  y  $[001]$  respectivamente, siendo ángulos diferentes a los de la celda unitaria. Así las nuevas longitudes axiales pseudocúbicas se expresan como [38]:

$$a_p = a_0 \cos \beta \cos \gamma, \quad b_p = a_0 \cos \alpha \cos \gamma, \quad c_p = a_0 \cos \alpha \cos \beta, \quad (2-2)$$

donde  $a_p$ ,  $b_p$  y  $c_p$  corresponden a las longitudes de la subcelda pseudocúbica,  $a_0$  es la distancia anión-anión del centro del octaedro.

Reordenando las ecuaciones 2-3, se obtienen las siguientes relaciones:

$$\frac{a_p}{b_p} = \frac{\cos \beta}{\cos \alpha}, \quad \frac{b_p}{c_p} = \frac{\cos \gamma}{\cos \beta}, \quad \frac{c_p}{a_p} = \frac{\cos \alpha}{\cos \gamma}, \quad (2-3)$$

así, la igualdad de dos ángulos de giro supone la igualdad de dos parámetros de celda.

La inclinación de los octaedros reduce la simetría de la perovskita cuya inclinación no está distorsionada. Glazer derivó 23 sistemas diferentes de inclinación que conducen a 15 diferentes grupos espaciales obtenidos por inspección. Howard y Stokes [39] llevaron a cabo un análisis teórico de grupos y encontraron que ocho de los sistemas inclinados de Glazer eran redundantes porque se les imponía una mayor simetría que la requerida por la simetría del grupo espacial. Usando esta aproximación, hay 15 sistemas de inclinación que se pueden presentar en cristales reales, cada uno con un grupo espacial diferente. Los quince sistemas de inclinación con su grupo espacial, grados de libertad, número de sitios Wyckoff para cada ión y el número aproximado de estructuras experimentales reportadas se muestran en la tabla del apéndice A, para un catión en el octaedro [18].

## 2.2. Propiedades magnéticas de los materiales

Los materiales magnéticos se pueden clasificar como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, etc. Estas propiedades varían de acuerdo al comportamiento de los electrones en el átomo, los cuales presentan un momento magnético en virtud de su movimiento. Aunque el núcleo también presenta un momento magnético, éste es muy pequeño comparado con el de los electrones y por lo tanto no afecta las propiedades magnéticas macroscópicas.

### 2.2.1. Momento magnético

Los electrones presentan dos tipos de movimiento los cuales tienen un momento magnético asociado. Éstos son, el orbital y el de espín. Según el modelo simple, un electrón que se mueve en una órbita alrededor de un núcleo, tiene un momento magnético ( $\mathbf{m}_L$ ) proporcional a su momento angular ( $\mathbf{L}$ ), dado por

$$\mathbf{m}_L = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L}, \quad (2-4)$$

donde  $e = 1,6 \times 10^{-19} C$  es la carga y  $m_e = 9,1 \times 10^{-31} kg$  es la masa del electrón, respectivamente.

Así mismo, se presenta una contribución ( $\mathbf{m}_S$ ) al momento magnético total ( $\mathbf{m}$ ), debida al momento angular del espín ( $\mathbf{S}$ ), dada por

$$\mathbf{m}_S = -\frac{e}{m_e} \mathbf{S}. \quad (2-5)$$

Con base en estudios teóricos y experimentales se ha encontrado que el momento magnético debido al espín del electrón es

$$\begin{aligned}\mu_{spin} &= \frac{eh}{4\pi mc} = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg/Oe ó emu (cgs)} \\ \mu_{spin} &= \frac{eh}{4\pi m} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T ó Am}^2 \text{ (SI)}.\end{aligned}\tag{2-6}$$

### 2.2.2. Inducción magnética y magnetización

La *inducción magnética*  $\mathbf{B}$ , es la respuesta de un material cuando se somete a un campo magnético  $\mathbf{H}$ . La relación que hay entre estas dos unidades se da a través de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}\mathbf{B} &= \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad (\text{cgs}) \\ \mathbf{B} &= \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (\text{SI}),\end{aligned}\tag{2-7}$$

donde  $\mathbf{M}$  es la magnetización del medio y  $\mu_0$  es la permeabilidad del espacio vacío [3].

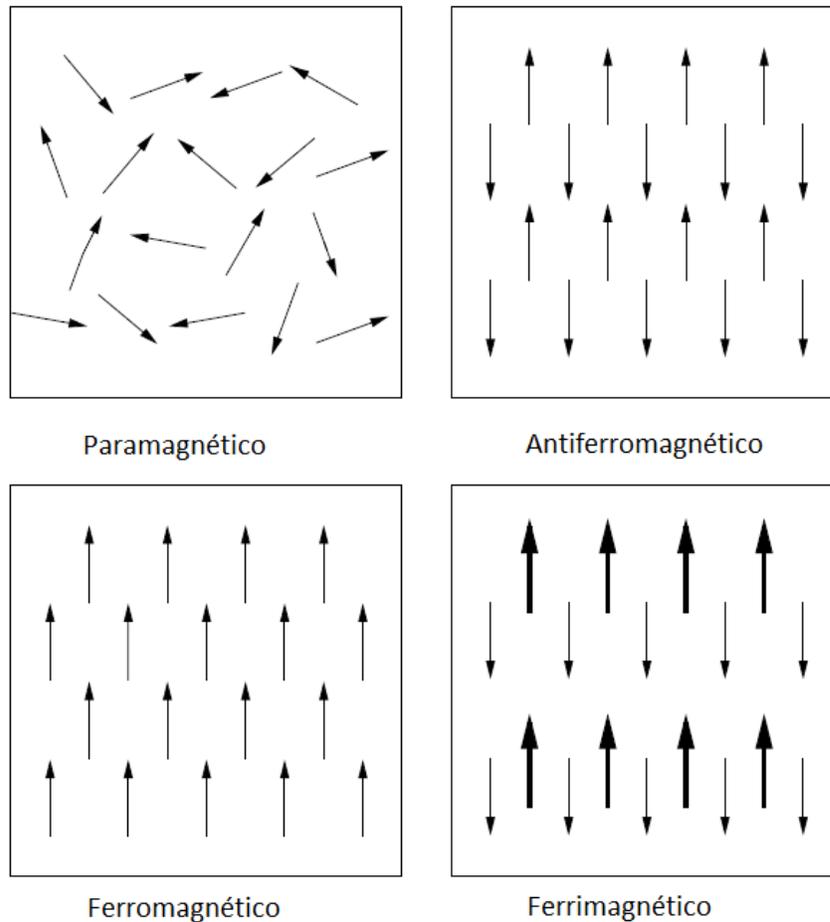
La *magnetización* es una propiedad del material que depende de los momentos magnéticos de los iones constituyentes, átomos o moléculas, y de cómo estos momentos dipolares interactúan unos con otros.  $\mathbf{M}$  se define como el momento magnético por unidad de volumen,

$$\mathbf{M} = \frac{\mu}{V} \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3} \quad (\text{en cgs}).\tag{2-8}$$

### 2.2.3. Momentos magnéticos de los átomos

El momento magnético del átomo es el vector suma de todos sus momentos electrónicos, entonces surgen dos posibilidades:

- El momento magnético de los electrones se orienta de tal manera que uno se cancela con otro y el átomo no tiene un momento magnético neto. Esta condición se conoce como **diamagnetismo**. Visto de otra manera, si la *densidad de flujo* denotada por  $\phi$  ( $\mathbf{B} = \phi/A$ , donde  $A$  es el área) dentro es menor que fuera del material, éste es diamagnético. Estos materiales tienden a excluir el campo magnético de su interior. Ejemplos de materiales diamagnéticos son el *Bi* y el *He*.
- La cancelación de los momentos solamente se da de forma parcial y entonces el átomo queda con un momento magnético neto. La sustancias compuestas por este tipo de átomos son **para-**, **ferro-**, **antiferro-** ó **ferrimagnéticas** (ver figura 2-4). Tomando de nuevo el concepto de flujo magnético, si  $\phi$  dentro del material es levemente mayor que fuera, éste puede ser paramagnético, por ejemplo el *Na* y el *Al* ó antiferromagnético, por ejemplo el *FeO* y el *MnO*. Pero si  $\phi$  dentro del material llega a ser mucho más grande que fuera del mismo, el material será ferro- o ferrimagnético.



**Figura 2-4:** Representación esquemática del ordenamiento de los dipolos magnéticos en materiales magnéticos [3].

#### 2.2.4. Susceptibilidad y Permeabilidad

La *susceptibilidad* es la respuesta que presenta un material cuando sobre él se aplica un campo magnético. Se define como la relación que hay entre la magnetización  $\mathbf{M}$  y el campo  $\mathbf{H}$ , así

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \quad \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3\text{Oe}}. \quad (2-9)$$

Con base en la susceptibilidad también se pueden clasificar los materiales de la siguiente manera:

- Si  $\chi < 0$ , en cuyo caso  $\mathbf{M}$  está opuesto a  $\mathbf{H}$ , la muestra es diamagnética.
- Si  $\chi > 0$ , en cuyo caso  $\mathbf{M}$  está en la misma dirección que  $\mathbf{H}$ , la muestra es paramagnética.

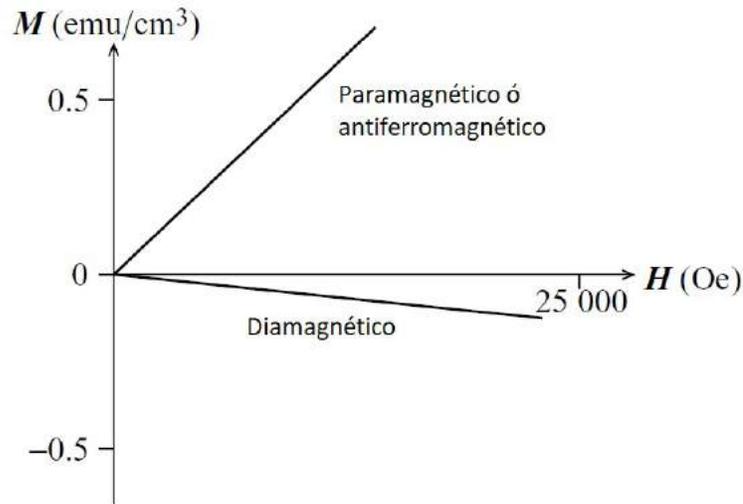
Adicionalmente, existe una cantidad física que indica qué tan permeable es el material al campo magnético aplicado, llamada *permeabilidad*, la cual relaciona la inducción magnética  $\mathbf{B}$  con el campo  $\mathbf{H}$  de la siguiente manera

$$\mu = \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{H}} \quad (2-10)$$

Si un material concentra una gran cantidad de densidad de flujo en su interior, presenta una gran permeabilidad.

### 2.2.5. Diamagnetismo

Las sustancias diamagnéticas son aquellas que exhiben magnetismo negativo, ver la figura 2-5. Al ser expuestas a un campo magnético, estas sustancias presentan una reacción particular que permiten sumar el efecto sobre todos los electrones del átomo, pero cada uno de ellos actúa independientemente de los demás. Los electrones que constituyen una capa cerrada usualmente tienen orientados sus momentos de espín y orbital, de tal manera que el átomo como un todo no tiene momento magnético neto. Por ejemplo, los gases nobles como el  $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ , etc., tienen su estructura electrónica de capas cerrada, así que son diamagnéticos. Otro ejemplo es la molécula de  $NaCl$  donde el enlace iónico permite que cada uno de los elementos complete su capa y por lo tanto ambos quedan diamagnéticos [4].



**Figura 2-5:** Curvas esquemáticas de magnetización para materiales diamagnéticos, paramagnéticos y antiferromagnéticos [3].

### 2.2.6. Paramagnetismo

De acuerdo con la teoría de Pierre Curie <sup>2</sup>, la susceptibilidad de la masa  $\chi_m$  es independiente de la temperatura para los diamagnéticos, pero ésta varía en forma inversa con la temperatura absoluta para los paramagnéticos, estableciendo así la ley de Curie:

$$\chi_m = \frac{C}{T}. \quad (2-11)$$

$C$  es la *constante de Curie*, definida como

$$C = \frac{N\mu^2}{3Ak}, \quad (2-12)$$

donde  $N$  es el número de Avogadro,  $\mu$  es el momento magnético neto por átomo,  $A$  es el peso atómico y  $k$  es la constante de Boltzmann.

Esta ecuación es un caso especial de una ley más general llamada *Ley de Curie-Weiss*:

$$\chi_m = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}, \quad (2-13)$$

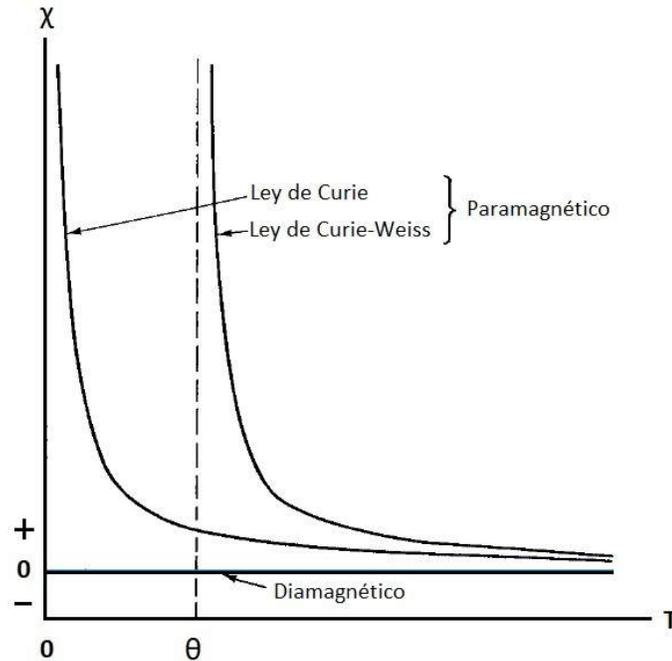
siendo  $\chi_0$  la contribución de la susceptibilidad independiente de la temperatura y  $\theta$  una constante con unidades de temperatura e igual a cero para las sustancias que obedecen la ley de Curie, conocida como temperatura de Weiss. Dependiendo del valor de  $\theta$ , el material se clasifica de la siguiente forma:

- $\theta < 0$  material antiferromagnético.
- $\theta = 0$  material paramagnético.
- $\theta > 0$  material ferromagnético.

Las sustancias paramagnéticas en ausencia de campo magnético tienen momentos atómicos netos apuntando en direcciones aleatorias, de tal manera que se cancelan unos a otros, generando un momento neto igual a cero. Cuando se someten a un campo, los momentos tienden a alinearse en la dirección de éste, pero la agitación térmica hace que se vuelva al comportamiento aleatorio. Así, el resultado final es una alineación parcial de los momentos, generando una pequeña susceptibilidad positiva, que decrece cada vez que la temperatura aumenta, ver figura **2-6**.

---

<sup>2</sup>Físico francés (1859 – 1906).



**Figura 2-6:** Variación de la susceptibilidad de masa en función de la temperatura para dia- y para-magnéticos. [4].

### 2.2.7. Ferromagnetismo

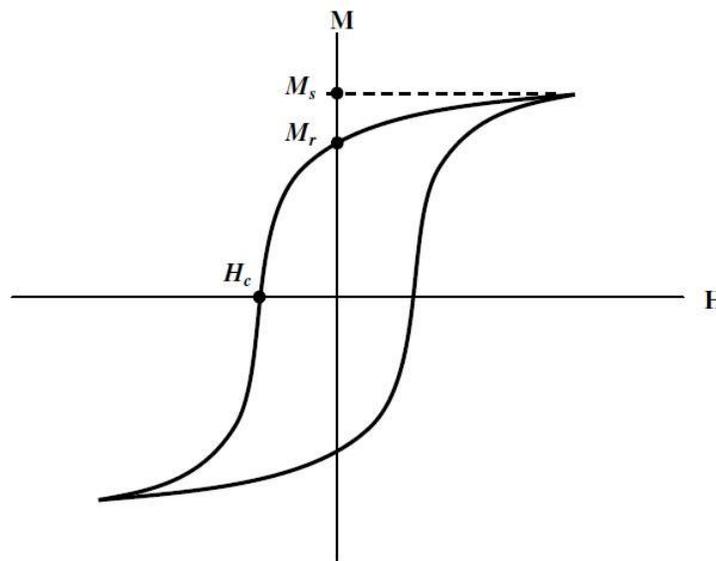
El tipo más fuerte de ordenamiento magnético encontrado en los materiales es el ferromagnetismo. Estos materiales presentan curvas muy particulares para la magnetización en función del campo,  $M(H)$  (ver figura 2-7) y en función de la temperatura,  $M(T)$ . La teoría de Weiss desarrollada para los materiales ferromagnéticos postula lo siguiente:

- Magnetización espontánea.
- División en dominios magnéticos.

Los materiales ferromagnéticos presentan un comportamiento metálico, en ausencia de un campo externo aplicado, poseen un momento magnético permanente y manifiestan magnetizaciones permanentes muy grandes. Estos comportamientos se deben a los niveles de energía incompletos en el nivel  $3d$  (por ejemplo para el hierro, níquel y el cobalto), o bien el nivel  $4f$  (por ejemplo para el caso del neodimio). En este tipo de materiales los dipolos permanentes no apareados se alinean con el campo magnético aplicado. Incluso en el caso de campos magnéticos pequeños, se produce una gran intensificación del campo impuesto, que se debe al reforzamiento mutuo de los dipolos, proporcionando permeabilidades relativas altas.

Los materiales ferromagnéticos pueden tener susceptibilidades magnéticas altas, por lo que la intensidad de campo magnético resulta mucho menor que la magnetización. Las interacciones de acoplamiento hacen que los momentos magnéticos netos de espín de átomos adyacentes se alineen unos con otros, aún en ausencia de un campo magnético externo, formando dominios (ver el numeral 2.2.10). La magnetización de saturación, representa la magnetización que resulta cuando todos los dipolos magnéticos en una pieza sólida están mutuamente alineados con el campo externo.

El campo magnético que afecta a un material ferromagnético puede dividirse en dos magnitudes: la densidad de flujo y la intensidad de campo magnético. Si se aplica este campo a un material desmagnetizado deberá variar la densidad de flujo en función de la intensidad de campo magnético, pero a partir de un valor de intensidad de campo aplicada, la inducción magnética se torna independiente. A ese valor se le conoce como densidad de flujo de saturación y corresponde a una magnetización de saturación. Al cambiar el sentido del campo magnético aplicado, aparece el fenómeno de histéresis, ver figura 2-7.



**Figura 2-7:** Curva típica de histéresis ferromagnética mostrando la magnetización de saturación  $M_s$ , la magnetización remanente  $M_r$  y el campo coercitivo  $H_c$  [5].

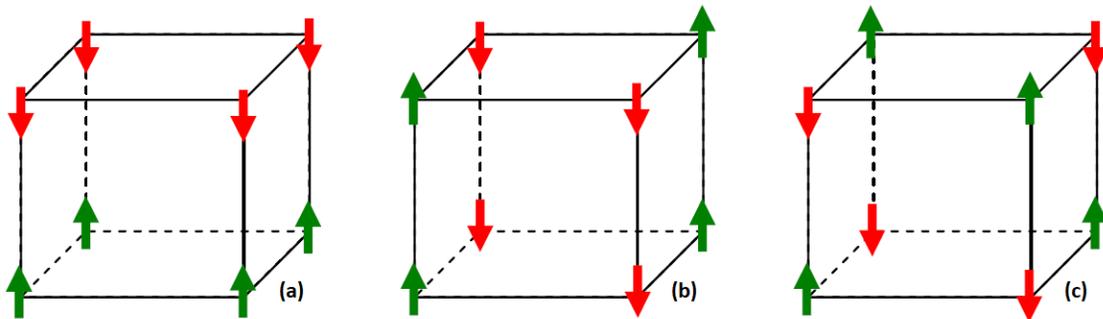
Este efecto surge debido a un desfase entre la densidad de flujo y la intensidad del campo magnético. En general, lo que ocurre es una remanencia de densidad de flujo con una intensidad de campo nula. Esto quiere decir que el material está magnetizado en ausencia de campo magnético. En este proceso las paredes de los dominios tienen una gran relevancia, porque de ellas depende que exista una histéresis mayor o menor. Al aplicar el campo en sentido contrario en el punto de saturación, la dirección del dominio va cambiando. Para anular la magnetización del material debe aplicarse un campo en el sentido contrario al inicial.

Este fenómeno se conoce como coercitividad o fuerza coercitiva. De esta forma se consigue que la magnetización neta del material sea cero.

La propiedad ferromagnética de los materiales también se ve afectada por la temperatura. La temperatura por encima de la cual el material pierde esta propiedad comportándose como un material puramente paramagnético, se denomina **temperatura de Curie**. El valor de ésta es propio de cada material.

### 2.2.8. Antiferromagnetismo

En este tipo de materiales, los momentos magnéticos producidos en los dipolos circundantes se alinean oponiéndose unos a otros en presencia de un campo magnético. Los espines en estos casos se pueden alinear presentando diferentes arreglos, por lo tanto se crean diferentes tipos de ordenamiento antiferromagnético [40]. Tres ejemplos comunes de estos ordenamientos, son los siguientes:



**Figura 2-8:** Esquema de los arreglos de espín para materiales con orden antiferromagnético (a) tipo A, (b) tipo C y (c) tipo G [5].

- Ordenamiento tipo A: presenta los espines alineados ferromagnéticamente en el plano  $xy$ , por lo tanto, cada capa es antiferromagnética con respecto a la otra, ver figura 2-8 (a). Este comportamiento lo presenta la perovskita  $LaMnO_3$  [40].
- Ordenamiento tipo C: los espines se alinean antiferromagnéticamente en el plano  $xy$  y se presenta alineación ferromagnética en las filas a lo largo del eje  $z$ , ver figura 2-8 (b). Este comportamiento lo presenta la perovskita  $BiCoO_3$  [41].
- Ordenamiento tipo G: éste comunmente se presenta en perovskitas cúbicas simples, donde los espines de todos los átomos vecinos más cercanos están alineados antiferromagnéticamente por interacciones de superintercambio, ver figura 2-8 (c). Este comportamiento lo presenta la perovskita  $LaFeO_3$  [42].

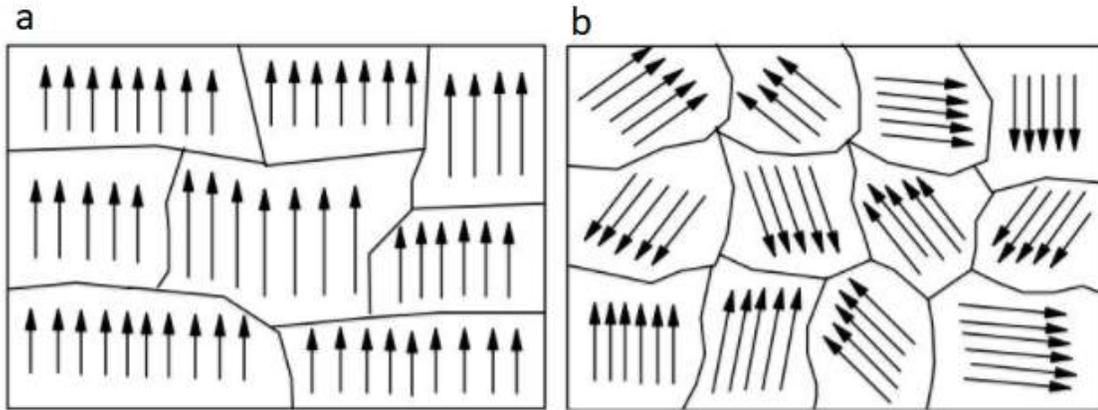
El comportamiento antiferromagnético de los materiales también se ve afectado por la temperatura. En este caso, se llama **temperatura de Néel** a la temperatura por encima de la cual el material pasa de comportarse como antiferromagnético a comportarse como paramagnético.

### 2.2.9. Ferrimagnetismo

En los materiales cerámicos, los diferentes iones tienen momentos magnéticos distintos. En un campo magnético, los dipolos de un ion  $A$  pueden alinearse con el campo, mientras que los dipolos de otro ion  $B$  se oponen al campo. Pero debido a que las resistencias de los dipolos no son iguales, resulta una magnetización neta en una dirección. Este tipo de materiales pueden proporcionar una buena intensificación del campo aplicado, caracterizándose por su baja conductividad y siendo usados en aplicaciones como transformadores de alta frecuencia.

### 2.2.10. Dominios

Se denomina con este nombre a la región de un material en la que todos sus dipolos están orientados en el mismo sentido, ver figura 2-9. Se debe particularizar este fenómeno a los materiales ferromagnéticos y a los ferrimagnéticos. Cada uno de estos dominios tiene una magnetización, que llega hasta el nivel de saturación.

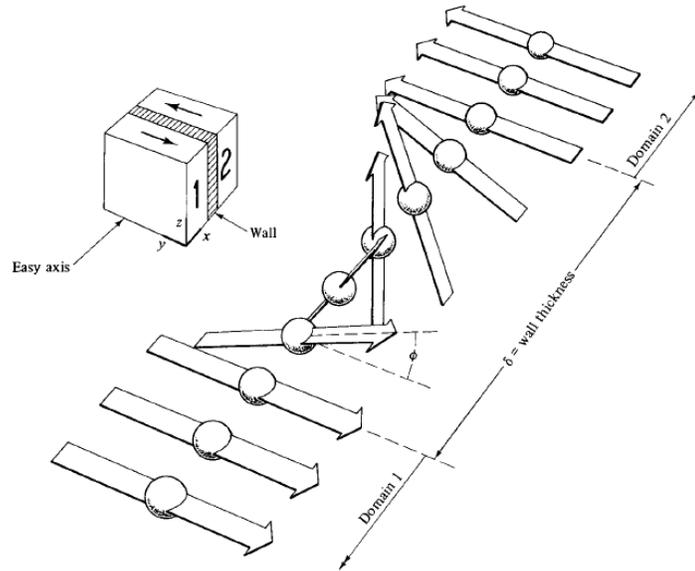


**Figura 2-9:** Representación esquemática de dominios magnéticos.

Los dominios son regiones tridimensionales de un sistema, y entre ellos aparecen las llamadas Paredes de Bloch<sup>3</sup>, ver figura 2-10. En estas paredes, los dipolos giran desde la orientación inicial en un dominio hasta la orientación del dominio situado del otro lado de la pared, haciendo que cambie la dirección del momento magnético de un dominio a otro. Como ya se ha podido deducir los dominios tienen, por lo general, un momento magnético con un

<sup>3</sup>Las paredes de Bloch, son interfaces de volumen estrecho de transición entre regiones (dominios) entre las cuales la magnetización espontánea tiene diferentes direcciones.

sentido distinto, de ahí que, si un material no ha sido expuesto a un campo magnético, los sentidos de los momentos se anulen.



**Figura 2-10:** Estructura de una pared de dominio de  $180^\circ$  [4].

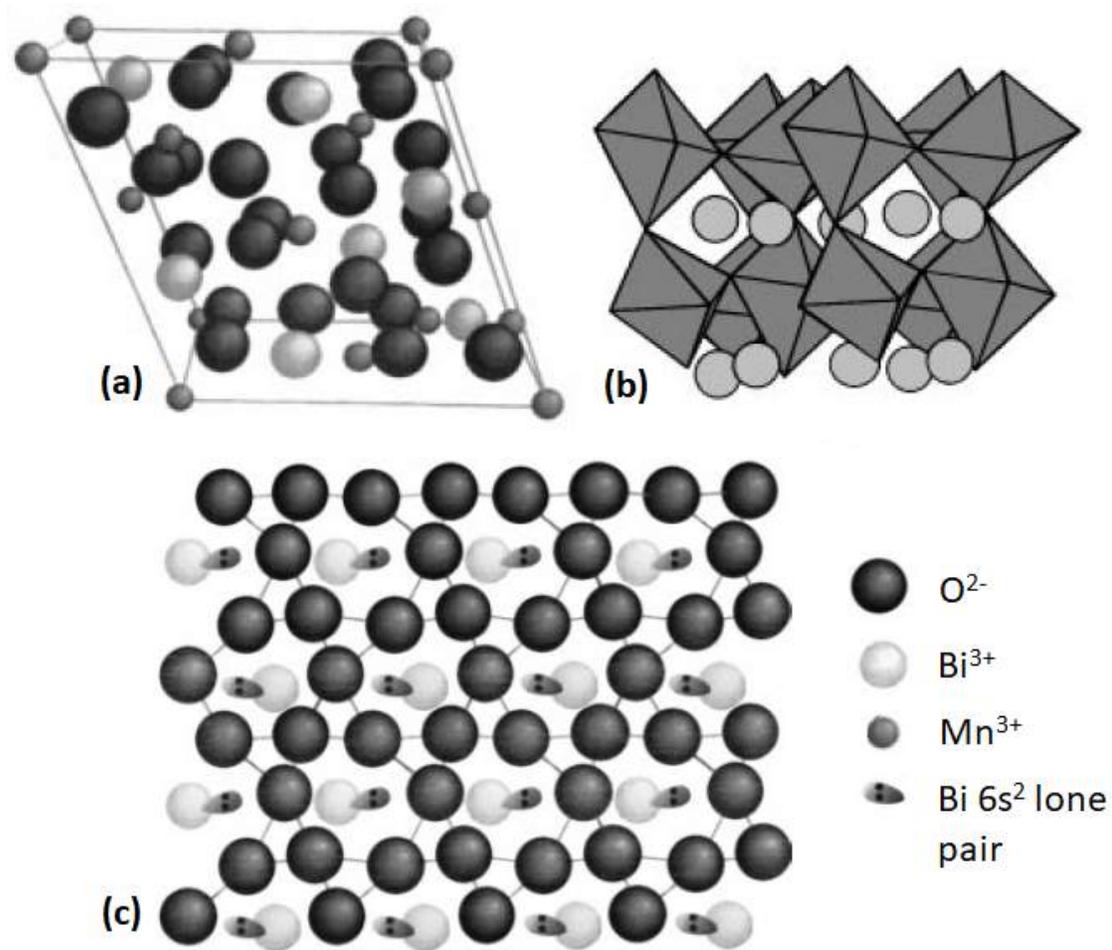
## 2.3. Perovskitas que contienen Bismuto

Hay dos puntos de relevancia cuando se trabaja con perovskitas que contienen bismuto (*Bi*). Primero, que tienen alto potencial para ser materiales con propiedades multiferróicas, además debido al desplazamiento descentrado del  $Bi^{3+}$ , por lo general, presentan superestructuras polares con apreciable ferroelectricidad [43]. Segundo, son materiales libres de plomo [44, 45].

Las perovskitas basadas en bismuto,  $BiMO_3$ , donde *M* son metales de transición 3d ( $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ), presentan buenas propiedades eléctricas y/o magnéticas [46, 47, 48]. Los ejemplos mejor conocidos entre este grupo de perovskitas son,  $BiMnO_3$  y  $BiFeO_3$ , debido a que éstas presentan comportamiento multiferróico [49].

### 2.3.1. Manganita de Bismuto $BiMnO_3$

$BiMnO_3$  es una perovskita metaestable que requiere técnicas que permitan condiciones de alta presión para ser sintetizada en bulk [50]. Presenta una estructura de perovskita con estructura altamente distorsionada como se ve en la figura 2-11 (a) y (b), generalmente reportada en los grupos espaciales  $C2(\#5)$ ,  $Cm(\#7)$ , and  $C2/m(\#12)$  [51].



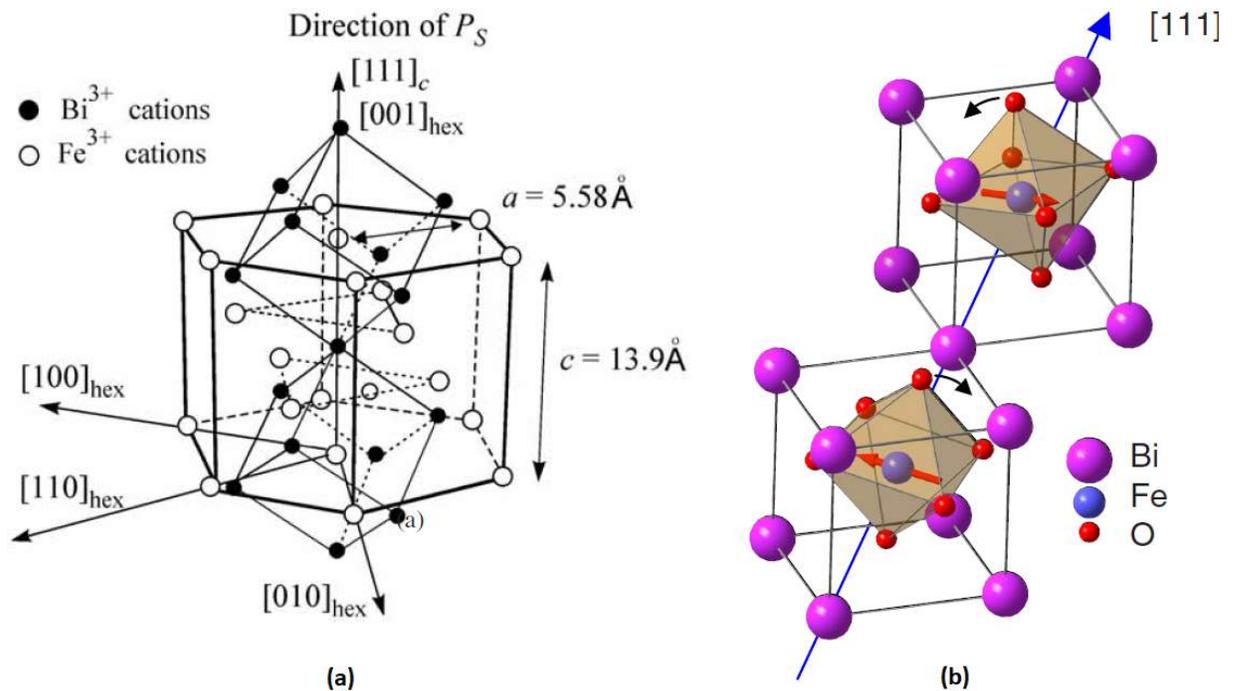
**Figura 2-11:** Ilustración esquemática de la estructura cristalina de  $\text{BiMnO}_3$ : (a) celda unitaria, (b) octaedros  $\text{MnO}_6$  y cationes de  $\text{Bi}$ , (c) plano empaquetado donde se representan los pares solitarios  $6s^2$  del  $\text{Bi}$  [6].

Este material muestra una transición de fase estructural a  $760 \text{ K}$  [52] y es ferroeléctrica con temperatura de Curie a  $T_C - FE = 450 \text{ K}$  [53]. Adicionalmente es ferromagnética y aislante, lo cual es bastante inusual. Por contraste,  $\text{LaMnO}_3$  y todas las manganitas de perovskita de tierras raras son aislantes antiferromagnéticos [54]. Esta diferencia en el comportamiento es sorprendente ya que el  $\text{La}^{+3}$  y el  $\text{Bi}^{+3}$  tienen radios iónicos similares,  $1,22 \text{ \AA}$  y  $1,24 \text{ \AA}$ , respectivamente, en coordinación nueve [55]. Por otra parte, el momento magnético observado en  $\text{BiMnO}_3$  a  $5 \text{ K}$  y  $5 \text{ T}$  alcanza  $3,6 \mu_B$ , que es ligeramente más pequeño que el valor de los espines completamente alineados para el  $\text{Mn}^{3+}$ , el cual corresponde a  $4,0 \mu_B$  [6]. Al parecer el comportamiento multiferróico surge principalmente de la participación activa de los pares solitarios del  $\text{Bi}$  (ver el apéndice ??) en la estructura [54], lo cual se ve en la figura 2-11 (c).

### 2.3.2. Ferrita de Bismuto $BiFeO_3$

La ferrita de bismuto (BFO), cristaliza con una estructura tipo perovskita con simetría romboédricamente distorsionada, descrita por el grupo espacial  $R3c$  (#161) [29].

En la parte (a) de la figura 2-12, se muestra la celda unitaria de la BFO en su representación hexagonal, donde  $[001]_{hex}$ ,  $[100]_{hex}$ ,  $[110]_{hex}$ ,  $[010]_{hex}$  son ejes hexagonales. Alternativamente, se utiliza una representación pseudocúbica, donde  $[111]_c$  es equivalente a  $[001]_{hex}$ . Esta última representación, se logra desde la perovskita cúbica ideal  $Pm3m$  imponiendo dos modos de red adaptados simétricamente con los octaedros sucesivos formados por el  $Fe$  y el  $O$  a lo largo del eje polar  $[111]$ , rotando cada uno en el sentido opuesto del otro como se ve en la parte (b) de la figura 2-12.



**Figura 2-12:** Estructura de  $BiFeO_3$  en (a) representación hexagonal [7] y (b) representación pseudocúbica, con valor de retícula pseudocúbica  $a_0 = 3,89 \text{ \AA}$  [8].

La simetría  $R3c$  permite el desarrollo de una polarización espontánea a lo largo del plano  $[111]$ . Además, los átomos de  $Bi$ ,  $Fe$  y  $O$  se desplazan uno con relación al otro a lo largo de los tres ejes espaciales. Los desplazamientos relativos más grandes son los del  $Bi$  con relación al  $O$  como consecuencia del par solitario de  $Bi$  estereoquímicamente activo<sup>4</sup>. Así que

<sup>4</sup>La estereoquímica es una rama de la química que se ocupa del estudio de la distribución espacial de los átomos que componen las moléculas o compuestos y la forma como esto llega a afectar las propiedades y reactividad de tales moléculas ó compuestos.

los cationes se desplazan fuera de su centro de simetría a lo largo de la dirección  $[111]_c$  con el subgrupo de aniones distorsionado según un sistema de inclinación  $a^-a^-a^-$  en el que los octaedros de  $FeO_6$  giran en antifase alrededor del eje del romboedro [56].

Los desplazamientos polares (relativos a la perovskita cúbica) son extremadamente notables cuando se hace la comparación con aquellos en perovskitas ferroeléctricas de par no solitario activo (*nonlone-pair-active*), tales como  $BaTiO_3$  o  $KNbO_3$ , pero son consistentes con aquellos observados en otras perovskitas basadas en  $Bi$  [8].

### Propiedades físicas de la ferrita de bismuto

La ferrita de bismuto es ferroeléctrica por debajo de aproximadamente 1100  $K$  pero no muestra una polarización saturada frente a un bucle de campo eléctrico a temperatura ambiente debido a una combinación de la alta temperatura de Curie ( $T_C$ ) y la conductividad [7].

Entre las perovskitas multiferróicas, la ferrita de bismuto se distingue por el rango de temperatura más amplio de una coexistencia de orden de espín y dipolo eléctrico [31].

Como ya se explicó antes, los cationes de  $Bi^{3+}$  contienen un par solitario  $6s$  altamente polarizable de los electrones de valencia, que demuestran una fuerte tendencia a romper la simetría de inversión local. Precisamente esto es lo que conlleva a que la  $BFO$  posea la propiedad de *ferroelectricidad*. Así, la  $BFO$  presenta una polarización eléctrica sobre la temperatura ambiente de  $\approx 100 \mu C/cm^2$  con una  $T_C \approx 1100 K$ .

Mientras la polarización ferroeléctrica se puede controlar a través de un voltaje aplicado, el grado de libertad magnético en la ferrita de bismuto es difícil de medir directamente puesto que exhibe orden antiferromagnético con una estructura *spin-cycloidal* incommensurable [57].

# Capítulo 3

## Técnicas experimentales

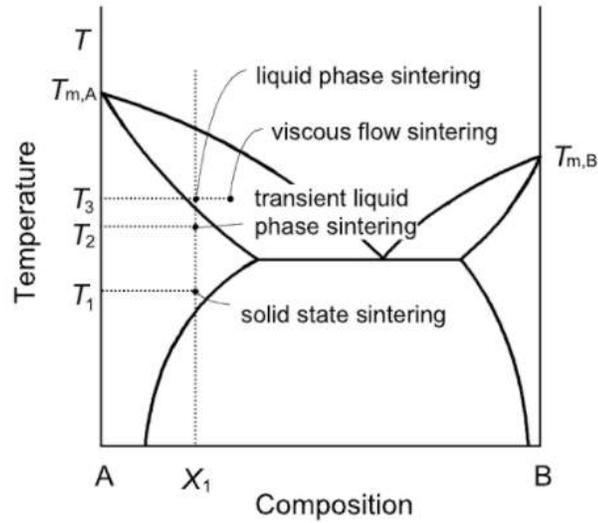
En este capítulo se describen los dos métodos de síntesis utilizados para la preparación de los materiales tipo perovskita propuestos y los pasos particulares que se siguieron para llegar a obtener las muestras. También se realiza una breve descripción de las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización y estudio de las propiedades físicas de dichos materiales, así como su fundamento teórico.

### 3.1. Métodos de síntesis

El sinterizado es una técnica de consolidación de polvos compactos por medio de energía térmica. Esta técnica es una de las "tecnologías" de síntesis de materiales más antiguas de la humanidad, la cual se originó en la era de la prehistoria con la cocción de la cerámica. En la actualidad el sinterizado ya ha sido estudiado y explicado teóricamente y se usa ampliamente para fabricar componentes cerámicos en *bulk* y piezas metalúrgicas en polvo [9, 58].

En la mayoría de aplicaciones técnicas, los polvos se compactan con forma definida y posterior a este paso, se llevan a tratamientos térmicos para darles las propiedades físicas y mecánicas que se desean. La diferencia esencial entre un polvo (o un cuerpo poroso) y un cuerpo sólido denso, compuestos de exactamente la misma masa y el mismo material, es desde el punto de vista energético, el exceso de energía libre debido a los enlaces atómicos rotos en la superficie. Ampliando este aspecto fundamental, se puede definir la sinterización en ausencia de presión como transporte de material conducido por la energía de la superficie o, en otras palabras, por fuerzas capilares. Este transporte de material involucra muchos mecanismos básicos, especialmente de tipo flujo difusional, al llenar los cuellos en los puntos de contacto entre las partículas de polvo y en una etapa posterior, el espacio de poro, entonces la sinterización aumenta la densidad y la resistencia de los polvos compactos [58].

De acuerdo con el libro de Suk-Joong L.Kang [9], los procesos de sinterizado pueden dividirse básicamente en dos tipos: *sinterizado de estado sólido* y *sinterizado de fase líquida*.



**Figura 3-1:** Ilustración de varios tipos de sinterizado [9].

El sinterizado de estado sólido ocurre cuando el polvo compacto se densifica completamente en estado sólido a una temperatura determinada, mientras que el sinterizado de fase líquida ocurre cuando una fase líquida se presenta en el polvo compacto durante el sinterizado. La figura **3-1** ilustra los dos casos en un diagrama de fases esquemático. A la temperatura  $T_1$ , el sinterizado de estado sólido ocurre en un polvo compacto  $A - B$  con composición  $X_1$ , mientras que en la temperatura  $T_3$ , el sinterizado de fase líquida ocurre en el mismo polvo compacto. En adición a estos dos tipos de sinterizado, también se encuentran otros como; por ejemplo sinterizado en fase líquida transitoria y sinterizado de flujo viscoso, las cuales no se detallan por salirse del interés de esta tesis.

En general, comparada con la síntesis de fase sólida, la síntesis de fase líquida permite un fácil control de la microestructura y reduce los costos de proceso, pero algunas veces puede llegar a degradar las propiedades mecánicas. Sin embargo, muchos productos específicos utilizan propiedades de la fase de límite de grano y por lo tanto, necesitan sinterizarse en presencia de una fase líquida. Dos ejemplos de esto son los varistores<sup>1</sup> de óxido de zinc y los condensadores de capa límite basados en la perovskita titanato de estroncio  $SrTiO_3$ . En estos casos la composición y cantidad de fase líquida son de gran importancia para controlar la microestructura sinterizada y sus propiedades físicas [9].

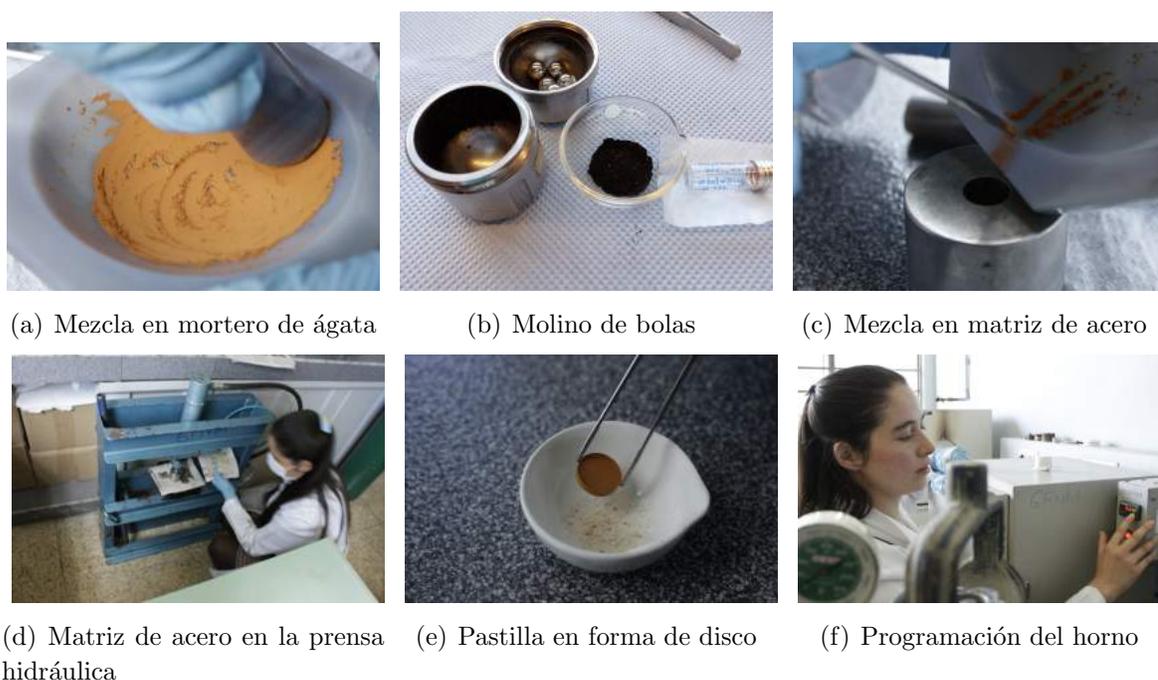
Para llegar a sintetizar un material, es necesario llevar a cabo un proceso de síntesis el cual involucra como parte de sus etapas el sinterizado. A continuación se describen los dos procesos de síntesis desarrollados en esta investigación.

<sup>1</sup>Varistor es una contracción del inglés variable resistor.

### 3.1.1. Reacción de estado sólido

Esta técnica de síntesis también conocida como *método cerámico*, es la técnica tradicional de preparación en estado sólido que produce compuestos estables termodinámicamente. El método tiene la ventaja de ser muy simple y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos como es el caso de las perovskitas con morfologías especiales tales como policristales, monocristales o capas delgadas. Sin embargo, entre los defectos del método, se presenta la falta de homogeneidad total de los materiales preparados, ya que las reacciones de estado sólido entre los óxidos precursores ocurren con muy baja velocidad y se requieren temperaturas muy elevadas, ocasionando un gran consumo de energía [59].

Siguiendo el método cerámico de síntesis para conseguir un material determinado, en primer lugar, lo que se debe hacer es un cálculo estequiométrico de los precursores que intervienen en la reacción. Luego, el método básicamente propone mezclar los óxidos (o reactivos sólidos) precursores en un mortero de ágata o en un molino de bolas, compactar la muestra dentro de una matriz de acero con una presión determinada, poner la pastilla en un crisol, introducirlo en un horno que alcance altas temperaturas, de tal manera que se presente interdifusión entre las partículas de los constituyentes y reacciones de estado sólido. Obteniendo al final el material esperado. Todo este proceso se puede resumir de manera gráfica en la figura 3-2.



**Figura 3-2:** Molienda, compactación de la mezcla de óxidos y puesta en el horno de la muestra.

En el caso particular de las perovskitas propuestas para este trabajo, sintetizadas a través del método de estado sólido, se siguieron las siguientes etapas:

1. **Secado y pesaje de óxidos precursores:** Se toman los óxido precursores de alta pureza los cuales se deben secar en un horno a una temperatura aproximada de 200 °C durante media hora, excepto el óxido de tierra rara  $Nd_2O_3$  el cual requiere una temperatura de 900 °C durante, por lo menos, 8 horas. Este procedimiento se requiere antes de llevar a cabo el proceso de pesaje porque los óxidos presentan la propiedad de ser higroscópicos, unos en mayor medida que otros. Así se garantiza que al llevarlos a una balanza de precisión, las cantidades que se están pesando efectivamente correspondan con los cálculos estequiométricos y no se generen alteraciones por presencia de humedad, ver figura **3-3** y tabla **3-1**.

$Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$	Masa de los óxidos precursores ( $g \pm 0,001$ )			
	$Bi_2O_3$	$Nd_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Mn_2O_3$
$x = 0,00$	0,7454	0,0000	0,1788	0,0758
$x = 0,05$	0,7156	0,0272	0,1807	0,0766
$x = 0,15$	0,6539	0,0833	0,1846	0,0782
$x = 0,25$	0,5896	0,1419	0,1886	0,0799
$x = 0,35$	0,5224	0,2031	0,1928	0,0817
$x = 0,50$	0,4158	0,3002	0,1995	0,0845
Punto de fusión	1090 K	2506 K	1838 K	1161 K
	817 °C	2233 °C	1565 °C	888 °C
Pureza (%)	99,99 %	99,99 %	99,999 %	99,99 %

Los óxidos usados correspondían a las marcas Sigma-Aldrich<sup>®</sup> y Acros Organics.

**Tabla 3-1:** Óxidos precursores usados para la síntesis de las perovskitas y la cantidad de masa usada para la reacción de un gramo de muestra.

2. **Molienda y compactación:** Una vez han sido pesados los óxidos en las cantidades calculadas estequiométricamente, se ponen en un mortero de ágata con un poco de acetona. El objetivo en esta etapa es mezclar los granos de polvo de todos los óxidos disminuyendo el tamaño de los granos a través de la molienda mecánica, logrando una textura y color bien definidos. La acetona en este caso actúa como aglutinante ayudando a lograr de manera más rápida la homogeneidad de la muestra, haciendo que el tiempo de molienda tarde media hora en vez de una hora o más <sup>2</sup>. Algunas veces para la molienda también se usa el molino de bolas. Para la síntesis de las perovskitas aquí presentadas, se usó el mortero de ágata, como el que se ve en la figura **3-2(a)**.

<sup>2</sup>Sin embargo, el tiempo también depende de los óxidos de las muestras que se trabajan, por lo tanto, éste no se puede generalizar.



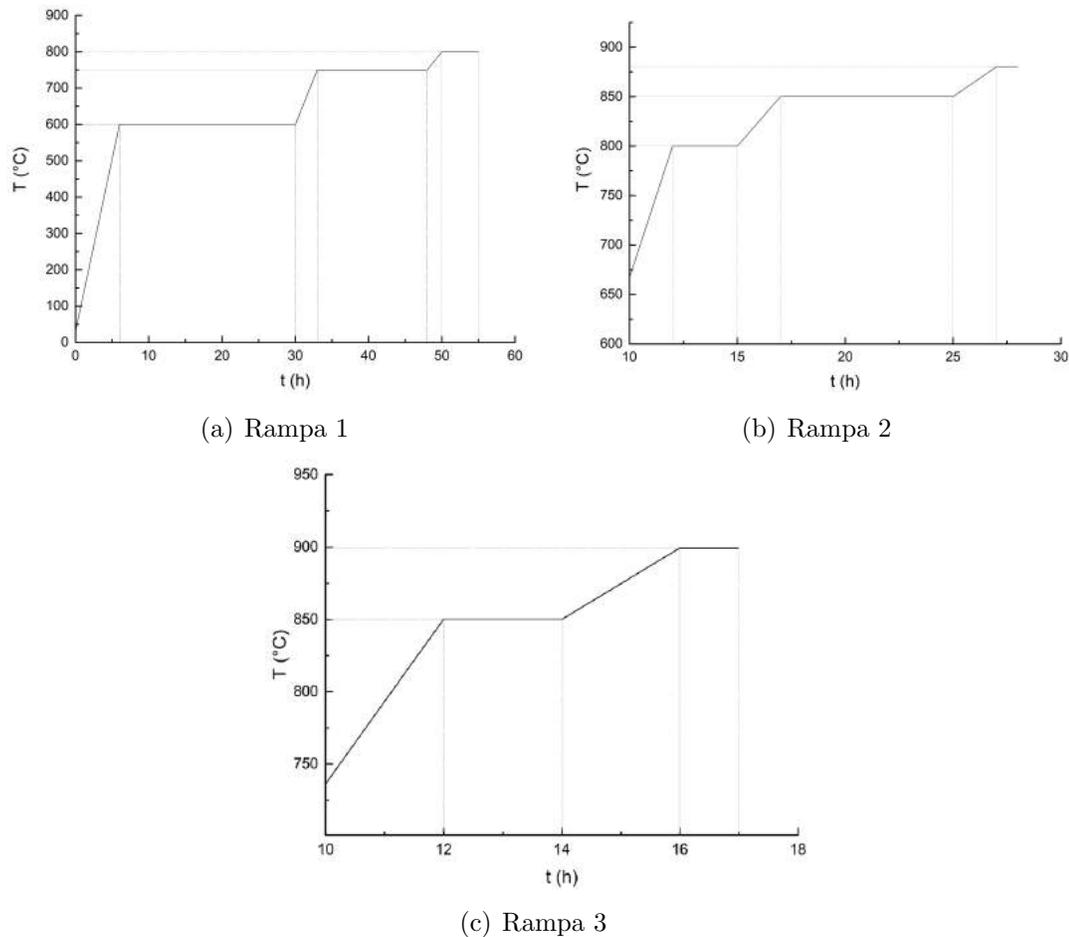
(a) Oxidos

(b) Balanza

**Figura 3-3:** Ejemplo de óxidos y balanza de precisión.

Teniendo la mezcla homogénea, se pone el polvo en una matriz de acero y luego se comprime en frío usando una prensa hidráulica. Para este caso, los valores de fuerza aplicada estuvieron entre  $20\text{ kN}$  y  $35\text{ kN}$  ( $1\text{ kN} = 1\text{ kilo} - \text{Newton}$ ). Los valores varían de acuerdo con la cantidad de neodimio  $Nd$  presente en la muestra, entre más contenido de éste, mayor fuerza se debe ejercer sobre la matriz. Luego de 10 minutos se retira la matriz de la prensa y como producto final se obtiene la muestra en pastilla en forma de disco de  $7\text{ mm}$  de diámetro y de  $1$  a  $2\text{ mm}$  de espesor, tal como se puede observar en la figura 3-2(e).

- 3. Calcinación:** Tan pronto se obtiene la muestra en pastilla, se pone en un crisol de alúmina y se introduce en un horno para comenzar el proceso de calcinación. Durante esta etapa, las temperaturas a las cuales se lleva la muestra deben estar por debajo del punto de fusión del óxido que presente el punto de fusión de más bajo valor, es decir, para este caso particular, el óxido de bismuto  $Bi_2O_3$ . Lo que va a suceder entonces, es que los precursores van a reaccionar, difundiéndose hasta formar una estructura cristalina, pero simultáneamente se van a obtener otras fases que deben ser eliminadas a través de moliendas y tratamientos térmicos posteriores. En la figura 3-4 se presentan las rampas de los tratamientos térmicos a los cuales fueron expuestas las muestras.



**Figura 3-4:** Primera, segunda y tercera rampas múltiples de temperatura vs. tiempo a las cuales fueron expuestas las muestras obtenidas por SSR.

4. **Sinterización:** Por último, cuando los granos han crecido y se han unido entre sí a través de cuellos, es porque se ha pasado de un producto poroso y compacto a uno denso y coherente. En este punto se espera que las fases secundarias hayan desaparecido por completo o quede un porcentaje mínimo de alguna de ellas. A este proceso se le conoce con el nombre de sinterización y sus etapas son las siguientes [9]:

- Etapa inicial: se caracteriza por la formación de cuellos entre las partículas y su contribución a la contracción compacta se limita a lo sumo a un 2 – 3%.
- Etapa intermedia: en esta etapa se presenta una densificación considerable, sobre  $\approx 93\%$  de la densidad relativa y ocurre antes del aislamiento de los poros.
- Etapa final: ésta involucra la densificación desde el estado de poro aislado hasta la densificación final.

### 3.1.2. Sinterización de fase líquida

#### Generalidades

Conocida como *LPS* por sus siglas en inglés *Liquid Phase Sintering* Technique.

Básicamente, esta técnica implica sinterizado bajo condiciones donde los granos sólidos coexisten con un líquido humectante. A medida que la difusión se acelera a más altas temperaturas, la sinterización se manifiesta mediante la unión entre las partículas de contacto. La técnica de *LPS* se aplica a aleaciones y compuestos que se funden sobre cierto rango de temperaturas. En la situación más típica, los granos sólidos son solubles en el líquido; esta solubilidad hace que el líquido humedezca el sólido, lo cual genera una fuerza capilar que hace que los granos se junten. Al mismo tiempo las altas temperaturas suavizan los sólidos ayudando a que luego se presente densificación. Las tasas de alta difusión están asociadas con los líquidos, dando temperaturas de sinterizado más bajas ó sinterizados más rápidos. Al final se obtiene un producto que es un material con propiedades únicas, lo cual hace que la técnica sea un proceso de sinterizado muy comercial.

Los avances técnicos importantes en esta técnica vienen desde los años 30's con el desarrollo de muchos materiales como: carburos cimentados ( $WC - Co$ ), aleaciones pesadas de tungsteno ( $W - NiCu$ ), aceros de cobre ( $Fe - Cu - C$ ), entre otros. Sobre los siguientes 70 años, los procesos usando *LPS* se ampliaron a un rango diverso de aplicaciones como coronas dentales revestidas de porcelana, rodamientos de alta temperatura, escudos de radiación, substratos de aislantes electrónicos, transductores ultrasónicos, entre otros [10].

A partir de varios estudios hechos sobre esta técnica, ha surgido una visión conceptual de los eventos que ocurren durante la reacción [10, 60, 61]. La evolución de la microestructura depende de la relación de solubilidad que haya entre los sólidos y el líquido, sin embargo, la más común es cuando el líquido humedece el sólido. En este caso, el nuevo líquido que se forma, penetra entre los granos sólidos, disuelve los enlaces de sinterizado e induce el reordenamiento de los granos. Además, debido a la solubilidad del sólido en el líquido, el líquido mejora las tasas de transporte responsables del engrosamiento del grano y la densificación. La energía de la superficie asociada con los poros lleva a su eliminación, mientras hay un enlazamiento y engrosamiento de la microestructura para incrementar la rigidez.

#### Microestructura

Tres pasos en el proceso de densificación se observan en el cambio de la microestructura [60] y pueden identificarse esquemáticamente en la figura 3-5.

1. Proceso de reordenamiento: en este paso la formación de una fase líquida y un flujo líquido hacen que se de un proceso de reordenamiento de las partículas sólidas.

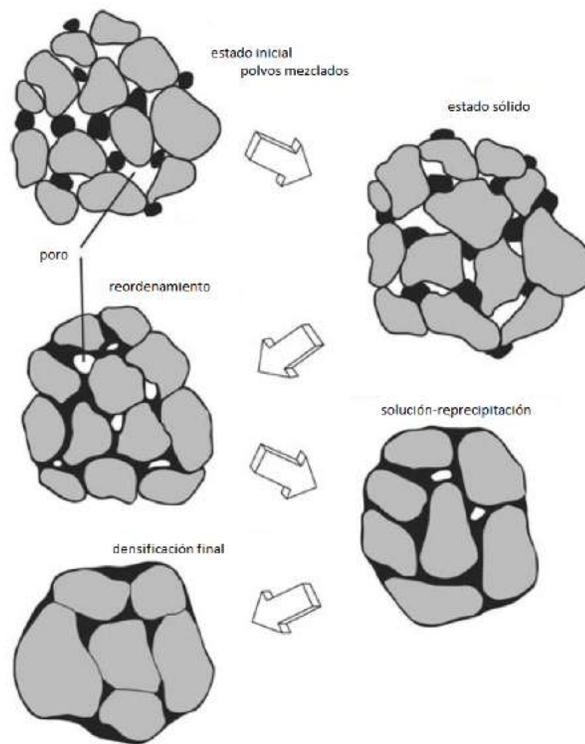
2. Proceso de solución-precipitación: acá se genera un incremento de la densidad por la solución y precipitación del sólido.
3. Densificación final: se presenta cuando todos los poros han sido llenados y por lo tanto el material presenta una densificación total (en el caso ideal) o en un alto porcentaje.

El segundo proceso es el que depende de la solubilidad del sólido y es el paso crítico hacia la densificación. La explicación de este proceso es que las partículas finas tienen mayor solubilidad en el líquido que las partículas grandes, así que las partículas finas se disuelven, mientras que las grandes crecen más [60]. Durante el calentamiento, las partículas mezcladas interactúan debido a la difusión conducida por gradientes de composición química entre los polvos. A pesar de que hay mucha densificación antes de que se forme el líquido, sigue ocurriendo una rápida densificación cuando se forma el líquido.

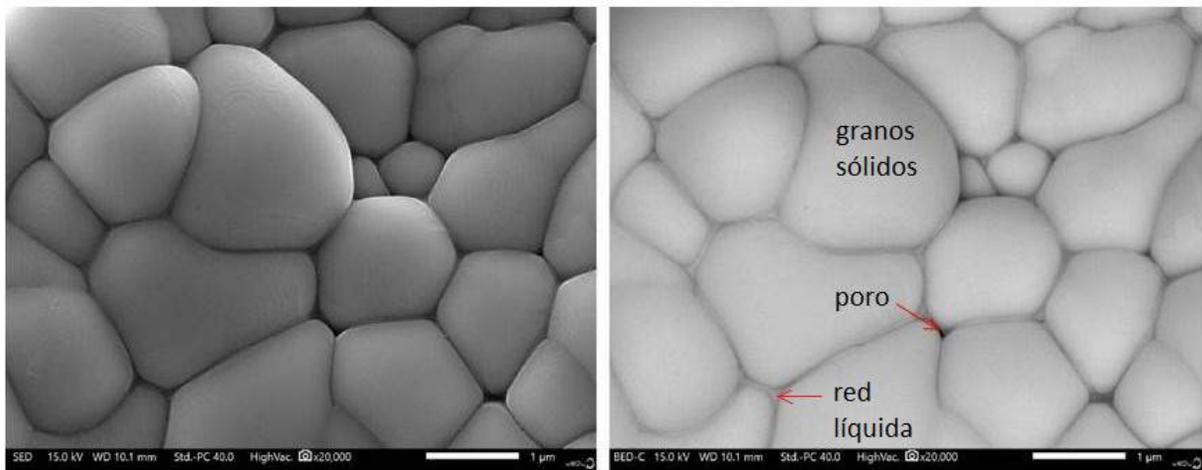
Luego de la *LPS*, la microestructura consiste de los granos sólidos con una red líquida solidificada y posiblemente poros residuales. En algunos casos, los poros son retenidos por lubricación, fragilidad ó atributos de filtración. Por lo tanto las microestructuras conseguidas por sinterización de fase líquida existen en muchas variantes. Un ejemplo de esto puede verse con claridad en la micrografía (figura **3-6**) de uno de los materiales tipo perovskita sintetizado a través de esta técnica.

Puesto que con el método de *LPS* los tiempos son tan cortos, algunos autores [10] han confirmado que las temperaturas deben sobrepasar en más de 100 grados la temperatura de fusión del óxido porque puede ser que en temperaturas cercanas toda la cantidad no alcance a cambiar de fase. Otro elemento importante que se debe tener en cuenta son los demás óxidos que acompañan la reacción. Con base en esos estudios se pudieron establecer para el presente trabajo las temperaturas y tiempos de reacción de sinterizado (ver tabla **3-2**).

El óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ) es un óxido metálico cuyo punto de fusión es de 1090  $K$  (817  $^{\circ}C$ ), presentando la temperatura de fusión más baja entre los precursores usados. Esto también indica que al trabajar con este óxido, otro de los puntos a tener en cuenta es que en las reacciones a alta temperatura, por encima de su punto de fusión, llega a ser altamente volátil. Sin embargo, la fase líquida que adopta, juega un papel importante durante la síntesis de los compuestos. Por lo tanto, en el caso de la sinterización por medio de esta técnica, se acelera la reacción de síntesis, beneficiando la estructura de la serie de perovskitas porque se evita la pérdida de  $Bi$ , al tiempo que se previene, en un alto porcentaje, la formación de fases secundarias como se puede confirmar con los patrones de difracción de rayos  $X$  que se presentan en el siguiente capítulo de esta tesis.



**Figura 3-5:** Esquema de los cambios de microestructura durante la sinterización de fase líquida [10].



**Figura 3-6:** Micrografías obtenidas con electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha) donde se observa la microestructura de una perovskita de  $Bi_{1-x}R_xFe_{1-y}Mn_yO_3$  ( $R$  = tierra rara) obtenida luego de pasar por la técnica de sinterización de fase líquida. (Agradecimiento al grupo JEOL México por estas medidas, realizadas con el equipo FE SEM modelo JSM-IT500HR).

$Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$	Temperatura (K)	Tiempo (s)
$x = 0,00$	1173	600
$x = 0,05$	1173	600
$x = 0,15$	1173	600
$x = 0,25$	1193	900
$x = 0,35$	1193	900
$x = 0,50$	1193	900

**Tabla 3-2:** Temperaturas y tiempos de sinterizado por *LPS* para el conjunto de perovskitas.

## 3.2. Difracción de Rayos X (XRD)

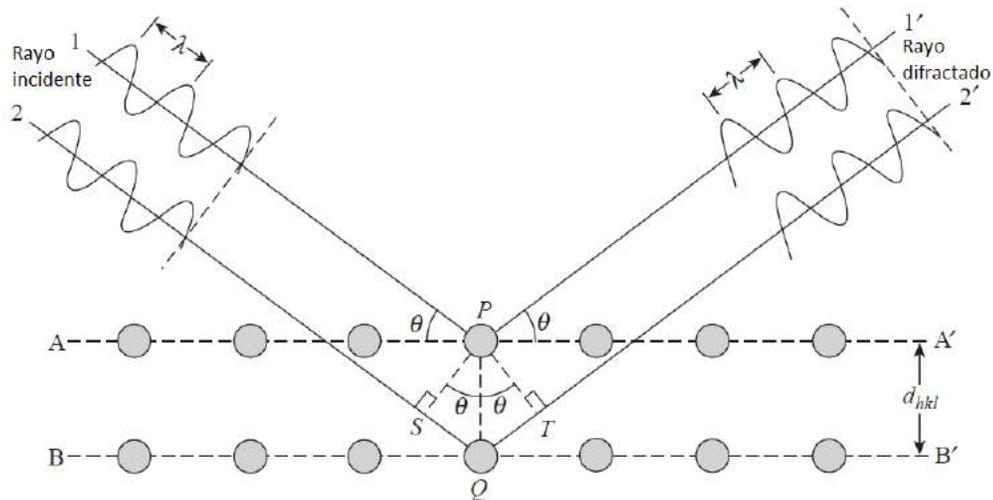
Los sistemas cristalinos son arreglos periódicos de átomos en el espacio tridimensional, con distancias típicas del orden de los  $\text{Å}$ . Estos arreglos pueden interactuar con ondas incidentes de una longitud de onda igual o incluso menor que la constante de red<sup>3</sup> del cristal, produciendo un fenómeno de difracción, donde el haz de rayos X que emerge tras la interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Es esta la razón por la cual para caracterizar un sistema cristalino se utilizan rayos X en lugar de luz visible.

La difracción de rayos X es una técnica analítica que fue descubierta en 1912 y desde entonces ha sido la técnica más ampliamente estudiada y usada para la caracterización de materiales. Su fundamento teórico se basa en la **ley de Bragg** (ec. 3-1) y es usada para identificar y cuantificar las fases de un material cristalino, caracterizar su estructura cristalina, medir tensiones y tamaños de grano.

La técnica de difracción de rayos X consiste en que un haz de luz de longitud de onda  $\lambda \approx 10^{-10} \text{ m}$  incide sobre una muestra cristalina la cual posee una familia de planos atómicos paralelos definidos por sus índices de Miller<sup>4</sup> ( $h, k, l$ ) y separados por una distancia  $d$ .

<sup>3</sup>El parámetro de red hace referencia a la distancia constante de las celdas unitarias o dimensión de cada celda con respecto a su estructura cristalina.

<sup>4</sup>Los índices de Miller son los que indican la orientación de un plano en un red cristalina.



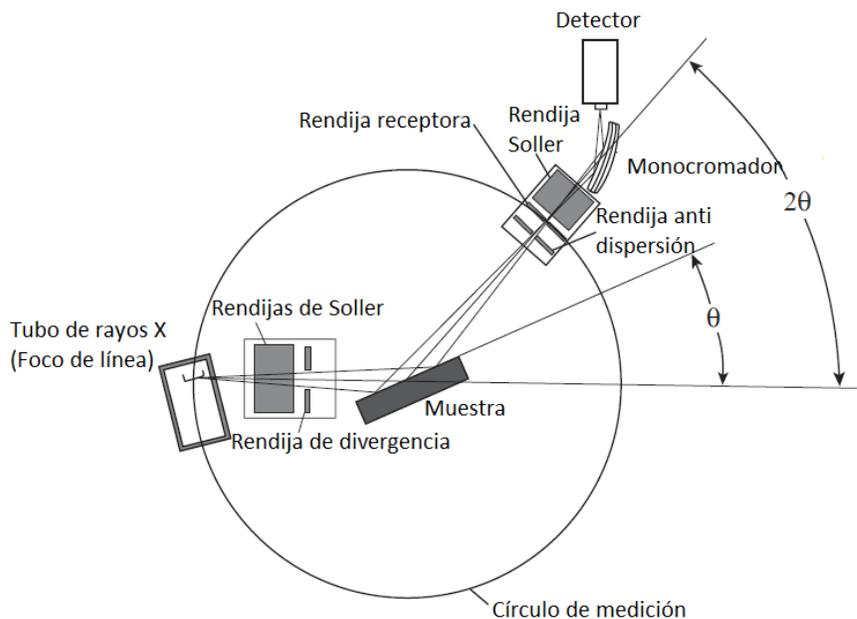
**Figura 3-7:** Esquema del mecanismo de difracción en cristales. La diferencia de caminos entre los rayos 1 y 2 es  $SQ + QT = 2PQ \sin \theta$  [11].

Según la ley de Bragg, las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos paralelos de átomos del cristal, de tal manera que cada plano refleja sólo una fracción muy pequeña de la radiación [62]. Aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente, como se puede ver en la figura 3-7. En otras palabras, para obtener difracción, la diferencia de caminos ópticos  $2d \sin \theta$ , siendo  $\theta$  el ángulo de reflexión, debe ser igual a un número entero  $n$  de veces la longitud de onda  $\lambda$  y así se llega a la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (3-1)$$

### 3.2.1. Instrumentación

El instrumento de difracción de rayos X se llama **difratómetro de rayos X**. La función básica de un difratómetro es detectar la difracción de rayos X de los materiales y registrar la intensidad de difracción en función del ángulo de difracción ( $2\theta$ ). La figura 3-8 muestra la disposición geométrica de la fuente de rayos X, la muestra y el detector. La radiación de rayos X generada por un tubo de rayos X pasa a través de rendijas especiales que colima el haz de rayos X. Estas ranuras de Soller se usan comúnmente en el difratómetro y están hechas de un conjunto de placas metálicas finas espaciadas paralelas al plano de la figura 3-8 para evitar la divergencia del haz. Un haz de rayos X divergente que pasa a través de las rendijas golpea la muestra. Los rayos X son difractados por la muestra y forman un haz convergente en las rejillas receptoras antes de que entren en el detector.



**Figura 3-8:** Arreglo geométrico del difractómetro de rayos X [12].

El haz de rayos X difractado necesita pasar a través de un monocromador antes de ser recibido por el detector. Comúnmente, el filtro monocromático se coloca en la trayectoria del haz difractado en lugar de la trayectoria del haz incidente. Esta disposición puede suprimir longitudes de onda distintas de la radiación  $K\alpha$  y también disminuir la radiación de fondo que se origina dentro de la muestra. Los difractómetros modernos comúnmente usan un monocromador hecho de un cristal de grafito que está diseñado para difractar una sola longitud de onda basada en la Ley de Bragg.

Los movimientos relativos entre el tubo de rayos X, la muestra y el detector aseguran el registro de la intensidad de difracción en un rango de  $2\theta$ . Se debe tener en cuenta que el ángulo  $\theta$  no es el ángulo entre el rayo incidente y la superficie del espécimen, es el ángulo entre el rayo incidente y el plano cristalográfico que genera la difracción. Los difractómetros pueden tener varios tipos de disposiciones geométricas para permitir la recopilación de datos de rayos X. La mayoría de los difractómetros disponibles comercialmente utilizan la disposición de Bragg-Brentano, en la que el haz incidente de rayos X es fijo, pero una etapa de muestra (no se muestra en la figura 3-8) gira alrededor del eje perpendicular al plano de dicha figura para cambiar el ángulo de incidencia. El detector también gira alrededor del eje perpendicular al plano de la figura, pero su velocidad angular es dos veces la de la etapa de muestra para mantener la correlación angular de  $\theta - 2\theta$  entre la muestra y la rotación del detector [12].

### 3.2.2. Refinamiento Rietveld

Es un método utilizado para el análisis de patrones de difracción de rayos X. El objetivo general cuando se refina una estructura cristalina por este método, es ajustar un modelo teórico al difractograma obtenido experimentalmente, minimizando la diferencia que se presenta entre ellos a través de un proceso iterativo, hasta alcanzar una condición de convergencia. Para ello se propone una estructura cristalina buscando que se ajuste en una buena medida al difractograma experimental, teniendo en cuenta criterios de ajuste como las posiciones angulares de los picos de difracción así como sus intensidades.

El método Rietveld en sí, es un ajuste por mínimos cuadrados donde se busca minimizar la función residuo:

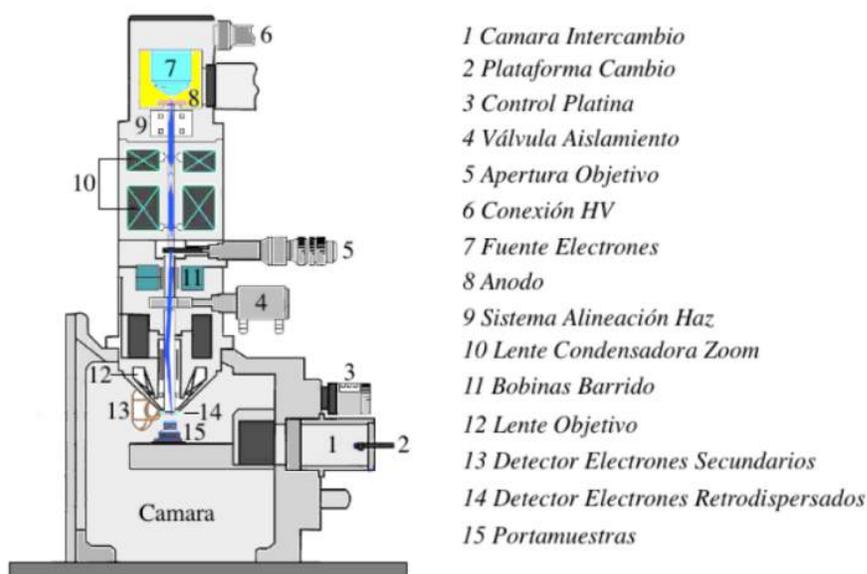
$$S_y = \sum_i W_i |y_i(o) - y_i(c)|^2, \quad (3-2)$$

donde,  $y_i(o)$  y  $y_i(c)$  son las intensidades observadas y calculadas respectivamente en el paso  $i$ -ésimo y  $W_i$  es el peso asignado a cada punto  $i$  y depende de la intensidad calculada  $W_i = \frac{1}{y_i(c)}$ . Para obtener las intensidades calculadas es necesario tomar en cuenta dos grupos de parámetros. El primero, abarca los parámetros relacionados con la celda unitaria. Estos son los parámetros estructurales, como grupo espacial, posiciones atómicas, parámetros de red, factores de agitación térmica isotrópica o anisotrópica y factores de ocupación. El segundo abarca los parámetros globales, que son llamados de esta manera porque afectan al difractograma como un todo y permiten distribuir las intensidades de las reflexiones en cada uno de los puntos donde afectan. Estos corresponden a: factor de escala, parámetros que describen el fondo (background), desplazamiento del cero en el goniómetro y parámetros que describen la forma del pico. Al existir muestras multifásicas, se pueden refinar los parámetros de escala que definen la proporción de cada una de ellas presente, coeficientes que corrigen las orientaciones preferenciales, coeficientes para ajustar el fenómeno de extinción y parámetros que corrigen la absorción para la geometría de Debye-Scherrer o la absorción por la rugosidad en la superficie en el caso de Bragg-Brentano [63].

Antes de realizar un ajuste por el método Rietveld, es importante tener presentes ciertos aspectos que afectan la convergencia del refinamiento. En primer lugar, la toma de datos. Ésta debe hacerse con un tamaño de paso muy pequeño ( $2\theta = 0,01 - 0,02$ ) y tiempos de exposición lo suficientemente prolongados (mayores o iguales a  $2s$ ). Segundo, se debe proponer un modelo teórico inicial correcto que ajuste por lo menos en forma aproximada la posición de los picos y la distribución de intensidades [13].

### 3.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (ver figura 3-9), es el tipo de microscopía electrónica más ampliamente usada, siendo el SEM de los instrumentos más versátiles para examinar y analizar las características morfológicas y la composición química<sup>5</sup> de una muestra específica. La imagen se obtiene al realizar un barrido de la muestra por medio de un haz de electrones, donde las interacciones que tienen lugar entre los electrones incidentes y la muestra, permiten obtener un mapeo de su morfología. Tal vez, la característica más importante de un SEM es la apariencia tridimensional de las imágenes que permite obtener debido a su gran profundidad de campo [12].



**Figura 3-9:** Esquema de los componentes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) [13].

#### 3.3.1. Interacción del haz de electrones con las muestras

La formación de imágenes en el SEM depende de la adquisición de señales producidas por el haz de electrones en interacción con las muestras. Estas interacciones se pueden dividir en dos categorías principales, ver figura 3-10 [64]:

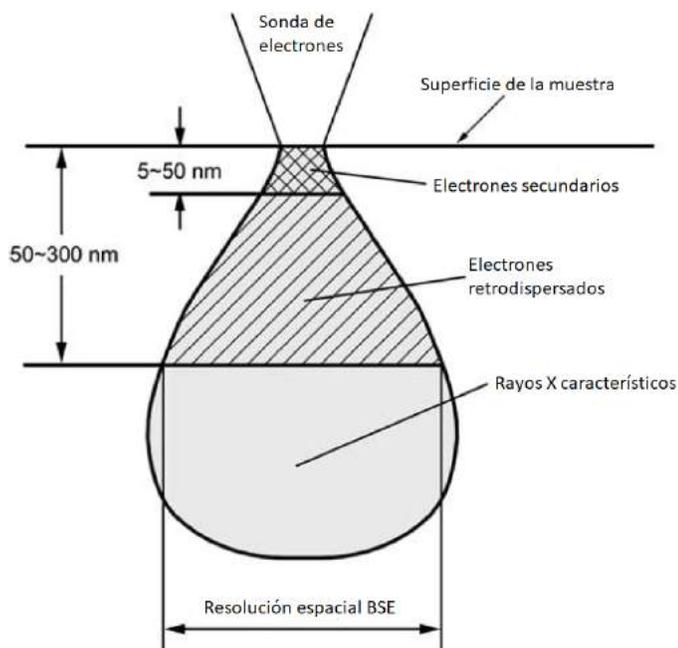
- **Interacciones elásticas:** La dispersión elástica es el resultado de la desviación de los electrones incidentes por los núcleos atómicos  $Z$  de la muestra o por electrones de las capas más externas de energía similar. Este tipo de interacción se caracteriza por una pérdida de energía despreciable durante la colisión y por un cambio direccional

<sup>5</sup>Esto tiene lugar mediante EDS conforme se verá en la sección 3.4

de un ángulo grande de los electrones dispersados. Los electrones incidentes que son dispersados elásticamente en un ángulo de más de 90 grados, se llaman electrones retrodispersados (BSE) y producen una señal útil para obtener imágenes de la muestra. Las imágenes obtenidas con electrones retrodispersados son útiles para obtener mapas composicionales de alta resolución y para distinguir rápidamente diferentes fases presentes en ésta, puesto que también da información composicional.

La medida composicional se puede obtener porque aproximadamente 10 – 50 % de los electrones del haz se retrodispersan hacia su fuente, y en promedio estos electrones retienen 60 – 80 % de su energía inicial. Los elementos con números atómicos más altos tienen más cargas positivas en el núcleo y, como resultado, se retrodispersan más electrones, lo que hace que la señal retrodispersada resultante sea más alta. Por lo tanto, el rendimiento retrodispersado, definido como el porcentaje de electrones incidentes que son reemitidos por la muestra, depende del número atómico de la muestra, proporcionando contraste de número atómico en las imágenes SEM.

- **Interacciones inelásticas:** La dispersión inelástica ocurre a través de una gran cantidad de interacciones entre los electrones incidentes, y los electrones y átomos de la muestra, y da como resultado que el haz primario de electrones transfiere energía sustancial a los átomos. La cantidad de pérdida de energía depende de si los electrones de la muestra se excitan individual o colectivamente y de la energía de enlace del electrón con el átomo. Como resultado, la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de los átomos, conduce a la generación de electrones secundarios (SE), que son los que están débilmente unidos al átomo. Como tienen poca energía, típicamente un promedio de alrededor de 3 – 5 eV, sólo pueden escapar de una región dentro de unos pocos nanómetros de la superficie del material. Así que los electrones secundarios marcan con precisión la posición del haz y dan información topográfica con buena resolución.



**Figura 3-10:** Zona de interacción de electrones y átomos de la muestra bajo la superficie de la muestra [12].

### 3.4. Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS)

Es una técnica ampliamente usada para el análisis semicuantitativo de elementos que posee un material. El EDS hace uso del espectro de rayos X emitido por una muestra sólida bombardeada con un haz de electrones enfocado para obtener un análisis químico localizado. Todos los elementos desde el número atómico 4 (Be) hasta el 92 (U) se pueden detectar en principio, aunque no todos los instrumentos están equipados para elementos ligeros ( $Z < 10$ ). El análisis cualitativo implica la identificación de las líneas en el espectro y es bastante sencillo debido a la simplicidad de los espectros de rayos X. El análisis cuantitativo, para la determinación de las concentraciones de los elementos presentes, implica la medición de intensidades de línea para cada elemento en la muestra y para los mismos elementos en patrones de calibración de composición conocida.

El tipo de espectrómetro de rayos X se incluye comúnmente como parte de SEM y TEM<sup>6</sup>, con lo cual se puede obtener un análisis elemental mientras se examina la microestructura de los materiales. Además es adecuado para analizar los elementos químicos en el volumen

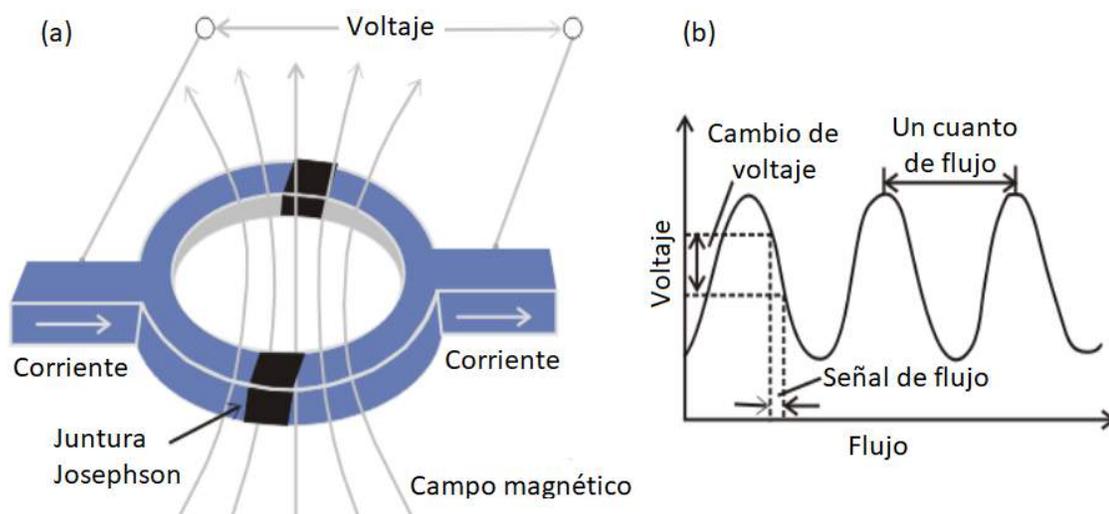
<sup>6</sup>Microscopio electrónico de transmisión.

microscópico de la muestra porque la sonda de electrones se puede enfocar en un área muy pequeña y por esa razón, la técnica a menudo se conoce como microanálisis.

Un espectro de EDS se presenta como la intensidad de las líneas características de rayos X a través del rango de energía de rayos X. Un espectro en un rango de 0,1 alrededor de 10 – 20 keV puede mostrar elementos tanto ligeros como pesados debido a que tanto las líneas K de elementos ligeros como las líneas M o L de elementos pesados pueden mostrarse en este rango.

Las líneas de rayos X se identifican con una letra romana mayúscula que indica el cascarón que contiene la vacante interna (K, L o M), una letra griega que especifica el grupo al que corresponde la línea en orden decreciente de importancia ( $\alpha$ ,  $\beta$ , etc.), y un número que denota la intensidad de la línea dentro del grupo en orden descendente (1, 2, etc.). Por lo tanto, la línea K más intensa es  $K\alpha_1$ , la línea menos intensa  $K\alpha_2$  generalmente no se resuelve, y la línea combinada se designa  $K\alpha_{1,2}$  o simplemente  $K\alpha$ . La línea L más intensa es  $L\alpha_1$ . Debido a la división de la capa L en tres subcapas, el espectro L es más complicado que el espectro K y contiene al menos 12 líneas, aunque muchas de ellas son débiles.

### 3.5. Magnetómetro SQUID



**Figura 3-11:** (a) Esquema del anillo superconductor donde se muestran las dos juntas de Josephson. (b) Voltaje de salida como función del flujo aplicado. Una pequeña señal de flujo produce una oscilación de voltaje a través del SQUID, que los componentes electrónicos convencionales pueden medir [14].

El sistema de medición de propiedades magnéticas de diseño cuántico (MPMS), que contiene un dispositivo de interferencia cuántica superconductora (SQUID), es el dispositivo más sensible disponible para medir campos magnéticos. El sistema de detección SQUID consiste en un anillo superconductor con un enlace débil que es capaz de amplificar cualquier pequeño cambio en el campo magnético en grandes señales eléctricas. El anillo está acoplado con una bobina de detección superconductora, que rodea la muestra, mediante un circuito superconductor, ver figura 3-11. La técnica combina materiales superconductores y juntas Josephson<sup>7</sup> para medir campos magnéticos con resoluciones de hasta 10 a 14  $T$  o mejores.

La muestra se mueve a través de las bobinas de detección en pasos discretos y el campo magnético uniforme alto en el magnetómetro es generado por un imán superconductor. La configuración del MPMS se muestra en la Figura 2.16. El flujo magnético a través de la bobina de detección se modifica por el movimiento de una muestra con cualquier magnetización dentro, lo que induce una supercorriente que a su vez cambia el flujo a través del SQUID y en consecuencia produce un cambio en la señal de salida del SQUID [66].

(a) MPMS 5,5  $T$ (b) MPMS 7  $T$ 

**Figura 3-12:** Magnetómetros de SQUID usados para llevar a cabo las medidas magnéticas de las perovskitas. Fotos reproducidas con el permiso del *IFW-Dresden*.

<sup>7</sup>Una junta Josephson básicamente son dos superconductores separados por una pequeña región, donde la superconductividad está total o parcialmente deprimida. El sistema se basa en el efecto túnel de pares de Cooper propuesto en 1962 por B.D. Josephson [65].

### 3.6. Susceptibilidad magnética DC y AC

La susceptibilidad magnética  $\chi$  se define como la relación entre la respuesta de magnetización de una muestra a un campo magnético aplicado (esto es, la magnetización  $M$ ) y el campo en sí mismo ( $H$ ):  $\chi = M/H$ . En particular, uno debe definir una susceptibilidad diferencial como  $\chi_d = dM/dH$ , la cual corresponde a la pendiente de la curva de magnetización en un valor específico del campo externo DC. Mientras en un experimento estático uno mide directamente  $M$ , obteniendo así la susceptibilidad *DC*, definida como  $\chi = M/H$ , la medida de susceptibilidad *AC* se lleva a cabo aplicando a la muestra un campo magnético oscilante, superpuesto a un campo DC o en ausencia de éste. Los resultados de las dos medidas diferentes coincidirán únicamente en el caso más simple de una respuesta paramagnética ideal, que es, una dependencia lineal  $M(H)$  a bajo  $H$  [67].

Las medidas magnéticas DC determinan el valor de equilibrio de la magnetización de una muestra. La muestra se magnetiza por un campo magnético constante y el momento magnético de la muestra se mide, produciendo una curva de magnetización DC. Las medidas inductivas se llevan a cabo moviendo la muestra en relación al conjunto de bobinas de captación. En los magnetómetros inductivos convencionales se mide el voltaje inducido por el momento magnético en movimiento de la muestra en las bobinas de cobre. En este caso se usa la ley de Faraday para extraer información útil [4].

En las medidas AC, un pequeño campo magnético conducido AC se superpone sobre el campo DC, causando un momento dependiente del tiempo en la muestra. El campo del momento dependiente del tiempo induce una corriente en las bobinas de almacenamiento, permitiendo hacer mediciones sin movimiento de la muestra. Se dan dos casos

#### Caso 1. Frecuencia AC baja:

Mientras el campo AC es pequeño, el momento AC inducido es:

$$M_{AC} = (dM/dH)H_{AC} \text{sen}(\omega t), \quad (3-3)$$

donde  $H_{AC}$  es la amplitud del campo,  $\omega$  es la frecuencia característica,  $\chi = dM/dH$  es la pendiente de la curva  $M(H)$ .

#### Caso 2. Frecuencias más altas:

En altas frecuencias el momento AC de la muestra no va a lo largo de la curva de magnetización DC debido a los efectos dinámicos de la muestra. Este es el porqué la susceptibilidad AC frecuentemente se conoce como la **susceptibilidad dinámica**, además la magnetización de la muestra puede quedar rezagada detrás del campo. El método AC da dos cantidades:

- La magnitud de la susceptibilidad  $|\chi|$ .

- El cambio de fase  $\phi$ .

La susceptibilidad magnética se define así:

$$\chi(q, \omega) = \chi' + i\chi'' \quad \text{ó} \quad \chi(q, \omega) = |\chi| \exp(i\phi) \quad (3-4)$$

$\chi'$  parte real o susceptibilidad dinámica,  $\chi''$  parte imaginaria que tiene el carácter de coeficiente de absorción,  $\phi = \arctan(\chi''/\chi')$  describe una fase de retardo de  $M(t)$  detrás del campo externo aplicado  $H \exp(i\omega t)$ . En el límite de las frecuencias bajas, una medida AC es bastante similar a una extracción DC, el componente real  $\chi'$  es sólo la pendiente de la curva de magnetización  $M(H)$ , la parte imaginaria  $\chi''$  se pierde en el método DC.

La medida de la susceptibilidad dinámica (AC) usando un pequeño campo magnético ( $H_{ac}$ ) es hoy en día un potente método para investigar materiales magnéticos porque presenta muchas ventajas comparado con diferentes técnicas magnéticas, como por ejemplo, medidas de magnetización DC. Entre esas ventajas se tiene:

- La susceptibilidad magnética diferencial es una cantidad accesible a medidas directas.
- El campo aplicado usualmente es mucho más pequeño, así que actúa como un campo perturbador y no modifica o afecta la estructura magnética.
- El fenómeno magnético dinámico (relajación magnética) se puede medir.
- Como las medidas AC están relacionadas con la pendiente local de la magnetización respecto a la temperatura o el campo magnético aplicado más que el valor absoluto, los cambios de estructura magnética muy pequeños pueden ser detectados incluso si el momento magnético absoluto es grande.

# Capítulo 4

## Caracterizaciones y análisis

### 4.1. Caracterización estructural

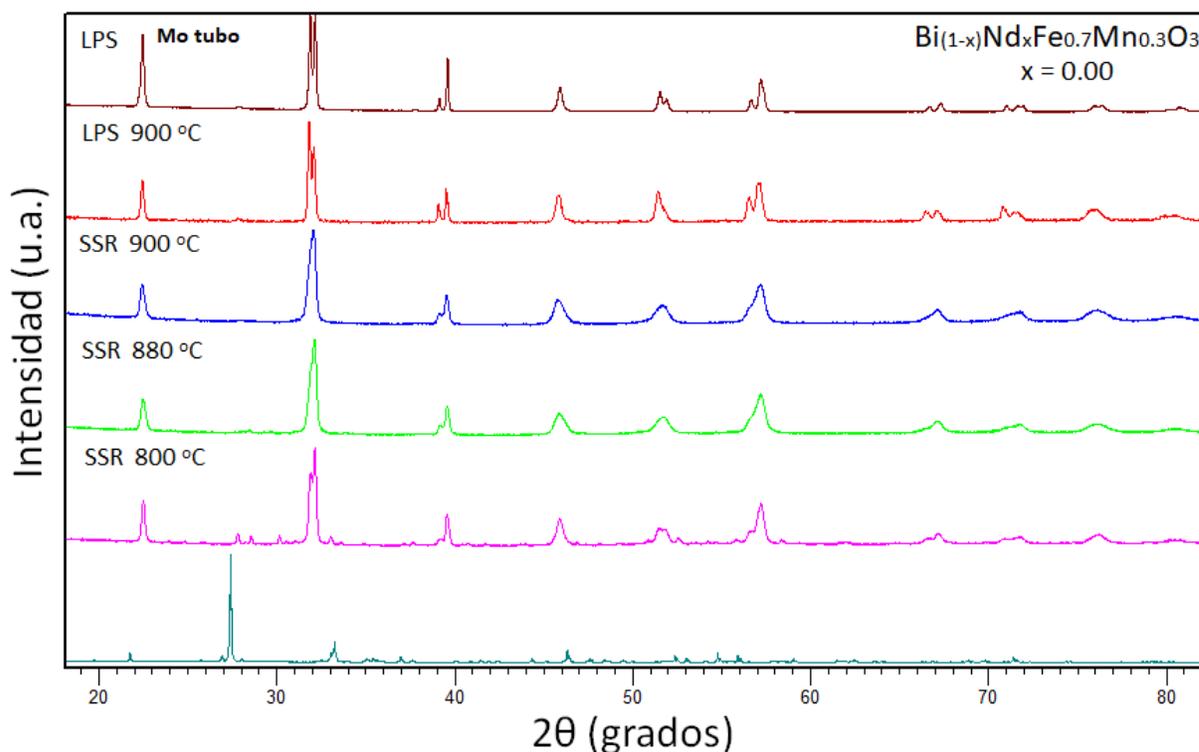
Los análisis estructurales se llevaron a cabo mediante la utilización de un *Difractómetro PanAnalytical X'pert-Pro* con radiación  $CuK\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$  y sistema de detección PIXcel de última generación.

La técnica de difracción de rayos X fue usada con el fin de llevar a cabo el seguimiento de la formación de estructuras cristalinas. En el caso del método de síntesis por fase líquida, para corroborar si la combinación de la temperatura y el tiempo era el preciso para obtener la estructura deseada. Esto quiere decir que se hicieron varios intentos con diferentes tiempos y temperaturas hasta lograr el conjunto óptimo de ellos en cada una de las muestras. En el caso de la técnica por reacción de estado sólido, ésta permitió hacer seguimiento de la evolución de la estructura a medida que las muestras iban pasando por los diferentes tratamientos térmicos, identificando la formación de la fase buscada y de las fases secundarias por eliminar. Sin embargo, se tuvo como punto de referencia para la temperatura máxima a la cual se someterían, la misma que se alcanzó por LPS. La idea de dejar las muestras con un máximo de temperatura de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  fue con el fin de desarrollar el objetivo de comparación de las dos técnicas de síntesis.

#### 4.1.1. Estudio de patrones de difracción de rayos x

Una vez obtenidos los patrones de difracción y haciendo uso del programa *PANalytical X'Pert HighScore Plus* [15] para identificar las fases de cada muestra, se hizo la comparación de éstos en un orden ascendente, empezando con el difractograma obtenido después de la mezcla de los óxidos con acetona, pero sin haber sido sometidos a ningún tratamiento térmico. Se muestra este primer difractograma con el fin de mirar qué cambios sufre la estructura desde el primer tratamiento térmico, en el caso del método por reacción de estado sólido. Siguiendo con los

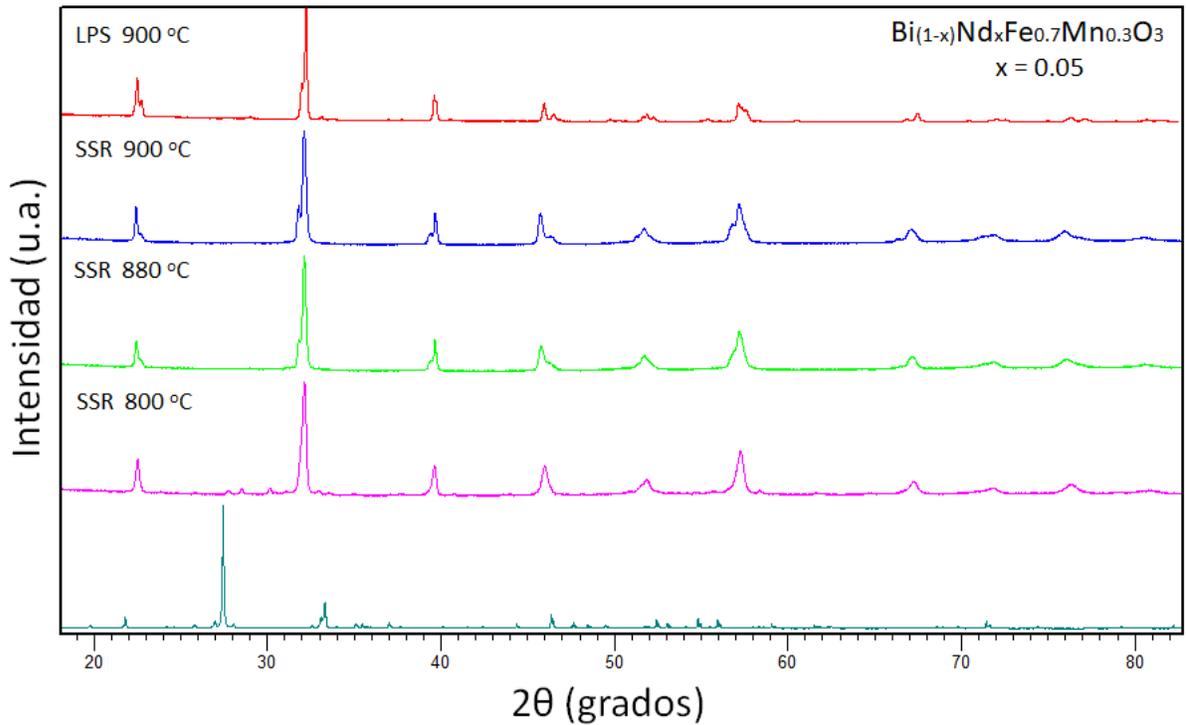
difractogramas intermedios que corresponden a diferentes tratamientos térmicos, hasta llegar a la temperatura de 900 °C. El superior es el difractograma que corresponde a la muestra obtenida por LPS. Ver las figuras de la 4-1 a la 4-6.



**Figura 4-1:** Evolución estructural de la muestra  $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$  con  $x = 0,00$  usando la técnica de difracción de rayos X. SSR corresponde a síntesis de estado sólido y LPS corresponde a síntesis por reacción de fase líquida. El difractograma de la parte inferior corresponde a la muestra después de ser mezclada, pero sin tratamiento térmico.

Luego de sintetizar los materiales por LPS y método cerámico, obtener los resultados finales y comparar los difractogramas, es posible concluir los siguientes puntos relevantes frente a las dos técnicas de síntesis:

- Por medio de las dos técnicas se consigue llegar a la misma estructura. Esto se afirma al observar y comparar los picos usando el programa *HighScore Plus*. Sin embargo, se puede ver que los picos principales coinciden, pero algunos pequeños no se logran quitar de la estructura final conseguida por reacción de estado sólido. Lo que explica esto, es que la rápida reacción por LPS evita la formación de fases impuras debidas a la metaestabilidad de la  $BiFeO_3$  y la  $BiFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$  hacia compuestos tipo mulita y silenita [32], lo cual es más difícil evitar por la técnica cerámica.
- La técnica de síntesis por fase líquida presenta alto porcentaje de eficiencia y eficacia frente a la fase de reacción de estado sólido, porque los recursos de precursores y molien-

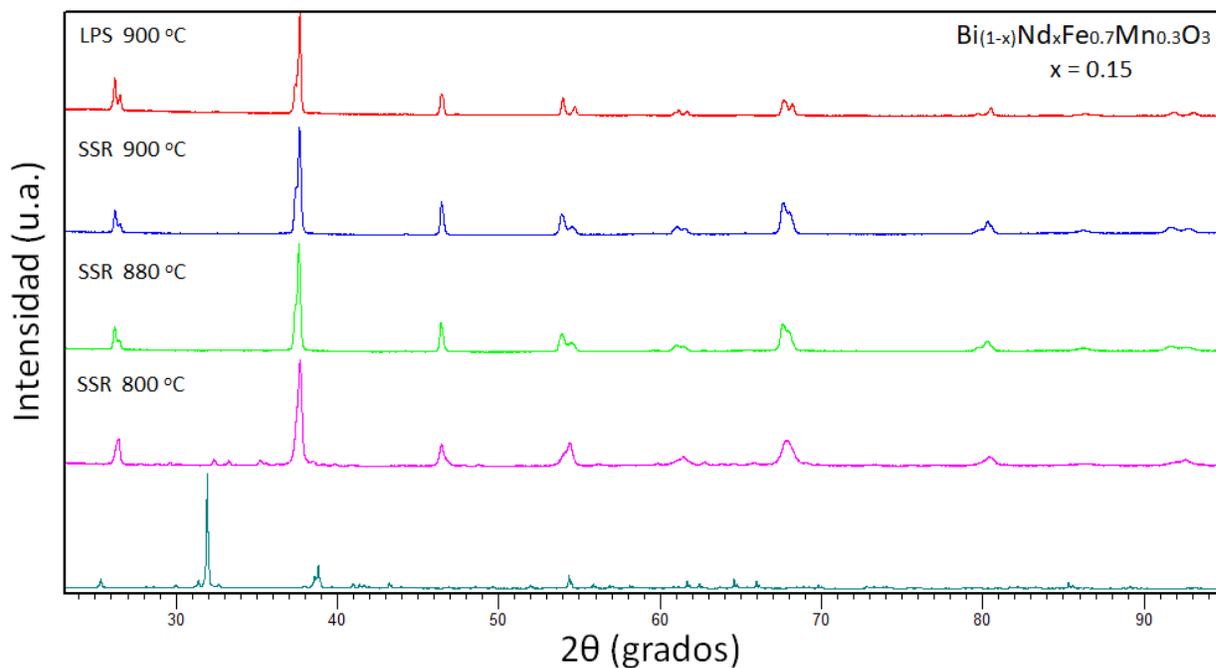


**Figura 4-2:** Evolución estructural de la muestra  $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$  con  $x = 0,05$  usando la técnica de difracción de rayos X. SSR corresponde a síntesis de estado sólido y LPS corresponde a síntesis por reacción de fase líquida. El difractograma de la parte inferior corresponde a la muestra después de ser mezclada, pero sin tratamiento térmico.

da son los mismos, pero el tiempo y la energía consumidos en equipos es notablemente menor consiguiendo mejores resultados.

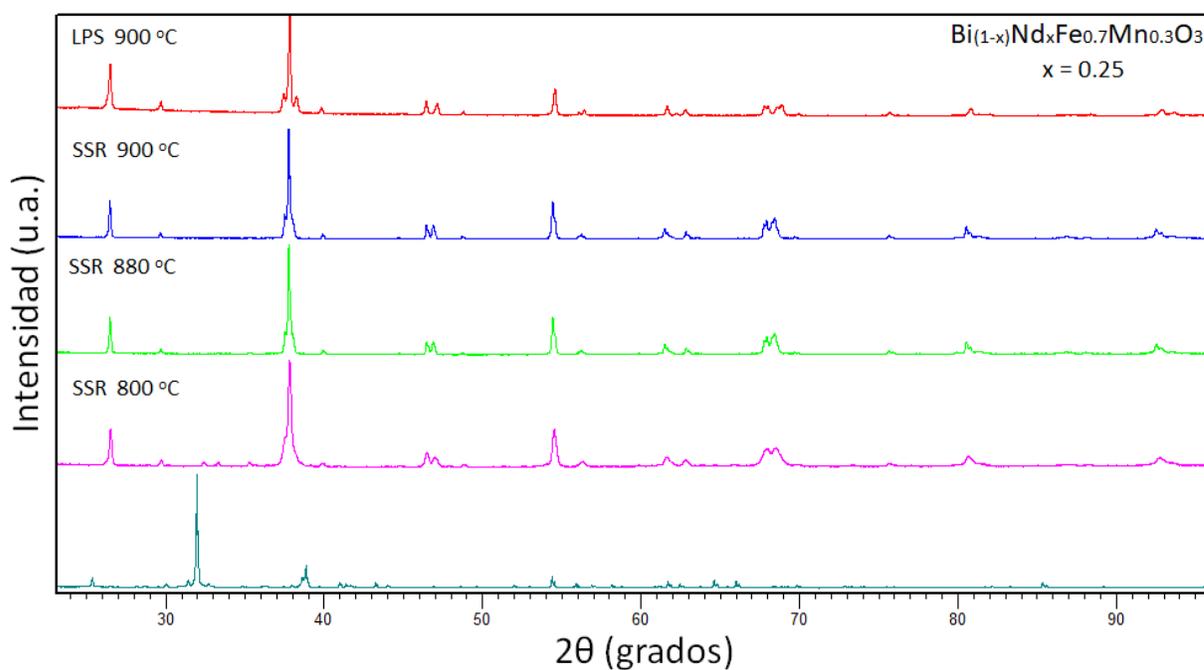
- La volatilidad del óxido de bismuto, que ha sido un problema constante al momento de trabajar con muestras que contienen mezclas de  $Bi_2O_3$  y otros óxido con puntos de fusión mucho más altos, se reduce puesto que la reacción se lleva a cabo muy rápido.
- Los tiempos y temperaturas para lograr la fase deseada en las perovskitas se pueden estandarizar mucho más rápido por la técnica de fase líquida, aún si no se obtiene fase pura, se tendría una idea de las temperaturas que se necesitan entonces para hacerla por reacción de estado sólido. Fue así, de hecho, como se decidió que las muestras se sometieran a una primera rampa de temperatura múltiple hasta  $800\text{ }^\circ\text{C}$  y no a temperaturas menores. Así entonces, el método cerámico también gana eficiencia.

Uno de los referentes más relevantes para iniciar la síntesis de estos materiales por LPS fue el trabajo realizado por Alexandra Gibbs y colaboradores en [32]. Ellos muestran resultados de la síntesis por LPS para la perovskita  $BiFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$  con excelentes resultados. Luego de esto, se tuvieron presentes las temperaturas de fusión de cada uno de los óxidos precursores y

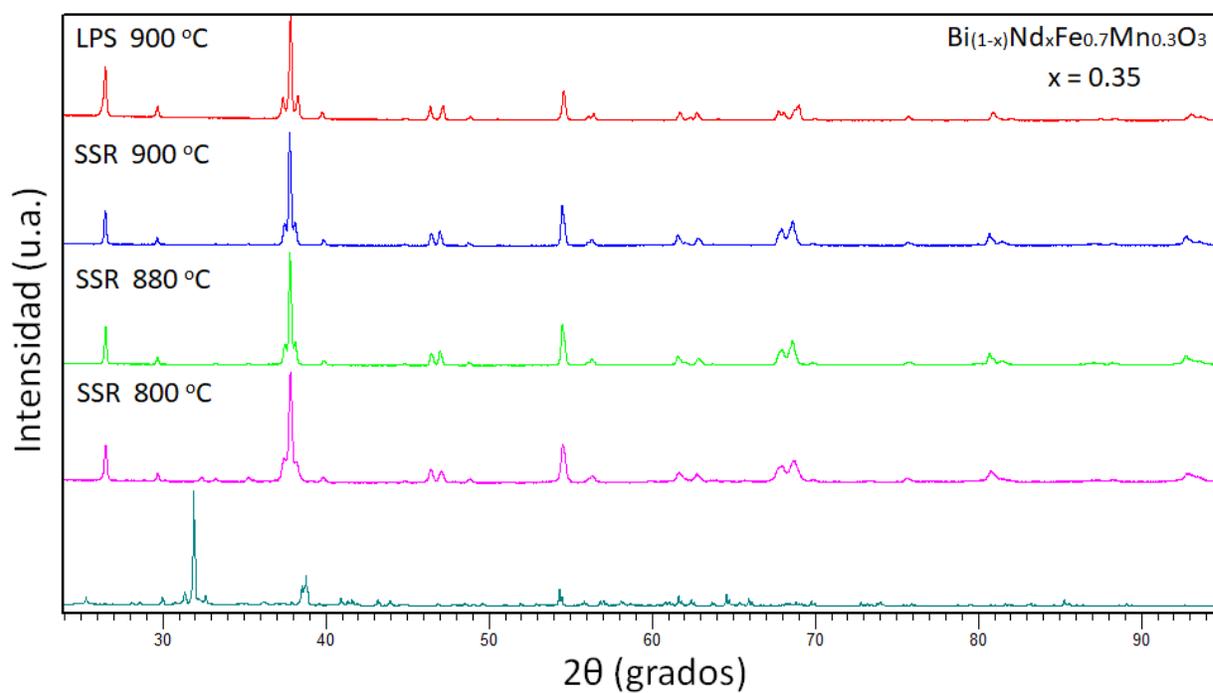


**Figura 4-3:** Evolución estructural de la muestra  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$  con  $x = 0,15$  usando la técnica de difracción de rayos X. SSR corresponde a síntesis de estado sólido y LPS corresponde a síntesis por reacción de fase líquida. El difractograma de la parte inferior corresponde a la muestra después de ser mezclada, pero sin tratamiento térmico.

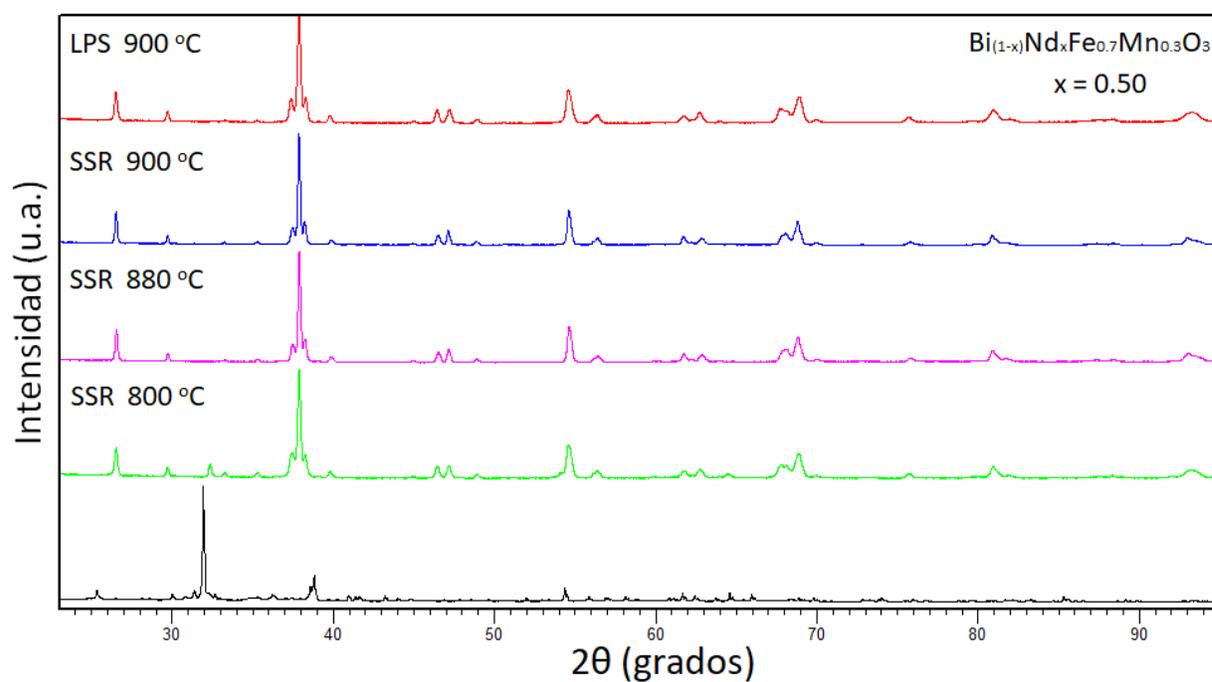
los comportamientos que éstos tienen a diferentes temperaturas. A partir de ahí se esperaba que el óxido de bismuto fuera el responsable de alcanzar la fase líquida, porque es el que presenta menor temperatura de fusión, humedeciendo a los demás precursores y permitiendo que se llevara a cabo la fusión entre todos.



**Figura 4-4:** Evolución estructural de la muestra  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$  con  $x = 0,25$  usando la técnica de difracción de rayos X. SSR corresponde a síntesis de estado sólido y LPS corresponde a síntesis por reacción de fase líquida. El difractograma de la parte inferior corresponde a la muestra después de ser mezclada, pero sin tratamiento térmico.

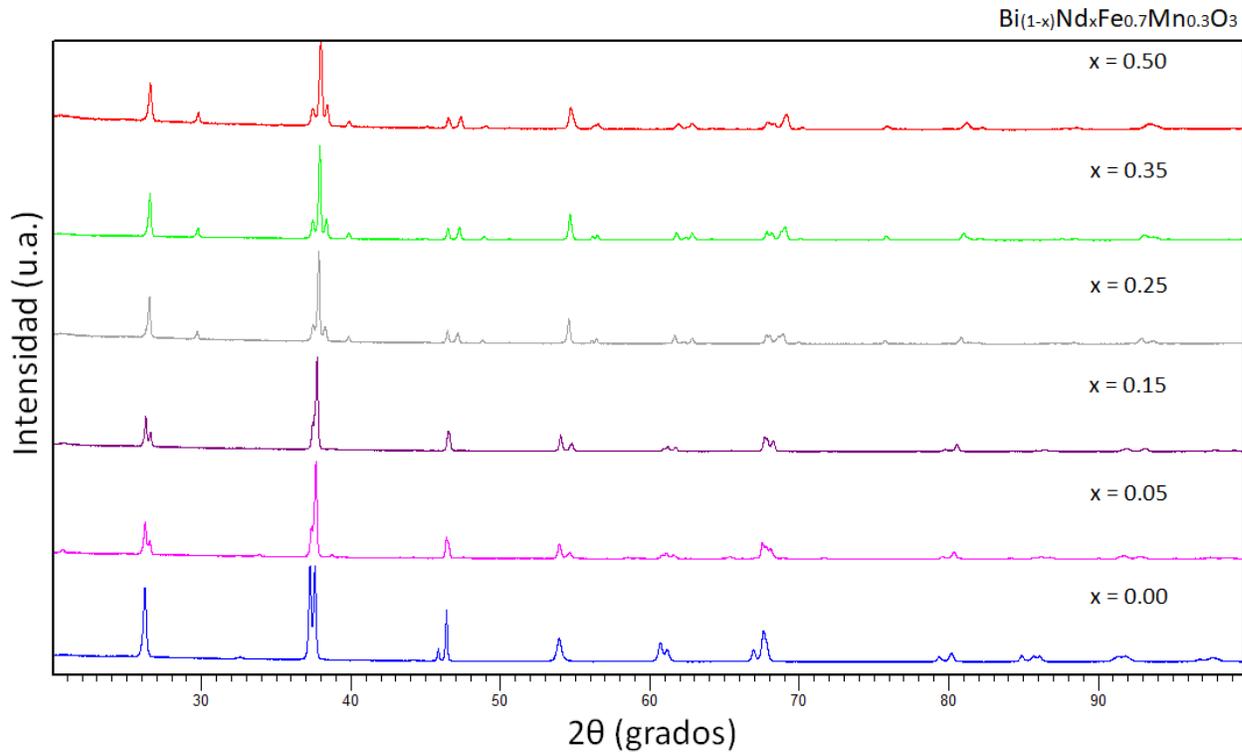


**Figura 4-5:** Evolución estructural de la muestra  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$  con  $x = 0,35$  usando la técnica de difracción de rayos X. SSR corresponde a síntesis de estado sólido y LPS corresponde a síntesis por reacción de fase líquida. El difractograma de la parte inferior corresponde a la muestra después de ser mezclada, pero sin tratamiento térmico.



**Figura 4-6:** Evolución estructural de la muestra  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$  con  $x = 0,50$  usando la técnica de difracción de rayos X. SSR corresponde a síntesis de estado sólido y LPS corresponde a síntesis por reacción de fase líquida. El difractograma de la parte inferior corresponde a la muestra después de ser mezclada, pero sin tratamiento térmico.

Por último, en la figura 4-7 se muestran los patrones de difracción del conjunto de muestras  $Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ , desde  $x = 0,00$  hasta  $x = 0,50$ . Se evidencia un cambio de fase estructural, desde una fase romboédrica cuando no hay sustitución de Bi por Nd hasta una ortorrómbica, esto se confirma más adelante con los refinamientos.

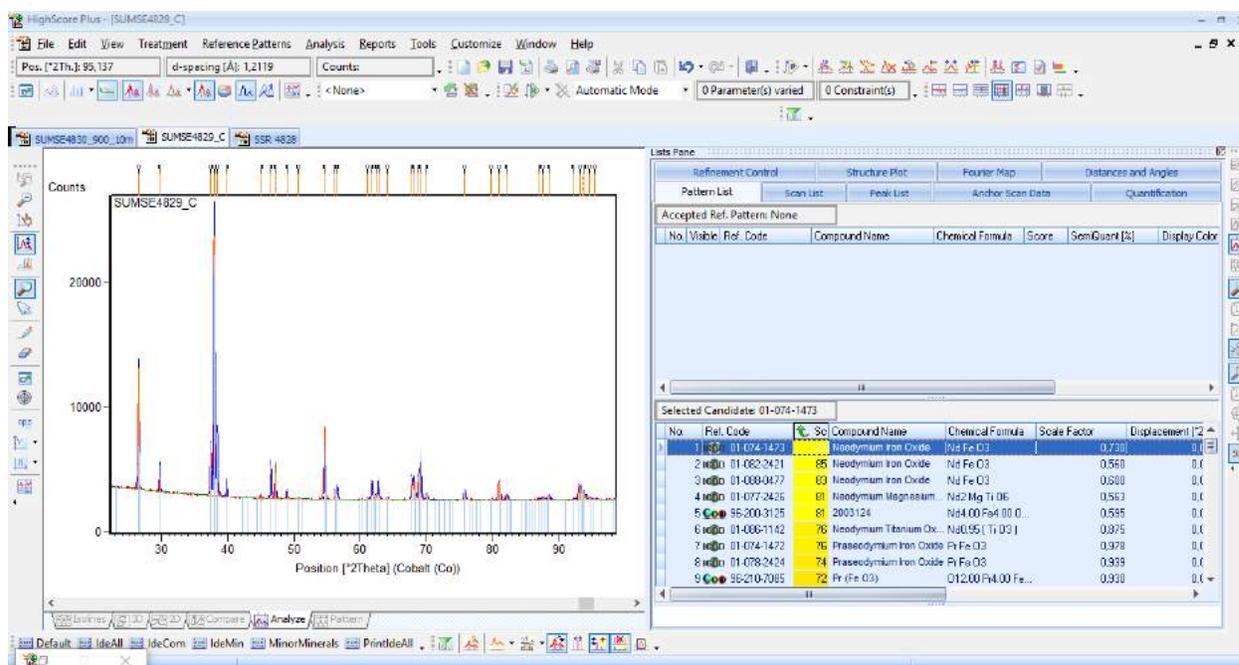


**Figura 4-7:** Patrones de difracción para el conjunto de materiales tipo perovskita  $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  evidenciando los cambios de fase estructural a medida que se aumentan los porcentajes de sustitución de Bi por Nd. La evolución se muestra en forma ascendente, desde una fase romboédrica hasta una fase ortorrómbica, para un contenido del 0% hasta el 50% de Nd, respectivamente .

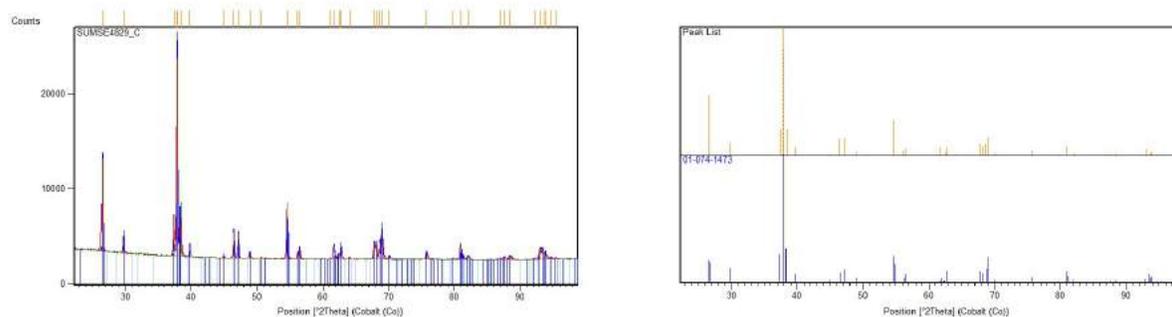
### 4.1.2. Refinamiento Rietveld

Partiendo de los resultados obtenidos por la técnica de síntesis de fase líquida, luego de haber pasado por el programa *PANalytical X'Pert HighScore Plus* [15] para comparar con las bases de datos cristalográficas los patrones que mejor se ajustaban a los obtenidos, se continúa el estudio de la caracterización estructural haciendo los refinamientos para cada una de las muestras.

Un ejemplo de cómo se usa el programa *PANalytical X'Pert HighScore Plus* se muestra en la figura 4-8



**Figura 4-8:** Interface del programa *PANalytical X'Pert HighScore Plus* [15], en el momento en que se identifica la fase para la muestra  $Bi_{1-x}Nd_xFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$  con contenido del 35 % de Nd. La base de datos arroja una coincidencia total con la fase cristalográfica de la estructura  $NdFeO_3$ .



(a) Patrón de difracción analizado.

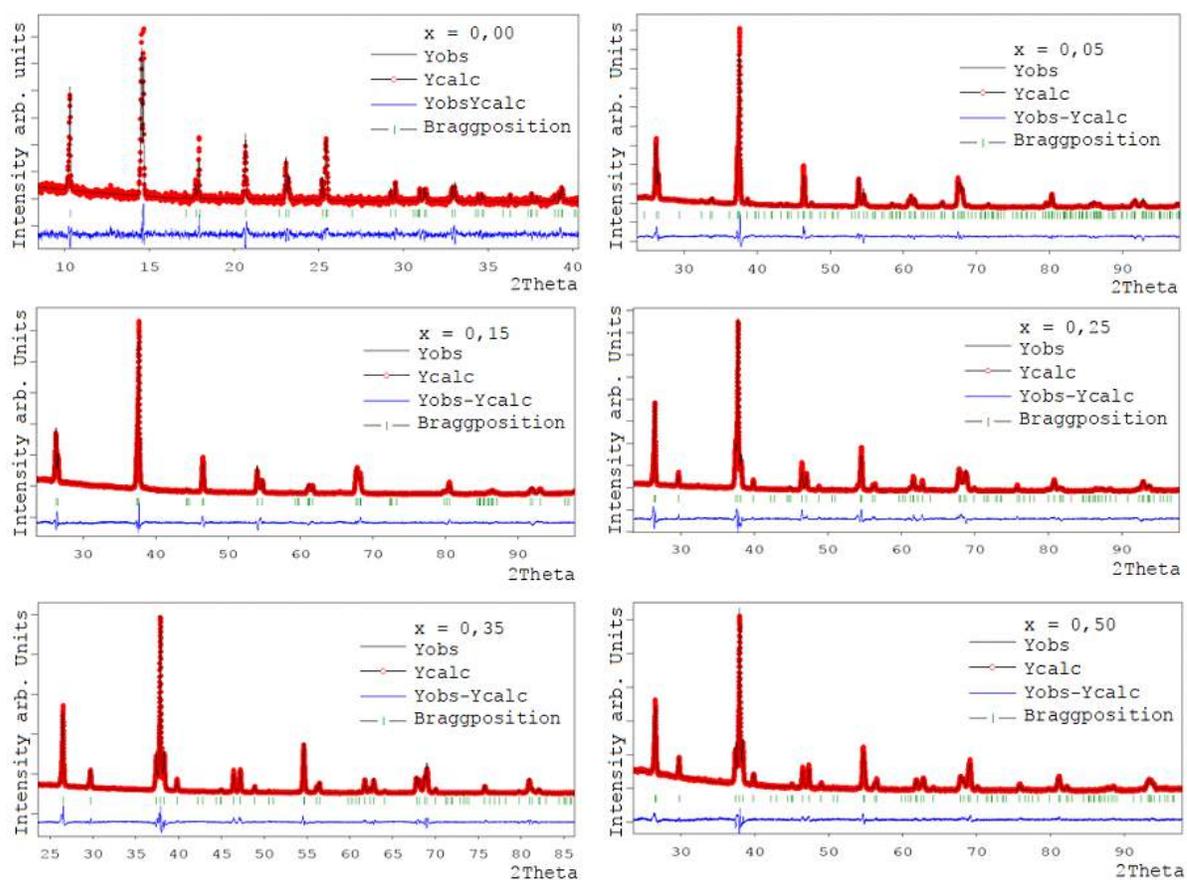
(b) Coincidencia de picos con los de la base de datos.

**Figura 4-9:** Observación de la fase que más coincide para la muestra con 35 % de contenido de *Nd* cuando se analizan los difractogramas por medio del programa *PANalytical X'Pert HighScore Plus* [15]

Una vez se consigue una fase que coincida en un alto porcentaje, como en el ejemplo mostrado, se prosigue a usar los datos como punto de partida del refinamiento. Como se ve en la figura 4-9 (b), a pesar de que los picos coinciden, las alturas varían, es decir no es exactamente la misma estructura. Por esta razón, el refinamiento Rietveld es la herramienta adecuada para ajustar los diferentes parámetros de red, estructurales y atómicos, y así conocer con mayor certeza la información cristalográfica del nuevo material. Las dos razones principales por las que se eligieron las muestras obtenidas por LPS están basadas en las siguientes afirmaciones:

- Con los análisis previos realizados por *HighScore Plus*, los resultados por LPS muestran una mejor coincidencia en los picos, aparentando que existe fase única. Las de método cerámico muestran una pequeña fase secundaria.
- Porque es la técnica de mayor interés en esta investigación debido a la nueva contribución que se hace en el Grupo de Física de Nuevos Materiales de la Universidad Nacional de Colombia.

Los patrones de difracción obtenidos fueron ajustados usando el método Rietveld a través del programa FullProf [16].



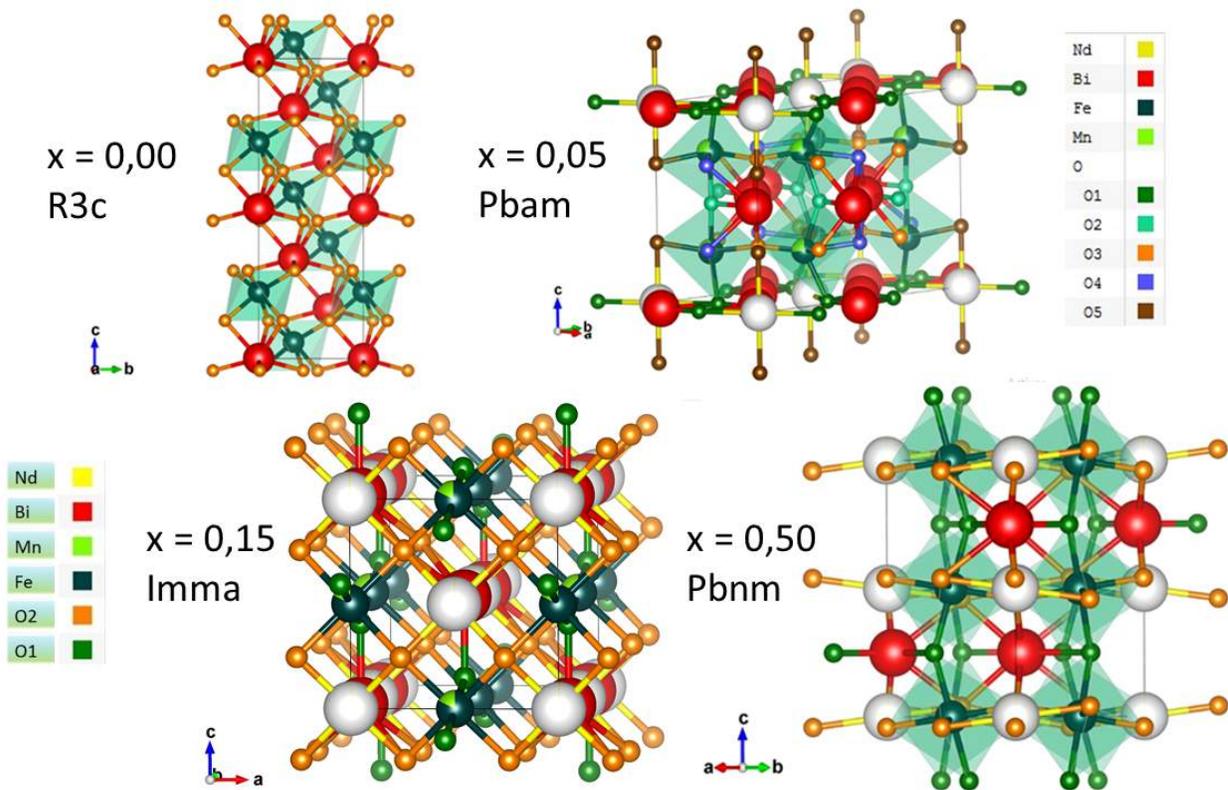
**Figura 4-10:** Refinamientos para el conjunto de perovskitas complejas  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$  sintetizadas por LPS. Se usó el método Rietveld a través del programa FullProf [16].

En la tabla 4-1 se resumen los resultados obtenidos de los refinamientos para cada uno de los materiales tipo perovskita.

$Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$	Símbolo de Hermann-Mauguin	Parámetros de red
$x = 0,00$	$R3c$ (#161)	$a = 5,571 \text{ \AA}$
		$b = 5,571 \text{ \AA}$
		$c = 13,825 \text{ \AA}$
		$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
		$V = 371,723 \text{ \AA}^3$
$x = 0,05$	$Pbam$ (#55)	$a = 5,569 \text{ \AA}$
		$b = 11,182 \text{ \AA}$
		$c = 7,801 \text{ \AA}$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
		$V = 485,660 \text{ \AA}^3$
$x = 0,15$	$Imma$ (#74)	$a = 5,556 \text{ \AA}$
		$b = 7,783 \text{ \AA}$
		$c = 5,575 \text{ \AA}$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
		$V = 241,115 \text{ \AA}^3$
$x = 0,25$	$Pbnm$ (#62)	$a = 5,461 \text{ \AA}$
		$b = 5,563 \text{ \AA}$
		$c = 7,808 \text{ \AA}$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
		$V = 237,243 \text{ \AA}^3$
$x = 0,35$	$Pbnm$ (#62)	$a = 5,449 \text{ \AA}$
		$b = 5,577 \text{ \AA}$
		$c = 7,789 \text{ \AA}$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
		$V = 236,753 \text{ \AA}^3$
$x = 0,50$	$Pbnm$ (#62)	$a = 5,440 \text{ \AA}$
		$b = 5,576 \text{ \AA}$
		$c = 7,768 \text{ \AA}$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
		$V = 235,687 \text{ \AA}^3$

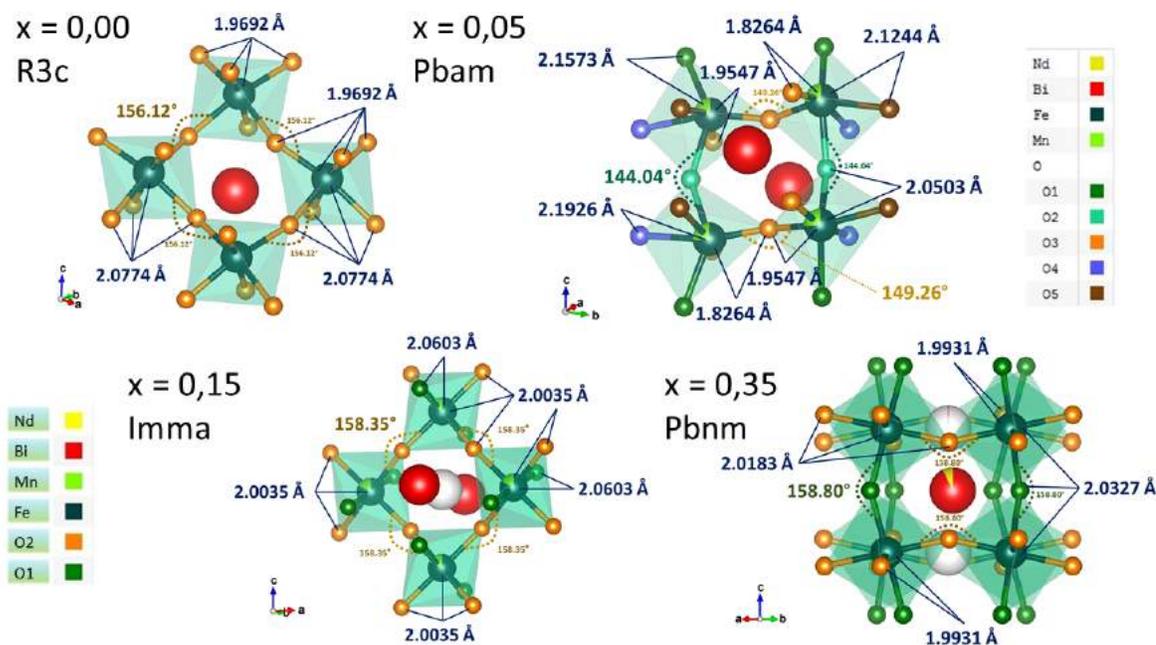
**Tabla 4-1:** Parámetros cristalográficos obtenidos a partir de los refinamientos.

Cuando se tienen los datos finales del refinamiento Rietveld, es posible visualizar la representación tridimensional de la estructura cristalina del material sintetizado. Para lograr esto, se usó el programa *VESTA* (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*). Este programa también permite medir los ángulos y distancias interatómicas entre los átomos constituyentes de la estructura cristalina. Las estructuras se muestran en la figura 4-11, donde se puede visualizar la celda unitaria en cada caso. Las representaciones para las muestras con contenido de *Nd* del 25 % y 35 % se omiten por ser similares a la que contiene 50 %, puesto que cristalizan en la misma estructura.



**Figura 4-11:** Representación estructural, mostrando la celda unitaria, para las perovskitas  $Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  realizadas con el programa *VESTA* [17]. En los extremos superior derecho e inferior izquierdo se ven las convenciones de color.

En la figura 4-12 se observan los octaedros para las mismas estructuras mostradas en la figura 4-11 con las medidas de los ángulos entre los enlaces atómicos y la distancia entre los iones de *Fe/Mn* y los de *O*. Sin presencia de *Nd* la muestra presenta una estructura igual a la de la BFO, con un ángulo entre los iones de *Fe/Mn* y los de *O* de  $156,12^\circ$ , el de la BFO oscila entre  $154^\circ - 156^\circ$ . Con el contenido de *Nd* las estructuras pasan a ser ortorrómbicas y las distorsiones de los octaedros varían, cambiando también el valor de los ángulos, lo cual es importante porque este ángulo controla el intercambio magnético entre los iones de *Fe/Mn* y los de *O* influyendo en el ordenamiento magnético del material.

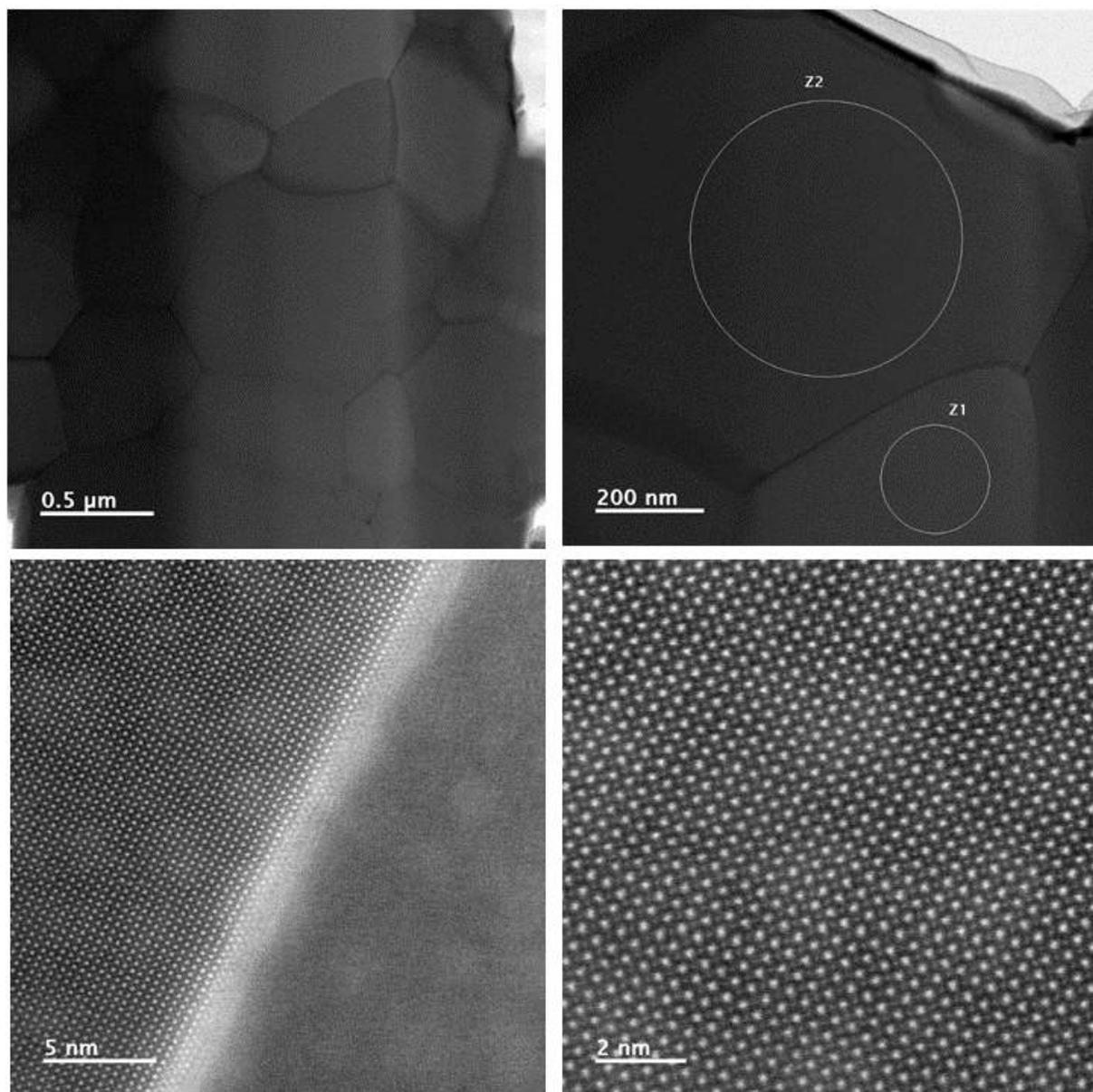


**Figura 4-12:** Representación estructural, mostrando los octaedros, para las perovskitas  $Bi_{1-x}Nd_xFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$  realizadas con el programa *VESTA* [17]. En los extremos superior derecho e inferior izquierdo se ven las convenciones de color.

### 4.1.3. Medidas de Microscopía Electrónica de Transmisión

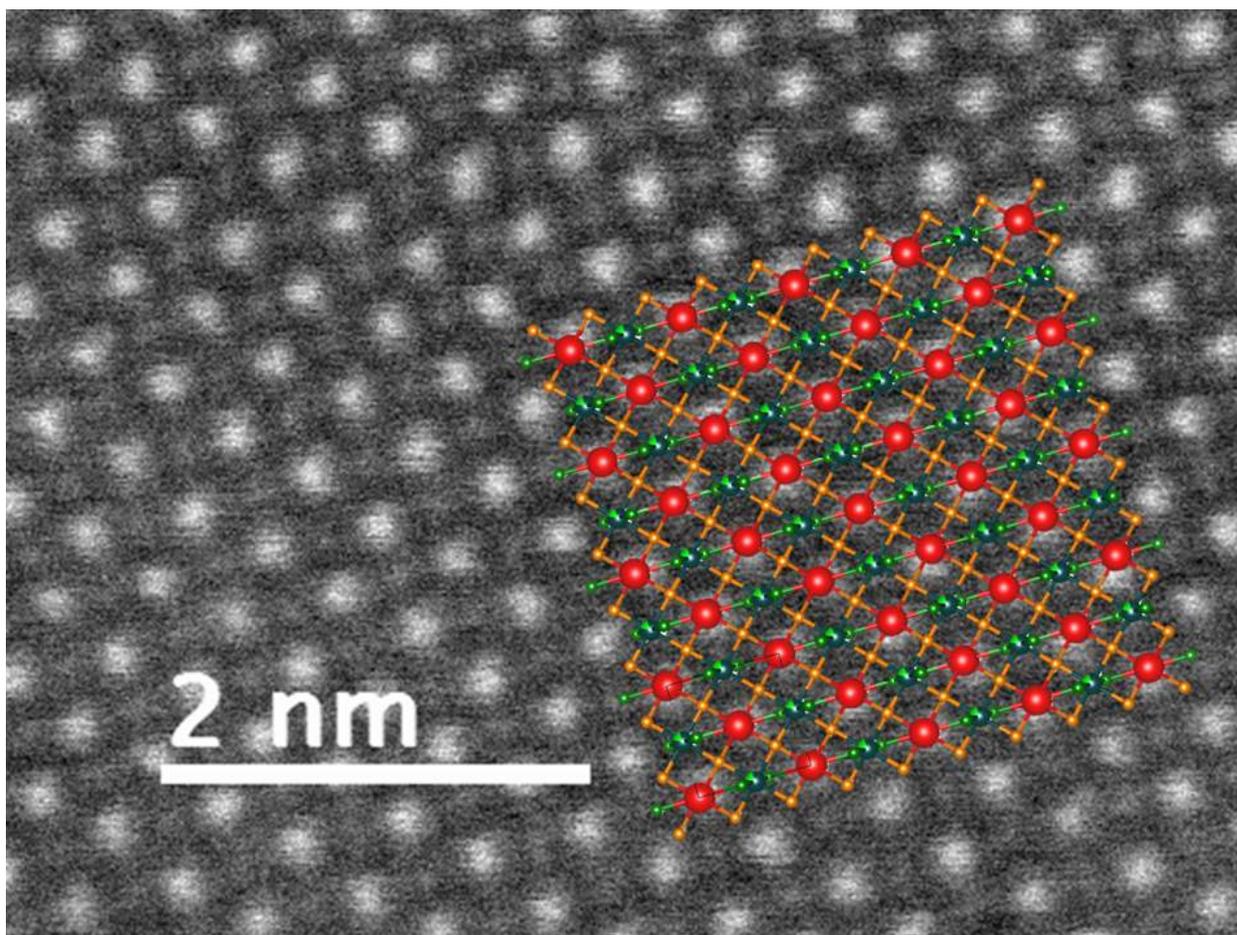
Se conoce esta técnica como TEM por sus siglas en inglés (Transmission Electron Microscopy). Con esta técnica, gracias a un haz de electrones que pasa a través de una muestra muy delgada e interactúa con los átomos que la conforman, se pueden observar características tales como la estructura cristalina.

Debido a que sólo se podía llevar a cabo la medida de TEM para una muestra, fue necesario elegir una al azar y hacer su estudio. Para tal caso, se tomó la muestra con sustitución del 15 % de Nd sintetizada a través de LPS y los resultados obtenidos se muestran en las gráficas 4-13, así se puede ver el ordenamiento atómico del cristal para esta perovskita.



**Figura 4-13:** Resultados de TEM para la perovskita  $Bi_{0.85}Nd_{0.15}Fe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$ . Agradecimientos al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) en Chihuahua - México por las medidas.

Tomando la estructura simulada con el programa VESTA a partir del refinamiento, se quiso comparar con las medidas de TEM. De esta manera se superpuso una imagen de la estructura simulada sobre la micrografía obtenida con TEM y los resultados muestran una excelente coincidencia como se puede apreciar en la figura 4-14. Esto indica que se tiene un buen refinamiento y que el ordenamiento atómico conseguido tiene pocos defectos en la red.



**Figura 4-14:** Resultados de TEM para la perovskita  $Bi_{0.85}Nd_{0.15}Fe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$  con la estructura simulada en VESTA superpuesta. Los círculos rojos corresponden a los átomos de  $Bi/Nd$  y los verdes a los de  $Fe/Mn$ .

Agradecimientos al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) en Chihuahua - México por las medidas.

## 4.2. Caracterización morfológica y composicional

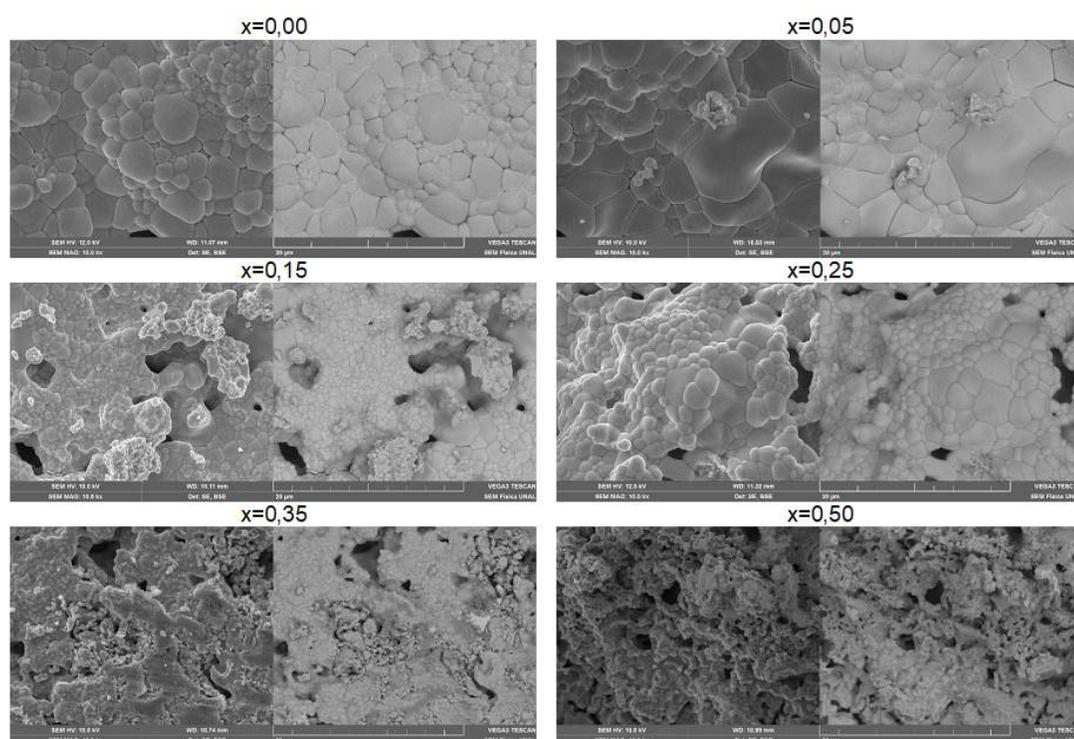
Para llevar a cabo la caracterización morfológica y la composición química de los materiales obtenidos, se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

### 4.2.1. Estudio de microscopía electrónica de barrido

A cada una de las muestras obtenidas por LPS se les hizo un estudio de su morfología a través de SEM. Se eligió una parte de la muestra y sobre ella se tomó una primera imagen con magnificación de 10  $kx$ , luego, siguiendo la ampliación en esa misma región se tomaron

otras dos imágenes con magnificaciones de 22  $kx$  y 45  $kx$  con el fin de ver con más detalle las características morfológicas de cada una de las muestras.

En las figuras 4-15 y 4-16 se muestran las imágenes para el conjunto de perovskitas obtenidas por el método de LPS, mostradas con dos magnificaciones diferentes. En todos los casos se tomaron imágenes con electrones secundarios con el objetivo de observar la morfología y con electrones retrodispersados para corroborar la homogeneidad en la fase composicional de cada muestra.

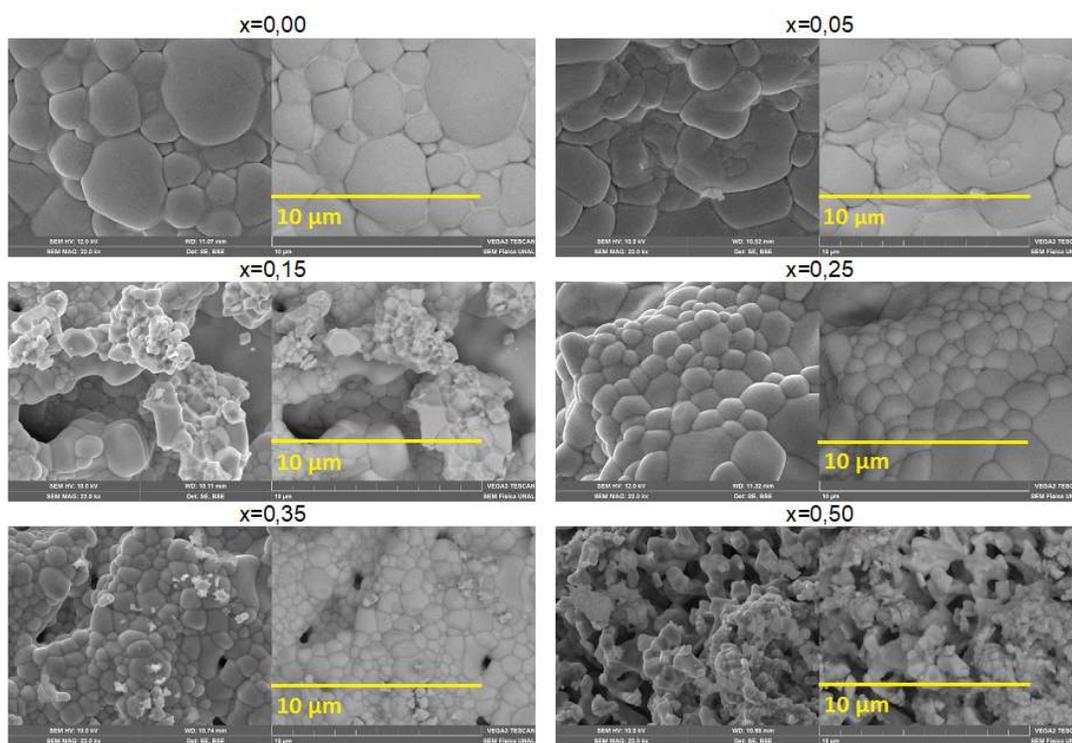


**Figura 4-15:** Micrografías tomadas con electrones secundarios (derecha) y electrones retrodispersados (izquierda) con una magnificación de 10  $kx$ .

Con base en las micrografías, se puede afirmar que a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de Bi por Nd el tamaño de grano tiende a disminuir, especialmente se observan cambios significativos cuando no hay sustitución y cuando la sustitución es del 5%, en estos casos, el tamaño de grano es grande y la densidad de la muestra es mayor. En las sustituciones del 15% y 25% el tamaño de grano empieza a verse más pequeño, además que se observan algunos cúmulos de granos con geometrías menos suaves comparados con las dos muestras anteriores.

Pasando a las muestras con las sustituciones de los porcentajes más altos, 35% y 50%, se ve un tamaño de grano muy pequeño y sobre todo aumenta significativamente la presencia

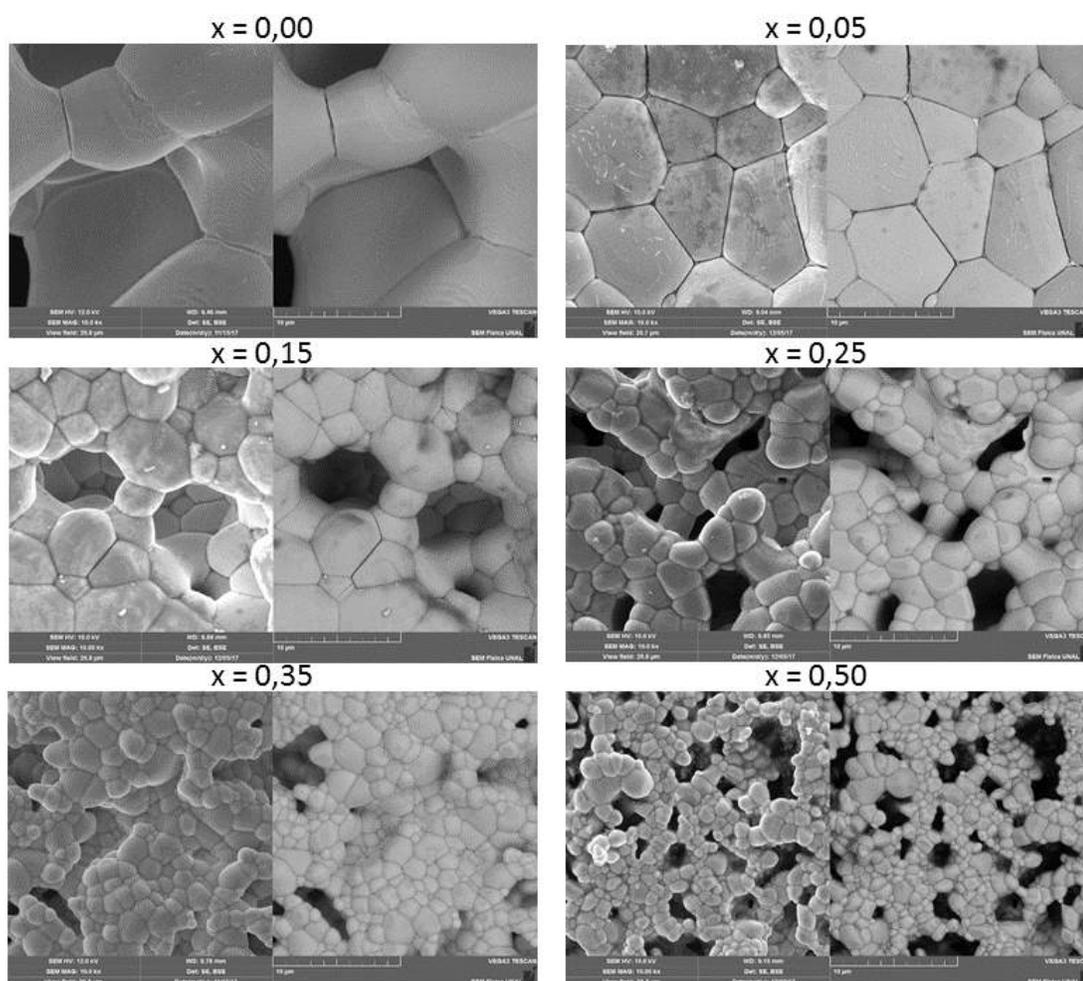
de poros en la muestra. Esto quiere decir que a mayor contenido de Nd menor densidad. La explicación más clara, teniendo en cuenta la técnica de síntesis usada, es que la disminución en la densidad se deba al hecho de que el óxido de bismuto, siendo la sustancia que alcanza la fase líquida y se dispersa por toda la muestra sirviendo como aglutinante durante la sinterización, se presenta cada vez en menor porcentaje.



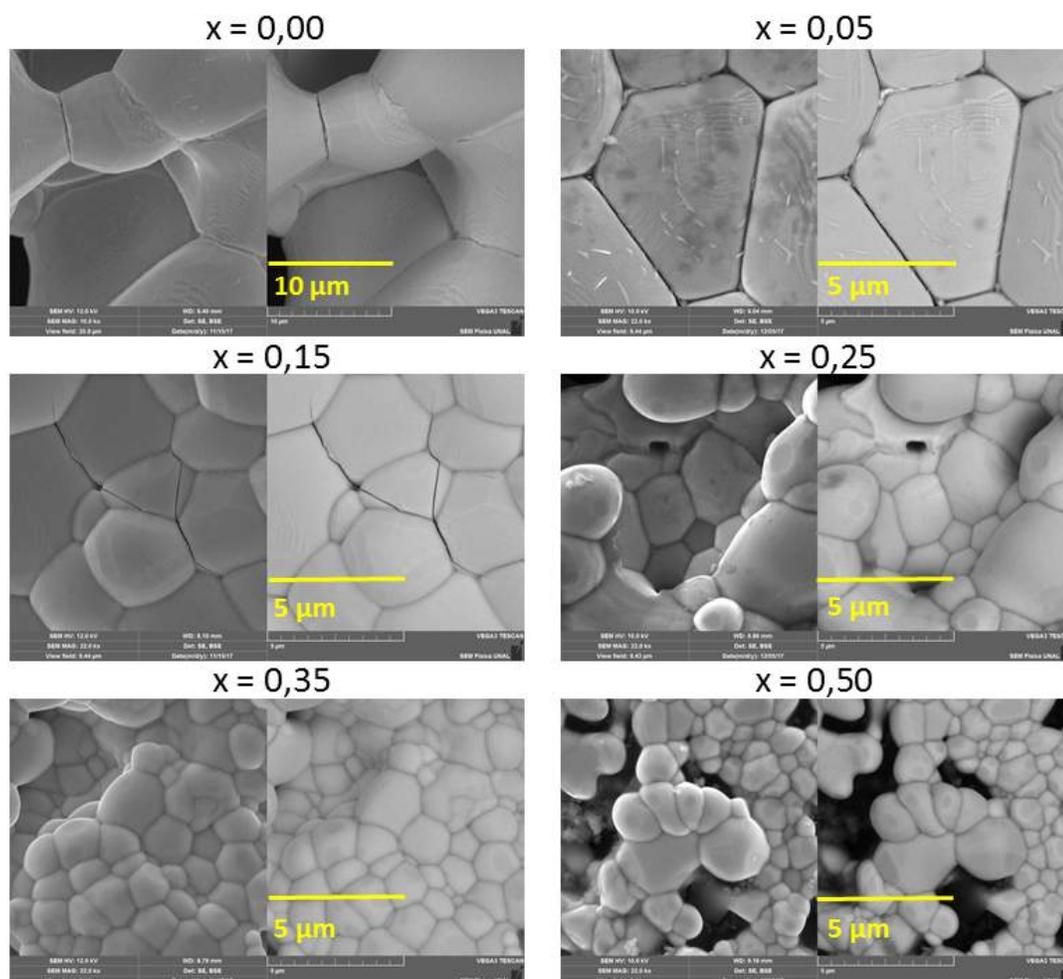
**Figura 4-16:** Micrografías tomadas con electrones secundarios (derecha) y electrones retrodispersados (izquierda) con una magnificación de 22 kx.

En las imágenes obtenidas por electrones retrodispersados, se observa homogeneidad en el color con cambios muy pequeños, al estar relacionada esta medida con la composición de las muestras se reafirma el hecho de que se consiguió una reacción completa de los óxidos precursores formando fase única con despreciable (o ningún) porcentaje de fases secundarias. Al comparar las características morfológicas entre las perovskitas obtenidas por LPS (figuras 4-15 y 4-16) y SSR (figuras 4-17 y 4-18), se puede apreciar fácilmente que para cada uno de los casos de sustitución de *Nd*, el tamaño de grano cambia notablemente en cada una de ellas. Además la fase líquida que genera la adhesión entre los granos se pierde en las muestras obtenidas por SSR y por lo tanto presentan fracturas que suelen seguir el camino de los límites entre granos como se aprecia en la figura 4-18 para  $x = 0, 15$ .

Al igual que con las perovskitas obtenidas por LPS, se tomaron imágenes de SEM para las muestras obtenidas por SSR. En las figuras 4-17 y 4-18 se muestran las imágenes para el conjunto de perovskitas con dos magnificaciones diferentes.

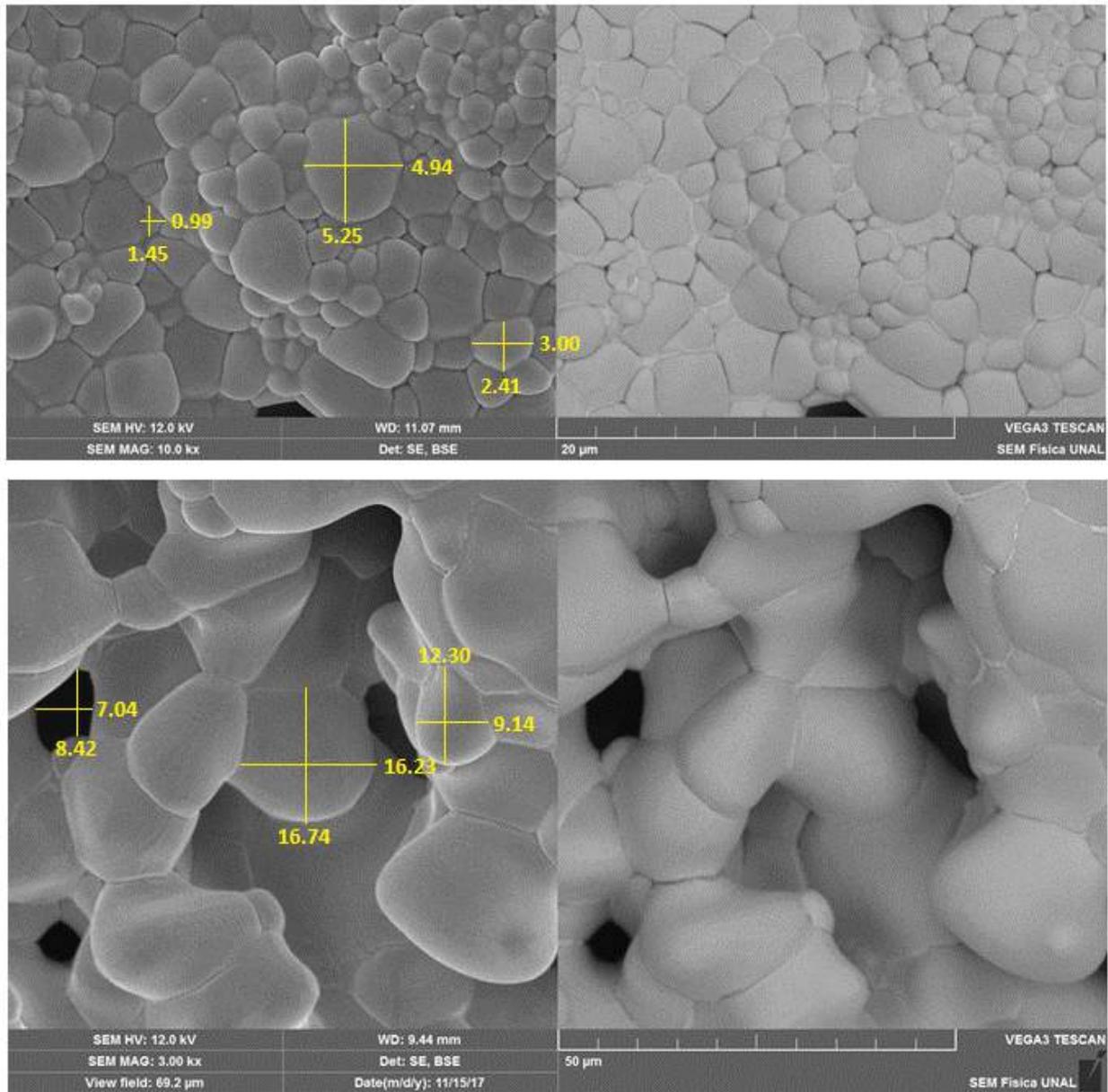


**Figura 4-17:** Micrografías tomadas con electrones secundarios (derecha) y electrones retro-dispersados (izquierda) con una magnificación de 10 kx.

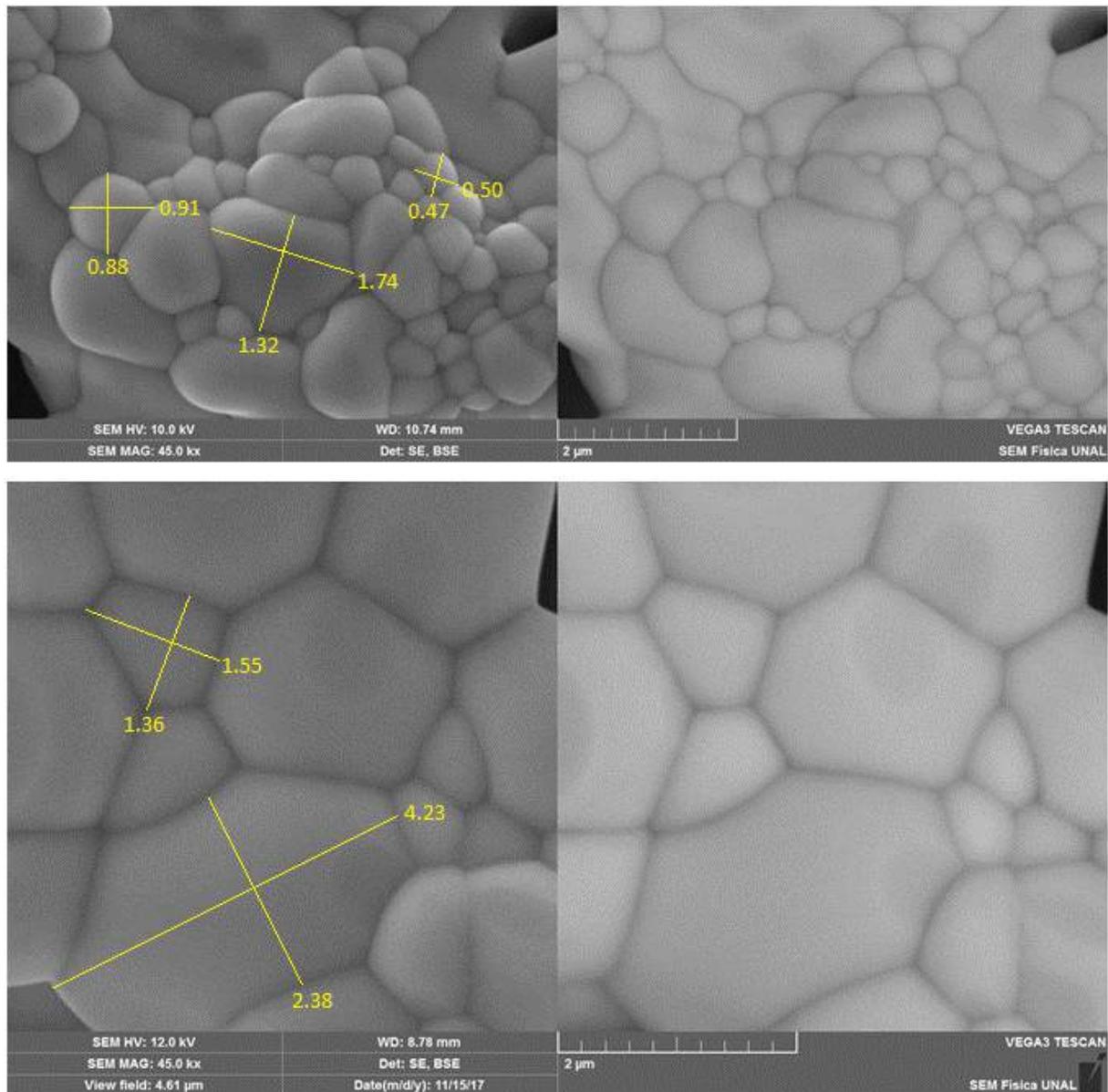


**Figura 4-18:** Micrografías tomadas con electrones secundarios (derecha) y electrones retrodispersados (izquierda) con una magnificación de 22 kx, excepto la correspondiente a  $x = 0,00$  que tiene magnificación de 10 kx.

En las figuras 4-19 y 4-20, se ven dos ejemplos de micrografías donde se diferencia el tamaño y la forma de grano para la misma muestra pero obtenida a través de los dos métodos de síntesis diferentes.



**Figura 4-19:** Comparación del tamaño de grano para las perovskitas con  $x = 0,00$ . Las imágenes superiores corresponden a las muestras obtenidas por LPS y las inferiores a las muestras obtenidas por SSR.



**Figura 4-20:** Comparación del tamaño de grano para las perovskitas con  $x = 0,35$ . Las imágenes superiores corresponden a las muestras obtenidas por LPS y las inferiores a las muestras obtenidas por SSR.

### 4.2.2. Análisis semicuantitativo composicional por EDS

Por medio de la técnica de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), es posible confirmar si la composición química de las muestras corresponde con la que se calculó inicialmente de manera teórica. A pesar de ser un método semicuantitativo, permite observar el tipo de elementos presentes en cada una de los materiales sintetizados, de la misma manera, saber qué elemento tiene mayor o menor presencia, lo cual se puede observar directamente en cada espectro de energía. Para dar un ejemplo, en la fig. 4-21 se observa uno de los espectros obtenidos para la muestra con  $x = 0,15$

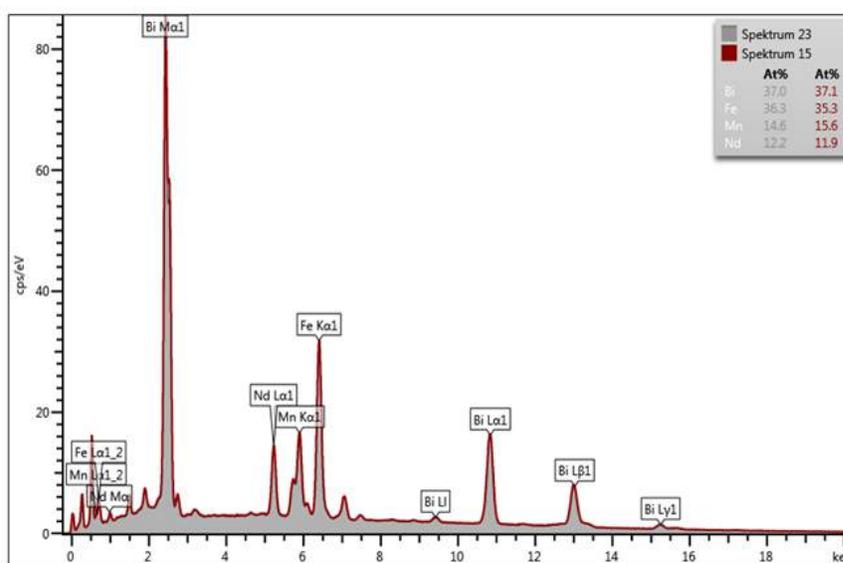


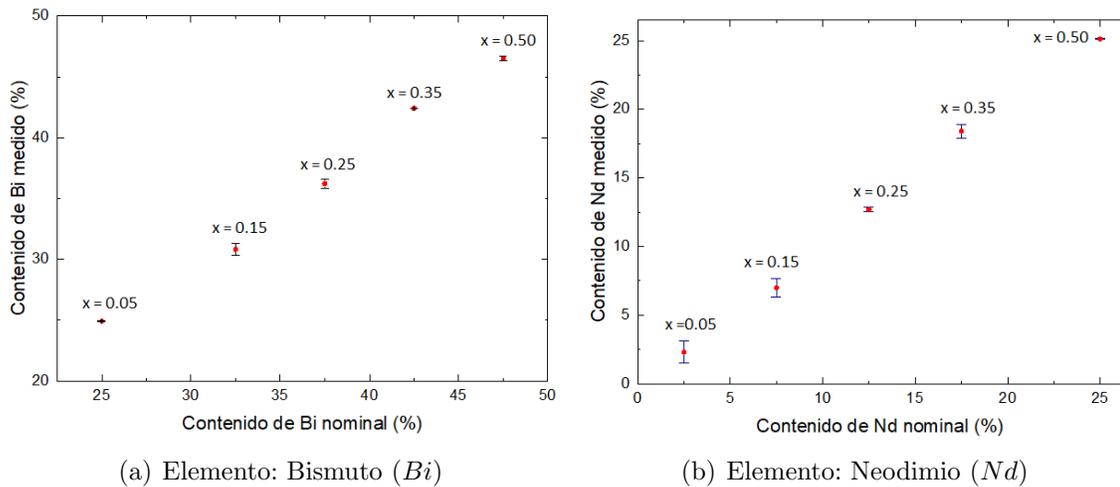
Figura 4-21: Espectro de energía obtenido a partir de la técnica de EDS.

En la tabla 4-2 se presenta el valor de la composición química nominal, junto al promedio de las medidas tomadas por EDS para cada uno de los elementos que conforma cada una de las muestras. Además del error calculado entre ellas.

x	Puntos	Composición Nominal (%)	Composición Medida por EDS (EDS)	% de Error	Elemento
0.05	13	47.50	46.50	2.11	Bi
		2.50	2.30	8.00	Nd
		35.00	35.60	1.71	Fe
		15.00	15.70	4.67	Mn
0.15	12	42.50	42.40	0.24	Bi
		7.50	7.00	6.67	Nd
		35.00	34.60	1.14	Fe
		15.00	16.00	6.67	Mn
0.25	13	37.50	36.20	3.47	Bi
		12.50	12.70	1.60	Nd
		35.00	35.80	2.29	Fe
		15.00	15.30	2.00	Mn
0.35	14	32.50	30.80	5.23	Bi
		17.50	18.40	5.14	Nd
		35.00	36.10	3.14	Fe
		15.00	14.50	3.33	Mn
0.50	12	25.00	24.90	0.40	Bi
		25.00	25.10	0.40	Nd
		35.00	33.60	4.00	Fe
		15.00	15.80	5.33	Mn

**Tabla 4-2:** Comparación entre la composición química nominal por elemento y la composición medida usando EDS para cada una de las perovskitas con sustitución de *Nd*. A cada muestra se le midieron entre 12 y 14 puntos en zonas aleatorias.

Debido a que el elemento que se sustituye es el Bi por Nd, es de gran interés mostrar cuáles fueron las pérdidas frente a la reacción química, para esto se presentan en la figura **4-22** los errores entre los valores nominales y reales de cada uno de estos dos elementos para cada una de las muestras.



**Figura 4-22:** Error porcentual entre la cantidad nominal de elemento presente en la composición química versus cantidad del mismo elemento medido con la técnica de EDS.

En este punto, se puede resaltar algo muy importante cuando se trata de materiales sintéticos tipo perovskita que contienen bismuto: la volatilidad y pérdida que se presenta de este elemento durante la síntesis. Éste ha sido un problema que ha sido reportado por muchos investigadores y en este caso se puede ver que las pérdidas son realmente bajas. Es decir, que el método de síntesis también aporta soluciones efectivas en este caso.

### 4.3. Respuesta magnética

Cuando se quiere evaluar el comportamiento magnético de un material, éste se somete a un campo magnético externo de tal manera que sobre el material se genere una imanación conocida comúnmente como el vector de magnetización  $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$ , donde  $\mathbf{H}$  es el campo externo aplicado y  $\chi$  la susceptibilidad magnética. Así, de acuerdo a como se ordenan los momentos magnéticos atómicos, se pueden generar diferentes propiedades magnéticas en los materiales. En el caso de esta familia de perovskitas, por contener metales de transición y tierras raras, se espera que presenten una buena respuesta magnética ya que se sabe que estos elementos se caracterizan por tener el orbital d y f respectivamente, incompletos.

Para estudiar la respuesta magnética de los materiales tipo perovskita  $Bi_{1-x}Nd_xFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$ , se midió el momento magnético como función del campo magnético y también como función de la temperatura.

Estas medidas se llevaron a cabo usando un sistema de medición de propiedades magnéticas, conocido como **MPMS** por sus siglas en inglés (*Magnetic Property Measurement System*) de la *Quantum Design*. Con una sonda criogénica que integra un imán superconductor de

5,5 T con un sistema de detección *SQUID* y un sistema de control de temperatura de alto rendimiento que proporciona mediciones de precisión en un rango de temperatura de 1,9 K a 400 K.

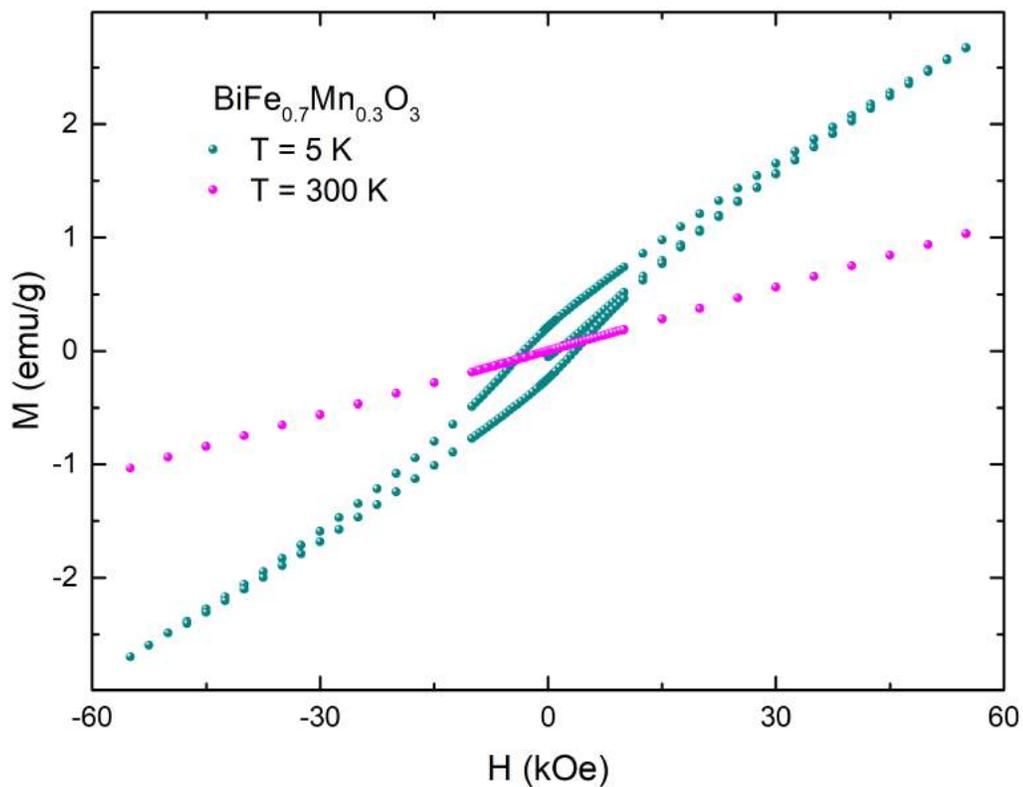
Para llevar a cabo la medida de momento magnético en función del campo, se partió de un campo cero, subiendo hasta el valor máximo. Luego se disminuyó este campo hasta invertirlo para volver de nuevo a cero, con el fin de obtener la curva isotérmica de magnetización como función del campo magnético externo aplicado de cada uno de los materiales. A bajas temperaturas, se obtuvieron curvas de histéresis y entonces se determinaron los valores de Magnetización de saturación ( $M_s$ ), Magnetización remanente ( $M_r$ ) y Campo coercitivo ( $H_c$ ) que se resumen más adelante en la tabla **4-3**.

Por otra parte, para llevar a cabo la medida de momento magnético como función de la temperatura, se puede hacer de dos maneras, siguiendo el procedimiento **ZFC** (*Zero Field Cooling*) o siguiendo el procedimiento **FC** (*Field Cooling*). El procedimiento ZFC se opera de la siguiente manera; la muestra se enfría en ausencia de campo magnético, después se aplica el campo y se va aumentando la temperatura mientras se hace la medida. En cambio, en el procedimiento FC, el sistema se enfría en presencia de un campo y la medida se puede tomar ya sea durante el enfriamiento (FCC: Field Cooled Cooling), o posteriormente cuando otra vez se empieza a subir la temperatura (FCW: Field Cooled Warming).

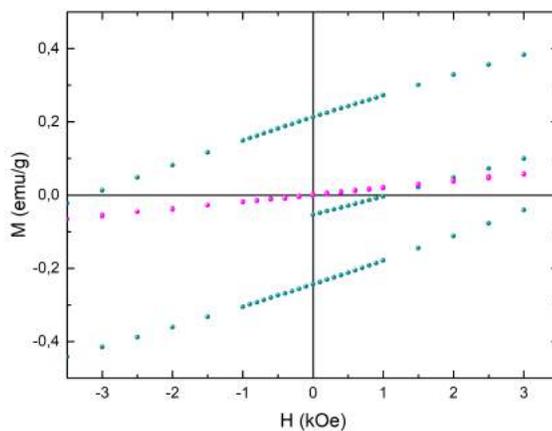
A cada uno de los nuevos materiales presentados en esta investigación, se les tomaron medidas de momento magnético en función de la temperatura para diferentes valores de campo, algunos siguiendo el modo ZFC y FC y otro solamente a través del modo FC. Con estos resultados se calcularon los valores de la magnetización para graficarla en función de la temperatura.

A continuación se presentan los resultados de magnetización DC en función de campo magnético externo aplicado para cada una de las perovskitas sintetizadas. Posterior al análisis de estos resultados, se presentan los resultados de magnetización DC en función de la temperatura para los mismos materiales.

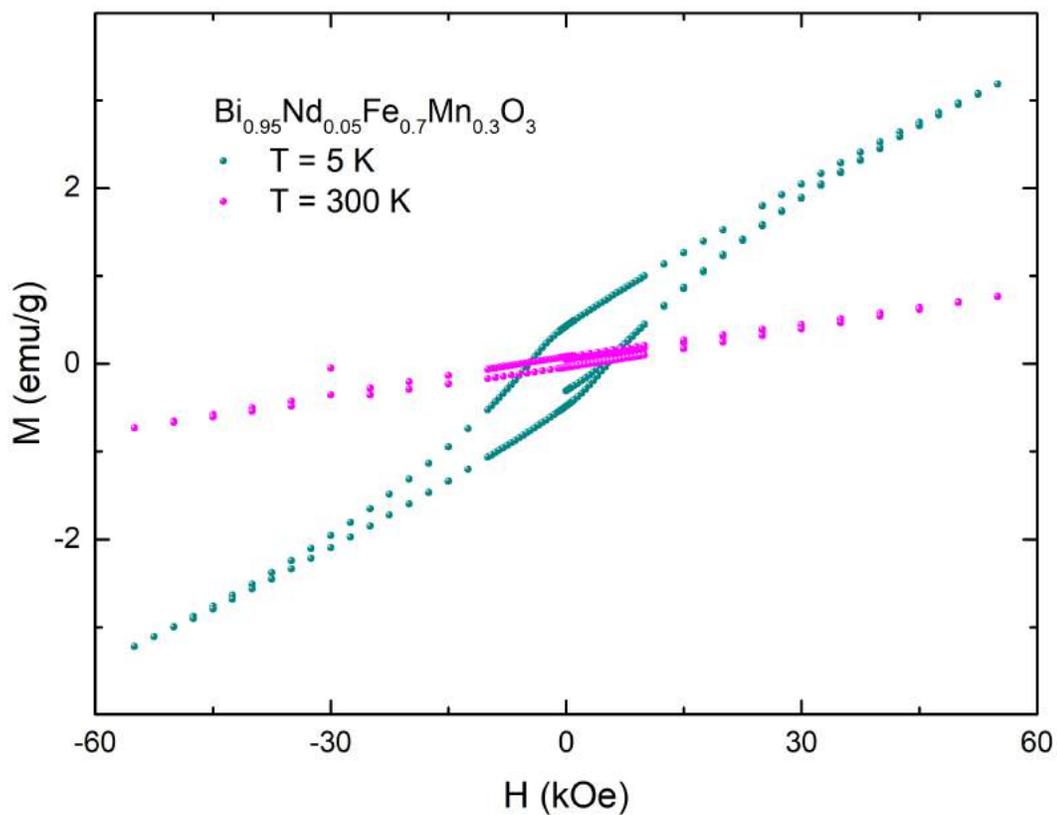
## 4.3.1. Curvas de magnetización isotérmica

 $\text{BiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ 

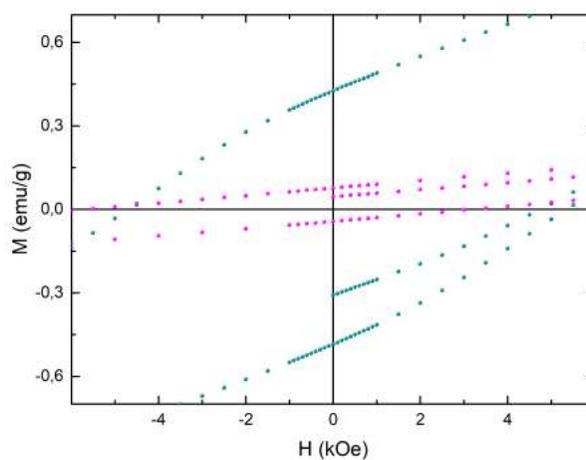
(a)

(b) Zoom alrededor del punto  $(0,0)$ .

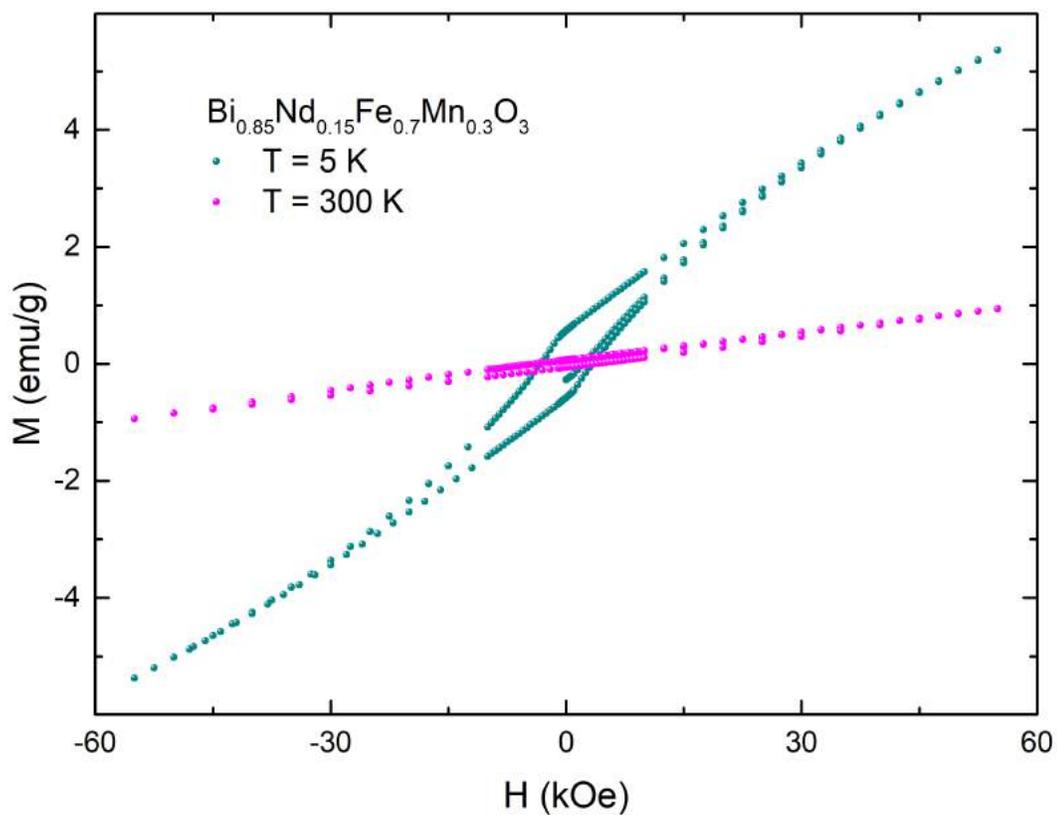
**Figura 4-23:** Curvas isotérmicas de magnetización en función de un campo magnético externo, obtenidas a una temperatura de  $5\text{ K}$  y  $300\text{ K}$ .

$\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ 

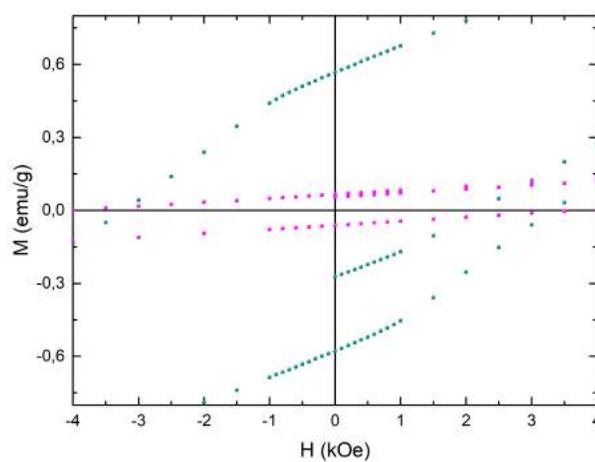
(a)

(b) Zoom alrededor del punto  $(0, 0)$ .

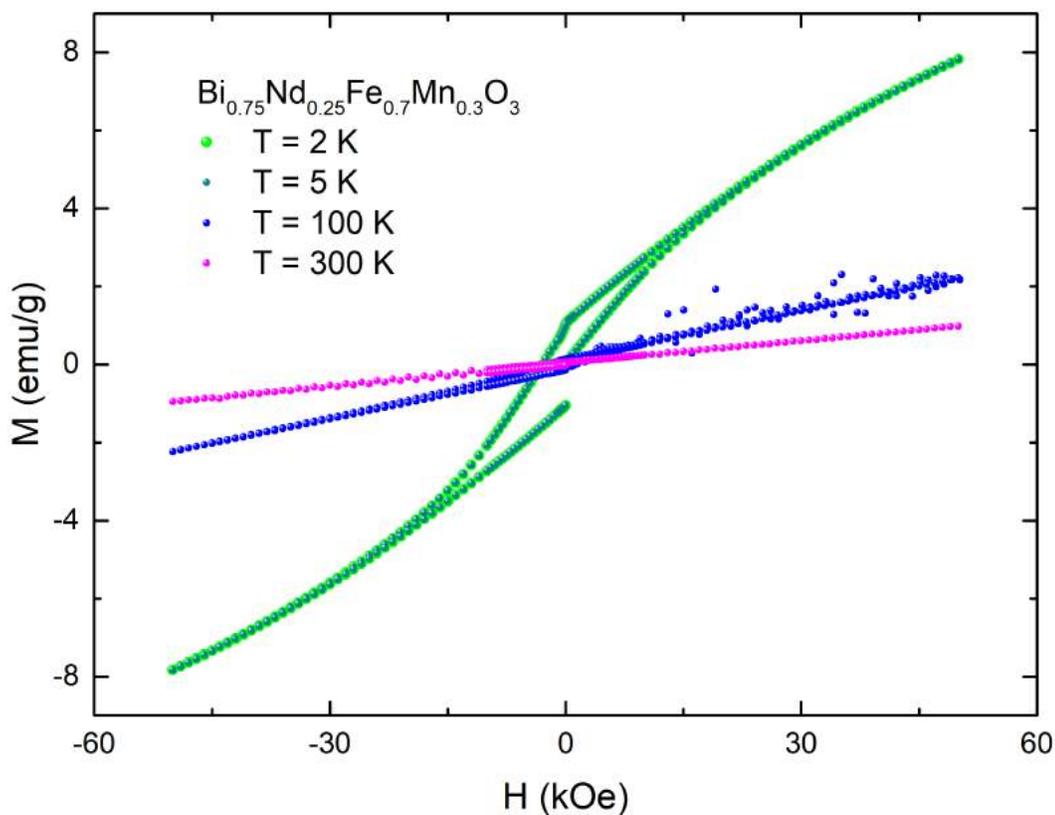
**Figura 4-24:** Curvas isotérmicas de magnetización en función de un campo magnético externo, obtenidas a una temperatura de  $5\text{ K}$  y  $300\text{ K}$ .



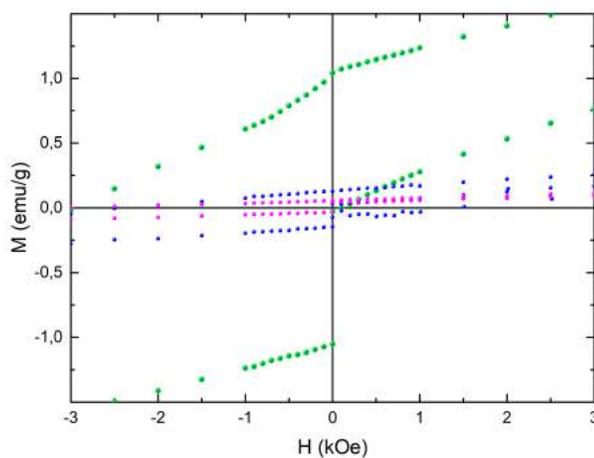
(a)

(b) Zoom alrededor del punto  $(0,0)$ .

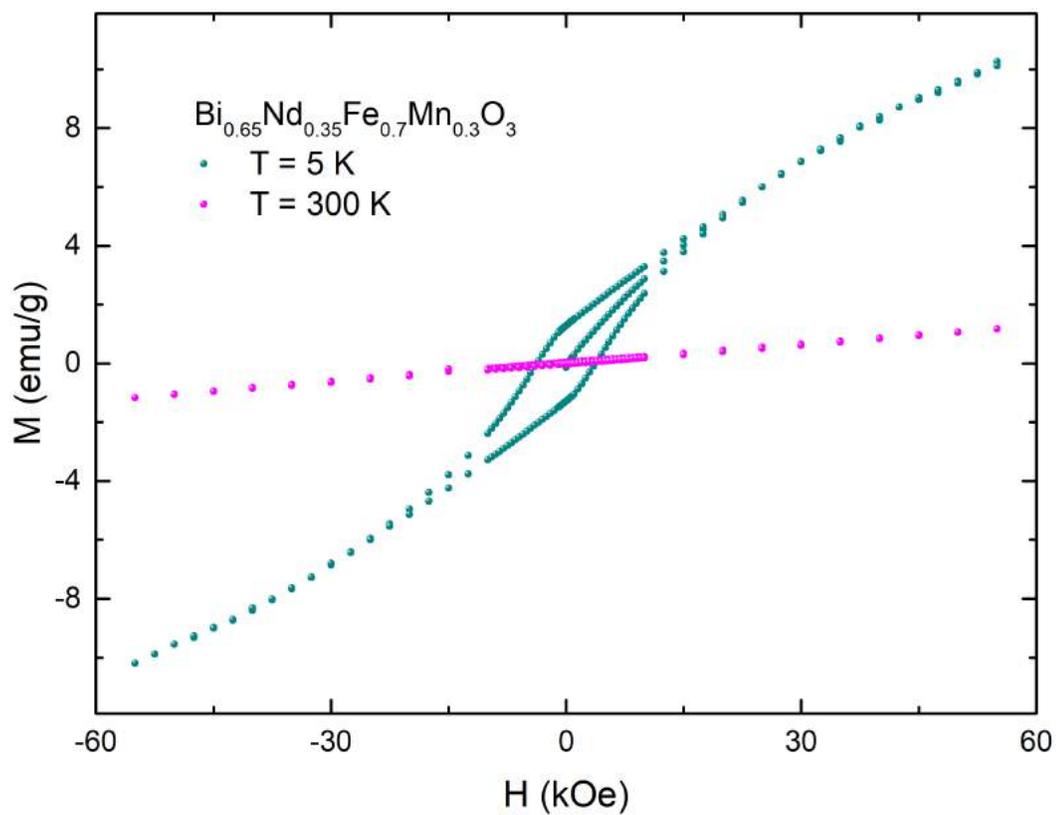
**Figura 4-25:** Curvas isotérmicas de magnetización en función de un campo magnético externo, obtenidas a una temperatura de  $5\text{ K}$  y  $300\text{ K}$ .



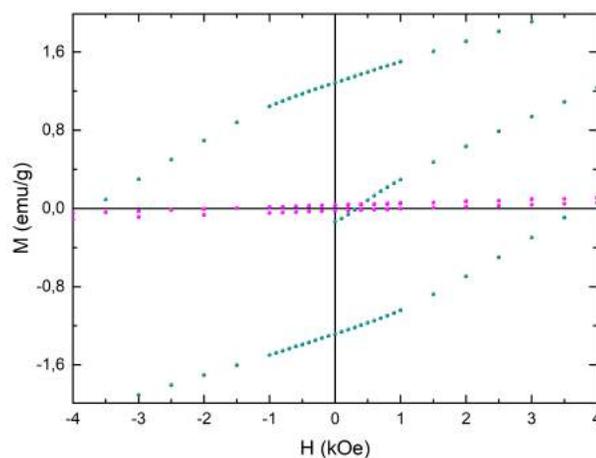
(a)

(b) Zoom alrededor del punto  $(0,0)$ .

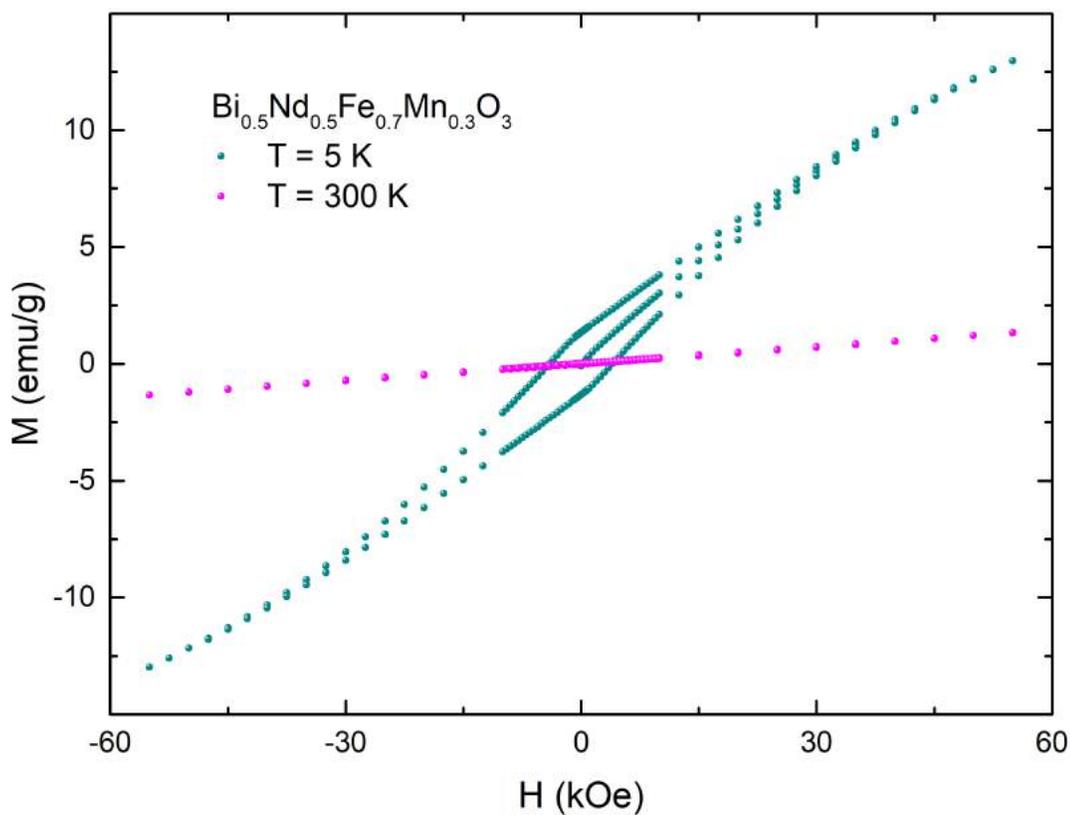
**Figura 4-26:** Curvas isotérmicas de magnetización en función de un campo magnético externo, obtenidas a una temperatura de  $5\text{ K}$  y  $300\text{ K}$ .



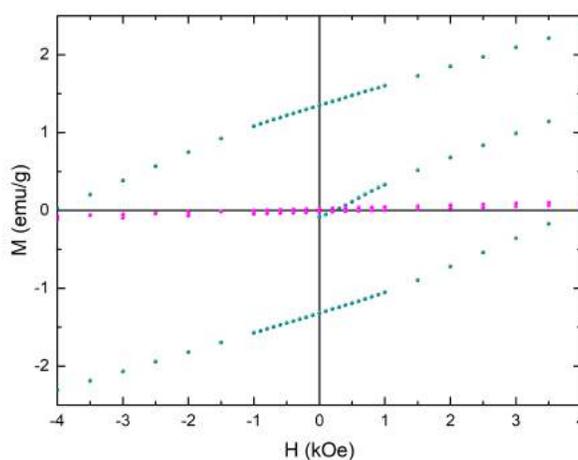
(a)

(b) Zoom alrededor del punto  $(0,0)$ .

**Figura 4-27:** Curvas isotérmicas de magnetización en función de un campo magnético externo, obtenidas a una temperatura de  $5\text{ K}$  y  $300\text{ K}$ .



(a)

(b) Zoom alrededor del punto  $(0, 0)$ .

**Figura 4-28:** Curvas isotérmicas de magnetización en función de un campo magnético externo, obtenidas a una temperatura de  $5\text{ K}$  y  $300\text{ K}$ .

### 4.3.2. Análisis de las curvas de magnetización isotérmica

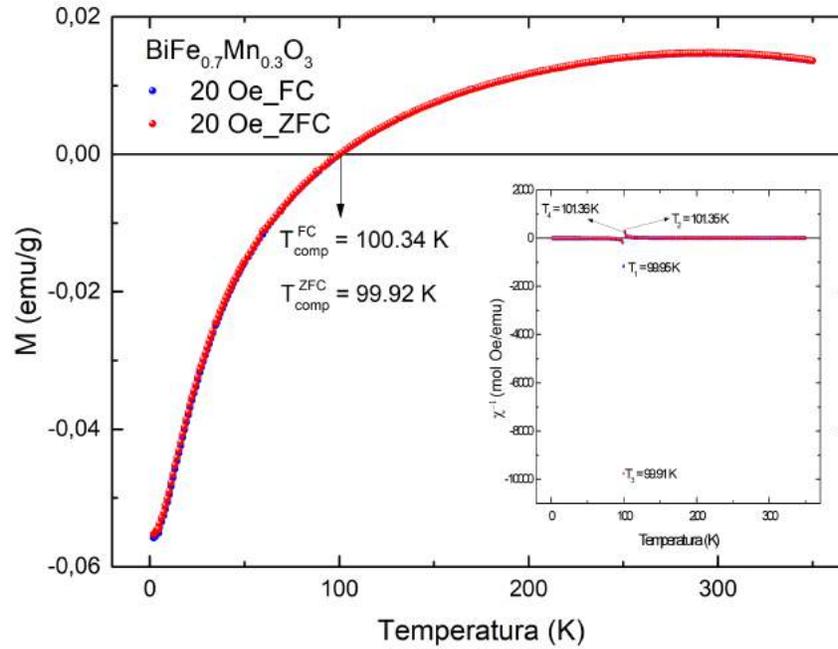
Al observar las curvas de magnetización isotérmica, tomadas a las temperaturas indicadas, se puede afirmar que a temperatura ambiente (300 K), la perovskita que no contiene porcentaje alguno de Nd, no presenta comportamiento histerético, ver figura 4-23. A esta misma temperatura, las perovskitas con porcentajes de Nd del 5 %, 15 % y 25 % muestran una histéresis poco significativa sin saturación (ver figuras 4-24, 4-25 y 4-26). Cuando el porcentaje de Nd aumenta a 35 % empieza a reducirse el comportamiento histerético (ver figura 4-27) hasta quedar de nuevo ausente para la perovskita con sustitución del 50 % de Nd (ver figura 4-28). Es decir que para una sustitución del 0 % y el 50 %, a temperatura ambiente, los materiales presentan un comportamiento paramagnético. En los demás casos presentan ferromagnetismo débil.

A bajas temperaturas (5 K), se observa que en todos los casos hay un comportamiento histerético con un aumento en la magnetización de saturación  $M_s$  y en la de remanencia  $M_r$ , en relación directa con el aumento del porcentaje de Nd en la muestra, ver la tabla 4-3. Para el caso particular de la perovskita con sustitución del 25 % de Nd, también se tomaron medidas a 100 K y 2 K, ver figura 4-26. Estos resultados, permiten corroborar que a medida que baja la temperatura, por debajo de 300 K mejora el comportamiento de histéresis, pero a temperaturas más bajas de 5 K el comportamiento se mantiene exactamente igual. A pesar del comportamiento histerético que presentan todas las perovskitas  $Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  a baja temperatura, en vez de asegurar que se trata de un comportamiento ferromagnético, se sugiere un comportamiento ferrimagnético, debido a que la saturación se ve incompleta.

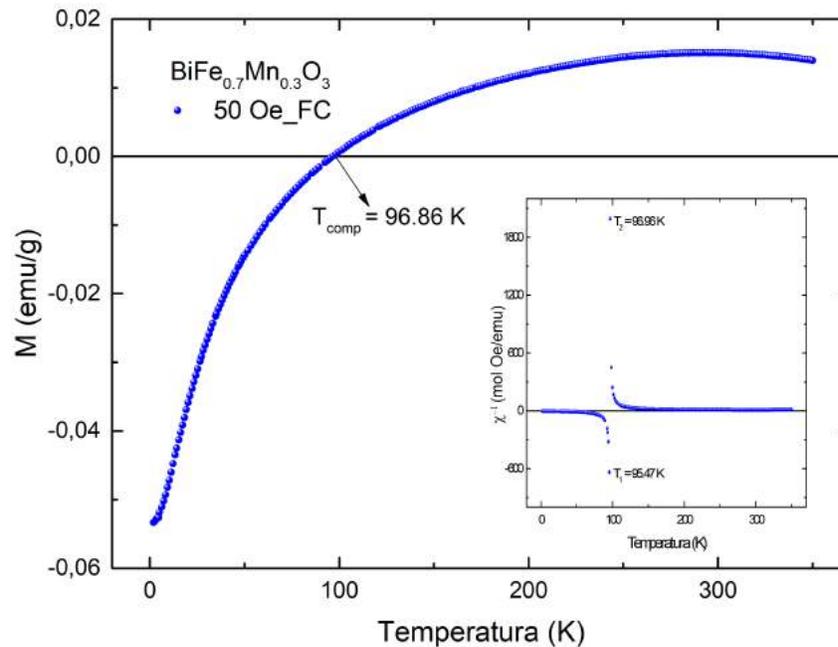
$Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$	Temperatura = 5 K		
	$M_{max}$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (kOe)
$x = 0,00$	2,672	0,214	-3,130
$x = 0,05$	3,181	0,426	-4,688
$x = 0,15$	5,361	0,566	-3,246
$x = 0,25$	7,819	1,042	-2,968
$x = 0,35$	10,266	1,286	-3,659
$x = 0,50$	12,926	1,350	-4,053

**Tabla 4-3:** Datos de magnetización y campo correspondientes a las curvas de magnetización isotérmica tomadas a una temperatura de 5K.  $M_s$  Magnetización de saturación,  $M_r$  Magnetización de remanencia,  $H_c$  Campo coercitivo.

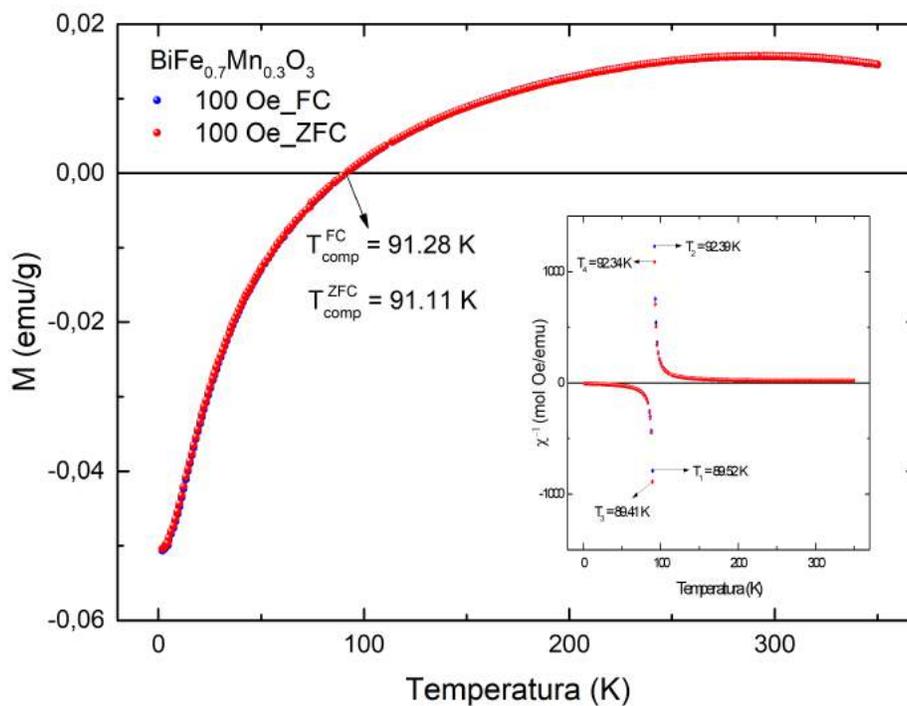
## 4.3.3. Curvas de magnetización en función de la temperatura

 $\text{BiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ 

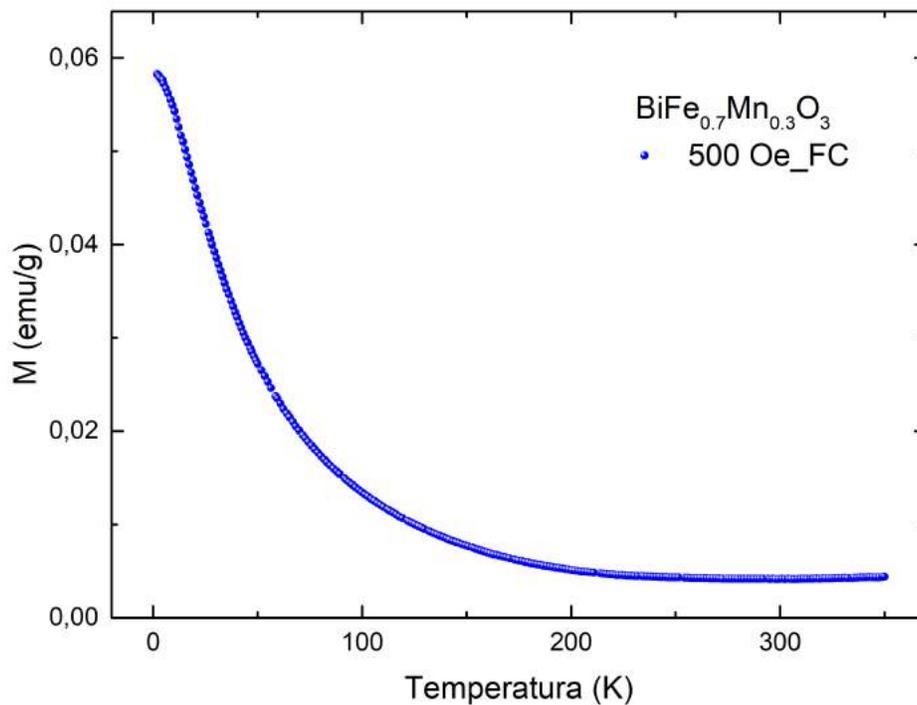
(a)  $M$  vs  $T$  con campo de 20 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



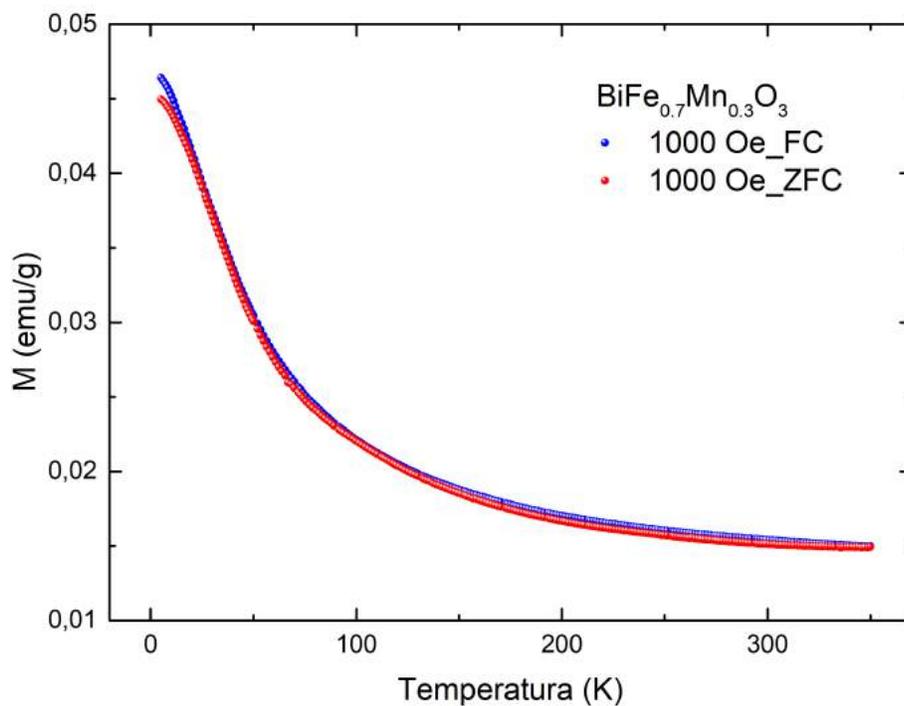
(b)  $M$  vs  $T$  con campo de 50 Oe en modo FC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



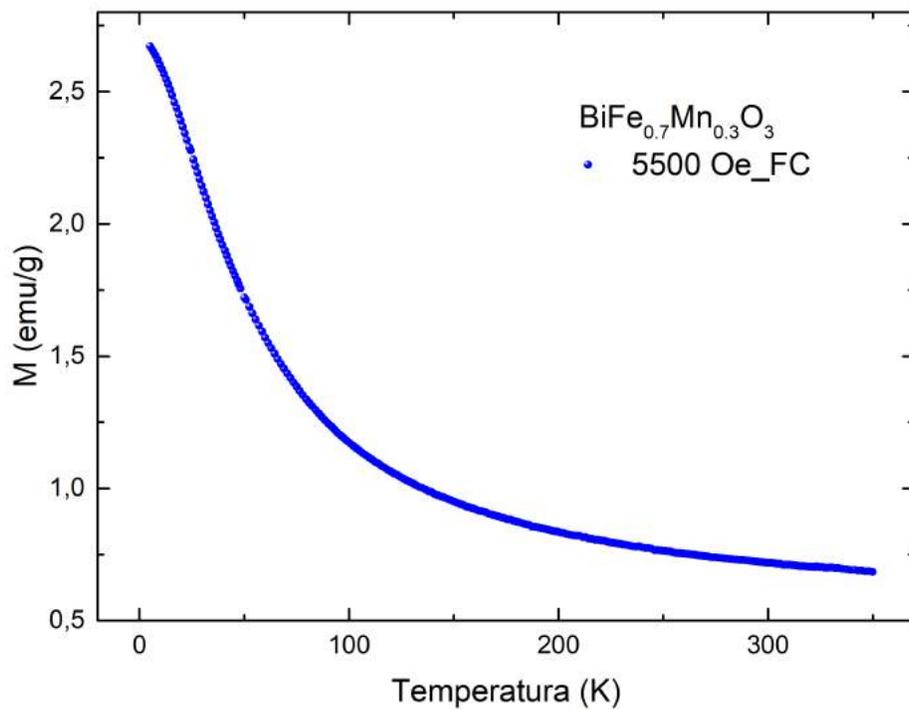
(c) M vs T con campo de 100 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



(d) M vs T con campo de 500 Oe en modo FC.



(e)  $M$  vs  $T$  con campo de 1000 Oe en modo FC y ZFC.



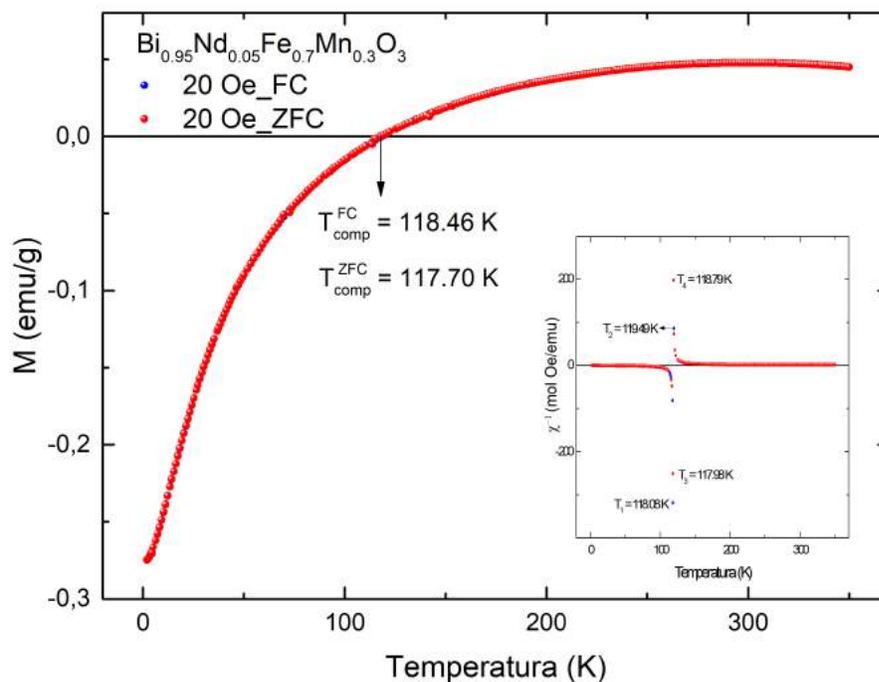
(f)  $M$  vs  $T$  con campo de 5500 Oe en modo FC.

**Figura 4-29:** Curvas de magnetización en función de la temperatura obtenidas con diferentes valores de campo magnético para la perovskita  $\text{BiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ .

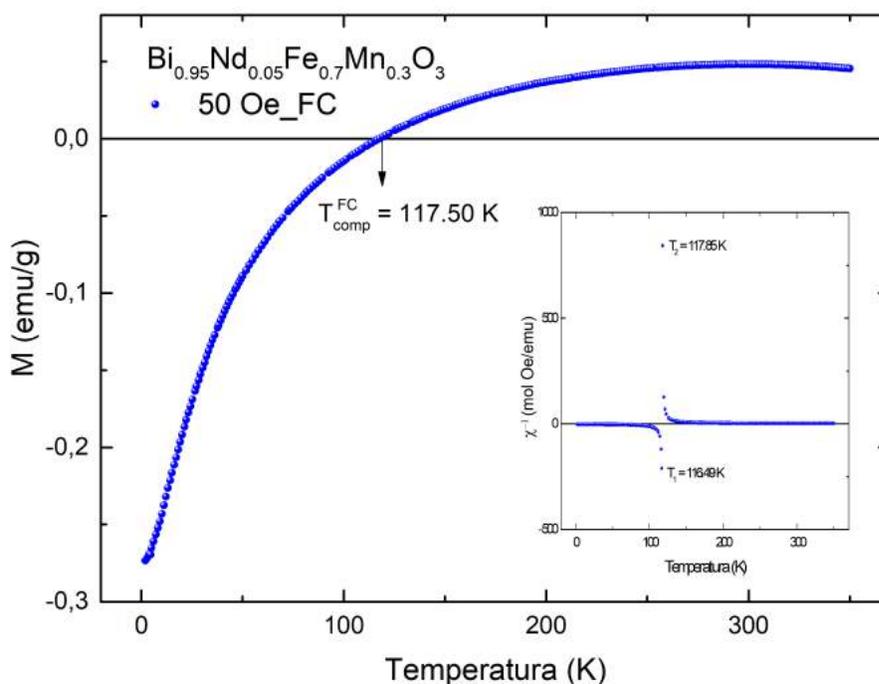
<i>BiFe<sub>0,7</sub>Mn<sub>0,3</sub>O<sub>3</sub></i>		
Campo magnético (Oe)	$T_{comp}$ (K) curva FC	$T_{comp}$ (K) curva ZFC
20	100,34	99,92
50	96,86	NM
100	91,28	91,11
500	NP	NM
1000	NP	NP
5500	NP	NM

NP: no presenta. NM: no se tiene medida.

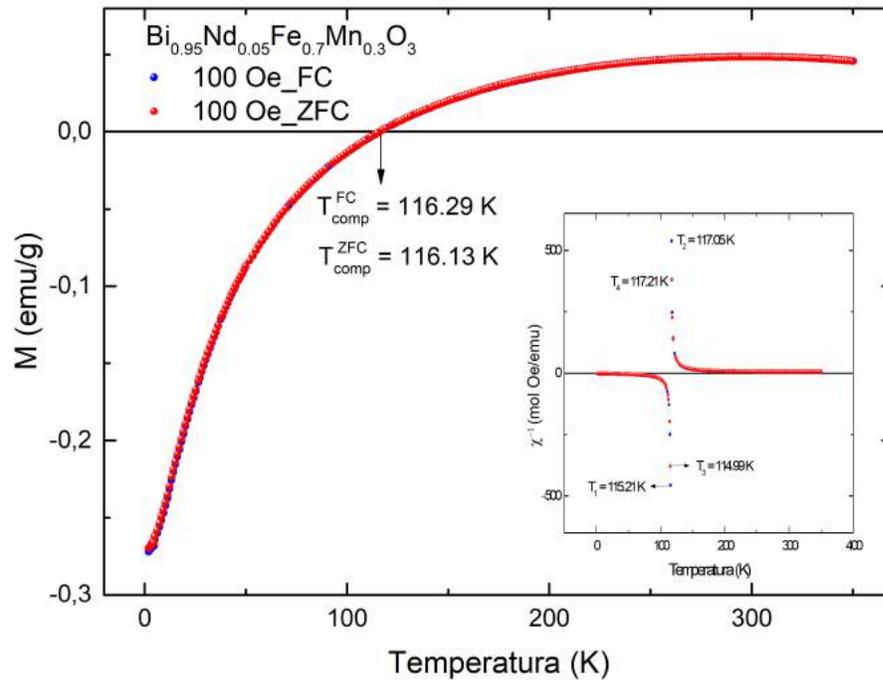
**Tabla 4-4:** Temperaturas de compensación para la perovskita  $BiFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  obtenidas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético externo.

$$\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$$


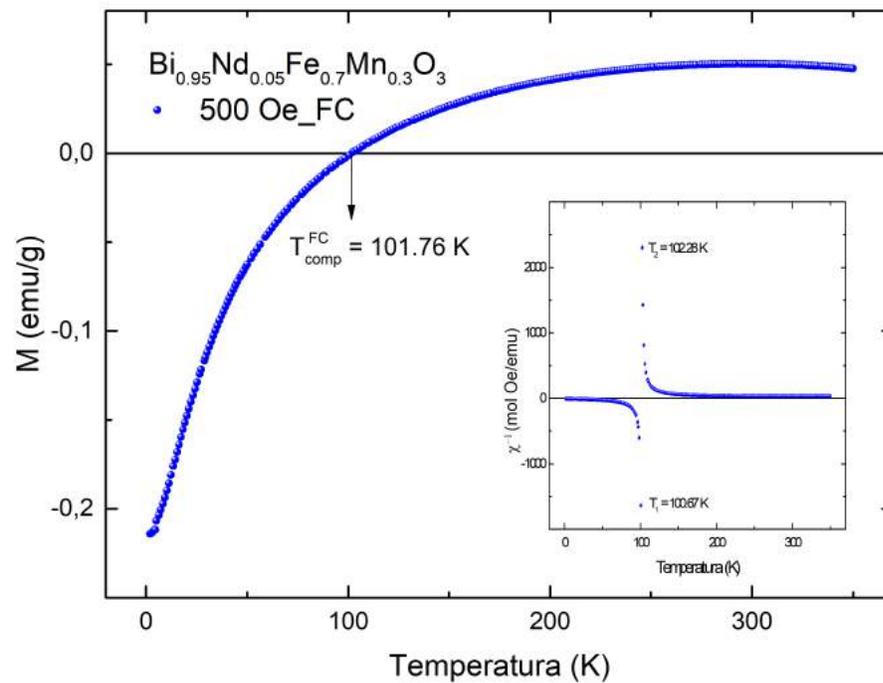
(a)  $M$  vs  $T$  con campo de 20 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



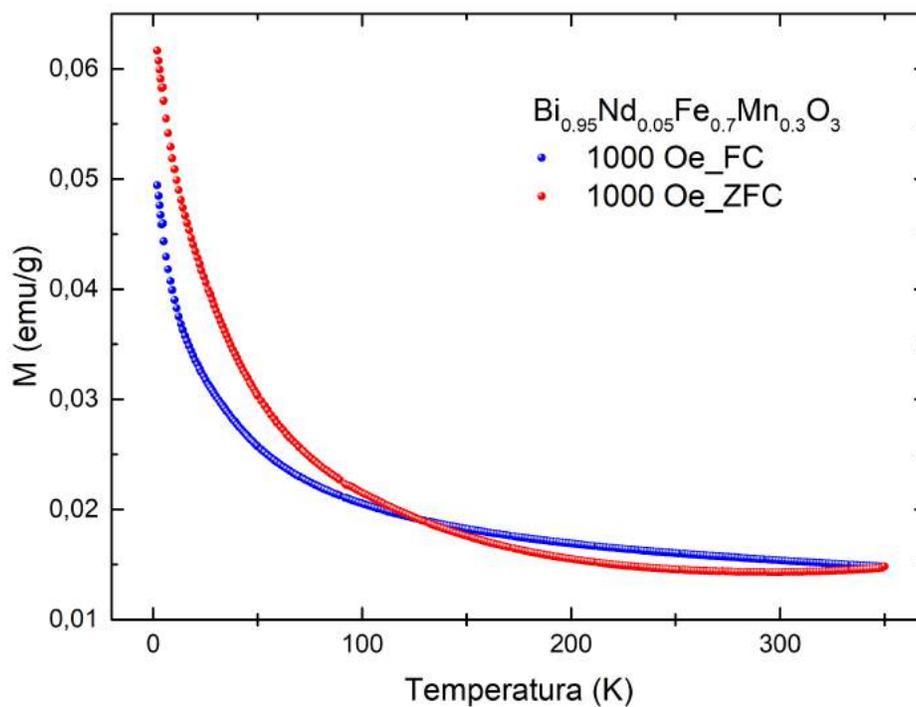
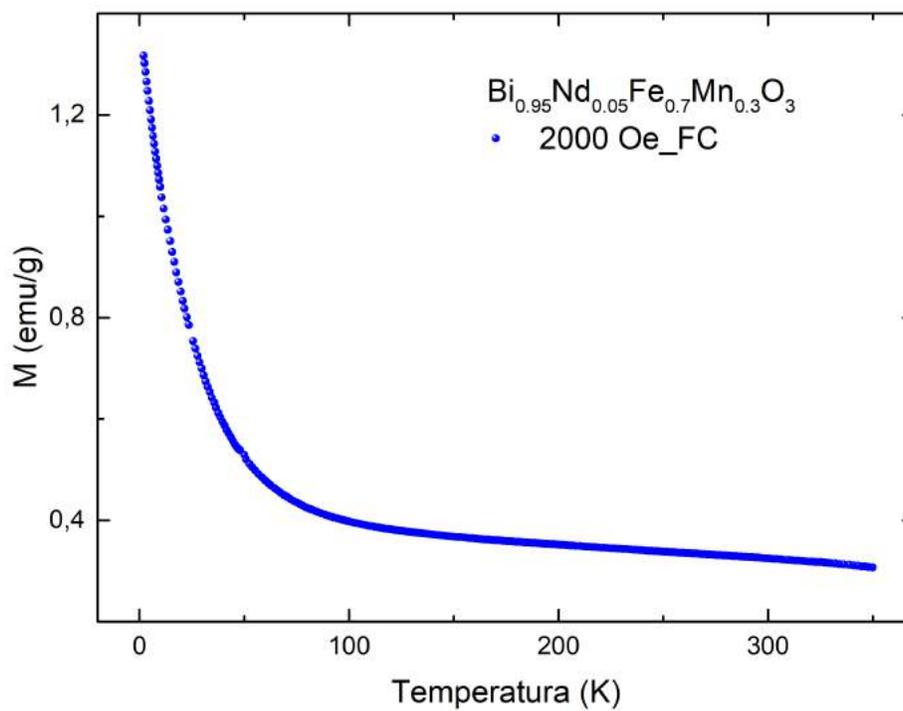
(b)  $M$  vs  $T$  con campo de 50 Oe en modo FC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

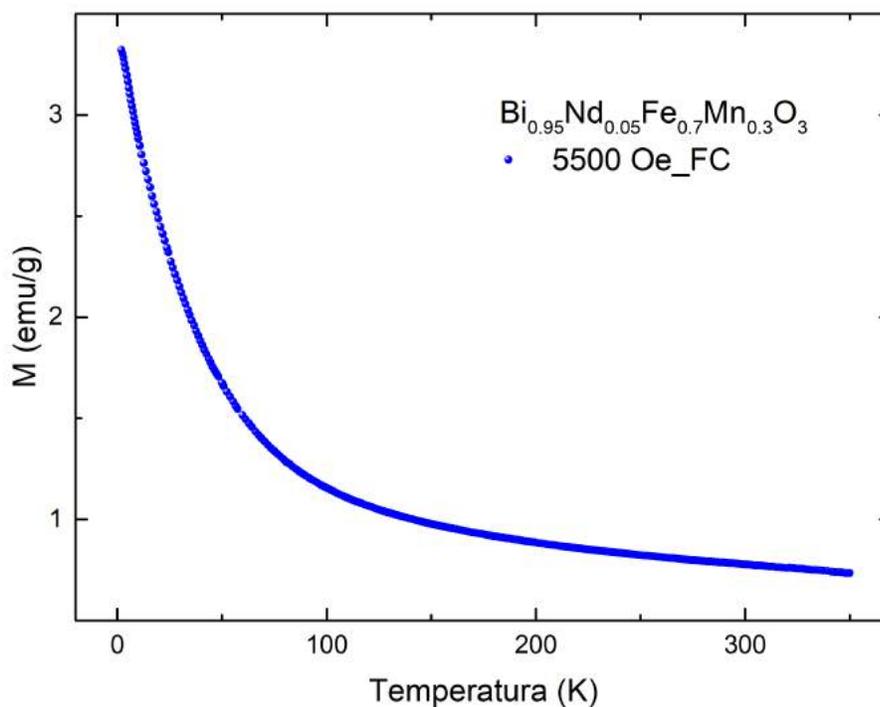


(c) M vs T con campo de 100 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



(d) M vs T con campo de 500 Oe en modo FC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

(e)  $M$  vs  $T$  con campo de 1000 Oe en modo FC y ZFC.(f)  $M$  vs  $T$  con campo de 500 Oe en modo FC.



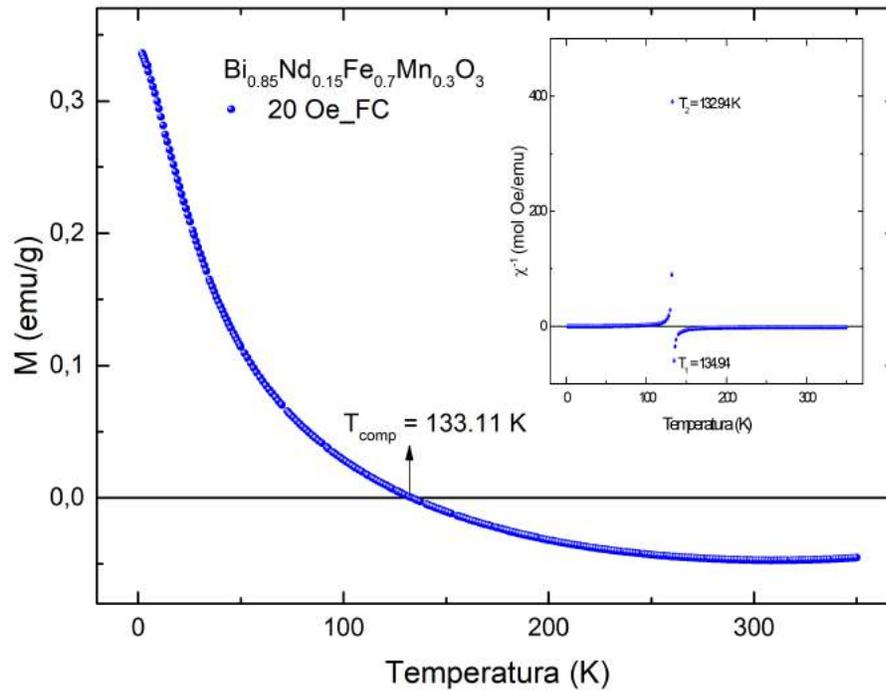
(g) M vs T con campo de 5500 Oe en modo FC.

**Figura 4-30:** Curvas de magnetización en función de la temperatura obtenidas con diferentes valores de campo magnético para la perovskita  $Bi_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$ .

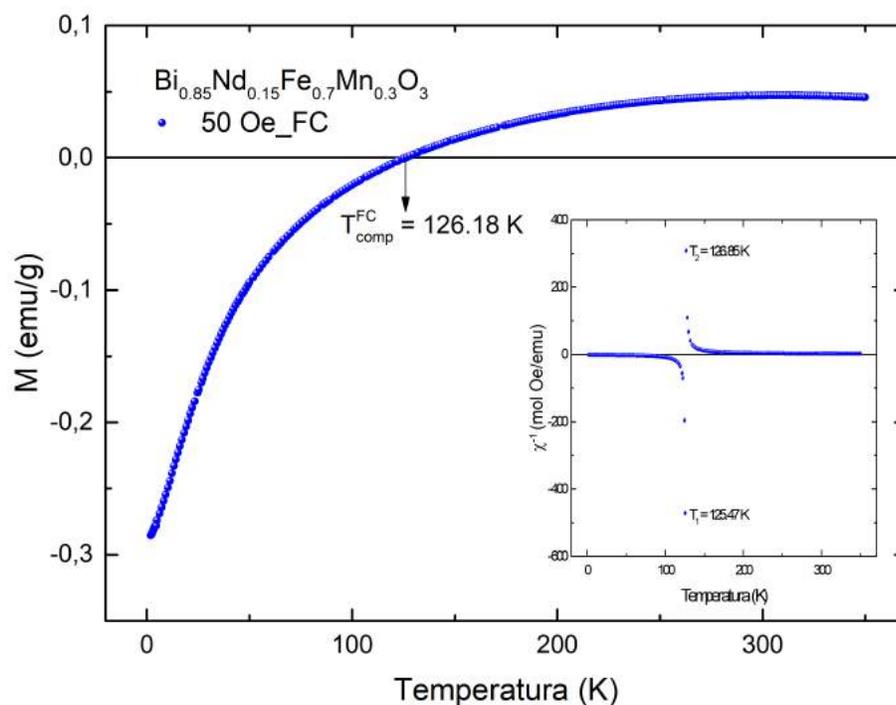
$Bi_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$		
Campo magnético (Oe)	$T_{comp}$ (K) curva FC	$T_{comp}$ (K) curva ZFC
20	118,46	117,70
50	117,50	NM
100	116,29	116,13
500	101,76	NM
1000	NP	NP
2000	NP	NM
5500	NP	NM

NP: no presenta. NM: no se tiene medida.

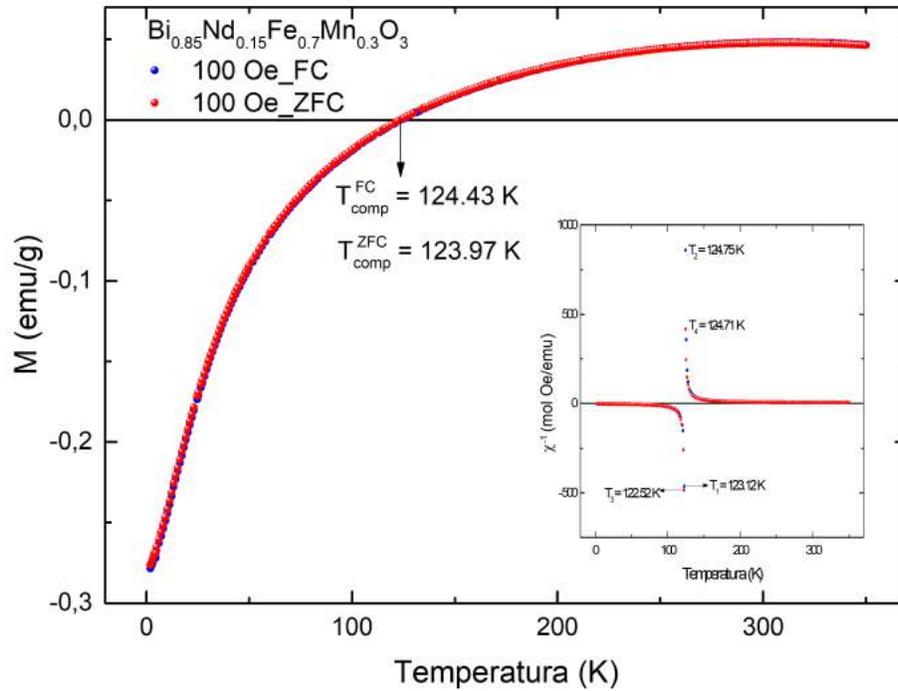
**Tabla 4-5:** Temperaturas de compensación para la perovskita  $Bi_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$  obtenidas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético externo.

$$\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$$


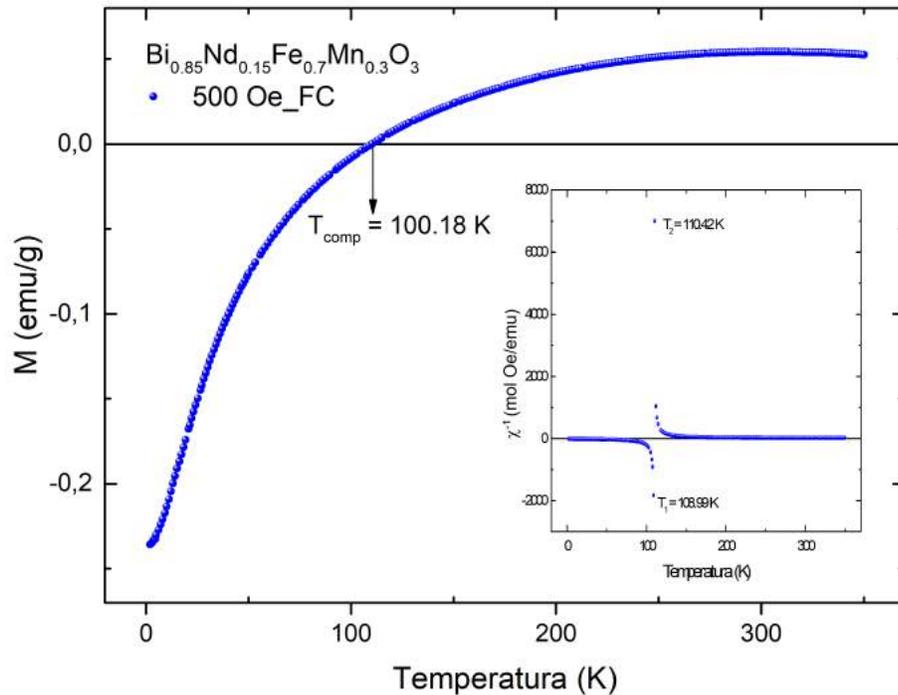
(a)  $M$  vs  $T$  con campo de 20 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



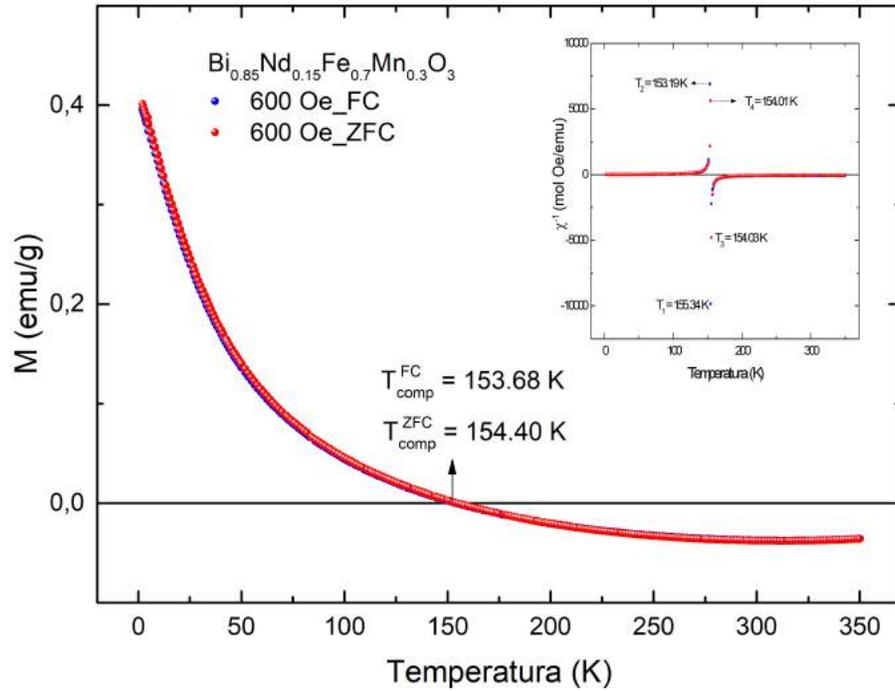
(b)  $M$  vs  $T$  con campo de 50 Oe en modo FC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



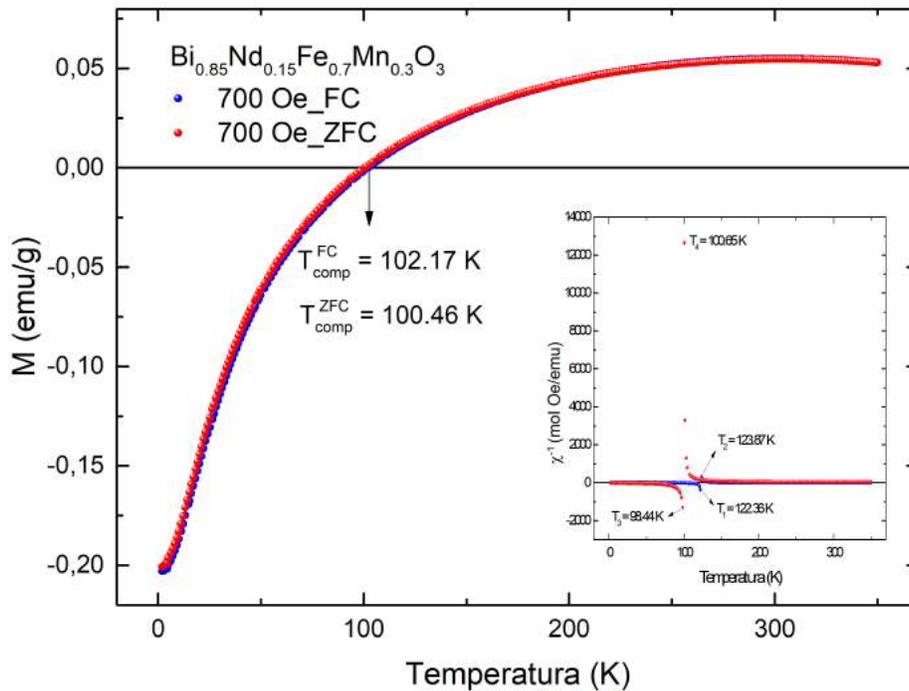
(c)  $M$  vs  $T$  con campo de 100 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



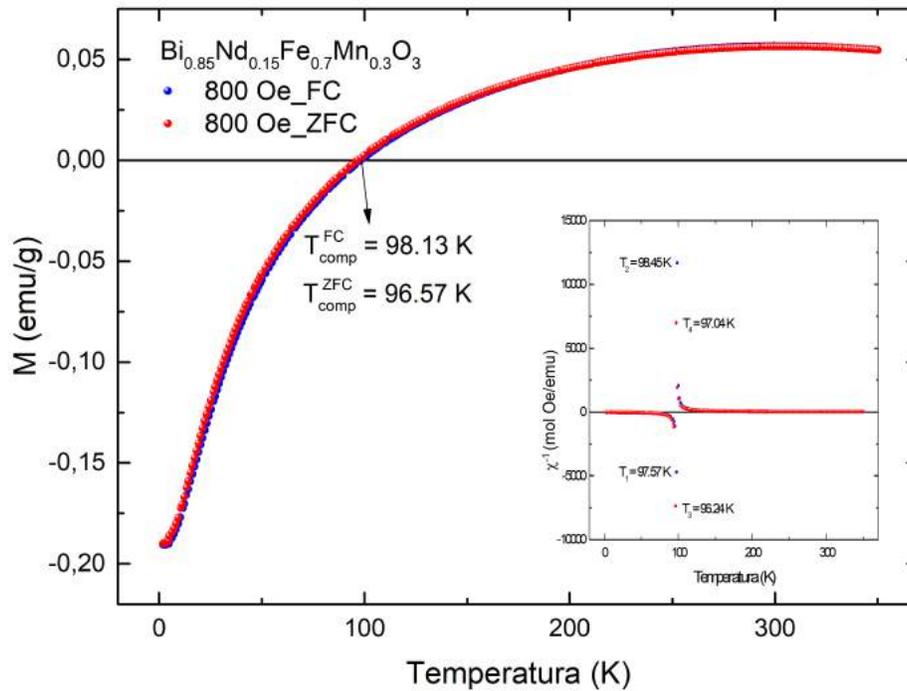
(d)  $M$  vs  $T$  con campo de 500 Oe en modo FC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



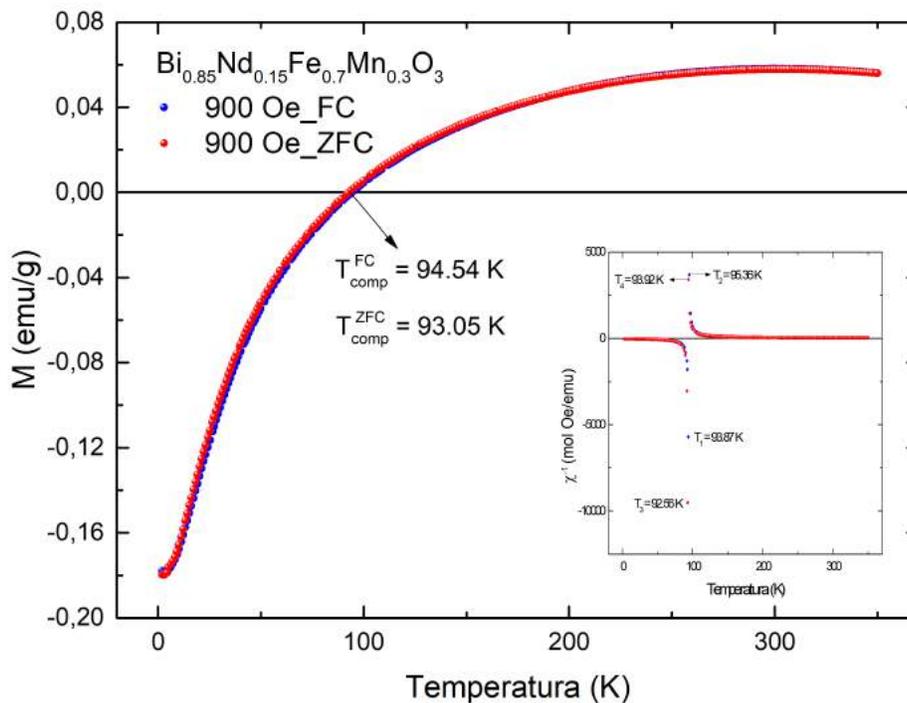
(e) M vs T con campo de 600 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



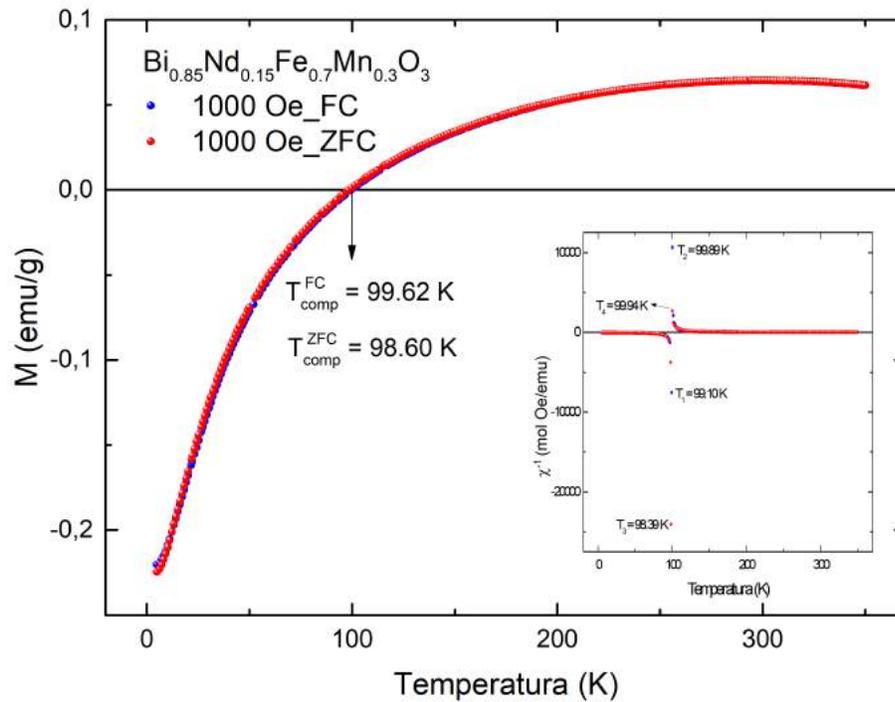
(f) M vs T con campo de 700 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



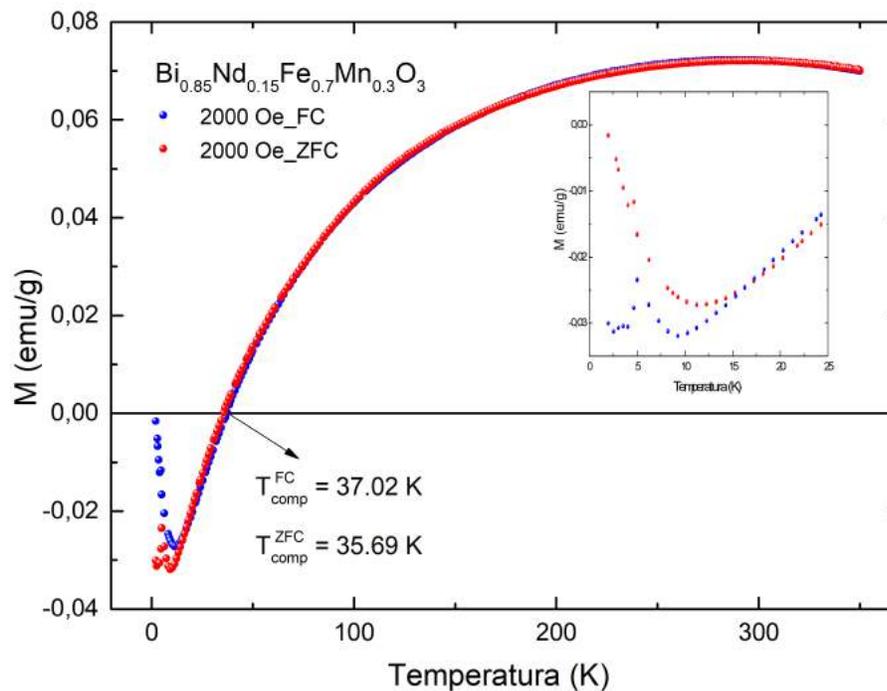
(g) M vs T con campo de 800 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



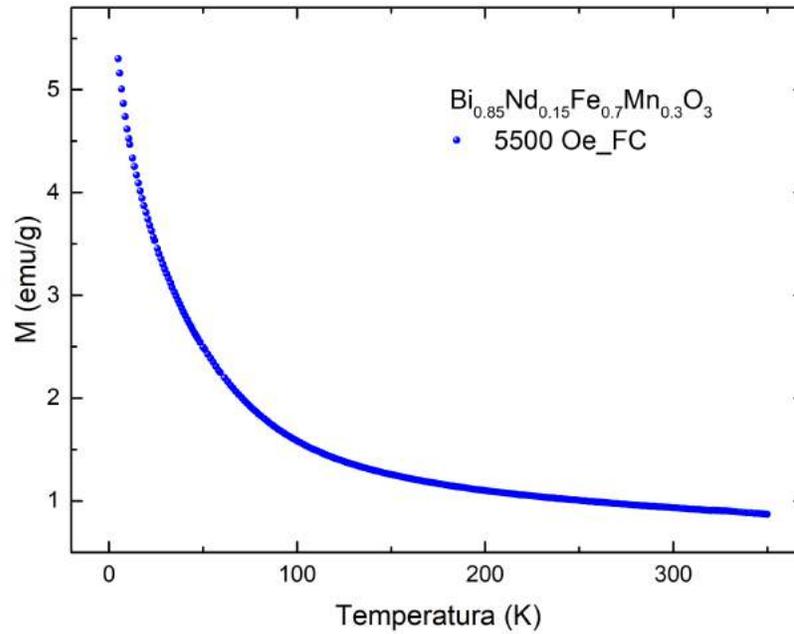
(h) M vs T con campo de 900 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



(i) M vs T con campo de 1000 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



(j) M vs T con campo de 2000 Oe en modo FC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



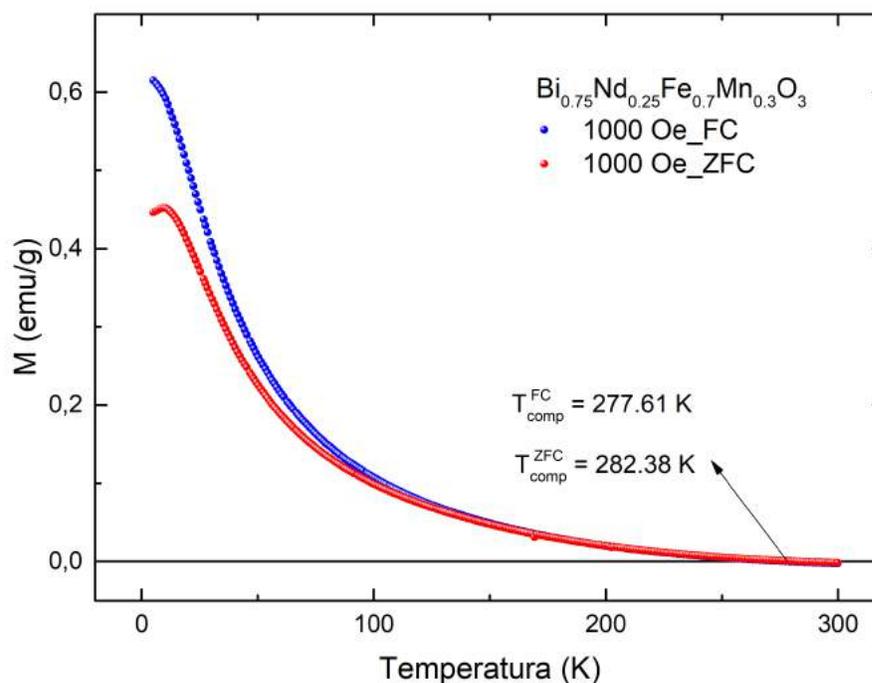
(k) M vs T con campo de 5500 Oe en modo FC.

**Figura 4-31:** Curvas de magnetización en función de la temperatura obtenidas con diferentes valores de campo magnético para la perovskita  $Bi_{0,85}Nd_{0,15}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ .

$Bi_{0,85}Nd_{0,15}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$		
Campo magnético (Oe)	$T_{comp}$ (K) curva FC	$T_{comp}$ (K) curva ZFC
20	133,11	NM
50	126,18	NM
100	124,43	123,97
500	100,18	NM
600	153,68	154,40
700	102,17	100,46
800	98,13	96,57
900	94,54	93,05
1000	99,62	98,60
2000	37,02	35,69
5500	NP	NM

NP: no presenta. NM: no se tiene medida.

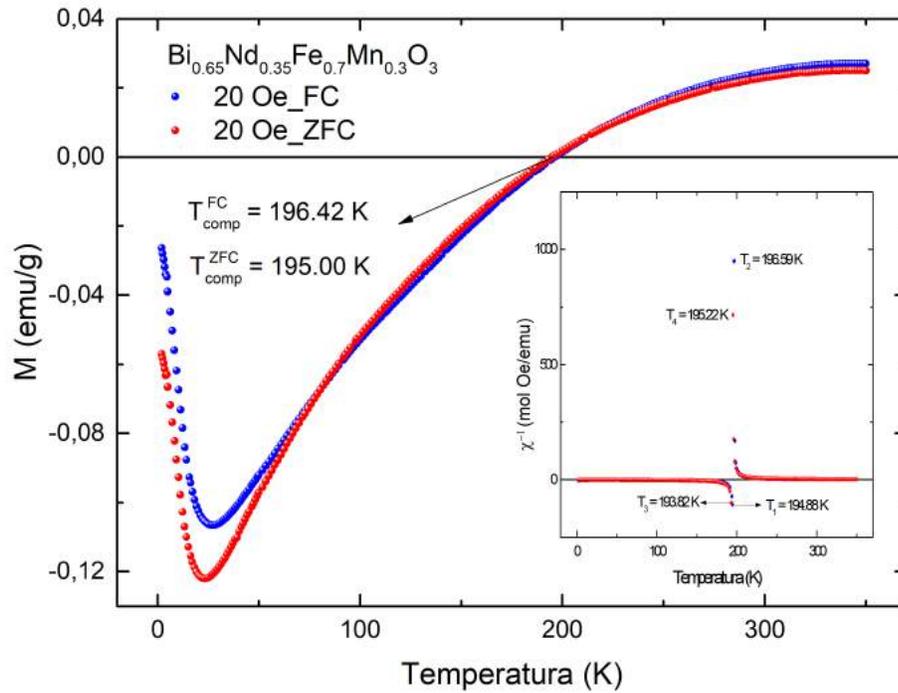
**Tabla 4-6:** Temperaturas de compensación para la perovskita  $Bi_{0,85}Nd_{0,15}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  obtenidas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético externo.

$$\text{Bi}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$$


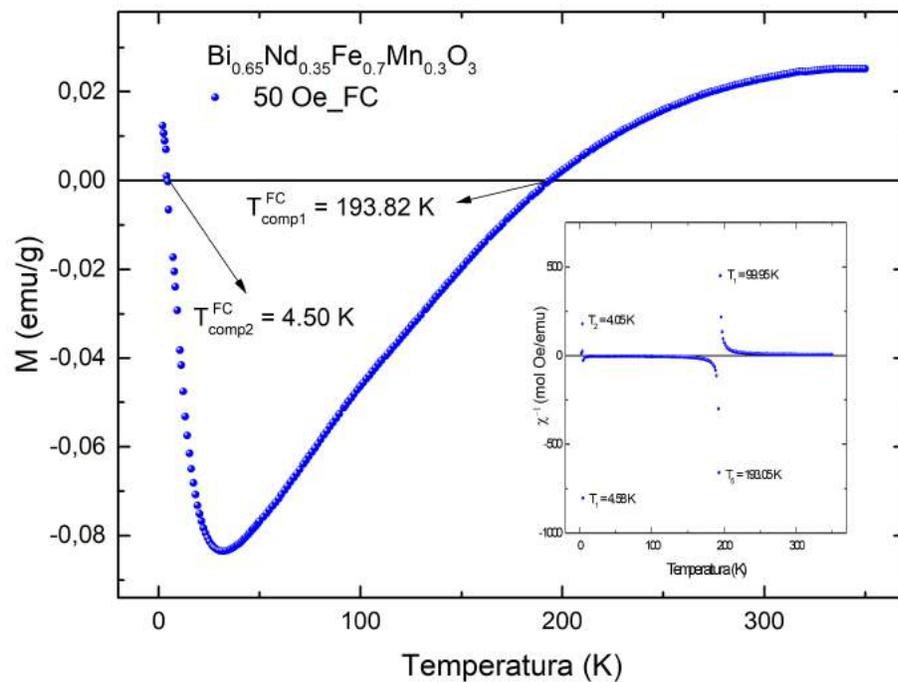
**Figura 4-32:** Curvas de magnetización en función de la temperatura obtenidas usando un campo magnético de 1000 Oe para la perovskita  $\text{Bi}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$ .

$\text{Bi}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$		
Campo magnético (Oe)	$T_{\text{comp}}$ (K) curva FC	$T_{\text{comp}}$ (K) curva ZFC
1000	277,61	282,38

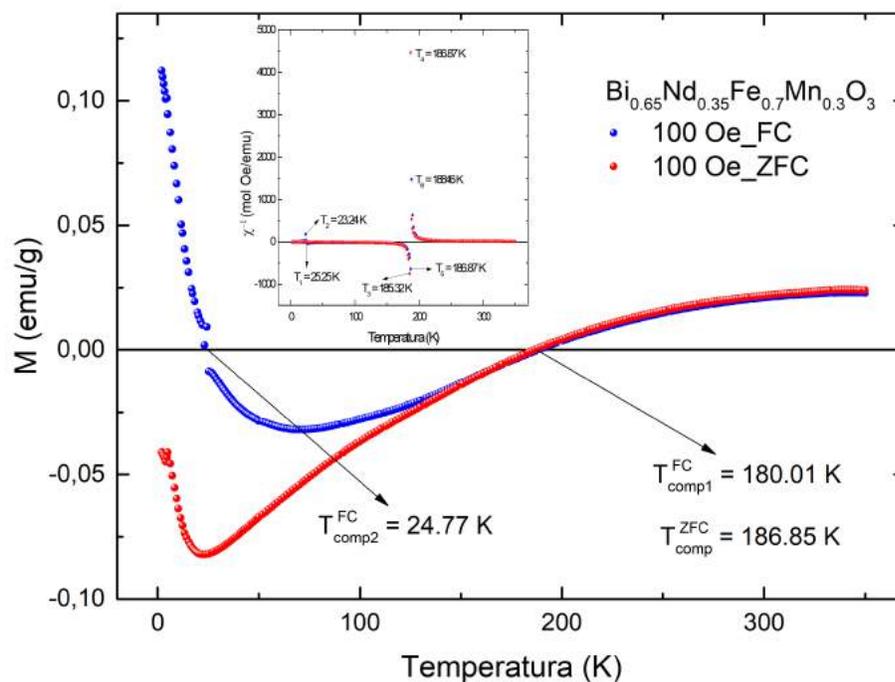
**Tabla 4-7:** Temperaturas de compensación para la perovskita  $\text{Bi}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$  obtenidas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura para un campo magnético externo de 1000 Oe.

$$\text{Bi}_{0,65}\text{Nd}_{0,35}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$$


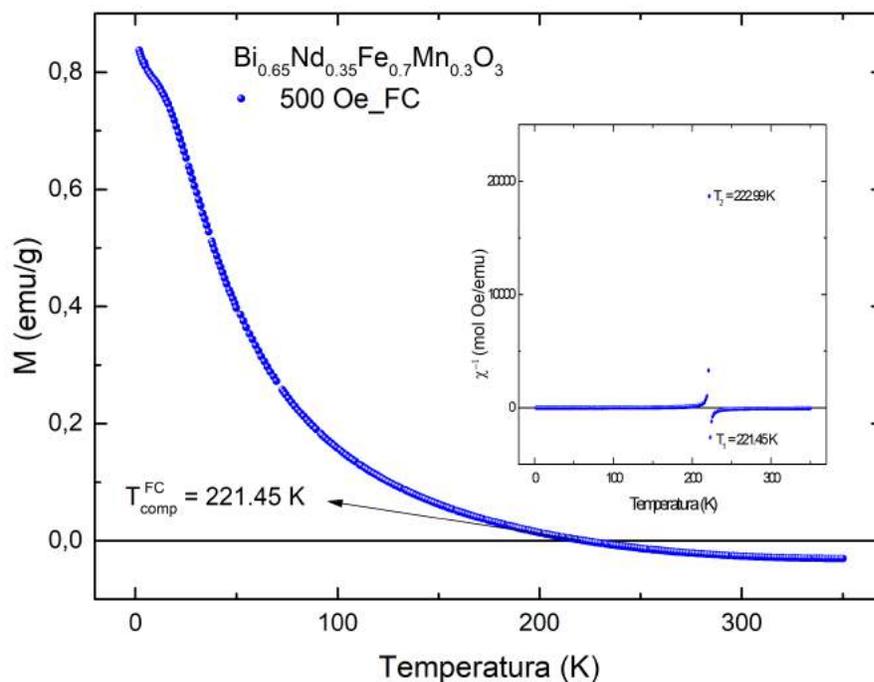
(a)  $M$  vs  $T$  con campo de 20 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



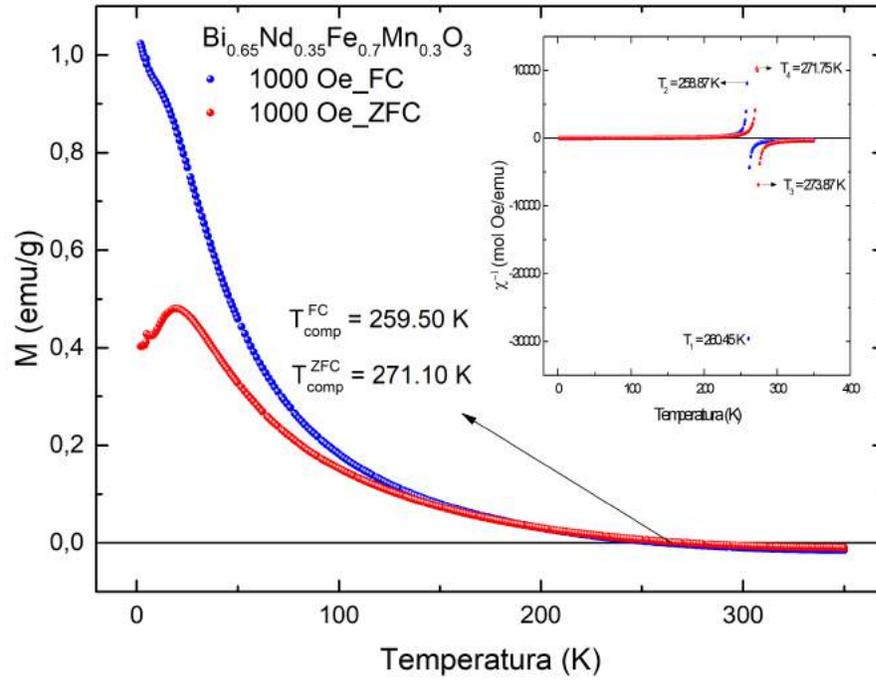
(b)  $M$  vs  $T$  con campo de 50 Oe en modo FC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



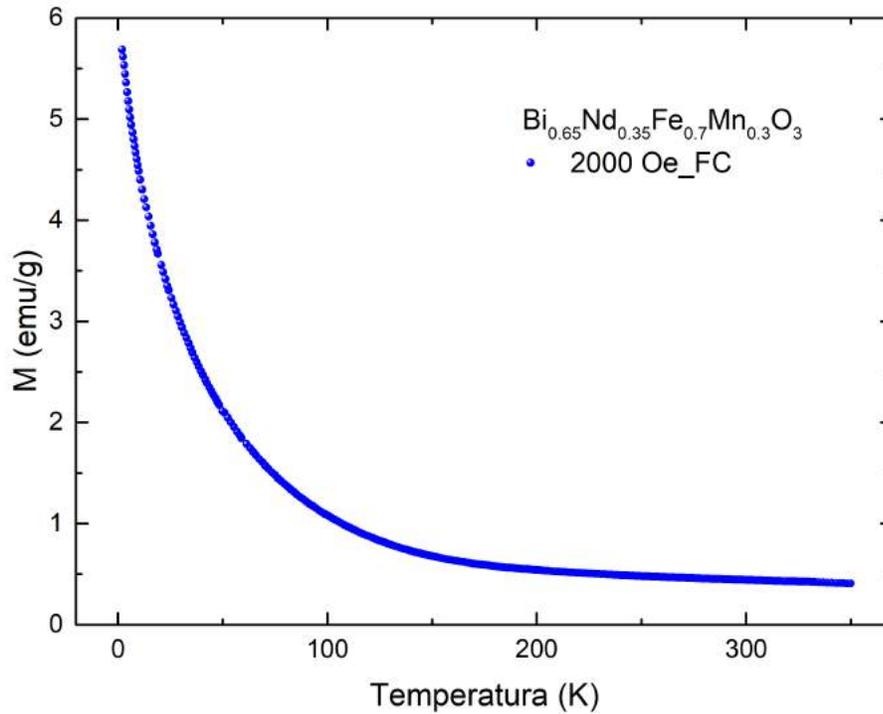
(c) M vs T con campo de 100 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



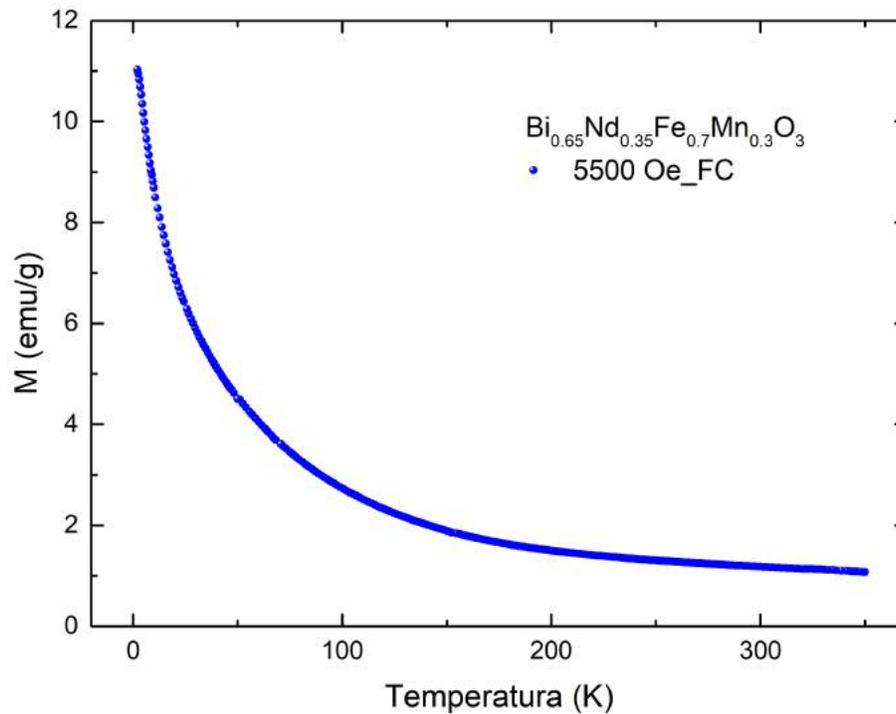
(d) M vs T con campo de 500 Oe en modo FC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



(e)  $M$  vs  $T$  con campo de 1000 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



(f)  $M$  vs  $T$  con campo de 2000 Oe en modo FC.



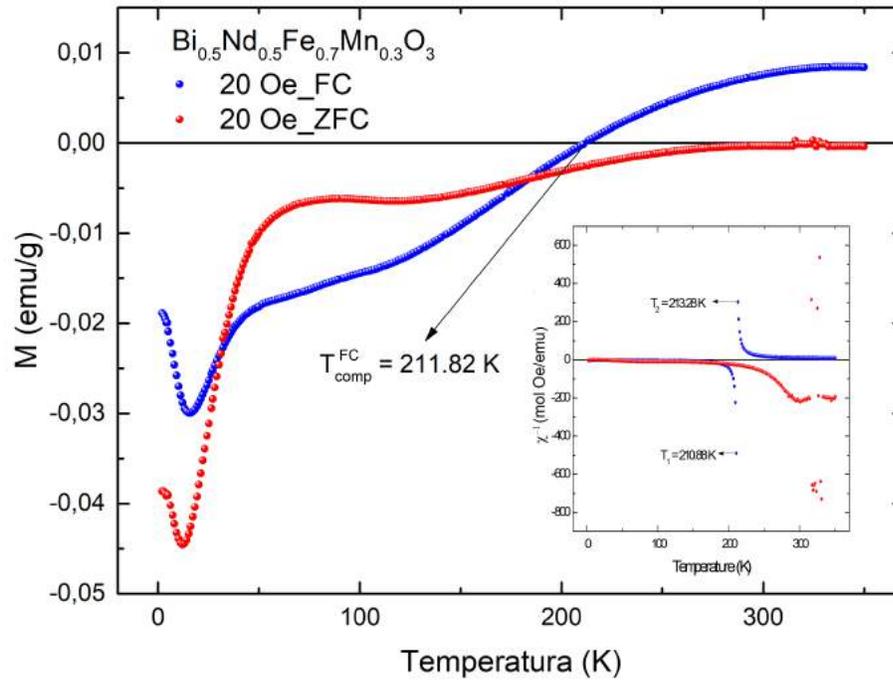
(g) M vs T con campo de 5500 Oe en modo FC.

**Figura 4-33:** Curvas de magnetización en función de la temperatura obtenidas con diferentes valores de campo magnético para la perovskita  $\text{Bi}_{0,65}\text{Nd}_{0,35}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$ .

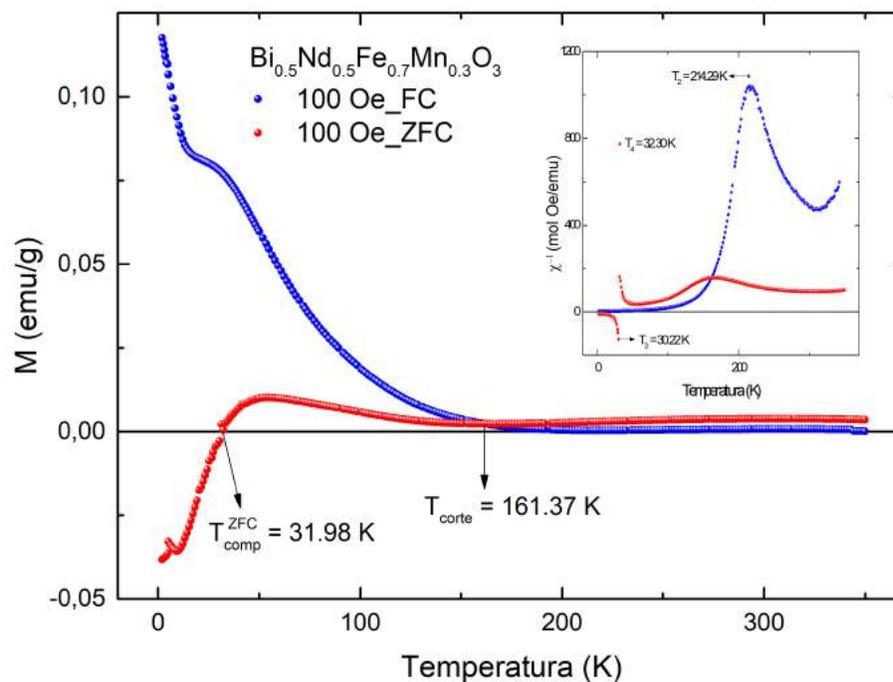
$\text{Bi}_{0,65}\text{Nd}_{0,35}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$		
Campo magnético (Oe)	$T_{comp}$ (K) curva FC	$T_{comp}$ (K) curva ZFC
20	196,42	195,00
50	193,82 4,50	NM
100	180,01 24,77	186,85
500	221,45	NM
1000	259,50	271,10
2000	NP	NP
5500	NP	NP

NP: no presenta. NM: no se tiene medida.

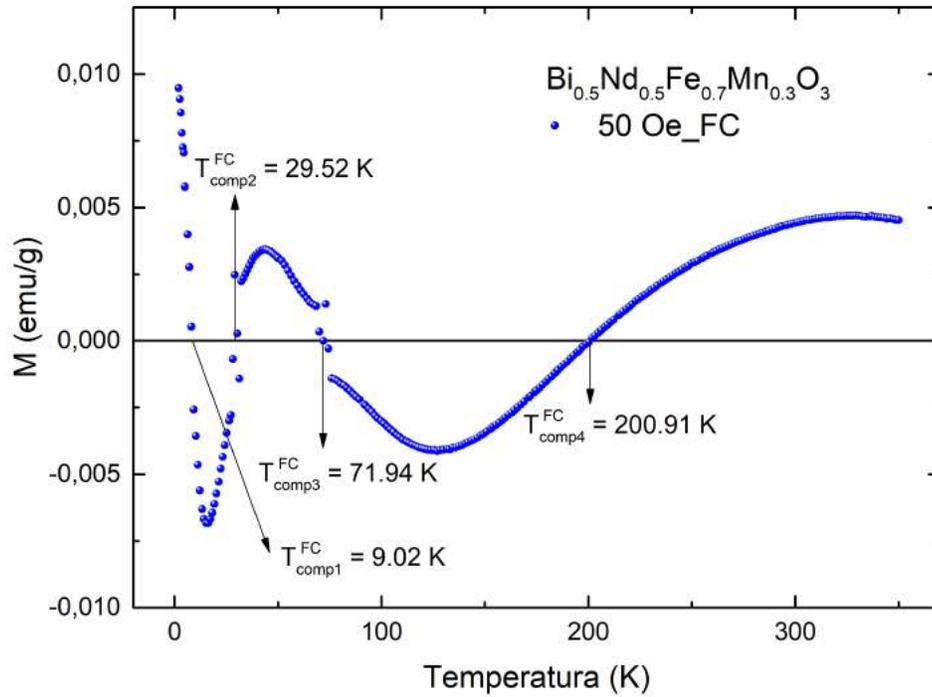
**Tabla 4-8:** Temperaturas de compensación para la perovskita  $\text{Bi}_{0,65}\text{Nd}_{0,35}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$  obtenidas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético externo.

$$\text{Bi}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$$


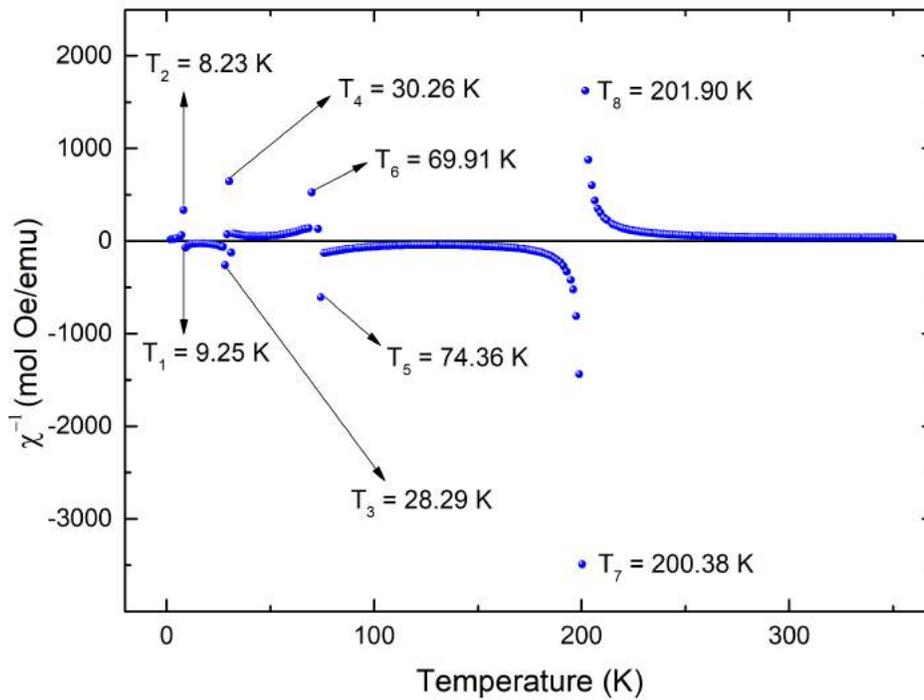
(a)  $M$  vs  $T$  con campo de 20 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



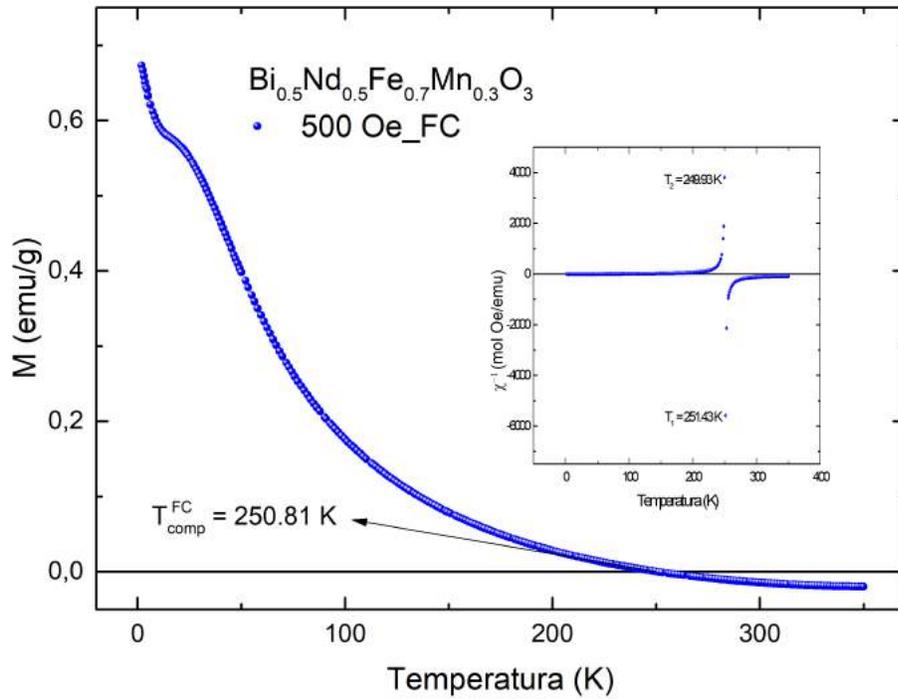
(b)  $M$  vs  $T$  con campo de 100 Oe en modo FC y ZFC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



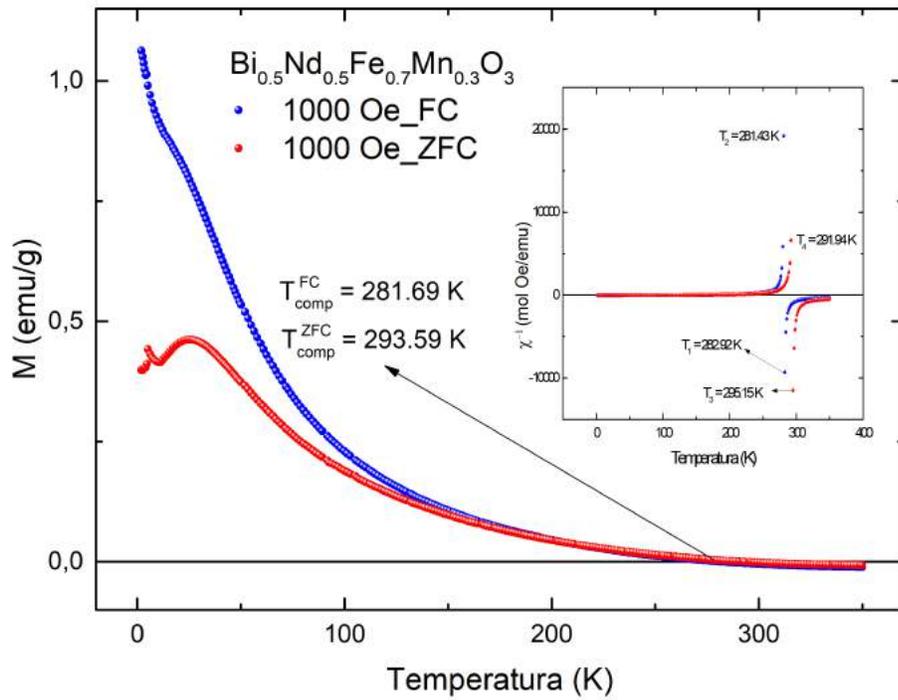
(c) M vs T con campo de 50 Oe en modo FC.



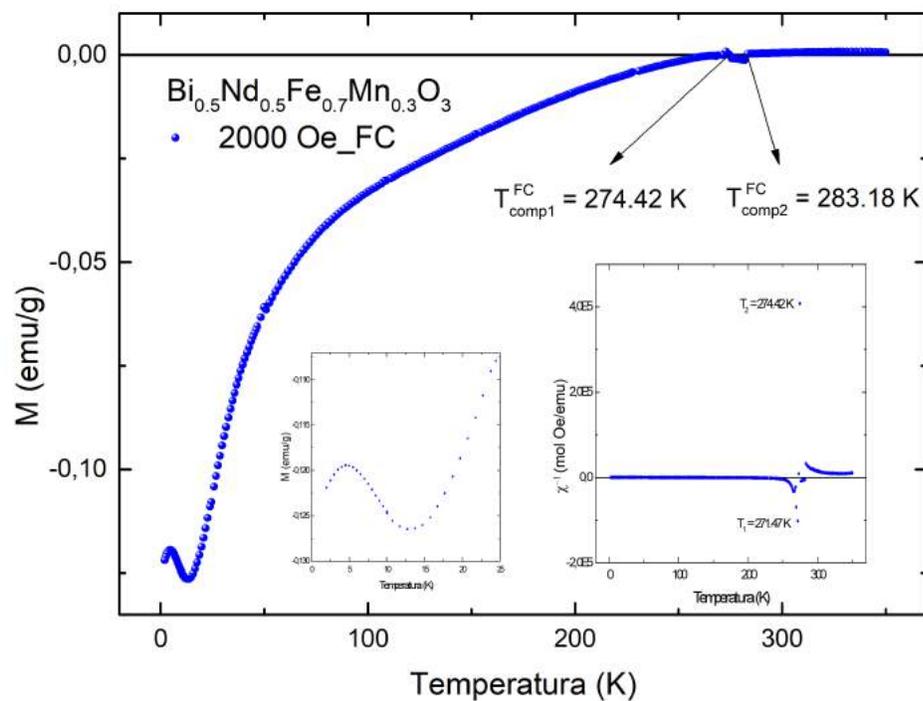
(d) Comportamiento del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura con el campo de 50 Oe en modo FC.



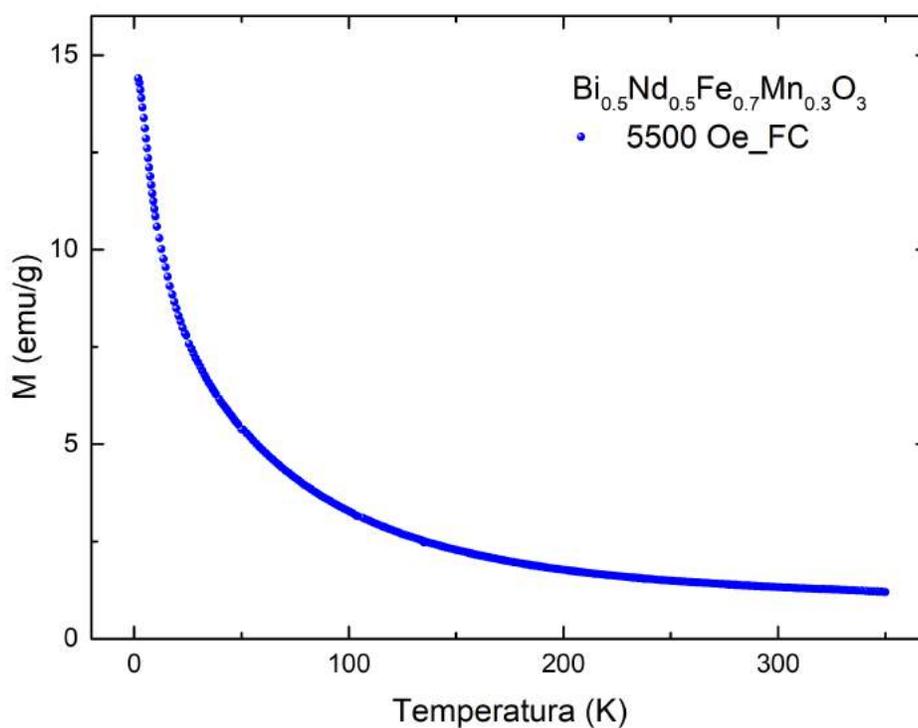
(e) M vs T con campo de 500 Oe en modo FC.



(f) M vs T con campo de 1000 Oe en modo FC y ZFC.



(g)  $M$  vs  $T$  con campo de 2000 Oe en modo FC. En el recuadro, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.



(h)  $M$  vs  $T$  con campo de 5500 Oe en modo FC.

**Figura 4-34:** Curvas de magnetización en función de la temperatura obtenidas con diferentes valores de campo magnético para la perovskita  $\text{Bi}_{0.50}\text{Nd}_{0.50}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ .

$Bi_{0,50}Nd_{0,50}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$		
Campo magnético (Oe)	$T_{comp}$ (K) curva FC	$T_{comp}$ (K) curva ZFC
20	211,82	
50	9,02 29,52 71,94 200,91	NM
100	161,37	31,98
500	250,81	NM
1000	281,69	293,59
2000	274,42 283,18	NM
5500	NP	NM

NP: no presenta. NM: no se tiene medida.

**Tabla 4-9:** Temperaturas de compensación para la perovskita  $Bi_{0,50}Nd_{0,50}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  obtenidas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético externo.

#### 4.3.4. Análisis de las curvas de magnetización en función de la temperatura

Al observar cada una de las curvas de magnetización como función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicado se observan respuestas magnéticas inusuales, por lo tanto no se pueden catalogar estos materiales dentro de los tipos de materiales magnéticos que por lo general son presentados. A pesar de esto, hay un comportamiento común que muestran los materiales obtenidos en esta investigación y es el que corresponde al fenómeno de magnetización negativa, el cual se define como un cruce de magnetización DC desde un valor positivo a un valor negativo como función de la temperatura en un material bajo su temperatura de ordenamiento magnético. Por lo tanto, se presta atención a este nuevo fenómeno el cual ha sido encontrado en otros materiales y se explica físicamente bajo los siguientes mecanismos [68]:

- Acoplamiento de intercambio negativo entre subredes ferromagnéticas.
- Acoplamiento de intercambio negativo entre subredes antiferromagnéticas inclinadas.
- Acoplamiento de intercambio negativo entre subredes ferromagnéticas/antiferromagnéticas inclinadas y subredes paramagnéticas.
- Imbalance de espín y momentos orbitales.

- Acoplamiento de intercambio interfacial entre fases ferromagnéticas y antiferromagnéticas.

En el estudio de este fenómeno, una de las variables más importantes de medición es la temperatura a la cual la magnetización llega a cero y cambia de signo. Esta variable se conoce con el nombre de **temperatura de compensación** y es la que se señala en cada una de las gráficas donde se observa el fenómeno y se resume en las tablas **4-4**, **4-5**, **4-6**, **4-7**, **4-8**, **4-9**. En las gráficas que contienen recuadros, se puede ver que el comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura corresponde a una apertura de la gráfica en valores de temperatura que hacen un intervalo dentro del cual encaja el valor de la temperatura de compensación.

Con respecto a la cantidad de  $Nd$  presente en la muestra, es posible notar que a medida que aumenta el porcentaje, el fenómeno se presenta en campos con valores cada vez mayores y los comportamientos cada vez son más anómalos. En las gráficas **4-29**, que corresponden al material sin contenido de  $Nd$ , se observa que al someter la muestra a un campo de 500 Oe y superiores, el fenómeno desaparece por completo. En las gráficas **4-30**, que corresponden al material con 5% de contenido de  $Nd$ , se observa que el fenómeno desaparece al someter la muestra a un campo de 1000 Oe y superiores. En las gráficas **4-31**, que corresponden al material con 15% de contenido de  $Nd$ , se quiso hacer un barrido con más campos para observar si se presentaba un cambio sistemático con respecto al comportamiento de la temperatura de compensación, pero se observa para valores de campo de 20 y 600 Oe, la tendencia de la curva es completamente opuesta a las demás a pesar de presentar el fenómeno, lo cual se ve también reflejado en la dirección de apertura de las curvas de la susceptibilidad en función de la temperatura. Además, el fenómeno desaparece al someter la muestra a un campo de 5500 Oe que es el valor de campo más grande usado en las medidas. En las gráficas **4-32**, que corresponden al material con 25% de contenido de  $Nd$ , se observa el fenómeno para un campo de 1000 Oe con un valor muy alto de temperatura de compensación comparado con los valores que los otros materiales mostraron bajo este mismo campo, además de una irreversibilidad notable entre las curvas FC y ZFC, lo cual permite empezar a sospechar la presencia de un comportamiento de vidrios de espín. No se tienen medidas para otros campos con esta muestra. En las gráficas **4-33**, que corresponden al material con 35% de contenido de  $Nd$ , se observa que el fenómeno desaparece al someter la muestra a un campo de 2000 Oe y superiores, pero aparte de la magnetización negativa se empiezan a ver otros comportamientos muy extraños, incluida la marcada irreversibilidad entre las curvas FC y ZFC, junto con doble valor de temperatura de compensación para las curvas de FC con campos de 50 y 100 Oe. En las gráficas **4-34**, que corresponden al material con 50% de contenido de  $Nd$ , se observa que el fenómeno desaparece al someter la muestra a un campo de 5500 Oe, pero en este caso particular también se observan unas anomalías muy particulares en cada valor de campo aplicado.

### 4.3.5. Susceptibilidad magnética AC

Con base en las respuestas magnéticas obtenidas a partir de las medidas de magnetización DC, se quiso profundizar más en el estudio magnético para dar una mejor explicación a los fenómenos presentes en estos nuevos materiales. Cuando se hacen medidas de magnetización DC, el momento de la muestra es constante durante el tiempo de medición, en cambio, al llevar a cabo medidas de susceptibilidad magnética AC, el momento de la muestra inducida depende del tiempo. Por lo tanto, las mediciones de susceptibilidad AC proporcionan información sobre la dinámica de magnetización que no se obtiene en las mediciones DC, complementando las caracterizaciones magnéticas de los materiales, llegando a ser de gran importancia en las investigaciones de transiciones de fase magnética [69]. Por ejemplo, un comportamiento que suele caracterizarse generalmente a través de esta técnica es el de vidrio de espín (*spin glass*).

Basados en esta información, al material con 35 % de sustitución de  $Bi$  por  $Nd$ , se le hicieron medidas de susceptibilidad AC, con un campo magnético externo fijo  $H_{DC} = 1000 \text{ Oe}$  y un campo magnético oscilatorio  $H_{AC} = 5 \text{ Oe}$ . Las frecuencias usadas fueron de  $200 \text{ Hz}$ ,  $500 \text{ Hz}$  y  $1000 \text{ Hz}$ .

En las figuras **4-35** y **4-36**, se observan los resultados de la parte real e imaginaria de la susceptibilidad ac en función de la temperatura para las diferentes frecuencias.

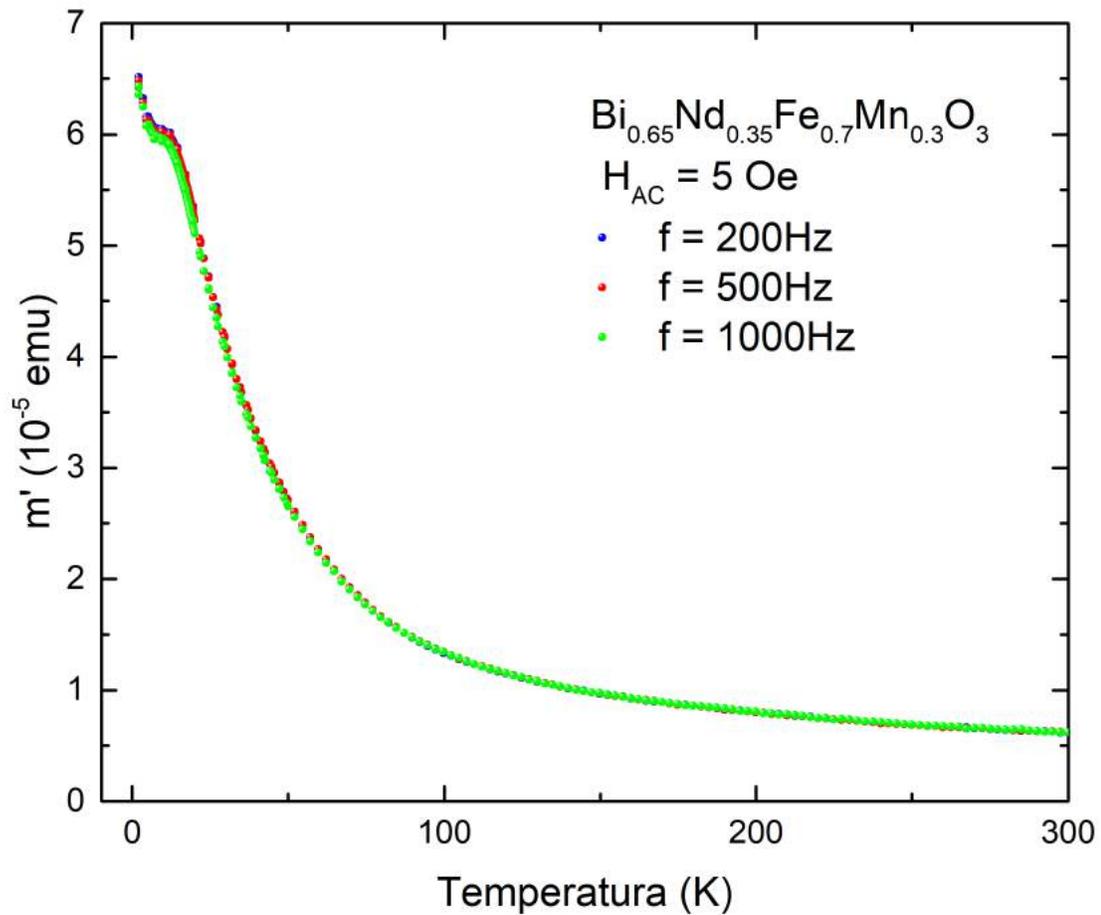
Las curvas de la figura **4-35** parecen estar compuestas por un pico en función de la temperatura, superpuestas a una tendencia decreciente. Con el fin de extraer la temperatura máxima en función de la frecuencia, dicha tendencia se ajustó a la ley de Curie-Weiss. Dicha temperatura máxima se debe extraer de los datos restados, pero en este caso la curva restada no puede ser ajustada por una función gaussiana o lorentziana, por lo tanto, el pico ha sido determinado por la anulación de la primera derivada. Los resultados de este proceso se observan en las figuras **4-37**.

Por otra parte, las curvas de la componente imaginaria en función de la temperatura (figura **4-36**), se ajustaron por una función lorentziana para determinar la temperatura de los picos para las diferentes frecuencias utilizadas. Los resultados de estos ajustes se observan en las gráficas **4-38**.

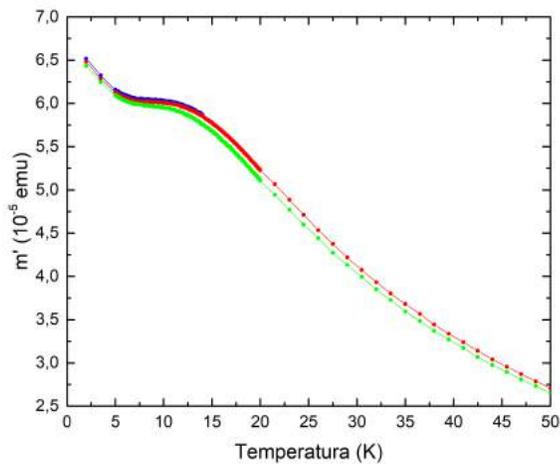
Al graficar las temperaturas de los picos, tanto de la componente real e imaginaria, en función de la frecuencia como se puede observar en las figuras **4-39**, la temperatura de pico ( $T_{pico}$ ) tiende a decrecer a medida que aumenta el valor de la frecuencia (aunque la incertidumbre en  $m'(T)$  es alta). Esto sugiere la presencia de un estado de *spin glass* a bajas temperaturas, lo cual coincide con el comportamiento no saturado de la curva  $M(H)$  para  $5 \text{ K}$  mostrado

en la figura **4-27**.

Otro resultado que lleva a afirmar que el material está presentando un comportamiento de vidrio de espín, se hace directamente al observar la irreversibilidad que se presenta entre las curvas de magnetización en modo FC y ZFC (ver figura **4-33 (e)**), tomadas con el mismo valor de campo  $H_{DC} = 1000 \text{ Oe}$  con que se hicieron las medidas de susceptibilidad magnética ac. Sin embargo, a pesar de querer afirmar que el valor de esta temperatura de irreversibilidad es de  $T_{irr} = 197 \text{ K}$ , se diría mejor que es una temperatura donde se cruzan las dos curvas, porque a temperaturas mayores ya se presenta una diferencia de camino, que a pesar de no ser muy notoria hace que las dos curvas (en modo FC y ZFC) presenten diferente temperatura de compensación (ver tabla **4-7**) .

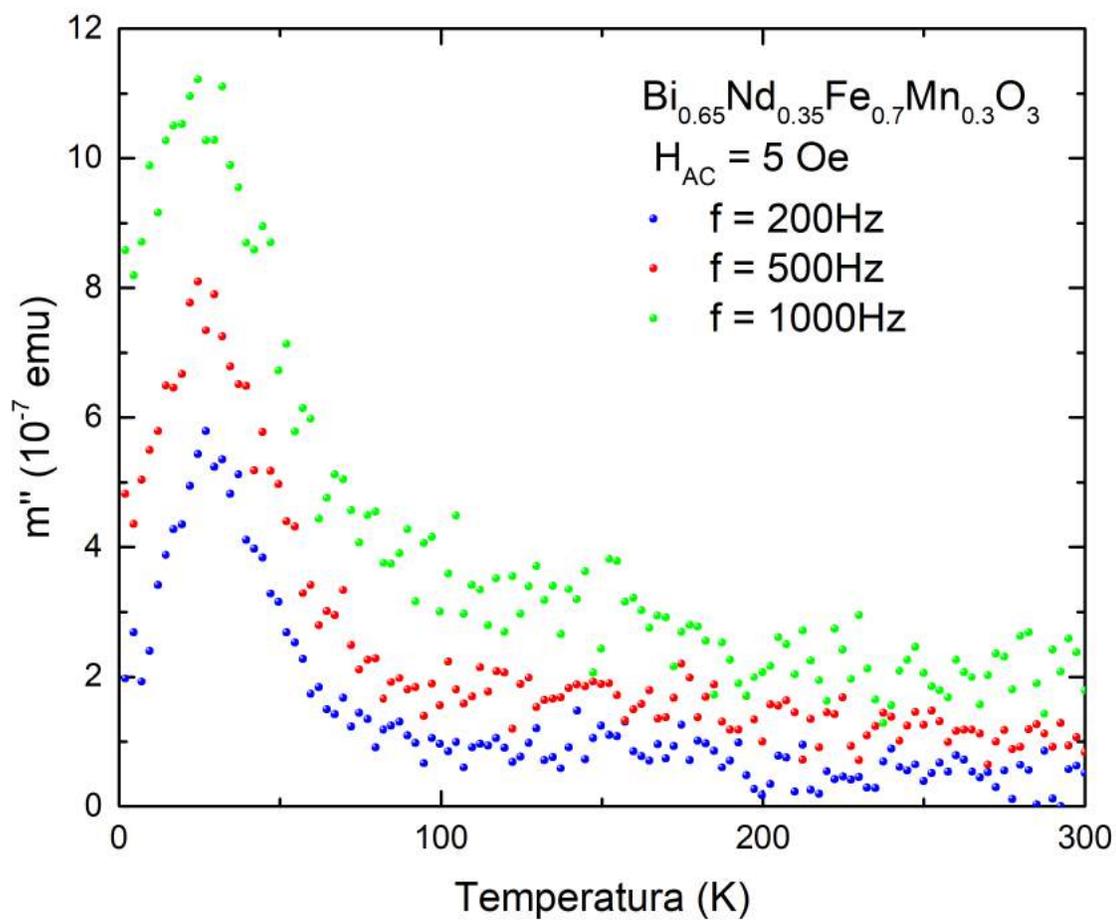


(a)

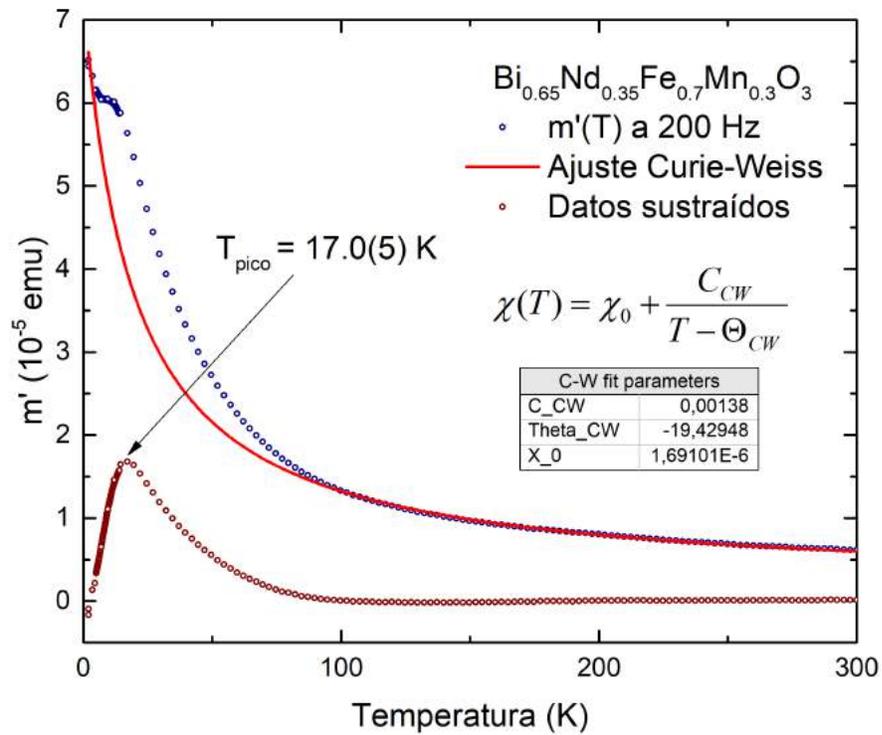
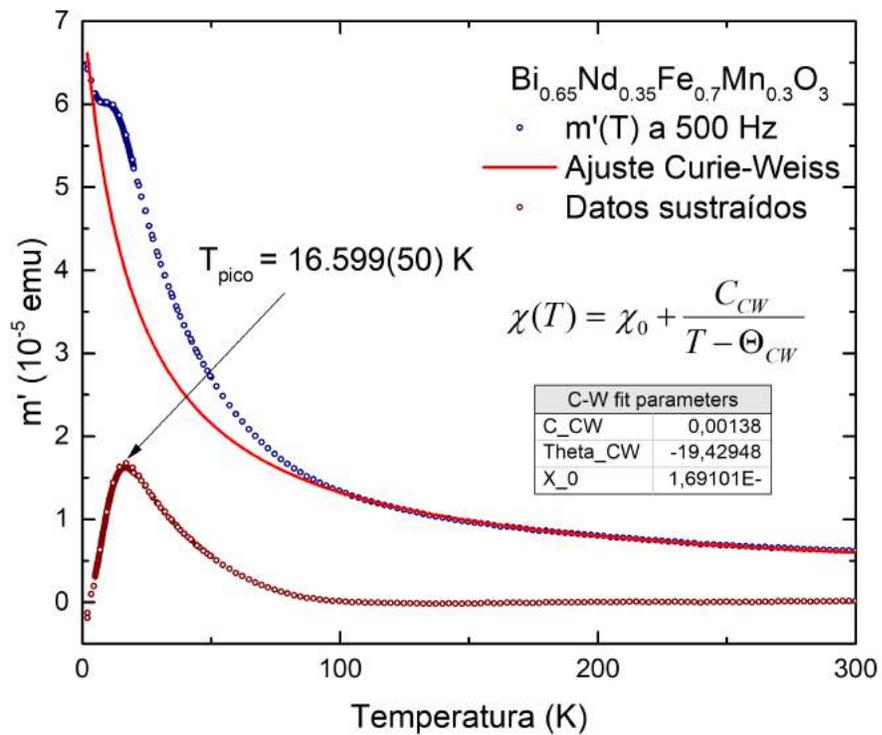


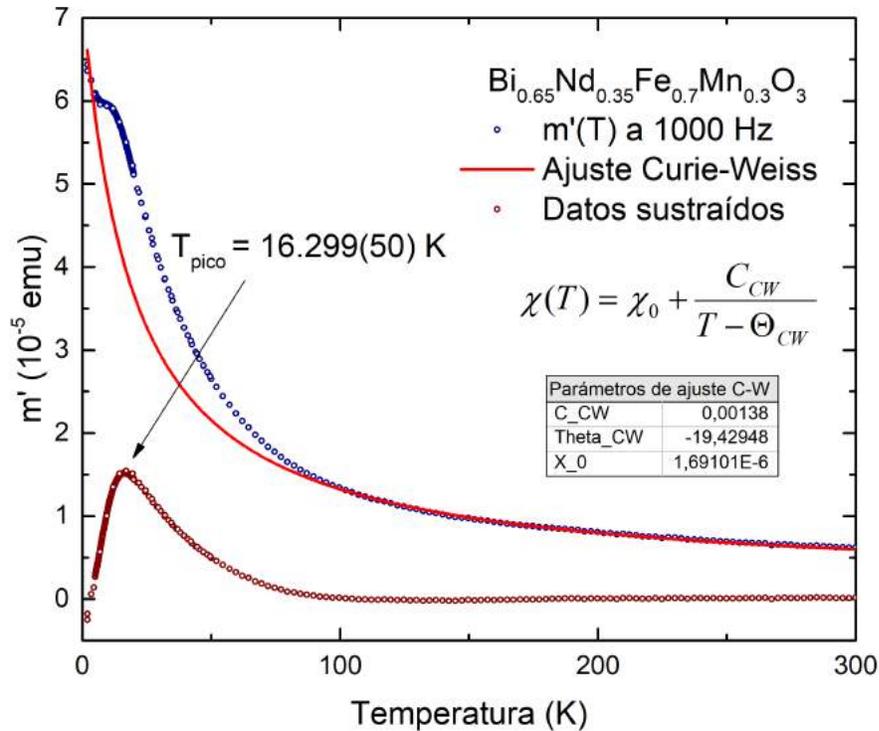
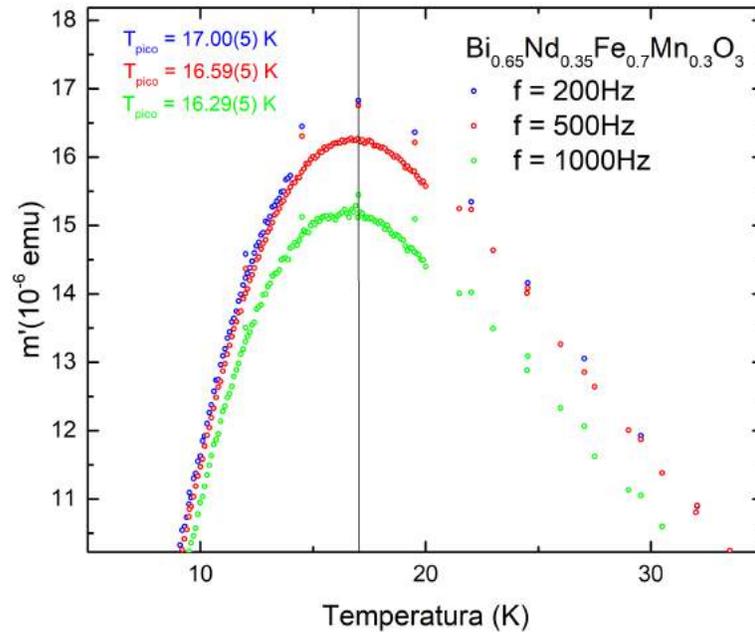
(b) Zoom sobre la región de bajas temperaturas.

**Figura 4-35:** Curvas de susceptibilidad AC de la parte real en función de la temperatura con  $H_{DC} = 1000 \text{ Oe}$  y  $H_{AC} = 5 \text{ Oe}$  para frecuencias de  $200 \text{ Hz}$ ,  $500 \text{ Hz}$  y  $1000 \text{ Hz}$ .



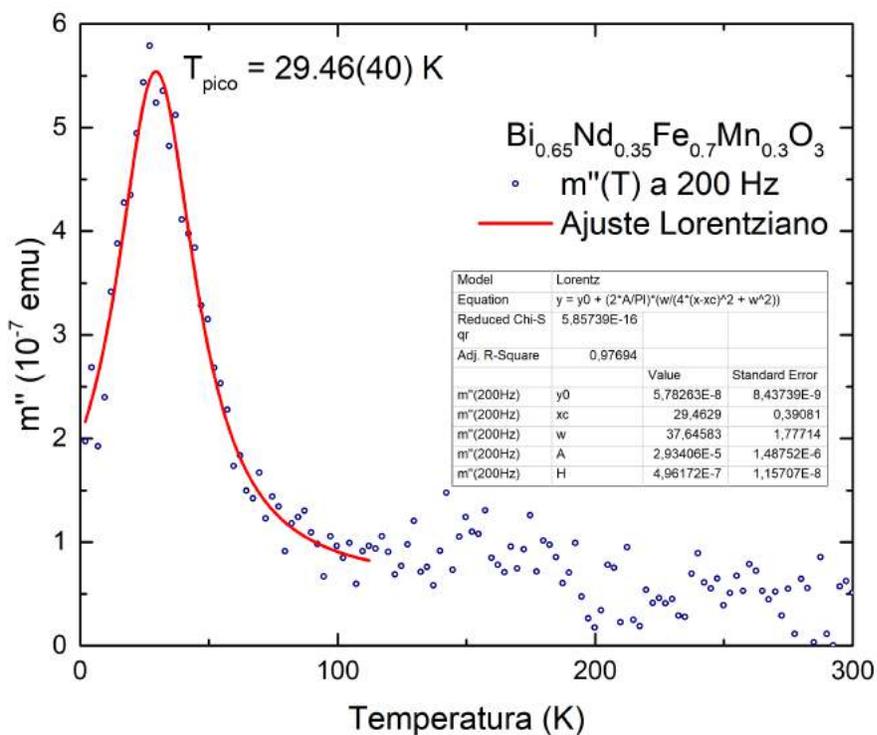
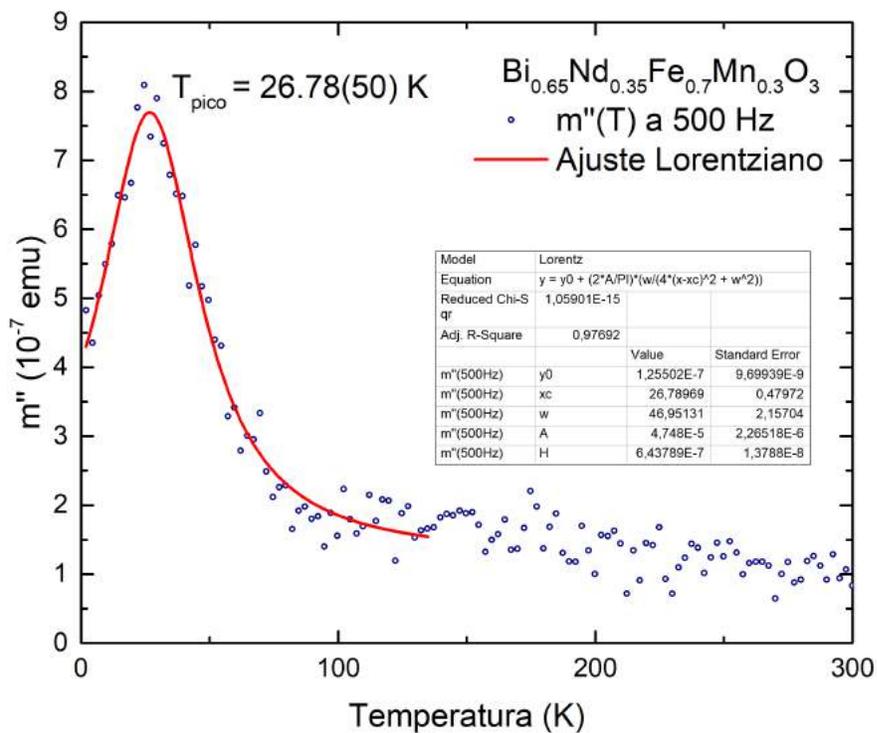
**Figura 4-36:** Curvas de susceptibilidad AC de la parte imaginaria en función de la temperatura con  $H_{DC} = 1000$  Oe y  $H_{AC} = 5$  Oe para frecuencias de 200 Hz, 500 Hz y 1000 Hz.

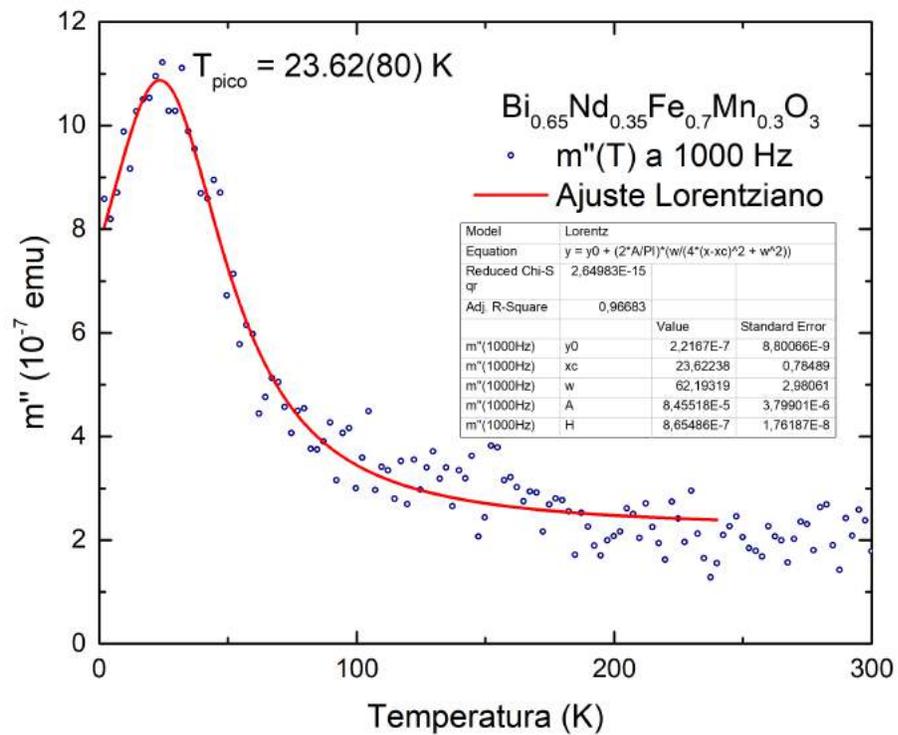
(a)  $f = 200 \text{ Hz}$ (b)  $f = 500 \text{ Hz}$

(c)  $f = 1000 \text{ Hz}$ 

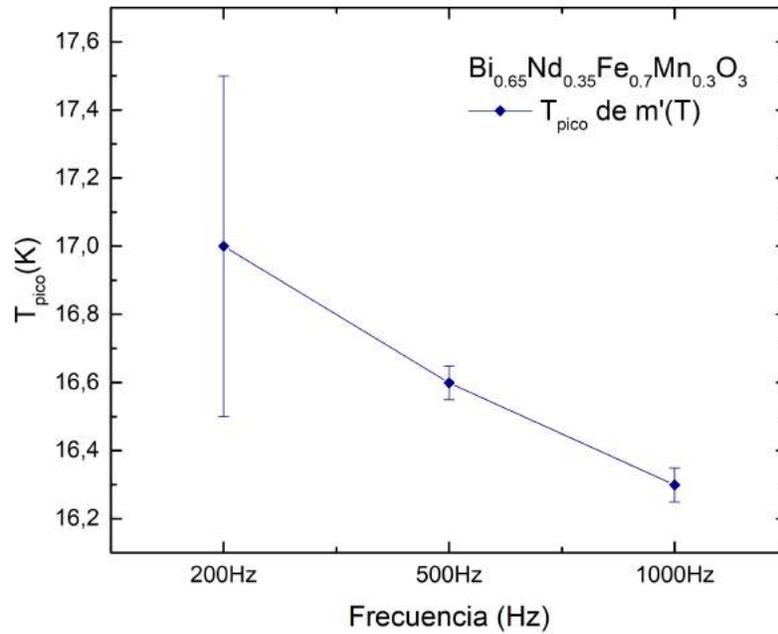
(d) Zoom a bajas temperaturas con los valores de los picos de las tres curvas.

**Figura 4-37:** Ajuste de Curie-Weiss sobre las curvas de la parte real de la susceptibilidad AC en función de la temperatura para frecuencias de 200 Hz, 500 Hz y 1000 Hz.

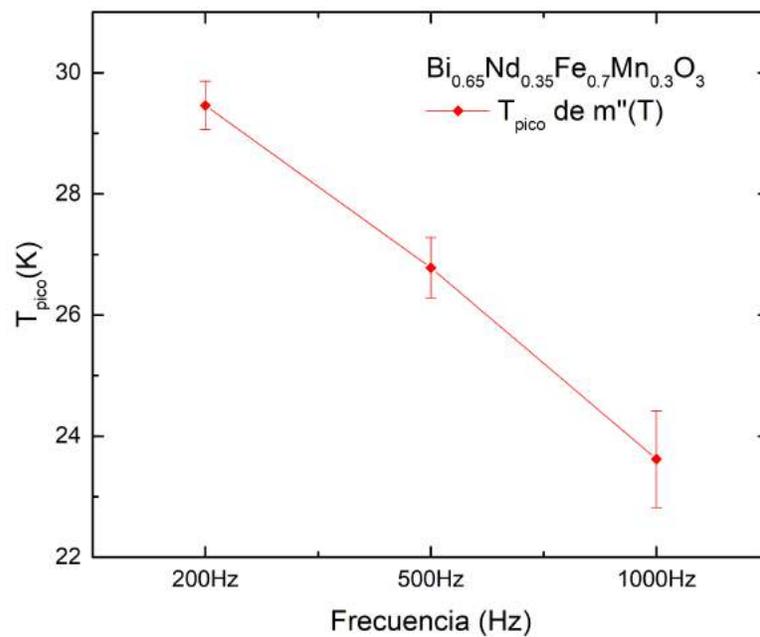
(a)  $f = 200 \text{ Hz}$ (b)  $f = 500 \text{ Hz}$

(c)  $f = 1000 \text{ Hz}$ 

**Figura 4-38:** Ajuste Lorentziano sobre las curvas de la parte imaginaria de la susceptibilidad AC en función de la temperatura para frecuencias de 200 Hz, 500 Hz y 1000 Hz.



(a) Temperatura en función de la frecuencia correspondientes a los picos de las curvas de las figuras 4-37.



(b) Temperatura en función de la frecuencia correspondientes a los picos de las curvas de las figuras 4-38.

**Figura 4-39:** Comportamiento de la temperatura de pico en función de la frecuencia.

# Capítulo 5

## Conclusiones y recomendaciones

### Conclusiones

Se sintetizó la serie de materiales cerámicos tipo perovskita  $Bi_{(1-x)}Nd_xFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  con variaciones de  $x = 0,00, 0,05, 0,15, 0,25, 0,35, 0,50$ . Los métodos de síntesis usados fueron síntesis rápida de fase líquida y reacción de estado sólido.

La caracterización de la estructura cristalina para cada muestra obtenida por ambos métodos, se llevó a cabo a través de las medidas de difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas para las muestras obtenidas por LPS se analizaron por medio del método de refinamiento Rietveld usando el programa FullProf. Esto reveló que los materiales tipo perovskita obtenidos, presentan un cambio de fase estructural, desde una estructura romboédrica definida en el grupo espacial  $R3c$  (#161), cuando no hay sustitución, hasta llegar a una estructura ortorrómbica definida en el grupo espacial  $Pbnm$  (#62), cuando la sustitución de  $Bi$  por  $Nd$  es del 50%. En los demás valores de sustitución, las muestras se ajustaban a estructuras ortorrómbicas con diferentes simetrías.

Al comparar los resultados por los dos métodos de síntesis, se puede concluir lo siguiente:

- Por medio de las dos técnicas se consigue llegar a la misma estructura. Esto se afirma al observar y comparar los picos usando el programa *HighScore Plus*. Sin embargo, se puede ver que los picos principales coinciden, pero algunos pequeños no se logran quitar de la estructura final conseguida por reacción de estado sólido. Lo que explica esto, es que la rápida reacción por LPS evita la formación de fases impuras debidas a la metaestabilidad de la  $BiFeO_3$  y la  $BiFe_{0,7}Mn_{0,3}O_3$  hacia compuestos tipo mulita y silenita [32], lo cual es más difícil evitar por la técnica cerámica.
- La técnica de síntesis por fase líquida presenta alto porcentaje de eficiencia y eficacia frente a la fase de reacción de estado sólido, porque los recursos de precursores y molinenda son los mismos, pero el tiempo y la energía consumidos en equipos es notablemente

menor consiguiendo mejores resultados.

- La volatilidad del óxido de bismuto, que ha sido un problema constante al momento de trabajar con muestras que contienen mezclas de  $Bi_2O_3$  y otros óxido con puntos de fusión mucho más altos, se reduce puesto que la reacción se lleva a cabo muy rápido.
- Los tiempos y temperaturas para lograr la fase deseada en las perovskitas se pueden estandarizar mucho más rápido por la técnica de fase líquida, aún si no se obtiene fase pura, se tendría una idea de las temperaturas que se necesitan entonces para hacerla por reacción de estado sólido. Fue así, de hecho, como se decidió que las muestras se sometieran a una primera rampa de temperatura múltiple hasta  $800\text{ }^{\circ}C$  y no a temperaturas menores. Así entonces, el método cerámico también gana eficiencia.

Con base en las micrografías, se puede afirmar que a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de Bi por Nd el tamaño de grano tiende a disminuir, especialmente se observan cambios significativos cuando no hay sustitución y cuando la sustitución es del 5 %, en estos casos, el tamaño de grano es grande y la densidad de la muestra es mayor. En las sustituciones del 15 % y 25 % el tamaño de grano empieza a verse más pequeño, además que se observan algunos cúmulos de granos con geometrías menos suaves comparados con las dos muestras anteriores. Pasando a las muestras con las sustituciones de los porcentajes más altos, 35 % y 50 %, se ve un tamaño de grano muy pequeño y sobre todo aumenta significativamente la presencia de poros en la muestra. Esto quiere decir que a mayor contenido de Nd menor densidad. La explicación más clara, teniendo en cuenta la técnica de síntesis usada, es que la disminución en la densidad se deba al hecho de que el óxido de bismuto, siendo la sustancia que alcanza la fase líquida y se dispersa por toda la muestra sirviendo como aglutinante durante la sinterización, se presenta cada vez en menor porcentaje y así puede no llegar a alcanzar todas las zonas del material.

Por otra parte, en las imágenes obtenidas por electrones retrodispersados, se observa homogeneidad en el color. Lo cual indica que se consiguió una reacción completa de los óxidos precursores formando fase única con mínimo porcentaje de presencia de fases secundarias en caso de que las hubiese. El análisis químico semicuantitativo se llevó a cabo por microscopía de dispersión de rayos X, determinando que los porcentajes nominales de *Bi* comparados con los reales tienen poco error, es decir que se controló la volatilidad de este elemento en la síntesis, atacando uno de los mayores problemas reportados en la síntesis de materiales en bulk que contienen bismuto.

Se realizó una exploración de medidas de magnetización DC para mirar la respuesta magnética de los materiales, concluyendo que el efecto del neodimio en el lugar del bismuto en las curvas de magnetización isotérmica origina valores cada vez mayores en cuanto a la respuesta de magnetización de remanencia y magnetización de saturación. También se observó que hay

un cambio de fase paramagnética a temperatura ambiente ( $300\text{ K}$ ), a una ferromagnética a juzgar por una primera mirada del comportamiento de histéresis presente. Sin embargo, debido a que la saturación se ve incompleta, se sugiere que estos materiales en realidad pueden estar presentando un comportamiento ferrimagnético o superparamagnético a bajas temperaturas ( $5\text{ K}$ ). Aunque los materiales con 0,05 %, 0,15 %, 0,25 % y 0,35 % no mostraron completa irreversibilidad en  $300\text{ K}$ .

Una vez obtenidas las curvas de magnetización como función de la temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicado, en modo FC y ZFC, es posible darse cuenta que los materiales tipo perovskita sintetizados y estudiados, presentan respuestas que no se pueden encasillar fácilmente en un tipo de comportamiento magnético. Todos mostraron un comportamiento inusual de magnetización negativa para algunos valores de campo aplicado. La temperatura de compensación tuvo variaciones notables aumentando su valor a medida que aumentaba el contenido de  $Nd$  en los materiales. La explicación al fenómeno de magnetización negativa puede estar relacionado con acoplamiento de intercambio negativo entre subredes ferromagnéticas o acoplamiento de intercambio negativo entre subredes antiferromagnéticas inclinadas, pero para afirmarlo es necesario hacer medidas y estudios complementarios que entreguen información detallada de la interacción entre los elementos constituyentes de los materiales.

Siguiendo las medidas de magnetización DC, se obtuvieron curvas irreversibles frente a las medidas de ZFC y FC, lo cual abre la posibilidad de pensar en que se estén presentando comportamientos de vidrios de espín en estos materiales. Con base en esta sospecha, se complementó el estudio magnético para el material cuya sustitución de Bi por Nd fue del 35 % y el cual presentó un alto valor de temperatura de compensación. A dicho material se le tomaron medidas de susceptibilidad magnética AC que también apuntan a afirmar que el material sí presenta comportamiento de vidrio de espín.

Los resultados obtenidos abren nuevos objetivos de investigación puesto que el fenómeno de magnetización negativa puede tener aplicaciones tecnológicas en el área de dispositivos de almacenamiento magnético con dos (positivo y negativo) estados estables permitidos de magnetización bajo la aplicación de un campo magnético.

## Recomendaciones

Puesto que solamente se hizo la comparación de las muestras en su caracter estructural frente a los dos métodos de síntesis, se sugiere que por una parte las muestras sintetizadas por reacción de estado sólido se puedan llevar a temperaturas más altas que la establecida hasta mejorar los resultados. Si se logra lo anterior, hacer la caracterización morfológica, composicional y magnética, con el fin de tener un marco de referencia completo a la hora de

comparar los dos métodos de síntesis.

Para mejorar la caracterización magnética, lo ideal es hacer medidas de magnetización en función de la temperatura a temperaturas superiores a los  $350\text{ K}$ , para saber si hay transiciones de fase a altas temperaturas por encima de la temperatura ambiente. Además, tomar medidas de susceptibilidad magnética AC para cada una de las muestras.

Puesto que los comportamientos magnéticos son tan extraños, y debido a que hay tres iones magnéticos presentes en la composición de los materiales (entre esos el hierro), estaría muy bien llevar a cabo medidas de espectroscopía Mössbauer.

Adicional a esto, se recomienda hacer medidas eléctricas, con el fin de determinar si los materiales presentan comportamientos multiferróicos.

# Apéndice A

## Sistemas inclinados de Glazer

Glazer Tilt System <sup>†</sup>	Space Group	Degrees of Freedom	Wyckoff Sites			Frequency
			A	M	X	
<b><i>Group A – High Symmetry Tilt Systems</i></b>						
$a^0 a^0 a^0$ (23)	$Pm\bar{3}m$	1	1	1	1	21
$a^- a^- a^-$ (14)	$R\bar{3}c$	3	1	1	1	24
$a^0 a^0 c^-$ (22)	$I4/mcm$	3	1	1	2	9
$a^0 a^0 c^+$ (21)	$P4/mbm$	3	1	1	2	5
$a^0 b^- b^-$ (20)	$Imma$	6	1	1	2	6
$a^- b^+ a^-$ (10)	$Pnma$	10	1	1	2	119
<b><i>Group B – Multiple A-Site Tilt Systems</i></b>						
$a^+ a^+ a^+$ (3)	$Im\bar{3}$	3	2	1	1	22
$a^0 b^- c^+$ (17)	$Cmcm$	10	2	1	3	6
$a^0 b^+ b^+$ (16)	$I4/mmm$	5	3	1	2	0
$a^+ a^+ c^-$ (5)	$P4_2/nmc$	8	3	1	3	1
<b><i>Group C – Transitional/Low Symmetry Tilt Systems</i></b>						
$a^- a^- c^-$ (13)	$C2/c$	9	1	1	2	0
$a^0 b^- c^-$ (19)	$C2/m$	10	1	1	3	2
$a^- b^- c^-$ (12)	$P\bar{1}$	18	1	2	3	1
$a^+ b^- c^-$ (8)	$P2_1/m$	18	2	2	4	3
$a^+ b^+ c^+$ (1)	$Immm$	9	4	1	3	0

**Figura A-1:** Los quince sistemas, grupos espaciales, grados de libertad, número de sitios de Wyckoff independientes y número de estructuras observadas reportadas para un catión del octaedro [18].

# Bibliografía

- [1] Carlos Eduardo Alarcón Suesca. Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  utilizando el método de reacción de estado sólido. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [2] Abdessamad Faik. Estudio de las estructuras cristalinas y de las transiciones de fase en nuevos materiales de wolframio ( $\text{Sr}^{2+}$   $\text{W}^{6+}$   $\text{O}$ ) y de antimonio ( $\text{Am}^{3+}$   $\text{Sb}^{5+}$   $\text{O}$ ) con estructura de perovskita doble. 2009.
- [3] Nicola A Spaldin. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 2010.
- [4] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [5] Wei-tin Chen. Synthesis, structural and property studies of bismuth containing perovskites. 2009.
- [6] T Atou, H Chiba, K Ohoyama, Y Yamaguchi, and Y Syono. Structure determination of ferromagnetic perovskite  $\text{BiMnO}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 145(2):639–642, 1999.
- [7] AM Kadomtseva, Yu F Popov, AP Pyatakov, GP Vorobev, AK Zvezdin, and D Viehland. Phase transitions in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  crystals, thin-layers, and ceramics: enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric ‘holy grail’. *Phase Transitions*, 79(12):1019–1042, 2006.
- [8] JB Neaton, C Ederer, UV Waghmare, NA Spaldin, and KM Rabe. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . *Physical Review B*, 71(1):014113, 2005.
- [9] Suk-Joong L Kang. *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. Butterworth-Heinemann, 2004.
- [10] Randall M German, Pavan Suri, and Seong Jin Park. liquid phase sintering. *Journal of materials science*, 44(1):1–39, 2009.

- [11] William D Callister and David G Rethwisch. *Materials science and engineering*, volume 5. John Wiley & Sons NY, 2011.
- [12] Yang Leng. *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. John Wiley & Sons, 2009.
- [13] Carlos Augusto Triana Estupiñan. Investigación teórico-experimental de propiedades físicas de los nuevos materiales multifuncionales amx<sub>1-y</sub>fe<sub>8o19</sub> (a:sr-ba-ca; m:co-mn; x:ti-zr). Magister en Ciencias - Física. Línea de Investigación: Física de la Materia Condensada, Física de Estado Solido, Magnetismo, 2013.
- [14] John Clarke. Squids. *Scientific American*, 271(2):46–53, 1994.
- [15] BV PANalytical. X’pert highscore plus. *X’Pert HighScore Plus, Lelyweg, Almelo, the Netherlands*, 2, 2002.
- [16] Juan Rodriguez-Carvajal. Fullprof 2000: A rietveld refinement and pattern matching analysis program. *Version: April*, 2008.
- [17] Koichi Momma and Fujio Izumi. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, 2011.
- [18] Michael W. Lufaso. *Perovskite synthesis and analysis using structure prediction diagnostic software*. PhD thesis, The Ohio State University, 2002.
- [19] Nicola A Spaldin and Manfred Fiebig. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309(5733):391–392, 2005.
- [20] Nicola A Spaldin, Sang-Wook Cheong, and Ramamoorthy Ramesh. Multiferroics: Past, present, and future. *Phys. Today*, 63(10):38–43, 2010.
- [21] Axel Lubk, S Gemming, and NA Spaldin. First-principles study of ferroelectric domain walls in multiferroic bismuth ferrite. *Physical Review B*, 80(10):104110, 2009.
- [22] DH Wang, WC Goh, M Ning, and CK Ong. Effect of ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic bi fe o 3 at room temperature. *Applied physics letters*, 88(21):212907, 2006.
- [23] J Li, Y Duan, H He, and D Song. Crystal structure, electronic structure, and magnetic properties of bismuth-strontium ferrites. *Journal of alloys and compounds*, 315(1):259–264, 2001.
- [24] VA Khomchenko, DA Kiselev, JM Vieira, AL Kholkin, MA Sá, and YG Pogorelov. Synthesis and multiferroic properties of bi 0.8 a 0.2 fe o 3 (a= ca, sr, pb) ceramics. *Applied physics letters*, 90(24):242901, 2007.

- [25] Benfang Yu, Meiya Li, Jun Liu, Dongyun Guo, Ling Pei, and Xingzhong Zhao. Effects of ion doping at different sites on electrical properties of multiferroic bifeo<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(6):065003, 2008.
- [26] Shan-Tao Zhang, Ling-Hua Pang, Yi Zhang, Ming-Hui Lu, and Yan-Feng Chen. Preparation, structures, and multiferroic properties of single phase bi 1- x la x fe o 3 (x= 0–0.40) ceramics. *Journal of applied physics*, 100(11):114108, 2006.
- [27] GL Yuan and Siu Wing Or. Multiferroicity in polarized single-phase bi 0.875 sm 0.125 fe o 3 ceramics. *Journal of applied physics*, 100(2):024109, 2006.
- [28] Deepti Kothari, V Raghavendra Reddy, Ajay Gupta, Vasant Sathe, A Banerjee, SM Gupta, and AM Awasthi. Multiferroic properties of polycrystalline bi 1- x ca x fe o 3. *Applied Physics Letters*, 91(20):202505, 2007.
- [29] Donna C Arnold. Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped bifeo<sub>3</sub> ceramics: a review. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 62(1):62–82, 2015.
- [30] C-H Yang, TY Koo, and YH Jeong. How to obtain magnetocapacitance effects at room temperature: The case of mn-doped bifeo 3. *Solid state communications*, 134(4):299–301, 2005.
- [31] VA Khomchenko, DV Karpinsky, LCJ Pereira, AL Kholkin, and JA Paixão. Mn substitution-modified polar phase in the bi1- xndxfeo3 multiferroics. *Journal of Applied Physics*, 113(21):214112, 2013.
- [32] Alexandra S Gibbs, Donna C Arnold, Kevin S Knight, and Philip Lightfoot. High-temperature phases of multiferroic bife 0.7 mn 0.3 o 3. *Physical Review B*, 87(22):224109, 2013.
- [33] A. Navrotsky and D. J. Weidner. Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science. *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series*, 45, 1989.
- [34] Sami Vasala and Maarit Karppinen.  $a_2b'b''o_6$  perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 43(1):1–36, 2015.
- [35] VM Goldschmidt, T Barth, G Lunde, and WH Zachariasen. Geochemical distribution law of the elements. *VII Summary of the chemistry of crystals. Skrif Norske-Videnskaps, Akademi, Oslo*, 2:1–117, 1926.
- [36] Paula Kayser. *Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2014.

- [37] AM Glazer. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28(11):3384–3392, 1972.
- [38] AM Glazer. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 31(6):756–762, 1975.
- [39] Christopher J Howard and Harold T Stokes. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 54(6):782–789, 1998.
- [40] EO Wollan and WC Koehler. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds  $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ . *Physical Review*, 100(2):545, 1955.
- [41] Alexei A Belik, Satoshi Iikubo, Katsuaki Kodama, Naoki Igawa, Shin-ichi Shamoto, Seiji Niitaka, Masaki Azuma, Yuichi Shimakawa, Mikio Takano, Fujio Izumi, et al. Neutron powder diffraction study on the crystal and magnetic structures of  $\text{BiCoO}_3$ . *Chemistry of materials*, 18(3):798–803, 2006.
- [42] WC Koehler and EO Wollan. Neutron-diffraction study of the magnetic properties of perovskite-like compounds  $\text{LaBiO}_3$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2(2):100–106, 1957.
- [43] Gustau Catalan and James F Scott. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*, 21(24):2463–2485, 2009.
- [44] Qin Zhou, Changrong Zhou, Huabin Yang, Changlai Yuan, Guohua Chen, Lei Cao, and Qiaolan Fan. Piezoelectric and ferroelectric properties of  $\text{Ga}$  modified  $\text{BiFeO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$  lead-free ceramics with high curie temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(1):196–201, 2014.
- [45] Thomas R Shrout and Shujun J Zhang. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for pzt? *Journal of Electroceramics*, 19(1):113–126, 2007.
- [46] Fuyuhiko Sugawara, Shuichi Iiida, Yasuhiko Syono, and Syun-iti Akimoto. Magnetic properties and crystal distortions of  $\text{BiMnO}_3$  and  $\text{BiCoO}_3$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 25(6):1553–1558, 1968.
- [47] C Blaauw and F Van der Woude. Magnetic and structural properties of  $\text{BiFeO}_3$ . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 6(8):1422, 1973.
- [48] Alexei A Belik, Satoshi Iikubo, Katsuaki Kodama, Naoki Igawa, Shin-ichi Shamoto, Makoto Maie, Takuro Nagai, Yoshio Matsui, Sergey Yu Stefanovich, Bogdan I Lazoryak,

- et al. *bisco*<sub>3</sub>: centrosymmetric *bimno*<sub>3</sub>-type oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 128(3):706–707, 2006.
- [49] JBNJ Wang, JB Neaton, H Zheng, V Nagarajan, SB Ogale, B Liu, D Viehland, V Vaithyanathan, DG Schlom, UV Waghmare, et al. Epitaxial bifeo<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures. *science*, 299(5613):1719–1722, 2003.
- [50] W Prellier, M P Singh, and P Murugavel. The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(30):R803, 2005.
- [51] H Chiba, T Atou, H Faqir, M Kikuchi, Y Syono, Y Murakami, and D Shindo. Synthesis and characterization of (bi, ae) mno<sub>3</sub> (ae= ca, sr) system. *Solid State Ionics*, 108(1):193–199, 1998.
- [52] H Faqir, H Chiba, M Kikuchi, Y Syono, M Mansori, P Satre, and A Sebaoun. High-temperature xrd and dta studies of bimno<sub>3</sub>perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*, 142(1):113–119, 1999.
- [53] A Moreira Dos Santos, S Parashar, AR Raju, YS Zhao, AK Cheetham, and CNR Rao. Evidence for the likely occurrence of magnetoferroelectricity in the simple perovskite, bimno<sub>3</sub>. *Solid State Communications*, 122(1):49–52, 2002.
- [54] Ram Seshadri and Nicola A Hill. Visualizing the role of bi 6s “lone pairs” in the off-center distortion in ferromagnetic bimno<sub>3</sub>. *Chemistry of materials*, 13(9):2892–2899, 2001.
- [55] Robert D Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5):751–767, 1976.
- [56] S Karimi, IM Reaney, Y Han, J Pokorny, and I Sterianou. Crystal chemistry and domain structure of rare-earth doped bifeo<sub>3</sub> ceramics. *Journal of materials science*, 44(19):5102–5112, 2009.
- [57] J Bertinshaw, DL Cortie, ZX Cheng, M Avdeev, AJ Studer, F Klose, C Ulrich, and XL Wang. Spin-cycloid instability as the origin of weak ferromagnetism in the disordered perovskite bi<sub>0.8</sub>la<sub>0.2</sub>fe<sub>0.5</sub>mn<sub>0.5</sub>o<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 89(14):144422, 2014.
- [58] Randall M German. Sintering theory and practice. *Solar-Terrestrial Physics (Solnechno-zemnaya fizika)*, page 568, 1996.
- [59] Luz Amparo Palacio Santos. Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (32), 2004.

- [60] WD Kingery. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. i. theory. *Journal of Applied Physics*, 30(3):301–306, 1959.
- [61] J Weiss and WA Kaysser. Liquid phase sintering. In *Progress in nitrogen ceramics*, pages 169–186. Springer, 1983.
- [62] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005.
- [63] A Albinati and BTM Willis. The rietveld method. In *International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables*, pages 710–712. Springer, 2006.
- [64] Weilie Zhou, Robert Apkarian, Zhong Lin Wang, and David Joy. Fundamentals of scanning electron microscopy (sem). In *Scanning microscopy for nanotechnology*, pages 1–40. Springer, 2006.
- [65] William D.(Jr.) Callister. *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley & Sons, 2003.
- [66] Mike McElfresh. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements. *Quantum Design*, 1994.
- [67] John Dearing. Environmental magnetic susceptibility. *Using the Bartington MS2 system*. Kenilworth, Chi Publ, 1994.
- [68] Amit Kumar and SM Yusuf. The phenomenon of negative magnetization and its implications. *Physics Reports*, 556:1–34, 2015.
- [69] M Balanda. Ac susceptibility studies of phase transitions and magnetic relaxation: conventional, molecular and low-dimensional magnets. *Acta Physica Polonica A*, 124(6):964–976, 2013.
- [70] Wenhua Bi, Nicolas Leblanc, Nicolas Mercier, Pascale Auban-Senzier, and Claude Pasquier. Thermally induced bi (iii) lone pair stereoactivity: ferroelectric phase transition and semiconducting properties of (mv) bibr5 (mv= methylviologen). *Chemistry of Materials*, 21(18):4099–4101, 2009.