



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Aspectos Estructurales y Propiedades Magnéticas de la Ferrobismutita de Disprosio $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$**

**Johann Andrés Nieto Camacho**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Bogotá, Colombia  
2020



# **Aspectos Estructurales y Propiedades Magnéticas de la Ferrobismutita de Disprosio $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$**

**Johann Andrés Nieto Camacho**

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ciencias Física**

Director:

Dr. Jairo Roa Rojas

Línea de Investigación:

Caracterización y Síntesis de Nuevos Materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Física de Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Bogotá, Colombia

2020



## *Dedicatoria*

*A mi madre, a mi familia, a mis amigos y a esos ángeles silenciosos que se presentan en el trayecto, ya que el camino de la ciencia nunca se recorre en solitario.*



## Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



---

Johann Andrés Nieto Camacho

Fecha 20/01/2021

## **Agradecimientos**

Agradezco de manera infinita a mi mamá, sin ella no tendría el privilegio de dedicarme a lo me gusta, a estudiar. Al profesor Jairo Roa Rojas, director del grupo de Nuevos Materiales, por su ayuda, por haberme recibido con los brazos abiertos y por esas maravillosas clases en su oficina. Agradezco a los profesores, amigos, y a todo aquel que aportó a la construcción de mis sueños en mi paso por la Universidad Nacional de Colombia.



## Resumen

El material de tipo perovskita doble  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  fue sintetizado a partir de la técnica de estado sólido. La caracterización estructural, mediante difracción de rayos x, revela un cristal ortorrómbico perteneciente al grupo espacial Pnma (#62) con fuertes distorsiones octaédricas. El análisis morfológico mediante SEM muestra una difusión granular con tamaños promedios del orden nanométrico. El espectro de energía por dispersión de rayos X señala que no hay elementos diferentes a los esperados de los óxidos precursores y en la proporción estequiométrica calculada. La determinación de la banda prohibida  $E_g=1.88$  eV, a partir de espectroscopía por reflectancia difusa, clasifica a  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  como un material semiconductor. Las curvas de corriente contra voltaje sugieren una respuesta eléctrica no lineal de tipo varistor. Además, su permitividad eléctrica está marcada por polarización de tipo Maxwell-Wagner. La respuesta magnética clasifica a esta perovskita doble como un ferromagneto blando con bajo campo coercitivo ( $500 \text{ Oe} < H_C < 700 \text{ Oe}$ ) y magnetización remanente ( $2.15 \times 10^{-4} \text{ emu/g} < M_R < 3.25 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ ). Las curvas de histéresis muestran un comportamiento ferromagnético con evidencia de efectos superparamagnéticos debido a la presencia de granos nanométricos ferromagnéticos.

**Palabras clave:** Estructura cristalina; caracterización estructural y morfológica; perovskita doble; perovskita semiconductor; análisis eléctrico; propiedades magnéticas; gap óptico.

## Abstract

Double perovskite-like material  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  has been obtained using the solid-state synthesis. Structural characterization through X-ray diffraction technique reveals an orthorhombic crystal belonging to Pnma space group (# 62) with strong octahedral distortions. Analysis of the Morphology by SEM shows a granular diffusion with nanometric order mean sizes. X-ray energy dispersion spectra establishes that there are no elements other than those expected from the precursor oxides in the stoichiometric proportions calculated. Determination of the band gap  $E_g = 1.88$  eV from diffuse reflectance spectroscopy classifies  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  as a semiconductor material. The I-V curves suggest a non-linear varistor-type electrical response. Furthermore, its electrical permittivity is marked by Maxwell-Wagner-type polarization. The magnetic response of the material shows a soft ferromagnet with low coercive field ( $500 \text{ Oe} < H_C < 700 \text{ Oe}$ ) and remnant magnetization ( $2.15 \times 10^{-4} \text{ emu/g} < M_R < 3.25 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ ). Hysteresis curves reveal a ferromagnetic response with evidence of superparamagnetic effects due to the significant presence of nano-sized ferromagnetic grains.

**Keywords:** Crystal structure; ferromagnetic perovskite-like material; structural and morphological analysis; electric feature; semiconductor character; optical band gap; soft ferromagnet.

# Contenido

Resumen .....	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas .....	XV
Introducción .....	1
<b>1. Marco Teórico.....</b>	<b>3</b>
1.1 Perovskita .....	3
1.1.1 Perovskitas Complejas .....	4
1.1.2 Factor de tolerancia .....	7
1.2 Propiedades Eléctricas en las Perovskitas .....	8
1.2.1 Propiedades Dieléctricas .....	9
▪ Piezoelectricidad y Electrostricción .....	10
▪ Ferroelectricidad.....	11
▪ Piroelectricidad .....	12
1.2.2 Perovskitas Semiconductoras.....	13
1.3 Propiedades Magnéticas en las Perovskitas .....	13
1.3.1 Magnetización y Susceptibilidad .....	14
1.3.2 Diamagnetismo.....	15
1.3.3 Paramagnetismo.....	16
1.3.4 Ferromagnetismo.....	17
1.3.5 Antiferromagnetismo.....	18
1.3.6 Ferrimagnetismo.....	19
1.3.7 Perovskitas Multiferroicas .....	20
<b>2. Aspectos Experimentales .....</b>	<b>21</b>
2.1 Síntesis del Material .....	21
2.1.1 Reacción de Estado Sólido .....	22
2.2 Caracterización Estructural: PXR.....	25
2.2.1 Refinamiento Rietveld.....	28
2.3 Caracterización Morfológica y Composicional: SEM - EDS .....	30
2.4 Gap Óptico: Reflectancia Difusa.....	32
2.4.1 Teoría de kubelka-Munk .....	34
2.5 Caracterización Eléctrica: Curvas I-V, Constante Dieléctrica.....	37
2.6 Caracterización Magnética: Susceptibilidad y Magnetización .....	38
<b>3. Resultados Estructurales, Eléctricos y Magnéticos de Dy<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.....</b>	<b>40</b>
3.1 Resultados Preliminares sobre el proceso de Sinterización .....	40
3.2 Análisis Estructural.....	41

3.3	Análisis Morfológico .....	47
3.4	Características Eléctricas.....	50
3.4.1	Brecha de Energía .....	50
3.4.2	Respuesta Eléctrica .....	52
3.5	Respuesta Magnética .....	55
<b>4.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>59</b>
4.1	Conclusiones .....	59
4.2	Recomendaciones .....	60
<b>A.</b>	<b>Producto Académico .....</b>	<b>62</b>
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>63</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1:</b> Estructura cúbica de la perovskita $\text{SrTiO}_3$ .....	3
<b>Figura 1-2:</b> Estructura tipo perovskita, a partir de la representación ideal de los octaedros $\text{ABX}_3$ .....	4
<b>Figura 1-3:</b> Organización octaédrica del ordenamiento Rock-salt, para la estructura de la perovskita doble, donde B (Naranja) y B'(Amarillo) están intercalados en la posición cristalográfica (En color gris se sitúa la posición A, Negro para X).....	5
<b>Figura 1-4:</b> Organización en capas de una perovskita doble (Amarillo A', Naranja A, Negro X, Gris B).....	6
<b>Figura 1-5:</b> Organización en columnas de una perovskita doble, para el sitio catiónico A (a) y B (b). 6	6
<b>Figura 1-6:</b> Distancias catiónicas vistas desde el cubo con vértices ocupados por B, con A en el centro y X situado en las caras del cubo.....	7
<b>Figura 1-7:</b> Polarización de un átomo o molécula no polar.....	10
<b>Figura 1-8:</b> Generación de un dipolo eléctrico en la celda tetragonal de $\text{BaTiO}_3$ .....	11
<b>Figura 1-9:</b> Lazo de histéresis en materiales ferroeléctricos. ....	12
<b>Figura 1-10:</b> a) Magnetización en función del campo aplicado para el diamagnetismo. b) orientación de los dipolos frente a la interacción con H.....	16
<b>Figura 1-11:</b> a) Magnetización en función del campo aplicado para el paramagnetismo. b) M en función de T. c) $1/\chi$ es linealmente proporcional a T.....	16
<b>Figura 1-12:</b> a) Magnetización en función del campo aplicado, en el ferromagnetismo. b) M en función de T.....	18
<b>Figura 1-13:</b> a) susceptibilidad inversa en función de la temperatura, en antiferromagnetos. ....	19
<b>Figura 1-14:</b> a) susceptibilidad inversa en función de la temperatura, en ferrimagnetos. 19	19
<b>Figura 2-1:</b> Proceso de secado (izquierda) y medición (derecha) de los óxidos precursores en el laboratorio. ....	22
<b>Figura 2-2:</b> Óxidos triturados en un mortero de cuarzo de ágata. ....	22
<b>Figura 2-3:</b> Proceso de sinterización en función de la energía superficial libre del sistema. 23	23
<b>Figura 2-4:</b> a) difusión por medio de átomos intersticiales, b) difusión y movimiento de vacancias en la red. ....	24
<b>Figura 2-5:</b> Cambio en la energía libre de la red mediante saltos periódicos atómicos 24	24

<b>Figura 2-6:</b>	Pastilla resultante de la compresión uniaxial (izquierda), lista para el proceso de calcinación en el horno (derecha).	25
<b>Figura 2-7:</b>	Intensidades.	26
<b>Figura 2-8:</b>	Geometría Bragg-Brentano	29
<b>Figura 2-9:</b>	Diagrama básico de un microscopio electrónico de barrido SEM.	31
<b>Figura 2-10:</b>	Diagrama de un espectrofotómetro que incluye una esfera integradora para aplicar DRS sobre una muestra.	33
<b>Figura 2-11:</b>	Flujos de entrada y salida en el modelo de Kubelka-Munk. Donde R sería la reflectancia y T la transmitancia.	34
<b>Figura 2-12:</b>	Montaje experimental para la medición de la constante dieléctrica en $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ .	37
<b>Figura 2-13:</b>	Medición de curvas I-V, en el que se puede ajustar una fuente de corriente o voltaje y su correspondiente elemento de medida.	38
<b>Figura 2-14:</b>	Diagrama de un Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).	39
<b>Figura 3-1:</b>	Diagrama de un Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)	40
<b>Figura 3-2:</b>	Espectro de intensidades de $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (superior) con refinamiento Rietveld (inferior).	42
<b>Figura 3-3:</b>	Representación cristalina de $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ .	44
<b>Figura 3-4:</b>	Enlace Fe-O.	45
<b>Figura 3-5:</b>	Anchos de picos promediados para determinar el tamaño de cristalito.	46
<b>Figura 3-6:</b>	Imágenes SEM de la superficie de $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , de electrones secundarios (a) y retrodispersados(b).	47
<b>Figura 3-7:</b>	Anchos de picos promediados para determinar el tamaño de cristalito.	48
<b>Figura 3-8:</b>	Análisis semicuantitativo sobre la composición de $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ a través de espectroscopia EDS.	49
<b>Figura 3-9:</b>	Espectro de reflectancia difusa (a) y análisis de Kubelka-Munk (b) para la determinación del gap óptico en $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ .	51
<b>Figura 3-10:</b>	respuesta I-V de $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ y linealización log-log de la curva, para la determinación de la figura de mérito (a). Permitividad real y compleja en función de la temperatura sobre diferentes valores de frecuencia para $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (b).	53
<b>Figura 3-11:</b>	Curvas de susceptibilidad magnética ZFC y FC en función de la temperatura con la aplicación de campos magnéticos externos para $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ .	55
<b>Figura 3-12:</b>	Curvas de histéresis a temperatura constante en función del campo aplicado para $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ . El recuadro muestra la magnetización remanente y el campo coercitivo.	56

## Lista de tablas

Pág.

<b>Tabla 3-1:</b> Factores de confiabilidad y parámetros de celda obtenidos del refinamiento Rietveld sobre el espectro PRXD de $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ .....	43
--	----





# Introducción

Las perovskitas se consideran una base importante en el adelanto de la física de estado sólido, la química y la ciencia de materiales. Los óxidos de tipo perovskita (de la forma  $ABX_3$ , donde X es oxígeno y A, B son metales) han sido relevantes en el desarrollo de aplicaciones que van desde ferroeléctricos y superconductores, hasta magnetorresistivos colosales [1], elementos aplicables en la fabricación de nanomateriales [2] y aleaciones de alta entropía [3].

La gran habilidad de la perovskita de reunir un amplio espectro de cationes con diferentes estados de oxidación [4], da lugar a una amplia variedad de compuestos [5] con una notable diversidad de propiedades físicas [6]. De esta manera, las perovskitas no sólo adoptan la estructura  $ABO_3$  sino también formas más complejas, que pueden ser del tipo  $A_2BB'O_6$ ,  $AA'BB'O_6$  ó  $AA'B_2O_6$  [7], [8], donde los lugares A y B son ocupados por dos cationes. Estas tres configuraciones indican en qué parte ocurrió la inclusión del catión, así como la disposición de dichos cationes que influyen las propiedades del material. Cuando la inclusión se da en A (menos común que el ordenamiento catiónico en B), ocurre en dos sitios cristalográficos diferentes, A y A', y para esta configuración las características estructurales limitan las simetrías de las perovskitas complejas debido a que los cationes en A favorecen un ordenamiento cristalino en capas [9], lo que dota al material de propiedades magnéticas y eléctricas [10], [11], además de modificar sus características ópticas [12] y dieléctricas [13].

El fin de este trabajo es sintetizar un nuevo material perteneciente a la familia de las perovskitas complejas, cuyas propiedades magnéticas y eléctricas puedan ser de gran interés en aplicaciones tecnológicas. Por lo cual, se propone la síntesis del material  $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$ , que puede ser idealizado como la combinación de  $BiFeO_3$  y  $DyFeO_3$ , esta última denominada ortoferrita de tierra rara [14], definida por el grupo espacial  $P6mm$ , y cuya celda unitaria está compuesta por cuatro átomos de Dy, ocupando las posiciones centrales de un paralelepípedo formado por cationes de Fe, y además los iones de Fe

forman un octaedro coordinado con seis átomos de O [15]. Las interacciones magnéticas, el potencial termodinámico y la reorientación de los espines dan lugar a configuraciones magnéticas muy interesantes en las ortoferritas [16]. El otro compuesto,  $\text{BiFeO}_3$ , es una perovskita simple que cristaliza en una estructura romboédrica, definida por el grupo espacial  $R3c$  y que además posee propiedades multiferroicas importantes [17]. Así pues, partiendo de la combinación de ambos compuestos, se pretende sintetizar un nuevo material, estudiar su respuesta eléctrica y magnética, al igual que su estructura cristalina y sus características morfológicas [18].

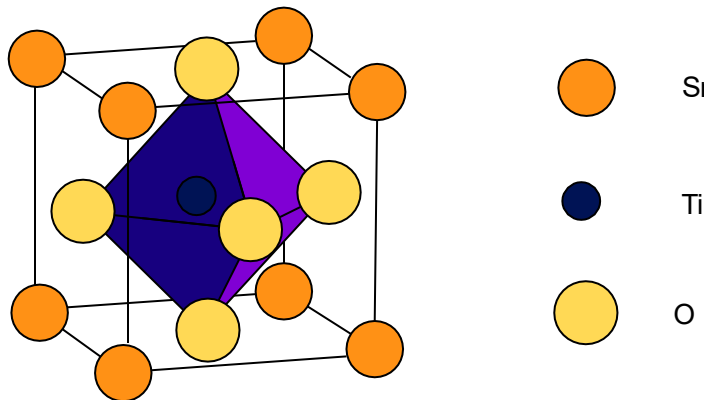
# 1. Marco Teórico

## 1.1 Perovskita

Perovskita fue el nombre asignado al mineral Titanato de Calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), en honor al Ruso L. A. Von Perovsky, aunque inicialmente el mineral fue descubierto en los montes Urales por el mineralólogo Prusiano Gustav Rose en 1839 [19]. En general, una perovskita es cualquier material cuya estructura química (de manera ideal) sea de la forma  $\text{ABX}_3$ . A partir de esa estructura se racionalizan, hasta cierto punto, las múltiples fases que pertenecen a la familia de las perovskitas; donde A y B son cationes (A suele tener una mayor proporción en tamaño a B), y X un anión [20].

El catión A puede ser un ion metálico de diferentes valencias electrónicas [21], como K, Na, Li, Ba, Ca, incluyendo tierras raras como La, Pr, Nd, Dy. El catión B puede ser un metal de transición como Ti, Ni, Fe, Co o Mn. X es un anión o un semimetal, típicamente C, N, O, siendo el Oxígeno el más utilizado [22].

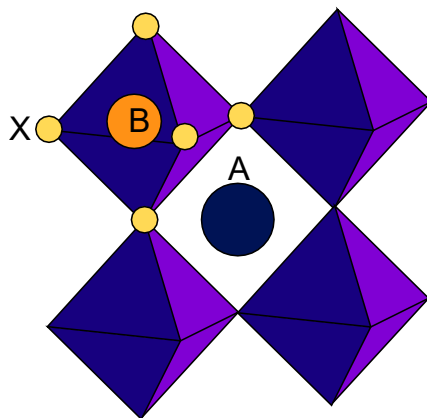
**Figura 1-1:** Estructura cúbica de la perovskita  $\text{SrTiO}_3$ .



La estructura que mejor enmarca la idealización morfológica de una perovskita se encuentra en la forma del Titanato de Estroncio,  $\text{SrTiO}_3$  [23], una perovskita cúbica simple, que solo es cúbica a temperatura ambiente. El catión B, o el titanio, está localizado en el centro del cubo. El catión A, en este caso el estroncio, ocupa los 8 vértices del cubo. Los

aniones X, siendo Oxígenos, se encuentran en el centro de las caras de la celda cúbica (figura 1-1).

**Figura 1-2:** Estructura tipo perovskita, a partir de la representación ideal de los octaedros  $ABX_3$ .



Si las posiciones atómicas de A,B y X se presentan como un octaedro (figura1-2), el Estroncio se ubica en la posición  $(0,0,0)$ , que corresponde al origen, el átomo de Titanio en  $(1/2,1/2,1/2)$ , es decir, la mitad de cada eje, y finalmente los Oxígenos, que se encuentran en  $(1/2,0,0)$ .

Los compuestos en donde X es el Oxígeno y B es un metal de transición, son una subclase de los óxidos metálicos que pertenecen a la familia de las perovskitas. Muchas de estas perovskitas son cúbicas o casi cúbicas, pero a menudo se someten a una o más transiciones de fase estructural, particularmente a bajas temperaturas, siendo más comunes las transiciones a simetrías ortorrómbicas o tetragonales [20].

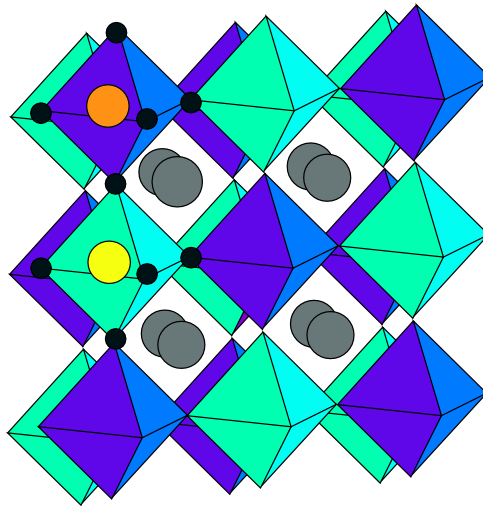
### 1.1.1 Perovskitas Complejas

La estructura básica de la perovskita, con representación octaédrica  $ABX_3$ , acomoda la mayoría de iones metálicos de la tabla periódica y un gran número de aniones diferentes [24]. Un amplio conjunto de perovskitas, cuenta con distorsiones que directamente son asociados con la presencia de ferromagnetismo o antiferromagnetismo en el material [25], de tal forma que estas inclinaciones octaédricas están mediadas por la relación de tamaño entre el catión A y B [26], [27]. Además, en estas posiciones cristalográficas no sólo se

puede albergar un catión sino una gran cantidad de combinaciones iónicas de diferentes elementos [28], con lo cual surgen las perovskitas complejas, que pueden ser dobles o triples.

Cuando muchas especies iónicas de diferente carga o tamaño se encuentran en la estructura, la red se reorganiza con respecto a los sitios cristalográficos disponibles [20]. El ordenamiento más comúnmente encontrado es el que posee el siguiente patrón:  $A_2(BB')X_6$ , es decir, una perovskita doble. Este ordenamiento corresponde a dos cationes B y B', que usualmente están dispuestos en un patrón alternado de octaedros (figura 1-3), a menudo llamado ordenamiento Rock-Salt. Las perovskitas dobles poseen una estructura muy similar a las perovskitas simples, con la gran diferencia que el sitio catiónico B es compartido por dos cationes B y B' en proporción 1:1.

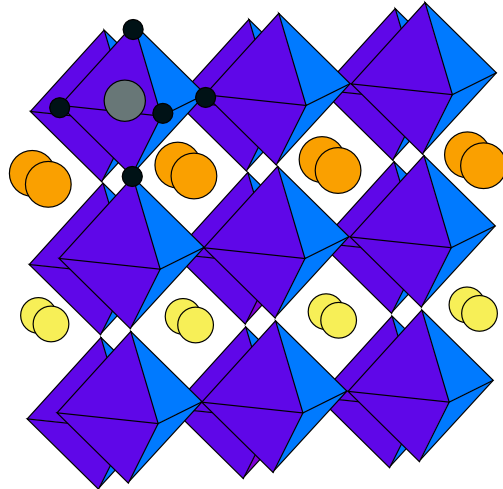
**Figura 1-3:** Organización octaédrica del ordenamiento Rock-salt, para la estructura de la perovskita doble, donde B (Naranja) y B'(Amarillo) están intercalados en la posición cristalográfica (En color gris se sitúa la posición A, Negro para X).



También se puede dar el caso en el que la combinación de cationes ocurra en el sitio cristalográfico A, dando como resultado la estructura  $(AA')B_2X_6$ . En estas composiciones suele favorecerse la organización por capas, en donde una capa de octaedros está compuesta solamente por la misma especie de catión situado en A', seguida por una capa del catión restante ubicado en A (figura 1-4). La familia de perovskitas de este tipo muestra

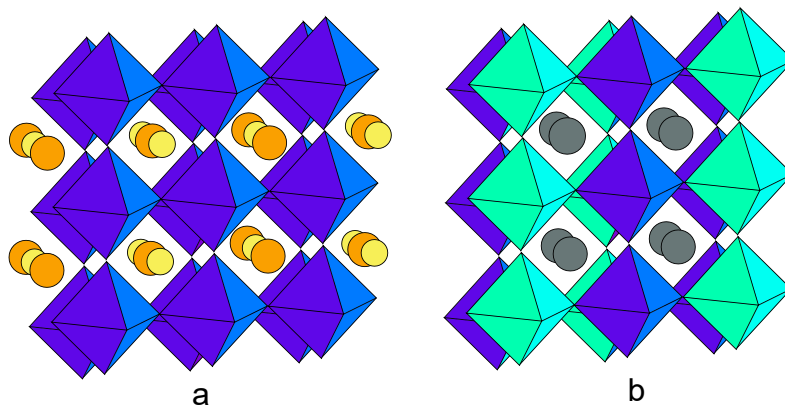
características magnéticas muy valiosas debido a la competición entre las interacciones de intercambio de A, A' y B [29].

**Figura 1-4:** Organización en capas de una perovskita doble (Amarillo A', Naranja A, Negro X, Gris B)



También existe otro tipo de ordenamiento catiónico que está dispuesto en columnas, similar al ordenamiento Rock-salt, solo que en este no se da el patrón de tablero de ajedrez sino que se intercalan las posiciones en columnas completas, y puede ocurrir tanto en el sitio A como en el B (figura 1-5).

**Figura 1-5:** Organización en columnas de una perovskita doble, para el sitio catiónico A (a) y B (b).

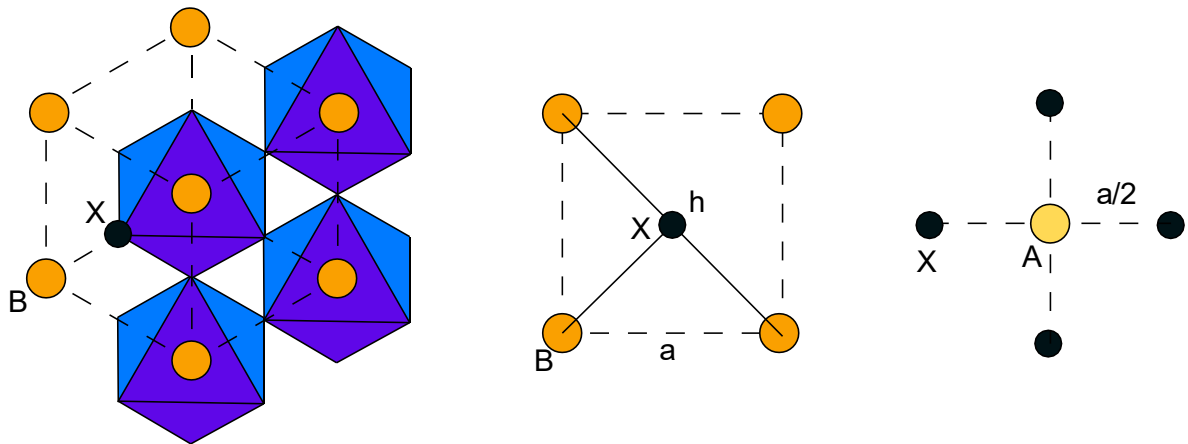


Aunque se favorezca un tipo de ordenamiento según la posición catiónica, que para el caso de B-B' es Rock-salt y para A-A' es en capas, existen compuestos situados en B, como  $\text{Ba}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9$  [30], cuya organización se da en capas, de la misma manera ocurre con perovskitas ordenadas en A y A', que pueden tener una organización Rock-salt, como es el caso del material  $\text{NaBaLiNiF}_6$  [31]. Todos estos tipos de ordenamiento son generados debido a las fuerzas electrostáticas inducidas por las cargas de cada ion, y también debido a las fuerzas elásticas relacionadas a la diferencia en sus tamaños [32].

### 1.1.2 Factor de tolerancia

El factor de tolerancia de Goldschmidt [33] es un valor geométrico que da cuenta sobre la relación espacial de los iones en las perovskitas, específicamente asociada a una estructura cúbica ideal. Puede ser usado como una herramienta empírica para predecir los parámetros estructurales de las perovskitas simples o dobles [34].

**Figura 1-6:** Distancias catiónicas vistas desde el cubo con vértices ocupados por B, con A en el centro y X situado en las caras del cubo.



Si se considera el cubo de lado  $a$ , formado a partir de la representación octaédrica  $\text{ABX}_3$ , donde B se sitúa en los vértices del cubo (figura 1-6), se puede obtener la distancia de B a X como,

$$a^2 + a^2 = h^2, \quad h = a^2\sqrt{2}, \quad \frac{\sqrt{2}a}{2} = \overline{XB} \quad (1.1)$$

La distancia de A a X es,

$$\frac{a}{2} = \overline{XA} \quad (1.2)$$

La razón entre las ambas distancias será,

$$\frac{\overline{XA}}{\overline{XB}} = \sqrt{2} \quad , \quad \frac{\overline{XA}}{\sqrt{2} \overline{XB}} = 1 \quad (1.3)$$

De manera que, cuando la estructura es totalmente cúbica el valor de dicha razón será de 1. Ahora se reemplazan las longitudes de los enlaces por los radios atómicos de cada ion, asumiendo que para se forme una estructura estable, los cationes deben apenas tocar los aniones circundantes [20], dando origen al factor propuesto por Goldschmidt en 1926, y que se utiliza como criterio para discutir la estabilidad de las perovskitas.

$$\frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} = t \quad (1.4)$$

Todas las perovskitas conocidas tienen un factor de tolerancia en el rango de  $0.75 < t < 1.00$  [35], aunque no es la única condición necesaria para asegurar enlaces estables. El requerimiento básico para asegurar la formación del material tipo perovskita es que sea electrónicamente neutro, es decir, que posea una carga balanceada, en la cual la adición de cationes A o B sea igual a toda la carga presentada por los iones de oxígeno o del anión X [36].

Este factor se puede extender a perovskitas dobles, que, para el caso de una sustitución catiónica en A, de la forma  $\text{A}_{1-x}\text{A}'\text{BX}_3$  sería,

$$\frac{(1-x)r_A + xr_{A'} + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} = t \quad (1.5)$$

## 1.2 Propiedades Eléctricas en las Perovskitas

Existen tres categorías de sólidos de acuerdo a la naturaleza del movimiento de portadores de carga: Conductores, aislantes o semiconductores. La teoría de bandas describe estos procesos de conducción como el solapamiento de bandas de energía (los estados de energía permitidos son casi continuos sobre ciertas regiones del espacio) [37]. La banda



de valencia contiene los electrones enlazados al átomo; en la banda de conducción se encuentran los electrones libres; y la diferencia entre estas dos bandas se denomina banda prohibida (Gap de energía). Hay fenómenos, como el efecto Seebeck, el efecto Hall o la conductividad térmica, que se generan de acuerdo a las propiedades de transporte de electrones sobre el material.

### 1.2.1 Propiedades Dieléctricas

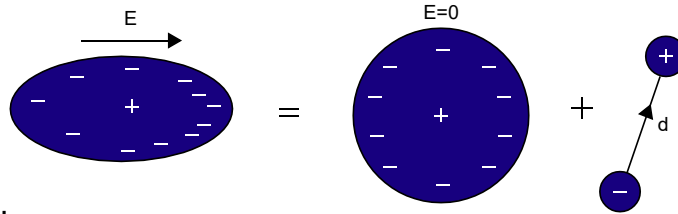
Los materiales aislantes, en los cuales la conducción de corriente directa es casi nula, poseen la propiedad de responder a la aplicación de un campo eléctrico externo, es decir, a pesar de que no hay movimiento de cargas libres, si hay excitaciones eléctricas locales. A esta respuesta se le denomina polarización, y se explica macroscópicamente como el efecto de la fuerza ejercida por el campo eléctrico  $\mathbf{E}$  sobre el átomo [38]. El átomo es visto como una composición de cargas puntuales, conformado por una carga positiva (el núcleo) y un conjunto de cargas negativas (nube de electrones), las cuales son desplazadas una distancia  $\mathbf{d}$  de la posición inicial, hacia (carga positiva) o en contra (cargas negativas), de la dirección de  $\mathbf{E}$ . Esta distribución de carga resultante es equivalente a la distribución de carga estacionaria más un dipolo, un dipolo con un momento  $\mathbf{P}$  de valor,

$$\vec{P} = Q\vec{d} \quad (1.6)$$

Siendo  $\mathbf{d}$  el vector distancia entre las dos cargas  $Q$  (positiva y negativa del dipolo). Si hay  $N$  dipolos en un volumen  $\Delta v$ , el valor de la polarización estaría dado por la suma de todos los momentos dipolares sobre todo el volumen del material. Así pues, la intensidad de la polarización es el momento de dipolo por unidad de volumen,

$$\vec{P} = \frac{\lim_{\Delta v \rightarrow 0} \sum_{k=1}^N Q_k \vec{d}_k}{\Delta v} \quad (1.7)$$

Con esto se concluye que el principal efecto de aplicar un campo eléctrico sobre un material dieléctrico es la creación de momentos dipolares [38]. Aunque, existen moléculas de dieléctricos que poseen dipolos permanentes con orientación aleatoria, a estos materiales se les llama polares. Cuando el material no posee dipolos, sino que depende de la aplicación de un campo eléctrico externo, se les denominan no polares [39].

**Figura 1-7:** Polarización de un átomo o molécula no polar.

Retomando la ecuación 1.7 y calculando el potencial generado por el dieléctrico en un punto  $O(x,y,z)$  del espacio, se puede demostrar que debido al desplazamiento que ocurre con las moléculas o átomos, se genera una densidad de carga volumétrica con una magnitud negativa igual a la divergencia del vector polarización. Si se aplica la primera ley de Maxwell en su forma diferencial, se obtiene,

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho - \nabla \cdot \vec{P}}{\epsilon_0} \quad , \quad \nabla [\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}] = \rho \quad (1.8)$$

El valor entre llaves se denomina desplazamiento eléctrico [40],

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.9)$$

Aunque la permitividad en el material no es la misma a la del vacío, se suele entonces hablar de constante dieléctrica, que no es más que la razón entre la permitividad del vacío y la del medio. La ecuación 1.9 sólo es válida para materiales lineales ( $\vec{D}$  es proporcional a  $\vec{E}$ ) e isotrópicos (Los vectores  $\vec{D}$  y  $\vec{E}$  apuntan en la misma dirección). Cuando el material es anisotrópico, inhomogéneo y no lineal, se debe usar representación tensorial para expresar el desplazamiento y la permitividad.

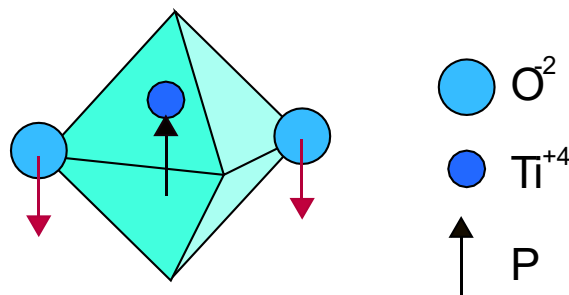
### ▪ Piezoelectricidad y Electrostricción

A partir de aquí se pueden clasificar las propiedades de los materiales dependiendo de la naturaleza de la polarización. Los materiales piezoelectricos son una clase de dieléctricos que producen polarización al aplicar tensión mecánica sobre él o viceversa, es decir, es un

transductor electromecánico. La aplicación de energía eléctrica al material no solo es responsable del desplazamiento microscópico de los electrones, iones o dipolos sino también de la deformación elástica del compuesto [48], se debe pensar como un todo. Cabe resaltar que todos los materiales sufren deformación debido a la aplicación de un campo eléctrico, esto se denomina electrostricción y es una propiedad universal, aunque, su efecto es mucho menor que en los piezoeléctricos.

En las perovskitas el material dieléctrico más extendido es el  $\text{BaTiO}_3$ , cuyas propiedades dependen en gran medida del tamaño del cristalito y de su clase cristalográfica [41]. La presencia de componentes polarizables en la perovskita se encuentra relacionada con los desplazamientos catiónicos, la inclinación octaédrica y las distorsiones [20], además, estos cristales deben ser no centrosimétricos (su celda unitaria no debe poseer puntos espaciales indistinguibles). Por encima de 393,15 K (temperatura de Curie) el  $\text{BaTiO}_3$  tiene una estructura cúbica, pero por debajo de este valor ocurre un desplazamiento, pasa de cúbica a tetragonal, y cuando se le aplica un campo eléctrico, los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{+4}$  se mueven hacia una dirección y los aniones de  $\text{O}^{-2}$  se mueven hacia el lado opuesto, generando dipolos eléctricos en las celdas unitarias [42].

**Figura 1-8:** Generación de un dipolo eléctrico en la celda tetragonal de  $\text{BaTiO}$

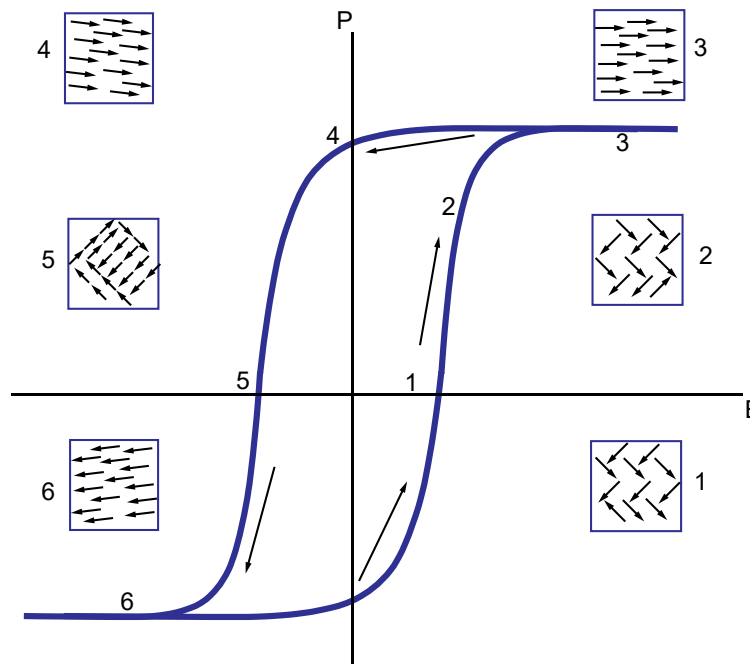


### ▪ Ferroelectricidad

Los materiales ferroeléctricos mantienen una polarización permanente, aún sin la aplicación de campo eléctrico. Todos los ferroeléctricos son piezoeléctricos, y en el caso de  $\text{BaTiO}_3$ , hay dominios que se mantienen polarizados debido a que los iones de Titanio con carga positiva son desplazados de su posición simétrica por los iones de oxígeno con carga negativa.

Un campo eléctrico externo podría reorientar los dipolos existentes en el material. Si se observa la figura 1-9 se puede ver la relación entre el campo eléctrico y la polarización sobre el dieléctrico. Se inicia con dipolos orientados aleatoriamente en el material (Estado 1), al aumentar el campo eléctrico los dipolos se empezarán a alinear con el campo (Estado 2) hasta que finalmente alcanzan el punto de saturación, donde todos los dipolos se encontrarían alineados en la dirección de  $\mathbf{E}$ . Si el campo se elimina, los dipolos permanecerían con una polarización residual apuntando hacia el campo (Estado 4). Si ahora se aplica un campo en la dirección contraria, los dipolos empezarán a alinearse (Estado 5) hasta llegar al punto de saturación con el valor opuesto de  $\mathbf{P}$  (Estado 6). El área que encierra el lazo de histéresis depende de la cantidad de energía que se deba aplicar para causar polarización y reorientar los dipolos del cristal [43].

**Figura 1-9:** Lazo de histéresis en materiales ferroeléctricos.



### ▪ Piroelectricidad

Esta propiedad se da en los cristales que demuestran una respuesta eléctrica cuando la temperatura cambia. Es una clase especial de piezoeléctricos, en el que también existe polarización espontánea (al menos en uno de los ejes cristalográficos), que permite que las fluctuaciones térmicas modifiquen las dimensiones mecánicas, y esto a su vez, desemboca en la generación de una diferencia de potencial sobre todo el material.

La mayoría de perovskitas pierden su condición piroeléctrica al aumentar la temperatura. En el caso de  $\text{LiTaO}_3$ , es piroeléctrica hasta los 882 K. Además, tienen una gran sensibilidad a los cambios de temperatura, siendo usada para varias aplicaciones de medición térmica [42].

### 1.2.2 Perovskitas Semiconductoras

Muchas perovskitas en su estado dieléctrico son, de hecho, semiconductoras [19]. El comportamiento de transporte de cargas en las perovskitas está dado por la relación entre la resistividad  $\rho$  y la temperatura  $T$ , donde  $\log \rho$  es proporcional a  $T^{-1/n}$ . El valor de  $n$  está dado por diferentes modelos de conducción en el cristal [44].

En las perovskitas semiconductoras,  $\text{Pb}_2\text{MnWO}_6$  (Ferrimagnética y ordenada en B) [45] y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  (perovskita híbrida orgánica-inorgánica) [46], la conductividad se puede teorizar como el movimiento de electrones itinerantes que son excitados y enviados a la banda de conducción por medio de energía térmica, dejando huecos en la banda de valencia. Este modelo describe un semiconductor simple cuya resistividad está dada por,

$$\rho = Ae^{\frac{E}{2K_B T}} \quad (1.10)$$

Donde  $K_B$  es la constante de Boltzman,  $E$  es la energía de activación térmica (referente al proceso de conducción) y  $A$  es una constante determinada experimentalmente.

## 1.3 Propiedades Magnéticas en las Perovskitas

Cuando un material es pasado a través de un campo magnético  $H$ , se produce una inducción magnética  $B$  o una densidad de flujo dentro del medio  $B=\Phi/A$  que modifica los momentos magnéticos del material. Este último concepto es quizá el más fundamental, debido a que las propiedades magnéticas en la materia, ocurren debido al momento magnético del electrón en los niveles de energía del átomo.

Clásicamente, el momento magnético se puede equiparar con un lazo de corriente de área  $A$  con una magnitud de corriente  $I$ . Así pues, el momento magnético se define como:

$$d\vec{m} = Id\vec{A} \quad (1.11)$$

y es lo mismo que un dipolo magnético (análogo a tener dos cargas eléctricas separadas por una pequeña distancia). Estos dipolos pueden sufrir un torque debido a la aplicación del campo externo, que los puede alinear, distorsionar o hacer que apunten en la dirección contraria. Con lo cual, la densidad del flujo dentro del material será diferente a la del exterior, de esta manera los materiales pueden ser clasificados con relación al flujo interno y externo [47].

Si el flujo interno es menor al flujo externo, entonces, son materiales diamagnéticos. Estos materiales tienden a excluir el campo magnético de su interior. Si el flujo interno es apenas mayor al externo, puede ser paramagnético o antiferromagnético. Si el flujo interno es mucho mayor al flujo externo, es entonces un material ferromagnético o ferrimagnético.

Muchas perovskitas son magnéticas debido a la incorporación de cationes paramagnéticos dentro de su estructura, es decir, cationes que muestran un momento magnético. Las especies magnéticas más importantes son los cationes de metales de transición y lantanoides que tienen lugares incompletos en los orbitales  $d$  y  $f$  [20].

### 1.3.1 Magnetización y Susceptibilidad

La magnetización  $M$  en un material, está definida como el momento magnético  $m$  por unidad de volumen  $V$ , y es una propiedad que depende de los momentos magnéticos individuales de los iones, átomos o moléculas que constituyen el material y de cómo estos momentos dipolares interactúan entre sí.

$$M = \frac{m}{V} \quad (1.12)$$

Si se aplica un campo magnético externo  $H$ , se puede cuantificar la respuesta magnética mediante la razón entre  $M$  y el campo  $H$ , que indica el grado de respuesta del material con respecto al campo magnético aplicado. La razón entre estas dos magnitudes es llamada susceptibilidad magnética  $\chi$ .

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.13)$$

Considerar a  $\chi$  como una constante no es del todo preciso, ya que la relación entre la magnetización y el campo magnético no son siempre lineales. Una mejor definición podría estar dada por,

$$\chi = \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}} \quad (1.14)$$

Además,  $\mathbf{M}$  no es siempre una única función para  $\mathbf{H}$ , este fenómeno se denomina histéresis magnética [48] (ya se vio este concepto desde el punto de vista de la polarización en ferroeléctricos).

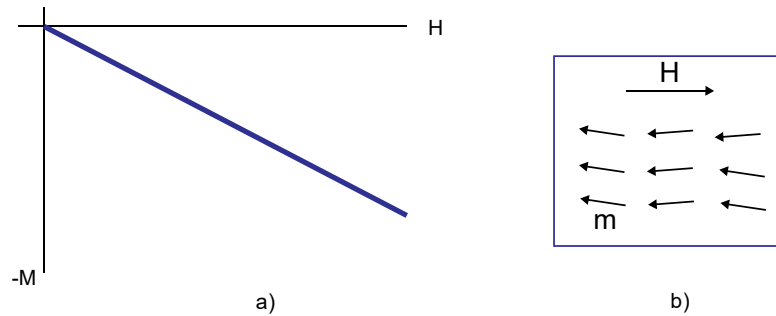
### 1.3.2 Diamagnetismo

Es un efecto débil de repulsión al campo magnético aplicado, lo que corresponde a una susceptibilidad negativa. Todos los materiales presentan un grado de diamagnetismo que, desde el punto de vista clásico, se suele explicar como el cambio en el movimiento orbital debido al campo aplicado, es decir, el efecto de un campo magnético sobre el movimiento orbital de un electrón causa una fuerza electromotriz contraria [49].

La ley de Lenz nos dice que las corrientes se inducen en la dirección que se opone al campo aplicado, por lo que los momentos magnéticos inducidos se dirigen opuestos al campo. Cuanto más fuerte es el campo, más negativa es la magnetización. Este comportamiento no depende de la temperatura [50].

Hay modelos que dan cuenta sobre el comportamiento del diamagnetismo en la materia. Uno de ellos es el diamagnetismo de Langevin (o de Larmor), cuya formulación inicia con la consideración de un electrón sometido a una fuerza central coulombiana. Otro modelo es el diamagnetismo de Landau, en el que se propone la cuantización de la energía de los electrones en los metales.

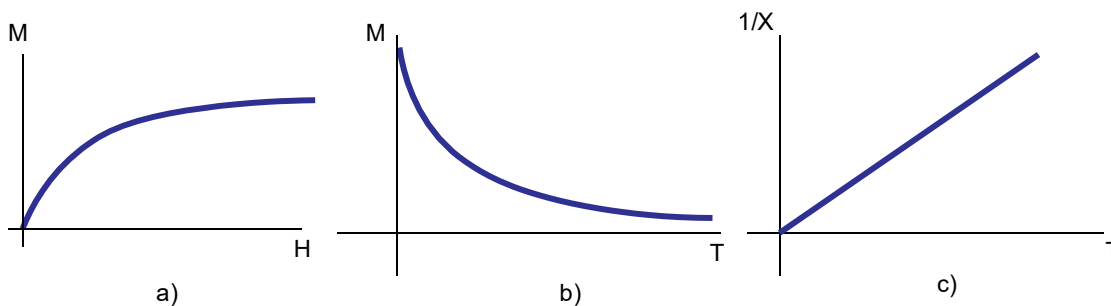
**Figura 1-10:** a) Magnetización en función del campo aplicado para el diamagnetismo. b) orientación de los dipolos frente a la interacción con  $H$



### 1.3.3 Paramagnetismo

Aquí los materiales tienen momentos magnéticos naturales, pero sin la aplicación de un campo  $H$  externo, estos dipolos estarán aleatoriamente orientados. Solo una pequeña fracción de estos momentos se desviarán hacia la dirección del campo, pero si la magnitud del campo es lo suficientemente grande, la mayoría de estos dipolos se alinearán en la dirección del campo magnético alcanzando un valor máximo (saturación). De manera que, aquí si ocurre susceptibilidad positiva, que suele ser linealmente proporcional al valor inverso de la temperatura.

**Figura 1-11:** a) Magnetización en función del campo aplicado para el paramagnetismo. b)  $M$  en función de  $T$ . c)  $1/X$  es linealmente proporcional a  $T$



En las perovskitas que contienen cationes paramagnéticos, los momentos magnéticos se encuentran dispuestos aleatoriamente. En presencia de un campo magnético aplicado, estos dipolos intentarán orientarse paralelos a la densidad de flujo, a lo que se opondrá la



agitación térmica, y con lo cual  $\chi$  variará en función de la temperatura. Para un paramagnetismo simple, esta dependencia seguirá la ley de Curie,

$$\chi = \frac{C_u}{T} \quad (1.15)$$

Donde  $C_u$  es la constante de Curie y  $T$  es la temperatura absoluta. Las perovskitas ferromagnéticas transitan al estado paramagnético por encima de la temperatura de Curie  $T_C$ , y las perovskitas antiferromagnéticas se transforman al estado paramagnético por encima de la temperatura de Néel  $T_N$ . Muy por encima de estas temperaturas de transición, en ambos casos, el sólido paramagnético obedece la ley de Curie-Weiss,

$$\chi = \frac{C_u}{T - \theta_p} \quad (1.16)$$

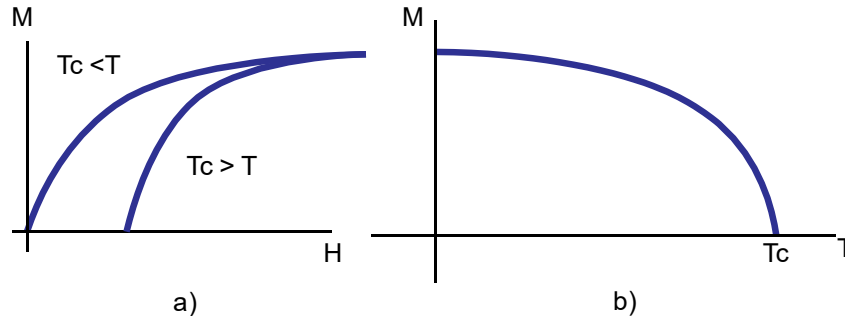
donde  $\Theta$  es la constante de Curie-Weiss. Esta constante es positiva y su valor es cercano a la temperatura de Curie para materiales ferromagnéticos, y es negativa para materiales antiferromagnéticos [19].

### 1.3.4 Ferromagnetismo

En los materiales ferromagnéticos todos los momentos magnéticos apuntan a una misma y única dirección, exhiben una magnetización espontánea, incluso, sin la aplicación de un campo  $H$  externo. En estos sólidos los momentos magnéticos dependen de los momentos vecinos, un sistema cooperativo que demuestra un magnetismo fuerte.

En los cristales donde se presenta el ferromagnetismo, cada átomo genera un momento magnético, creando un campo magnético lo suficientemente fuerte como para orientar a los átomos vecinos de forma paralela. Esto ocurre cuando la energía de interacción entre los momentos magnéticos es mucho más grande que la energía de fluctuación térmica en las redes cristalinas. Por lo tanto, el ferromagnetismo queda caracterizado a través de dos parámetros: La temperatura de Curie (punto de temperatura crítica en el que por encima de su valor se tiene un comportamiento paramagnético), y el punto máximo de magnetización (o saturación, análogo al paramagnetismo o al caso de la polarización en ferroeléctricos).

**Figura 1-12:** a) Magnetización en función del campo aplicado, en el ferromagnetismo. b) Magnetización en función de la temperatura.



Hay dos tipos de interacción entre los momentos magnéticos dentro de la red cristalina: la interacción entre dipolos y la interacción de intercambio. Esta última es un efecto cuántico, usualmente más fuerte que la interacción dipolar [50].

### 1.3.5 Antiferromagnetismo

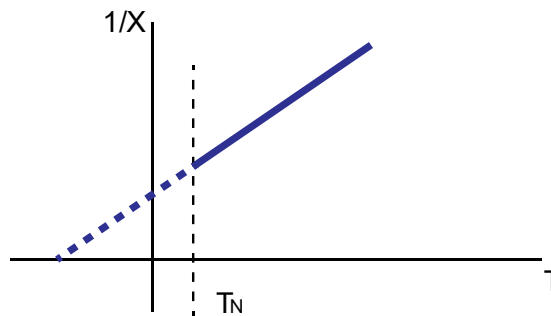
Es un fenómeno complementario al ferromagnetismo, donde los momentos magnéticos se alinean de forma antiparalela, y que por encima de su punto crítico de temperatura (Temperatura de Néel), el cristal pierde la condición antiferromagnética. Se puede entender como dos subredes cristalinas con momentos magnéticos orientados paralelamente en direcciones opuestas. Este ordenamiento no es simplemente la adición de dos ferromagnetos, existe una interacción mucho más compleja entre estas dos subredes [51].

Los materiales antiferromagnéticos no tienen magnetización espontánea neta, y su respuesta a los campos externos, a una temperatura fija, es similar a la de los materiales paramagnéticos. La magnetización es lineal con respecto al campo aplicado y la susceptibilidad es pequeña y positiva. La dependencia entre la temperatura y la susceptibilidad es lineal por encima de la temperatura de Néel.

### 1.3.6 Ferrimagnetismo

Es muy parecido al antiferromagnetismo: sus momentos magnéticos están orientados antiparalelos entre sí, exhiben polarización espontanea, y su momento magnético total es diferente de cero. Aunque, en estos cristales las magnitudes de dichos momentos magnéticos, para las dos subredes, no son iguales.

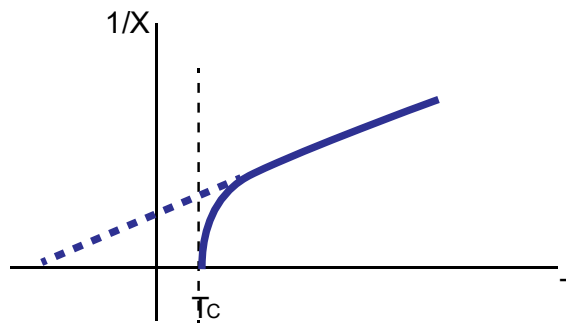
**Figura 1-13:** a) susceptibilidad inversa en función de la temperatura, en antiferromagnetos.



Los cristales de este tipo pierden su efecto ferrimagnético por debajo de la temperatura de Curie, similar a los ferromagnetos, y la susceptibilidad con respecto a la temperatura, pierde su condición lineal cerca de  $T_c$ , adquiriendo un comportamiento hiperbólico.

Hay varias perovskitas dobles, ordenadas en B, que son de carácter ferrieléctrico debido al desbalance de las magnitudes de momentos dentro de la red. Estas incluyen semimetales, como  $\text{SrFeMoO}_6$ , y perovskitas aislantes como  $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$  [20].

**Figura 1-14:** a) Susceptibilidad magnética inversa en función de la temperatura, en ferrimagnetos.



### 1.3.7 Perovskitas Multiferroicas

Cuando coexisten los fenómenos de ferroelectricidad, ferromagnetismo, o la generación de momentos eléctricos o magnéticos debido a la inducción impuesta por un campo externo (efecto magnetoelectrico), se le asigna al cristal el término de ferroico. Este concepto fue acuñado por H. Schmidt en 1994 [52] para referirse a materiales con varios tipos de polarización.

Las propiedades ferroeléctricas de la perovskita  $\text{BaTiO}_3$ , como ya se mencionó anteriormente, se asocian con el desplazamiento catiónico, generando dipolos en las redes cristalinas. Por otro lado, el ferromagnetismo requiere de orbitales parcialmente llenos para que ocurran las interacciones de intercambio, como en la perovskita  $\text{SrCoO}_3$ . Para lograr la unión de ambas propiedades, se requiere un catión de cada especie que aporte ambas características ferroicas al cristal. Esa combinación se logra en  $\text{BaFeO}_3$ , en cuya estructura, el catión Ba genera desplazamientos y consigue polarizar eléctricamente el compuesto, mientras que los iones de Fe son los responsables del ferromagnetismo [19]. Aunque es una explicación muy somera, pues las interacciones son algo más complejas.

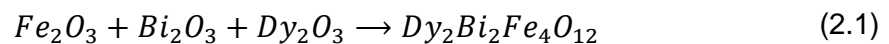
Hay perovskitas magnéticas que no son multiferroicas, pero que a bajas temperaturas logran polarizarse eléctricamente; son ejemplos de perovskitas piroeléctricas.

## 2. Aspectos Experimentales

A partir de acá, se va a precisar el proceso de elaboración del material  $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$  a través del método de sinterización o de reacción de estado sólido. Además, se describirán las técnicas empleadas y los equipos utilizados para la caracterización estructural, magnética y eléctrica.

### 2.1 Síntesis del Material

El primer paso para producir el material es juntar los elementos precursores y determinar la cantidad requerida de cada uno de ellos para la producción de, al menos, 1 gramo (o la cantidad deseada) de  $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$ . Son tres los óxidos precursores: el óxido de Hierro ( $Fe_2O_3$ ), óxido de Bismuto ( $Bi_2O_3$ ), y el óxido de Disprobio ( $Dy_2O_3$ ).



Con la ecuación química de  $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$  (Ec. 2-1), se balancea en proporciones estequiométricas a partir de los estados de oxidación de cada elemento, y se calculan los llamados coeficientes estequiométricos. Con las proporciones establecidas para cada óxido, solo resta calcular la cantidad de masa requerida haciendo uso de las masas atómicas. Finalmente, se concluye que para la producción de 1 g de  $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$ , se requieren 0,3220g de  $Dy_2O_3$ , 0,2757g de  $Fe_2O_3$  y 0,4022 g de  $Bi_2O_3$ .

Antes de medir la masa de cada elemento se debe tener en cuenta la humedad relativa del ambiente, debido a que los reactivos son elementos higroscópicos (retienen moléculas de aguas en su estructura cristalina). Para secar los óxidos, éstos se deben pasar por un calentador a temperatura media (alrededor de 100 °C), en un lapso de 20 a 30 minutos. Hecho esto, se puede pesar cada elemento precursor. Las mediciones se realizaron con la balanza Ohaus- Adventurer ARO640, cuya incertidumbre es de  $\pm 0,1$  mg.

Después se deben mezclar y molturar los óxidos para asegurar un tamaño de grano muy fino. En un mortero de ágata se reúnen los precursores y se muelen por alrededor de 1 hora. Luego se pasa el polvo por una prensa uniaxial bajo la aplicación de 5 toneladas, que da lugar a discos de aproximadamente 2 mm de espesor y 9 mm de diámetro, con el

fin de compactar los granitos y disminuir la porosidad entre ellos para optimizar el proceso de reacción de estado sólido.

**Figura 2-1:** Proceso de secado (izquierda) y medición (derecha) de los óxidos precursores en el laboratorio.



**Figura 2-2:** Óxidos triturados en un mortero de cuarzo de ágata.

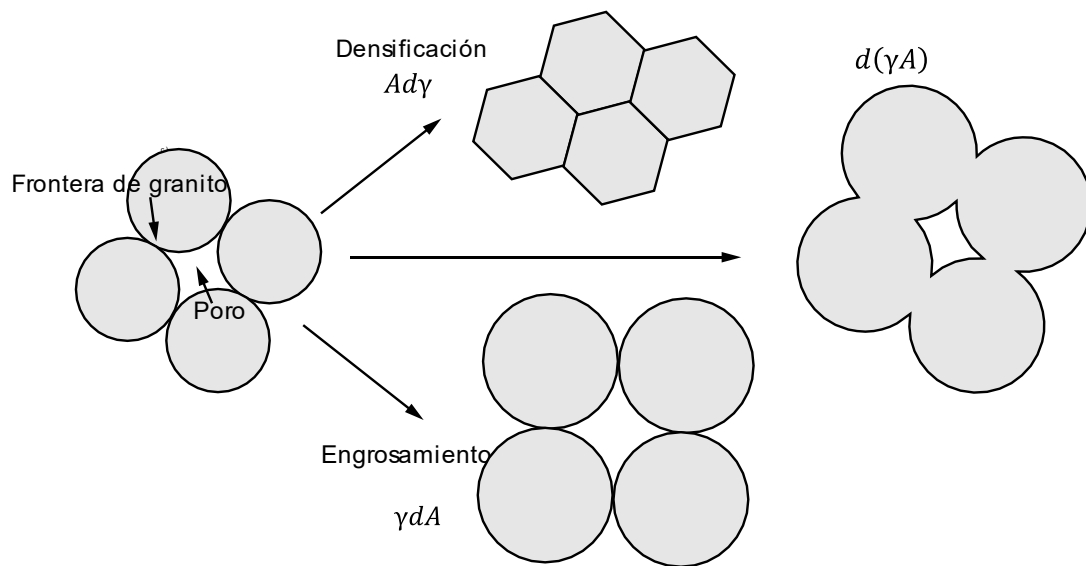


### 2.1.1 Reacción de Estado Sólido

La reacción de estado sólido es esencialmente un proceso de difusión (de iones, moléculas o átomos), que ocurre con la aplicación de energía térmica sobre estructuras policristalinas, como metales o materiales cerámicos en polvo. Estos procesos de flujo de masa ocurren a varios niveles físicos, pero se puede resumir a que el objetivo principal de la reacción es disminuir la energía superficial del sistema [53]; entendiendo la energía superficial como la

energía requerida para romper los enlaces moleculares de los átomos más expuestos en el sólido. Así pues, en el polvo molturado habrá porosidades, y si estos cuellos formados por el abultamiento de los granitos se van llenando a medida que se desprenden átomos de los cristales circundantes (impulsados por la vacancia del espacio como gradiente del proceso), se obtendrá la combinación policristalina mediada por las condiciones de estabilidad electrónica en el material.

**Figura 2-3:** Proceso de sinterización en función de la energía superficial libre del sistema.



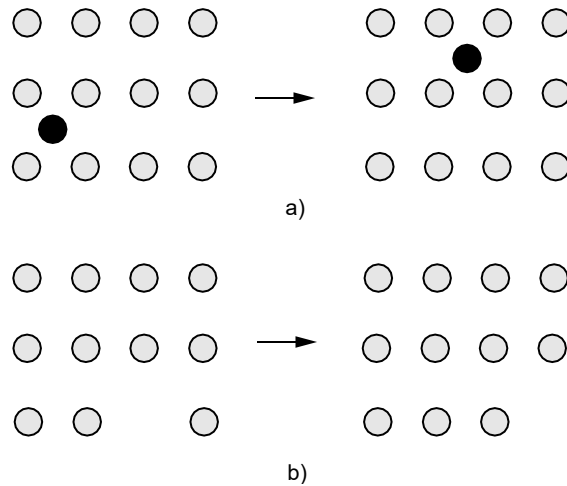
Es fácil ver entonces que habrá dos procesos predominantes en la reacción de estado sólido, el crecimiento de granito y la densificación [54]. Definiendo la energía interfacial total del sistema como,  $\gamma A$ , cuyo diferencial es:

$$d(\gamma A) = Ad\gamma + \gamma dA \quad (2.2)$$

donde  $\gamma$  es la densidad de energía superficial y  $A$  es el área interfacial. La variación de  $\gamma$  se asocia con la densificación, mientras que la variación del área se asocia con el crecimiento del granito (figura 2-3), de modo que, el objetivo de la sinterización es hacer que la interfaz entre la fase sólido/vapor (aire de las porosidades) se convierta en una sólido/sólido. A nivel cristalino, la difusión se puede ver como el movimiento de defectos

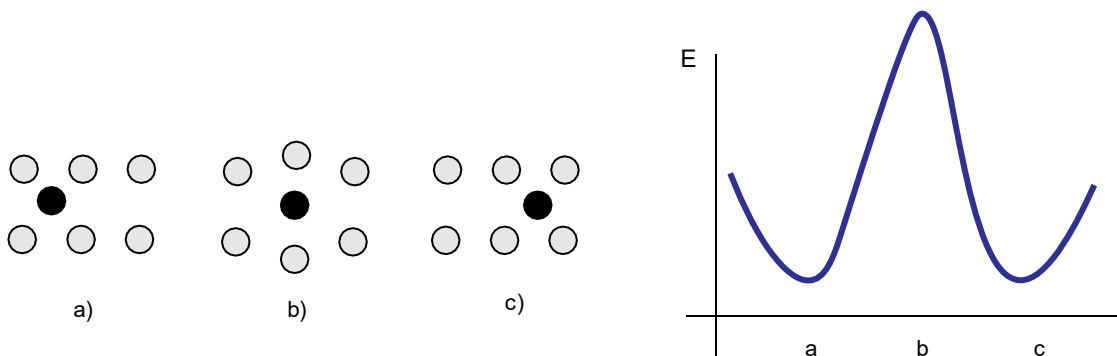
puntuales, es decir, el movimiento de los átomos en saltos periódicos a través de vacancias o de defectos intersticiales [55] en una especie de movimiento aleatorio o Browniano. En el caso de iones vecinos, intercambiarían posiciones configurándose un tipo de difusión en anillo.

**Figura 2-4:** a) difusión por medio de átomos intersticiales, b) difusión y movimiento de vacancias en la red.



Los saltos periódicos pueden ser vistos como movimientos intermedios en el cristal; el paso de un átomo a otro sitio requiere de una energía denominada energía de activación (figura 2-5).

**Figura 2-5:** Cambio en la energía libre de la red mediante saltos periódicos atómicos



La energía térmica es la activadora del proceso, de manera que para la síntesis de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  se requieren dos tratamientos térmicos. El primero se denomina calcinación: Aquí, se lleva la pastilla, obtenida del prensado uniaxial, a un horno *Linberg-Blue*



STF55433C con una temperatura de 853 K durante 48 horas. La temperatura es menor a la del punto de fusión de cada material, asegurando que no ocurra cambio de estado sobre el polvo policristalino, pero sí con la capacidad de generar reacciones y fases secundarias. Al finalizar el proceso, La pastilla obtenida es fragmentada, nuevamente molida y compactada, lista para el siguiente tratamiento térmico, conocido como sinterización. Aquí, se utiliza una rampa de temperatura con incrementos graduales hasta llegar a una temperatura final de 1103 K durante 72 horas, permitiendo que se desarrollen los dos elementos básicos de la reacción: la densificación y el crecimiento de grano. El sellamiento de los poros implica una reorganización del cristal, eliminando posibles defectos puntuales y las fases secundarias.

**Figura 2-6:** Pastilla resultante de la compresión uniaxial (izquierda), lista para el proceso de calcinación en el horno (derecha).



## 2.2 Caracterización Estructural: PXRD

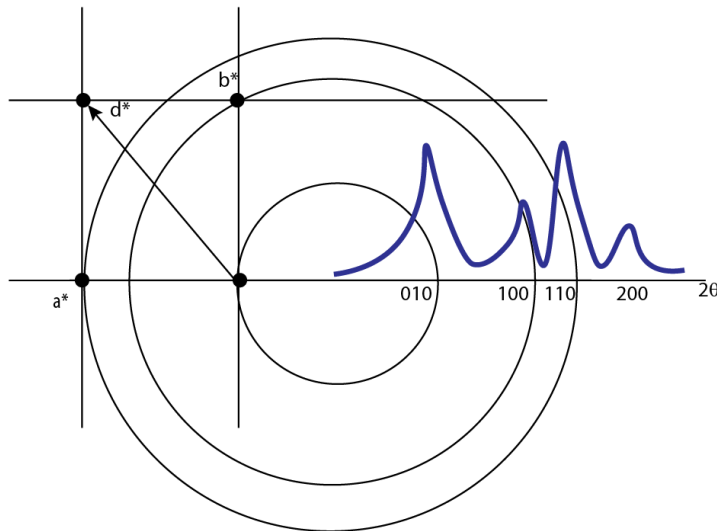
Cuando un material tiene una estructura atómica periódica y es irradiado con un haz de rayos X, se produce un patrón de difracción único en forma de picos que ocupan posiciones específicas. Los rayos X son fotones altamente energéticos con longitudes de onda  $\lambda$  similares al valor de la distancia interatómica de los sólidos cristalinos, por lo que pueden penetrar más profundo que otros tipos de onda electromagnética.

La interacción de difracción entre los fotones y los electrones del material puede ser constructiva, dependiendo del arreglo cristalino y el ángulo de incidencia del haz. Cuando esto sucede, se da una diferencia de múltiplos enteros de la longitud de onda sobre el camino de difracción, y a esto se le conoce como la ley de Bragg [56]:

$$n\lambda = 2d_H \sin\theta_H \quad (2.3)$$

donde  $H$  es el conjunto de índices de Miller ( $hkl$ ) de cada plano de la red,  $\theta_H$  es el ángulo de Bragg, que corresponde a la mitad del ángulo entre el haz de luz incidente y reflejado, y  $d_H$  es la distancia interplanar (distancia entre planos atómicos paralelos). Para el análisis estructural del cristal  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , se utilizó la técnica de difracción policristalina o en polvo (powder diffraction), que no es más que la recopilación de las intensidades resultantes de la difracción aplicada a muchos cristalitas. Aquí la componente tridimensional del espacio recíproco se reduce ahora a una dimensión de intensidad a lo largo del eje  $2\theta$ .

**Figura 2-7:** Las Intensidades en la red recíproca son promediados en una esfera de valor  $d^*$  y superpuestos en un patrón de difracción unidimensional.



El equipo utilizado para la medición fue un PANalytical X'pert-Pro con un blanco de cobre que emite radiación  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$  y un voltaje de aceleración de 45 kV. Las medidas se realizaron bajo una geometría Bragg-Bretano (ángulo de incidencia del haz es igual al ángulo de difracción), con un paso angular de

0,001° y un tiempo de exposición de 2 segundos. Cabe aclarar que, cualquier experimento de difracción es en sí mismo una transformada de Fourier [57], de modo que los datos del espacio real se relacionan con el del recíproco mediante la intensidad resultante  $I(h,k,l)$ , que es proporcional al cuadrado del factor de estructura del cristal  $F(h,k,l)$ :

$$F(h, k, l) = \frac{1}{V} \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.4)$$

donde  $f_j$  es el factor de dispersión, que indica la potencia de dispersión de un átomo para un haz de rayos X [58], es decir, entre más electrones o mayor número atómico (número de protones) posea el elemento, el haz de dispersión será mucho más grande. Las coordenadas  $x, y, z$ , son las coordenadas fraccionarias con respecto a los bordes de la celda unitaria. El factor de estructura es un valor complejo que combina todas las ondas dispersadas de cada plano  $hkl$ . Así pues, la magnitud del factor de estructura  $|F|^2$  corresponderá al valor de la intensidad. Para regresar al espacio directo, se debe hacer,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F(h, k, l) e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.5)$$

Del patrón de difracción se puede obtener información del grupo espacial y las dimensiones de la red, que están en función de la posición de los picos. También se puede obtener la distribución de los átomos en la celda unitaria, que está dada por la intensidad de los picos. Además, la forma de los picos es una convolución de los parámetros instrumentales y la microestructura de la celda [59].

Existen dos métodos para analizar la difracción en polvo: el método Rietveld [60] y el método de Wills [57] de las dos etapas. El método de refinamiento Rietveld generalmente es el último paso para solucionar la estructura, precedido por hipótesis sobre las posiciones atómicas, la inclinación de la red, etcétera. Este método es la prueba final para corregir la estructura, y por sí mismo no asegura la solución de la red. El hecho de que la información se vuelque a un espacio unidimensional, que provoca solapamiento de picos, no permite que sea tan sencillo analizar las intensidades por sí solas.

### 2.2.1 Refinamiento Rietveld

La idea general del método es considerar todo el patrón de difracción usando una variedad de parámetros para su refinamiento y poder extraer la mayor cantidad de información posible. Lo que se hace es tomar el patrón obtenido experimentalmente  $Y_i^{exp}(2\theta)$  y aproximarlos mediante mínimos cuadrados a uno calculado  $Y_i^{cal}(2\theta)$ ,

$$S = \sum_i w_i (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2 \equiv \text{Mínimo} \quad (2.6)$$

donde  $Y_i$  es la intensidad para cada punto  $i$  sobre el espectro, y  $w_i$  se refiere al peso de cada punto de observación, que usualmente se determina por medio de la varianza de  $Y_i^{exp}$  como  $1/\sigma^2(Y_i^{exp})$ . La curva de intensidad calculada puede ser definida como,

$$y_i^{cal} = k |F_h|^2 H(\Delta T_h) \quad (2.7)$$

donde  $k$  reúne varios factores de corrección, factores de escala, y  $H(\Delta T_h)$  es el valor del perfil de la función. Es decir, depende de funciones altamente no lineales, funciones trascendentes, y de diversos parámetros adicionales [61], lo que lleva a que no siempre se use la versión lineal de los mínimos cuadrados sino una descomposición en series de Taylor de la cual se toma sólo el primer término.  $Y_i^{cal}$  puede ser expandida en dos sumatorias,

$$y_i^{cal} = \sum_p (S_p \sum_j |F_{s,p}|^2 \Phi_{s,i,j} CO_{s,p,i}) + B g_i \quad (2.8)$$

La suma externa se hace sobre todas las fases cristalinas  $p$  del patrón de intensidades, y la suma interna va sobre todas las reflexiones de Bragg  $S$  de una fase  $p$ .  $S_p$  es un factor de escala, proporcional al peso fraccional de la fase  $p$ .  $CO_{s,p,j}$  reúne varios factores de corrección,

$$CO_{s,p,i} = A L_{ip} P_{ip} \quad (2.9)$$

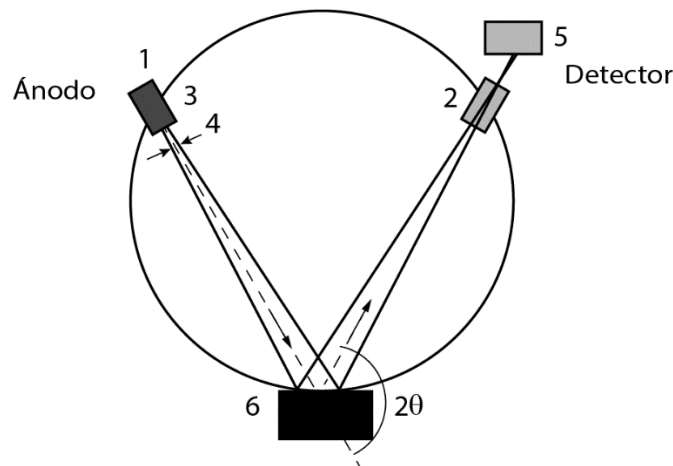
$L_{ip}$  representa el factor de polarización-Lorentz, con valores de corrección puramente geométricos, y el factor de multiplicidad de una reflexión, debido al solapamiento de pares de Friedel (transformadas de Fourier, o reflexiones, de igual magnitud, pero en fase opuestas) que depende de la simetría de la red.  $P_{ip}$  es la corrección sobre los cristales con una orientación preferencial, ya que la difracción policristalina considera un sistema de cristales posicionados de manera perfectamente aleatoria.  $A$  es el factor de corrección para el efecto de absorción sobre la intensidad experimental, se considera una intensidad  $I_0$  que atraviesa los cristallitos de espesor  $x$ , con un coeficiente de absorción  $\alpha$ . Cada factor de corrección no es tan preponderante de manera individual, en la medida que son absorbidos en un solo factor.

$\Phi_{s,p,i}$  es el valor del perfil de picos en el punto  $i$  relativo a la posición  $S$ , centrado en el ángulo de Bragg,

$$\Phi_{s,p,i} = \Phi_{p,i}(2\theta_p - 2\theta_i) \quad (2.10)$$

El perfil de picos puede ser entendido como una convolución de diferentes contribuciones, pero hay dos que son puntualmente fundamentales: la contribución instrumental  $IRF(2\theta)$  denominada función de resolución instrumental, y la contribución de la muestra  $MS(2\theta)$  aportada por la microestructura.

**Figura 2-8:** Geometría Bragg-Brentano



Las propiedades intrínsecas de un instrumento pueden afectar la medida de las funciones de perfil [62]. Para el caso de la geometría Bragg-Brentano (figura 2-8), el perfil de emisión está dado por el tipo de ánodo en el tubo de rayos X, la abertura (2) también añade una contribución. La divergencia axial tiene su contribución con el foco del tubo de rayos X (1) y las rendijas Soller (3). La divergencia ecuatorial está determinada por el tamaño de las rendijas de divergencia (4). Frente al detector hay un monocromador (5) que selecciona la radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Todos estos elementos en el difractor son los principales causantes de contribuciones a la función  $IRF$ .

Matemáticamente, las contribuciones sobre el perfil son dadas por funciones de naturaleza fenomenológica o física, y hay varias distribuciones que intentan modelar el perfil de picos. Una de ellas es la distribución normal, que intenta realizar una convolución entre una constante y todas las reflexiones de Bragg sobre el patrón de difracción. Otra es la distribución de Cauchy (Lorentz), que intenta describir el perfil de emisión del tubo de rayos X. La contribución hecha por el tamaño de los cristalitos, usualmente contiene componentes Gaussianas y Lorentzianas, por lo que también se utiliza la distribución de Voigt (que es una convolución entre ambas).

Por último, el factor  $Bg_i$  de la ecuación de intensidad, se denomina fondo (Background) y se origina de emisiones que no son características de la difracción en polvo, como fluorescencia, dispersión con aire u otras partículas, de manera que se vuelve un patrón compuesto por las intensidades de la muestra, más el fondo. Usualmente este factor se modela a través de polinomios ortogonales de Chebyshev, de muy alto orden, o también con de la interpolación entre puntos.

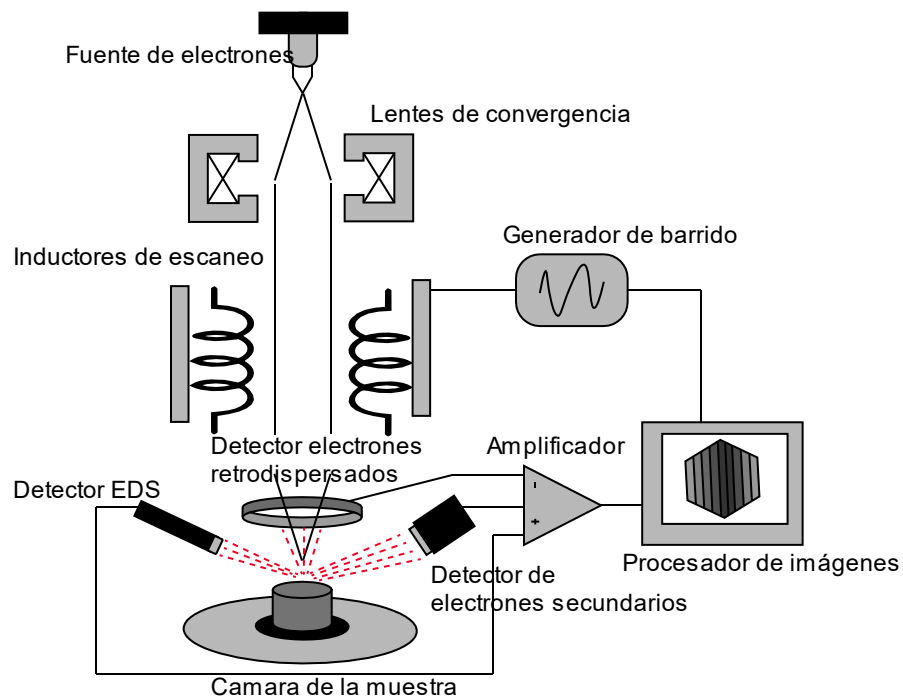
## 2.3 Caracterización Morfológica y Composicional: SEM - EDS

Con la difracción de rayos X se puede determinar el espaciado de la red y diversas variables cristalográficas, relacionando la intensidad con los ángulos de dispersión sobre los planos atómicos del sólido. Por otro lado, en la microscopía electrónica de barrido (SEM), se utiliza un haz de electrones para magnificar imágenes que, al aplicarse a un material, puede aportar información sobre su forma, tamaño y composición. Para el caso

de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , puede mostrar la forma y el tamaño de grano. La energía de los electrones del haz están en el orden de los keV con longitudes de onda de fracciones de nanómetro, lo que permite una resolución micro o nanométrica (referente al límite de difracción de Abbe [63]) sobre el objeto.

El haz de electrones, generado a través de un filamento de emisión de campo, por emisión termiónica o efecto Schottky [64], es acelerado y controlado por lentes magnéticas y bobinas, regulando la apertura y disminuyendo el diámetro del haz, lo que permite focalizarlo sobre un punto en el plano  $x,y$  en el que se encuentra el material, para luego desplazarlo en pasos discretos pero espaciadamente muy cercanos. De manera que, un SEM básico contiene un cañón de electrones (con los métodos de emisión ya mencionados); la estructura óptica electromagnética que guía el haz y lo hace converger; y los detectores que recogen la energía del electrón junto con su intensidad (densidad numérica) [65]. Para el análisis morfológico y composicional de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  se utilizó el equipo Vega 3 TESCAN SB, que posee un cañón de electrones de 25-50  $\mu\text{m}$ , con emisión por filamento de Tungsteno. También, puede elevar la energía de los electrones hasta 30 keV y la corriente de emisión tiene un valor máximo de 300  $\mu\text{A}$ .

**Figura 2-9:** Diagrama básico de un microscopio electrónico de barrido SEM.



La interacción del haz de electrones con los átomos del sólido se da a través de dispersiones elásticas e inelásticas simultáneamente. La dispersión elástica ocurre cuando no hay pérdida de energía en medio de la interacción de los electrones orbitales del material y los electrones del haz. Ocurre una desviación del electrón incidente, que alcanza su valor máximo en la dirección de avance, es decir, algunos electrones pueden ser devueltos lateralmente o incluso dispersados en la misma dirección de impacto. La probabilidad de que ocurra dispersión elástica depende en gran medida de la carga del núcleo (número atómico) y de la energía del electrón incidente [66].

Cuando existe dispersión inelástica, ésta implica una pérdida de energía de los electrones que es transferida a los átomos del material. Es una interacción que genera vibraciones sobre la red en una especie de dispersión fonónica, en la cual los electrones del haz reducen progresivamente su energía interactuando con los electrones de orbitales internos, fuertemente unidos al átomo, y electrones de valencia débilmente enlazados [67]. Este proceso de pérdida de energía genera la expulsión de electrones de los orbitales de valencia, débilmente unidos (con una energía de enlace de unos cuantos eV), formando electrones secundarios. Si los electrones eyectados tienen una energía de enlace mucho más fuerte, el proceso resulta en la emisión de rayos X, para lo cual, la energía del haz debe ser mayor a la energía de ionización.

Así pues, se crea un espectro continuo de rayos X, con energías bien definidas para cada especie atómica, lo que permite cuantificar e identificar los elementos presentes en el material. Esta fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS), puede identificar los constituyentes del material en el volumen de la muestra, e identificar el grado de pureza o si los elementos precursores están en la concentración predicha. Para el estudio composicional de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , se acopló una sonda Bruker al Vega 3 TESCAN para realizar la espectroscopía por dispersión de rayos X.

## 2.4 Gap Óptico: Reflectancia Difusa

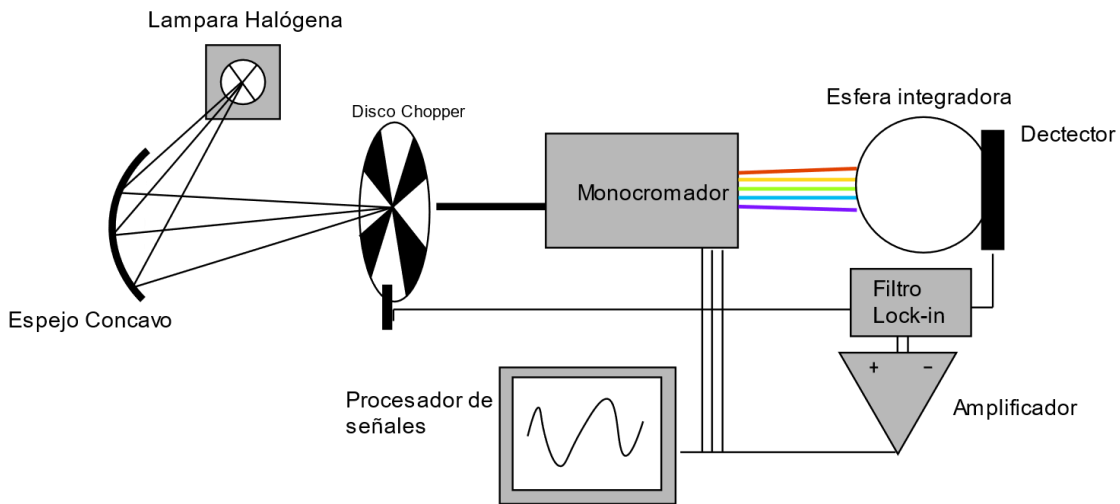
Con la espectroscopía de reflectancia se intenta construir un espectro de la radiación reflejada sobre la superficie de un material para obtener un análisis cuantitativo o cualitativo de la muestra. En un material dispersivo, es decir, en el que la luz es reflejada de manera



difusa (contrario a lo que sería la reflectancia especular o directa), se utiliza la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), para determinar sus constantes ópticas y verificar el grado de absorción del material.

Todos los espectrofotómetros que acuñan la reflectancia difusa tienen un elemento de construcción común: una esfera integradora [68], capaz de recolectar toda la luz dispersada, excluir la componente especular o sumar ambas para obtener la reflectancia total. De esta forma, la radiación reflejada es la superposición de dos componentes: la radiación regular o especular, descrita por las ecuaciones de Fresnel [69]; y la radiación debido a las múltiples dispersiones sobre las partículas individuales, radiación que es retornada, en una parte, hacia la superficie.

**Figura 2-10:** Diagrama de un espectrofotómetro que incluye una esfera integradora para aplicar DRS sobre una muestra.

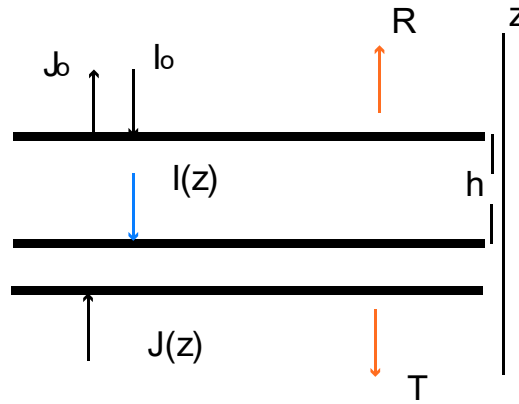


El espectrofotómetro se compone de una fuente de luz, que por lo general es una fuente halógena con un filamento de tungsteno, focalizada con un espejo cóncavo o un colimador hacia un disco giratorio. La función del disco chopper es permitir el paso de luz a una determinada frecuencia, con el fin de implementar un filtro *lock-in* que compara la señal del monocromador con las frecuencias indicadas por el disco, eliminando posible ruido ambiental y eléctrico. El equipo utilizado para aplicar DRS sobre  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , fue un espectrofotómetro Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR, con una longitud de trabajo de entre 175 nm y 3300 nm.

### 2.4.1 Teoría de Kubelka-Munk

La teoría más clásica y ampliamente aceptada sobre el modelamiento del comportamiento dispersivo de un material compuesto por moléculas o partículas heterogéneas, es la teoría desarrollada en 1931 por Kubelka y Munk [70].

**Figura 2-11:** Flujos de entrada y salida en el modelo de Kubelka-Munk donde R sería la reflectancia y T la transmitancia.



El modelo considera dos flujos de radiación (fig 2-11), uno hacia arriba  $J(Z)$ , el otro hacia abajo  $I(Z)$ , que atraviesan el material dispersivo de grosor  $h$ . Además, la extensión sobre el plano  $x, y$ , es mucho más grande comparada con  $h$ , es decir, no se considera el efecto de los bordes. Si se considera el camino recorrido por el flujo de radiación  $I$  y  $J$ , a partir de los coeficientes de absorción  $k$  y el coeficiente de dispersión  $s$ , se obtienen dos ecuaciones diferenciales,

$$\begin{aligned} dI &= -(k + s)I dz + sJ dz \\ dJ &= (k + s)J dz - sI dz \end{aligned} \quad (2.11)$$

En las que se asume una distribución isotrópica angular para la radiación dispersada [71], expresando la reducción de intensidad para los flujos perpendiculares. Aquí el coeficiente de absorción  $k$ , se asume como el promedio del coeficiente de absorción real  $\alpha$  [72], y el coeficiente  $s$  expresa la distribución uniforme de los centros de dispersión que son independientes a la absorción. Cabe mencionar que, si solo existe el flujo  $I(Z)$ , la ecuación para  $dI$  quedaría,

$$dI = -(k + s)I dz \quad (2.12)$$

que correspondería a la Ley de Beer-Lambert descrita sobre los procesos de transmitancia. El conjunto de ecuaciones 2.11, es un sistema lineal homogéneo con coeficientes constantes,

$$\begin{pmatrix} I' \\ J' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (k+s) & s \\ -s & (k+s) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I \\ J \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

cuyos autovalores son,

$$\det(A - \lambda I) = \begin{vmatrix} (k+s) & s \\ -s & (k+s) \end{vmatrix} = 0 \quad (2.14)$$

$$\lambda^2 = k/(k+2s) \quad , \quad \lambda = \pm \sqrt{k/(k+2s)} \quad , \quad \gamma = \sqrt{k/(k+2s)} \quad (2.15)$$

A partir de los autovalores y autovectores, se puede llegar a una solución del sistema, y se puede demostrar con las ecuaciones de Allen y Richardson [73], que la solución general es de la forma:

$$\begin{cases} I(z) = \frac{\gamma(\gamma - R_0)b^{h-z} + (\gamma R_0 - 1)b^{-(h-z)}}{\gamma(\gamma - R_0)b^h + (\gamma R_0 - 1)b^{-h}} \\ J(z) = \frac{(\gamma - R_0)b^{h-z} + \gamma(\gamma R_0 - 1)b^{-(h-z)}}{\gamma(\gamma - R_0)b^{h-z} + (\gamma R_0 - 1)b^{-(h-z)}} \end{cases} \quad (2.16)$$

donde  $R_0$  es la dispersión de fondo,  $b=e^{\lambda}$ , y las constantes son halladas a partir de las condiciones de frontera. Por definición, la transmitancia sería el flujo en dirección -x en la base (punto h), o sea,  $I(h)=T$ . En cambio, la reflectancia sería el flujo yendo hacia arriba (dirección x) sobre del sustrato, con lo cual R es,

$$R = I(0) = \frac{\gamma(\gamma - R_0)b^h + (\gamma R_0 - 1)b^{-h}}{\gamma(\gamma - R_0)b^h + (\gamma R_0 - 1)b^{-h}} \quad (2.17)$$

Si ahora se considera una superficie opaca, donde h tiende a infinito, la reflectancia se convertiría en,

$$\lim_{h \rightarrow \infty} R = \frac{\gamma - R_0}{\gamma(\gamma - R_0)} = \frac{1}{\gamma} = R_\infty \quad (2.18)$$

Con el valor de  $R_\infty$  se suele expresar la función de Kubelka-Munk así,

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{(1 - \gamma^{-1})^2}{2\gamma^{-1}} = \frac{k}{s} \quad (2.19)$$

La cual depende sólo de la razón entre el coeficiente de absorción promedio y el coeficiente de dispersión. Ya con la función de Kubelka-Munk definida, se puede asociar el espectro de reflectancia con el proceso absorción del material (que en el caso de una dispersión totalmente difusa  $k=2\alpha$ ). La absorción se da cuando un fotón de cierta energía excita un electrón y lo lleva de un estado de energía menor a uno mayor, estos procesos de transición entre bandas están mediados por reglas de conservación de momento lineal entre los valles de las bandas, es decir, depende de si son transiciones directas o indirectas. Con lo cual, determinar el proceso fundamental de absorción es la manera más simple de comprobar la estructura de bandas de un material.

En materiales semiconductores, el proceso de absorción involucra la transición de energía de un estado inicial (dado por la energía fotón) a un estado final (que sería la energía cinética del electrón más la energía de gap), y una densidad de estados asociados. De ahí se puede obtener el coeficiente de absorción [74]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.20)$$

siendo  $A$  la constante de absorción (que es proporcional a la masa reducida de las masas efectivas de los portadores de carga),  $h\nu$  es la energía absorbida, y el exponente  $n$  depende de si es un gap directo ( $n=1/2$ ) o indirecto ( $n=2$ ). Con las ecuaciones 2.20 y 2.19 se obtiene que,

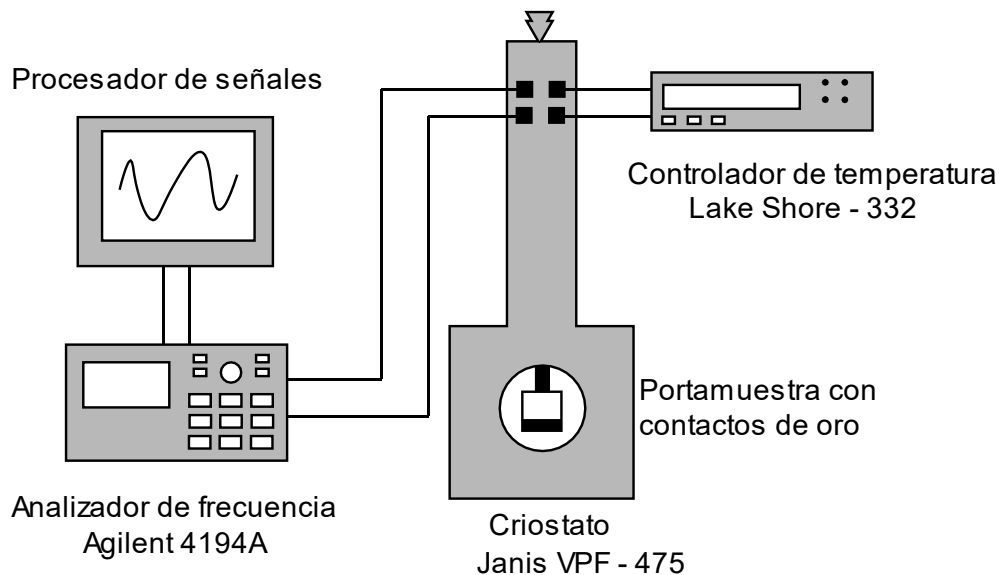
$$(F(R_\infty)h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g)^{2n} \quad (2.21)$$

Cuando la energía del fotón es igual a la energía del gap, el coeficiente de absorción será cero y la absorción dependerá logarítmicamente de la reflectancia. El punto de corte sobre la relación lineal con respecto a la energía absorbida determinará el valor del *band gap*  $E_g$ .

## 2.5 Caracterización Eléctrica: Curvas I-V, Constante Dieléctrica

Ya se había discutido en la sección 1.2.1 que, al aplicar un campo eléctrico sobre un material dieléctrico, se genera una polarización. Desde el punto de vista electromagnético, estas excitaciones locales dan lugar al desplazamiento eléctrico, en el que aparece la permitividad como una variable que describe la reacción del material a un campo eléctrico. La permitividad relativa es equivalente a la constante dieléctrica, compuesta por una parte real y otra imaginaria, que representan el almacenamiento de energía (al generar dichos dipolos) y las pérdidas sobre el material respectivamente.

**Figura 2-12:** Montaje experimental para la medición de la constante dieléctrica en  $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$ .

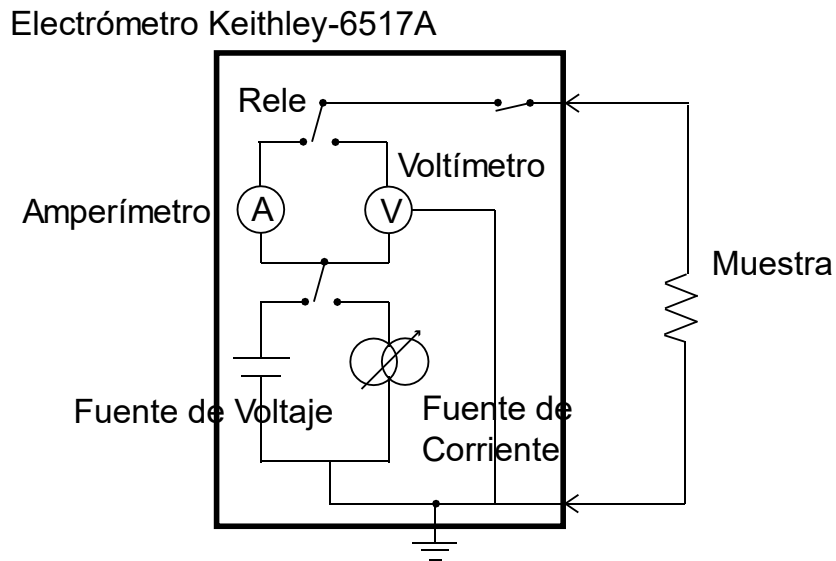


Aunque se le da el nombre de constante dieléctrica, este valor cambia en dependencia de la temperatura, la frecuencia de la señal, la orientación, la presión. Para la medición de la constante dieléctrica sobre  $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$ , se utilizó un criostato Janis VPF-475. Un sistema

de nitrógeno líquido para enfriar muestras a razón de 2K/min, controlado por un PID digital de lazo cerrado Lake shore – 332, y conectado un Agilent 4194A encargado de variar la frecuencia de las señales eléctricas de 100 Hz hasta 100 kHz

Para las mediciones de corriente en función de voltaje a temperatura ambiente, se utilizó un electrómetro Keithley-6517A, que puede realizar mediciones de corriente desde  $1fA$  hasta  $20mA$ , con un rango de voltajes de entre  $10\mu V$  y  $200v$ .

**Figura 2-13:** Medición de curvas I-V, en el que se puede ajustar una fuente de corriente o voltaje y su correspondiente elemento de medida.



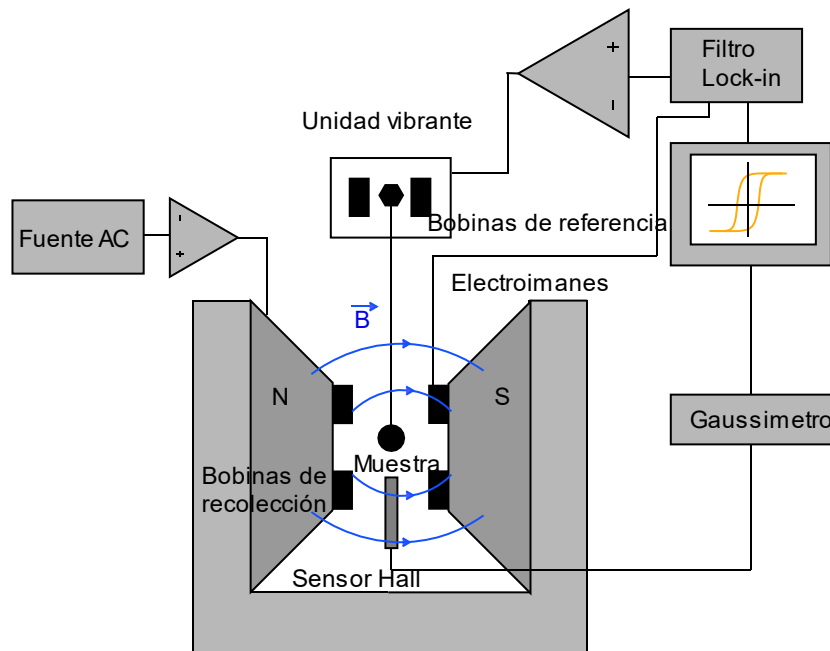
## 2.6 Caracterización Magnética: Susceptibilidad y Magnetización

Las mediciones magnéticas se hicieron con un magnetómetro de muestra vibrante en un MPMS (Magnetic Properties Measurement System) producido por la firma *Quantum Design*. La muestra se mueve perpendicular (está vibrando) a un campo magnético. La oscilación del campo magnético de la muestra induce un voltaje sobre un arreglo de bobinas fijas, y de la medición de dicho voltaje, es de donde se deducen las propiedades magnéticas del material. Más arriba de la muestra, hay un par de bobinas de referencia (también estacionarias) junto con un electroimán o un imán permanente, con lo cual, hay un segundo voltaje inducido. Si la muestra y el imán de referencia están vibrando

sincronizadamente, la fase y la amplitud de ambos voltajes están directamente relacionadas, por lo que también son proporcionales al momento magnético de la muestra [75].

El flujo que detecta el solenoide sensor se puede ver como la superposición del campo magnético principal y una perturbación originada por la muestra. El objetivo de la medición es calcular dicha perturbación, de manera que, para separar el campo de fondo, se hace vibrar la muestra para que la señal varíe rápidamente con el tiempo sin alterar el resto. Lo que produce una señal de CA mientras se realiza una cateterización de CD y cualquier flujo constante de fondo se filtra automáticamente. Ese es el principio de funcionamiento [76] de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

**Figura 2-14:** Diagrama de un Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).



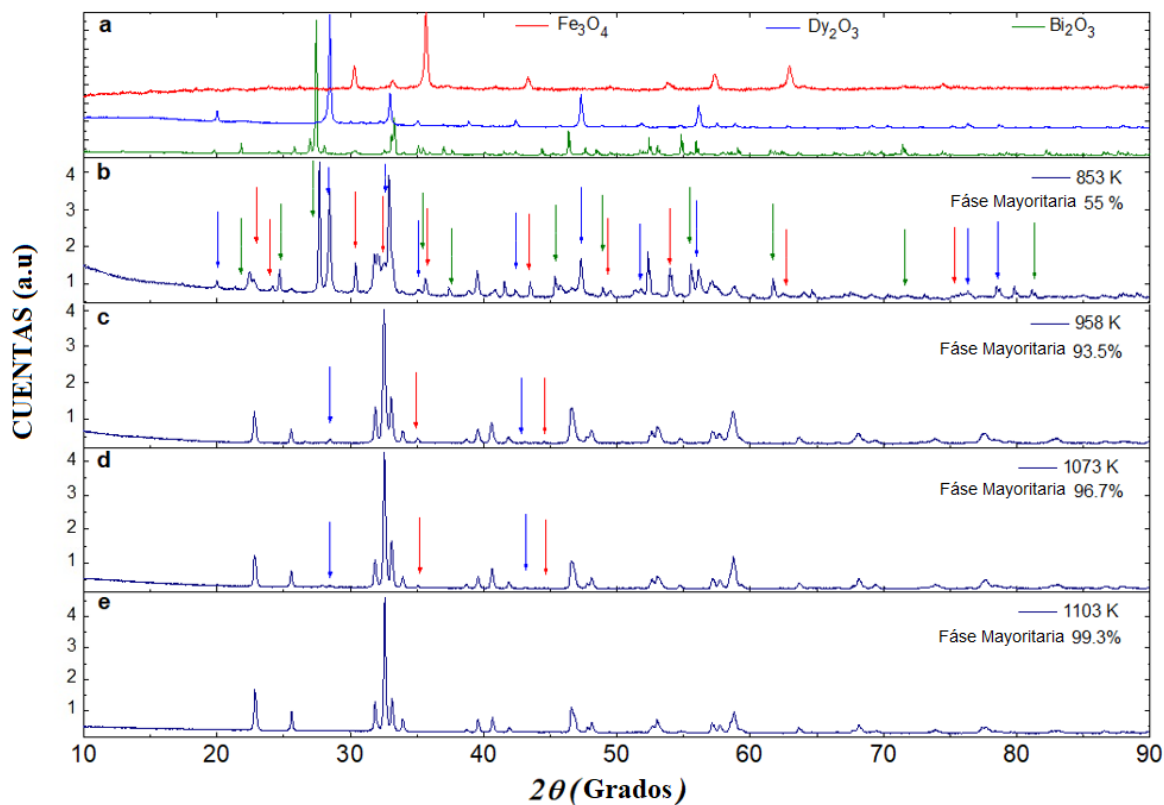
Para las muestras de  $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$ , se aplicaron campos magnéticos con intensidades de 1,0, 5,0 y 10 kOe, en un rango de temperaturas entre 10 K y 320 K. El carácter ferromagnético fue estudiado sobre curvas de histéresis en el rango de -50 kOe a 50 kOe a temperaturas de 50, 200 y 300 K.

# 3. Resultados Estructurales, Eléctricos y Magnéticos de $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$

## 3.1 Resultados Preliminares sobre el proceso de Sinterización

El polvo compactado, obtenido de la mezcla homogénea de los óxidos precursores ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ), se sometió a procesos diferentes de sinterización, con el fin de distinguir el efecto de la temperatura sobre el proceso de difusión atómico en el material, que determina la formación de fases de la muestra. Con la aplicación de PXRD a cada una de ellas se estimó el porcentaje de fases que constituyen la estructura.

**Figura 3-1:** Esquema de las fases cristalográficas mayoritarias en la mezcla de los óxidos precursores para diferentes tratamientos térmicos



En la Figura 3-1 se encuentran los difractogramas obtenidos para el proceso de calcinación y para los procesos de sinterización, además, en la imagen 3.1a se muestran los espectros



individuales de cada compuesto utilizado en la mezcla. La Figura 3-1b corresponde al espectro para la calcinación de los elementos precursores a una temperatura de 853 K, que revela la formación de una estructura con un 55% de fase sobre el volumen total de la muestra. Es clara la superposición de las fases individuales de cada óxido, hay muchos picos que pertenecen al espectro del óxido de disprosio y de bismuto. Es la etapa inicial de síntesis del nuevo compuesto, con lo cual, en este primer tratamiento térmico comienza la reacción entre cada precursor.

El patrón de intensidades para las muestras sinterizadas exhibe ya una fase generalizada mayor al 90%. Para el tratamiento de sinterización a 958 K, se evidencia una incorporación de los precursores en la estructura en un 93,5% (figura 3-1c), aunque aún se pueden ver pequeñas trazas de  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  (picos rojos) y  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (picos azules). Después de la sinterización a 1073 K, en la estructura hay una fase mayoritaria de 99,3% (figura 3-1d), donde no se evidencian picos observables que pertenezcan a fracciones restantes de los óxidos precursores o impurezas. Es decir, no hay una segregación muy grande de cationes dentro de la estructura y se puede afirmar que la fase mayoritaria de la perovskita doble  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  ha sido obtenida.

## 3.2 Análisis Estructural

El refinamiento Rietveld se realizó a través del código GSAS [77], un catálogo de funciones para el análisis de muestras mono o policristalinas. Para evaluar la calidad del refinamiento se utilizan los factores de confiabilidad estadística [62]; el más común es el denominado factor de perfil R, que mide la diferencia entre el perfil observado y el calculado:

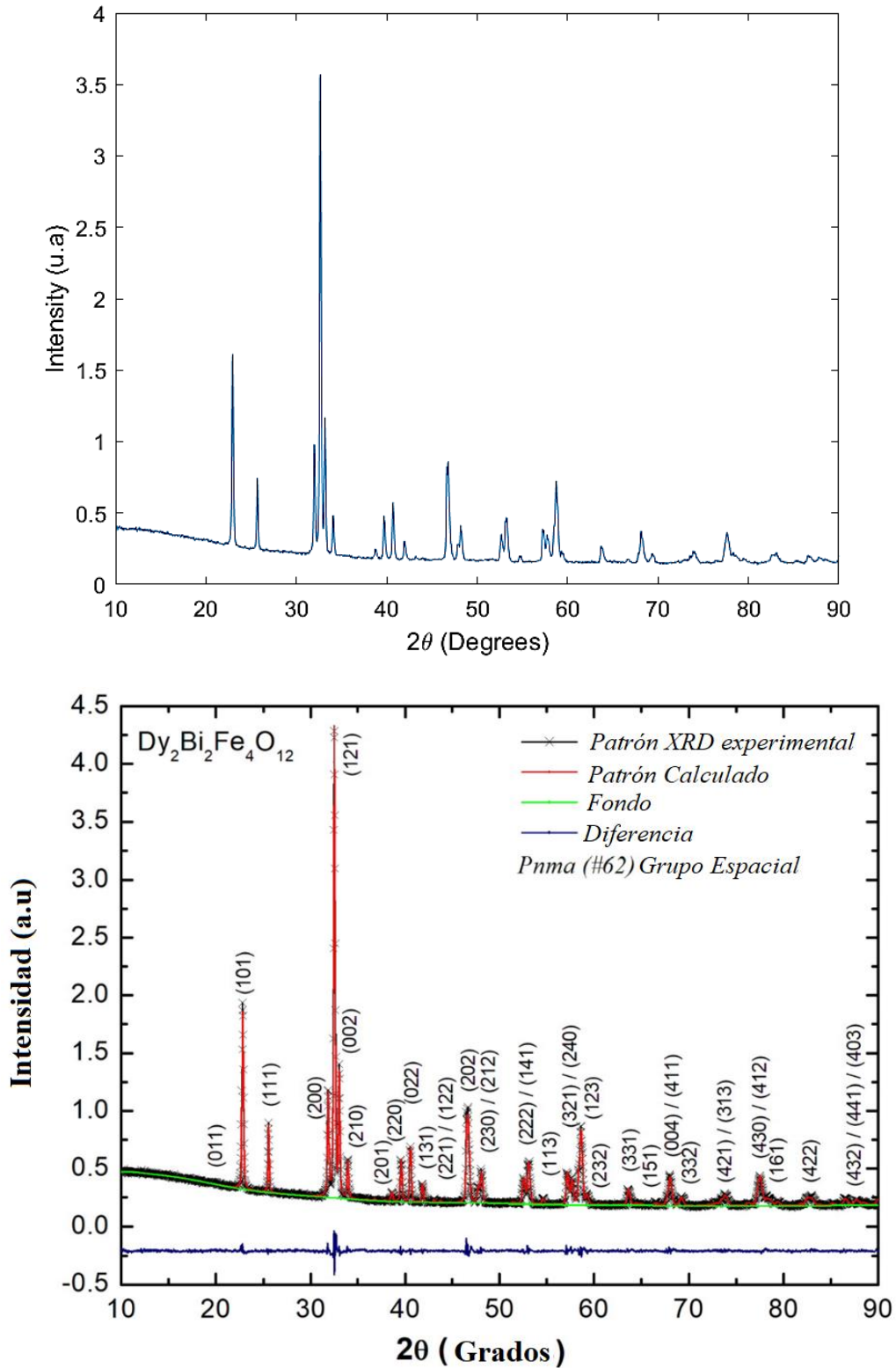
$$R_p = \frac{\sum_i y_i^{exp} - y_i^{cal}}{\sum_i y_i^{exp}} \quad (3.1)$$

Aunque este factor no tiene en cuenta las incertidumbres experimentales y puede exagerar los valores de las reflexiones fuertes, ambos problemas pueden resolverse a través de un esquema de pesos,

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{\sum_i w_i (y_i^{exp})^2}} \quad (3.2)$$

Este factor R, está directamente relacionado con la función objetivo (Ec. 2.6).

**Figura 3-2:** Espectro de intensidades de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  (superior) con refinamiento Rietveld (inferior).



También, está el factor R esperado, que da una medida del mejor ajuste posible bajo una estadística de conteo:

$$R_{EXP} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_i^{exp})^2}} \quad (3.3)$$

Con  $N$  siendo el número de datos y  $P$  el número de parámetros. Por último, el parámetro que indica una buena calidad en el refinamiento, es la razón entre el factor R de perfil  $R_p$  y el factor R ponderado  $R_{WP}$ , llamado ajuste de bondad  $\chi^2$ . En este caso, el valor de  $R_p$ ,  $R_{WP}$ ,  $R_{EXP}$ , y  $\chi^2$ , fue de 2,60%, 3,62%, 4,69% y 2,635 respectivamente. Los parámetros reticulares  $a$ ,  $b$  y  $c$ ; las coordenadas de posición atómica  $x$ ,  $y$  y  $z$ ; y los ángulos entre los ejes cristalinos, arrojados por el refinamiento Rietveld, son mostrados en la Tabla 3-1.

**Tabla 3-1:** Factores de confiabilidad y parámetros de celda obtenidos del refinamiento Rietveld sobre el espectro PRXD de  $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$ .

Átomo	Sitio de Wyckoff	Sitio de Simetría	Coordenadas Atómicas			Parámetros de red
			X	y	z	
Dy, Bi	4c	-1	0,0599	0,2500	0,5116	$a = 5,6251(1) \text{ \AA}$
Fe	4b	-1	0,0000	0,0000	0,0000	$b = 7,7626(1) \text{ \AA}$
O <sup>1</sup>	4c	m	0,4793	0,2500	0,5861	$c = 5,4120(1) \text{ \AA}$
O <sup>2</sup>	8d	1	0,3065	0,0377	0,1998	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$

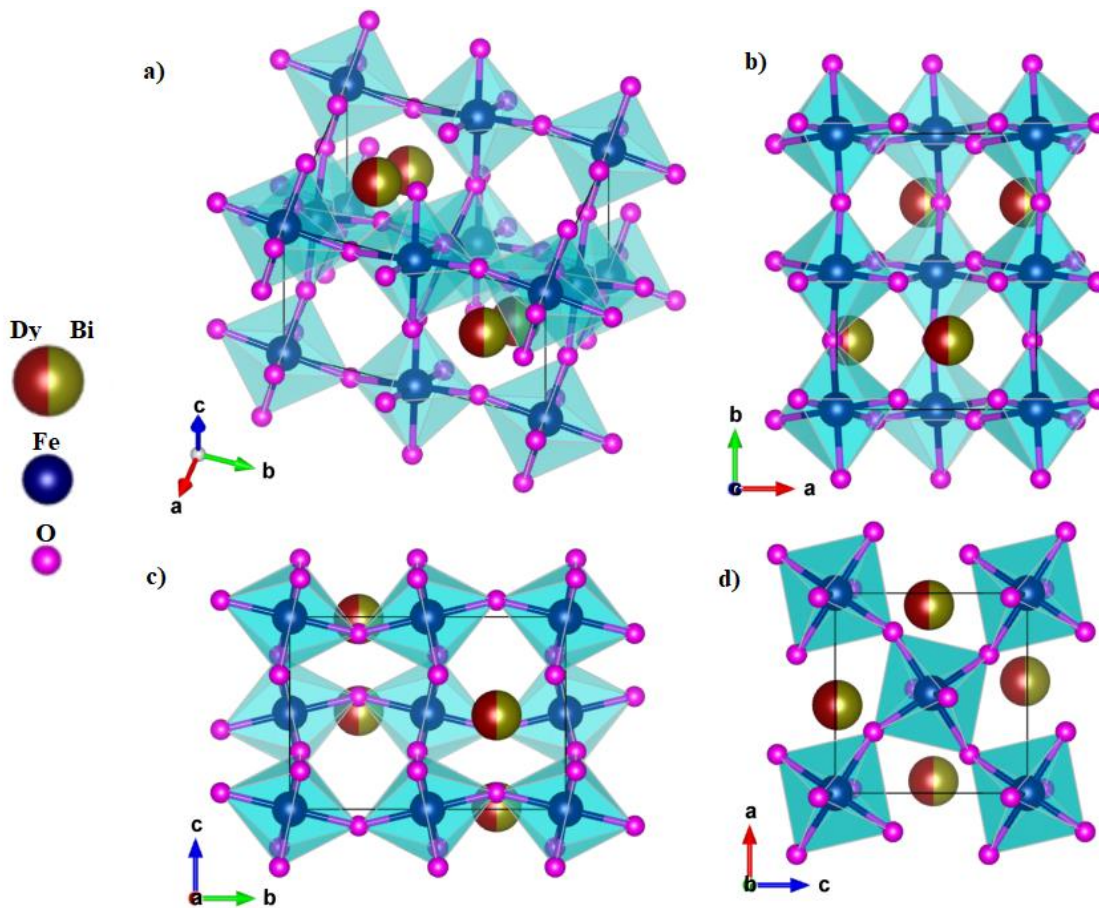
Grupo espacial Pnma,  $\chi^2 = 2,635$ ,  $R(F^2) = 4,69\%$ ,  $R_p = 2,60\%$  and  $R_{wp} = 3,62\%$

Desde el inicio del proceso de síntesis de  $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$ , se esperaba que el nuevo material cristalizara de acuerdo a la combinación entre  $BiFeO_3$ , idealizada como una perovskita romboédrica (grupo espacial R3c) con distorsiones octaédricas  $a^-a^-a^-$  (notación de Glazer), y  $DyFeO_3$ , una perovskita ortorrómbica (grupo espacial Pbnm) con distorsiones  $a^-a^-c^+$  [78]. El análisis estructural, obtenido a partir del refinamiento (figura 3-2), mostró que la estructura cristalina de la Ferrobismutita de Disprosio corresponde al grupo espacial Pnma #62 (que se caracteriza por tener distorsiones octaédricas  $a^+b^-b^-$ ). Así, el grupo espacial obtenido es equivalente a una estructura primitiva (P) cuyos planos de simetría contienen un plano espejo (m) perpendicular al eje  $y$ , un plano de deslizamiento (n) perpendicular al eje  $x$ , y un plano de deslizamiento (a) que va a lo largo del eje  $z$ . A pesar de que el grupo Pnma sea el grupo espacial de las perovskitas simples, también se sabe que algunas

perovskitas dobles pueden adoptar esa estructura, y eso ocurre cuando el radio iónico de los cationes A y A' tienen valores muy similares [78].

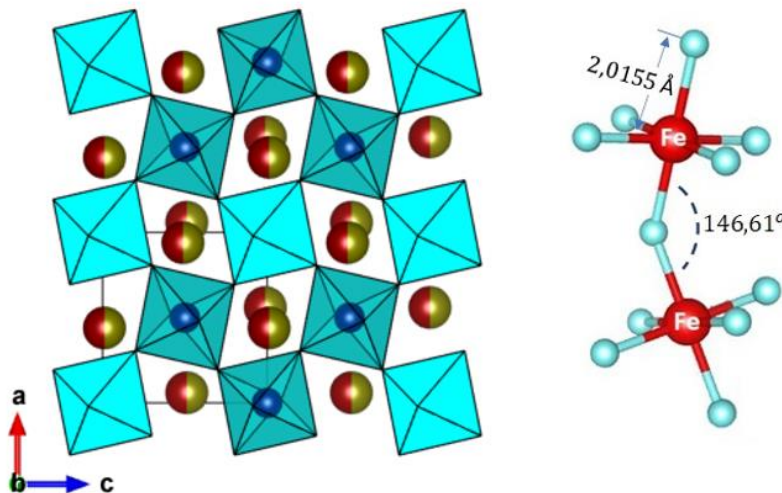
Con respecto al factor de tolerancia  $\tau$  (Ec. 1.5), este valor da, como ya se había mencionado anteriormente, una primera estimación sobre el grado de distorsión de la perovskita. El  $\tau$  fue calculado a partir de  $R_{\text{Dy}}$ ,  $R_{\text{Bi}}$ ,  $R_{\text{O}}$ ,  $R_{\text{Fe}}$ , que corresponden a los radios iónicos del disprosio, bismuto, hierro y oxígeno. Para  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ,  $R_{\text{Dy}}$  y  $R_{\text{Bi}}$  tienen el mismo valor, 1,03 Å [79]. Entonces, El valor calculado del factor de tolerancia fue de  $\tau=0,9031$ , un 10% menos al del valor de una perovskita cúbica simple. Es decir que, la estructura de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  es ortorrómbica, y se puede explicar con el hecho de que el eje  $b$  es aproximadamente 30% más largo que los ejes  $a$  y  $c$ .

**Figura 3-3:** Representación cristalina de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$



Además, hay distorsiones del octaedro  $\text{FeO}_6$  a lo largo del eje cristalográfico  $a$ , lo que modifica el valor del factor de tolerancia.

**Figura 3-4:** Ejemplificación del enlace Fe-O.



De acuerdo con los parámetros de red (tabla 3-1), la estructura cristalina de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  (figura 3-3) es efectivamente ortorrómbica, cuyos parámetros  $a$  y  $c$  tienen valores relativamente cercanos, mientras que el valor de  $b$  es un 30% más grande. Los oxígenos rotulados como  $\text{O}^1$  se posicionan a lo largo del eje primitivo  $b$  y los oxígenos  $\text{O}^2$  se ubican en el plano  $a$ - $c$  de la celda unitaria.

Otro grupo de factores importantes para el análisis de la estructura son las letras de Wyckoff, que determinan todos los puntos  $x$  para los 230 grupos espaciales tridimensionales, en los cuales hay subgrupos conjugados del grupo espacial correspondiente ( $\text{Pnma}$ ) [80]. Para los aniones de oxígeno hay diferencias notables en las posiciones de Wyckoff, que sugieren la existencia de distorsiones estructurales significativas. En la figura 3-3 se pueden ver las distorsiones estructurales que modifican el valor del factor de tolerancia. Además, la figura 3-3c muestra que los octaedros  $\text{FeO}_6$  tienen una inclinación a lo largo del eje  $b$  y  $c$ , mientras que la figura 3-3b muestra que la inclinación octaédrica ocurre en todo el eje cristalográfico  $a$ , como se esperaba con respecto a la notación de Glazer ( $a^+b^-b^-$ ), característica de este material dentro del grupo espacial  $\text{Pnma}$ . También, se pueden observar en la figura 3-4 los enlaces entre el Hierro y

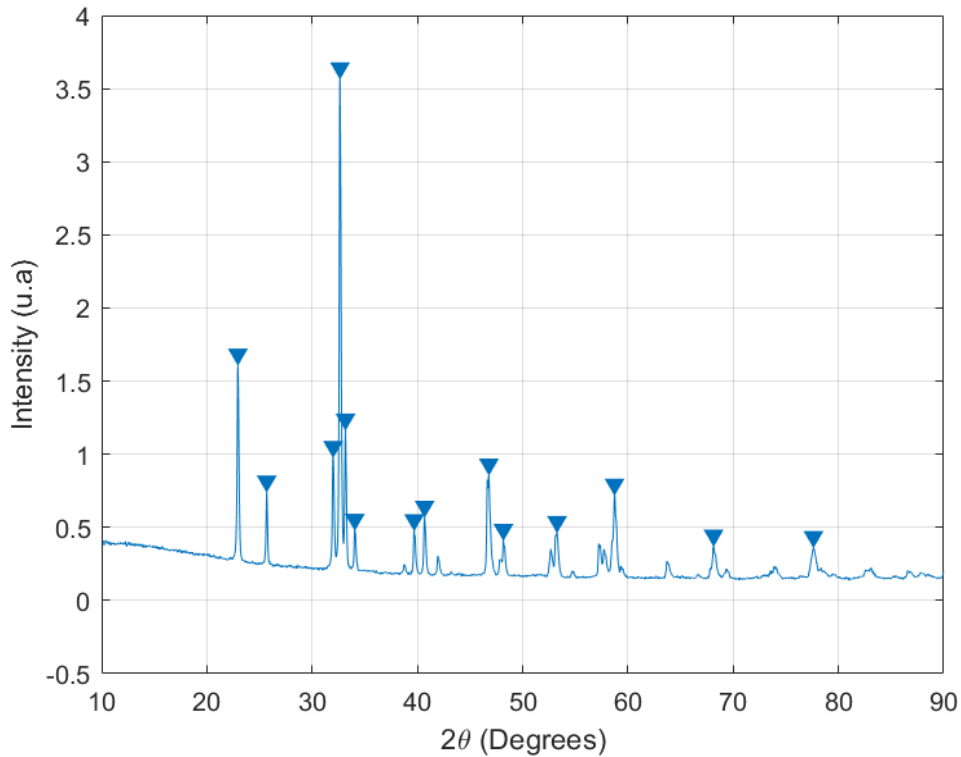
el Oxígeno Fe-O-Fe, con una distancia entre ellos de 2,0155 Å, formando un ángulo de 146,61°.

Para determinar el tamaño de cristalito se empleó el método de Scherrer [56], que hace una estimación simple del tamaño  $D_{hkl}$  basado en la amplitud de cualquier pico de difracción, y se evalúa mediante la siguiente expresión:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\Delta\theta \cos \theta} \quad (3.4)$$

donde  $\Delta\theta$  es el ancho del pico de intensidad,  $\lambda=1,54056$  Å es la longitud de onda aplicada en PXRD,  $k$  es un prefactor que depende de la forma del grano (0,89 para esferas perfectas y 0,94 para granos con formas cúbicas), y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. El análisis de Scherrer puede ser aplicado a cualquier pico de difracción para determinar el volumen promedio del tamaño del cristalito orientado en una dirección específica  $hkl$ , paralelo al vector de difracción  $Q(2 \sin\theta/\lambda)$ . El tamaño promedio obtenido para los cristalitos fue de  $55,5\pm 5$  nm.

**Figura 3-5:** Anchos de picos promediados para determinar el tamaño de cristalito.



El valor de densidad de dislocaciones, que representa la cantidad de defectos de la muestra, se calculó mediante la relación [81],

$$\delta = \frac{1}{D_{hkl}^2} \quad (3.5)$$

Y la tensión de la red, inducida por imperfecciones y distorsiones del cristal, fue obtenida en función del ángulo de Bragg y el ancho de pico de intensidad [82],

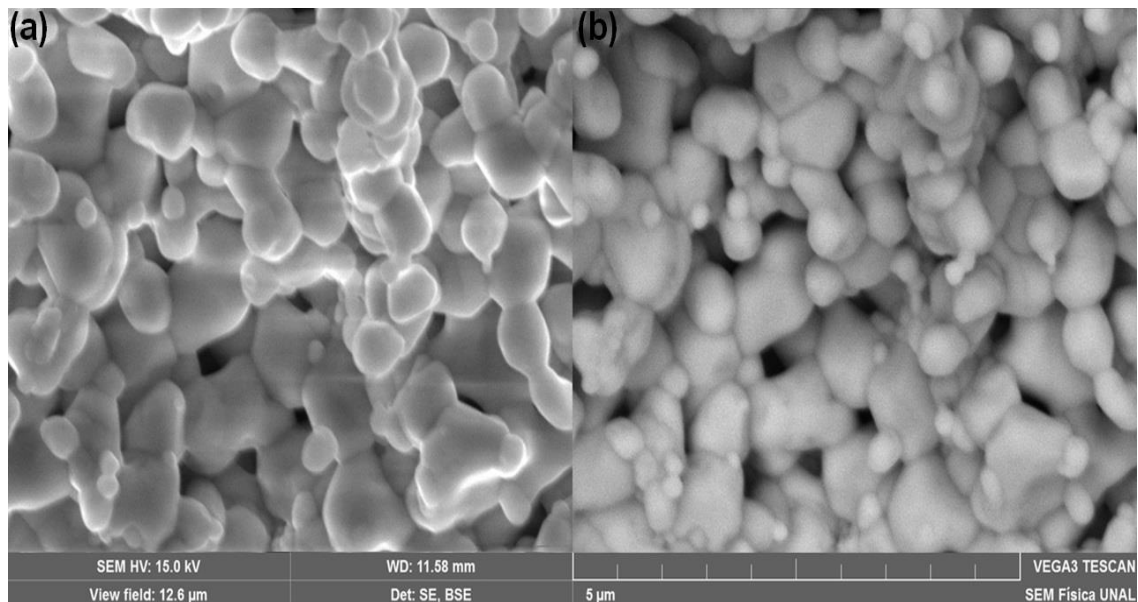
$$\varepsilon = \frac{\Delta\theta}{4 \tan \theta} \quad (3.6)$$

Los valores obtenidos fueron de  $\varepsilon=1,2\%$  y  $\delta=3,25 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ , acordes a valores típicos en perovskitas dobles [83].

### 3.3 Análisis Morfológico

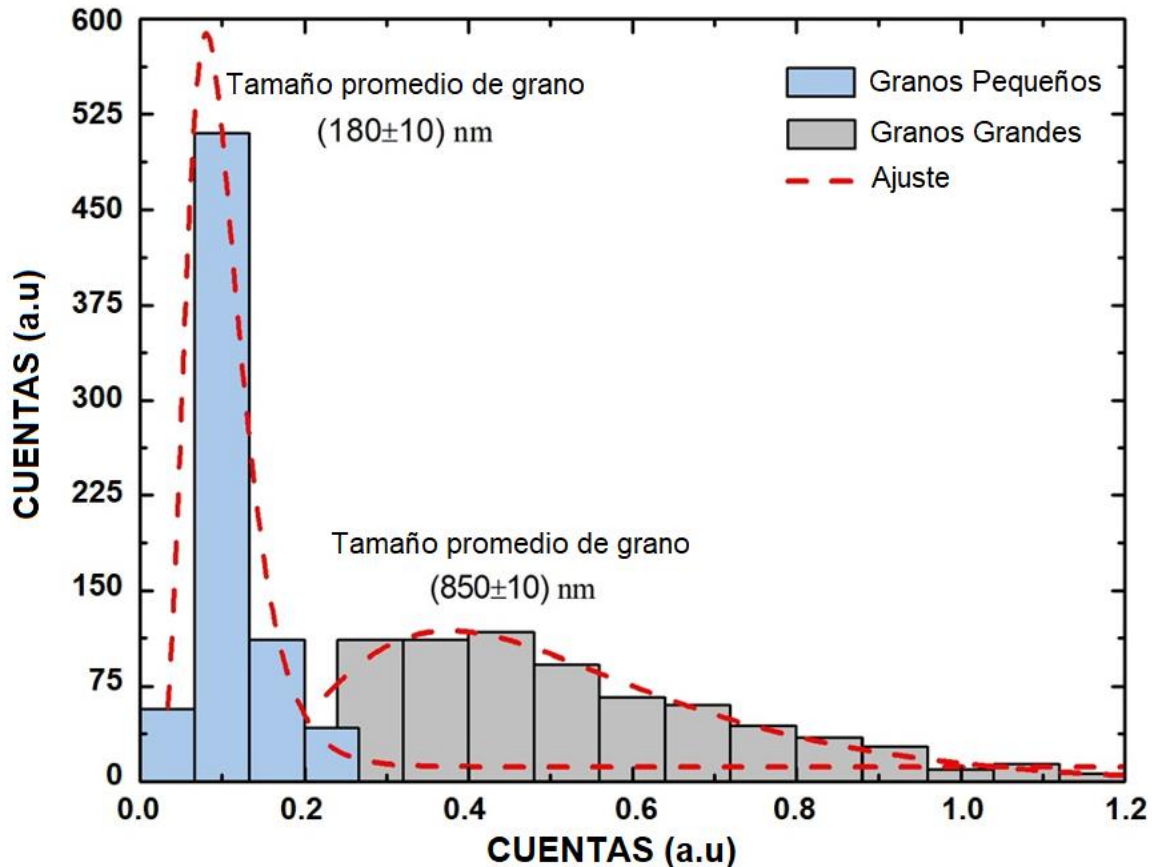
Las imágenes obtenidas por SEM para la microestructura superficial de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , mediante la información aportada por los electrones retrodispersados (figura 3-6b) y electrones secundarios (figura 3-6a), muestran un crecimiento de granito no uniforme (diferentes formas y tamaños), con una buena densificación, pero aún con pequeñas porosidades.

**Figura 3-6:** Imágenes SEM de la superficie de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , de electrones secundarios (a) y retrodispersados(b).



La imagen superficial de la estructura, magnificada a 16 kX, muestra una distribución relativamente compacta con algunas fronteras de grano de difícil reconocimiento debido a los procesos de difusión intergranular.

**Figura 3-7:** Anchos de picos promediados para determinar el tamaño de grano.

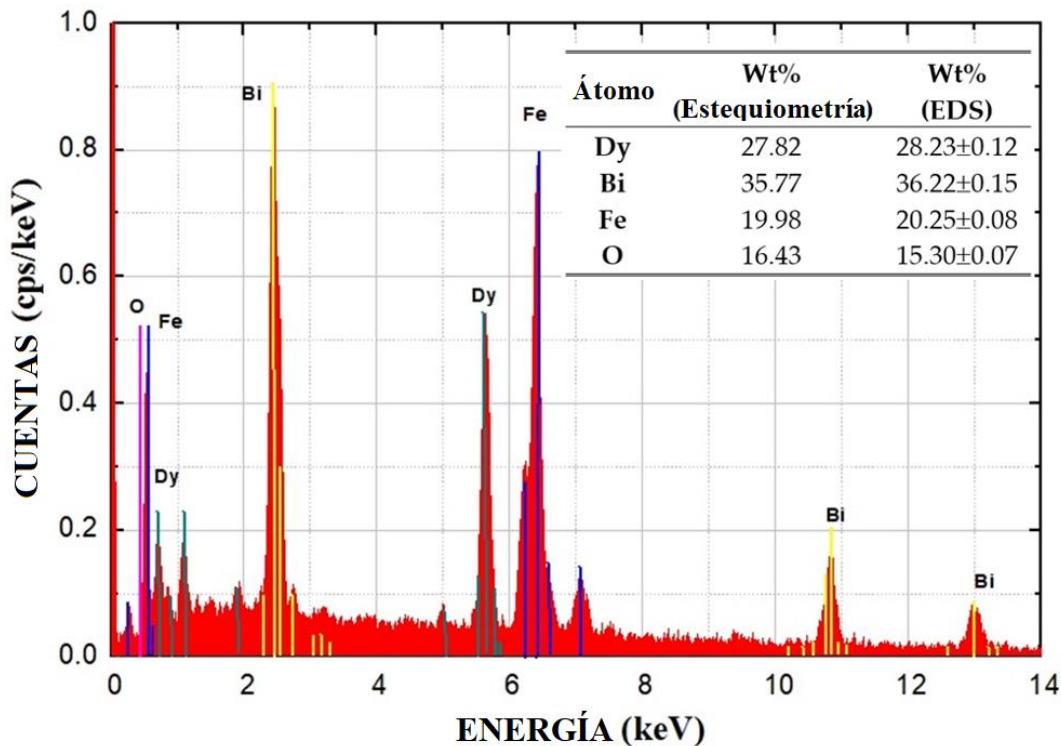


Si bien existe una gran variedad de formas granulares, las imágenes no muestran (figura 3-6) granos de diferentes tonalidades que puedan estar asociadas a la existencia de impurezas u óxidos precursores cuya reacción haya sido incompleta. De manera que, se puede afirmar que todos los granos de la microestructura hacen parte del nuevo material  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , y además, con una mirada rápida sobre las imágenes se puede sugerir que existen dos grupos de granos con tamaños bien diferenciados: los granos más grandes presentan tamaños cercanos a los micrómetros, mientras que los granos más pequeños son de orden nanométrico.



Un análisis más formal acerca del tamaño de grano, se realizó a través del software ImageJ [84], un conjunto de algoritmos de procesamiento de imágenes (filtros y transformadas de Fourier en 2D) que son capaces de reconocer bordes y realizar conteos morfológicos sobre las imágenes. Aplicando las funciones de ImageJ sobre las imágenes de SEM, se obtuvo (figura 3-7) que efectivamente hay dos grupos de granos: el más grande con un tamaño promedio de  $850\pm 10$  nm que ocupa el 71,2% del espacio, y el segundo tiene un tamaño promedio de  $180\pm 10$  nm con un 28,8% de ocupación. Estas diferencias en el crecimiento de granito modifican significativamente las propiedades de transporte, ópticas, magnéticas del material.

**Figura 3-8:** Análisis semicuantitativo sobre la composición de  $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$  a través de espectroscopia EDS.



Ahora bien, usando los valores de masa estequiométrica del material y con los valores obtenidos de la celda unitaria (volumen de la celda) a través de los datos PXRD, se determinó que la densidad esperada en el material es de  $8,23 \text{ g/cm}^3$ , lo que corresponde al 75% del espacio total. De esta manera, se puede establecer que la porosidad sobre la microestructura (figura 3-6) es de aproximadamente 25%.

Con respecto a los valores obtenidos por EDS, del espectro tomado de la superficie del material (figura 3-8), éstos muestran que, en principio, no hay impurezas o elementos químicos diferentes a los óxidos precursores, como se había concluido previamente con las imágenes de SEM. La masa porcentual de cada uno de los constituyentes del material fue calculada a partir de una deconvolución espectral de la curva EDS (recuadro figura 3-8). Estos porcentajes corresponden significativamente a los valores estequiométricos calculados, por lo que se puede afirmar que la composición propuesta fue obtenida en un 98.5% (ver recuadro de la figura 3-8).

## 3.4 Características Eléctricas

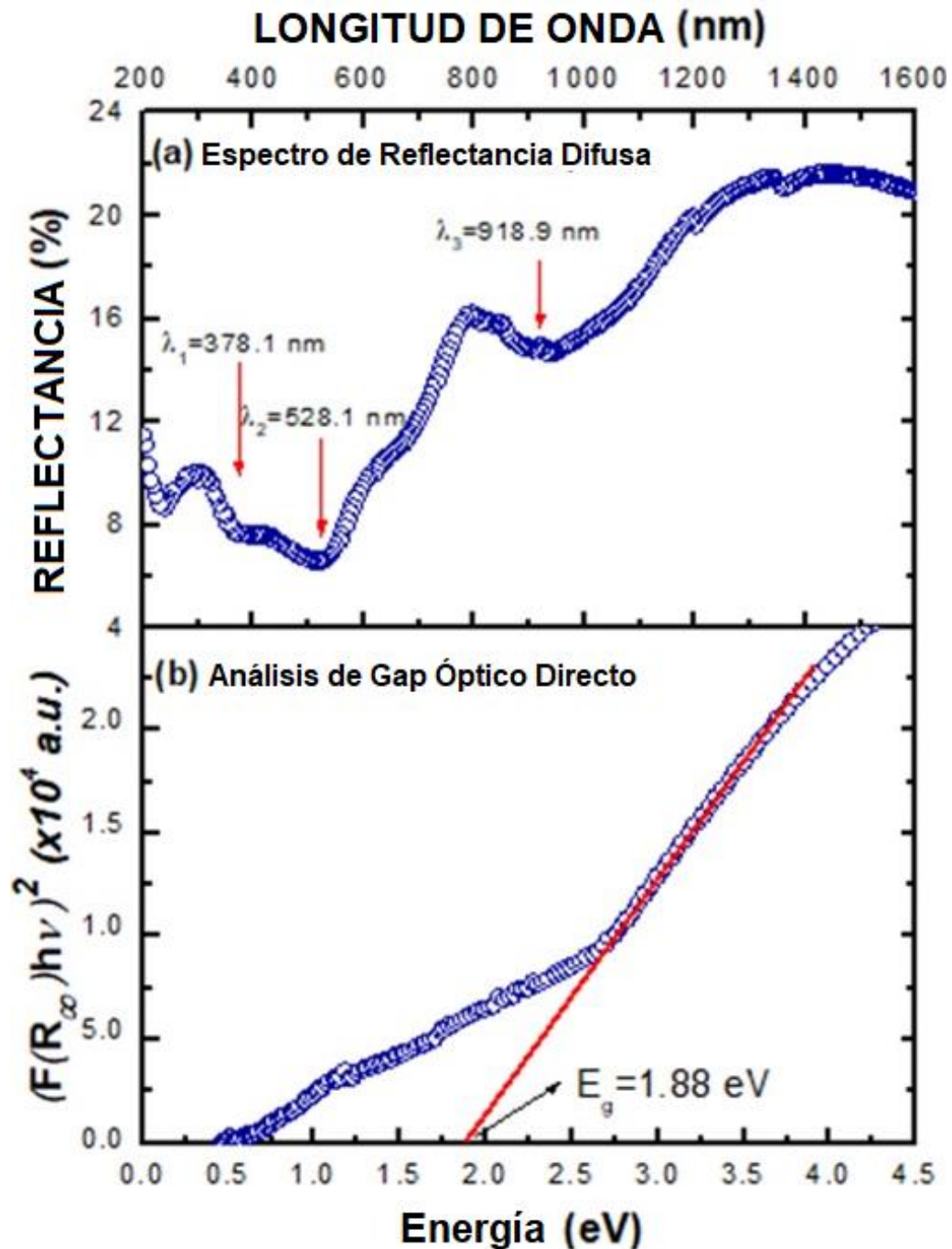
### 3.4.1 Brecha de Energía

El valor de la banda prohibida se obtuvo a partir de espectroscopía por reflectancia difusa DRS, en un rango de longitudes de onda entre 200 y 1600 nm. El espectro de reflectancia muestra (figura 3-9a) que hay tres anomalías en los regímenes caracterizados por las longitudes de onda  $\lambda_1=378$  nm,  $\lambda_2=528$  nm y  $\lambda_3=919$  nm. Cuando la energía del fotón alcanza la diferencia de energía de los niveles discretos internos (electrónicos), hay una interacción resonante entre la luz y la estructura cristalina del material, lo que causa absorción. La ocurrencia de estos tres regímenes en el rango UV-vis para perovskitas dobles con sitio catiónico en A se debe a su naturaleza estructural [8], atribuidos a la simetría de las posiciones atómicas en la estructura, que para el caso de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  es el correspondiente al grupo espacial Pnma. Estas vibraciones tienen que ver con los enlaces  $\text{O}_{2p}\text{-Dy}_{5d}$ ,  $\text{O}_{2p}\text{-Bi}_{6p}$   $\text{O}_{2p}\text{-Fe}_{3d}$ , que tienen energías cercanas a los valores 1,35, 2,35 y 3,28 eV.

El objetivo de la reflectancia en el rango UV-vis era determinar el valor de la energía del gap. Esta estimación se realizó a través de la teoría de Kubelka-Munk y el método gráfico de Tauc [85] (figura 3-9b), en relación a la ecuación 2.21. El valor experimental establecido para  $E_g$  fue de  $1,9\pm 0,01$  eV, que le asigna a la perovskita  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  la característica de semiconductor. Este valor de  $E_g$  es cercano al valor típico de algunos semiconductores

constituyentes de celdas solares, como el reportado para el GaInPNAs ( $E_g=1,9$  eV) [86], o con estructura Kestanita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ( $E_g=1,5$  eV) [87], y un poco más alejados de los de tipo Estannita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  ( $E_g=1$  eV) [88].

**Figura 3-9:** Espectro de reflectancia difusa (a) y análisis de Kubelka-Munk (b) para la determinación del gap óptico en  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$



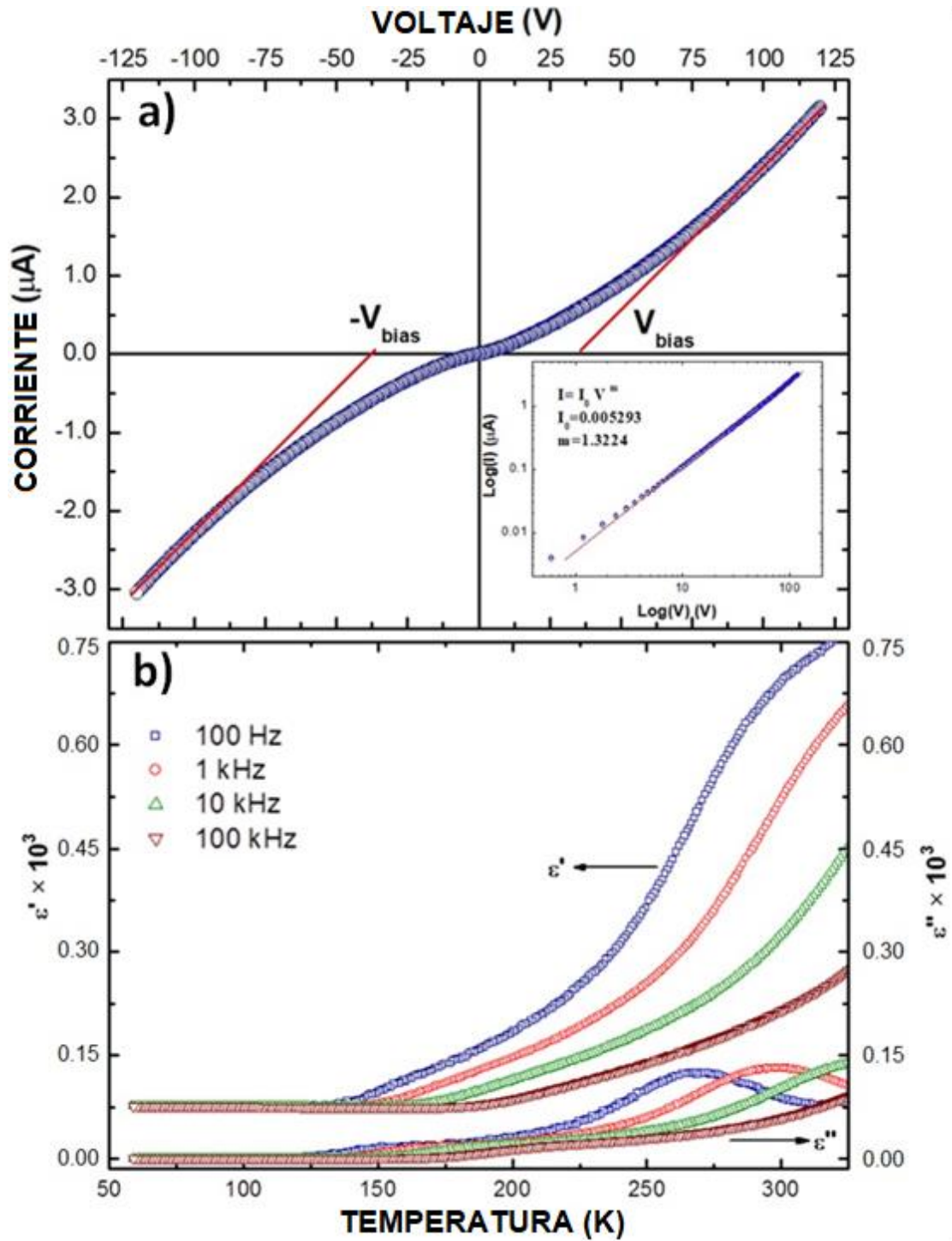
### 3.4.2 Respuesta Eléctrica

La curva de corriente en función del voltaje (figura 3-10a) muestra una respuesta no lineal, ya que esencialmente  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  es un material cerámico, altamente resistivo y con una composición granular. Estas fronteras de grano pueden ser tratadas como barreras de potencial, causantes de la respuesta eléctrica no lineal [89]. El modelo básico de estos potenciales de barrera, formados por las microjunturas, es idéntico a una barrera Schottky [90], con la salvedad de que las fronteras de grano se tratan como dos barreras Schottky consecutivas, y si en un par de granos hay dos barreras Schottky, entonces la respuesta eléctrica es similar a dos diodos Zener conectados en serie. Estas barreras de potencial dependen de la densidad y la posición de los estados en la banda prohibida, por lo que la carga fluirá desde los granos (en ambos lados de la frontera) hasta que el nivel de Fermi en los granos y la frontera se igualen.

$\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  muestra una característica eléctrica no lineal justo antes de llegar al voltaje de ruptura con un estado altamente resistivo, lo que lo vuelve un resistor dependiente del voltaje, reproduciendo un efecto de tipo varistor. La no linealidad se origina en la dependencia de las cargas sobre las junturas, que a su vez, controlan la altura de la barrera de potencial entre las fronteras de grano [91]. Para valores mucho más grandes de voltaje prevalece más un comportamiento óhmico, esto se debe a la contribución intergranular sobre la resistividad volumétrica total [92].

La respuesta de tipo varistor ha sido simulado a través de un modelo 2D, en una especie de arreglo matricial cuyos bordes están conectados por resistencias y capacitores que simulan la frontera de grano [92]. Estos elementos resistivos pueden ser todos del mismo valor (granos indistinguibles) o pueden ser ajustados individualmente para puntualizar fenómenos como humedad, tamaño y forma. Aunque, no son capaces de tener en cuenta la variación local del tamaño de grano (la forma matricial también indica granos cuadrados), para ello se emplean modelos en 3D que usualmente son granos poliédricos con teselados de Voronoi [93]. Desde el punto de vista experimental, los resultados obtenidos en este trabajo para  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  son similares al comportamiento de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}$  (cerámico ferroeléctrico) bajo la aplicación de pequeños voltajes [94].

**Figura 3-10:** respuesta I-V de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  y linealización log-log de la curva, para la determinación de la figura de mérito (a). Permitividad real y compleja en función de la temperatura sobre diferentes valores de frecuencia para  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  (b).



La relación entre corriente y voltaje se puede hallar a través de la relación empírica:

$$I = cV^\alpha \quad (3.7)$$

Conocida como la figura de mérito del varistor, donde  $c$  es un parámetro y  $\alpha$  es la conductancia dinámica [95]. Cabe destacar que si  $\alpha=1$ , sería un material totalmente óhmico. Así pues, Linealizando la curva I-V (figura 3-10a) se obtuvo que  $c=(5,2\pm 4)\times 10^{-3}$  y  $\alpha=1,3224\pm 2,5 \times 10^{-3}$ , este último coeficiente es cercano al predicho por las ecuaciones de semiconductores cuasi-hidrodinámicos (sistema modelado por ecuaciones parabólicas-hiperbólicas que se pueden derivar de las ecuaciones de transporte de Boltzmann) que tienen un  $\alpha=1,5$ , relacionado con regiones en los que hay fuga de portadores de carga [96]. Además, con la linealización también se determinó el voltaje de polarización (Bias) para  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , que es de 36,5 V.

Con respecto a las mediciones de impedancia en función de la temperatura, aplicando frecuencias de 0,10, 1,00, 10,0 y 100 KHz (figura 3-10b), éstas muestran una respuesta altamente dispersiva de la permitividad eléctrica compleja. También muestra que, a medida que se incrementa el valor de la temperatura y se aumenta la frecuencia, hay un desplazamiento de la parte imaginaria ( $\epsilon''$ ). En la parte real ( $\epsilon'$ ) ocurre lo contrario, su valor disminuye con el aumento de la frecuencia. Esto tiene que ver con la separación de cargas en las interfaces, dando lugar a una polarización adicional. Los portadores de carga pueden bloquearse en la interfaz (frontera) de granito/aire (polarización de Maxwell-Wagner), conduciendo a una separación de cargas que genera una contribución adicional a la polarización y, por lo tanto, la contribución a la pérdida dieléctrica puede ser de órdenes de magnitud mayor que la respuesta dieléctrica debido a fluctuaciones moleculares [97]. Estos procesos de polarización van acompañados por efectos de conducción sobre la respuesta dieléctrica, típico en perovskitas de la familia  $\text{RE}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  (RE=Tierra Rara), que tienen un comportamiento conductivo que obedece a la ley de Arrhenius, con energías de activación cercanas a 1,0 eV [8].

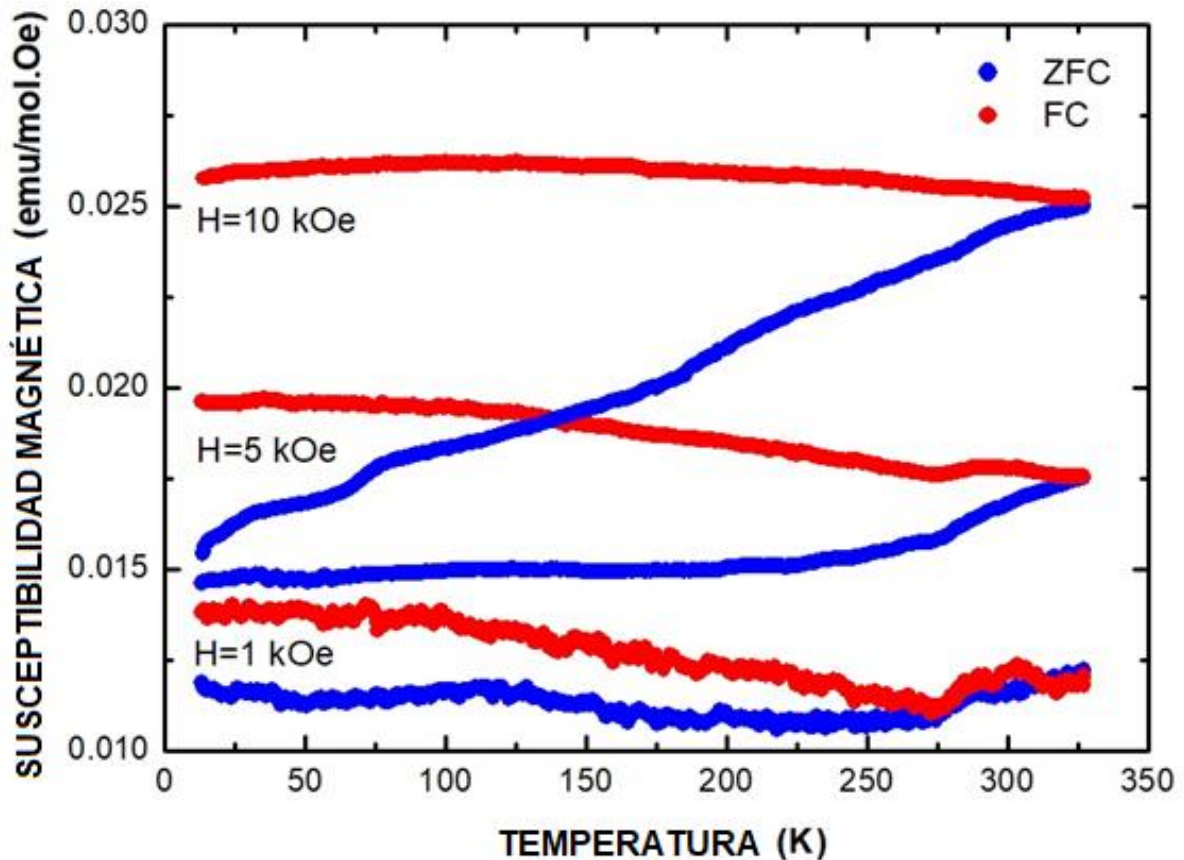
Las cargas pueden estar separadas una distancia considerable debido al alto valor de porosidad, lo que modifica el valor de la permitividad eléctrica. Este es uno de los puntos importantes sobre la síntesis del material, y es que, debido a la volatilidad del bismuto durante la aplicación de la reacción de estado sólido, hay problemas en el proceso de

densificación del material. Con la aplicación de técnicas que involucren, no sólo la reducción de la energía interfacial sino propiamente la generación de enlaces químicos, se podría mejorar la respuesta dieléctrica del material, optimizando el crecimiento de granito y eliminando dicha porosidad.

### 3.5 Respuesta Magnética

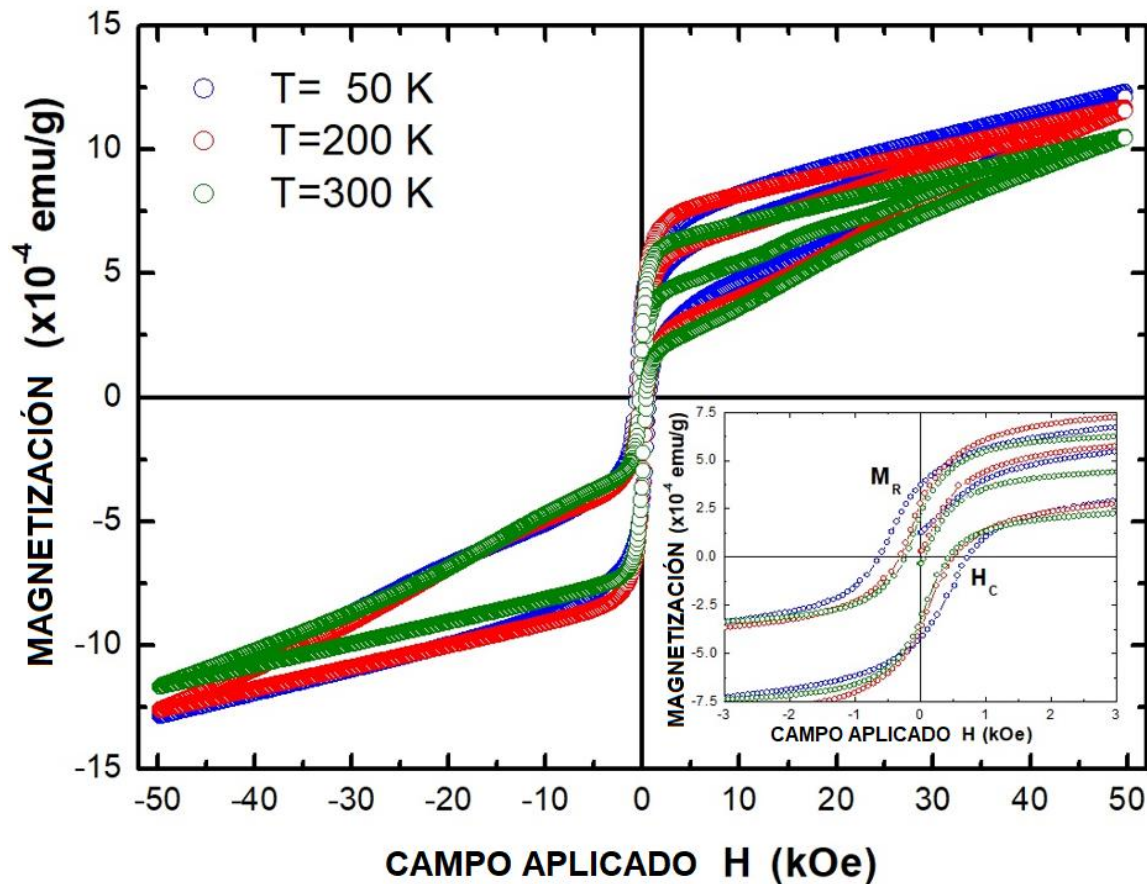
Las mediciones realizadas de susceptibilidad magnética con respecto a la temperatura bajo campos magnéticos con intensidades de 1,0, 5,0 y 10 kOe, se realizaron siguiendo el procedimiento ZFC (se enfría primero la muestra y después se obtienen datos bajo la aplicación del campo magnético mientras se aumenta la temperatura) y FC (hay toma de datos mientras se enfría la muestra con un campo magnético inicial).

**Figura 3-11:** Curvas de susceptibilidad magnética ZFC y FC en función de la temperatura con la aplicación de campos magnéticos externos para  $Dy_2Bi_2Fe_4O_{12}$



Los resultados muestran una irreversibilidad magnética fuerte entre las curvas ZFC y FC (figura 3-11). Este comportamiento se debe a que los cationes  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ , en el grupo espacial Pnma, no asumen una distribución de superestructura ordenada. Con lo cual, el intercambio de potencial entre los momentos ferromagnéticos, asociados a los cationes  $\text{Fe}^{3+}$ , son alterados debido al desorden del espín magnético de  $\text{Dy}^{3+}$ . Con el incremento del campo magnético aplicado, se esperaría que la temperatura de irreversibilidad se desplazara hacia valores bajos de temperatura, pero como este valor está por fuera del rango de mediciones del sistema, no se logra observar. Otra explicación para irreversibilidad magnética es la ocurrencia de distorsiones octaédricas fuera de fase a lo largo de los ejes cristalográficos b y c, produciendo inclinaciones sobre los momentos magnéticos de  $\text{Fe}^{3+}$ , que contribuyen a los efectos de anisotropía en el material.

**Figura 3-12:** Curvas de histéresis a temperatura constante en función del campo aplicado para  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ . El recuadro muestra la magnetización remanente y el campo coercitivo.





Para los tres campos magnéticos aplicados, no hubo cambios significativos en la respuesta magnética de la curva FC, para el rango de temperatura trabajado. Puede ser explicado a través del carácter ferromagnético de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , ya que se presume que la temperatura de Curie se encuentra en un régimen de temperaturas superiores a las observadas durante el proceso de caracterización magnética.

Con las curvas isotérmicas de magnetización en función del campo magnético aplicado (hasta  $\pm 50$  kOe), se observa, mediante la histéresis del material, que  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  es de naturaleza ferromagnética por debajo de los 300 K y probablemente muy por encima de este valor, ya que con la configuración instrumental no se pudo observar la temperatura de Curie. Estas curvas de histéresis son muy estrechas, con pequeños campos coercitivos (entre 500 y 700 Oe) y magnetización remanente (entre  $2,15 \times 10^{-4}$  emu/g y  $3,25 \times 10^{-4}$  emu/g), pero con magnetización de saturación inalcanzable porque para campos superiores a 5 kOe, hay una tendencia lineal de crecimiento de magnetización con el aumento del campo aplicado.

El carácter lineal que se presenta en la aplicación de campos mayores a 5 kOe, se debe a la presencia significativa de granos nanométricos que desacoplan las paredes de dominios ferromagnéticos, dando lugar a un comportamiento de tipo superparamagnético, donde los pequeños dominios limitados por las fronteras de grano, pierden su carácter ferromagnético, comportándose como un grupo de espines independientes.

Los parámetros que relacionan la respuesta magnética blanda de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , son consistentes con los valores obtenidos en perovskitas dobles, como en  $\text{La}_2\text{FeMO}_6$  [98], al igual que en perovskitas híbridas dopadas con Manganese [99].



## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

La síntesis de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  bajo la técnica de estado sólido, con diferentes tratamientos térmicos, dieron como resultado un material con fase mayoritaria del 99,3%. El refinamiento demuestra que es un material de tipo perovskita, con estructura ortorrómbica (grupo espacial  $\text{Pnma}$  #62), que posee distorsiones sobre el octaedro  $\text{FeO}_6$ , y en el cual no es posible distinguir los cationes  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  ya que ambos poseen un radio atómico y un número de oxidación similar. El factor de tolerancia calculado fue de  $\tau=0,9031(1)$ , junto con sus parámetros reticulares que dan un valor de volumen de celda de  $V_{cu}=236,3171(3) \text{ \AA}^3$ .

Las microfotografías resultantes de la microscopía electrónica muestran un material con relativa difusión granular y porosidad, compuesta por dos tamaños de grano mayoritarios, que en promedio son de 850 nm y 180 nm, correspondientes al 71,2% y al 28,8 % del total de la composición. Además, el espectro EDS mostró que en la síntesis de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  no hubo un gran porcentaje de impurezas, y la composición obtenida fue del 98,5% con respecto a los valores estequiométricos calculados de la fórmula química.

El análisis óptico, hecho a través de reflectancia difusa, mostró la ocurrencia de tres puntos de absorción que están relacionados con la vibración entre enlaces interatómicos, y que se ajusta a los valores reportados en perovskitas dobles con grupo espacial  $\text{Pnma}$ . La obtención de la banda prohibida, con el modelo de Kubelka-Munk, reveló la característica semiconductor de la perovskita, con  $E_g=1,88(1) \text{ eV}$ , que es similar a la energía de gap de algunos semiconductores usados en celdas solares.

Las curvas eléctricas de corriente contra voltaje arrojaron una respuesta no lineal, con carácter resistivo muy similar a la de un diodo varistor. Esto se debe en gran medida al carácter granular y a las diferentes interfaces granito/granito que configuraban barreras de potencial. La respuesta eléctrica también tiene una contribución microscópica, dada por el desorden catiónico estructural y las fuertes distorsiones octaédricas, que tienden a obstruir la interconectividad de las diferentes regiones granulares en un medio que registra una

porosidad considerable (24,9%). La respuesta no lineal quedó establecida mediante la figura de mérito y el coeficiente  $\alpha$ , que caracterizan a materiales de tipo cerámicos. Con respecto a la permitividad eléctrica compleja, se observó una respuesta diversificada del transporte de carga eléctrica intergranular e intragranular, con una predisposición a los efectos de polarización de Maxwell-Wagner debido a la concentración de carga en las fronteras de granito y las porosidades.

La susceptibilidad magnética en función de la temperatura (10 K – 320 K) en presencia de campos magnéticos, presenta datos característicos de sistemas con ordenamiento de momentos magnéticos, pero también con fuertes efectos de anisotropía, evidenciados en la irreversibilidad magnética entre las curvas ZFC y FC, a causa de las inhomogeneidades morfológicas y estructurales de  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  que afectan el orden de largo alcance entre los dominios magnéticos. El tipo de ordenamiento magnético de la perovskita doble es ferromagnético, observado a través de la ocurrencia de histéresis en las curvas de magnetización para todos los valores de temperatura evaluados. Los valores bajos del campo coercitivo permiten clasificar a  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  como un ferromagneto blando. La combinación entre la naturaleza semiconductor y ferromagnética en esta perovskita doble, con bajos valores de campo coercitivo y magnetización remanente, sugieren que este material puede tener aplicación en sensores magnéticos y en dispositivos espintrónicos.

## 4.2 Recomendaciones


Ya se había mencionado en los resultados (resultados sobre la constante dieléctrica) que se podrían mejorar sustancialmente las propiedades eléctricas si se redujera el nivel de porosidad junto con el tamaño de granito. De manera que, se pueden considerar otras técnicas de síntesis para  $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  para luego reevaluar su característica magnética y su respuesta eléctrica.

Se podrían hacer cálculos de las bandas de energía con la teoría del funcional de densidad (DFT), y con ello predecir la estructura de mínima energía, la estructura de bandas y las contribuciones de los orbitales atómicos. También faltan análisis sobre las propiedades termofísicas y realizar el estudio de la expansión del cristal mediante el cambio de volumen

en dependencia con la temperatura, el cálculo del calor específico a volumen constante y presión constante, al igual que la temperatura de Debye.

# A. Producto Académico

J MATER RES TECHNOL. 2020;9(xx):10686-10697




Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

## jmr&t

Journal of Materials Research and Technology


<https://www.journals.elsevier.com/journal-of-materials-research-and-technology>



---

**Original Article**

## Study of the microstructure and the optical, electrical, and magnetic feature of the $\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ferromagnetic semiconductor



J.A. Nieto Camacho<sup>a</sup>, J.A. Cardona Vásquez<sup>a</sup>, A. Sarmiento Santos<sup>b</sup>,  
D.A. Landínez Téllez<sup>a</sup>, J. Roa-Rojas<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá DC, Colombia  
<sup>b</sup> Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Tunja 150008, Colombia

---

<p><b>ARTICLE INFO</b></p> <p>Article history: Received 20 May 2020 Accepted 22 July 2020</p> <p><b>Keywords:</b> Crystal structure Ferromagnetic perovskite-like material Optical band gap Electric feature Semiconductor character</p>	<p><b>ABSTRACT</b></p> <p>With the aim to produce a material with magnetic and semiconductor properties, a lanthanide bismuth-ferrite type material is proposed in this work. Polycrystalline samples of <math>\text{Dy}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}</math> were produced following the standard solid-state reaction method. Structural characterization through the X-ray diffraction technique evidences that the synthesized ceramic crystallizes in a perovskite-like orthorhombic structure, belonging to the Pnma (#62) space group. Scanning electron microscopy images revealed the granular nature of the samples with mean grain sizes of nanometric order. X-ray energy dispersion spectra allowed establishing that in the samples there are no elements different from those expected in the stoichiometric proportions suggested by the chemical formula of the compound. Studies of electrical behavior were carried out using I-V curves and electrical permittivity as a function of frequency and temperature, which show the diode varistor feature of this material with a marked Maxwell-Wagner-type trend. The semiconductor band gap was determined from the analysis of diffuse reflectance spectra that reveal <math>E_g = 1.88</math> eV. Temperature-dependent magnetization curves for applied fields of 1.0, 5.0 and 10 kOe showed the behavior expected for ferromagnetic type materials, with strong evidence of magnetic frustration causing irreversibility in curves obtained from Zero Field Cooling and Field Cooled measurement procedures. The magnetization hysteresis curves at temperatures of 50, 200 and 300 K exhibit a ferromagnetic response with evidence of superparamagnetic effects due to the significant presence of nano-sized ferromagnetic grains. Based on the obtained results, it can be affirmed that the material behaves like a soft ferrimagnetic semiconductor with low coercive field (between 500 Oe and 700 Oe) and remnant magnetization (between <math>2.15 \times 10^{-4}</math> emu/g and <math>3.25 \times 10^{-4}</math> emu/g) that would have eventual technological implications in the spintronic industry.</p> <p>© 2020 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/</a>).</p>
--	---

---

\* Corresponding author.  
E-mail: [jroar@una.edu.co](mailto:jroar@una.edu.co) (J. Roa-Rojas).  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.073>  
2238-7854/© 2020 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## Bibliografía

- [1] G. Kieslich, S. Sun, and A. K. Cheetham, "Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: New tricks for an old dog," *Chem. Sci.*, vol. 5, no. 12, pp. 4712–4715, Oct. 2014, doi: 10.1039/c4sc02211d.
- [2] Yuanbing Mao, Hongjun Zhou, and Stanislaus S. Wong, "Synthesis, Properties, and Applications of Perovskite-Phase Metal Oxide Nanostructures Properties of Perovskite Systems," *Mater. Matters*, vol. 5, no. 2, p. 50, 2010.
- [3] S. Jiang *et al.*, "A new class of high-entropy perovskite oxides," *Scr. Mater.*, vol. 142, pp. 116–120, 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040.
- [4] H. W. Eng, P. W. Barnes, B. M. Auer, and P. M. Woodward, "Investigations of the electronic structure of d0 transition metal oxides belonging to the perovskite family," *J. Solid State Chem.*, vol. 175, no. 1, pp. 94–109, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0022-4596(03)00289-5.
- [5] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, "The perovskite structure - A review of its role in ceramic science and technology," *Materials Research Innovations*, vol. 4, no. 1. Springer New York, pp. 3–26, Nov. 13, 2000, doi: 10.1007/s100190000062.
- [6] A. S. Cavichini *et al.*, "Exotic magnetism and spin-orbit-assisted Mott insulating state in a 3d-5d double perovskite," *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 5, p. 054431, Feb. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.054431.
- [7] M. W. Lufaso and P. M. Woodward, "Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 57, no. 6, pp. 725–738, Dec. 2001, doi: 10.1107/S0108768101015282.
- [8] J. A. Cuervo-Farfán *et al.*, "Structural, magnetic, dielectric and optical properties of the Eu2Bi2Fe4O12 bismuth-based low-temperature biferroic," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 24, pp. 20942–20951, Dec. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-

- 0238-z.
- [9] G. King and P. M. Woodward, "Cation ordering in perovskites," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 28, pp. 5785–5796, Jul. 2010, doi: 10.1039/b926757c.
- [10] Y. Shimakawa and T. Saito, "A-site magnetism in A-site-ordered perovskite-structure oxides," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 249, no. 3, pp. 423–434, Mar. 2012, doi: 10.1002/pssb.201147477.
- [11] S. Sahoo, P. K. Mahapatra, and R. N. P. Choudhary, "The structural, electrical and magnetoelectric properties of soft-chemically-synthesized SmFeO<sub>3</sub> ceramics," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 3, Dec. 2015, doi: 10.1088/0022-3727/49/3/035302.
- [12] A. S. Mahapatra, A. Mitra, A. Mallick, A. Shaw, J. M. Greneche, and P. K. Chakrabarti, "Modulation of magnetic and dielectric property of LaFeO<sub>3</sub> by simultaneous doping with Ca<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup>-ions," *J. Alloys Compd.*, vol. 743, pp. 274–282, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.207.
- [13] R. D. Kumar and R. Jayavel, "Synthesis, morphology and optical properties of LaFeO<sub>3</sub> nanospheres," in *AIP Conference Proceedings*, 2014, vol. 1591, pp. 315–317, doi: 10.1063/1.4872585.
- [14] S. S. K. Reddy *et al.*, "Study of Mn doped multiferroic DyFeO<sub>3</sub> ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 6148–6155, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.02.010.
- [15] G. Srinivasan, A. N. Slavin, A. M. BALBASHOV, G. V. KOZLOV, A. A. MUKHIN, and A. S. PROKHOROV, "SUBMILLIMETER SPECTROSCOPY OF ANTIFERROMAGNETIC DIELECTRICS: RARE-EARTH ORTHOFERRITES," in *High Frequency Processes in Magnetic Materials*, WORLD SCIENTIFIC, 1995, pp. 56–98.
- [16] E. Haye *et al.*, "Properties of rare-earth orthoferrites perovskite driven by steric hindrance," *J. Alloys Compd.*, vol. 657, pp. 631–638, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.135.
- [17] U. Nuraini and S. Suasmoro, "Crystal structure and phase transformation of BiFeO<sub>3</sub> multiferroics on the temperature variation," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 817, p.



- 012059, Apr. 2017, doi: 10.1088/1742-6596/817/1/012059.
- [18] J. A. Nieto Camacho, J. A. Cardona Vásquez, A. Sarmiento Santos, D. A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas, "Study of the microstructure and the optical, electrical, and magnetic feature of the Dy<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ferromagnetic semiconductor," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 5, pp. 10686–10697, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.07.073.
- [19] J. Even, G. Giorgi, C. Katan, H. Kawai, and K. Yamashita, *Organic-inorganic halide perovskite quasi-particle nature analysis via the interplay among classic solid-state concepts, density functional, and many-body perturbation theory*. CRC Press, 2017.
- [20] R. J. D. Tilley, *Perovskites: Structure-Property Relationships*. Willey, 2016.
- [21] T. Wolfram and S. Ellialtıoglu, *Electronic and Optical Properties of D -Band Perovskites*. Cambridge University Press, 2006.
- [22] A. K. Kundu, *Magnetic Perovskitesm, Synthesis, Structures and Physical Properties*, no. 2016. Srpinge, 2016.
- [23] T. Kubo and H. Nozoye, "Microscopic properties of the SrTiO<sub>3</sub>(100) surface," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 72, no. 8, pp. S277–S280, Apr. 2001, doi: 10.1007/s003390100662.
- [24] J. B. Goodenough and J. S. Zhou, "Localized to Itinerant Electronic Transitions in Transition-Metal Oxides with the Perovskite Structure," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 10. Springer, pp. 2980–2993, 1998, doi: 10.1021/cm980276u.
- [25] A. M. Glazer, "The classification of tilted octahedra in perovskites," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 28, no. 11, pp. 3384–3392, Nov. 1972, doi: 10.1107/s0567740872007976.
- [26] C. J. Howard and H. T. Stokes, "Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 54, no. 6, pp. 782–789, Dec. 1998, doi: 10.1107/S0108768198004200.

- [27] P. M. Woodward, "Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 44–66, Feb. 1997, doi: 10.1107/S0108768196012050.
- [28] R. ROY, "Multiple Ion Substitution in the Perovskite Lattice," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 12, pp. 581–588, Dec. 1954, doi: 10.1111/j.1151-2916.1954.tb13992.x.
- [29] Y. Kawasaki *et al.*, "NMR study of successive magnetic transitions in the A-site ordered perovskite LaMn<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub>," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 63, no. 3, pp. 640–643, Aug. 2013, doi: 10.3938/jkps.63.640.
- [30] M. Bieringer *et al.*, "Cation ordering, domain growth, and zinc loss in the microwave dielectric oxide Ba<sub>3</sub>ZnTa<sub>2</sub>O<sub>9-δ</sub>," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 2, pp. 586–597, Jan. 2003, doi: 10.1021/cm020461e.
- [31] M. Ducau, K. S. Suh, J. Senegas, and J. Darriet, "Crystal structure and NMR studies of a cubic perovskite. The fluoride NaBaLiNiF<sub>6</sub>," *Mater. Res. Bull.*, vol. 27, no. 9, pp. 1115–1123, Sep. 1992, doi: 10.1016/0025-5408(92)90251-T.
- [32] V. M. Talanov, M. V. Talanov, and V. B. Shirokov, "Group-theoretical study of cationic ordering in perovskite structure," *Crystallogr. Reports*, vol. 59, no. 5, pp. 650–661, Sep. 2014, doi: 10.1134/S1063774514050186.
- [33] V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie," *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, May 1926, doi: 10.1007/BF01507527.
- [34] A. E. Fedorovskiy, N. A. Drigo, and M. K. Nazeeruddin, "The Role of Goldschmidt's Tolerance Factor in the Formation of A<sub>2</sub>BX<sub>6</sub> Double Halide Perovskites and its Optimal Range," *Small Methods*, vol. 4, no. 5, p. 1900426, May 2020, doi: 10.1002/smt.201900426.
- [35] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, and Z. Guo, "Formability of ABX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 64, no. 6, pp. 702–707, Dec. 2008, doi: 10.1107/S0108768108032734.
- [36] N. F. Atta, A. Galal, and E. H. El-Ads, "Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications," in *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, InTech, 2016.

- [37] S. T. Thornton and A. Rex, *Modern Physics for Scientists and Engineers: 4th edition*, vol. 4. 2013.
- [38] M. N. O. Sadiku, *Elements of Electromagnetics, Second Edition*. Oxford University Press, 1989.
- [39] H. Y. Chang, S. H. Kim, M. O. Kang, and P. S. Halasyamani, "Polar or nonpolar? A+ cation polarity control in A<sub>2</sub>Ti(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (A = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 19, pp. 6865–6873, May 2009, doi: 10.1021/ja9015099.
- [40] K. Daum Machado, *Teoria do Eletromagnetismo - Vol 1*. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2000.
- [41] H. I. Hsiang, K. Y. Lin, F. S. Yen, and C. Y. Hwang, "Effects of particle size of BaTiO<sub>3</sub> powder on the dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene fluoride composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 15, pp. 3809–3815, Aug. 2001, doi: 10.1023/A:1017946405447.
- [42] W. Gao and N. M. Sammes, "An Introduction to Electronic and Ionic Materials." 1999.
- [43] D. R. Askeland, "The Science and Engineering of Materials," *Eur. J. Eng. Educ.*, vol. 19, no. 3, p. 380, 1994, doi: 10.1080/03043799408928327.
- [44] M. W. Lufaso, P. W. Barnes, and P. M. Woodward, "Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using SPuDS," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 62, no. 3, pp. 397–410, Jun. 2006, doi: 10.1107/S010876810600262X.
- [45] F. Orlandi *et al.*, "Structural and electric evidence of ferrielectric state in Pb<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub> double perovskite system," *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 19, pp. 10283–10290, Oct. 2014, doi: 10.1021/ic501328s.
- [46] Y. Q. Huang, J. Su, Q. F. Li, D. Wang, L. H. Xu, and Y. Bai, "Structure, optical and electrical properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> single crystal," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 563, pp. 107–112, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.physb.2019.03.035.

- [47] N. A. Spaldin, *Magnetic materials: Fundamentals and applications*, vol. 9780521886. 2010.
- [48] R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*, vol. 9780198570752. 2010.
- [49] S. Blundell and D. Thouless, *Magnetism in Condensed Matter*, vol. 71, no. 1. 2003.
- [50] Y. M. Poplavko, *Electronic Materials. Principles and Applied Science*. Elsevier, 2019.
- [51] M. Reis, *Fundamentals of Magnetism*. 2013.
- [52] S. N. Achary, O. D. Jayakumar, and A. K. Tyagi, "Multiferroic materials," in *Functional Materials*, Elsevier Inc., 2012, pp. 155–191.
- [53] Suk-joong L. Kang, *Sintering. Densification, Grain Growth and Microstructure*. Elsevier Ltd, 2005.
- [54] Z. Z. Fang, *Sintering of Advanced Materials*. 2010.
- [55] M. N. Rahaman, *Sintering of ceramics*. 2007.
- [56] A. Clearfield, J. H. Reibenspies, and N. Bhuvanesh, *Principles and Applications of Powder Diffraction*. 2009.
- [57] G. Will, *Powder diffraction: The rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. 2006.
- [58] Tilley and R. J. D., *Crystals and Crystal Structures*. 2006.
- [59] V. Pecharsky, P. Zavalij, J. R. Votano, M. Parham, and L. H. Hall, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition*. 2008.
- [60] H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallogr.*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, Jan. 1967, doi: 10.1107/s0365110x67000234.
- [61] D. S. J. B. Robert E., *Powder Diffraction Theory and Practice*. 2008.
- [62] R. Dinnebier, A. Leineweber, and J. Evans, *Rietveld Refinement Practical Powder*

*Diffraction Pattern Analysis using TOPAS*. 2019.

- [63] N. Tanaka, *Scanning transmission electron microscopy of nanomaterials: Basics of imaging and analysis*. Imperial College Press, 2014.
- [64] D. J. Stokes, *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. Wiley, 2008.
- [65] V. Kazmiruk, *Scanning Electron Microscopy*. Rijeka: InTech, 2012.
- [66] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [67] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer, 2018.
- [68] R. W. Frei and J. . D. MacNeil, *Diffuse Reflectance Spectroscopy in Enviromental Problem-Solving*. CRC Press, 1973.
- [69] W. W. Wendlandt, *Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1968.
- [70] H. M. Niemz, *Laser-Tissue Interactions. Fundamentals and Applications*. Springer, 1996.
- [71] G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods, Applications*. New York: Springer-Verlag, 1969.
- [72] B. Hapke, *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2012.
- [73] S. Jacquemoud and S. Ustin, *Leaf Optical Properties*. Cambridge University Press, 2019.
- [74] I. J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Dover books, 1975.
- [75] S. Foner, "Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, Jul. 1959, doi: 10.1063/1.1716679.
- [76] F. Fiorillo, *Measurement And Characterization of Magnetic Materials*. Elsevier,

- 2004.
- [77] A. C. Larson, R. B. Von, and D. Lansce, "LAUR 86-748 © GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM," 2004.
- [78] P. M. Woodward, "Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 32–43, Feb. 1997, doi: 10.1107/S0108768196010713.
- [79] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [80] M. J. Mehl *et al.*, "The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 1," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 136, pp. S1–S828, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.commatsci.2017.01.017.
- [81] C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-ray diffraction: a practical approach*. New York: Plenum Press Publishing, 1998.
- [82] M. Saleem, "Effect of zinc acetate concentration on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by Sol-Gel method," *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 7, no. 23, Jun. 2012, doi: 10.5897/ijps12.219.
- [83] S. Vasala and M. Karppinen, "A<sub>2</sub>B'B'O<sub>6</sub> perovskites: A review," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 43, no. 1–2. Elsevier Ltd, pp. 1–36, May 01, 2015, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001.
- [84] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis," *Nature Methods*, vol. 9, no. 7. pp. 671–675, Jul. 28, 2012, doi: 10.1038/nmeth.2089.
- [85] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *Phys. status solidi*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.
- [86] K. Kharel and A. Freundlich, "Design of wide bandgap (1.7 eV-1.9 eV) III-V dilute nitride quantum-engineered solar cells for tandem application with silicon," in *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices VII*, Feb.

- 2018, vol. 10527, p. 12, doi: 10.1117/12.2290053.
- [87] C. Persson, "Electronic and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 5, p. 053710, Mar. 2010, doi: 10.1063/1.3318468.
- [88] A. Nakane *et al.*, "Quantitative determination of optical and recombination losses in thin-film photovoltaic devices based on external quantum efficiency analysis," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 6, p. 064505, Aug. 2016, doi: 10.1063/1.4960698.
- [89] G. Blatter and F. Greuter, "Carrier transport through grain boundaries in semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 6, pp. 3952–3966, Mar. 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.33.3952.
- [90] C. R. M. Grovenor, "Grain boundaries in semiconductors," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 18, no. 21, pp. 4079–4119, Jul. 1985, doi: 10.1088/0022-3719/18/21/008.
- [91] F. Greuter and G. Blatter, "Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 5, no. 2, pp. 111–137, Feb. 01, 1990, doi: 10.1088/0268-1242/5/2/001.
- [92] A. Vojta, Q. Wen, and D. R. Clarke, "Influence of microstructural disorder on the current transport behavior of varistor ceramics," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 51–62, Jul. 1996, doi: 10.1016/0927-0256(96)00011-0.
- [93] G. Zhao, R. P. Joshi, V. K. Lakdawala, and H. P. Hjalmarson, "Electro-thermal simulation studies for pulsed voltage induced energy absorption and potential failure in microstructured ZnO varistors," in *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Aug. 2007, vol. 14, no. 4, pp. 1007–1015, doi: 10.1109/TDEI.2007.4286541.
- [94] A. I. Dedyk, A. D. Kanareykin, E. A. Nenasheva, J. V. Pavlova, and S. F. Karmanenko, "I-V and C-V characteristics of ceramic materials based on barium strontium titanate," *Tech. Phys.*, vol. 51, no. 9, pp. 1168–1173, Sep. 2006, doi: 10.1134/S1063784206090106.

- [95] K. Bavelis, E. Gjonaj, and T. Weiland, "Modeling of electrical transport in Zinc Oxide varistors," *Adv. Radio Sci*, vol. 12, pp. 29–34, 2014, doi: 10.5194/ars-12-29-2014.
- [96] A. Jiingel, *Quasi-hydrodynamic Semiconductor Equations*. Berlin: Birkhauser Verlag, 2001.
- [97] F. Kremer and A. Schönals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin: Springer-Verlag, 2003.
- [98] H. R. Fuh, K. C. Weng, Y. P. Liu, and Y. K. Wang, "New ferromagnetic semiconductor double perovskites:  $\text{La}_2\text{FeMO}_6$  ( $M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{and Ir}$ )," *J. Alloys Compd.*, vol. 622, pp. 657–661, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.10.010.
- [99] L. Ren *et al.*, "Tuning Magnetism and Photocurrent in Mn-Doped Organic-Inorganic Perovskites," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 7, pp. 2577–2584, Apr. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcllett.0c00034.