



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

***Producción y propiedades físicas de  
nuevas perovskitas complejas del  
tipo  $RAMO_x$  ( $R=La, Nd, Sm, Eu$ ;  $A=Sr, Bi$ ;  
 $M= Ti, Mn, Fe$ )***

**Javier Alonso Cuervo Farfán**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica  
Bogotá D.C., Colombia  
2021

***Producción y propiedades físicas de  
nuevas perovskitas complejas del  
tipo RAMO<sub>x</sub> (R=La, Nd, Sm, Eu; A=Sr, Bi;  
M= Ti, Mn, Fe)***

**Javier Alonso Cuervo Farfán**

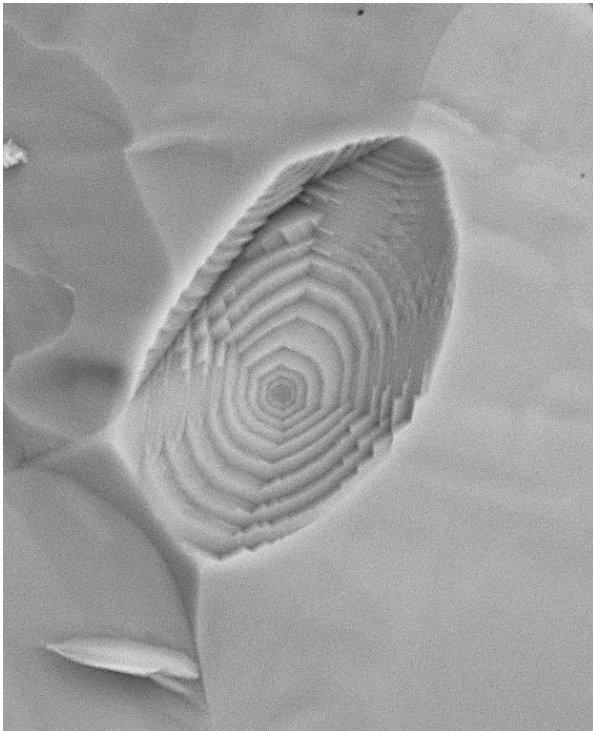
Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Doctor en Ingeniería**

Director:  
Jairo Roa Rojas, Ph.D.

Línea de Investigación:  
Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos y Compuestos  
Grupo de Investigación:  
Grupo de Física de Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica  
Bogotá D.C., Colombia  
2021

*A mis padres, hermanos y sobrinos...*



*“En medio de cada paso hay una travesía, en cada hoja de papel hay un escrito inquietante y... entre travesía e inquietud hay un mundo mágico explorado”*

*Javier C<sup>F</sup>.*

## **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.

---

Nombre: Javier Alonso Cuervo Farfán

Fecha: 30/07/2021

## Agradecimientos

*La vida cada día nos regala nuevos retos y satisfacciones, lo importante es saber convertir esos retos y cada momento vivido en oportunidades, felicidad, metas cumplidas y en esas satisfacciones. Es así como cruzan en nuestro camino para ayudarnos con este objetivo personas e instituciones que van a seguir en nuestro corazón en forma gratificante, ya que son humanos y vehículos ligados a cumplir nuestras metas, por esto agradezco a:*

*Mi director de tesis, mí apreciado Profesor Dr. Jairo Roa Rojas, por su confianza, sus enseñanzas invaluable, colaboración y apoyo durante el desarrollo de este trabajo.*

*Al profesor David Arsenio Landínez Téllez, y al Grupo de Física de Nuevos Materiales (GFNM), por sus valiosos consejos, apoyo y colaboración.*

*A la profesora Miryam Rincón Joya, por ser jurado de la disertación de este documento, por sus aportes, su disposición y ayuda con contactos en el momento de la realización de la pasantía.*

*Al profesor y amigo, Carlos Arturo Parra Vargas, del Grupo de Física de Materiales (GFM) de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia por su contante colaboración con el préstamo del equipo donde se obtuvieron las medidas magnéticas durante el desarrollo del presente trabajo y por sus contribuciones como jurado de esta disertación.*

*A los profesores Jhon Jairo Olaya Flórez de ingeniería UNAL y Lucio Strazzabosco Dorneles de la Universidade Federal de Santa María Brasil, por sus aportes al ser jurados de la disertación de este escrito.*

*Al profesor Juan Gabriel Ramírez Rojas del departamento de física de la Universidad de los Andes, por su apoyo con algunas medidas magnéticas que sirvieron para corroborar datos de magnetización preexistentes.*

*A los profesores (as) y amigos, Ducinei Garcia, José Antônio Eiras, Fabio Luis Zabotto, del Grupo de Materiais Ferroicos (GMF) del Departamento de Física de la Universidade Federal de São Carlos en Brasil, por su cariño, colaboración, enseñanzas y buena disposición durante el desarrollo de la pasantía y con el préstamo del equipo en donde se tomaron algunas medidas de*

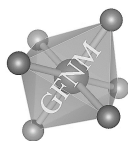
*transporte eléctrico, las cuales fueron importantes para el cumplimiento de algunos de los objetivos fijados.*

*A mis compañeros y amigos, Diana Elizabeth Saavedra Mesa, José Mauricio Cubillos Cadena (incondicionales en momentos de estudio y travesía), Jorge Ignacio Villa, Diego Seite, Flávia Regina Estrada, André Mariño, Diana Milena Aljure, Johnny Jaramillo, Jerónimo Grisales, Andrés Garzón, Queeny Madueño Pinto, Laura Teresa Corredor, Doris Cadavid y Juliana Benavides, por la amistad y motivación que de ellos he recibido. Y muy especialmente a Iván Supelano García (GFM), Flavio Paulo Milton (GMF) y Jorge Andrés Cardona Vásquez (GFNM), pues han sido sus consejos, amistad y conocimientos los que orientaron parte del desarrollo de este trabajo.*

*A los operarios de los diferentes equipos de medición, Rosa Julieth Cifuentes Guzmán, Blanca Myriam Calle Aristizábal, Hugo Martínez, Natalia Zanardi (GMF), Francisco Picon (GMF).*

*A toda mi familia, por su cariño, recomendaciones y comprensión; y por acompañarme en cada sueño y meta que me he propuesto y he logrado. En particular a mis padres Inés Farfán de Cuervo y Emilio Cuervo Moreno, mis hermanos Claudia Patricia, Diana Isabel y Esteban Enrique y, mis sobrinos Laura Natalia, María Alejandra, Diego Andrés, Paula Daniela y Mónica Ximena por ofrecerme su apoyo incondicional, pues gracias a ellos y a sus enseñanzas mis pasos han sido certeros.*

*A la Universidad Nacional de Colombia (UNAL), a la Facultad de Ingeniería UNAL, a la Facultad de Ciencias UNAL, a la Dirección de Relaciones Exteriores (DRE) UNAL, al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (Convocatoria Becas Nacionales 617-Colciencias-actual MINCIENCIAS), a la Universidade Federal de São Carlos, a la Universidad de los Andes y a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Pues gracias a su apoyo económico y sus instalaciones, como instituciones permitieron la realización y culminación de mi desarrollo profesional y del presente escrito.*



## Resumen

Las estructuras cristalinas de las nuevas perovskitas complejas que componen la familia  $RAMO_x$  ( $R = La, Nd, Sm, Eu$ ;  $A = Sr, Bi$ ;  $M = Ti, Mn, Fe$ ), difirieron en sus propiedades debido a que los elementos que las conforman, al ser acoplados, crean enlaces que a pesar de cristalizar en el mismo grupo espacial  $Pnma$  o  $Pbnm$  (# 62) presentan ligeros cambios originados por las características magnéticas, eléctricas, de radio iónico y por el enlace iónico o covalente de los diferentes elementos químicos que las componen. Además, se observan pequeñas diferencias en las posiciones atómicas y parámetros reticulares en la estructura con fase mayoritaria encontrada (>98% de pureza), lo que conduce a la vez a diferencias dadas por distorsiones o inclinación de sus octaedros  $B-O_6$ , que al haber sido expuestas a diferentes mecanismos mecánicos, eléctricos, magnéticos o térmicos, dan origen a propiedades características de cada una de las siete fórmulas estequiométricas sintetizadas y posteriormente analizadas en este documento.

Las muestras policristalinas se produjeron por medio del método de síntesis de reacción de estado sólido. Durante los diferentes procesos térmicos aplicados se obtuvo la evolución cristalina con desaparición de las reflexiones propias de los óxidos precursores a partir de los cuales fueron sintetizadas las muestras hasta la obtención de la fase cristalográfica final. El refinamiento Rietveld, mediante el uso del software GSAS, permitió obtener la estructura en que cristalizó cada compuesto y sus parámetros tanto cristalográficos como de confianza. El estudio microestructural, a través de imágenes que se obtuvieron por medio del SEM, mostró un buen grado de compactación de los granos, resultado cotejado con medidas de densidad aparente que permitieron confirmar porosidades inferiores al 20%. En algunas muestras se observó la coexistencia de amplias diferencias de tamaño de grano que ocasionaron variaciones en las respuestas ante la aplicación de campos eléctricos y magnéticos. El sistema de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado al SEM, facilitó el establecimiento de la composición efectiva de las muestras de acuerdo con el porcentaje estequiométrico de cada elemento químico en cada material. Las medidas del parámetro magnético dependiente de la temperatura y de magnetización en función del campo aplicado, revelaron comportamientos paramagnéticos, ferromagnéticos y ferrimagnéticos en varias composiciones. Las técnicas de caracterización eléctrica de corriente-voltaje (I-V) y de

resistividad en un rango amplio de temperatura (desde 60 K hasta 400 K, aproximadamente) pusieron en evidencia comportamientos de tipo semiconductor (alta resistividad a temperatura ambiente), semiconductor-termistor (baja resistividad a temperatura ambiente), mecanismos de transporte eléctrico donde intervienen polarones, tipo Mott (VRH) y tipo Efros-Shklovskii (ES) y que suministraron el cálculo de la energía de activación de cada mecanismo en algunas muestras. Medidas de permitividad en función de la temperatura con frecuencias constantes corroboraron los resultados de transporte eléctrico y mostraron relajaciones tipo Debye y Maxwell-Wagner en las muestras con más alta resistividad, con las cuales también a partir de curvas de Arrhenius se obtuvieron las energías de activación y se pudo deducir la probabilidad de transiciones de carácter eléctrico o magnético. Estos materiales tipo perovskita exhibieron una amplia gama de resistividades, correlacionadas con el gap de energía óptico obtenido en algunas muestras. La coexistencia de parámetros magnéticos y eléctricos a temperaturas similares sugirieron la existencia de acoplamientos magneto-eléctricos (algunos corroborados con cálculos de polarización a través de medidas de corriente piroeléctrica), así como la coexistencia de comportamientos semiconductores y ferromagnéticos a temperatura ambiente que potencializan eventuales aplicaciones propias de tecnologías inmersas en la industria de la espintrónica, de grabación de información, de sensores magnéticos y de temperatura, entre otras.

**Palabras clave:** Perovskita, ferromagnetismo, ferrimagnetismo, acoplamiento magnetoeléctrico, impedancia compleja, piroelectricidad, semiconductor magnético.



## Abstract

The crystalline structure of the new complex perovskites of the  $\text{RAMO}_x$  ( $R = \text{La, Nd, Sm, Eu}$ ;  $A = \text{Sr, Bi}$ ;  $M = \text{Ti, Mn, Fe}$ ) family and their subfamilies differ in their properties due to the fact that the elements that make them up when coupled create bonds that despite crystallizing in the same space group  $\text{Pnma}$  or  $\text{Pbnm}$  (# 62), show slight changes caused by the magnetic, electrical, ionic radio characteristics and by the ionic or covalent coupling of the different chemical elements that compose them, in addition to small differences in the atomic positions and reticular parameters in the structure with the majority phase found (>98% purity), which at the same time leads to differences due to distortions or inclination of their  $\text{B-O}_6$  octahedra, which, having been exposed to different mechanical, electrical, magnetic or thermal stimuli, give rise to characteristic properties of each of the seven stoichiometric formulas synthesized and subsequently analyzed in this document.

Polycrystalline samples were produced by the solid-state reaction synthesis method. During the different sintering stages, the crystalline evolution was obtained with the disappearance of the reflections of the precursor oxides from which the samples were synthesized. The Rietveld refinement with the use of GSAS software allowed to obtain the structure in which each compound crystallized and its crystallographic and reliability factors. The microstructural study through images obtained by scanning electron microscopy (SEM) showed a good degree of compaction of the grains, a result compared with apparent density measurements that allowed to confirm porosities lower than 20%. In some samples the coexistence of wide differences in grain size that caused variations in the responses to electrical and magnetic stimuli was observed. The X-ray energy dispersion spectrometry (EDS) system coupled to the SEM, facilitated the establishment of the effective composition of the samples according to the stoichiometric percentage of each chemical element in each material. Measurements of the temperature-dependent magnetic parameter and of magnetization as a function of the applied field, revealed paramagnetic, ferromagnetic and ferrimagnetic behaviors in various compositions. The electrical characterization techniques of current-voltage (I-V) and resistivity in a wide range of temperature (from 60 K to 400 K, approximately) showed behaviors of the semiconductor type (high resistivity at room temperature), semiconductor-thermistor (low resistivity at

room temperature), electrical transport mechanisms involving polarons, Mott type (VRH) and Efros-Shklovskii type (ES) and that provided the calculation of the activation energy of each mechanism in some samples. Measurements of permittivity as a function of temperature with constant frequencies corroborated the electrical transport results and showed Debye and Maxwell-Wagner type relaxations in the samples with the highest resistivity, with which the activation energies were also obtained from Arrhenius curves and the probability of transitions of an electrical or magnetic nature could be deduced. These perovskite-type materials exhibited a wide range of resistivities, correlated with the optical energy gap obtained in some samples. The coexistence of magnetic and electrical parameters at similar temperatures suggested the existence of magneto-electrical couplings (some corroborated with polarization calculations through measurements of pyroelectric current), as well as the coexistence of semiconductor and ferromagnetic behaviors at room temperature. All this allows to visualize possible applications in technologies immersed in the spintronics industry, information recording, magnetic and temperature sensors, among others.

**Keywords:** Perovskite, ferromagnetism, ferrimagnetism, magneto-electric coupling, complex impedance, pyroelectricity, magnetic semiconductor.

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>VII</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XXIII</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>XXV</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1. REVISIÓN TEÓRICA</b> .....	<b>5</b>
1.1 Materiales tipo Perovskita .....	5
1.2 Magnetismo .....	12
1.3 Respuesta Dieléctrica.....	15
1.4 Mecanismos de Polarización .....	18
1.5 Mecanismos de conducción eléctrica.....	19
1.6 El Gap Óptico .....	20
<b>2. MATERIALES Y TÉCNICAS</b> .....	<b>23</b>
2.1 Método de Síntesis .....	24
2.1.1 Ruta de Síntesis por Reacción de Estado Sólido .....	24
2.2 Cálculo de la Densidad .....	28
2.3 Estructura Cristalina .....	30
2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	30
2.3.2 Método de Refinamiento Rietveld .....	32
2.4 Análisis microestructural y de composición.....	36
2.4.1 Método de estimación del tamaño de partícula .....	43
2.5 Técnica de Caracterización Magnética .....	44
2.6 Técnicas de Caracterización Eléctrica .....	48
2.6.1 Impedancia Compleja (I-C)-Frecuencímetro AC.....	49
2.6.2 Resistividad DC (Curvas R-T y V-I).....	52
2.6.3 Piroelectricidad.....	54
2.7 Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	56
<b>3. RESULTADOS</b> .....	<b>59</b>
3.1 Sub-grupo $Sr_{1.32}R_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ (R= Nd, Sm) .....	62
3.1.1 $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ .....	63
3.1.2 $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ .....	78
3.2 Subgrupo $Sr_{1.32}R_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ (R= Nd, Sm) .....	89
3.2.1 $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ .....	91

3.2.2	$Sr_{1.32}Sm_{2.68}Mn_{1.32}Ti_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ .....	105
3.3	Grupo $Bi_2R_2Fe_4O_{12}$ (R= La, Sm, Eu).....	115
3.3.1	$Bi_2La_2Fe_4O_{12}$ .....	117
3.3.2	$Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$ .....	127
3.3.3	$Bi_2Eu_2Fe_4O_{12}$ .....	141
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>159</b>
4.1	Conclusiones.....	159
4.2	Recomendaciones.....	162
<b>A.</b>	<b>Anexo: Sistemas de inclinación ortorrómbica (notación de Glazer).....</b>	<b>165</b>
<b>B.</b>	<b>Anexo: Artículos y ponencias.....</b>	<b>167</b>
<b>C.</b>	<b>Anexo: Densidad del Agua destilada a diferentes temperaturas .....</b>	<b>172</b>
<b>D.</b>	<b>Anexo: Cálculos para obtener las muestras (estequiometría) .....</b>	<b>173</b>
<b>E.</b>	<b>Anexo: Medidas I-V y V-I en elementos comerciales.....</b>	<b>175</b>
	<b>Referencias .....</b>	<b>177</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura I-1:</b> Propiedades físicas en algunos materiales tipo perovskita [10–13].	1
<b>Figura I-2:</b> Aplicaciones de algunos materiales tipo perovskita [1, 2, 14]. (Autor)	2
<b>Figura 1-1:</b> Estructura cristalina característica de un óxido tipo perovskita con fórmula $ABO_3$ . Idealmente, su estructura es cúbica, perteneciente al grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (Figura extraída para el material $BaSnO_3$ con el programa VESTA [11]). (Autor)	6
<b>Figura 1-2:</b> Estructura cúbica sin cambios estructurales $a^0a^0a^0$ .	7
<b>Figura 1-3:</b> Estructura con cambio de simetría por inclinación de octaedros. (Autor)	7
<b>Figura 1-4:</b> Activación de la polarización eléctrica debido al desplazamiento del catión B en la estructura tetragonal del $BaTiO_3$ , a) temperaturas superiores a $T_c$ , b) temperaturas inferiores a $T_c$ . (Autor)	8
<b>Figura 1-5:</b> Estructura de una perovskita cúbica compleja $A_2BB'O_6$ , en la que se observa una celda efectiva cúbica simple y la superestructura cúbica compleja con distribución de tipo centrada. (Autor)	9
<b>Figura 1-6:</b> Tipos de ordenamiento catiónico del sitio B en perovskitas: a) Sal de roca, b) capas y c) columnar [48]. (Modificado de Sami et al)	10
<b>Figura 1-7:</b> Vacancia de oxígeno con ordenamiento coherente (Autor).	10
<b>Figura 1-8:</b> Parámetros geométricos iónicos y reticulares usados en el cálculo del factor de tolerancia de Goldschmidt $\tau_G$ . (Autor)	11
<b>Figura 1-9:</b> Momento magnético: a) angular orbital y b) angular de espín [55]. (modificado de Blundell, Stephen).	12
<b>Figura 1-10:</b> Comportamiento aproximado del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura en materiales de tipo: (1) antiferromagnético (2) Paramagnético (3) Ferrimagnético (4) Ferromagnético [55]. (modificado de Blundell, Stephen)	13
<b>Figura 1-11:</b> Orientación de los momentos dipolares magnéticos netos (densidad de flujo magnético $\mathbf{B}$ y magnetización $\mathbf{M}$ ), al ser aplicado un campo magnético externo $\mathbf{H}$ [55]. (modificado de Blundell, Stephen)	14
<b>Figura 1-12:</b> Espectro de permitividad real e imaginaria con representación de varios procesos: Polarización por carga espacial en electrodos e interfacial, relajación iónica y dipolar y, resonancias atómicas y electrónicas, en un amplio rango de frecuencias [16], [46], [59]. (modificado de Jacob N. Wilson y colaboradores)	15
<b>Figura 1-13:</b> Forma de las curvaturas del proceso de relajación tipo Debye en función de: (a) la frecuencia y (b) la temperatura a varias frecuencias [61].	17
<b>Figura 1-14:</b> Gap de energía de una película sinterizada de ZnS [71].	21
<b>Figura 2-1:</b> Técnicas de síntesis y caracterización del sistema $RAMO_x$ . (Autor)	23

<b>Figura 2-2:</b>	Procedimiento general de síntesis por reacción de estado sólido. (Autor)	25
<b>Figura 2-3:</b>	Proceso usado en el laboratorio para la síntesis por el método de reacción de estado sólido. (Autor).	25
<b>Figura 2-4:</b>	Etapas de sinterización mostradas con magnificaciones de 20 kx para (a) partículas primarias, (b) partículas secundarias, (c) formación con crecimiento granular y densificación. (Autor).	26
<b>Figura 2-5:</b>	Fenómenos básicos que ocurren durante la sinterización bajo fuerza motriz. (modificado de Suk Joong, L.K.).	27
<b>Figura 2-6:</b>	Sinterización con presencia de fase líquida (98W-INi-Fe(wt%)). (modificado de Suk Joong, et al.)	27
<b>Figura 2-7:</b>	Balanza Sartorius para medición de la densidad aparente (GMF). (Autor)	29
<b>Figura 2-8:</b>	Difractómetro Panalytical X'Pert Pro MPD (Departamento de Física-UNAL).	30
<b>Figura 2-9:</b>	Configuración del tubo de rayos X donde se genera la superposición de radiación continua (blanca o Bremsstrahlung) y líneas discretas propias del material anódico. Debido a las altas temperaturas que se generan en el proceso es necesario refrigerar mediante circuito cerrado. (Modificado del manual de operación del difractómetro Panalytical X'Pert Pro MPD)	31
<b>Figura 2-10:</b>	Reflexión en los planos (hkl) de un cristal para el caso específico $d_{100}$ en la estructura cristalina del compuesto tipo perovskita BaSnO <sub>3</sub> . (Autor)	32
<b>Figura 2-11:</b>	Difractograma de Rayos X experimental de la muestra Bi <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>12</sub> , refinamiento Rietveld (Programa GSAS-EXPGUI) e inserto del ajuste de pico. (Autor)	33
<b>Figura 2-12:</b>	SEM Bruker-Tescan-Vega3 SB (Departamento de Física-UNAL). (Autor)	36
<b>Figura 2-13:</b>	Zona de interacción entre los electrones y la muestra con sus respectivas emisiones de electrones y rayos X. (Autor)	38
<b>Figura 2-14:</b>	Esquema de la formación de la microestructura en un material cerámico policristalino. (Autor)	39
<b>Figura 2-15:</b>	Fase final de la Figura 2-14. (Autor)	40
<b>Figura 2-16:</b>	Presencia de cizalladura por tensión superficial producida durante el proceso térmico. (Autor)	40
<b>Figura 2-17:</b>	Presencia de cizalladura, porosidades, diferentes tamaños de partícula y dos posibles composiciones. (Autor)	40
<b>Figura 2-18:</b>	Micrografías con fractura intragranular e intergranular y esquema con los tres tipos de fractura (líneas rojas). (Autor)	41
<b>Figura 2-19:</b>	Fotografía tomada en microscopio óptico a 100x de magnificación. (Autor)	41
<b>Figura 2-20:</b>	Dislocación simple por presión. (Autor)	41
<b>Figura 2-21:</b>	Fotografía en microscopio óptico a 5x y 50x de magnificación. (Autor)	42
<b>Figura 2-22:</b>	Micrografía trabajada en el programa ImageJ para el cálculo del tamaño medio del diámetro de partícula. (Autor)	43

<b>Figura 2-23:</b> Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) VersaLab Quantum Design SQUID (Escuela de Física-UPTC). ( <i>modificado de <a href="https://www.qdusa.com/">https://www.qdusa.com/</a></i> ) .....	44
<b>Figura 2-24:</b> VSM - partes principales. ( <i>modificado de: <a href="https://www.qdusa.com/">https://www.qdusa.com/</a></i> ) .....	45
<b>Figura 2-25:</b> Impedancímetro, resistómetro, electrómetro, puente LCR, Crióstato y controlador de temperatura (Departamento de Física-UNAL). ( <i>Autor</i> ) .....	48
<b>Figura 2-26:</b> Representación esquemática de la preparación de las muestras con electrodos de placas paralelas. ( <i>Autor</i> ) .....	48
<b>Figura 2-27:</b> Esquema del sistema de medición experimental para la obtención de medidas de impedancia compleja con cambio de temperatura. ( <i>Autor</i> ) .....	49
<b>Figura 2-28:</b> Polarización de la muestra debido a un campo eléctrico externo aplicado. ( <i>Autor</i> ) .....	50
<b>Figura 2-29:</b> Sistema de medición usado para obtener: curvas V-I a temperatura ambiente y de resistividad en función de la temperatura (de 65 K a 400 K). ( <i>Autor</i> ) .....	52
<b>Figura 2-30:</b> Esquema del sistema de medición usado para la obtención de la respuesta piroeléctrica (Departamento de Física-UFSCar-Brasil). ( <i>Autor</i> ) .....	54
<b>Figura 2-31:</b> Parte externa y sistema de medición del espectrofotómetro VARIAN Cary 5000 UV-Vis-NIR (Departamento de Física-UNAL) [97]. .....	56
<b>Figura 2-32:</b> Representación del proceso de medición UV-Vis-NIR. ( <i>Autor</i> ) .....	57
<b>Figura 2-33:</b> Reflectancia difusa (Azul) y Especular (Regular-Verde e Irregular-Naranja). ( <i>Autor</i> ) .....	57
<b>Figura 2-34:</b> Interacción entre un haz electromagnético con un material semitransparente, Intensidad incidente ( $I_0$ ), Intensidad reflejada ( $I_R$ ) e Intensidad transmitida ( $I_T$ ). ( <i>Autor</i> ) .....	58
<b>Figura 2-35:</b> Reflectancia difusa en la esfera Integradora del Espectrofotómetro. ( <i>Autor</i> ) .....	58
<b>Figura 3-1:</b> Fases inicial, intermedia y final, durante la síntesis de las muestras del tipo $Sr_yR_{1-y}Ti_zMn_zFe_{1-y-z}O_{12}$ . ( <i>Autor</i> ) .....	60
<b>Figura 3-2:</b> Estado de las muestras $Bi_2R_2Fe_4O_{12}$ en la etapa de macerado intermedio entre los procesos de calcinado y pre-sinterización para muestras con sustitución del 50 % de: a) Er, b) Dy, c) La, d) Nd, e) Ho, f) Sm, g) Eu) en lugar del Bi. h) ejemplifica la muestra volumétrica obtenida mediante una prensa hidráulica uniaxial. ( <i>Autor</i> ) .....	60
<b>Figura 3-3:</b> Tratamiento térmico realizado en a) $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ y b) $Sr_{1.32}R_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ (R= Nd, Sm). ( <i>Autor</i> ) .....	62
<b>Figura 3-4:</b> Evolución estructural durante el tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica del cerámico $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ a 1080 °C. ( <i>Autor</i> ) .....	63
<b>Figura 3-5:</b> Evolución estructural durante el tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica del cerámico $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ a 1250 °C. ( <i>Autor</i> ) .....	64
<b>Figura 3-6:</b> Patrón DRX del compuesto cerámico $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ a: <b>a)</b> 1080 °C y <b>b)</b> 1250 °C, y el refinamiento Rietveld obtenido mediante el programa GSAS. ( <i>Autor</i> ) ...	65
<b>Figura 3-7:</b> Estructura obtenida a través de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld de la muestra a 1080 °C de sinterización. Se muestran en <b>a,b</b> los octaedros en los planos <i>a-c</i> y <i>c-b</i> , respectivamente. En <b>c,d</b> se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. ( <i>Autor</i> ) .....	66

- Figura 3-8:** Estructura obtenida a través de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld de la muestra a 1250 °C de sinterización. Se muestran en **a,b** los octaedros en los planos *a-c* y *c-b*, respectivamente. En **c,d** se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor) ..... 67
- Figura 3-9:** Micrografías del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  sinterizado a 1080°C tomadas mediante electrones secundarios y magnificación: **(a)** 33.5 kx y **(b)** 64.6 kx. (Autor) ..... 67
- Figura 3-10:** Micrografías (SEM) con una magnificación de 20.0 kx del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  sinterizado a 1250 °C tomadas mediante **(a), (c)** electrones secundarios y **(b), (d)** electrones retrodispersados. (Autor)..... 68
- Figura 3-11:** Tamaño de grano promedio obtenido mediante medición directa de imágenes SEM, **a)** con la muestra a 1080 °C y **b)** con la muestra a 1250 °C. (Autor)..... 69
- Figura 3-12:** Espectro EDS obtenido a partir del cálculo del promedio de la incidencia del haz de rayos X en varios puntos tomados sobre la superficie y fractura de la muestra (similar para las dos temperaturas de síntesis). (Autor) ..... 70
- Figura 3-13:** **a)** Susceptibilidad en función de la temperatura, debido a un campo magnético aplicado de H= 500 Oe (1), 2000 Oe (2) y 10000 Oe (3) (En el recuadro: zona del ajuste Curie-Weiss) y **b)** inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  sintetizado a 1080 °C. (Autor) ..... 72
- Figura 3-14:** **a)** M (H) (de -30 kOe a 30 kOe) y **b)** análisis con curvas de Arrott a temperaturas fijas de 105 K, 110 K, 120 K, 130 K, 140 K, 150 K, 250 K y 260 K del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  sintetizado a 1080 °C. (Autor)..... 73
- Figura 3-15:** Magnetización en función del campo aplicado a temperaturas fijas de **a)** T = 50 K (en el recuadro, se evidencia la histéresis) y **b)** T= 300 K. (Autor) ..... 74
- Figura 3-16:** **a)** Resistividad en función de la temperatura para la muestra a 1250 °C (en el recuadro: representación de la no linealización con la aplicación del logaritmo de la temperatura o de su inverso), **b)** energía de hopping variable en función de la temperatura y **c)** logaritmo natural de la resistividad en función de  $T^{-1/4}$ . (Autor) ..... 75
- Figura 3-17:** Diferencia de potencial en función de la corriente con ajuste del parámetro de no-linealidad (recuadro superior izquierdo) y el ajuste de resistividad para pequeños valores de corriente (recuadro inferior derecho), muestra a 1250 °C. (Autor)..... 76
- Figura 3-18:** Curvas de **a)** voltaje y temperatura en función del tiempo de medición y **b)** de temperatura en función de la corriente y el voltaje. (Autor) ..... 77
- Figura 3-19:** **(a)** Medida de la reflectancia difusa y, **(b)** análisis Kubelka-Munk con el cálculo del gap de banda óptico del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  sintetizado a 1080°C. (Autor) ..... 78
- Figura 3-20:** Evolución estructural durante el tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica del cerámico  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  a 1250 °C. (Autor) ..... 79
- Figura 3-21:** Patrón DRX del compuesto cerámico  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  a 1250 °C y su respectivo refinamiento Rietveld (programa GSAS). La línea de color azul es la diferencia entre el patrón experimental (símbolo) y el refinado (línea sólida). (Autor)..... 79
- Figura 3-22:** Estructura obtenida a través de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld de la muestra  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ . Se muestran en **a,b** los octaedros en los



planos <i>b-a</i> y <i>a-c</i> , respectivamente. En <b>c,d</b> se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor).....	80
<b>Figura 3-23:</b> Micrografías del material $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ tomadas a 20 kx mediante (a), (c) electrones secundarios y (b), (d) electrones retrodispersados. (Autor).....	82
<b>Figura 3-24:</b> Tamaño de grano promedio analizado mediante medición directa de imágenes SEM. (Autor).....	83
<b>Figura 3-25:</b> Espectro EDS del cálculo del promedio de la incidencia del haz de rayos X en varios puntos tomados sobre la superficie y fractura de la muestra. (Autor).....	83
<b>Figura 3-26:</b> a) Respuesta de la susceptibilidad DC en función de la temperatura del material $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ , debido a un campo magnético aplicado de $H=200$ Oe y región del ajuste Curie-Weiss, b) inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura y ajuste lineal en el régimen paramagnético. (Autor).....	85
<b>Figura 3-27:</b> a) Magnetización y susceptibilidad DC (recuadro) en función de la temperatura con campos externos aplicados $H=200$ Oe, 500 Oe y 2000 Oe, b) Magnetización en función del campo magnético aplicado (de $-30$ kOe a 30 kOe) a temperaturas fijas de 50 K, 110 K y 300 K (recuadro: ampliación de curvas a campos bajos). (Autor).....	85
<b>Figura 3-28:</b> Derivada de la susceptibilidad respecto a la temperatura, de las muestras del grupo $Sr_{1.32}R_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ ( $R = Nd, Sm$ ). (Autor).....	86
<b>Figura 3-29:</b> a) Resistividad en función de la temperatura (en el recuadro: representación del ajuste 2D) b) energía de hopping variable en función de la temperatura y c) logaritmo natural de la resistividad en función de $T^{-1/4}$ . (Autor).....	87
<b>Figura 3-30:</b> Diferencia de potencial en función de la corriente con ajuste del parámetro de no-linealidad (recuadro superior izquierdo) y el ajuste de resistividad con la aplicación de pequeños valores de corriente (recuadro inferior derecho). (Autor).....	88
<b>Figura 3-31:</b> Curvas de a) voltaje y temperatura en función del tiempo de medición y b) temperatura en función de la corriente y el voltaje. (Autor).....	89
<b>Figura 3-32:</b> Muestras en horno tubular a 850 °C y muestra final sintetizada a 1250 °C. (Autor).....	89
<b>Figura 3-33:</b> Tratamiento térmico realizado a las muestras $Sr_{1.32}R_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ ( $R= Nd, Sm$ ). (Autor).....	90
<b>Figura 3-34:</b> Evolución estructural durante el tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica mayoritaria del cerámico $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ . (Autor).....	91
<b>Figura 3-35:</b> Patrón DRX del compuesto cerámico $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ a a) 1180°C y b) 1250°C, con su respectivo refinamiento Rietveld obtenido mediante el programa GSAS. La línea de color azul muestra la diferencia entre el patrón experimental (símbolo) y el dato refinado (línea sólida). (Autor).....	92
<b>Figura 3-36:</b> Estructura obtenida a través de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld de la muestra a 1180 °C de sinterización. Se muestran en a,b los octaedros en los planos <i>a-c</i> y <i>c-b</i> , respectivamente. En c,d se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor).....	94
<b>Figura 3-37:</b> Estructura obtenida a través de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld de la muestra a 1250 °C de sinterización. Se muestran en a,b los octaedros en	

los planos <i>a-c</i> y <i>c-b</i> , respectivamente. En <b>c,d</b> se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor) .....	94
<b>Figura 3-38:</b> Microestructura del compuesto cerámico $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ con temperatura de síntesis $T = 1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , obtenida con electrones secundarios y magnificación de <b>a)</b> 17.5 kx y <b>b)</b> 35.0 kx. (Autor) .....	95
<b>Figura 3-39:</b> Micrografías (SEM) con una magnificación de 20.0 kx del material $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ sinterizado a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ tomadas mediante (a), (c) electrones secundarios y (b), (d) electrones retrodispersados. (Autor) .....	95
<b>Figura 3-40:</b> Tamaño de grano promedio obtenido mediante medición directa de imágenes SEM, a) con la muestra a $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y b) con la muestra a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (Autor) .....	96
<b>Figura 3-41:</b> Espectro EDS obtenido a partir del cálculo del promedio de la incidencia del haz de rayos X en varios puntos tomados sobre la superficie y fractura de la muestra (similar para las dos temperaturas de síntesis). (Autor) .....	96
<b>Figura 3-42:</b> <b>a)</b> Respuesta de magnetización en función de la temperatura del material $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ sintetizado a $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , debido a campos magnéticos aplicados de $H = 500\text{ Oe}$ , $2\text{ kOe}$ y $10\text{ kOe}$ . <b>b)</b> Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para las curvas ZFC y FC, revelando cambios de concavidad. (Autor) .....	98
<b>Figura 3-43:</b> <b>a)</b> Magnetización en función del campo magnético aplicado (de $-30\text{ kOe}$ a $30\text{ kOe}$ ) con isoterma de $50\text{ K}$ , $200\text{ K}$ y $300\text{ K}$ de la muestra $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ sintetizada a $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El inserto representa un aumento de una región a bajos campos, revelando la ocurrencia de comportamiento de histéresis con coercitividad débil. <b>b)</b> curvas de Arrot extraídas de las mismas isoterma. (Autor) .....	99
<b>Figura 3-44:</b> <b>a)</b> Respuesta de magnetización en función de la temperatura del material $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ sintetizado a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , debido a campos magnéticos aplicados de $H = 200\text{ Oe}$ , $500\text{ Oe}$ y $2\text{ kOe}$ . <b>b)</b> curvas de Arrot extraídas de las isoterma de la figura 3-45a. (Autor) .....	99
<b>Figura 3-45:</b> Magnetización en función del cambio del campo magnético aplicado (de $-30\text{ kOe}$ a $30\text{ kOe}$ ) a temperaturas fijas de $50\text{ K}$ , $200\text{ K}$ y $300\text{ K}$ del material $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ sintetizado a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El inserto representa un aumento de una región a bajos campos, revelando la ocurrencia de comportamiento de histéresis con coercitividad débil. (Autor) .....	100
<b>Figura 3-46:</b> Para la sinterización a $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . <b>a)</b> Resistividad en función de la temperatura (en el recuadro: representación de la no linealización con la aplicación del logaritmo de la temperatura o de su inverso) <b>b)</b> energía de hopping variable en función de la temperatura y <b>c)</b> logaritmo natural de la resistividad en función de $T^{-1/4}$ . (Autor) .....	102
<b>Figura 3-47:</b> Variación del voltaje al aplicar cambios de corriente en el material sintetizado <b>a)</b> $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y <b>b)</b> $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (Autor) .....	102
<b>Figura 3-48:</b> Curvas de <b>a)</b> voltaje y temperatura en función del tiempo de medición y <b>b)</b> de temperatura en función de la corriente y el voltaje. (Autor) .....	103
<b>Figura 3-49:</b> Permitividad eléctrica real $\epsilon'$ (izquierda) e imaginaria $\epsilon''$ (derecha) en función del cambio de la temperatura del material sintetizado a $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con valores fijos de frecuencia: $f = 100\text{ Hz}$ , $1\text{ kHz}$ , $10\text{ kHz}$ y $100\text{ kHz}$ . (Autor) .....	104

<b>Figura 3-50:</b> (a) Reflectancia difusa y, (b) análisis Kubelka-Munk con el cálculo del gap de banda óptico del material $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ sintetizado a 1180°C. (Autor)	105
<b>Figura 3-51:</b> Evolución estructural durante el tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica del cerámico $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Mn_{1.32}Ti_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ . (Autor)	106
<b>Figura 3-52:</b> Patrón DRX del compuesto $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Mn_{1.32}Ti_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ a 1250 °C y su refinamiento Rietveld obtenido mediante el programa GSAS. La línea azul muestra la diferencia entre el patrón experimental (símbolo) y el dato refinado (línea sólida). (Autor)	107
<b>Figura 3-53:</b> Estructura obtenida con el uso del programa Vesta y los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld para la muestra $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Mn_{1.32}Ti_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ . Se muestran en a,b los octaedros en los planos <i>a-b</i> y <i>c-a</i> , respectivamente. En c,d se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor)	108
<b>Figura 3-54:</b> Microestructura (a, b) de fractura y (c, d) superficial, obtenidas con un aumento de 20 kx por electrones secundarios (a, c) y retro – dispersados (b, d). (Autor)	109
<b>Figura 3-55:</b> Microestructura a partir de electrones retrodispersados del material $Sr_{2.68}Nd_{1.32}Ti_{2.68}Mn_{0.64}Fe_{0.68}O_{12}$ sintetizado a 1300 °C de, a) Fractura y b) Superficie. (Autor)	110
<b>Figura 3-56:</b> a) Tamaño de grano medio y b) medida porcentual de los elementos químicos que componen la muestra $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Mn_{1.32}Ti_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ (espectro EDS). (Autor)	110
<b>Figura 3-57:</b> a) Magnetización en función de la temperatura del material $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ sintetizado a 1250°C, debido a un campo magnético aplicado de H= 200 Oe, 500 Oe y 2 kOe, b) inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura de la curva ZFC con campo H = 200 Oe, revelando cambios de concavidad. (Autor)	112
<b>Figura 3-58:</b> a) Magnetización en función del cambio del campo magnético aplicado (de -30 kOe a 30 kOe) a temperaturas fijas de 50 K, 150 K, 200 K y 300 K del material $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ sintetizado a 1250 °C. El recuadro representa un aumento de una región a bajos campos, revelando la ocurrencia de comportamiento de histéresis con coercitividad débil. b) Curvas de Arrott. (Autor)	112
<b>Figura 3-59:</b> a) Histéresis magnética con T= 50 K, en una región de bajo campo aplicado H de la muestra $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ , b) Magnetización en función de la temperatura para el material $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{0.8}Fe_{1.88}O_{12}$ , donde aumenta la cantidad de sustitución de Fe <sup>3+</sup> y se aplica un campo externo H = 200 Oe. (Autor)	113
<b>Figura 3-60:</b> a) Resistividad en función de la temperatura (en el recuadro, logaritmo de la resistividad en función de la temperatura) b) energía de hopping variable en función de la temperatura y c) logaritmo natural de la resistividad en función de T <sup>-1/4</sup> . (Autor)	114
<b>Figura 3-61:</b> Curva V-I con presencia de autocalentamiento, diferencia de potencial en función de la corriente con ajuste del parámetro de no-linealidad (recuadro superior izquierdo) y el ajuste de resistividad con la aplicación de pequeños valores de corriente (recuadro inferior derecho). (Autor)	115
<b>Figura 3-62:</b> Tratamiento térmico para $Bi_2R_2Fe_4O_{12}$ , a) (R=La) y b) (R=Sm, Eu). (Autor)	116

- Figura 3-63:** Evolución estructural durante los tratamientos térmicos aplicados para obtener la fase cristalográfica del cerámico  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$ . (Autor)..... 118
- Figura 3-64:** Patrón DRX del compuesto cerámico  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$  a 820°C y su respectivo refinamiento Rietveld obtenido mediante el programa GSAS. La línea de color azul muestra la diferencia entre el patrón experimental (símbolo) y el dato refinado (línea sólida). (Autor) ..... 118
- Figura 3-65:** Representación estructural de los datos del refinamiento. En **a)** y **b)** se muestra la inclinación de los octaedros B-O<sub>6</sub> en los planos *a-c* y *c-b*, respectivamente; ángulos y distancias interatómicas **c)** vistos a lo largo del eje b (plano a-c) y **d)** vistos a lo largo del eje a (plano b-c). (Autor)..... 119
- Figura 3-66:** Micrografías de fractura (*fracture*) del material cerámico  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$  a 820°C, tomadas mediante (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados. (Autor) ..... 120
- Figura 3-67:** Tamaño de grano promedio analizado mediante medición directa de imágenes SEM y el uso del programa ImageJ. (Autor) ..... 121
- Figura 3-68:** Espectro EDS promedio obtenido de la detección de RX emitidos. (Autor) ..... 122
- Figura 3-69:** Susceptibilidad DC en función de la temperatura (curvas ZFC y FC) del material  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$ , con campos aplicados constantes  $H = 500$  Oe, 2 kOe y 10 kOe. (Autor)..... 123
- Figura 3-70:** **a)** Derivada del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, **b)** isotermas de magnetización en función de  $H$  a  $T = 50$  K, 200 K y 300 K. (Autor)..... 124
- Figura 3-71:** Permitividad eléctrica real  $\epsilon'$ (izquierda) e imaginaria  $\epsilon''$ (derecha) en función del cambio de la temperatura del material  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$  sintetizado a 820°C, con valores fijos de frecuencia:  $f = 100$  Hz, 1 kHz, 10 kHz y 100 kHz. (Autor) ..... 125
- Figura 3-72:** **(a)** Dependencia de la corriente con el cambio de la diferencia de potencial  $I(V)$ , del material  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$  sintetizado a 820°C. **(b)** Respuesta de la conductancia  $\partial I/\partial V$  debido al cambio del voltaje aplicado  $V$ . (Autor) ..... 125
- Figura 3-73:** **(a)** Medida de la reflectancia difusa y, **(b)** análisis Kubelka-Munk con el cálculo del gap de banda óptico del material  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$  sintetizado a 820 °C. (Autor) ..... 127
- Figura 3-74:** Evolución estructural durante el tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica del cerámico  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$ . (Autor) ..... 128
- Figura 3-75:** Patrón DRX del compuesto  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$  a 810°C y su respectivo refinamiento Rietveld obtenido mediante el programa GSAS-II. La línea de color azul muestra la diferencia entre el patrón experimental (símbolo) y el dato refinado (línea sólida). (Autor) ..... 129
- Figura 3-76:** Estructura de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld. Se muestran en a,b los octaedros en los planos *a-c* y *c-b*, respectivamente. En c,d se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor)..... 130
- Figura 3-77:** Superficie y fractura del material cerámico  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$  a 810°C, micrografías obtenidas mediante (a) (c) electrones secundarios y (b) (d) electrones retrodispersados, respectivamente. (Autor)..... 131

<b>Figura 3-78:</b> Tamaño de grano promedio analizado mediante medición directa de imágenes SEM y el uso del programa ImageJ. (Autor).....	132
<b>Figura 3-79:</b> Espectro EDS promedio, obtenido por medio de la detección del haz de rayos X (Bruker X-Ray) producto de la incidencia de electrones en la superficie y fractura de la muestra $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$ . (Autor).....	133
<b>Figura 3-80:</b> Respuesta de magnetización en función de la temperatura del material $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$ sintetizado a $810^\circ C$ , debido a un campo magnético aplicado de $H= 500$ Oe, $2$ kOe y $10$ kOe. (Autor).....	134
<b>Figura 3-81:</b> (a) Derivada de la susceptibilidad en función de la temperatura para las curvas ZFC ( $500$ Oe y $2$ kOe) y FC ( $500$ Oe), revelando cambios de concavidad. (b) Magnetización en función del cambio del campo magnético aplicado (de $-30$ kOe a $30$ kOe) a temperaturas fijas de $50$ K, $200$ K y $300$ K del material $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$ sintetizado a $810^\circ C$ . El inserto representa un aumento de una región a bajos campos, revelando la ocurrencia de comportamiento de histéresis con coercitividad débil. (Autor).....	135
<b>Figura 3-82:</b> Permitividad eléctrica real $\epsilon'$ (izquierda) e imaginaria $\epsilon''$ (derecha) en función del cambio de la temperatura del material $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$ sintetizado a $810^\circ C$ , con valores fijos de frecuencia: $f= 100$ Hz, $1$ kHz, $10$ kHz y $100$ kHz. (Autor).....	137
<b>Figura 3-83:</b> Gráficas de Arrhenius. Frecuencia a la temperatura de resonancia en función de $1000/T$ , extraída de la pérdida dieléctrica de la Figura 3-82 (de $100$ Hz a $50$ KHz)...	137
<b>Figura 3-84:</b> Corriente piroeléctrica del material $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$ sintetizado a $810^\circ C$ . (Autor).....	138
<b>Figura 3-85:</b> (a) Dependencia de la corriente con el cambio de la diferencia de potencial $I(V)$ , del material $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$ sintetizado a $810^\circ C$ . (b) Respuesta de la conductancia $\partial I/\partial V$ debido al cambio del voltaje aplicado $V$ . (Autor).....	139
<b>Figura 3-86:</b> (a) Medida de la reflectancia difusa y, (b) análisis Kubelka-Munk con el cálculo del gap de banda óptico del material $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$ sintetizado a $810^\circ C$ ......	140
<b>Figura 3-87:</b> Evolución estructural durante los tratamientos térmicos aplicados para obtener la fase cristalográfica del cerámico $Bi_2Eu_2Fe_4O_{12}$ . (Autor).....	141
<b>Figura 3-88:</b> Patrón DRX del compuesto cerámico $Bi_2Eu_2Fe_4O_{12}$ a $810^\circ C$ y su respectivo refinamiento Rietveld obtenido mediante el programa GSAS. La línea de color azul muestra la diferencia entre el patrón experimental (símbolo) y el dato refinado (línea sólida). (Autor).....	142
<b>Figura 3-89:</b> Estructura obtenida de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld. Se muestran en <b>a,b</b> los octaedros en los planos $a-c$ y $c-b$ , respectivamente. En <b>c,d</b> se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor).....	143
<b>Figura 3-90:</b> Micrografías de fractura del material $Bi_2Eu_2Fe_4O_{12}$ a $810^\circ C$ , tomadas mediante (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados. (Autor).....	144
<b>Figura 3-91:</b> Tamaños de grano promedio obtenido mediante medición directa en las imágenes SEM. (Autor).....	146
<b>Figura 3-92:</b> Espectro EDS promedio, obtenido por medio de la detección del haz de rayos X (Bruker X-Ray) producto de la incidencia de electrones en la superficie y fractura de la muestra $Bi_2Eu_2Fe_4O_{12}$ . (Autor).....	146

<b>Figura 3-93:</b> Magnetización ZFC y FC, M (T), con campos aplicados H de (a) 500 Oe, (b) 2000 Oe y (c) 10000 Oe. (Autor).....	147
<b>Figura 3-94:</b> Derivada de la susceptibilidad en función de la temperatura de las curvas ZFC y FC con un campo aplicado H de 500 Oe y la presencia de dos concavidades. (Autor) .....	148
<b>Figura 3-95:</b> Isotermas de magnetización en función del campo aplicado $-30 \text{ kOe} < H < 30 \text{ kOe}$ a 50, 200 y 300 K de la muestra cerámica $\text{Bi}_2\text{Eu}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ . En el recuadro se muestra un aumento de la región a bajos campos. (Autor) .....	149
<b>Figura 3-96:</b> Permittividad real (izquierda) y compleja (derecha) en función de la temperatura en las muestras $\text{Bi}_2\text{Eu}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ . (Autor).....	151
<b>Figura 3-97:</b> Gráficas de Arrhenius del punto máximo de cada frecuencia resonante en función de $1000/T$ , extraída de la pérdida dieléctrica de la Figura 3-96 y considerando datos intermedios obtenidos en un rango de frecuencias (100 Hz - 100 KHz). (Autor) .....	152
<b>Figura 3-98:</b> Dependencia térmica de la polarización espontánea (izquierda) calculada a partir de la corriente piroeléctrica (derecha). (Autor) .....	154
<b>Figura 3-99:</b> (a) Dependencia I(V), del material $\text{Bi}_2\text{Eu}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ sintetizado a $810^\circ\text{C}$ . (b) Respuesta de la conductancia $\partial I/\partial V$ debido al cambio del voltaje aplicado V. (Autor) .	155
<b>Figura 3-100:</b> (a) Medida de la reflectancia difusa y, (b) análisis Kubelka-Munk con el cálculo del gap de banda óptico del material $\text{Bi}_2\text{Eu}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ sintetizado a $810^\circ\text{C}$ . (Autor)	157
<b>Figura E-1:</b> Dependencia de la corriente con el cambio de la diferencia de potencial I(V), de una resistencia cerámica comercial de $\frac{1}{4}$ de watt con valores de (a) $10.0 \pm 0.5 \text{ M}\Omega$ y (b) $464.0 \pm 23.2 \text{ k}\Omega$ , según datos comerciales. (Autor).....	175
<b>Figura E-2:</b> Dependencia de la corriente con el cambio de la diferencia de potencial I(V), de un capacitor cerámico comercial (104) con valor resistivo de $1 \text{ k}\Omega$ y capacitivo de $100 \text{ nF}$ , según datos comerciales. (Autor).....	176
<b>Figura E-3:</b> Dependencia de la corriente con el cambio de la diferencia de potencial I(V), de un termistor cerámico comercial NTC con valores resistivos en la región lineal de (a) $10.0 \pm 0.5 \text{ k}\Omega$ y (b) $1.00 \pm 0.05 \text{ k}\Omega$ , según datos comerciales. (Autor) .....	176

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1-1:</b> Mecanismos básicos de polarización eléctrica [46]. ( <i>Autor</i> ).....	18
<b>Tabla 2-1:</b> Modo de obtención de información para este trabajo a partir de medidas realizadas en un SEM, (ver Figura 2-15) [89]. ( <i>Autor</i> ).....	37
<b>Tabla 2-2:</b> Magnitudes eléctricas AC y sus componentes real e imaginaria [97]. ( <i>Autor</i> ) .....	50
<b>Tabla 3-1:</b> Muestras y su porcentaje de porosidad. ( <i>Autor</i> ) .....	59
<b>Tabla 3-2:</b> Proceso de síntesis de las muestras $R_{2,68}Sr_{1,32}Ti_{1,32}Mn_{2,68}O_{12}$ (R= Nd, Sm). .....	62
<b>Tabla 3-3:</b> Parámetros de celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico $Sr_{1,32}Nd_{2,68}Ti_{1,32}Mn_{2,68}O_{12}$ a 1080 °C y 1250 °C. .....	65
<b>Tabla 3-4:</b> Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. error relativo porcentual. (1080-1 y 1250-2). .....	70
<b>Tabla 3-5:</b> Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico $Sr_{1,32}Sm_{2,68}Ti_{1,32}Mn_{2,68}O_{12}$ a 1250°C. ....	80
<b>Tabla 3-6:</b> Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. Error relativo porcentual. ....	84
<b>Tabla 3-7:</b> Proceso de síntesis de las muestras $Sr_{1,32}R_{2,68}Ti_{1,32}Mn_{1,32}Fe_{1,36}O_{12}$ (R= Nd, Sm). .....	90
<b>Tabla 3-8:</b> Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico $Sr_{1,32}Nd_{2,68}Ti_{1,32}Mn_{1,32}Fe_{1,36}O_{12}$ a 1250°C.93	93
<b>Tabla 3-9:</b> Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. Error relativo porcentual. ....	97
<b>Tabla 3-10:</b> Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico $Sr_{1,32}Sm_{2,68}Mn_{1,32}Ti_{1,32}Fe_{1,36}O_{12}$ a 1250°C. .....	107
<b>Tabla 3-11:</b> Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. Error relativo porcentual. ....	111
<b>Tabla 3-12:</b> Proceso de síntesis de las muestras $Bi_2R_2Fe_4O_{12}$ (R= La, Sm, Eu). ....	116

<b>Tabla 3-13:</b>	Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico Bi <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>12</sub> .....	119
<b>Tabla 3-14:</b>	Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. Error relativo porcentual.....	122
<b>Tabla 3-15:</b>	Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico Bi <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>12</sub> .....	130
<b>Tabla 3-16:</b>	Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. Error relativo porcentual.....	133
<b>Tabla 3-17:</b>	Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico Bi <sub>2</sub> Eu <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>12</sub> .....	143
<b>Tabla 3-18:</b>	Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. Error relativo porcentual.....	147
<b>Tabla 3-19:</b>	Datos del peso atómico y radio iónico de los cationes que ocupan el sitio A, junto con el gap óptico del grupo de perovskitas Bi <sub>2</sub> R <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (R= La, Nd, Sm, Eu)..	157
<b>Tabla 4-1:</b>	Características estructurales y morfológicas generales. Temperatura de Sinterización (T.S.), Grupo Espacial (G.E), Densidad Teórica (D.T.), % Porosidad (%P), Tamaño de Grano (T.G.), Tamaño de Cristalito (T.C.).	161
<b>Tabla 4-2:</b>	Características magnéticas, eléctricas y ópticas generales. Temperatura de Curie (T <sub>c</sub> ), Tipo de Magnetismo (T.M.), momento magnético efectivo $\mu_{eff}$ experimental ( $\mu_{eff} - E$ ), Energía de Activación (E <sub>a</sub> ), Energía de hopping (E <sub>h</sub> ), Resistividad a Temperatura ambiente (R.Ta.), Constante de no-linealidad ( $\alpha$ ), Gap de energía óptico (E <sub>g</sub> ).	162
<b>Tabla A-3:</b>	Sistemas de inclinación Glazer [100]. ( <i>Adaptado de Lufaso y colaboradores</i> )	165
<b>Tabla C-4:</b>	Densidad del H <sub>2</sub> O a temperatura T en grados centígrados [146].	172
<b>Tabla D-5:</b>	Fórmula, masa molecular y pureza de los reactivos seleccionados para la síntesis.	173
<b>Tabla D-6:</b>	<i>Masa de óxidos precursores requerida para obtener la estequiometría. ...</i>	174



## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Enunciado
<i>A</i>	Área	m <sup>2</sup>	$\iint dx dy$
<i>B</i>	Conductividad	S	Ec. 2.19
<b>B</b>	Campo magnético inducido	Oe	Ec. 3.5
<i>c</i>	Velocidad de la luz	$\frac{m}{s}$	Ec. 1.9
<i>D</i>	Diámetro de partícula	cm <sup>2</sup>	Ec. 2.14
<i>E<sub>g</sub></i>	Energía de gap	eV	Ec. 1.9
FWHM	Ancho a media altura de pico	°	Ec. 2.6
<i>G</i>	Susceptancia	S	Ec. 2.19
$\hbar$	Constante de Planck	eV s	Ec. 1.2
<i>h</i>	Constante de Planck	eV s	Ec. 1.3
<b>H</b>	Campo magnético aplicado	Oe	Ec. 3.5
<i>k<sub>B</sub></i>	Constante de Boltzmann	eV/K	Ec. 1.5
<i>k</i>	Constante de Scherrer	-----	Ec. 2.6
<i>L</i>	Parámetro Lorentziano	-----	Ec. 2.5
<i>m<sub>l</sub></i>	Número cuántico magnético orbital	-----	Ec. 1.2
<i>m<sub>s</sub></i>	Número cuántico magnético de espín	-----	Ec. 1.3
<i>m<sub>e</sub></i>	Masa de electrón	kg	Ec. 1.3
<b>M</b>	Magnetización	emu/g	Ec. 3.5
<i>N<sub>A</sub></i>	Número de Avogadro	mol <sup>-1</sup>	Ec. 2.2
<i>r<sub>A</sub></i>	Radio iónico catión A	Å	Ec. 1.1
<i>r<sub>B</sub></i>	Radio iónico catión B	Å	Ec. 1.1
<i>r<sub>O</sub></i>	Radio iónico Anión O	Å	Ec. 1.1
<i>R</i>	Parámetro residual	%	Ec. 2.7
<i>T<sub>C</sub></i>	Temperatura de Curie	K	Ec. 3.2
<i>V<sub>C</sub></i>	Volumen celda unitaria	Å <sup>3</sup>	Ec. 2.2
<i>w</i>	Peso	N	mg
<i>y</i>	Intensidad	U.A.	Ec. 2.4

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Enunciado
$\alpha$	Parámetro microscópico	-----	Ec. 1.8
$\alpha$	Coefficiente de absorción	mm <sup>-1</sup>	Ec. 1.9
$\gamma$	Energía de interfase	eV	Ec. 2.1
$\epsilon$	Permitividad	-----	Ec. 1.4

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>	<b>Unidad SI</b>	<b>Enunciado</b>
$\lambda$	Longitud de Onda	nm	Ec. 2.5
$\mu_m$	Momento angular orbital	kg·m <sup>2</sup> /s	Ec. 1.2
$\mu_s$	Momento angular de espín	kg·m <sup>2</sup> /s	Ec. 1.3
$\mu_B$	Magnetón de Bohr	-----	Ec. 1.3
$\mu_{eff}$	Magnetón efectivo	$\mu_B$	Ec. 3.3
$\nu$	Frecuencia de onda electromagnética	Hz	Ec. 1.9
$\rho$	Densidad	g/cm <sup>3</sup>	Ec. 2.2
$\tau_G$	Factor de tolerancia de Goldschmidt	-----	Ec. 1.1
$\tau_B$	Factor de tolerancia de Bertel	-----	Ec. 1.1
$\tau$	Tiempo de relajación	s	Ec. 1.5
$\emptyset$	Diámetro	nm	Ec. 2.5
$\omega$	Frecuencia angular	Hz	Ec. 2.16

## Abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
PZT	PbZr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub>
DRX	Difracción de Rayos X
I-C	Medidas de Impedancia Compleja
V-I	Curvas de Voltaje en función de la corriente
I-V	Curvas de Corriente en función del Voltaje
R-T	Curvas de Resistividad en función de la Temperatura
ZFC	Enfriado a campo Cero (Zero Field Cooling)
FC	Enfriamiento con campo (Field Cooling)
AC	Corriente Alterna
DC	Corriente Directa
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido (siglas en Inglés)
ICSD	Base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas
SPS	Spark Plasma Synthesis
GFNM	Grupo de Física de Nuevos Materiales
GMF	Grupo de Materiais Ferroicos
GFM	Grupo de Física de Materiales
UNAL	Universidad Nacional de Colombia
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UPTC	Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

# Introducción

En la actualidad y desde el inicio de la civilización el hombre se ha enfocado en optimar su estilo de vida, dando vía libre a su capacidad de modificar, renovar, innovar y mejorar procesos a partir de los elementos que le brinda nuestro planeta tierra; y uno de los materiales que han mostrado mayor versatilidad y facilidad de síntesis al usarse en diferentes aplicaciones tecnológicas es el grupo de cerámicas de tipo perovskita.

Es así como con el pasar de los años se ha aumentado el interés por el estudio de diversos cerámicos [1,2], con el fin de investigar sus propiedades morfológicas, estructurales, mecánicas, eléctricas y magnéticas, divisando la potencial aplicabilidad de los mismos en la industria de la nanotecnología y la espintrónica. En el caso específico de las perovskitas, se han descubierto materiales que evidencian magnetorresistencia gigante y colosal, conocidos como manganitas [3], que exhiben la exótica propiedad de la espín-metalicidad [4,5], perovskitas con aplicaciones fotovoltaicas de gran eficiencia [6,7], además de sensores de temperatura cerámicos de alta sensibilidad [8,9], entre otras propiedades (ver Figura I-1) y aplicaciones (ver Figura I-2) [1].



**Figura I-1:** Propiedades físicas en algunos materiales tipo perovskita [10 – 13].

A pesar de que los materiales tipo perovskita se encuentran en un alto porcentaje en su estado natural, existen limitaciones en cuanto a la aplicabilidad y potencialidad al momento de ser usados en el mejoramiento de procesos tecnológicos e industriales, haciendo necesaria su síntesis con sustituciones o dopajes para optimizar sus propiedades mediante métodos de tratamiento de materiales cerámicos como Prensado en Caliente, método de Spark Plasma, Reacción de Estado Sólido y método Pechini para muestras policristalinas, técnica de Auto-Flujo para monocristales, Deposición Catódica, Deposición por Láser, Deposición Química de Vapor Simple o Metal-Orgánica, Sol-Gel y algunos otros procedimientos para la síntesis en forma de películas delgadas.



**Figura I-2:** Aplicaciones de algunos materiales tipo perovskita [1, 2, 14]. (Autor)

Por todo lo anterior, la optimización y el mejoramiento de procesos magnéticos, eléctricos, ópticos, mecánicos y termodinámicos utilizados en diversos dispositivos tecnológicos, así como la posibilidad de producir nuevos materiales con condiciones y características que suplan requerimientos tecnológicos específicos y que se puedan obtener materiales que mejoren la efectividad energética en los procesos tecnológicos de vanguardia, es motivación suficiente para caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas, magnéticas, termodinámicas y mecánicas de nuevos materiales de la familia de las perovskitas, motivo por el que una gran cantidad de las investigaciones experimentales en el área de la materia condensada están acompañadas por el análisis de este tipo de estructuras [15, 16].

Algunas de las problemáticas a las que nos vemos enfrentados es la falta de eficiencia de ciertos materiales para almacenar energía, almacenar datos, transportar energía con mayor eficiencia, generar energía eléctrica limpia y renovable, detectar gases nocivos,

entre otras, sin causar daños ambientales y de salud por el uso indiscriminado de elementos químicos nocivos en dispositivos electrónicos. Estas son las razones por las cuales la comunidad científica inmersa en el mundo de la ingeniería de materiales, busca nuevas alternativas útiles en dispositivos electrónicos, sistemas de almacenamiento magnético de información, memorias ferroeléctricas y mecanismos de microondas tales como filtros, resonadores, antenas y líneas de transmisión [1, 6, 8].

La gran posibilidad de sintetizar materiales tipo perovskita con propiedades magnéticas de mayor eficiencia o que muestren respuestas magnéticas y eléctricas diferentes a las ya estudiadas se debe a la variedad de distorsiones estructurales y a la variabilidad en las disposiciones de los átomos dentro de la estructura microscópica. Así, se puede inferir que la modificación de las propiedades físicas de cada material propicia la obtención de nuevos fenómenos, entre ellos los procurados mecanismos relacionados con la respuesta de los espines electrónicos bajo la aplicación de campos magnéticos de magnitudes específicas y en direcciones determinadas. El acceso a la manipulación de los momentos magnéticos en el material da origen a un problema adicional que consiste en sintetizar nuevos materiales de tipo perovskita que evidencien propiedades eléctricas y magnéticas que sugieran perspectivas de aplicación en el área de la espintrónica [17, 18].

De acuerdo con lo postulado en el anterior párrafo, han sido arduas las investigaciones en relación con este tipo de materiales, por ejemplo, los que contienen manganeso junto a diversos elementos, conocidos como manganitas con fórmula  $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (donde Re = La, Pr, Nd etc. y A = Ca, Sr, Ba etc.). Algunos de estos materiales muestran grandes cambios en la resistencia eléctrica al ser sometidos a la aplicación de un campo magnético variable externo H, evidenciando el fenómeno denominado Magnetoresistencia Colosal CMR [3, 19, 20]. Cada sustitución dada por diferentes elementos conlleva al surgimiento de gran variedad de transiciones magnéticas, con altas temperaturas de Curie y cambios en el comportamiento magnetoresistivo, fenómenos que pueden ser aprovechables en la industria de dispositivos de grabación y lectura de información binaria.

El estudio de los materiales magnéticos espín-metálicos surge luego de su descubrimiento en los años 80 por R. Groot y colaboradores en la universidad de Nijmegen [21]. En este tipo de materiales una dirección de espín es metálica y la dirección opuesta es aislante, posibilitando su aplicación en dispositivos de almacenamiento de información y procesadores, debido a esto hacen parte de la industria de la espintrónica [22, 23].

En adición a las propiedades ya encontradas, cuando un material posee más de un orden ferroico primario (polarización eléctrica, magnetización espontánea o tensión interna

unidireccional espontánea) a la misma temperatura, se dice que es un material multiferroico a esa temperatura [24]. Además, bajo una excitación específica, por ejemplo, la aplicación de un campo eléctrico, se producen cambios en el parámetro de orden magnético (magnetización) y viceversa, es decir, bajo la aplicación de un campo magnético se obtiene una polarización eléctrica, se dice que el material multiferroico tiene acoplamiento magneto-eléctrico. Este es el caso de la ferrita de bismuto  $\text{BiFeO}_3$ , la cual posee propiedades multiferroicas y estructura romboédrica (grupo espacial  $R3c$ ) a temperaturas próximas a la temperatura ambiente [25, 26], mostrando antiferromagnetismo por debajo de la temperatura de Néel ( $T_N \approx 640$  K) y ferroelectricidad a temperaturas por debajo de la temperatura de Curie  $T_C \approx 1100$  K [27]. Sin embargo, este material presenta algunas dificultades desde el punto de vista eléctrico, tales como baja polarización remanente, campo coercitivo alto y alta pérdida dieléctrica [28], llevando a varios investigadores a reemplazar parcialmente el sitio del Bi con elementos lantánidos [29, 30]. Este tipo de sustitución está relacionado con las propiedades del lantano y las orthoferritas de tierras raras, llamado de esta forma por su estructura ortorrómbica (Pbnm) [31, 32], que evidencia antiferromagnetismo tipo G [33], polarización eléctrica y dielectricidad colosal. Las aplicaciones actuales de la multiferroicidad y magnetoelectricidad en memorias de acceso aleatorio se basan en la idea de almacenar información aprovechando la polarización eléctrica y magnética, y al estar acoplados esos dos órdenes ferroicos se proporciona un grado adicional de libertad en el diseño de estos elementos de memoria, ya que el control puede efectuarse vía estimulación eléctrica y/o magnética [34, 35].

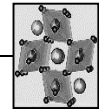
A pesar del descubrimiento en los últimos años de varios materiales con propiedades magnetoeléctricas, no todos presentan este fenómeno a temperatura ambiente. Una de las perovskitas que tiene este comportamiento a temperatura ambiente tiene composición  $\text{Pb}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . [36]. Este tipo de materiales multiferróicos tiene amplia aplicación en la industria de almacenamiento de información a futuro, ya que permite la escritura de datos mediante campos eléctricos y lectura a través de campos magnéticos y viceversa, lo que se constituye en la introducción del doble de grados de libertad en la manipulación de la información, tanto para grabación como para lectura de la misma, pero lo ideal sería la obtención de materiales libres de elementos tóxicos.

---

# CAPÍTULO 1

---

## 1. REVISIÓN TEÓRICA



En las últimas décadas, las perovskitas han sido uno de los grupos de cerámicas de alto interés científico y tecnológico debido a su versatilidad cristalográfica, lo que conlleva a que existan múltiples materiales sintetizados con diversas propiedades, ya sea porque es probable que presenten mayor eficiencia para aplicaciones en dispositivos o por la posibilidad de obtención de propiedades exóticas como la multiferroicidad, la magneto-caloricidad y espín-metalicidad, aplicables a nuevas tecnologías como se indicó en la introducción general. En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos de la estructura perovskita y algunas de sus propiedades encontradas en el sistema  $RAMO_x$ .

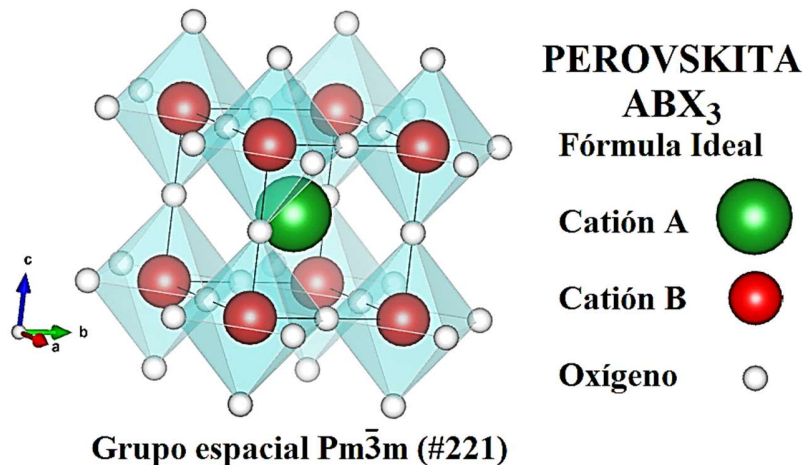
### 1.1 Materiales tipo Perovskita

Como cualquier cerámico, los materiales con estructura tipo perovskita se caracterizan por ser inorgánicos, poseer temperatura de fusión alta, ser duros, con baja tenacidad y ductilidad, pero además de estas características generales, las perovskitas tienen la posibilidad de distorsionar su celda unitaria mediante el desplazamiento de cationes, por deformación de los octaedros constituidos por los aniones y por inclinación de dichos octaedros dentro de la celda unitaria, siendo el desplazamiento de los cationes B por lo general el responsable de la existencia o no de polarización en el sistema.

#### Perovskitas Simples

Para una mayor comprensión de estos tres tipos de distorsión que pueden ocurrir de forma independiente, dos de ellas al mismo tiempo o las tres, es necesario entender como está compuesta su fórmula ideal  $ABX_3$ , partiendo de la visualización de la estructura con mayor simetría y no distorsionada, la cúbica con grupo espacial Pm-3m presente en el  $BaSnO_3$ , o  $SrTiO_3$ , entre otras (ver Figura 1-1) [10, 37].

La estructura cúbica ideal está compuesta en su celda primitiva y en forma proporcional por tres elementos químicos diferentes A (1), B (1) y X (3), donde A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y X son aniones no metálicos (iones con carga negativa, oxígeno en los materiales de este trabajo). A es el catión de mayor tamaño ubicado en el centro del cubo, los cationes B se organizan en los ocho vértices y los aniones X en la mitad de las aristas, conforme se muestra en la Figura 1-1.



**Figura 1-1:** Estructura cristalina característica de un óxido tipo perovskita con fórmula  $\text{ABO}_3$ . Idealmente, su estructura es cúbica, perteneciente al grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (Figura extraída para el material  $\text{BaSnO}_3$  con el programa VESTA [11]). (Autor)

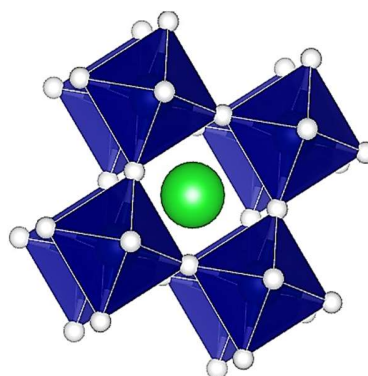
Para modificar esta estructura cúbica o las conocidas actualmente, se combinan elementos como bario, estroncio, calcio, potasio, los elementos de las tierras raras, entre otros (en las posiciones A) y aproximadamente 52 elementos estables de la tabla periódica como lo son el Fe, Ti, Mn (para ocupar las posiciones B), las posiciones X también pueden ser ocupadas por miembros de la familia de los halógenos como es el flúor, cloro o bromo. Pero a pesar de conocer el radio iónico y algunas propiedades de los elementos que pueden compartir los sitios A o B, *a priori* no es posible predecir las respuestas eléctricas, magnéticas o mecánicas que pueden evidenciar el material [13, 38, 39].

Algunas perovskitas son aislantes eléctricos con todos sus sitios atómicos ocupados y fuertes enlaces iónicos reteniendo en su sitio a los átomos y a los electrones; estos enlaces hacen de las perovskitas materiales propensos a presentar polarización eléctrica, a ser resistentes al rayado, difíciles de deformar y con alto punto de fusión. Otro grupo de perovskitas poseen enlaces que permiten propiedades tales como compresibilidad, conductividad eléctrica, superconductividad, entre otras.

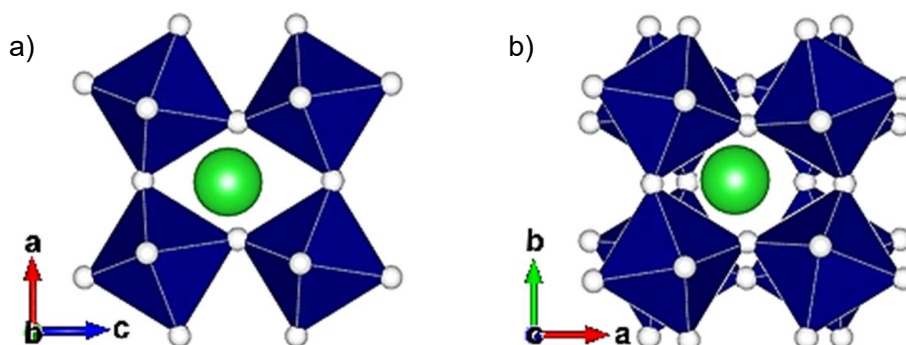


### Inclinación de Octaedros

El tamaño de los cationes centrales A puede variar significativamente respecto al tamaño de los cationes B, llegando en algunos casos extremos a ser más pequeño, lo que provoca un desplazamiento de las posiciones ideales de los aniones X y los cationes B, respecto a los cationes centrales A. Un ejemplo sencillo de estos movimientos se puede visualizar por medio del alargamiento, distorsión o inclinación de los 8 octaedros (conformados por los cationes B en su centro y por los aniones X en sus 6 vértices,  $BX_6$ ) de los 8 vértices de la estructura cúbica ideal de la Figura 1-2. Estos cambios estructurales contribuyen a la reducción de la simetría y cambio en la longitud de los enlaces AX y en consecuencia su coordinación, alterando las propiedades ópticas, magnéticas, elásticas y/o eléctricas [40].



**Figura 1-2:** Estructura cúbica sin cambios estructurales  $a^0a^0a^0$ .

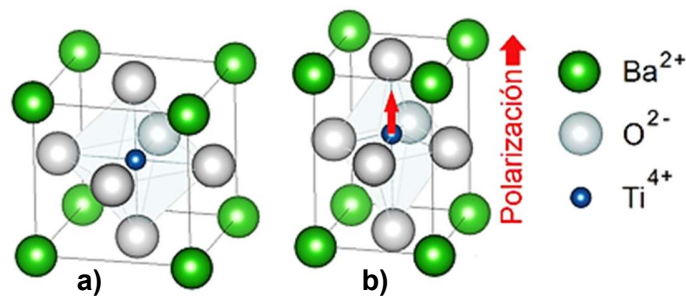


**Figura 1-3:** Estructura con cambio de simetría por inclinación de octaedros. (Autor)

Una forma de listar las diferentes inclinaciones octaédricas  $BX_6$  es mediante la notación del sistema de rotación ideado por A. Glazer [41], en donde las letras a, b y c indican inclinaciones desiguales sobre los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ ; y los superíndices +, - y 0 implican la fase de la inclinación octaédrica respecto a las capas vecinas, donde + significa orientaciones en fase (ver Figura 1-3a), - orientaciones en anti-fase (ver Figura 1-3b) y 0 no hay rotación sobre ese eje (ver Figura 1-2) [42]. Por ejemplo, en la Figura 1-3a la notación de Glazer:  $b^+$ , y en la Figura 1-3b:  $c^-$ ; es así como en casos específicos en los cuales hay al menos dos inclinaciones iguales como es el caso del grupo espacial ortorrómbico  $Pnma$  (62) hay igualdad entre  $x$  y  $z$  tenemos:  $a^-b^+a^-$ , ver otros sistemas de inclinación y algunas abreviaturas de los grupos espaciales en el anexo A.

### Desplazamiento del catión B

En algunos casos particulares como sucede con el  $\text{BaTiO}_3$ , el catión B se desplaza, generando una polarización del sistema, que al ser medida por encima de la temperatura crítica (Temperatura de Curie -  $T_c$ ) la estructura es simétrica, pero al ser medida por debajo de esta temperatura, cambia su estado polar y la longitud de los enlaces AX.



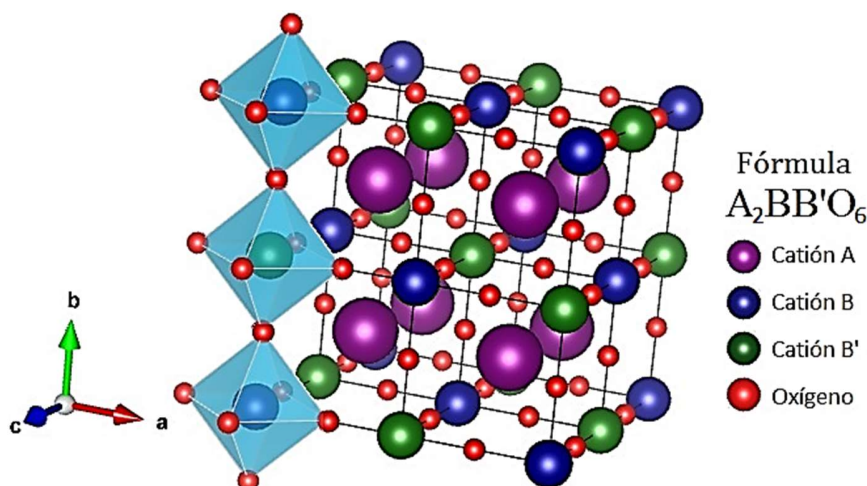
**Figura 1-4:** Activación de la polarización eléctrica debido al desplazamiento del catión B en la estructura tetragonal del  $\text{BaTiO}_3$ , a) temperaturas superiores a  $T_c$ , b) temperaturas inferiores a  $T_c$ . (Autor)

Dicho cambio en el estado polar produce cristales eléctricamente polarizados, puesto que el elemento en la posición B tiene carga positiva, generando de esta forma diferencias de carga en las caras opuestas en la misma dirección de la polarización, una positiva y la otra negativa. Al ser sometidos cierto tipo de materiales a un campo eléctrico externo es posible inducir un cambio en la dirección de la polarización (desplazamiento de B a favor de la dirección del campo aplicado), a este fenómeno se le conoce como **ferroelectricidad**; si en este tipo de materiales ferroeléctricos el cambio del estado polar por la aplicación del campo eléctrico externo además genera cambio en las propiedades elásticas (estiramiento o compresión del cristal) y viceversa, la deformación mecánica del cristal genera un campo eléctrico al interior del material, en este caso se denomina material **piezoeléctrico**. Aunque todos los ferroeléctricos son piezoeléctricos, no todos los piezoeléctricos presentan ferroelectricidad [43 – 46].

Puesto que estos cambios de polarización generan alargamiento, distorsión o inclinación de los octaedros anteriormente descritos, Howard & Stokes complementan la notación de Glazer introduciendo los subíndices +, - y 0 que denotan los desplazamientos ferroeléctricos del catión B a lo largo del eje correspondiente. Es decir, en el ejemplo de la Figura 1-4 la estructura ferroeléctrica estaría representada por  $a_0^0 a_0^0 c_+^0$ , donde + es el desplazamiento del catión B en el sentido positivo a lo largo del eje  $z$  [47].

## Perovskitas Complejas

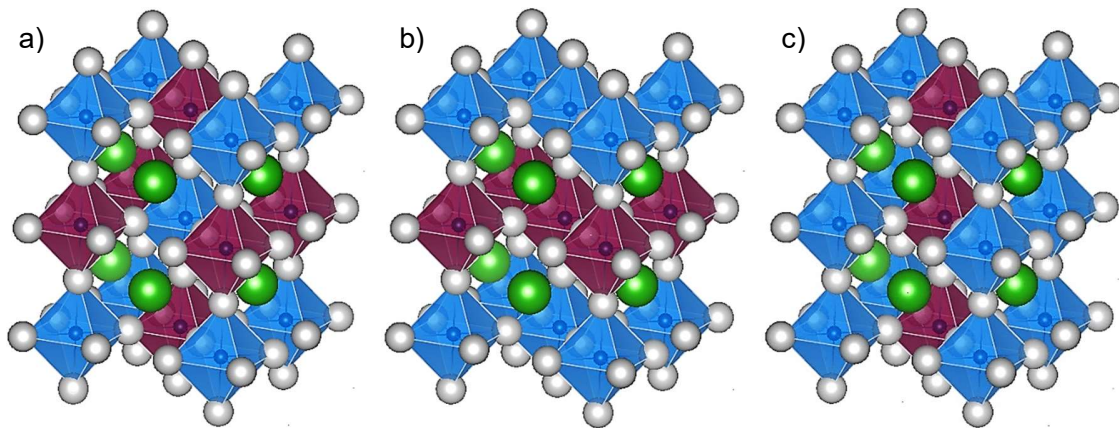
Es posible cambiar de diversas formas la estructura tipo perovskita y una de ellas es ocupando los sitios A y/o B con dos o más cationes, es tan flexible que es posible ubicar varios cationes en el sitio B como lo son los metales de transición en combinaciones 3d, 4d o 5d, y en el sitio A tierras raras y elementos alcalinotérreos, muchos de ellos en diferentes estados de oxidación. Uno de estos cambios de estructura corresponde a la forma  $A_2BB'O_6$  que constituye un ejemplo de las llamadas perovskitas cúbicas complejas, Figura 1-5 [48]. El orden de los cationes B y B' va desde el menor hasta el mayor número atómico o desde el menor hasta el mayor estado de oxidación, ya que se dan casos en los cuales B es ocupado por ejemplo por cationes  $Mn^{2+}$  y  $Mn^{3+}$  en una misma estructura<sup>1</sup>.



**Figura 1-5:** Estructura de una perovskita cúbica compleja  $A_2BB'O_6$ , en la que se observa una celda efectiva cúbica simple y la superestructura cúbica compleja con distribución de tipo centrada. (Autor)

Estas sustituciones en los sitios B de perovskitas de la forma  $A_2BB'O_6$  pueden permanecer desordenadas o se pueden ordenar en 3 combinaciones posibles (ver Figura 1-6). Al alternarse en las tres dimensiones crea una formación tipo Sal-Roca como se ve en la Figura 1-6a, donde puede haber una formación en capas como en la Figura 1-6b y el caso más raro es cuando se llega a tener formación columnar que por lo general sucede cuando el sitio A esta ocupado por dos elementos diferentes.

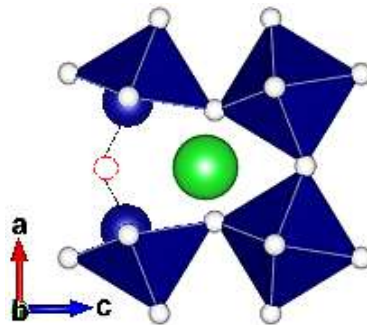
<sup>1</sup> La variedad de estados de oxidación de un mismo elemento en el sitio B se debe a que al momento de reaccionar durante la síntesis se modifica la estabilidad relativa de los dos estados de oxidación, por ejemplo: el ion  $Mn^{2+}$  es el más estable en algunas soluciones, pero suele oxidarse a estados mayores debido al aumento del potencial, es así como el ion  $Mn^{3+}$  se forma a partir del  $Mn^{2+}$  por oxidación electrolítica.



**Figura 1-6:** Tipos de ordenamiento catiónico del sitio B en perovskitas: a) Sal de roca, b) capas y c) columnar [48]. (Modificado de Sami et al)

### Defectos inducidos por vacancias

Las perovskitas no siempre son estequiométricas (dos cationes por cada tres aniones) ya que pueden poseer sitios vacantes donde estarían los átomos o son deficientes de oxígeno para mantener la neutralidad de carga en la muestra, induciendo de este modo la presencia de capas que constan de cationes B rodeados por cuatro átomos de oxígeno en lugar de los habituales seis [49]. Estas capas están entremezcladas con las que tienen octaedros normales. El volumen del cristal no es uniforme, sino que crece en forma de placas en cristales planares.



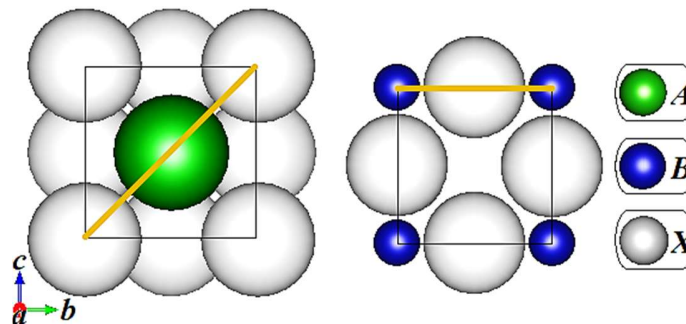
**Figura 1-7:** Vacancia de oxígeno con ordenamiento coherente (Autor).

Una alta concentración de estas vacancias de oxígeno (ver Figura 1-7) puede causar cambio de coloración, aumento de conductividad eléctrica y variación de concentración de electrones; propiciando que el sistema pase de aislante a semiconductor, a metal y finalmente a superconductor. Al igual afecta en forma directa la naturaleza de los mecanismos de relajación dieléctrica de cualquier material en donde se puede evidenciar

con la aparición de picos a bajas frecuencias en las medidas de impedancia compleja o con el aumento de pérdidas dieléctricas, existiendo de esta forma una correlación entre la vacante de oxígeno [50, 51], la naturaleza del relajante, la conductividad y la microestructura. Así, este efecto puede ser responsable de limitar la efectividad de dispositivos basados en cerámicas Perovskita dependiendo de la aplicación.

### Factor de Tolerancia

Uno de los grandes desafíos de la humanidad ha sido predecir el comportamiento de las cosas ante la presencia de diversas variaciones externas. Es así como en el estudio de materiales cristalinos existen algunas estructuras más promisorias para aplicaciones en específico que otras. Goldschmidt, mediante su factor de tolerancia (ecuación 1.1), ha logrado una precisión del 74% en la predicción de la estructura cristalina de materiales cerámicos tipo Perovskita y no Perovskita, según estudio que se realizó en una base de datos de 576 materiales del tipo  $ABX_3$  ( $X= O^{2-}, F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ ) [52]. En ese mismo estudio Bartel et al. formulan una nueva relación que logró tener un éxito del 92% al predecir la misma base de datos [52]. Entre las predicciones se consideraron fórmulas tan complejas como  $MA_2BB'Br_6$  y Perovskitas con ordenamiento catiónico tipo sal-roca  $A_2BB'O_6$ .



**Figura 1-8:** Parámetros geométricos iónicos y reticulares usados en el cálculo del factor de tolerancia de Goldschmidt  $\tau_G$ . (Autor)

$$\tau_G = \frac{\left(\frac{r_A+r_{A'}}{2}\right)+r_0}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B+r_{B'}}{2}\right)+r_0}, \quad \begin{array}{l} \tau > 1 \text{ Hexagonal y Tetragonal} \\ 0.96 \leq \tau \leq 1.02 \text{ Cúbico} \\ 0.92 < \tau < 0.96 \text{ Romboédrica} \\ 0.71 < \tau \leq 0.92 \text{ Ortorrómbica} \\ 0.71 > \tau \text{ Ilmenita} \end{array} \quad (1.1)$$

El factor de tolerancia de Goldschmidt para la perovskita simple considera aproximaciones geométricas entre los aniones y los cationes, y los relaciona con los parámetros reticulares, en donde la constante de red está determinada por la suma de los diámetros iónicos del anión y el catión B ( $r_B + r_O$ ). En forma similar la suma de los diámetros del anión con el

catión A determina la diagonal del plano  $(r_A + r_O)$ , que es muy próximo al valor  $\sqrt{2}(r_B + r_O)$ , en caso de ser completamente simétrico (ver Figura 1-8). Al comparar la proporción entre los dos factores  $(r_A + r_O)$  y  $\sqrt{2}(r_B + r_O)$  se obtienen rangos aproximados del valor de tolerancia relacionados con diferentes estructuras (ver ecuación 1.1) [52 – 54].

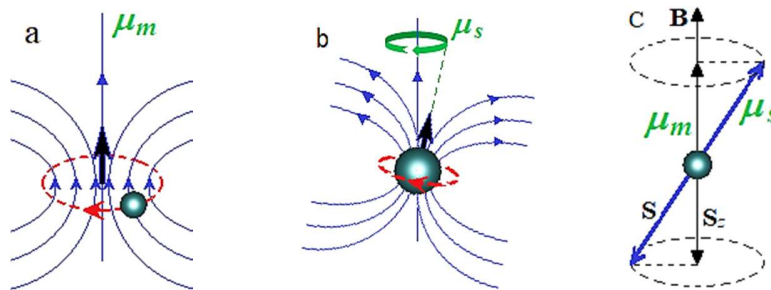
## 1.2 Magnetismo

En materiales sólidos el origen principal del magnetismo está en los electrones (aproximadamente,  $10^{-3}$  veces menores en tamaño que el núcleo) y existen dos fuentes fundamentales de presencia de magnetismo en la materia que conforman el momento magnético total: el momento angular orbital de la ecuación 1.2 y el momento angular de espín de la ecuación 1.3 (ver Figura 1-9). Sin embargo, debido a excitaciones externas, también puede coexistir un momento magnético inducido de acuerdo con la teoría de las leyes de Faraday y Lenz [55, 56].

$$\mu_m = -\frac{e}{2m_e} m_l \hbar; \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1.2)$$

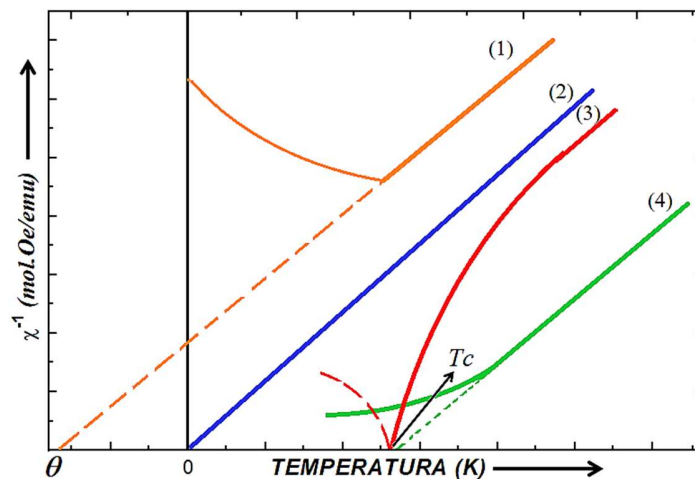
$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} m_s \hbar; \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (1.3)$$

donde,  $m_e$  es la masa del electrón ( $e^-$ ),  $m_l$  es un número cuántico magnético orbital,  $m_s$  es el número cuántico magnético de espín,  $\frac{1}{2} \hbar = 5.273 \times 10^{-34}$  J s es el momento angular de spin. Por lo tanto, el momento magnético atómico neto se puede calcular mediante la sumatoria de los momentos orbitales individuales y el momento de espín. La unidad natural del magnetismo  $e^-$  es el magnetón de Bohr ( $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ ), donde  $1 \mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$  A  $m^2$ .



**Figura 1-9:** Momento magnético: a) angular orbital y b) angular de espín [55]. (modificado de Blundell, Stephen).

Es indispensable considerar que, según las reglas de Hund y el principio de exclusión de Pauli, existen parámetros en donde los orbitales llenos no contribuyen al momento total, es decir, cuando para cada  $l$  o  $s$  siempre exista otro en dirección opuesta. Es así como sólo subcapas sin completarse contribuyen al momento magnético del átomo.

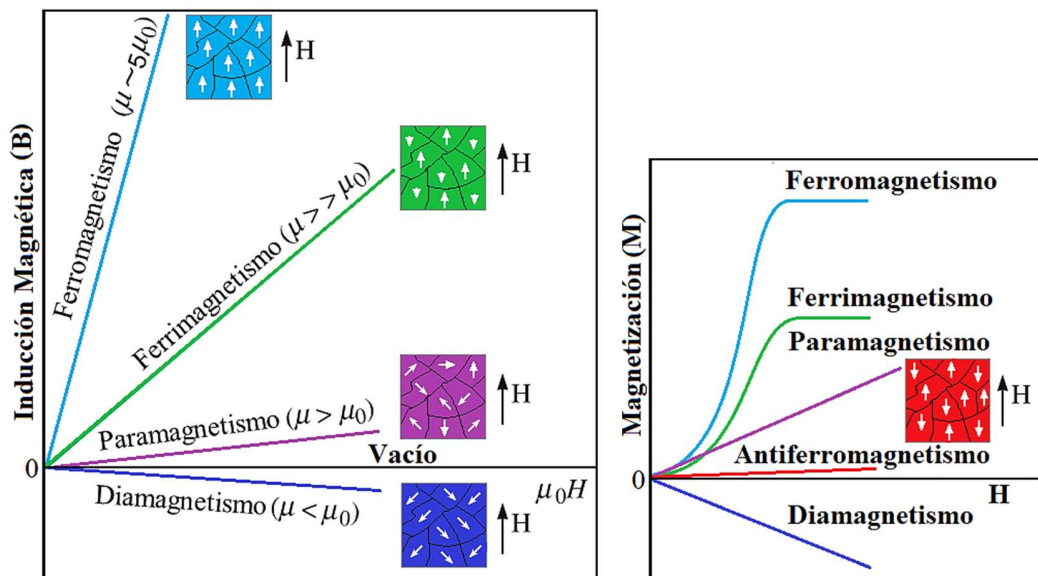


**Figura 1-10:** Comportamiento aproximado del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura en materiales de tipo: (1) antiferromagnético (2) Paramagnético (3) Ferrimagnético (4) Ferromagnético [55]. (modificado de Blundell, Stephen)

En general existen dos tipos de materiales magnéticos, con magnetismo débil y no itinerante (diamagnéticos y paramagnéticos) y con magnetismo fuerte e itinerante (ferromagnetismo, ferrimagnetismo y antiferromagnetismo). En la Figura 1-10 se muestra un comportamiento aproximado de las curvas del inverso de la susceptibilidad magnética al cambiar la temperatura en los diferentes tipos de materiales magnéticos.

Si el medio es isotrópico se cumple que  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$  y  $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ , donde  $\mathbf{M}$  es el parámetro de orden magnético o magnetización,  $\chi$  es la susceptibilidad,  $\mu$  es la permeabilidad magnética o capacidad de un material para ser influenciado por un campo magnético externo o de influenciar con su campo magnético intrínseco al medio,  $\mathbf{B}$  es el campo magnético en el material y  $\mathbf{H}$  es el campo magnético externo aplicado a la muestra [56].

Las gráficas mostradas en la Figura 1-11 permiten observar el comportamiento típico de los diferentes tipos de magnetismo mediante la observación de isothermas, en donde es evidente la saturación en las curvas ferromagnéticas y ferrimagnéticas cuando  $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ . Para el paramagnetismo y antiferromagnetismo se observan pendientes positivas a diferencia del diamagnetismo que tiene pendiente negativa ( $\mu < \mu_0$ ).



**Figura 1-11:** Orientación de los momentos dipolares magnéticos netos (densidad de flujo magnético  $\mathbf{B}$  y magnetización  $\mathbf{M}$ ), al ser aplicado un campo magnético externo  $\mathbf{H}$  [55]. (modificado de Blundell, Stephen)

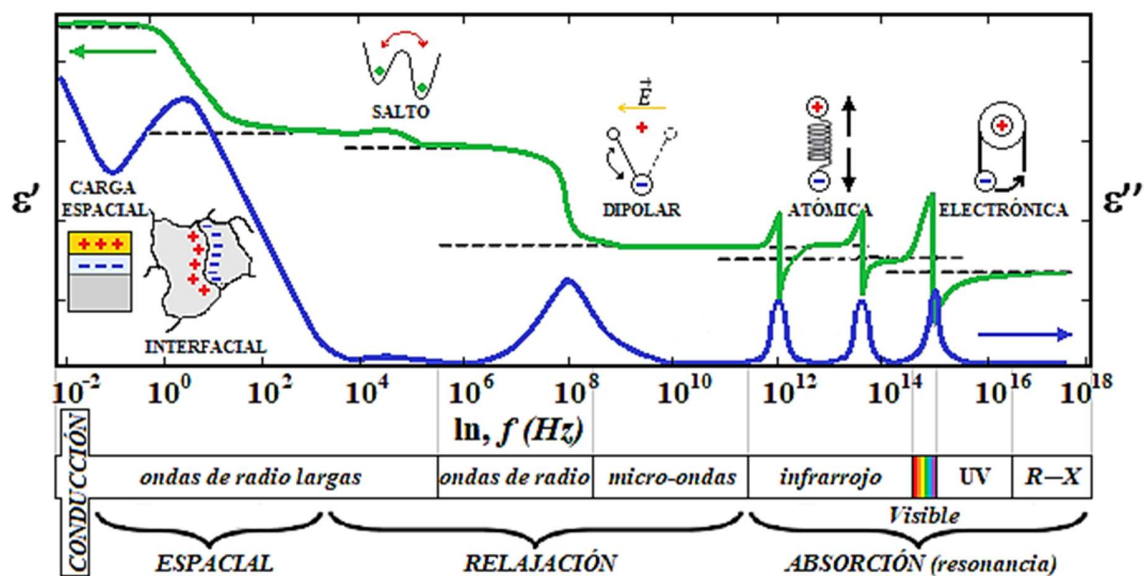
Una interpretación ideal de la estructura magnética en materiales que contienen Fe, Ni y Co considera todos los momentos magnéticos elementales alineados en una única dirección, algo muy parecido a un imán permanente, lo cual ocurre en realidad sólo en situaciones en las que los materiales (ferromagnéticos o ferrimagnéticos) poseen saturación (orientación completa de los momentos magnéticos en una única dirección). En consecuencia, al no estar inmerso en un campo magnético o poseer cierto grado de magnetización luego de ser expuesto al campo (magnetización de remanencia), el material tiende a estar en un estado de mínima energía [55]. Es allí donde Weiss en 1907 confirma la existencia de dominios magnéticos producto de la energía magnetostática y características microestructurales del material, en dominios que están separados por ciertos límites inter-dominios denominados paredes de Bloch, de modo que cada uno tiene su propia orientación magnética que, al ser parte de materiales policristalinos donde coexisten varios de ellos, cierran el flujo magnético y lo confinan en el interior del material. De esta forma la energía magnetostática neta tiende a cero [57].

Los elementos de la tabla periódica de acuerdo con su número atómico [55], poseen cierta susceptibilidad másica, dando idea de la posible contribución que tendría cada elemento al ser sustituido en la fórmula estequiométrica de un material policristalino, pero no es suficiente para predecir el resultado final en relación con sus características magnéticas.



### 1.3 Respuesta Dieléctrica

Una de las propiedades intrínsecas de todo material o de ciertos mecanismos de polarización es su frecuencia natural con sus respectivos modos de vibración característicos (frecuencias que son múltiplos de la frecuencia natural), que cuando son sometidos a frecuencias externas próximas a dicha frecuencia o a dichos modos de vibración, producen un fenómeno denominado **resonancia**. Esta propiedad juega un papel importante en las mediciones AC, ya que si se abarca un rango amplio de frecuencias y se toman medidas de permitividad a temperaturas constantes, por ejemplo, es posible distinguir la presencia de algunos mecanismos de polarización eléctrica que se excitan o presentan resonancia con cierta frecuencia aplicada, dependiendo de su tiempo de relajación, estos son visibles al presentarse gráficas con picos o cambios dados por vibraciones de la red cristalina (fonones), además de otros cambios que son respuesta de otras contribuciones o procesos de polarización lentos. Estos procesos poseen tiempos de relajación más grandes, que responden ante el aumento en la frecuencia de excitación, dejando de seguir al campo y de contribuir a la respuesta de permitividad, lo que genera dispersión (ver Figura 1-12) [58].



**Figura 1-12:** Espectro de permitividad real e imaginaria con representación de varios procesos: Polarización por carga espacial en electrodos e interfacial, relajación iónica y dipolar y, resonancias atómicas y electrónicas, en un amplio rango de frecuencias [16, 46, 59]. (modificado de Jacob N. Wilson y colaboradores)

Conforme se verá a continuación, además de la resonancia como proceso de dispersión, existe otro proceso simple denominado relajación. Tanto la dispersión dieléctrica como la

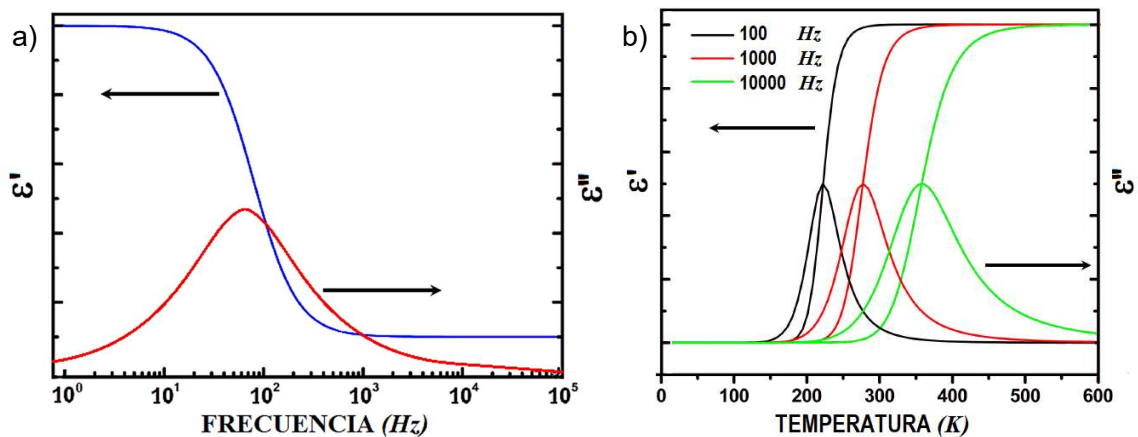
relajación influyen en las curvas de permitividad compleja. Por su parte la dispersión depende directamente de los cambios de frecuencia al ser aplicado un campo eléctrico, como consecuencia del desfase entre el cambio de intensidad alterna del campo eléctrico y la polarización. Así, a altas frecuencias no prevalecen algunos procesos de polarización, haciendo que la permitividad tienda a disminuir. Por otro lado, la relajación dieléctrica sufre desfase por retardo de la polarización atómica o molecular debido al cambio en la intensidad por alternancia del campo eléctrico, lo que genera una respuesta de la constante dieléctrica retrasada en el material.

Existen diversos modelos que ajustan los diferentes tipos de relajación y dispersión en la respuesta dieléctrica, entre otros se encuentran: *Maxwell-Wagner*, asociado a la respuesta de materiales heterogéneos, donde contribuyen las interfases del material como granular, intergranular y electrodo-muestra, pero también se asocia a la presencia de más de una fase cristalográfica en la muestra; *Debye*, asociada a cierto espécimen de dipolos que a pesar de estar inmersos en un campo eléctrico alterno, no interactúan entre sí; Antidebye, caracterizado por presentar un comportamiento inverso a la relajación tipo Debye, en donde los cambios de relajación o picos de pérdida dieléctrica tienden a presentarse en forma sucesiva desde altas hasta bajas frecuencias aplicadas, con el aumento de la temperatura (comportamiento inverso al observado en la Figura 1-13b). De igual forma, existen variantes de las ecuaciones que modelan la relajación tipo Debye y que logran explicar otros ordenamientos dependientes del cambio de la permitividad a diferentes frecuencias o al aumentar la temperatura (Relajación Havriliak – Negami, relación de Cole – Davison, Ley de Curie – Von Schweidler, entre otras) [16, 46, 59, 60].

El físico Peter Debye (1913), desarrolló un modelo para el comportamiento relaxor de algunos materiales dieléctricos, describiendo la permitividad compleja  $\varepsilon^*(f)$  como función de la frecuencia  $f$  o frecuencia angular  $\omega$  (ecuaciones 1.4), al considerar una aproximación esférica molecular polar en un medio viscoso, donde todos los dipolos eléctricos de una molécula tienen un único tiempo de relajación [61], asumiendo la dependencia del campo eléctrico con el tiempo de aplicación, así como también sugiriendo una función de decaimiento exponencial para la dependencia de la frecuencia en función del tiempo y establece dos relaciones de ajuste importantes tanto para la parte real como para la componente imaginaria de la permitividad a partir de la permitividad compleja (ver Figura 1-13a). Estas relaciones son:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}, \quad \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.4)$$

donde,  $\varepsilon^*$  es la permitividad compleja,  $\varepsilon_\infty$  es el límite de la permitividad a altas frecuencias en la región óptica del espectro,  $\varepsilon_s$  es la permitividad estática también denominada permitividad DC, que describe las regiones de frecuencia en las que el campo eléctrico tiende a ser constante (cuando la permitividad está dada a bajas frecuencias),  $\tau$  es la constante de tiempo de decaimiento característico o tiempo de relajación dieléctrica, la cual es dependiente de la temperatura y no del tiempo,  $\varepsilon'$  es la permitividad real y  $\varepsilon''$  es la permitividad imaginaria (muy relacionada con la pérdida dieléctrica).



**Figura 1-13:** Forma de las curvas del proceso de relajación tipo Debye en función de: (a) la frecuencia y (b) de la temperatura a varias frecuencias [61].

En algunas ocasiones suele representarse la pérdida dieléctrica mediante la tangente de pérdidas dieléctricas  $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ . Otro caso especial es la dependencia de la permitividad real e imaginaria con el cambio de la temperatura que se observa en la Figura 1-13b, siendo bien descrita a partir del uso de la ecuación de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_\tau}{k_B T}\right) \tag{1.5}$$

donde  $\tau_0$  es un factor pre-exponencial que depende del tiempo de relajación,  $E_\tau$  es la energía de activación de la relajación y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Esta dependencia con la temperatura modifica las ecuaciones 1.4 [61], así:

$$\varepsilon'(T) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{2E_\tau/k_B T}} \tag{1.6}$$

$$\varepsilon''(T) = \frac{\omega \tau_0 e^{E_\tau/k_B T}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{2E_\tau/k_B T}} \tag{1.7}$$

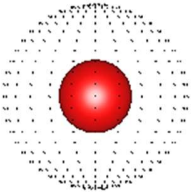
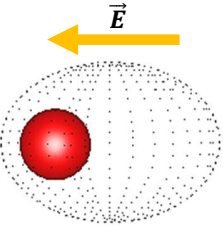

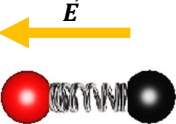
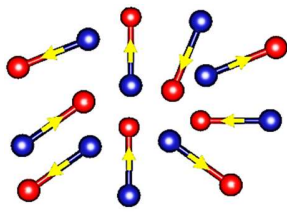
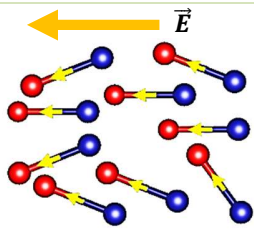
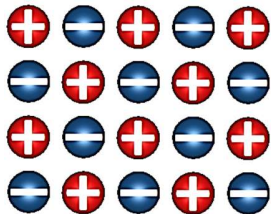
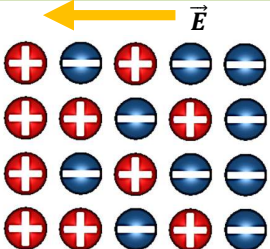
## 1.4 Mecanismos de Polarización

Las contribuciones de los parámetros: macroscópico  $\epsilon$  (izquierda) y microscópico  $\alpha$  (derecha) de la polarización dieléctrica fueron fusionadas por medio de la relación de Clausius-Mosotti 1.8 [62, 63]:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad (1.8)$$

Dicha relación se basa en la descripción dipolar eléctrica de la polarización que depende de la sumatoria del momento dipolar en un átomo o molécula por unidad de volumen, además de la definición del momento de dipolo dada por la sumatoria de cada carga multiplicada por su correspondiente posición en dichos átomos o moléculas.

**Tabla 1-1:** Mecanismos básicos de polarización eléctrica [46]. (Autor)

SIN CAMPO	CON CAMPO	MECANISMOS DE POLARIZACIÓN
		Electrónico: se origina por cambios en la densidad electrónica, por lo general al desplazarse de su centro de simetría el núcleo. Ocurre en el orden de los femtosegundos.
		Atómico: es generada en respuesta a vibraciones reticulares o modos fonónicos y se puede asociar con la polaridad de los enlaces químicos. Ocurre en el orden de los picosegundos.
		Orientación Dipolar: es debida al cambio en la alineación de cualquier especie dipolar. Ocurre en el orden de los nanosegundos.
		Carga Espacial: está dada por la presencia y distribución de cargas libres de origen iónico y electrónico ya sea en las fronteras intergranulares o en la interfase electrodo-muestra. Ocurre en el orden de los microsegundos o segundos, respectivamente.

Los mecanismos de polarización dieléctrica dependen del origen del tipo de relajación como se muestra en la tabla 1-1 y se relacionan con la contribución de estos mecanismos en la respuesta de la permitividad real e imaginaria dependiente de la frecuencia mostrados en la Figura 1-12. Cuando dichos mecanismos influyen en la respuesta dieléctrica dependiente de la temperatura, cada uno de ellos tiene una energía de activación característica que se puede relacionar con cada tipo de mecanismo dependiendo de la frecuencia en la que aporta a dicha respuesta.

## 1.5 Mecanismos de conducción eléctrica

Cuando se relaciona el tipo de conductividad eléctrica con los materiales, naturalmente surgen las características superconductoras, conductoras, semiconductoras o aislantes que puede llegar a presentar algún material objeto de estudio. Entretanto, dentro de estas características se pueden considerar dos tipos generales de conductividad, dependiendo del origen [64, 65]: *intrínseca*, que se relaciona con las características de la estructura química del material, algunas veces impulsada por óxidos de metales de transición a través de 3 posibles mecanismos que contribuyen a la reducción del gap, superposición de orbitales  $t_{2g}$  en subniveles 3d que conduce a una separación pequeña entre cationes, formación de estados  $\sigma$  por superposición de orbitales  $e_g$  de los cationes con orbitales  $p_\sigma$  de los aniones y cuando el ion del metal de transición coordinado octaédricamente tiene más de tres electrones en el subnivel d; *extrínseca*, dada por la presencia de impurezas o defectos del material producto de dopajes, sustituciones, tratamiento térmico, variaciones de presión, tipos de atmósfera y demás variables debidas a la síntesis [64].

En este caso surgen mecanismos de conducción por vacancias de oxígeno (el oxígeno desprende electrones que, al dejar la vacancia, se ligan a la estructura cristalina) o de algún catión (por baja presión, altas temperaturas, atmósferas inertes, entre otras causas, aumentando la conductividad debido al exceso de electrones libres o espacios en la estructura), mecanismo de conducción por polarones (interacciones electrón-fonón o hueco-fonón), el cual ocurre mediante mecanismos de tipo *hopping* [61, 66]. Durante la deposición de electrodos también se puede incluir mecanismos de conducción como son: emisión termoiónica o Schottky o por tunelamiento (termoiónico o por el campo eléctrico externo aplicado durante la medición) [65].

Es de esta forma que la presencia de polarones puede inducir el hopping o salto de portadores de carga por defectos electrónicos que promueven saltos entre iones adyacentes con diferentes estados de oxidación. De aquí surgen también 4 tipos de

mecanismos que serán descritos más a fondo durante el análisis de los resultados en el capítulo 3: 1) conducción por activación térmica (excitación térmica de portadores a través de la banda que separa la banda de valencia y la de conducción), 2) hopping de primeros vecinos (depende de la separación entre dos estados localizados próximos), 3) hopping de alcance variable (el salto no depende de la separación, pero sí de la energía necesaria para la transición, proporcionando saltos de baja energía, sólo electrones cercanos al nivel de Fermi contribuyen a este mecanismo) y 4) hopping de pequeños polarones que está determinado por interacciones de tipo Coulombianas [67 – 69].

## 1.6 El Gap Óptico

La diferencia o distancia en términos de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción se denomina Gap o brecha de energía. Cuando la determinación del gap tiene lugar mediante el uso de espectros ópticos (reflectancia, absorbancia o transmitancia), por lo general recibe el nombre de Gap Óptico. En este rango de energías o brecha no pueden existir estados electrónicos, convirtiéndose en la energía necesaria para que un electrón de valencia unido a un átomo se convierta en un electrón de conducción (movimiento libre por la red cristalina). Uno de los métodos usados para calcular esta brecha de energía a partir de medidas de reflectancia difusa es por medio de gráficas Tauc obtenidas a través de la expresión 1.9 propuesta por Tauc, Davis y Mott [70]:

$$(\alpha h \nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1.9)$$

donde,  $\alpha$  es un coeficiente de absorción molecular, A es la absorbancia, h es la constante de Planck,  $\nu = c/\lambda$  es la frecuencia de la onda electromagnética, c es la velocidad de la luz en el espacio libre,  $\lambda$  es la longitud de la onda electromagnética, n es una constante que depende del tipo de transición (gap de energía) y  $E_g$  es la energía del gap.

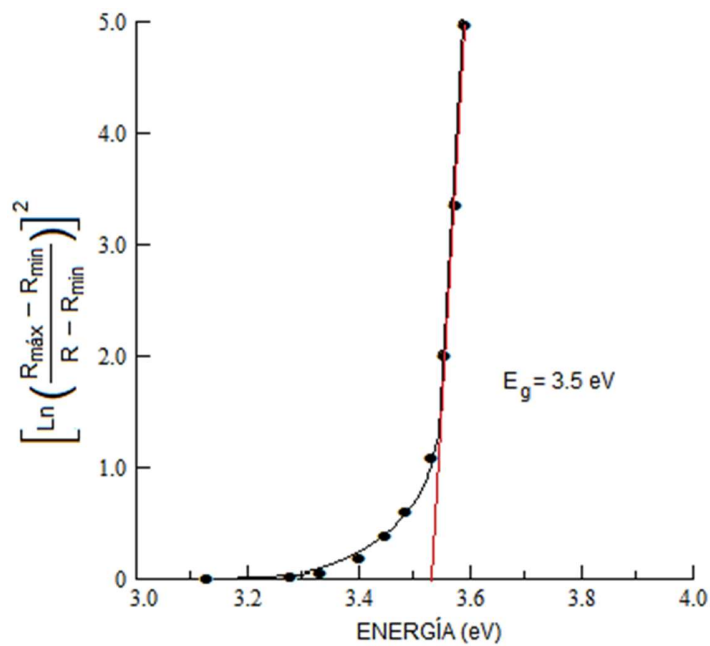
Cuando la naturaleza de la transición es directa permitida  $n = 1/2$ , si es directa prohibida  $n = 3/2$ , si es indirecta permitida  $n = 2$  y si es indirecta prohibida  $n = 3$ . En algunos casos existen dudas de cómo determinar correctamente al dato de  $E_g$  debido a la existencia de otras contribuciones por defectos estructurales, en cuyo caso se usa el método de la intersección [70] para obtener un dato más confiable de este parámetro.

Existen algunas variaciones del método original que también ayudan a disminuir errores en dicho cálculo y es así como Kumar-Sharma y colaboradores implementaron una formulación proporcional al método de Tauc [71]. En este caso se consideran las

contribuciones a la respuesta tanto de reflectancia como de refracción que se puede usar al realizar mediciones de la intensidad reflejada neta con muestras en polvo similares a películas gruesas y se demuestra que al graficar en función de la energía la expresión:

$$\left[ \text{Ln} \left( \frac{R_{\text{max}} - R_{\text{min}}}{R - R_{\text{min}}} \right) \right]^2 \quad (1.10)$$

donde,  $R_{\text{max}}$  y  $R_{\text{min}}$  son los datos máximo y mínimo de reflexión respectivamente y  $R$  es el valor variable de la reflectancia, también se puede obtener la energía de gap óptico por medio del trazado de la proyección de la línea ascendente (Ver Figura 1-14).



**Figura 1-14:** Gap de energía de una película sinterizada de ZnS [71].

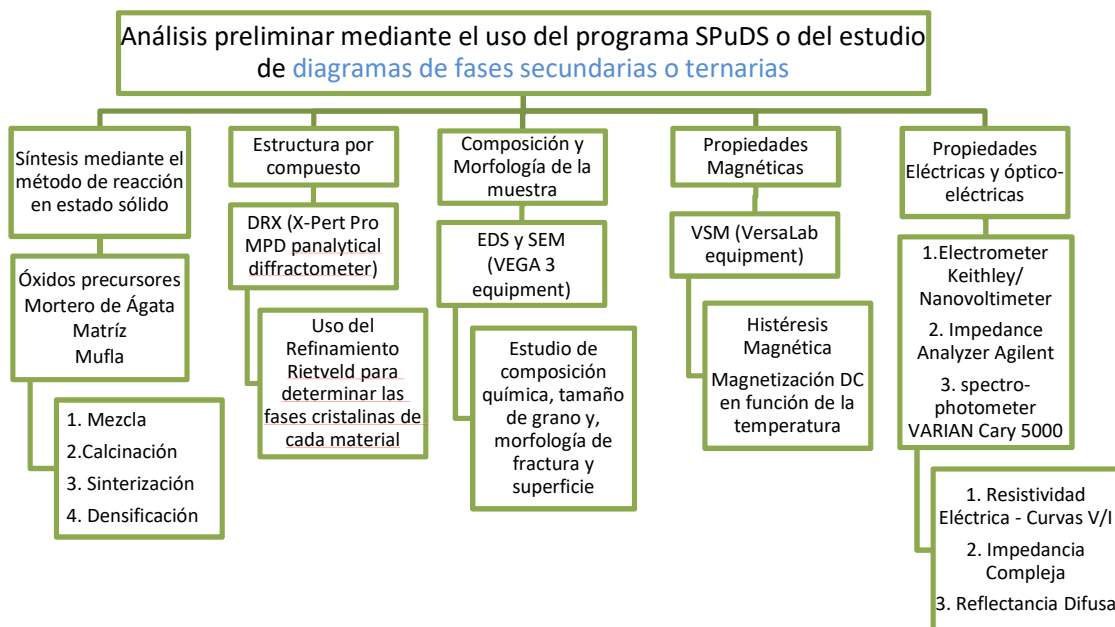




## 2. MATERIALES Y TÉCNICAS



En los materiales cerámicos tipo Perovskita se correlacionan sus diferentes características microestructurales (tamaño de grano, densidad, capacidad de deformación y estructura cristalina), con su respuesta mecánica, eléctrica, magnética y térmica. En algunos casos la medición del cambio en los parámetros de orden (deformación, polarización, o magnetización), debido a la variación a una tasa específica de dichas respuestas con la frecuencia, el tiempo o la temperatura, conllevan a visualizar transiciones de fase o cambios, útiles para poder proyectar sus posibles aplicaciones.



**Figura 2-1:** Técnicas de síntesis y caracterización del sistema  $RAMO_x$ . (Autor)

En este capítulo se exploran las diferentes técnicas usadas en este trabajo para estudiar estas características microestructurales, eléctricas y magnéticas. En la Figura 2-1 se describen las etapas de síntesis y caracterización, así como las técnicas implementadas en el estudio del sistema tipo perovskita  $RAMO_x$ .

## 2.1 Método de Síntesis

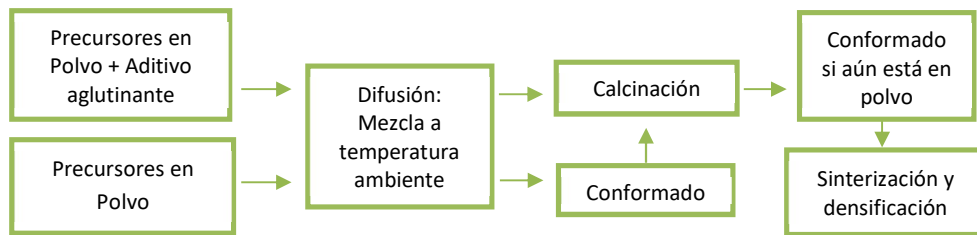
Existen diversos métodos para sintetizar materiales cerámicos, dentro de los cuales están: la ruta química sol-gel [72], donde una suspensión coloidal (partículas sólidas finas del orden de los nano o micrómetros dispersas en un medio líquido) es sometida a hidrólisis y condensación para obtener muestras sólidas; el método Pechini [73], en donde una suspensión similar a la obtenida en sol-gel ahora es mezclada con un ácido alfa<sup>-</sup> como el ácido cítrico, para luego, al ser sometido a un corto tratamiento térmico obtener el material deseado; síntesis por Spark plasma (SPS) [74], en donde una mezcla homogénea y estequiométrica en polvo es sometida a una presión constante a altas temperaturas con el uso de una matriz de grafito, dicha temperatura es obtenida mediante corriente eléctrica (calentamiento Joule); prensado en caliente [75], en donde a la mezcla homogénea en polvo es aplicada tanto presión como temperatura controlada, dentro de una mufla hermética y con el uso de crisoles cerámicos a base de alúmina o magnesio. Finalmente, el método más usual y que fue usado en este trabajo, es el que se conoce como reacción de estado sólido [76].

### 2.1.1 Ruta de Síntesis por Reacción de Estado Sólido

Al sintetizar las muestras RAMO<sub>x</sub>, fue posible obtener fases cristalinas mayoritarias o fases “únicas” (> 98%), puesto que se usaron óxidos precursores comerciales de alta pureza y para su proceso investigativo no se necesitó gran cantidad de muestra [76, 77]. En algunos casos durante la sinterización por reacción de estado sólido es posible obtener una alta densificación cercana a la densidad teórica de la estructura cristalina y, cuando esta densificación no es posible se puede proceder por métodos más sofisticados tales como SPS o prensado en caliente, usando gran cantidad de material.

La Reacción en Estado Sólido es generada a través de la aplicación de energía mecánica y térmica en varias etapas, como se observa en la Figura 2-2, se desglosa en la Figura 2-3 y, se enumera a continuación: (1) los óxidos o agentes precursores (por lo general en polvo) (2) son secados, (3) pesados estequiométricamente teniendo en cuenta la ecuación química y la pureza, (4) macerados durante dos o tres horas, en algunas ocasiones con un aditivo aglutinante (ya sea en un molino de bolas de zirconio, molino de altas energías o en mortero de ágata), (5 y 6) calcinados a una temperatura inferior a la de fusión de los

precursores, permitiendo la difusión térmica molecular y compactación (en algunas ocasiones el calcinado se hace con la muestra en forma de conformado compactado a través de una prensa hidráulica, o con la mezcla en polvo) y con el uso de crisoles de alúmina. La elección de calcinación del material en conformado volumétrico o polvo depende de la muestra que se esté sintetizando.

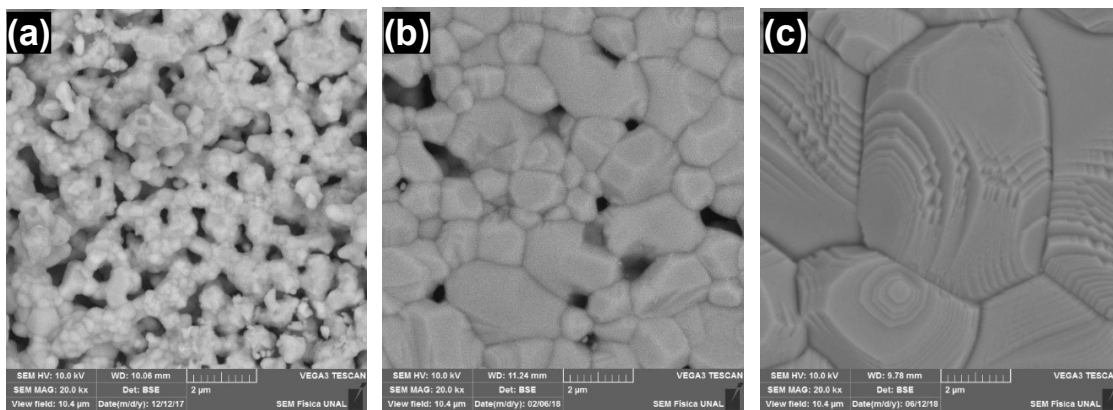


**Figura 2-2:** Procedimiento general de síntesis por reacción de estado sólido. (Autor)



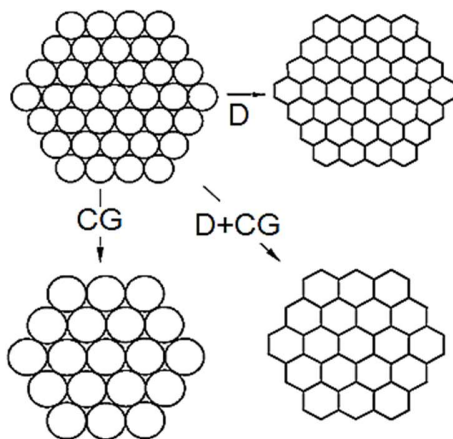
**Figura 2-3:** Proceso usado en el laboratorio para la síntesis por el método de reacción de estado sólido. (Autor).

Es así como la última etapa corresponde a la sinterización y densificación, para lo cual es necesario tener compactado el material cuando se espera una mediana o alta densificación (además que en materiales con elementos volátiles como el Bi o Co puede mitigar la evaporación y aumentar la probabilidad de reacción). Se procede a hacer (7) una última mezcla de corta duración en mortero de ágata (15 minutos aproximadamente), para homogeneizar la mezcla y difundir las fases creadas durante el proceso de calcinación; luego se inicia el proceso de conformado final mediante el uso de (8) una matriz y en nuestro caso (9) una prensa hidráulica uniaxial, aunque es aconsejable después de este procedimiento hacer un prensado isostático para eliminar tensiones mecánicas en la muestra sólida. Por último, se lleva el material (10) en pastilla (11) a altas temperaturas, de nuevo teniendo en cuenta la temperatura de fusión de cada óxido precursor. En algunos casos es necesario llevar una o varias veces la muestra obtenida a (12) temperaturas más altas hasta verificar mediante DRX (Difracción de Rayos X) que se ha obtenido una fase única (mayoritaria > 98%) y mediante SEM una alta densificación.



**Figura 2-4:** Etapas de sinterización mostradas con magnificaciones de 20 kx para (a) partículas primarias, (b) partículas secundarias, (c) formación con crecimiento granular y densificación. (Autor).

Es importante mencionar que no todas las aplicaciones requieren altas densidades, a menos que se pretenda obtener propiedades de transporte eléctrico estables. Es así como en la Figura 2-4 se observa una temperatura de síntesis de (a) 1080 °C, (b) 1180 °C y, (c) 1300 °C para una misma muestra. Dichas temperaturas permiten que exista una fase cristalográfica mayoritaria, pero con tamaños de cristalito, partícula y grano diferentes, además de disímiles porcentajes de porosidad, lo que promueve cambios en las respuestas eléctricas y magnéticas.



**Figura 2-5:** Fenómenos básicos que ocurren durante la sinterización bajo fuerza motriz. (modificado de Suk Joong, L.K.).

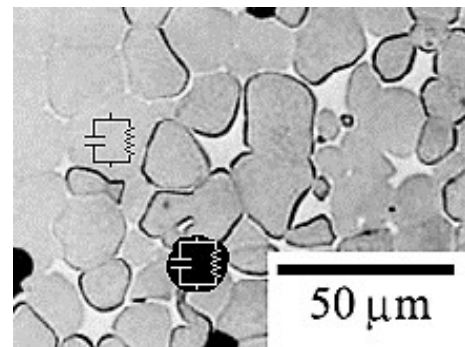
Un estudio más formal del método considera como fuerza impulsora de la sinterización a la reducción de la energía interfacial total según la Figura 2-5, que se expresa según la ecuación (2.1) como:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A = D + CG \quad (2.1)$$

donde  $\gamma$  es la energía de la superficie específica (interfase) y  $A$  el área superficial total de la muestra. El cambio en la energía interfacial ( $\Delta(\gamma A)$ ) se debe al proceso de densificación (D) y al cambio en el área interfacial debido al crecimiento del tamaño de grano (CG) [78].

En el proceso de síntesis existen variables relevantes durante la selección de los óxidos precursores: estructura, tamaño de partícula, distribución, capacidad de aglomeración, pureza, composición química, homogeneidad, y estequiometría; en la calcinación y la sinterización: atmósfera de reacción, presión atmosférica y de compactación, altura geográfica, temperatura, tiempo y, velocidades de calentamiento y enfriamiento.

En algunas circunstancias estas variables pueden llegar a cambiar ciertas características microestructurales esperadas del nuevo material. Uno de los casos más visible es la aparición de morfologías especiales o presencia de fase líquida similar a la observada en las fronteras de grano que ocupa algunos poros de la Figura 2-6. Esta nueva fase creada puede llegar a tener respuestas mecánicas, eléctricas y magnéticas similares o contrarios a los granos a pesar de presentar la misma fase cristalográfica.



**Figura 2-6:** Sinterización con presencia de fase líquida (98W-INi-Fe(wt%)). (modificado de Suk Joong, et al.)

## 2.2 Cálculo de la Densidad

Luego de la síntesis de cualquier material cerámico es importante conocer la densidad o porcentaje de porosidad de la muestra, puesto que tiene un papel importante al establecer de qué dependen algunas de las diferentes contribuciones a la respuesta piezoeléctrica o eléctrica del material, ya que a mayor porosidad en el caso de materiales dieléctricos la conductividad eléctrica cambia, debido a que cada poro es una zona con comportamiento capacitivo-resistivo diferente a la respuesta real del compuesto en estudio y depende del valor de la permitividad dieléctrica del aire, situación similar a las posibles contribuciones que pueda tener la fase líquida de la Figura 2-6 [79].

En este apartado se expone la forma de obtener el valor de la densidad mediante dos técnicas diferentes para poder compararlas y hacer el cálculo de la porosidad, dado que la *densidad real* se refiere a la **masa seca** de las partículas de la muestra por unidad de volumen, cuando en este volumen no existe porosidad y; la *densidad aparente* considera el espacio neto ocupado por la muestra más los sitios porosos tanto del interior como de la superficie.

Para calcular el porcentaje de porosidad se hace una comparación entre un valor establecido (*densidad real*) y un valor experimental (*densidad aparente*). El valor de densidad real puede encontrarse en la bibliografía para materiales ya reportados, o en este caso tratándose de nuevos materiales, se considera como buena aproximación la densidad calculada a través del refinamiento de la estructura cristalina de la muestra (si se tiene más de una fase cristalográfica, se consideran los porcentajes de cada una en el cálculo), en donde los parámetros de red y el empaquetamiento de la celda unitaria dan un dato bastante aproximado de la *densidad real*<sup>2</sup>, la cual es reportada en los resultados de refinamiento GSAS, dicho valor también se puede obtener usando el modelo de esferas rígidas dado por la ecuación (2.2) [80].

$$\rho = \frac{nM_A}{V_C N_A} \quad (2.2)$$

donde,  $n$  es el número de átomos por celda unidad,  $M_A$  es el peso atómico,  $V_C$  el volumen de la celda unidad y  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  átomos/mol).

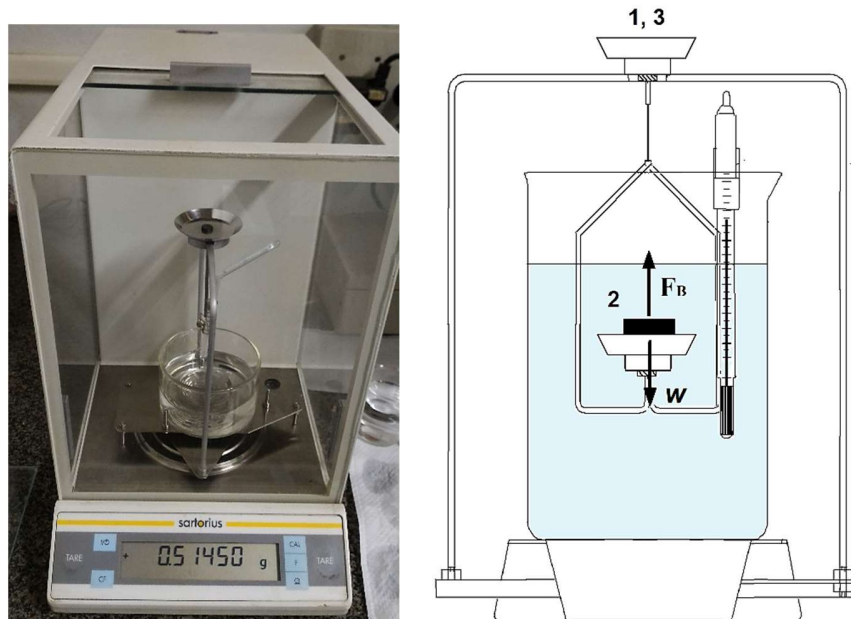
---

<sup>2</sup> La densidad real también puede ser determinada a nivel macro a través de medidas experimentales que no son de interés del presente texto.

El valor de la *densidad aparente* se calcula aplicando el método de inmersión o método de Arquímedes modificado, a través de 3 medidas directas en una balanza hidrostática que permite medir la masa de un sólido tanto en agua como en aire, (ver ecuación (2.3) y Figura 2-7): 1. peso de la muestra en seco  $W_{Ma}$ , con calentamiento previo de la muestra a temperaturas entre 70 °C y 120 °C con el fin de eliminar la mayor cantidad de humedad posible, 2. peso de la muestra inmersa en líquido  $W_{Mfl}$ , donde la muestra es sumergida evitando la presencia de burbujas adheridas, ya que la fuerza boyante o de flotación del fluido afecta a la muestra y a las burbujas formadas en su superficie, dando como consecuencia un dato erróneo, 3. peso de la muestra húmeda  $W_{MH}$ , luego de sacar la muestra del fluido se seca el agua superficial y se mide nuevamente en aire para considerar la porosidad superficial en los cálculos. La ecuación 2.3 define la relación entre las diferentes masas medidas para obtener la densidad aparente  $\rho_{aparente}$  [81].

$$\rho_{aparente} = \frac{W_{Ma} \cdot \rho_{H_2O, T}}{W_{MH} - W_{Mfl}} \quad (2.3)$$

donde  $\rho_{H_2O, T}$  es la densidad del fluido, en nuestro caso agua destilada a la temperatura que se encuentre dicho fluido (ver anexo C).



**Figura 2-7:** Balanza Sartorius para medición de la densidad aparente (GMF). (Autor)

## 2.3 Estructura Cristalina

El ordenamiento y empaquetamiento de los iones, átomos o moléculas en una forma sólida definida y, perteneciente a alguno de los 32 grupos puntuales de simetría de un cristal en el espacio tridimensional, define la estructura cristalina del material en estudio [82]. Esta pequeña unidad básica forma pequeñas celdas que al generar patrones de repetición conforman cristalitas, de los cuales, mediante refinamiento o comparación del patrón de difracción experimental con un patrón teórico, se puede conocer su tamaño al obtener valores como el ancho de pico medio promedio a partir de la medición de las reflexiones características de la estructura. Dicho ordenamiento cristalino puede dar algunos indicios de la respuesta magnética o eléctrica de cada muestra, ya que presenta por ejemplo centro-simetría o no, como se definió en la sección 1.1.

### 2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)



Fenómeno físico producido al hacer interacción o interferencia un haz de rayos X de una longitud de onda característica (en nuestro caso del cobre  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.5406 \text{ \AA}$ ) con la estructura cristalina de un material sólido. Con esta interacción se obtienen difractogramas con picos de altas intensidades, cuya disposición angular y parámetros calculados por refinamiento son usados para definir, el grupo espacial o grupos espaciales que conforman la estructura cristalina de cada muestra.

**Configuración de medida usada:** diferencia de potencial (45 kV), corriente (40 mA), tamaño de paso ( $0.02^\circ$ ) con tiempo por paso de 80s, modo continuo, desde  $10^\circ$  a  $90^\circ$  y configuración geométrica Bragg-Brentano ( $\theta - 2\theta$ ).

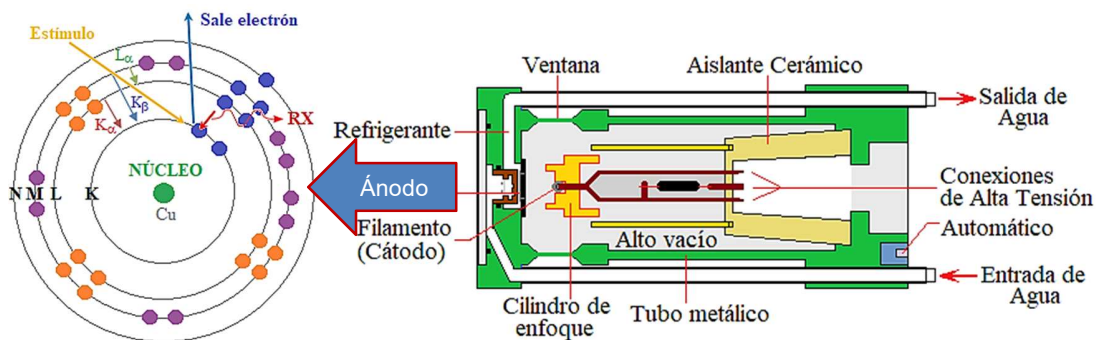
**Figura 2-8:** Difractómetro Panalytical X'Pert Pro MPD (Departamento de Física-UNAL).

El fenómeno de difracción en equipos como el Panalytical tiene su inicio en el tubo de rayos X (ver Figura 2-9), en donde un casquete cilíndrico es conformado en su interior por un filamento (cátodo) por lo general de tungsteno por donde pasa una corriente, que debido



a la alta diferencia de potencial (Ánodo-Cátodo), emite térmicamente electrones que son acelerados hacia el ánodo (en nuestro caso de cobre), el cual al ser golpeado por dichos electrones origina la emisión de rayos X con propiedades características del material anódico, es decir, debido a la ionización de los átomos en las distintas capas electrónicas (K, L, M, N), se generan huecos que posteriormente son ocupados a partir del decaimiento energético de un electrón que se encontraba en un nivel superior, producto de ello se crea un fotón de rayos X, proveniente de la emisión de las líneas características, por ejemplo:  $k\alpha$  (decaimiento de la capa L a la K) y  $k\beta$  (decaimiento de la capa M a la K) [82].

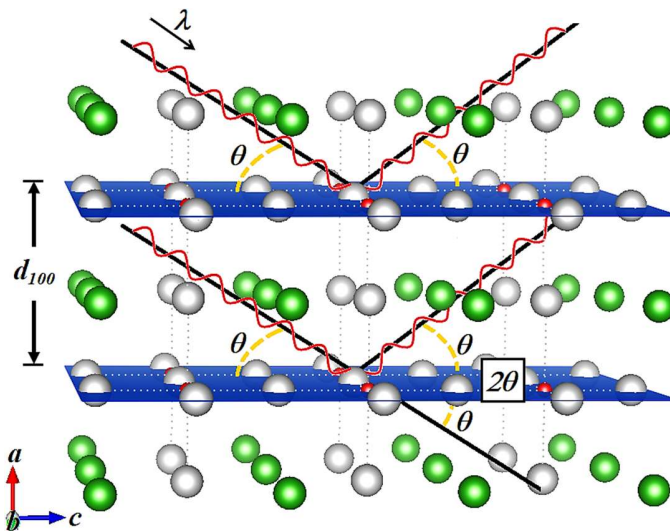
El haz monocromático de rayos X producido sale del tubo que se encuentra a alto vacío a través de ventanas delgadas de Berilio, cuyo peso atómico permite minimizar la absorción de los rayos, para luego pasar por el monocromador y diferentes rendijas que mejoran la intensidad, estabilidad y enfoque antes de hacer contacto con la muestra [83].



**Figura 2-9:** Configuración del tubo de rayos X donde se genera la superposición de radiación continua (blanca o Bremsstrahlung) y líneas discretas propias del material anódico. Debido a las altas temperaturas que se generan en el proceso es necesario refrigerar mediante circuito cerrado. (Modificado del manual de operación del difractómetro Panalytical X'Pert Pro MPD)

La interacción de los Rayos X con la muestra se puede explicar a partir de la teoría propuesta por W. L. Bragg (1913), en donde se considera que los átomos de un cristal están dispuestos en planos paralelos con índices de Miller (hkl) (ver Figura 2-10) y separados por una distancia  $d_{hkl}$  que depende de los parámetros de la celda unidad,  $a$ ,  $b$  y  $c$  [84]. La incidencia del haz de rayos X con la estructura cristalina produce interferencia debido al ordenamiento de los átomos y a la reflexión durante su contacto con el plano superior (el haz recorre menos distancia) y con los planos más internos (el haz recorre mayor distancia), al reflejarse los haces dispersados (provenientes de la separación del haz principal debido a la separación interatómica) se genera una diferencia de fase debido a la diferencia de caminos ópticos proporcional a  $2d \sin\theta$ . Cuando la diferencia es múltiplo

entero de la longitud de onda  $\lambda$ , se genera interferencia constructiva. Lo que se define de la forma  $\lambda_n = 2d_{hkl} \sin \theta$  o ley de Bragg y relaciona los espacios inter-planares con el ángulo de difracción  $2\theta$  [84].

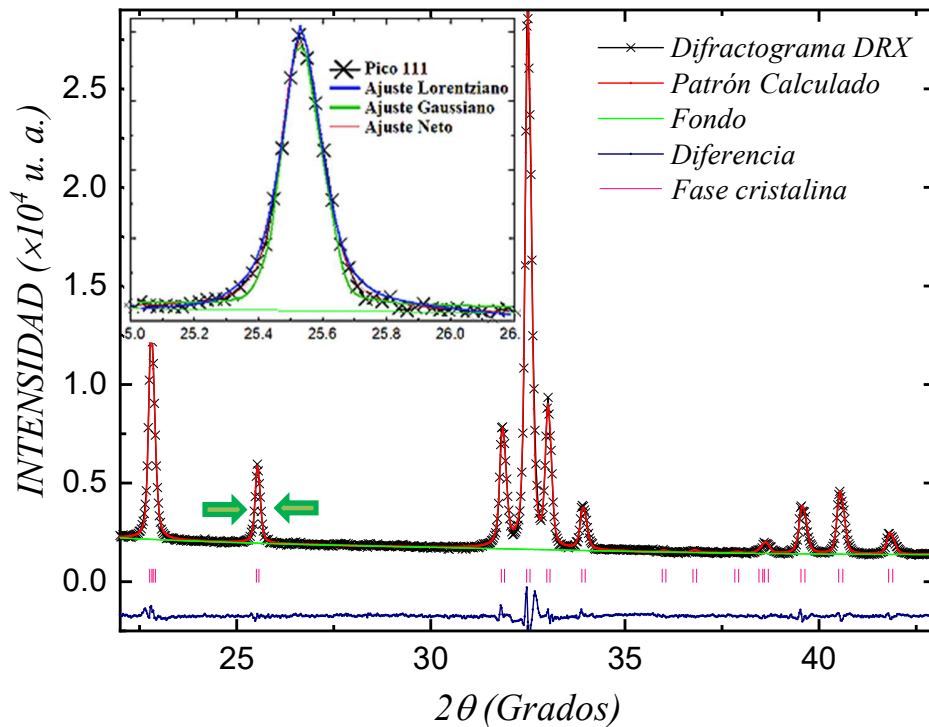


**Figura 2-10:** Reflexión en los planos (hkl) de un cristal para el caso específico  $d_{100}$  en la estructura cristalina del compuesto tipo perovskita  $\text{BaSnO}_3$ . (Autor)

La interferencia constructiva entre las ondas dispersadas por los átomos dispuestos en familias de planos periódicos de un cristal genera las posiciones de los máximos en el difractograma, tal como se observa en la Figura 2-10 para  $d_{100}$ , en caso de considerarse los planos intermedios tomados desde (100) se obtendría la dispersión para  $d_{200}$  [85].

### 2.3.2 Método de Refinamiento Rietveld

Esta técnica de refinamiento fue desarrollada por Hugo Rietveld (1969) [86] y consiste en ajustar por medio del método de mínimos cuadrados todo el patrón obtenido de forma experimental con un patrón estructural de partida (encontrado en bases de datos-COD o PDF, extraído mediante el programa SPuDS [42] o analizado en cartas cristalográficas). El ajuste entre los dos patrones permite calcular contribuciones de la muestra y del instrumento de medición, tales como: cantidad cuantitativa de fases cristalinas (parámetros reticulares, distancias y ángulos inter-atómicos), micro-tensiones, tamaño de cristalito, micro-deformaciones, anisotropía y ruido de fondo (background).



**Figura 2-11:** Diffractograma de Rayos X experimental de la muestra  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$ , refinamiento Rietveld (Programa GSAS-EXPGUI) e inserto del ajuste de pico. (Autor)

Al analizar un patrón de difracción experimental mediante el método de Rietveld (línea negra con x consecutivas) se debe identificar la información que nos brinda cada parte (ver Figura 2-11) [87]:

1. El eje de las abscisas o variable independiente corresponde al ángulo de difracción  $2\theta$  y el eje de las ordenadas o variable dependiente corresponde a la intensidad originada por las interferencias constructivas como producto de la difracción o cuentas obtenidas durante la medida del fenómeno de difracción.
2. La forma y ancho de cada pico, tomando como ejemplo el pico señalado por las dos flechas de color verde de la Figura 2-11, contiene información relacionada con el tamaño de cristalito, tensiones, defectos de la red y se ve afectado por contribuciones instrumentales.
3. La intensidad relativa de los picos es debida al tipo de estructura cristalina.
4. La ubicación de los picos representada por las líneas verticales color rosa (Fase Cristalina) indica la celda unitaria y la simetría. Ubicación posible debido a la ocurrencia de interferencia constructiva de las ondas dispersadas por los átomos.

5. El fondo o background (línea verde clara) contiene información relacionada con fases amorfas, componentes no periódicas y dispersión difusa, entre otras contribuciones no propias de la estructura cristalina (refinable a partir de funciones como el polinomio de chebyshev, series de Fourier, entre otras). El fondo puede afectar el ajuste de forma y ancho de pico.
6. La línea roja (patrón calculado), representa la fase que contiene datos como los parámetros de red y posiciones atómicas teóricas ajustadas durante el proceso de refinamiento del patrón experimental. La proximidad entre el patrón calculado y experimental arroja algunos valores que indican la confiabilidad del ajuste.

Estas seis características analizadas sobre un refinamiento convencional se relacionan directamente con la ecuación general que representa el ajuste de cada punto  $i$  del difractograma y que se presenta a continuación:

$$y_i(cal) = y_{bi} + S \sum_{\alpha} S_{\alpha} \sum_{hkl} A m_{hkl} |F_{hkl}|^2 h(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) L_p(2\theta_i) P_{hkl}, \quad (2.4)$$

donde  $y_{bi}$  corresponde a la radiación de fondo (5.),  $S$  es el factor de escala, ajusta la intensidad y depende directamente del tiempo de toma de datos;  $S_{\alpha}$  es el factor de escala de la fase  $\alpha$ , ajusta la contribución de cada fase a cada pico y depende del porcentaje en peso o fracción molar individual (4.);  $F_{hkl}$  es el factor de estructura relacionado con los planos hkl de la fase  $\alpha$ , su relación es:  $F_{hkl} = \sum_{\beta} f_{0\beta} \exp[-B_{\beta} \text{sen}^2 \theta / \lambda^2] \exp[2\pi i(hx_{\beta} + ky_{\beta} + lz_{\beta})]$  ( $f_{0\beta}$  es el factor de forma atómico del  $\beta$ -ésimo átomo,  $\lambda$  es la longitud de onda incidente, cada átomo  $\beta$  tiene factores refinables  $x_{\beta}, y_{\beta}$  y  $z_{\beta}$ , además de  $B_{\beta}$  que corresponde a la isotropía o anisotropía y que ajusta el aporte estructural a partir de los grupos espaciales y posiciones atómicas y depende de la simetría de la estructura (3.);  $A$  es el factor de absorción que puede alterar la posición y forma de picos durante el ajuste, depende de la geometría del sistema (2.);  $m_{hkl}$  (multiplicidad del plano hkl de cada fase)  $h(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$  contribución de cada pico hkl a cada punto del diagrama, uno de los factores determinantes en el cálculo del tamaño de cristalito, microtensiones y contribución instrumental, depende de la forma y ancho de pico.  $L_p(2\theta_i)$  el factor de polarización de Lorentz por fase, se enfoca en la corrección de defectos relacionados con puntos en el retículo recíproco y su volumen de contacto, depende de la polarización del haz incidente y del ángulo de Bragg,  $P_{hkl}$  es la corrección por orientación preferencial del plano hkl, depende de la geometría de los cristales [87].

Con los resultados de algunos datos del refinamiento se puede calcular el tamaño medio de cristalito perpendicular  $\phi_{\perp}$  y paralelo  $\phi_{\parallel}$  a la dirección de difracción.

$$\emptyset_{\perp} = \frac{1.8 \times 10^{-4} \times 0.9 \times \lambda}{\pi L_x} \quad \text{y} \quad \emptyset_{||} = \frac{1.8 \times 10^{-4} \times 0.9 \times \lambda}{\pi(L_x + p_{tec})}, \quad (2.5)$$

donde, 0.9 corresponde a la constante estructural de Scherrer,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente y  $L_x$  es el factor Lorentziano.

El promedio entre estos dos datos se aproxima al dato obtenido por la ecuación de Scherrer:

$$\emptyset = \frac{k \times \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (2.6)$$

donde  $k$  es la constante de Scherrer que por lo general es 0.9 en los cálculos de este trabajo, pero depende del tipo de estructura cristalina estudiada [88], FWHM es el ancho a media altura y  $\theta$  es el ángulo donde está la mayor intensidad de cada pico. Es necesario para este último cálculo considerar el promedio obtenido con la mayor cantidad de picos del difractograma.

**Parámetros de confianza o de calidad del ajuste:**

$$R_{WP}(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i |y_i(o) - y_i(c)|^2}{\sum_i \omega_i y_i^2(o)}} \quad (2.7)$$

$R_{WP}$ , es el factor de peso, siendo  $y_i(o)$  y  $y_i(c)$  las intensidades observadas y calculadas,  $\omega_i = 1/y_i(o)$ ; depende directamente del número de cuentas puesto que a mayor número de cuentas menor es este factor, el cual puede variar entre 0.01 y 0.15.

$$R_p(\%) = 100 \times \frac{\sum_i |y_i(o) - y_i(c)|}{\sum_i y_i^2(o)} \quad (2.8)$$

$R_p$ , es un factor de residuo que tiene en cuenta todos los datos en el difractograma sin tener en cuenta el factor  $\omega_i$ .

$$R_F(\%) = 100 \times \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hk}(calc)|}{\sum_{hkl} F_{hkl}(obs)} \quad (2.9)$$

$R_F$ , es un factor residual de estructura entre el valor observado y el calculado.

$$R_I(\%) = R_B(\%) = 100 \times \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} I_{hkl}(obs)} \quad (2.10)$$

$R_I$ , es el parámetro residual de Bragg que indica la confianza del modelo de acuerdo con los datos reticulares (parámetros de red y posiciones atómicas), donde  $I$  da cuenta de la intensidad del plano  $hkl$  en el ángulo  $2\theta$  correspondiente.

$$R_{esp}(\%) = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i y_i^2(obs)}} \quad (2.11)$$

$R_{esp}$ , es el parámetro residual que reporta la calidad de los conteos estadísticos dados por la medición

$$\chi^2 = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} \quad (2.12)$$

$\chi^2$ , es el parámetro de bondad del refinamiento, donde el valor matemático ideal es de 1 y el valor experimental que da cuenta de un buen refinamiento puede estar entre 1.2 y 4.4 dependiendo del tipo de la estructura refinada.

## 2.4 Análisis microestructural y de composición



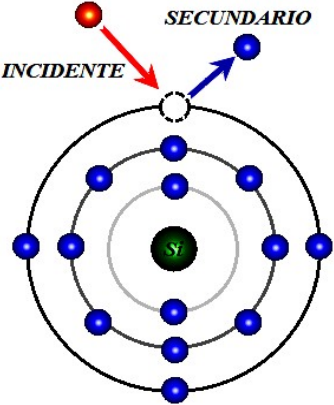
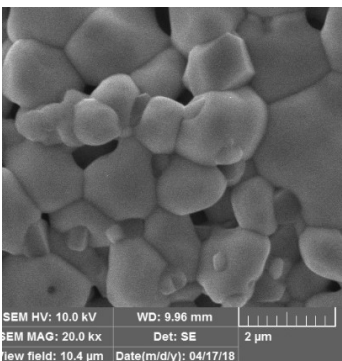
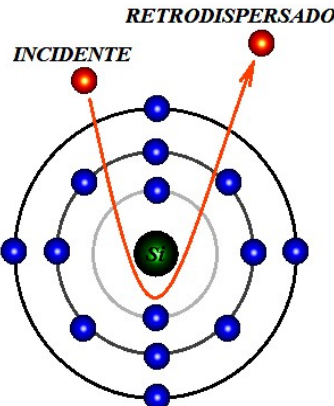
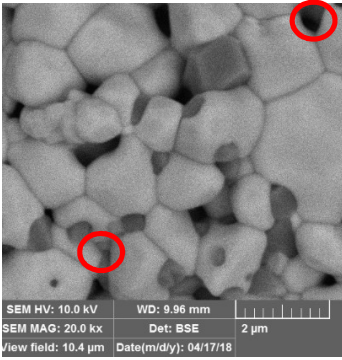
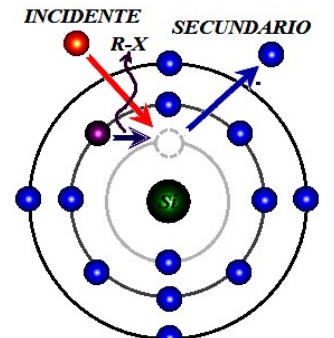
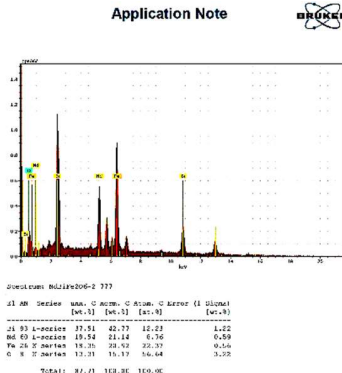
El análisis morfológico y de composición se realiza en el presente trabajo mediante el uso de las técnicas de SEM y Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX), en donde los datos son extraídos como resultado de la interacción de un haz de electrones colimado y orientado hacia una región específica de la muestra, propiciando durante el barrido sobre el área estudiada diferentes interacciones entre los electrones acelerados y los átomos de la materia que la componen.

**Configuración de medida usada:** diferencia de potencial (10 kV - 20 kV), Magnificación (2 kx - 40 kx), campo de visión (9 mm - 11 mm).

**Figura 2-12:** SEM Bruker-Tescan-Vega3 SB (Departamento de Física-UNAL). (Autor)

A diferencia de la DRX, en SEM el haz de electrones choca en forma directa con la muestra, produciendo diferentes tipos de radiación que se relacionan con los datos detectados por los sensores y la información que se puede extraer a partir de estos resultados, como se observa en la tabla 2-1 [89]. Los fenómenos dados por la interacción ocurrida en el microscopio Bruker Tescan-Vega3 tienen su origen en una cámara (*cañón de electrones*) ubicada en la parte superior de la columna de vacío, en donde se sitúa un filamento de Tungsteno dentro del cilindro de Wehnelt ( $CW^-$ ) (cátodo) y un ánodo<sup>+</sup>.

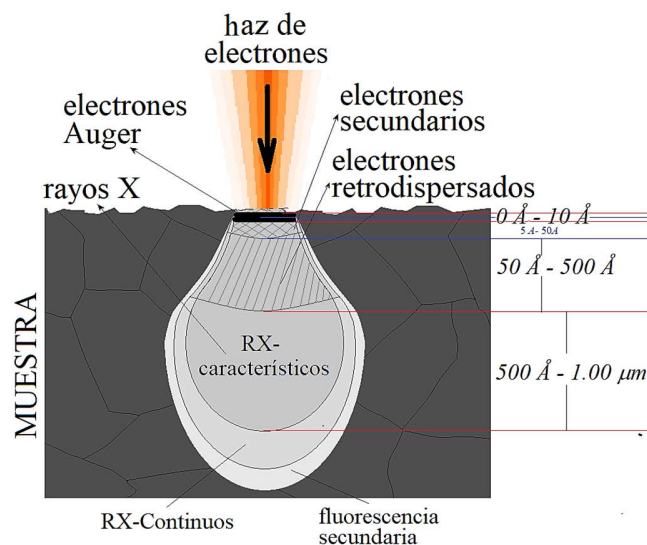
**Tabla 2-1:** Modo de obtención de información para este trabajo a partir de medidas realizadas en un SEM, (ver Figura 2-15) [89]. (Autor)

TIPO DE EMISIÓN	DATOS ENTREGADOS	INFORMACIÓN																									
<p><b>Electrones Secundarios (SE):</b> Ocurre a una profundidad aproximada de 5Å a 50Å.</p> 	<p>Imagen de morfología superficial obtenida por electrones secundarios de baja energía (&lt;50 eV):</p> 	<p>Topografía de la superficie, de donde se puede extraer: el tamaño promedio de los granos mediante el uso del programa ImageJ, rasgos del relieve tales como: profundidad, presencia de porosidad, forma de los granos, textura, presencia de sinterización con la creación de cuellos, microgrietas y posible existencia de fase líquida.</p>																									
<p><b>Electrones Retrodispersados (BSE):</b> Ocurre a una profundidad aproximada de 50Å a 500Å.</p> 	<p>Imagen de contraste en escala de grises:</p> 	<p>Diferencia de composición observada, por medio del contraste de grises en los granos.</p> <p>Es necesario corroborar cuando son cambios tenues al comparar con la imagen SE, porque puede ser debido a profundidad (ver círculo rojo).</p>																									
<p><b>Emisión de Rayos X (R-X) característicos de cada elemento químico:</b></p> 	<p>Espectro de distribución de energía:</p>  <table border="1" data-bbox="670 1825 901 1904"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt. (%)</th> <th>At. (%)</th> <th>Error (1 Sigma)</th> <th>Det. (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Zn 83 L-peak</td> <td>37.51</td> <td>42.77</td> <td>12.23</td> <td>1.22</td> </tr> <tr> <td>Mg 60 L-peak</td> <td>19.74</td> <td>21.44</td> <td>6.76</td> <td>0.59</td> </tr> <tr> <td>Fe 25 F-peak</td> <td>14.35</td> <td>20.93</td> <td>22.37</td> <td>0.54</td> </tr> <tr> <td>C 1 K-peak</td> <td>12.23</td> <td>13.17</td> <td>34.44</td> <td>3.22</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Wt. (%)	At. (%)	Error (1 Sigma)	Det. (%)	Zn 83 L-peak	37.51	42.77	12.23	1.22	Mg 60 L-peak	19.74	21.44	6.76	0.59	Fe 25 F-peak	14.35	20.93	22.37	0.54	C 1 K-peak	12.23	13.17	34.44	3.22	<p>Composición de la muestra Concentración porcentual de cada elemento de la muestra distribuido en una región o grano en específico.</p> <p>Ocurre a una profundidad aproximada de 500 Å a 1.00 µm.</p>
Element	Wt. (%)	At. (%)	Error (1 Sigma)	Det. (%)																							
Zn 83 L-peak	37.51	42.77	12.23	1.22																							
Mg 60 L-peak	19.74	21.44	6.76	0.59																							
Fe 25 F-peak	14.35	20.93	22.37	0.54																							
C 1 K-peak	12.23	13.17	34.44	3.22																							

El filamento termoiónico es sometido a altas temperaturas debido al potencial aplicado, generando la emisión de electrones libres que son acelerados debido a la diferencia de potencial entre el ánodo y el  $CW^-$ .

Luego de salir los electrones acelerados de la cámara de emisión pasan por diferentes embobinados y lentes magnéticas que orientan el haz sobre el eje del sistema de vacío (Bobinas de inclinación electromagnética, BIE), lo coliman para generar una dispersión mínima o menor ensanchamiento (lentes magnéticas fuertes. Los condensadores desplazan el haz en caso de que exista un nuevo descentrado.

En conclusión, en la zona seleccionada para realizar el barrido, ocurre la interacción entre el haz de electrones resultante luego de recorrer el sistema de control y la muestra, como se observa en la Figura 2-13. De esta interacción resultan los tres tipos de emisión desde la muestra mostrados en la tabla 2-1 [90].



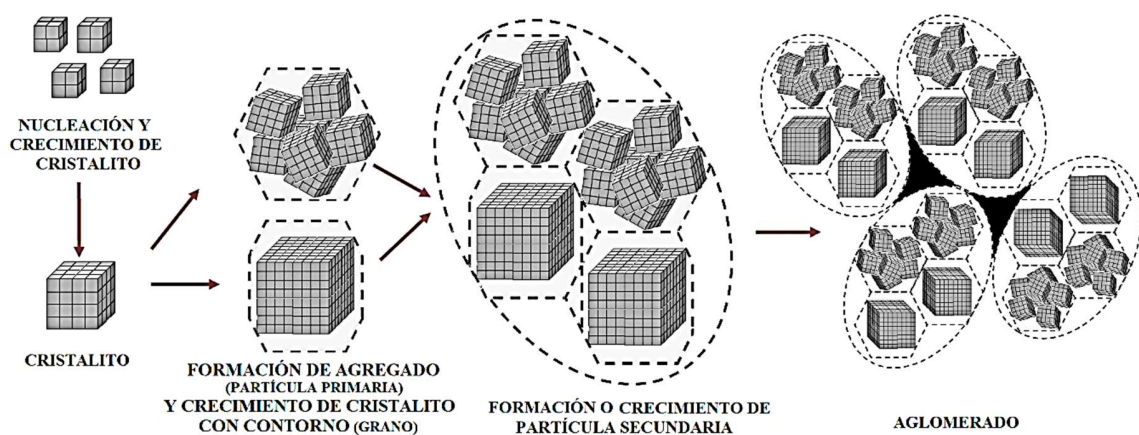
**Figura 2-13:** Zona de interacción entre los electrones y la muestra con sus respectivas emisiones de electrones y rayos X. (Autor)

**Medición microestructural:** Al momento de analizar las muestras por SEM se puede proceder de dos formas: con la muestra en polvo, verificando directamente diferencias de composición al interior de la muestra; o en pastilla, en cuyo caso hay que hacer dos procedimientos de medición, siendo el primero de carácter superficial y el segundo de fractura (impactando la muestra con un instrumento punzante para extraer un segmento). En caso de haber pulido la muestra, para poder medir tamaños de grano superficial esta se debe llevar a una temperatura 100 °C por debajo de la temperatura de sinterización por 120 segundos, para revelar los granos de nuevo como se observa en la Figura 2-6.

Los granos de las muestras policristalinas observados con SEM fueron formados durante el proceso de sinterización por medio de las siguientes etapas (ver Figura 2-14):

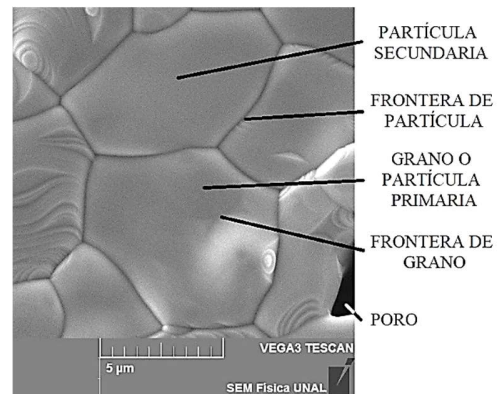


1. Ocurre el estado de nucleación [91], en donde luego de creados los cristalitas que poseen una estructura interna constituida por varias celdas unitarias encajadas de forma ordenada y con la misma orientación, dependiendo de la temperatura y presión aplicada, se unen con otros cristalitas que también poseen la misma orientación, creando un monocristal más grande también llamado cristalito que en sí es la unidad más pequeña ordenada de la muestra, su tamaño se puede determinar por DRX como se observó en la sección 2.3.2, ecuaciones 2.5 y 2.6.
2. Formación de agregados o crecimiento del cristalito: el tamaño de cristalito en un material policristalino no es homogéneo debido a que no siempre va a estar conformado por la misma cantidad de celdas unitarias, por esto se encontrarán datos con alta incertidumbre. Dichos cristalitas a su vez pueden conformar dos tipos de partículas primarias, una que posee un único cristalito con un contorno (grano base) y otra que es un agregado o crecimiento desordenado o tosco debido a las diversas orientaciones de los cristalitas dentro de la partícula primaria.
3. La combinación entre estas partículas primarias y los granos base pueden llegar a conformar partículas secundarias por agregado con presencia de contornos producto de la difusión y compactación.
4. Por último, encontramos lo que se puede visualizar mediante SEM, que son los aglomerados con porosidades mostradas en la Figura 2-16 y 2-17 con color negro y que en algunas ocasiones se llenan por fase líquida como en la Figura 2-6.

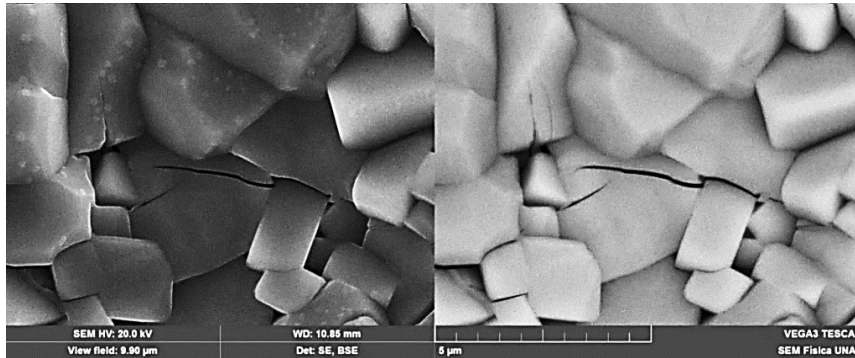


**Figura 2-14:** Esquema de la formación de la microestructura en un material cerámico policristalino. (Autor)

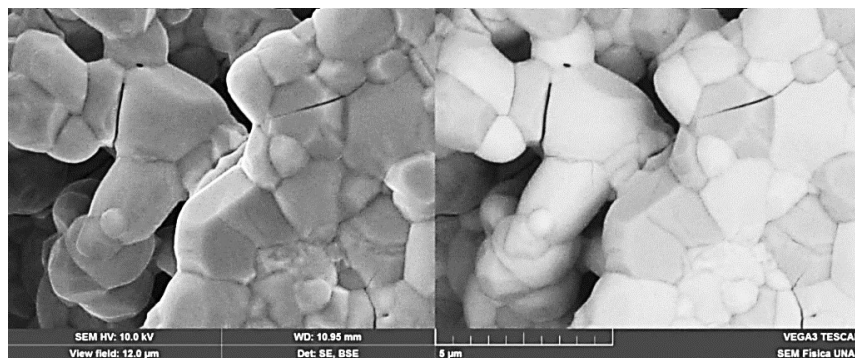
En algunas regiones observadas en las micrografías se pueden detectar defectos inducidos por tensiones superficiales causadas al compactar la muestra en una prensa hidráulica uniaxial, generando durante el tratamiento a altas temperaturas fractura térmica o dislocaciones en los granos (ver Figuras 2-16 y 2-17), al igual que gran cantidad de porosidad (Figura 2-17). En estos casos es aconsejable el uso adicional de una prensa isostática para eliminar tensiones superficiales producto de la presión mecánica.



**Figura 2-15:** Fase final de la Figura 2-14. (Autor)



**Figura 2-16:** Presencia de cizalladura por tensión superficial producida durante el proceso térmico. (Autor)



**Figura 2-17:** Presencia de cizalladura, porosidades, diferentes tamaños de partícula y dos posibles composiciones. (Autor)

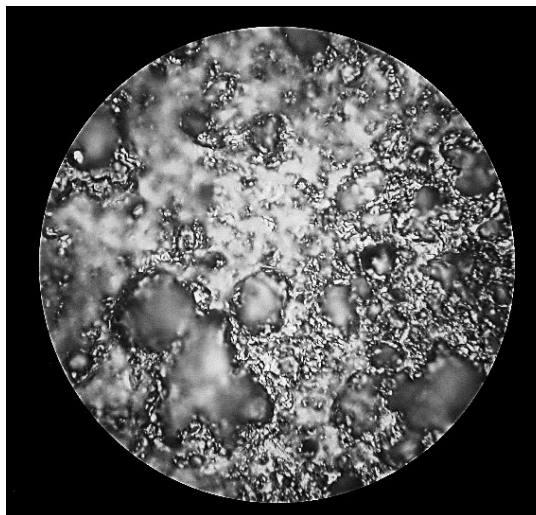
Los casos de las Figuras 2-16 y 2-17 corresponden a micrografías de superficie, pero para estudiar el interior de las muestras y verificar uniformidad morfológica y composicional, es necesario fragmentarlas y conocer los posibles tipos de fractura que pueden ocurrir (ver Figura 2-18), entre ellas están: fractura transgranular (f-tr), fractura intragranular (f-itr) y

fractura intergranular (f-ite). Cualquiera de estos tres tipos ocurre a lo largo de las direcciones de escisión, puesto que al momento del impacto la cerámica tiende a romperse por los planos de la estructura cristalina con enlaces atómicos relativamente débiles o que reciben mayor energía durante la colisión.



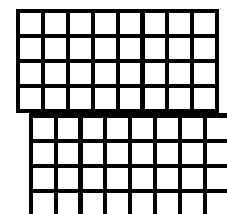
**Figura 2-18:** Micrografías con fractura intragranular e intergranular y esquema con los tres tipos de fractura (líneas rojas). (Autor)

La **Microscopía Óptica (MÓ)** puede ser usada como técnica complementaria y más económica que el uso del SEM para evaluar presencia de grietas y porosidades a nivel “macro” en las muestras cerámicas (ver Figuras 2-19 y 2-21).



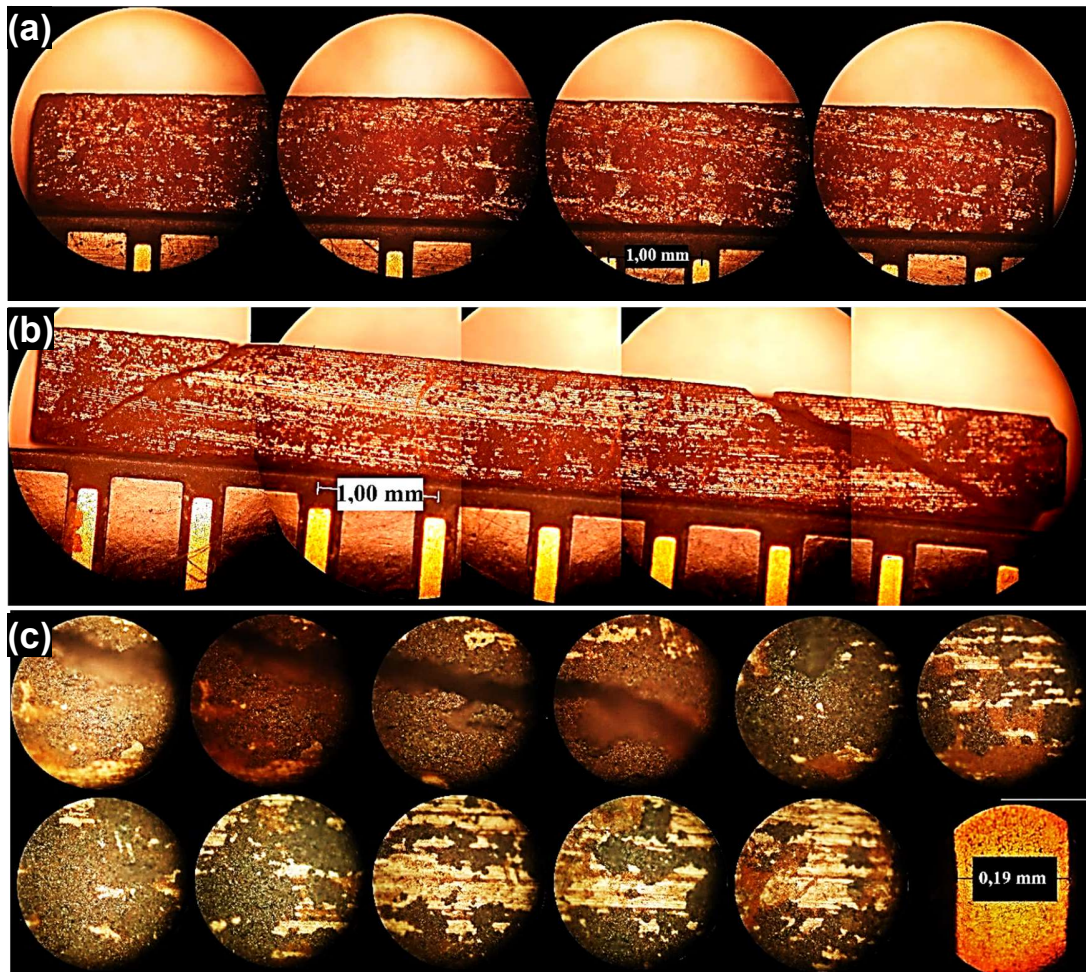
**Figura 2-19:** Fotografía tomada en microscopio óptico a 100x de magnificación. (Autor)

En la Figura 2-19 se observa presencia de porosidades superficiales y en la Figura 2-21 se evidencian dos muestras diferentes a las que se les hizo un corte transversal con una cortadora de disco de diamante con el fin de evaluar defectos internos. La muestra superior  $Bi_2Nd_2Fe_4O_{12}$  (a) no evidencia grietas y es uniforme a nivel macroscópico después de todos los tratamientos térmicos; en la figura media  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$



**Figura 2-20:** Dislocación simple por presión. (Autor)

(b) hay presencia de dos grietas laterales con presencia de dislocación simple (ver Figura 2-20), producto de alta presión al momento de prensar; y por último, en la figura inferior  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$  (c) se hace un aumento en la dislocación para evaluar su ancho y es de  $0.06 \pm 0.01$  mm, lo que supone contribuciones a la respuesta eléctrica en la muestra, esto se discutirá más adelante en los resultados.



**Figura 2-21:** Fotografía en microscopio óptico a 5x y 50x de magnificación. (Autor)

Es importante tener en cuenta que la muestra de la Figura 2-21b fue pulida en su cara superior e inferior, puesto que antes de dicho pulimiento no se observaban las fracturas internas, lo que puede enmascarar dichas contribuciones en el momento de las mediciones eléctricas, por lo tanto, fue necesario cortar esos segmentos laterales.

### 2.4.1 Método de estimación del tamaño de partícula

Esta técnica consiste en hacer varias mediciones del ancho y largo de los granos o de partículas secundarias (ver Figura 2-22). Es necesario considerar varios sectores de la muestra, tanto superficial como de fractura (con el uso de varias micrografías), con el objeto de conocer la distribución aproximada del tamaño medio de partícula o de grano, así como el dato de desviación de la medida. En nuestro caso se realizó mediante el uso del programa ImageJ (versión 1.52a) para extraer los datos por proporcionalidad entre la escala de la medida y los pixeles de la imagen, como se observa en la Figura 2-22, para el tratamiento de los datos extraídos se considera una distribución tipo log-normal [92]:

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi} w_x} e^{-\frac{\left[\ln\frac{x}{x_c}\right]^2}{2w^2}} \quad (2.13)$$

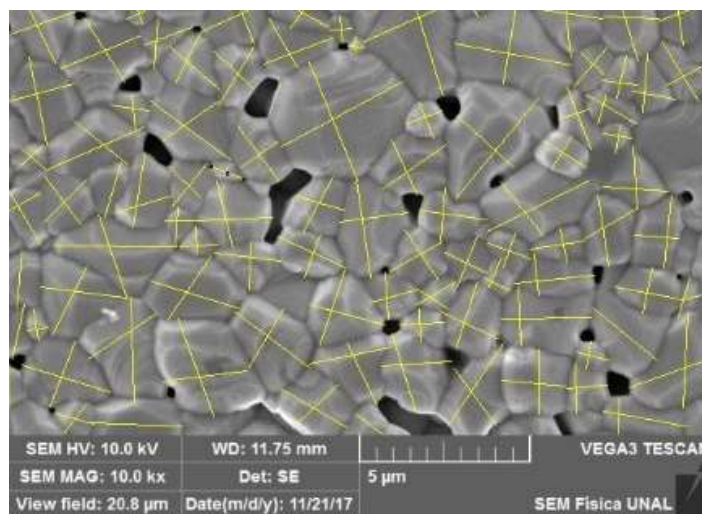
donde  $y_0$  es el fondo de la función,  $A$  es la amplitud,  $w$  es el alto de pico (es decir, la dispersión o desviación del tamaño de los granos),  $x_c$  es el punto máximo de la distribución con el que se puede calcular el diámetro de la partícula con las siguientes expresiones:

$$D_{m\acute{a}x} = x_c e^{-w^2}, \quad (2.14)$$

donde,  $D_{m\acute{a}x}$  es el diámetro máximo de la partícula.

$$\bar{D} = x_c e^{-\frac{w^2}{2}}, \quad (2.15)$$

donde,  $\bar{D}$  es el diámetro medio de la partícula que indica el centro de la distribución.



**Figura 2-22:** Micrografía trabajada en el programa ImageJ para el cálculo del tamaño medio del diámetro de partícula. (Autor)

## 2.5 Técnica de Caracterización Magnética



Las medidas magnéticas (Magnetización como parámetro de orden), son el resultado de interacciones entre un campo  $H$  inducido por corriente y las propiedades magnéticas dadas por el momento angular de partículas elementales en los materiales estudiados (electrones como principal fuente de magnetismo en sólidos), explicadas bajo los principios físicos de la ley de inducción de Faraday y la ley de Lenz.

**Configuración de medida usada:** Se efectúan dos tipos de medición a 40 Hz de oscilación de la muestra: 1. Magnetización en función de la temperatura,  $M(T)$ : Variación de la temperatura (desde 50 K hasta 320 K), campo magnético aplicado ( $H$ ) constante (200 Oe, 500 Oe, 2000 Oe y/o 10000 Oe). 2. Magnetización en función del campo aplicado,  $M(H)$  o  $\chi(H)$ : Variación del campo magnético aplicado (desde  $-30$  kOe hasta 30 kOe), temperatura constante ( $\sim 50$  K,  $\sim 100$  K,  $\sim 200$  K,  $\sim 300$  K).

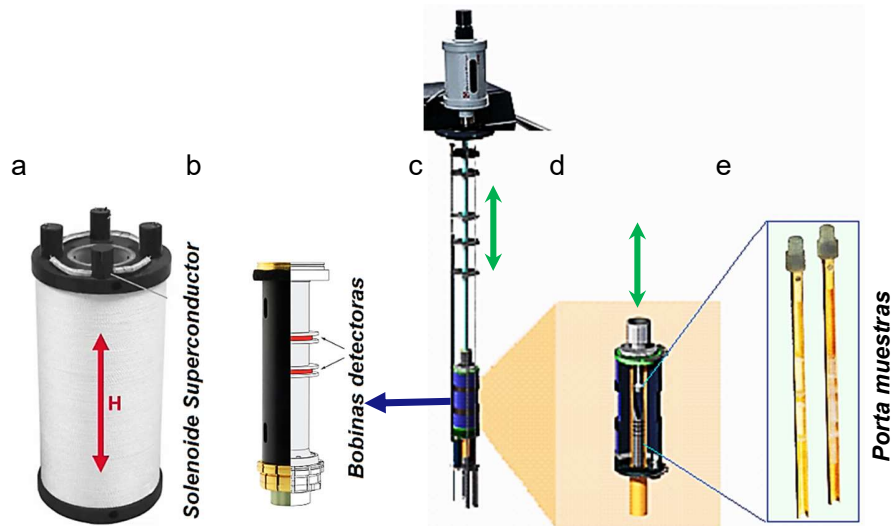
**Figura 2-23:** Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) VersaLab Quantum Design SQUID (Escuela de Física-UPTC). (modificado de <https://www.qdusa.com/>)

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) está compuesto por sistemas electrónicos de control (de temperatura, de vibración, de la corriente que llega al embobinado superconductor y del sistema de detección), que permiten la comunicación y puesta en marcha de diferentes partes que establecen el conjunto de medición [93, 94]. La medición se basa en el principio de inducción electromagnética, ya que la muestra a medir se somete a vibración sinusoidal constante con frecuencia  $f$  (el movimiento de las partículas elementales de la muestra generan un campo magnético que induce una fuerza electromotriz alterna en las bobinas de detección, Figuras 2-24 c y d) en el interior de un embobinado superconductor compuesto principalmente de NbTi, el cual genera con el paso de la corriente por sus espiras un campo magnético constante y dependiente de la

intensidad de corriente suministrada. A su vez el equipo cuenta con un sistema de detección o Gradiómetro de primer grado que por lo general se conforma de dos embobinados (magnetómetros) en serie (uno encima del otro), la diferencia de flujo magnético detectada en los dos embobinados es entonces lo que reporta el equipo de medición, por lo tanto, la diferencia de potencial (V) alterna inducida en las bobinas de detección, está dada por:

$$V_B = - \frac{d\phi}{dt} = \mu b A \omega \text{sen}(\omega t), \quad (2.16)$$

donde  $\mu$  es el momento magnético de la muestra,  $b$  una constante de acoplamiento dada por la geometría de las bobinas de detección,  $A$  es la amplitud de la vibración y  $\omega$  la frecuencia angular. Esta tensión generada es amplificada, a través de una interfase (Lock-in) configurada para reconocer las señales de la frecuencia de vibración de la medida.



**Figura 2-24:** VSM - partes principales. (modificado de: <https://www.qdusa.com/>)

El correcto funcionamiento del embobinado (generador del campo magnético externo  $H$ , Figura 2-24a) y las espiras (sistema de detección, Figura 2-24b), debido a que son de material superconductor, depende principalmente de la temperatura crítica del estado superconductor del material del que están constituidas, por este motivo es necesario mantener una temperatura inferior a los 4 K. Para este fin se dispone de un compresor de helio que proporciona una buena aproximación de la temperatura requerida a presión de vapor saturada, que tiende a estar entre 2 K a 3 K, el He líquido es sometido a un flujo constante (inyección y extracción permanente) para que sea transportado a modo de sistema circulante, que pasa por un cilindro reforzado que contiene el helio líquido, facilitando su estado superconductor del embobinado de NbTi. Otro cilindro interno

proporciona la refrigeración con He gaseoso para mantener el portamuestras (ver Figura 2-24e) a temperaturas cercanas a 50 K, que luego con el sistema de control de temperatura pueden ser variadas hasta los 350 K.

Con el objetivo de asegurar que la medida sea propia de la muestra y que la sensibilidad al obtener la Longitud magnética ( $L$ ) sea de  $6 \times 10^{-7}$  (emu), se siguen los siguientes pasos de calibración en función de tiempo y el campo aplicado:

- i. Se hace una medida base o patrón de una muestra conocida con la finalidad de tener una referencia relacionada con la respuesta del sistema del equipo, entre ellas la respuesta de las partes compuestas de NbTi y del volumen de medición (amplitud de 2 mm – 4 mm aprox.).
- ii. Se procede a medir el material en estudio, considerando que la respuesta punto a punto se extrae de un cálculo estadístico dado por la división entre la sumatoria de los momentos individuales y el volumen de trabajo.
- iii. El sistema de reporte de medida de forma automática (programación), resta de la medida tomada en el paso ii la medida base (extraída en el paso i), obteniendo como resultado la medida real del material.

Al momento de reportar la medición de la magnetización de la muestra, se procede dividiendo la longitud magnética  $L$  (emu) que mide el equipo, entre la masa del material empleado en la medida, esto luego de obtener resultados al usar los siguientes dos tipos de medición realizados en modo VSM:

- i. Magnetización en función de la temperatura: a) El material a medir es llevado a bajas temperaturas en ausencia de campo magnético ( $\mathbf{H}$ ) y luego se inicia el proceso de medición aplicando un campo magnético constante ( $\mathbf{H}$ ), pero aumentando la temperatura durante la medición, a este método se le denomina ZFC (Zero Field Cooling) –“es decir, se congelan los momentos magnéticos en la muestra antes de aplicar el campo externo e iniciar la medida”-. b) El material a medir inmerso en un campo magnético constante ( $\mathbf{H}$ ) es sometido a disminución de temperatura durante la medición, a este método se le denomina FCC (Field Cooled Cooling). Del mismo modo, si el material inmerso en el campo (previamente aplicado el procedimiento FCC) es llevado a temperaturas bajas y la medición se toma cuando vuelve a aumentar la temperatura, este



método se conoce como FCW (Field Cooled Warming). El nombre general de estos dos métodos es FC (Field Cooling)<sup>3</sup> [95].

- ii. Magnetización en función del campo aplicado (**H**)<sup>4</sup>: A una temperatura con valor constante entre los 50 K y 350 K, el material es sometido a un campo magnético externo variable (**H**). Se inicia la medición con **H**=0, luego se varía el campo hasta el valor máximo positivo requerido **+H**, para luego disminuir dicho campo hasta un valor máximo negativo **-H**. Por último, se aumenta el valor del campo de nuevo hasta el valor máximo requerido **+H** cerrando el ciclo de histéresis.

---

<sup>3</sup> Tipo de medición usado para identificar transiciones magnéticas con el cambio de la temperatura, por ejemplo, transiciones Para-Ferro magnéticas de temperaturas altas a bajas respectivamente (cambios de curvatura de acuerdo con la Figura 1-10).

<sup>4</sup> Tipo de medición usado para identificar la existencia o no de histéresis magnética junto con sus posibles variaciones.

## 2.6 Técnicas de Caracterización Eléctrica



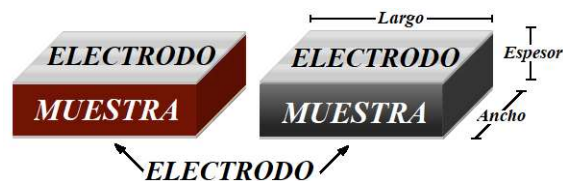
Las medidas de transporte eléctrico se fundamentan en el estudio de los diferentes mecanismos de polarización vistos en la sección 1.4 y de conducción de la sección 1.5, dicha polarización o conducción dependen directamente de excitaciones externas de tipo mecánicas, de campo eléctrico o térmicas.

**Configuración general:** Las muestras previamente densificadas, sinterizadas o cortadas en geometrías regulares y simétricas, son recubiertas con electrodos de oro o plata en caras opuestas y formando placas paralelas.

**Figura 2-25:** Impedancímetro, resistómetro, electrometro, puente LCR, Crióstato y controlador de temperatura (Departamento de Física-UNAL). (Autor)

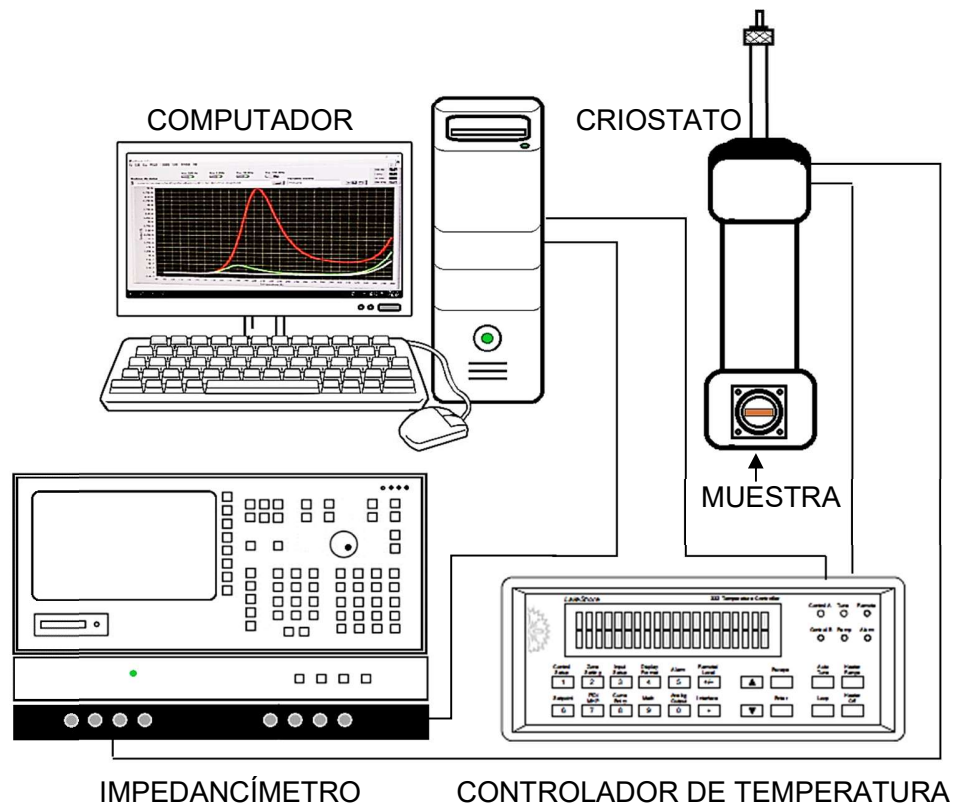
Los equipos usados en los diferentes sistemas de medición dependen de la propiedad eléctrica que se desee estudiar. Por ejemplo: Piezoelectricidad, Piroelectricidad, existencia o no de los diferentes ordenes eléctricos (para, ferro, ferri, antiferro, entre otros), multiferroicidad, dielectricidad y resistividad.

Dichas medidas eléctricas se realizaron con la técnica de placas paralelas y el uso de electrodos de oro o plata depositados en la superficie de los dos lados opuestos de mayor área superficial en la muestra (ver Figura 2-26). El recubrimiento en oro se hizo mediante deposición controlada en atmósfera de Argón y en tintura de plata que fue sometida a una temperatura de 100 °C para mejorar la adhesión.



**Figura 2-26:** Representación esquemática de la preparación de las muestras con electrodos de placas paralelas. (Autor)

### 2.6.1 Impedancia Compleja (I-C)-Frecuencímetro AC

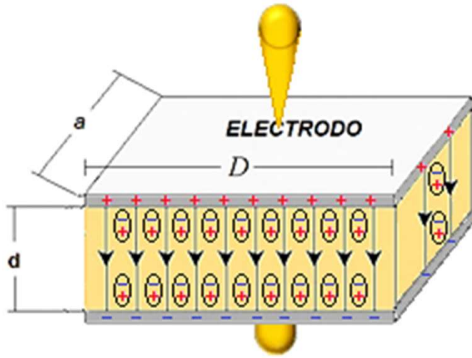


**Figura 2-27:** Esquema del sistema de medición experimental para la obtención de medidas de impedancia compleja con cambio de temperatura. (Autor)

**Configuración de medida usada:** El sistema de medida incluye un analizador de impedancia Agilent modelo 4294A, sistema criogénico APD (modelo, E201) y un controlador de temperatura DTC 9650, con rangos de temperatura de (15 K – 700 K) (medidas hechas en la UFsCAR) y; un analizador de impedancia modelo 4194A, sistema criogénico Janis Research (VPF-475 model) y un controlador de temperatura Lake Shore (332 model), con rangos de temperatura de (70 K – 400 K) (medidas hechas en la UNAL). Dichas medidas se hicieron con una diferencia de potencial aplicada de  $500 \text{ mV/mm}$  ( $V_{rms}$ ), una tasa de temperatura de  $2 \text{ K/min}$  y rango de frecuencias entre  $10^2$  y  $10^7$  Hz.

La primera caracterización eléctrica que se realizó sobre los materiales estudiados, debido a que no es destructiva en muestras bien densificadas y a que el valor de tensión aplicada es bajo, fue la técnica de Impedancia Compleja (I-C), la cual es ampliamente usada en la determinación de mecanismos de polarización, transiciones de estados polar – no polar, relajación eléctrica o respuesta dieléctrica de materiales semiconductores o aislantes, y al igual permite hacer un estudio previo de posibles transiciones eléctricas por resonancia o

cambios en la respuesta, pues además de tener la posibilidad de variar la temperatura a la que se encuentra el sistema, también en el mismo instante el equipo permite variar la frecuencia del campo aplicado.



**Figura 2-28:** Polarización de la muestra debido a un campo eléctrico externo aplicado. (Autor)

Durante esta medición, es aplicada una diferencia de potencial conocida que varía en el tiempo con frecuencia  $f = \omega/2\pi$  (ver ecuación 2.17) a la configuración de medida electrodo-muestra-electrodo de la Figura 2-28; como resultado a este campo eléctrico aplicado surge del sistema una corriente eléctrica (ver ecuación 2.18), con la misma frecuencia, pero con una diferencia de fase  $\delta$  respecto al inicial.

$$V(t) = V_o \text{sen}(\omega t) \quad (2.17)$$

$$i(t) = i_o \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2.18)$$

La relación entre estas dos cantidades alternas, la aplicada  $V(t)$  y la respuesta  $i(t)$ , tiene un factor de proporcionalidad llamado impedancia compleja  $Z^*(\omega)$ , que se define como la oposición que exhibe una muestra o un circuito al paso de una corriente alterna por su interior y está compuesta por una parte real y una imaginaria. Esta cantidad tiende al valor de la resistencia DC cuando la parte imaginaria  $Z''$  tiende a ser nula [96].

**Tabla 2-2:** Magnitudes eléctricas AC y sus componentes real e imaginaria [97]. (Autor)

Magnitud ( $Mg$ )	Relación	Forma Compleja	Componentes Complejas
Impedancia ( $Z$ )	$Z^*(\omega) = V(t)/i(t)$	$Z' - jZ''$	$Z = R + jX$
Admitancia ( $Y$ )	$Y = Z^{-1}$	$Y' - jY''$	
Permitividad ( $\epsilon$ )	$\epsilon = 1/j\omega C_o Z$	$\epsilon' - j\epsilon''$	
Módulo eléctrico ( $M$ )	$M = \epsilon^{-1}$	$M' - jM''$	

En la tabla 2-2,  $j = \sqrt{-1}$ ,  $Mg' = |Mg|\cos(\delta)$ ,  $Mg'' = |Mg|\text{sen}(\delta)$ ,  $\delta = \tan^{-1} Mg''/Mg'$ , R, X, G, B, A y  $C_o \cong \epsilon_o A/d$  son el número imaginario, parte real de alguna de las cuatro magnitudes, parte imaginaria de alguna de las cuatro magnitudes, diferencia de fase, resistencia, reactancia, conductancia, susceptancia, área de contacto del dieléctrico con el electrodo y la capacitancia geométrica, respectivamente.

La tabla 2-2 presenta diferentes cantidades físicas alternas y la relación entre ellas, pues a pesar que la impedancia resulta ser una propiedad intrínseca medible, la medición directa realizada para el análisis hecho en este texto es de los valores G y B, para luego calcular la permitividad eléctrica relativa  $\varepsilon_r$ , tanto real como imaginaria, así:

$$\varepsilon_r' = \frac{Bd}{\varepsilon_0 \omega A}, \quad \varepsilon_r'' = \frac{Gd}{\varepsilon_0 \omega A} \quad (2.19)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad del espacio libre. Una forma de relacionar estos resultados con la constante dieléctrica del material  $\varepsilon_r^*$ , es mediante la siguiente ecuación:

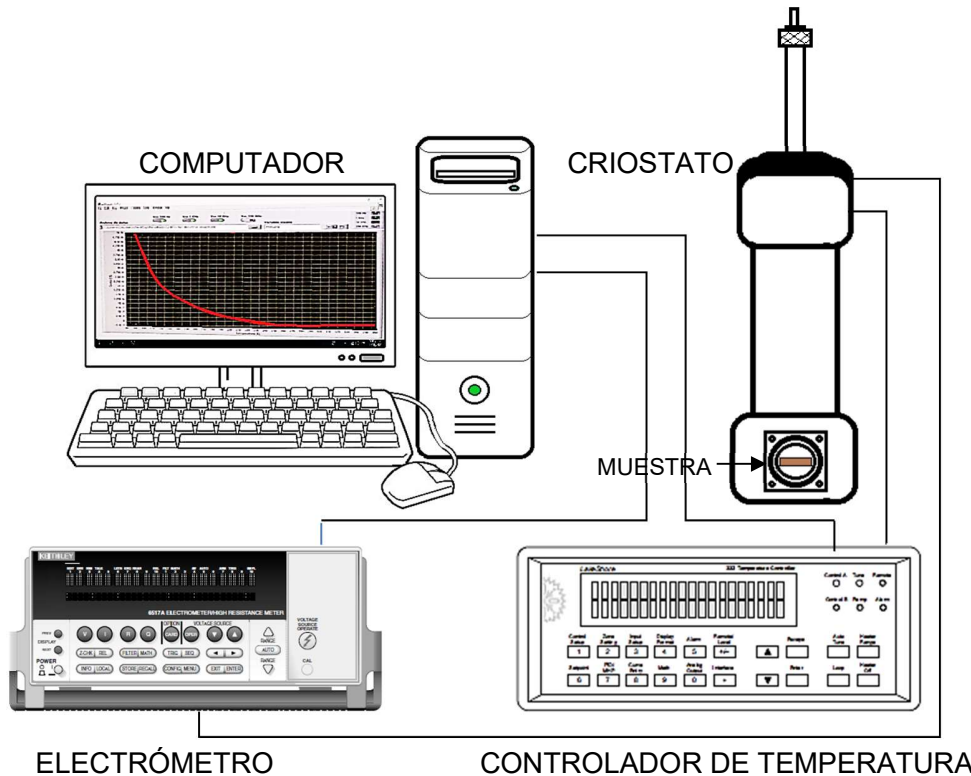
$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} - j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r' - j \varepsilon_r'' = \varepsilon_r^* \quad (2.20)$$

Resultados que son útiles al momento de realizar el cálculo de la conductividad AC, de la siguiente forma:

$$\sigma_{AC} = \omega \varepsilon' \varepsilon_0 \tan \delta = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 \quad (2.21)$$

Es importante tener en cuenta que la respuesta dieléctrica de los materiales al momento de la medición se puede ver afectada por diversos factores morfológicos y microestructurales propios de la muestra, tales como homogeneidad, densidad, anisotropía, características superficiales, rugosidad, porosidad, factores de humedad atrapada en los poros, adhesión electrodo-muestra, oxidación del electrodo, grosor del electrodo y de la muestra, homogeneidad, interfase electrodo-muestra. Además, puede afectarse por contribuciones externas provenientes de frecuencias resonantes y parásitas, estabilidad en la temperatura, rata de cambio de temperatura, tipo de cableado, longitud del cableado y calibración propia del sistema de medición. Para evitar contribuciones debidas a efecto borde o corrientes parásitas, las medidas se realizan en vacío y en algunos casos se recubre los bordes de la muestra con grasa de vacío a base de silicona, cuya característica aislante es varios ordenes de magnitud mayor a la muestra.

## 2.6.2 Resistividad DC (Curvas R-T y V-I)



**Figura 2-29:** Sistema de medición usado para obtener: curvas V-I a temperatura ambiente y de resistividad en función de la temperatura (de 65 K a 400 K). (Autor)

**Configuración de medida usada:** Las medidas V-I a temperatura ambiente y  $R(T)$ , fueron tomadas con el uso de un electrómetro DC Keithley-6517A para respuestas resistivas en el rango de  $2\text{ k}\Omega$  a  $200\text{ T}\Omega$  (Aplica Voltaje y mide corriente); y en caso de tener respuestas por debajo de  $2\text{ k}\Omega$ , se reemplaza en el sistema de medición el electrómetro por dos equipos marca Keithley acoplados (Nanovoltímetro modelo 2182A y una fuente de corriente AC-DC modelo 6221), a estos equipos se ensambla un portamuestra con contactos de plata recubiertos en oro diseñado por el autor y ensamblado en colaboración con el candidato a doctor Jorge Cardona (el recubrimiento es para evitar la oxidación de la plata, cuyo óxido tiene una resistividad mayor y puede llegar a aislar la medida o crear contribuciones extra a la respuesta reportada). El sistema de medición se completa al conectar un sistema criogénico modelo VPF-475 (en su interior se encuentra el portamuestra) y un controlador de temperatura Lake Shore (332 modelo). Las medidas V-I se tomaron a temperatura ambiente y en vacío, las medidas  $R(T)$  en vacío y con una tasa de temperatura de  $2.0\text{ K/min}$ .

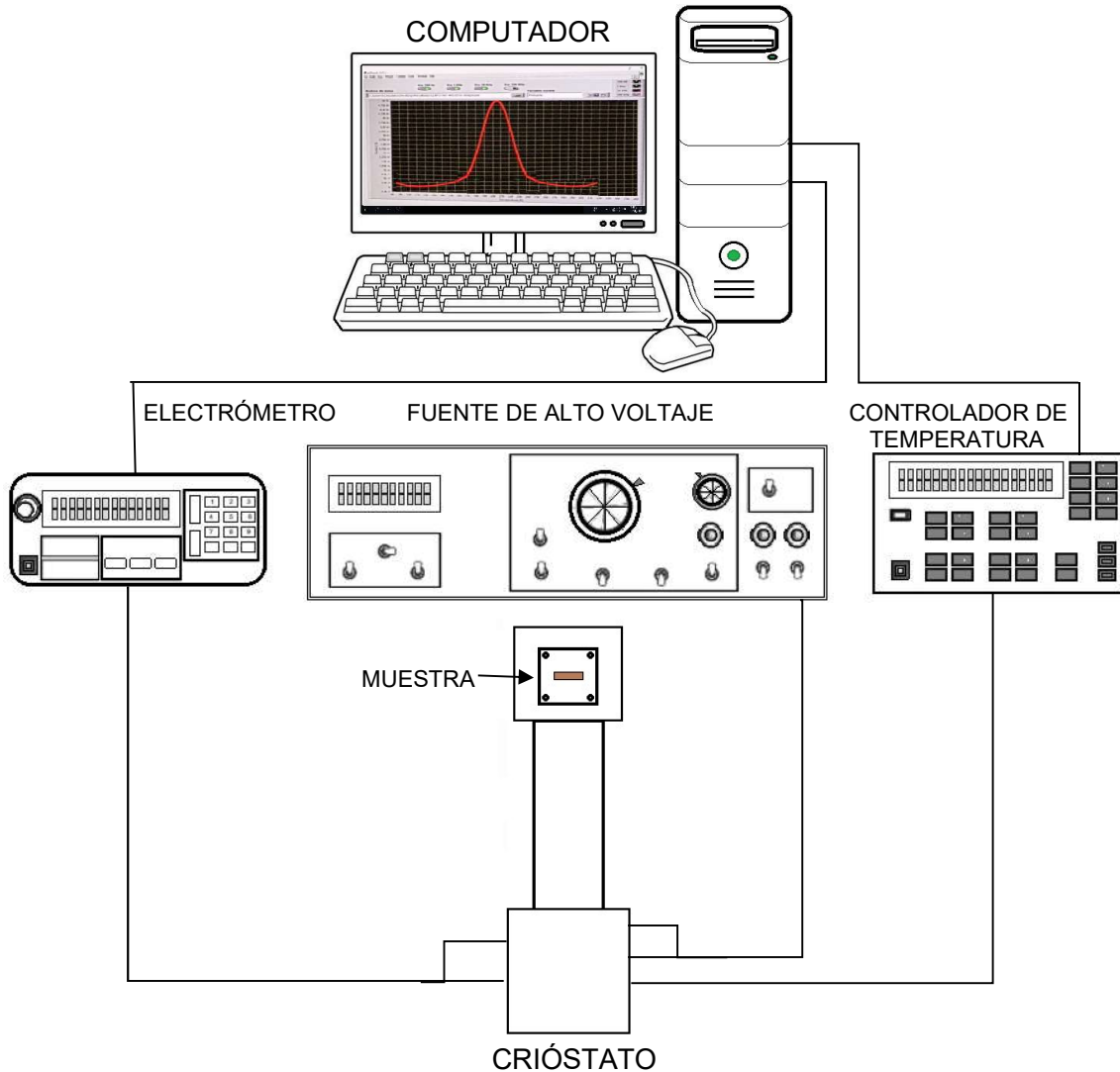
Dependiendo del sistema Keithley utilizado durante la medida, la variable dependiente e independiente considerada puede cambiar. En caso de usar el electrómetro es aplicada una diferencia de potencial  $V$  a la muestra entre 0 y 400 V (el voltaje aplicado varía según la configuración de la medición) y en respuesta se obtiene una corriente  $i$  en el material. La constante de proporcionalidad en este caso es el valor de la resistencia  $R$ , que se define como la oposición al flujo de corriente eléctrica a través del material  $V = Ri$ . La resistividad DC, es calculada a partir de la medida directa de esta resistividad volumétrica por medio de la siguiente relación [98]:

$$\rho = \frac{A}{d} R \quad (2.22)$$

donde,  $A$  es el área específica de contacto entre la muestra y los electrodos depositados,  $R$  es la resistencia volumétrica y  $d$  es el espesor promedio de la muestra (Ver Figura 2-30).

De forma similar al usar la fuente de corriente y el nanovoltímetro, la variable independiente ahora es la corriente, puesto que se aplica al sistema electrodo-muestra-electrodo una corriente  $i$  (de 2 nA a 100 mA) y en respuesta se mide la diferencia de potencial.

### 2.6.3 Piroelectricidad



**Figura 2-30:** Esquema del sistema de medición usado para la obtención de la respuesta piroeléctrica (Departamento de Física-UFSCar-Brasil). (Autor)

**Configuración de medida usada:** El sistema de medición se conforma por un electrómetro de corriente continua (DC) Keithley-617, un sistema criogénico APD (modelo E201), una fuente de alto voltaje trek-610D y un controlador de temperatura DTC 9650. Dichas medidas se hicieron con una rata de temperatura de 2.0 K/min.

Cuando existen cambios en la curva de permitividad, es decir, picos activados térmicamente al aplicar un campo eléctrico externo, hay ocasiones en las que este fenómeno se debe a la presencia de cambios en la polarización del material en estudio,



una forma de corroborar estas transiciones polar - no polar, sin necesidad de hacer medidas directas de calor específico, polarización o de ferroelectricidad, es midiendo el comportamiento piroeléctrico de la muestra, en un rango de temperatura que permita observar la presencia o no de estas transiciones, como se describe a continuación:

- A temperaturas cercanas al rango donde se presenta el cambio en la curva de permitividad, se somete la muestra a un campo eléctrico externo aproximado de 1  $kV/mm$  durante un tiempo aproximado de 30 minutos, con el fin de que distorsione la densidad de carga del estado fundamental del material y genere un desplazamiento tal que los centros de carga positiva y negativa no correspondan, induciendo de esta forma un campo de polarización (este campo inducido se va a oponer a la dirección del campo externo aplicado).
- Pasados los 30 minutos y sin retirar el campo externo, se baja la temperatura del sistema hasta 15 K con una tasa de 5 K/min; en ese punto se han congelado los mecanismos responsables de la polarización (ver tabla 1-1).
- Se procede a retirar el campo externo y a poner en cortocircuito por 10 minutos los electrodos de la muestra con el objetivo de retirar posibles cargas espaciales.
- Por último, se conecta el electrómetro a la muestra y se mide la corriente piroeléctrica debida a la despolarización de la muestra, al mismo tiempo que se aumenta la temperatura a una tasa de 2.0 K/min, es decir, la corriente piroeléctrica o termo-estimulada tiene su origen en los cambios de la intensidad del vector polarización, inducida por variaciones de la temperatura.

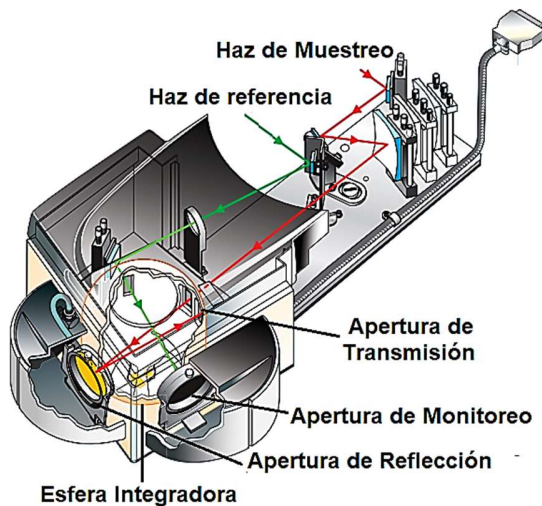
A partir de la medida de la corriente piroeléctrica<sup>5</sup> [99], se obtiene la polarización remanente en función del cambio de temperatura y el tiempo  $P_r(T, t)$ , a partir de la siguiente ecuación

$$P_r(T, t) = P_o - \frac{1}{A} \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-1} \int idT \quad (2.23)$$

---

<sup>5</sup>La piroelectricidad es una propiedad intrínseca de algunos materiales cristalinos, los cuales poseen grandes campos eléctricos debido a la presencia de polarización eléctrica. Dicho fenómeno se hace visible porque este tipo de materiales al calentarse o enfriarse generan un voltaje temporal debido a que se modifican ligeramente las posiciones de los átomos dentro de la estructura cristalina.

## 2.7 Espectroscopía de Reflectancia Difusa



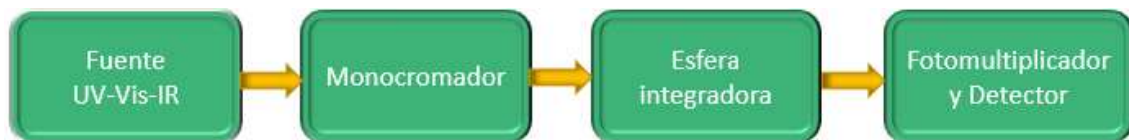
Cuando un haz de una onda electromagnética choca contra un material, puede ser reflejado tanto por la superficie del material como por centros de dispersión internos, este último caso se puede explicar imaginando un material policristalino que contiene granos paralelos en dirección del haz incidente, la onda puede penetrar el primer grano, llegando a la superficie del más interno que a su vez va a producir reflexión, otro caso es al existir porosidades, en donde el haz se incrusta por los intersticios de los granos y golpea granos internos al ingresar por los espacios, generando reflexiones desde el interior del material.

**Configuración de medida:** El espectrofotómetro UV-Vis-NIR, tiene una esfera de integración con interior hueco y de material altamente reflectivo (blanco). Cuenta con la emisión de un espectro electromagnético con longitudes de onda ( $\lambda$ ) entre 250 nm a 2500 nm.

**Figura 2-31:** Parte externa y sistema de medición del espectrofotómetro VARIAN Cary 5000 UV-Vis-NIR (Departamento de Física-UNAL) [97].

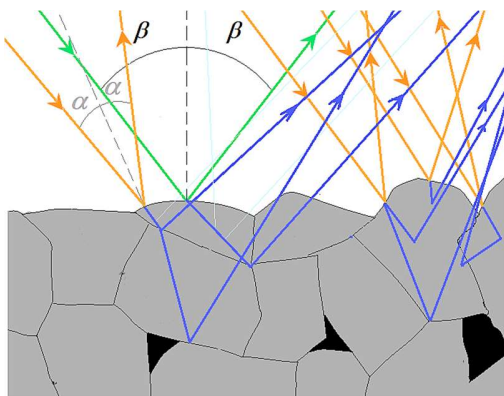
Durante la medición por medio del equipo Cary 5000, se hace uso de 3 fuentes de radiación distintas: 1. espectro UV con lámpara de Deuterio (190 nm a 380 nm), 2. espectro visible con lámpara de Yoduro de Cuarzo- Tungsteno o Xenón (380 nm a 780 nm) y 3. espectro infrarrojo (780 nm a 2500 nm) que en algunos casos usa lámparas similares a las usadas en el espectro visible. Debido a esto, cuando se hace la medición en todo el espectro posible del equipo, se observan 2 posibles discontinuidades dadas por el cambio automático de lámpara. El equipo emite las longitudes de onda provenientes del espectro UV-Vis-NIR haciendo un barrido desde el valor más alto de longitud de onda hasta el más

bajo, esto se logra al tener un monocromador después de la lámpara, luego de la interacción entre el haz y la muestra se registra la respuesta con el uso de un sistema de detección de señales compuesto por un fotomultiplicador y un detector de PbS, (Ver Figura 2-32) [100].



**Figura 2-32:** Representación del proceso de medición UV-Vis-NIR. (Autor)

Al hacer incidir un haz de una onda electromagnética sobre un material o una muestra, por lo general y dependiendo del color, se pueden presentar diferentes porcentajes de reflexión, que según su procedencia se dividen en 4 tipos (ver Figura 2-33): 1. Reflexión difusa primaria, corresponde a haces incidentes que logran penetrar la superficie de la muestra llegando a centros de dispersión internos (fronteras de grano o porosidades) y por tanto los haces reflejados provienen del interior de la muestra. 2. Reflexión difusa

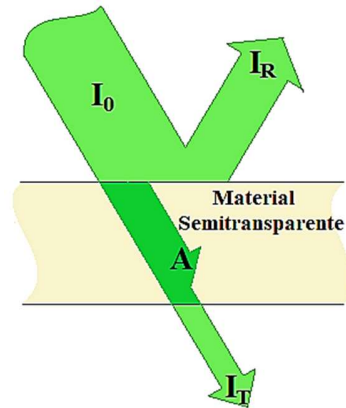


**Figura 2-33:** Reflectancia difusa (Azul) y Especular (Regular-Verde e Irregular-Naranja). (Autor)

secundaria, en donde parte de los haces primarios son de nuevo reflejados por otros centros de dispersión. 3. Reflexión especular regular, corresponde a haces reflejados de forma superficial, donde el centro entre el ángulo ( $\beta$ ) del haz incidente y reflejado coincide con la normal de la superficie de la muestra. 4. Reflexión especular irregular, también corresponde a haces reflejados de forma superficial, pero el centro entre el ángulo ( $\alpha$ ) del haz incidente y reflejado no coincide con la normal de la superficie de la muestra.

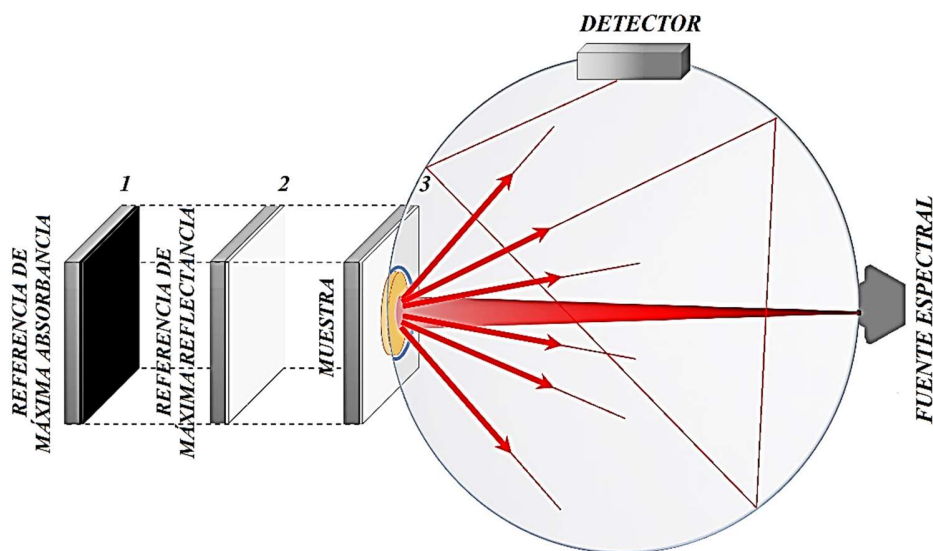
Los haces incidentes que son absorbidos y posteriormente reemitidos contienen información intrínseca de la muestra debido a transiciones electrónicas atómicas o moleculares provocadas durante el instante que interactúan, un ejemplo es el caso en que los electrones de valencia absorben Vis, UV o IR siendo promovidos a estados excitados (de mayor energía), ocurriendo transiciones desde uno de estos orbitales a uno vacío.

En concordancia con la cantidad del haz reflejado, cuya medida es la reflectancia ( $R = I_R/I_0$ ), también puede ocurrir absorptancia ( $A = -\log T$ ), dependiendo de la opacidad de la muestra o de su semitransparencia, se puede obtener transmitancia ( $T = I_T/I_0$ ), ver Figura 2-34. Estos valores se pueden cuantificar con el uso de este instrumento de medición o con medidas indirectas [70].



**Figura 2-34:** Interacción entre un haz electromagnético con un material semitransparente, Intensidad incidente ( $I_0$ ), Intensidad reflejada ( $I_R$ ) e Intensidad transmitida ( $I_T$ ). (Autor)

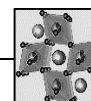
La parte del equipo donde sucede la etapa de interacción con la muestra es la esfera integradora, mostrada en la Figura 2-35, en donde para poder realizar la medida se debe hacer una toma de datos de calibración previa de Referencia máxima de absorptancia (1) y de Referencia de máxima reflectancia (2), que puede ser Sulfato de Bario, por ejemplo. Dichos datos son usados por el sistema para restar posibles contribuciones de la esfera integradora a la respuesta de reflectancia. De igual forma, al momento de ser realizada la medición es aconsejable usar un portamuestra que permita completar el espacio de la esfera integradora con la muestra a medir (3).



**Figura 2-35:** Reflectancia difusa en la esfera Integradora del Espectrofotómetro. (Autor)

# CAPÍTULO 3

## 3. RESULTADOS



Durante la síntesis de las diferentes perovskitas complejas del tipo  $\text{RAMO}_x$ , se optimizó el método de reacción de estado sólido para obtener resultados estructurales monofásicos, lo que se confirma con el análisis estructural y refinamiento Rietveld (puesto que en caso de ser aplicados a nivel tecnológico, las respuestas eléctricas, magnéticas, multiferróicas o mecánicas, se contaminarían con señales parásitas debidas a impurezas con diferentes características). Luego se analizó la morfología y composición de cada material y finalmente fueron evaluadas sus respuestas magnéticas y eléctricas por diferentes métodos de medición, y así, poder establecer sus posibles aplicaciones.

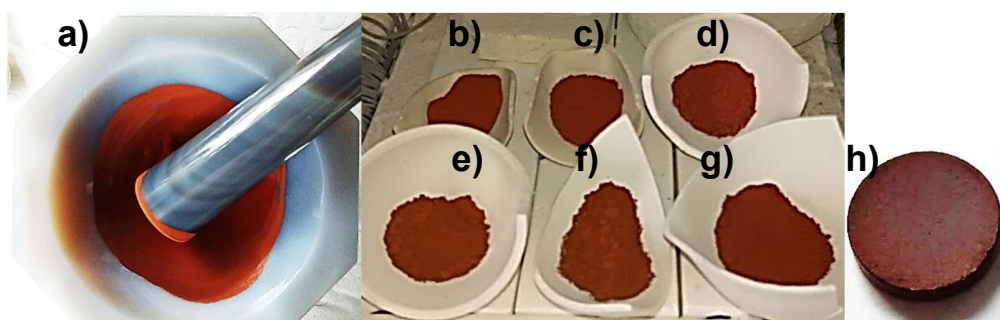
**Tabla 3-1:** Muestras y su porcentaje de porosidad. (Autor)

Perovskitas Sinterizadas (Temperatura)	Densidad Aparente ( $\text{g/cm}^3$ )	Densidad Teórica ( $\text{g/cm}^3$ )	Porosidad (%)
<b>Grupo <math>\text{Sr}_y\text{R}_{1-y}\text{Ti}_y\text{Mn}_z\text{Fe}_{1-y-z}\text{O}_{12}</math></b>			
<b>Sub-Grupo <math>\text{Sr}_{1.32}\text{R}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}</math></b>			
3.1.1 $\text{Sr}_{1.32}\text{Nd}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$ (1080 °C)	5.26 (2)	6.401	17.8
$\text{Sr}_{1.32}\text{Nd}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$ (1250 °C)	5.86 (4)	6.452	9.12
3.1.2 $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$ (1250 °C)	5.95 (1)	6.540	9.07
<b>Sub-Grupo <math>\text{Sr}_{1.32}\text{R}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{1.32}\text{Fe}_{1.36}\text{O}_{12}</math></b>			
3.2.1 $\text{Sr}_{1.32}\text{Nd}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{1.32}\text{Fe}_{1.36}\text{O}_{12}$ (1180 °C)	5.50 (2)	6.388	13.9
$\text{Sr}_{1.32}\text{Nd}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{1.32}\text{Fe}_{1.36}\text{O}_{12}$ (1250 °C)	5.80 (2)	6.390	9.26
3.2.2 $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{1.32}\text{Fe}_{1.36}\text{O}_{12}$ (1250 °C)	5.84 (6)	6.542	10.7
<b>Grupo <math>\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}</math></b>			
3.3.1 $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (820 °C)	6.41 (5)	7.564	15.2
3.3.2 $\text{Bi}_2\text{Sm}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (810 °C)	5.85 (1)	7.870	25.6
3.3.3 $\text{Bi}_2\text{Eu}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (810 °C)	6.51 (6)	7.992	19.4

En el proceso de síntesis, cuya teoría es mencionada en la sección 2.1.1, fueron usados los óxidos precursores con su respectiva pureza:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.90%),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.90%),  $\text{SrCO}_3$  (99.00%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.90%),  $\text{TiO}_2$  (99.80%),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (98.00%) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.50%). La reacción térmica que surgió con el aumento de la temperatura en las diferentes combinaciones durante dicho proceso, dio origen a las muestras tipo perovskita presentadas en este capítulo y que se dividen en dos grandes grupos (ver tabla 3-1): (1)  $\text{Sr}_y\text{R}_{1-y}\text{Ti}_y\text{Mn}_z\text{Fe}_{1-y-z}\text{O}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $y = 1.32, 2.68$ ;  $z = 2.68, 1.32, 0.64$ ) familia de las manganitas lantánidas, con Nd y Sm en el sitio cristalográfico del La, con sustituciones parciales de Sr que posibilitó el mejoramiento de las propiedades magnéticas [101], sustituciones parciales de Ti y Fe en el sitio del Mn (ver Figura 3-1) y se obtuvieron muestras cilíndricas con mediana y alta densificación y; (2) el grupo de ferro-bismutitas lantánidas  $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) al que se le sustituyó el 50% del sitio del bismuto por algunas tierras raras (ver Figura 3-2) y se pudieron obtener muestras con mediana densificación. Aclarando que en algunas sustituciones que aparecen en la figura 3-2 no se obtuvo fase mayoritaria >98%, por lo cual no son parte del análisis y caracterización en este capítulo.



**Figura 3-1:** Fases inicial, intermedia y final, durante la síntesis de las muestras del tipo  $\text{Sr}_y\text{R}_{1-y}\text{Ti}_y\text{Mn}_z\text{Fe}_{1-y-z}\text{O}_{12}$ . (Autor)



**Figura 3-2:** Estado de las muestras  $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  en la etapa de macerado intermedio entre los procesos de calcinado y pre-sinterización para muestras con sustitución del 50 % de: a) Er, b) Dy, c) La, d) Nd, e) Ho, f) Sm, g) Eu) en lugar del Bi. h) ejemplifica la muestra volumétrica obtenida mediante una prensa hidráulica uniaxial. (Autor)

Este último grupo de perovskitas en su etapa preliminar de síntesis presentó un gran desafío debido a la fácil volatilidad del óxido de bismuto, ya que se encontraba cerca de su temperatura de fusión, por tanto, se hicieron varias repeticiones de síntesis con temperaturas opcionales de sinterización de 830 °C, 850 °C y 900 °C, que mostraron degradaciones por temperaturas superiores a su temperatura de fusión, quemándose en algunos casos las muestras.

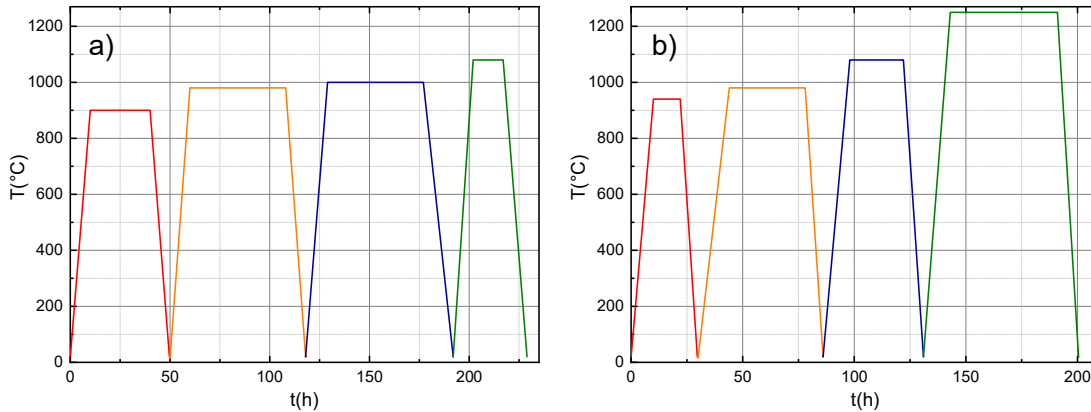
Es importante anotar que durante el proceso de síntesis de las muestras presentadas en este trabajo fueron procesados varios compuestos, que sumaron 35 composiciones diferentes con 4 repeticiones cada una, con el fin de obtener muestras con fases mayoritarias y con la mayor densidad posible. Dicho trabajo constituye una amplia fuente de información de procesos y pasos erróneos durante la síntesis que se publicará posterior a mostrar los mejores resultados en este trabajo, ya que muchos de los inconvenientes fueron debido al tamaño de los radios iónicos de los cationes, y también a la volatilidad de algunos precursores como el óxido de bismuto, óxido de cobalto y óxido de níquel, siendo necesario cambiar atmósfera, presión o método de síntesis. Un proceso significativo luego de la síntesis fue la medición de la densidad aparente, que da cuenta del porcentaje de porosidad de las muestras (ver tabla 1), de acuerdo con la ecuación 2.3 de la sección 2.2.

Adicionalmente, todas las muestras descritas a continuación concordaron con las predicciones que se encontraron al haber calculado el factor de tolerancia de Goldsmith (teoría tratada en la sección 1.1), puesto que cristalizaron en estructura ortorrómbica Pnma # 62 ( $0.71 < \tau_G \leq 0.92$ ). La notación Pnma para el grupo espacial de la estructura cristalina es primitiva (P), posee un plano de deslizamiento (n) perpendicular al eje x, un plano de simetría (m) perpendicular al eje y y un plano de deslizamiento (a) perpendicular al eje z [102]. El carácter centrosimétrico de la estructura sugiere la no ocurrencia de ferroelectricidad a temperatura ambiente.

En relación con las medidas de transporte eléctrico, no todas las muestras tienen la secuencia de medidas completa debido a las propiedades intrínsecas de cada material. Un ejemplo es el caso del sistema  $Sr_yR_{1-y}Ti_yMn_zFe_{1-y-z}O_{12}$  cuya baja resistividad disminuye la posibilidad de existencia de polarización neta y las medidas dieléctricas tendrían altas contribuciones de conductividad DC. Así mismo, al ser oscuras, la reflectancia de algunos materiales tiende a ser nula o menor a la referencia, según lo descrito en la sección 2.7.

### 3.1 Sub-grupo $Sr_{1.32}R_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ (R= Nd, Sm)

Antes de iniciar la síntesis se predijo la probable estructura cristalina con el uso del factor de tolerancia ( $\tau_G$ ), para R = Nd fue de 0.911 y para R = Sm fue de 0.906 y correspondió a una estructura Ortorrómbica con tendencia Romboédrica para los dos casos.



**Figura 3-3:** Tratamiento térmico realizado en a)  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  y b)  $Sr_{1.32}R_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  (R= Nd, Sm). (Autor)

**Tabla 3-2:** Proceso de síntesis de las muestras  $R_{2.68}Sr_{1.32}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  (R= Nd, Sm).

<b>Procedimiento</b>	<b>Características (Figura 3-3 a   b)</b>	
<i>Macerado inicial</i>	3.0 horas en mortero de Ágata y 2 ml de acetona	
<i>Tiempo de Calcinación</i>	S = 10.0 horas M = 30.0 horas D = 9.7 horas	10.0 horas 12.0 horas 9.7 horas
<i>Temperatura de Calcinado</i>	900 ± 10 °C	940 ± 10 °C en mufla Lindberg/Blue
<i>Macerado intermedio</i>	1.0 hora en mortero de Ágata	
<i>Conformado (prensado en pastillas cilíndricas)</i>	10 min de presión en prensa hidráulica uniaxial a 864.54 Mpa, Ø=7.03±0.05 mm, espesor: 1.20±0.05 mm	
<i>Tiempo de pre-sinterizado</i>	S = 10.0 horas M = 46.0 horas D = 12.0 horas	12.0 horas 30.0 horas 12.0 horas
<i>Temperatura de pre-sinterizado</i>	980 ± 10 °C	980± 10 °C en mufla Lindberg/Blue
<i>Tiempo de pre-sinterizado</i>	S = 14.0 horas M = 48.0 horas D = 12.0 horas	10.0 horas 23.0 horas 12.0 horas
<i>Temperatura de pre-sinterizado</i>	1000 ± 10 °C	1080 ± 10 °C en mufla Lindberg/Blue
<i>Tiempo de sinterizado</i>	S = 10.0 horas M = 15.0 horas D = 12.0 horas	12.0 horas 44.0 horas 13.5 horas
<i>Temperatura de sinterizado</i>	1080 ± 10 °C	1250 ± 15 °C en mufla Lindberg/Blue

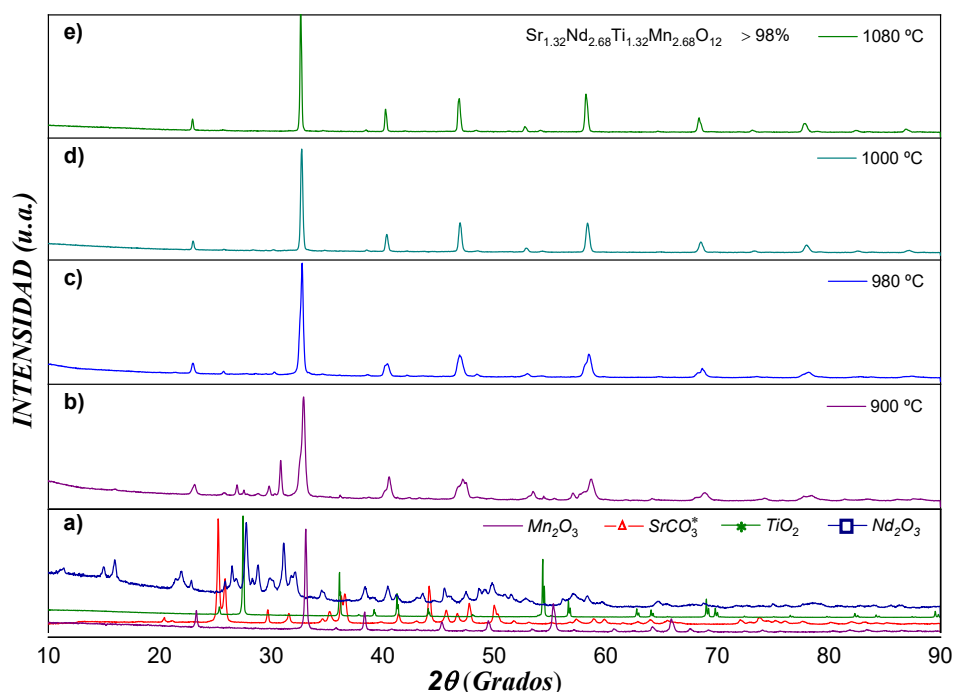


En este primer subgrupo de materiales, la muestra con sustitución de Nd fue sintetizada a temperaturas de 1080 °C y 1250 °C, con los tratamientos térmicos mostrados en las Figuras 3-3a y 3-3b, respectivamente. Para la muestra con sustitución de Sm se obtuvo la temperatura de sinterización a 1250 °C (Figura 3-3b). La tabla 3-2 presenta los diferentes procedimientos realizados durante la síntesis de este subgrupo de muestras y sus características, desde el macerado inicial hasta el proceso de síntesis final, donde para cada temperatura del proceso se pueden observar las tres etapas de tiempo de la rampa térmica de la Figura 3-3, subida (S), meseta (M) y descenso (D), además de una separación en la columna de características para la síntesis a 1080 °C y 1250 °C. La temperatura de calcinado fue suficiente para eliminar el carbono del SrCO<sub>3</sub>.

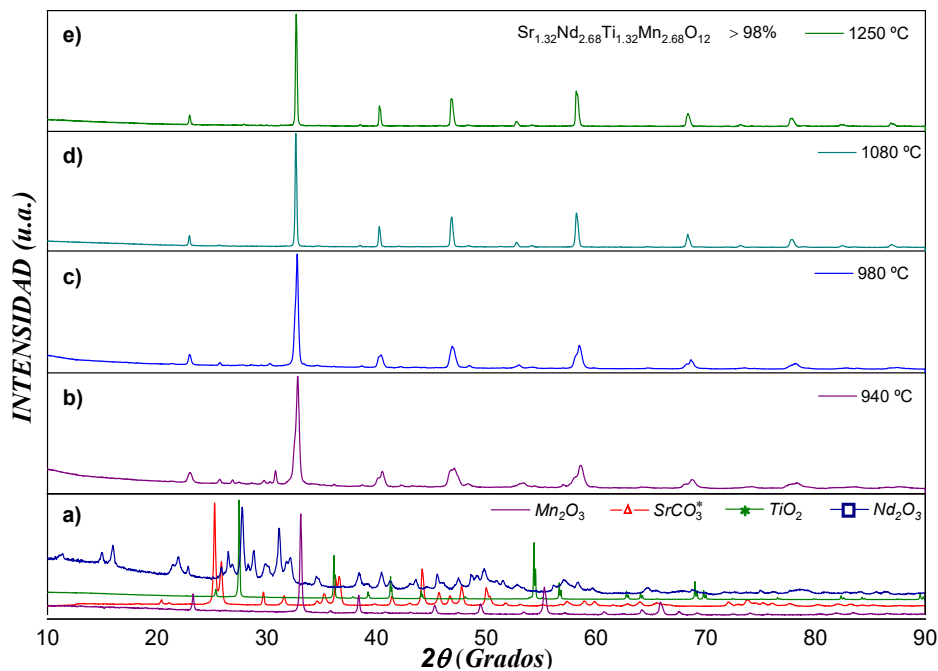
### 3.1.1 $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$

#### *Análisis estructural, composicional y morfológico*

En cada etapa del tratamiento térmico de la síntesis del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  se hizo un monitoreo sistemático de la evolución de la estructura con mediciones de DRX. Las Figuras 3-4a y 3-5a corresponden a los óxidos precursores SrCO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las Figuras 3-4b hasta 3-4e y 3-5b hasta 3-5e representan los difractogramas que se obtuvieron luego de cada tratamiento térmico posterior (ver Figura 3-3 y tabla 3-2).

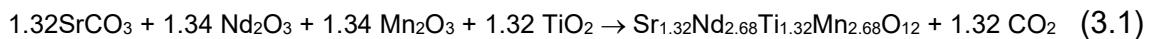


**Figura 3-4:** Evolución estructural durante el tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica del cerámico  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  a 1080 °C. (Autor)



**Figura 3-5:** Evolución estructural durante el tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica del cerámico  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  a 1250 °C. (Autor)

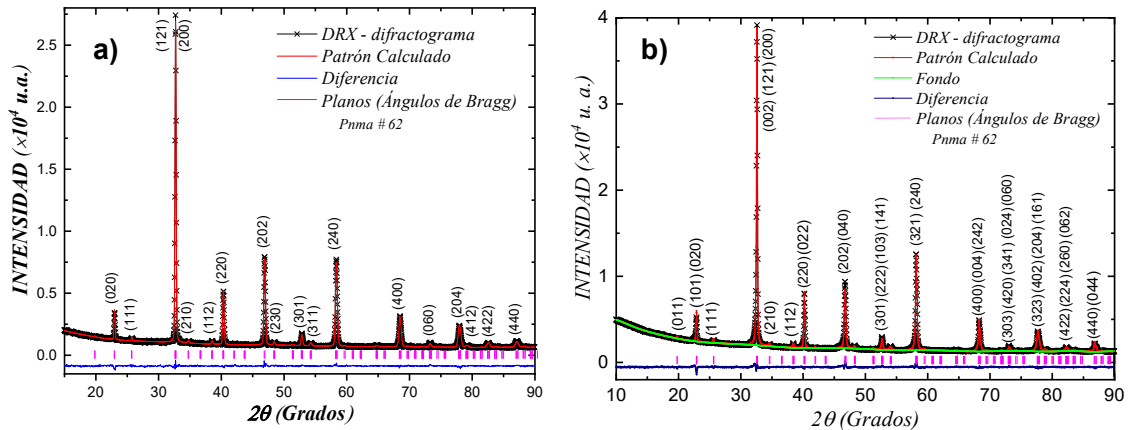
Al haber desaparecido con el aumento de la temperatura los picos (reflexiones) típicos de la estructura de cada óxido precursor (ver Figuras 3-4 y 3-5), se corroboró mediante análisis visual previo la reacción térmica entre los precursores y la probable generación de una nueva estructura cristalina monofásica, de acuerdo con la reacción:



Para cada ajuste se realizó una predicción de las posiciones atómicas y de los parámetros de red, al haber usado el principio del menor índice por minimización de energía presente en el programa SPUDS (Structure Prediction Diagnostic Software) [103]. A partir de esos datos extraídos fue obtenido el patrón teórico en un archivo (\*.cel) con el programa PCW (Powder Cell for Windows) [42]. Los ajustes entre este patrón teórico y los datos experimentales mostrados en la Figura 3-6, revelaron la presencia de picos característicos de un sistema tipo perovskita compleja, con grupo espacial ortorrómbico Pnma (# 62), parámetros de red, posiciones atómicas y factores de confianza (mostrados en la tabla 3-3), estando de acuerdo con el factor de tolerancia ( $\tau_G$ ) descrito al inicio de la sección 3.1.

Los ajustes del refinamiento de los patrones de DRX que fueron obtenidos a 1080 °C y a 1250 °C se muestran en la Figura 3-6, donde la línea sólida roja es el patrón teórico refinado, la línea negra con símbolos representa el patrón experimental, el fondo

(background) es la línea sólida verde clara, la diferencia entre el valor teórico y experimental la línea sólida azul y la ubicación de los planos de reflexión (ángulos de Bragg) pertenecientes a la fase refinada, fueron representados por las líneas rosadas que corresponden a la indexación mostrada (parte superior de los picos más representativos).



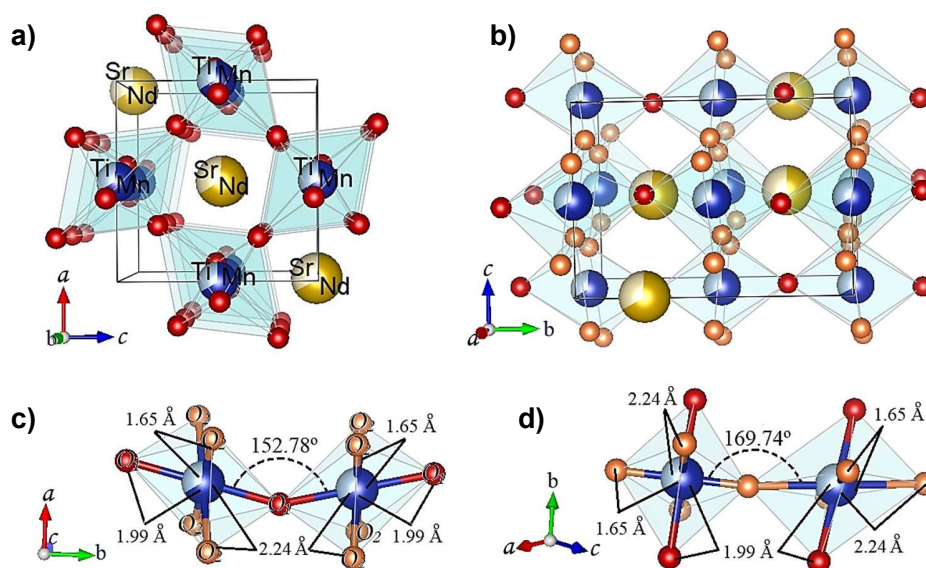
**Figura 3-6:** Patrón DRX del compuesto cerámico  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  a: **a)** 1080 °C y **b)** 1250 °C, y el refinamiento Rietveld obtenido mediante el programa GSAS. (Autor)

**Tabla 3-3:** Parámetros de celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  a 1080 °C y 1250 °C.

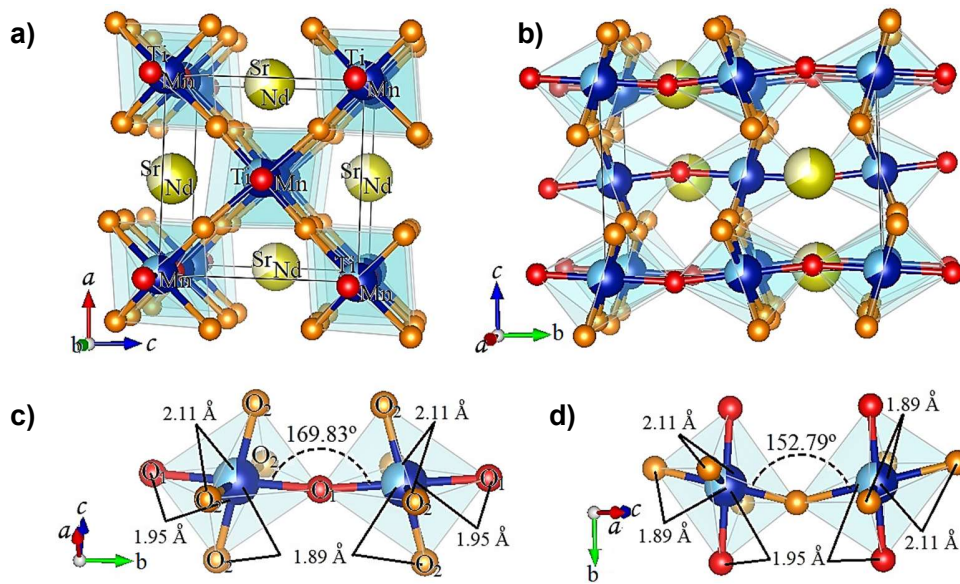
Átomos	Sitio de Wyckoff	Sitio de Simetría	Coordenadas Atómicas			Grupo especial $Pnma (62)$ Parámetros de Celda
			x	Y	z	
1080 °C						
Sr, Nd	4c	m (010)	0.4998(4)	0.2500	0.4921(8)	$a = 5.4764(6) \text{ \AA}$
Ti, Mn	4b	-1	0.0000	0.0000	0.5000	$b = 7.7468(6) \text{ \AA}$
O <sub>1</sub>	4c	m (010)	0.4191(22)	0.2500	-0.0169(20)	$c = 5.4810(6) \text{ \AA}$
O <sub>2</sub>	8d	1	0.2286(18)	0.0222(12)	-0.2941(23)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$
Factores de confianza: $\chi^2 = 1.41$ , $R(F^2) = 3.45\%$ , $R_p = 2.53\%$ y $R_{wp} = 3.43\%$						
DRX-Densidad: 6.45 g/cm <sup>3</sup>						
1250 °C						
Sr, Nd	4c	m (010)	0.0202(3)	0.2500	0.5045(8)	$a = 5.5006(2) \text{ \AA}$
Ti, Mn	4b	-1	0.0000	0.0000	0.5000	$b = 7.7632(3) \text{ \AA}$
O <sub>1</sub>	4c	m (010)	0.4950(24)	0.2500	0.5310(46)	$c = 5.5932(1) \text{ \AA}$
O <sub>2</sub>	8d	1	0.2451(31)	0.0595(11)	0.2249(26)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$
Factores de confianza: $\chi^2 = 2.65$ , $R(F^2) = 6.71\%$ , $R_p = 2.35\%$ y $R_{wp} = 3.48\%$						
DRX-Densidad: 6.40 g/cm <sup>3</sup>						

A partir de los datos de refinamiento y el uso del programa Vesta (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [11], fueron extraídas las Figuras 3-7 y 3-8 que mostraron la estructura cristalina del material sintetizado a 1080 °C y 1250 °C, respectivamente. Al comparar la estructura a estas dos temperaturas, se reveló un ligero cambio en la inclinación de los octaedros, lo que indujo la variación de los ángulos entre los cationes B y el oxígeno B-O<sub>1</sub>-B de 152.78° a 169.83° y B-O<sub>2</sub>-B de 169.74° a 152.79°, respectivamente, con rotación homogénea, de tal forma que no cambió su grupo espacial, pero sí el orden de la ocupación de los elementos en la celda unitaria de la estructura.

En este caso, el grupo espacial Pnma corresponde a la notación de Glazer  $a^+b^-a^-$ . En las Figuras 3-7a, 3-8a, 3-7b y 3-8b se observó una diferencia en la orientación de los octaedros adyacentes en el plano ac (inclinación fuera de fase), además de haber evidenciado la inclinación octaédrica en fase de acuerdo a la perspectiva observada a lo largo del eje b de la Figura 3-7a y 3-8a. Este tipo de notación proporcional a la notación de Glazer convencional para el grupo Pnma  $a^+b^-b^-$  es debido a que en este caso la estructura cristalina no tiene el eje cristalográfico paralelo a los enlaces B-O-B [103].

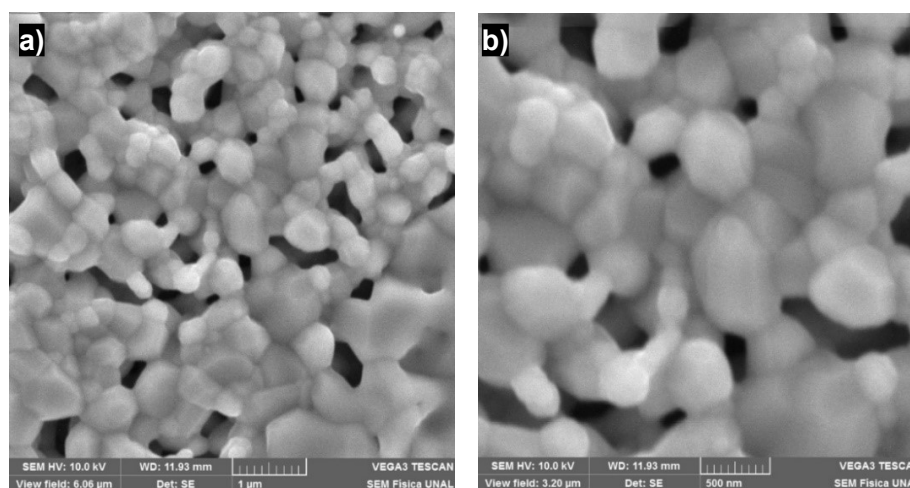


**Figura 3-7:** Estructura obtenida a través de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld de la muestra a 1080 °C de sinterización. Se muestran en **a,b** los octaedros en los planos  $a-c$  y  $c-b$ , respectivamente. En **c,d** se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor)



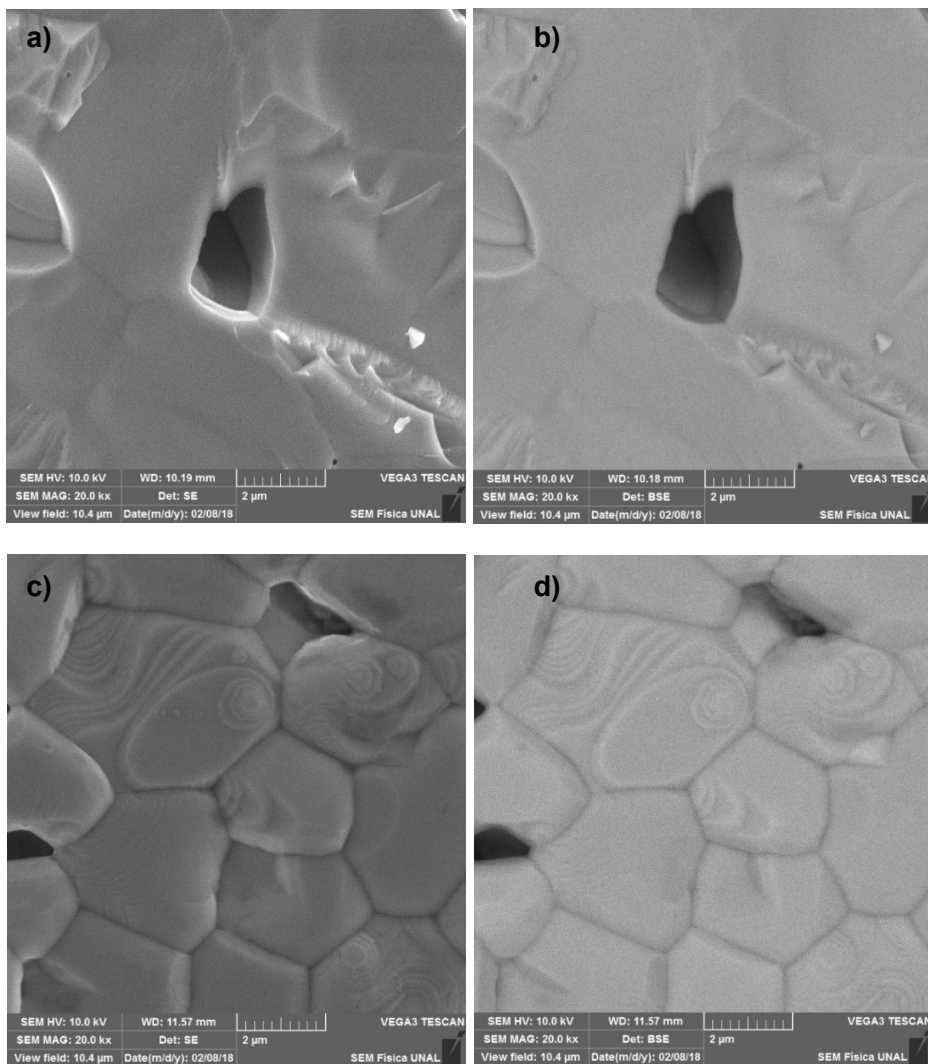
**Figura 3-8:** Estructura obtenida a través de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld de la muestra a 1250 °C de sinterización. Se muestran en **a,b** los octaedros en los planos *a-c* y *c-b*, respectivamente. En **c,d** se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor)

Por otro lado, es un poco extraño que este tipo de perovskitas complejas cuádruples, con una superestructura que debería estar de acuerdo con la cantidad de elementos que la componen, fuesen modeladas con un grupo espacial que corresponde a un perovskita simple, lo cual estuvo de acuerdo con algunas predicciones de Barnes, Woodard y Lufaso y es debido a la similitud entre los radios iónicos tanto de los cationes que ocupan el sitio A como de los que ocupan el sitio B de la estructura cristalina.



**Figura 3-9:** Micrografías del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  sinterizado a 1080°C tomadas mediante electrones secundarios y magnificación: **(a)** 33.5 kx y **(b)** 64.6 kx. (Autor)

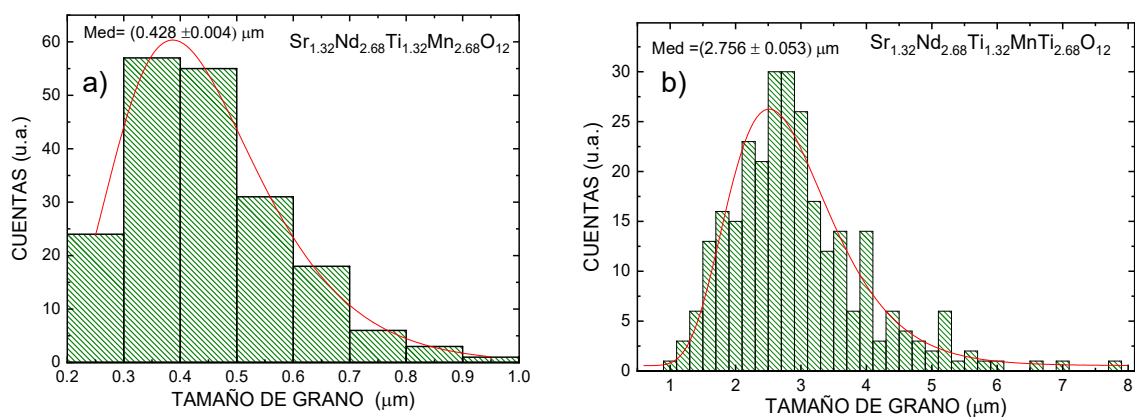
A partir de la ecuación de Scherrer descrita en el capítulo 2 (2.5 y 2.6) y los datos del ancho de los picos o del refinamiento Rietveld, se obtuvo el tamaño de cristalito promedio para las muestras sintetizadas a 1080 °C y a 1250 °C, con valores de  $54.0 \pm 17.4$  nm y  $80.0 \pm 47.8$  nm, respectivamente. Lo que demostró que, con el aumento de la temperatura, además de haber disminuido el porcentaje de porosidad (ver tabla 3-1), aumentó el tamaño de cristalito de la mano con el aumento del tamaño de grano promedio de  $0.428 \pm 0.004$   $\mu\text{m}$  a  $2.756 \pm 0.053$   $\mu\text{m}$  (ver Figuras 3-9, 3-10 y 3-11).



**Figura 3-10:** Micrografías (SEM) con una magnificación de 20.0 kx del material  $\text{Sr}_{1.32}\text{Nd}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$  sinterizado a 1250 °C tomadas mediante (a), (c) electrones secundarios y (b), (d) electrones retrodispersados. (Autor)

El cálculo del tamaño de grano fue el resultado de haber hecho un análisis microestructural superficial, al tomar micrografías en diferentes sectores y hacer la estimación del tamaño de partícula o grano para los dos casos de síntesis expuestos hasta el momento, siguiendo la teoría de la sección 2.4.1 (ver Figura 3-11), se encontró mayor dispersión de tamaño de grano a 1250 °C que a 1080 °C, observando la no uniformidad de los granos.

Los tamaños de los cristalitas submicrométricos y su no homogeneidad fueron causa de la descomposición de la morfología de los óxidos precursores, debido a tensiones mecánicas dadas por la reacción de estado sólido, nucleación y tasa de crecimiento de la nueva estructura cristalina. Cuando inicia el proceso de compactación microestructural se crearon aglomerados como se observa en la Figura 3-9b (ampliación de la Figura 3-9a), estos aglomerados al aumentar la temperatura se fusionaron y crearon granos de mayor tamaño como se observa en la Figura 3-10c.

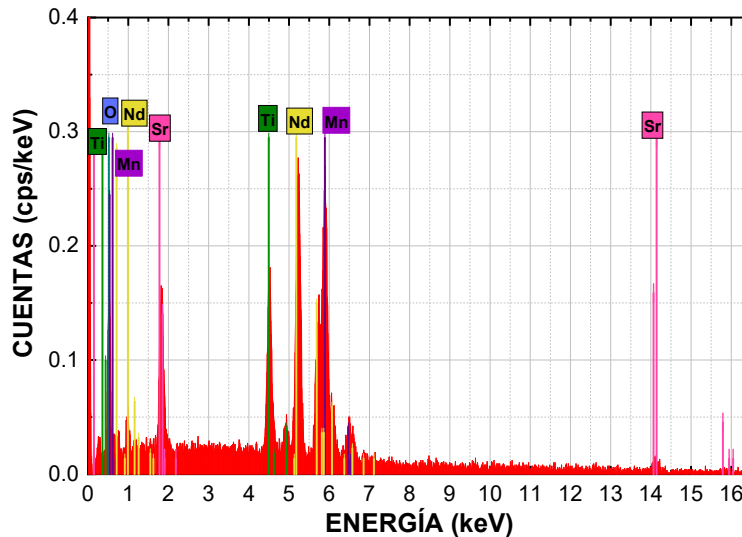


**Figura 3-11:** Tamaño de grano promedio obtenido mediante medición directa de imágenes SEM, **a)** con la muestra a 1080 °C y **b)** con la muestra a 1250 °C. (Autor)

Las Figuras 3-10b y 3-10d al haber sido resultado de la detección de electrones retrodispersados, permitieron confirmar que la muestra es monofásica como se analizó por DRX, estas micrografías son ejemplares de 24 micrografías de distintos puntos sobre la superficie y la fractura a magnificaciones de 2 kx, 5 kx, 10 kx y 20 kx.

Al haber realizado un análisis morfológico microestructural más detallado, considerando las micrografías tomadas mediante SEM, para el caso de 1080 °C en la Figura 3-9 se evidenció la creación de granos e inicio de compactación de la microestructura con la aparición de cuellos (uniones morfológicas fuertes entre granos). En el caso de la máxima temperatura de síntesis a 1250 °C en las Figuras 3-10a (imagen tomada a través de la

detección de electrones secundarios, producto de la interacción de electrones primarios con la superficie de una fractura intragranular, fractura resultante de segmentación por clivaje) y 3-10c (imagen superficial), se puso en evidencia debido al tipo de fractura, la ocurrencia de una fuerte adhesión entre los granos que no permitió la ruptura de la muestra vía interfase intergranular, revelando alta densificación y un buen proceso de sinterización.



**Figura 3-12:** Espectro EDS obtenido a partir del cálculo del promedio de la incidencia del haz de rayos X en varios puntos tomados sobre la superficie y fractura de la muestra (similar para las dos temperaturas de síntesis). (Autor)

**Tabla 3-4:** Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. error relativo porcentual. (1080-1 y 1250-2).

Átomo	wt.% (EDS) -1	wt.% (EDS) -2	wt. % (Calc.)	% RE.-1	% RE.-2
$Sr^{2+}$	$18.92 \pm 0.90$	$18.60 \pm 1.11$	$12.93 \pm 0.01$	31.7	43.9
$Nd^{3+}$	$35.17 \pm 0.96$	$36.00 \pm 0.91$	$42.56 \pm 0.01$	21.01	15.41
$Ti^{4+}$	$7.75 \pm 0.27$	$6.49 \pm 0.24$	$7.06 \pm 0.01$	8.90	8.07
$Mn^{3+}$	$16.82 \pm 0.49$	$14.52 \pm 0.45$	$16.21 \pm 0.53$	3.62	10.43
$O^{2-}$	$21.35 \pm 4.50$	$24.39 \pm 4.97$	$21.24 \pm 0.02$	0.52	14.83

Con el uso del espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS) que está acoplado al sistema de adquisición de datos del SEM, se hicieron varias medidas en diferentes puntos (5 zonas con amplificación 5 kx y sobre algunos granos en particular para descartar posibles impurezas dadas por elementos químicos distintos a los presentes en la



estequiometría de la muestra), conforme se observa en la Figura 3-12. El resultado permitió establecer que las muestras contienen la composición esperada hasta en un 96% de concordancia con los valores estequiométricos mostrados en la tabla 3-3, considerando una única fase cristalográfica para todo el análisis. En la tabla 3-4, se tabularon los valores correspondientes al porcentaje en peso de los elementos que conformaron cada material, tomados por EDS (columnas wt. % (EDS)) y comparados mediante el cálculo del error relativo porcentual con los porcentajes en peso calculados a partir de la composición de material (columna wt.% (Calc.)).

### **Análisis de la respuesta magnética**

Debido a la no disponibilidad de equipo de medición magnética para obtener dichos resultados para la muestra sintetizada a 1250 °C, a continuación, se muestra dicho análisis sólo para la muestra sintetizada a 1080 °C, de acuerdo con la teoría relacionada con las técnicas de medición mostradas en la sección 2.5.

Los datos obtenidos de la medición de magnetización en función de la temperatura en un campo aplicado constante  $H = 10$  kOe, fueron usados para calcular la susceptibilidad del material y graficarla en función de la temperatura (ecuación 3.2 y gráfica 3-13a). El ajuste Curie-Weiss al considerar  $\chi(T) - \chi_0$  como función de  $(T - T_C)^{-1}$  se efectuó en el régimen paramagnético usando la expresión

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{(T - T_C)}, \quad (3.2)$$

para así obtener la cantidad  $\chi_0 = 0.0029 \frac{\text{emu}}{\text{mol Oe}}$  (factor de susceptibilidad independiente de la temperatura) y la constante de Curie  $C = 2.49 \frac{\text{emu K}}{\text{mol Oe}}$ , esta última se usó para calcular el momento magnético efectivo  $\mu_{eff}$  experimental, mediante la siguiente relación:

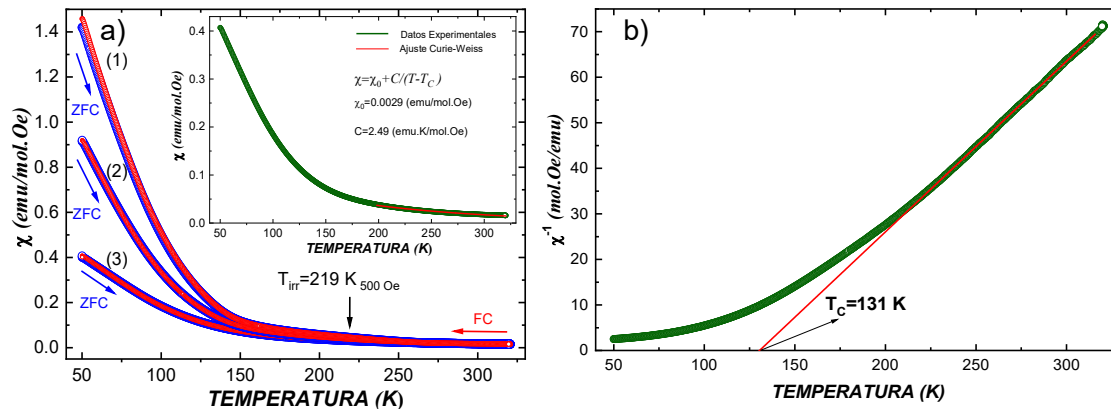
$$\mu_{eff-E} = 2.825\sqrt{C} = 4.46\mu_B, \quad (3.3)$$

cuya diferencia relativa porcentual es de 10.6%, calculada entre el valor de la ecuación 3.3  $\mu_{eff-E}$  y el resultado del cálculo del momento magnético teórico esperado  $\mu_{eff}$  de la ecuación 3.4, en donde se consideró el momento magnético individual del  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  en la ecuación estequiométrica simple  $\text{Sr}_{0.33}\text{Nd}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_3$  [104]

$$\mu_{eff-T} = \sqrt{0.67\mu_{Nd}^2 + 0.67\mu_{Mn}^2} = 4.99\mu_B, \quad (3.4)$$

Además, se observó una notoria divergencia entre las curvas FC y ZFC de la Figura 3-13a, punto denominado temperatura de irreversibilidad  $T_{irr} = 219$  K, debida a la inhomogeneidad

en el tamaño de grano, límites de grano irregulares y bajo acoplamiento en la orientación de los dominios magnéticos, lo que condujo a la presencia de grupos de dominios con orden ferromagnético de corto alcance.

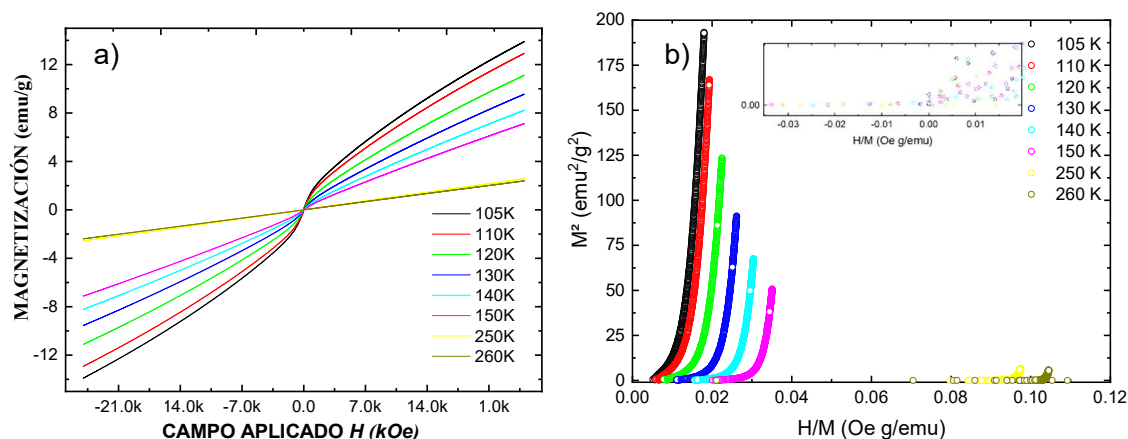


**Figura 3-13:** a) Susceptibilidad en función de la temperatura, debido a un campo magnético aplicado de  $H = 500$  Oe (1),  $2000$  Oe (2) y  $10000$  Oe (3) (En el recuadro: zona del ajuste Curie-Weiss) y b) inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  sintetizado a  $1080$  °C. (Autor)

En la Figura 3-13b se graficó el inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, en la cual la extrapolación del ajuste lineal en la región paramagnética suministró la temperatura de Curie aproximada de  $T_C = 131$  K, temperatura a la cual ocurrió la transición de fase para-ferromagnética, la cual podría obtenerse de forma más precisa en mediciones de calor específico. Un posible intercambio entre los orbitales Mn-3d y Nd-4f, relacionado con las distorsiones octaédricas Mn-O<sub>6</sub> es el responsable de esta respuesta magnética.

Por otra parte, al haber obtenido curvas de magnetización en función del campo aplicado a diferentes temperaturas fijas, alrededor del dato obtenido de la temperatura de Curie (ver Figura 3-14a), se confirmó un cambio en la forma de las curvas de histéresis con coercitividad débil  $H_C = 33.9$  Oe, magnetización de remanencia débil a bajas temperaturas  $M_R = 0.28$  emu/g para  $T = 50$  K (recuadro, Figura 3.15a) y con comportamiento asociado al régimen paramagnético a temperaturas superiores a  $T_C$  (Figura 3.15b). Es notorio que no hubo saturación en la magnetización de la Figura 3-15a. Sin embargo, en dicha figura se observó un cuasi comportamiento lineal en campos moderadamente altos, típico de sistemas granulares con tamaños de cristalito submicrométricos, según lo calculado con los datos de refinamiento y de acuerdo al tamaño de grano obtenido en la Figura 3-11a. También es posible que al haber realizado este tipo de medidas a temperaturas más bajas el sistema hubiese permitido observar curvas con mayor tendencia a la saturación, esto se pudo notar con el cambio de pendiente progresivo en las curvas de Arrott a bajas

temperaturas (Figura 3-14b), en cuyo caso también se pudo visualizar el cambio progresivo del mayor valor de  $M^2$  de forma exponencial, lo que indicó la uniformidad en el cambio ferro-para activado con el aumento de la temperatura [105, 106].

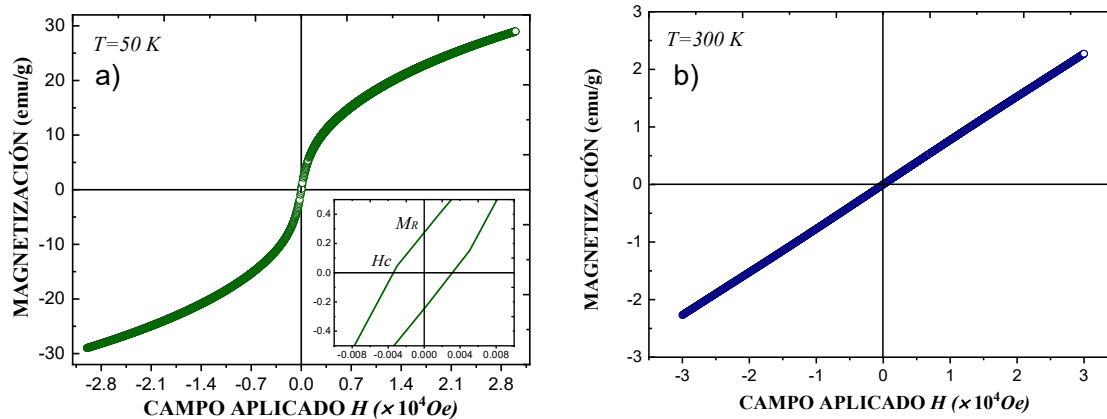


**Figura 3-14:** a)  $M(H)$  (de  $-30$  kOe a  $30$  kOe) y b) análisis con curvas de Arrott a temperaturas fijas de 105 K, 110 K, 120 K, 130 K, 140 K, 150 K, 250 K y 260 K del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  sintetizado a  $1080$  °C. (Autor)

Los diagramas de Arrott para isoterms cercanos a la temperatura crítica  $T_c$  se extrajeron considerando la energía libre de Gibbs en términos del parámetro de orden (magnetización) y se usaron en estos sistemas cristalinos homogéneos. En este caso se observó que al extrapolar las regiones con mayor  $M^2$  de las isoterms, el corte con el eje x cayó directamente en  $H/M$  positivo, además de tener pendiente positiva, reforzando la existencia de una transición de segundo orden para-ferro (ver ecuación 3.5), dicho fenómeno puede ser explicado por medio de la teoría de campo medio dado por fuerzas magnéticas propuesta por Lev Landau (un campo resultante proporcionado por átomos vecinos incide sobre cada átomo del material) [105, 106].

$$M^2(T) = \frac{1}{4bT} \left( \frac{H}{M} \right) - \frac{\delta(T-T_c)}{2bTT_c}, \quad (3.5)$$

Del mismo modo se observaron curvaturas de  $M^2$  con valores pequeños, lo que indicó efectos por anisotropía cristalina producto de desalineaciones de los dominios magnéticos cuando  $H$  tiende a cero, lo cual complementa el análisis del párrafo anterior. Es interesante observar que en estas gráficas para isoterms tomadas en valores  $T > T_c$  se observaron puntos hacia  $H/M$  negativos (recuadro, Figura3-14b).



**Figura 3-15:** Magnetización en función del campo aplicado a temperaturas fijas de **a)**  $T = 50$  K (en el recuadro, se evidencia la histéresis) y **b)**  $T = 300$  K. (Autor)

Adicionalmente, se observó que el valor máximo de magnetización disminuye al aumentar la temperatura y no sigue la ley de Bloch  $T^{3/2}$  debido a interacciones de tipo *spin-wave*, como se espera para materiales tipo perovskita doble [107], y se observaron concavidades inversas que difieren del comportamiento esperado. Además del importante papel que tienen las ondas de spin térmicamente excitadas en los materiales magnéticos tipo perovskita, este resultado pudo estar relacionado con efectos de interacción del campo aplicado con las fronteras intergranulares, la falta de homogeneidad en los tamaños de grano, la desigualdad catiónica y la naturaleza compleja de la interacción de intercambio modificada por la presencia de cationes de Ti en el sitio del Mn que provoca que la estructura sea vista como una super-celda tipo perovskita cuádruple.

### **Análisis de la respuesta a campo eléctrico externo**

Al recocer la muestra inicial a una temperatura de 200 K superior a la reportada en el artículo producto de esta investigación (de 1050 K a 1250 K) [104], la respuesta eléctrica se vio modificada con la desaparición del pico observado a 150 K, resultado que pudo ser dado por la presencia de fases minoritarias no detectadas o por grandes porosidades que desaparecieron, dando cuenta de esto la presencia de anomalías (abultamientos) en la región entre 150 K y 240 K. Como se describe en la sección 2.6.1 las respuestas eléctricas pueden ser afectadas por diversos factores. Adicionalmente debido a la disponibilidad del equipo de medición para rectificar datos, la medida  $R(T)$  sólo se reportó para el régimen entre 67 K a 124 K (ver Figura 3-16a), los datos a temperaturas más altas, a pesar que siguen la misma tendencia, no tienen continuidad debido a que se tomaron al aplicar diversas corrientes por las limitaciones de los equipos de medición. La medición de la resistividad en función de la temperatura mostrada en la Figura 3-16a, tuvo un comportamiento exponencial con una tasa de cambio estándar porcentual de 99.54(8)

%/K, característica de materiales tipo termistor (sensor de temperatura de alta precisión). Este comportamiento se puede analizar a través de la ecuación 3.6 [108, 109]

$$\rho(T) = \rho_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/n}}, \quad (3.6)$$

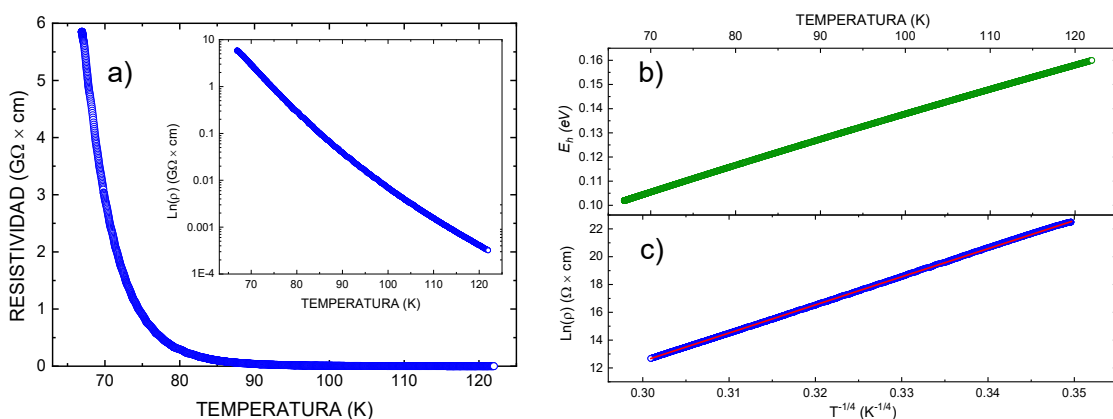
donde  $\rho_0$  es una constante,  $T_0$  es la temperatura característica de Mott y  $n$  para el caso de la muestra  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  tiene un valor de 4 (se puede evidenciar en el recuadro de la Figura 3-16a, que, al no haberse linealizado la curva de resistividad con la aplicación del logaritmo, no hubo posibilidad de ajuste con otro modelo). Este valor es atribuible a materiales tridimensionales que siguen el modelo VRH (modelo de salto en rango variable de Mott).  $T_0$  se puede expresar en términos de la densidad de estados de la vecindad de la energía de Fermi,  $N(E_F)$ , y la longitud de localización “ $\zeta$ ” según la siguiente expresión:

$$T_0 = \frac{18}{k_B N(E_F) \zeta^3} \quad (3.7)$$

La energía de hopping variable en función de la temperatura se obtiene de la expresión

$$E_h(T) = \frac{1}{4} k_B T^{3/4} T_0^{1/4} \quad (3.8)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzman. Para obtener el valor de  $T_0$  se usó el modelo de Arrhenius aplicado a la ecuación 3.6 (ver Figura 3-16c), usado para luego obtener la Figura 3-16b de la energía de hopping variable en función de la temperatura. Este resultado está de acuerdo con el reportado para algunas cerámicas a bajas temperaturas [110], lo que también es de gran interés para la industria de los semiconductores en el uso de dispositivos en forma de capas y no de cristal simple.



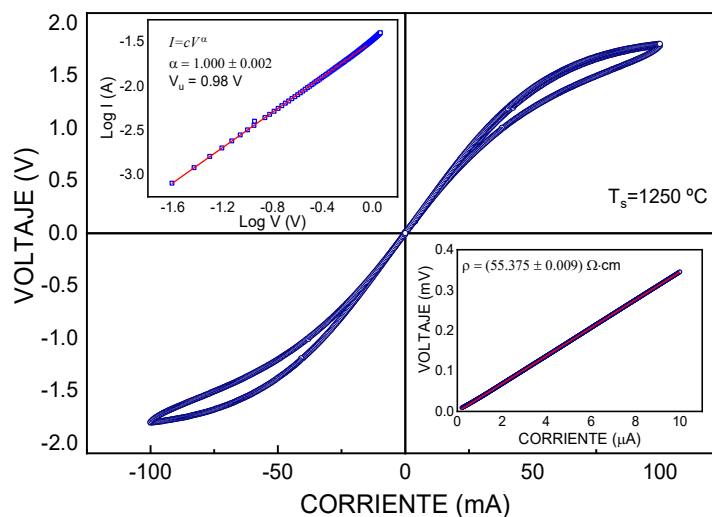
**Figura 3-16:** a) Resistividad en función de la temperatura para la muestra a 1250 °C (en el recuadro: representación de la no linealización con la aplicación del logaritmo de la temperatura o de su inverso), b) energía de hopping variable en función de la temperatura y c) logaritmo natural de la resistividad en función de  $T^{-1/4}$ . (Autor)

Cuando  $n = 2$  se denomina Modelo de saltos de Pequeños Polarones y, como ya se mencionó, cuando  $n= 4$  se denomina modelo VRH. Es posible que este comportamiento de la resistividad sea debido a desorden inducido por la cantidad de cationes en el sitio A y B, dado por la localización de los portadores de carga en el material.

Adicionalmente, conociendo valores del nivel de fermi y obteniendo por densidad de estados el dato  $\xi$ , se puede llegar a calcular el rango hopping  $R_h$  que está dado por la expresión [109]:

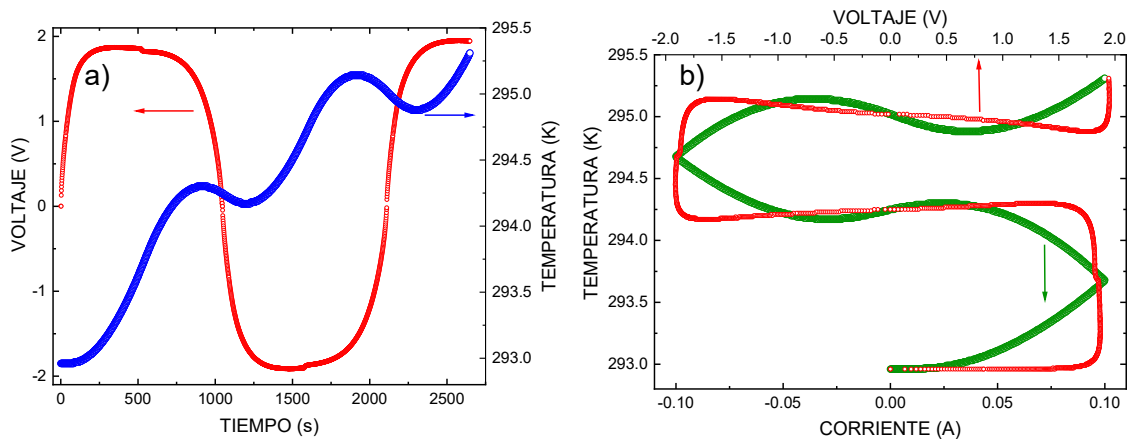
$$R_h(T) = \frac{3}{8} \xi \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \quad (3.9)$$

Por lo anterior, con la disminución de la temperatura, el número de fonones y su energía decreció, de modo que la probabilidad de que un electrón hubiese saltado energéticamente de un estado a otro, vía proceso asistido por fonón llega a ser menos favorable [111]. En ese caso los portadores mostraron una tendencia a realizar saltos a más grandes distancias para encontrar sitios energéticamente más cercanos a sus vecinos próximos; este es el mecanismo VRH. El modelo VRH se fundamenta en estados electrónicos localizados (estados cerca del nivel de Fermi) y dichos estados no transportan carga en el límite termodinámico, de manera que la existencia de transporte eléctrico en estos estados se debe a la coadyuvancia de los fonones para que los electrones hagan transición de estados llenos a estados vacíos cercanos, siendo necesario que los portadores de carga tengan la posibilidad de encontrar sitios de mayor proximidad energética [68].



**Figura 3-17:** Diferencia de potencial en función de la corriente con ajuste del parámetro de no-linealidad (recuadro superior izquierdo) y el ajuste de resistividad para pequeños valores de corriente (recuadro inferior derecho), muestra a 1250 °C. (Autor)

Del ajuste lineal de la Figura 3-16c se extrajeron los parámetros  $\rho_0 = 1.1681 \times 10^{-21} \Omega \text{ cm}$  y  $T_0 = 1.674 \times 10^9 \text{ K}$ , y al haber usado el ajuste de los datos experimentales, de acuerdo con la ecuación 3.8, se obtuvo la Figura 3.16b. Se observa un incremento de la energía de hopping entre 0.1048 eV hasta 0.15995 eV para las temperaturas entre 67 K y 122 K respectivamente.



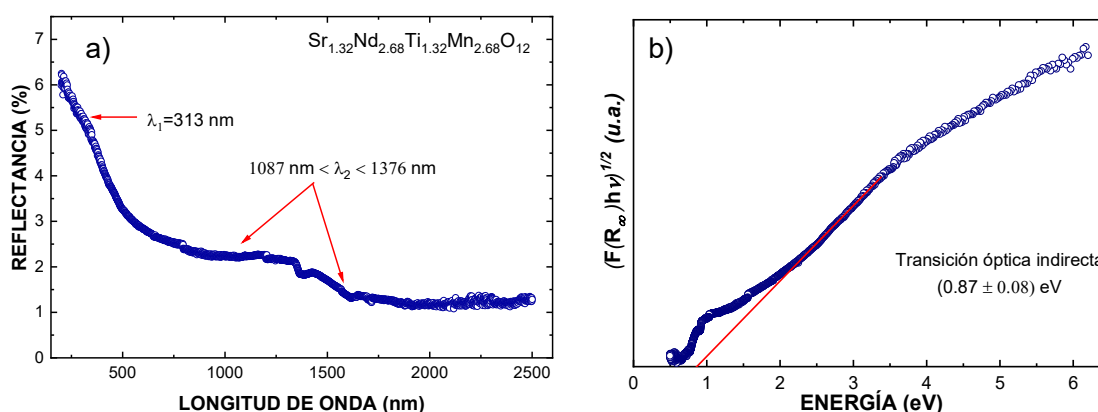
**Figura 3-18:** Curvas de **a)** voltaje y temperatura en función del tiempo de medición y **b)** de temperatura en función de la corriente y el voltaje. (Autor)

Es curioso que la Figura 3-16a mostró un cambio abrupto en el valor de la resistividad  $\rho$  (T) y que además el comportamiento de este material a temperatura ambiente (ver Figura 3-17), hubiese sido similar al de la Figura E-3 del anexo E, correspondiente a un termistor comercial NTC de 10 k $\Omega$ , medido con el mismo sistema de adquisición de datos. Además, el resultado presentó características típicas de este tipo de componentes electrónicos, como lo es el cambio de calor debido a fluctuaciones en la energía interna (ver Figuras 3-18a y b), donde el valor del coeficiente de no linealidad  $\alpha = 1.000$  es típico de un material de tipo óhmico y la resistividad ante pequeños campos eléctricos fue 55.375  $\Omega \text{ cm}$ .

### **Análisis de la respuesta óptica**

Luego de las mediciones anteriores es interesante complementar dichos resultados con la medición del valor de la brecha (gap) de banda óptica. En este caso, el uso de la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa, dada por la estimulación del material con longitudes de onda desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano (ver Figura 3-19a), presentó un espectro con dos regiones características de longitud de onda  $\lambda_1 = 313 \text{ nm}$  y  $1087 \text{ nm} < \lambda_2 < 1376 \text{ nm}$ , correspondientes a energías de  $E_1 = 3.96 \text{ eV}$ , debida a mecanismos de transición de portadores de carga tipo perovskita en capas, originada por

la no homogeneidad granular, y de  $0.90 \text{ eV} < E_2 < 1.14 \text{ eV}$ , debida a absorciones de la red tipo excitón de Frenkel, cuya energía de enlace típica está entre  $0.10 \text{ eV}$  y  $1.20 \text{ eV}$ . El estado ligado electrón-hueco tiene lugar a través de fuerzas Coulombianas y se presenta por lo general en materiales con constante dieléctrica relativamente baja.



**Figura 3-19:** (a) Medida de la reflectancia difusa y, (b) análisis Kubelka-Munk con el cálculo del gap de banda óptico del material  $\text{Sr}_{1.32}\text{Nd}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$  sintetizado a  $1080^\circ\text{C}$ . (Autor)

Además, dicho fenómeno por lo regular se observa en materiales que contienen metales de transición que producen reflectancias resonantes con una transición tipo d-d debidas a rupturas de simetría por relajación estructural. Dicho argumento coincide con el estudio de la respuesta eléctrica tipo "Hopping" dada por el modelo de saltos de pequeños polarones o Efros-Shklovskii [67]. A temperatura ambiente, para la perovskita  $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$  de la siguiente sección, este mecanismo predijo el comportamiento de transporte eléctrico para este material a altas temperaturas.

Por medio de los datos de la Figura 3-19a se usó el método de análisis Kubelka-Munk de la Figura 13-19b propuesto por V. Kumar et al. [71], para determinar la brecha de la banda de energía  $E_g = 0.87 \text{ eV}$  propia de un semiconductor con separación de banda indirecta, cuyo valor está entre los valores del gap de energía del silicio y el germanio.

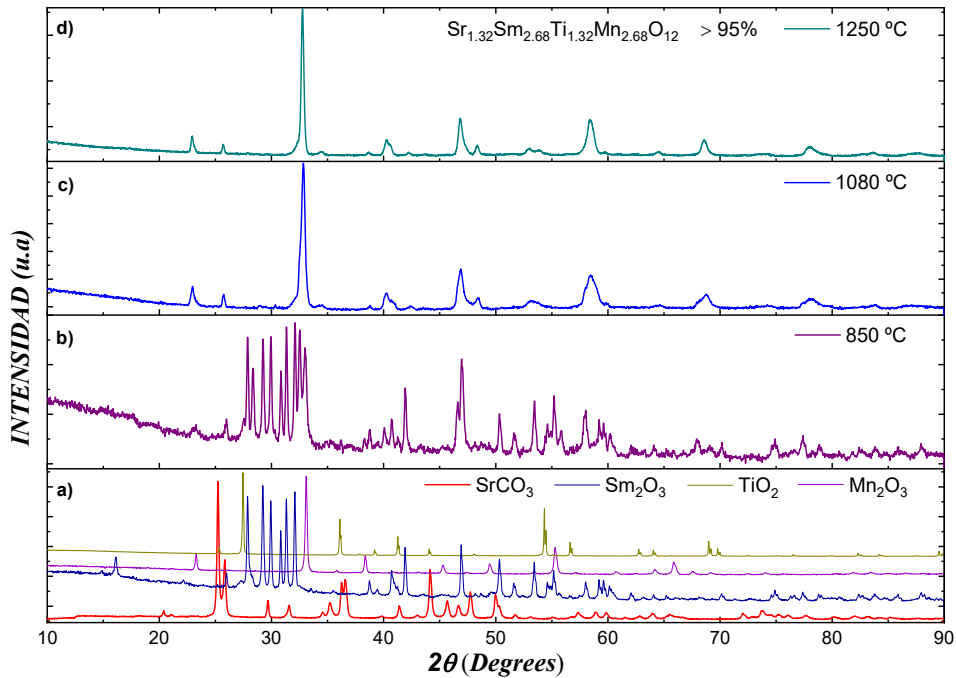
### 3.1.2 $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$

#### **Análisis estructural, composicional y morfológico**

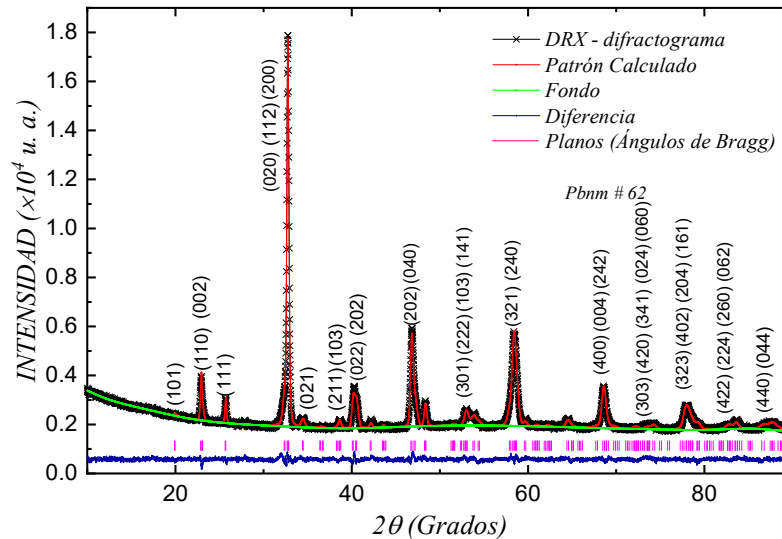
Luego de cada etapa de tratamiento térmico se hizo un seguimiento de la reacción térmica del material  $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$ , a través de la observación de los cambios estructurales mediante mediciones de DRX, que, a diferencia del anterior material, ahora ocupa la posición de la tierra rara en el sitio A el Sm. Al usar como óxido precursor  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,



en lugar del  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , las Figuras 3-20b a 3-20d representaron los difractogramas obtenidos para los tratamientos térmicos posteriores indicados en la Figura 3-3b y tabla 3-2.

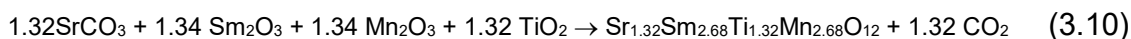


**Figura 3-20:** Evolución estructural durante el tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica del cerámico  $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$  a 1250 °C. (Autor)



**Figura 3-21:** Patrón DRX del compuesto cerámico  $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$  a 1250 °C y su respectivo refinamiento Rietveld (programa GSAS). La línea de color azul es la diferencia entre el patrón experimental (símbolo) y el refinado (línea sólida). (Autor)

En este caso las reflexiones propias de los óxidos precursores y las posibles fases previas que se ven en las Figuras 3-20a y 3-20b, también desaparecieron con el aumento de la temperatura. La Figura 3-20d puso en evidencia la posible creación de una nueva estructura monofásica dada por la siguiente fórmula de reacción térmica:

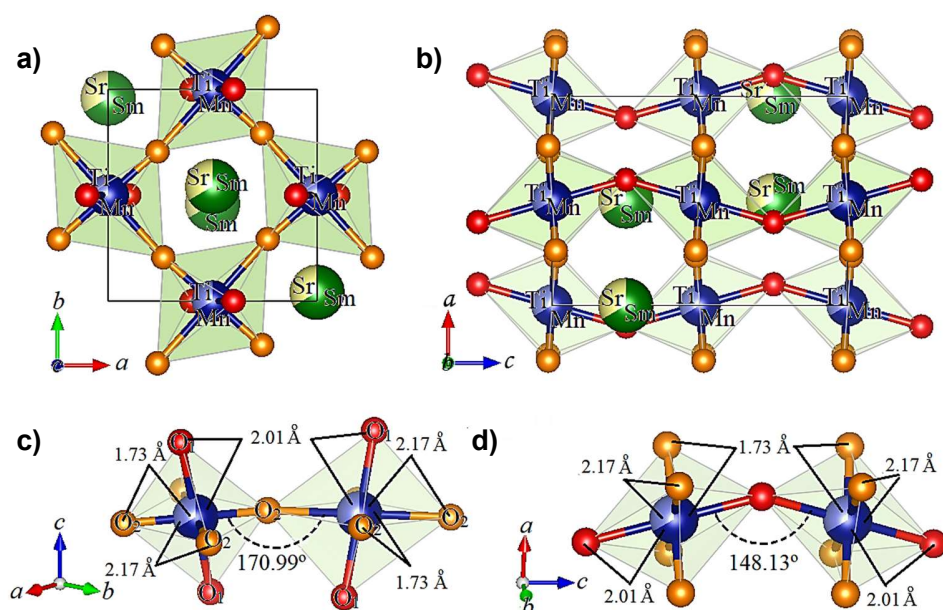


**Tabla 3-5:** Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico  $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$  a 1250°C.

Átomos	Sitio de Wyckoff	Sitio de Simetría	Coordenadas Atómicas			Grupo especial <i>Pbnm</i> (62) Parámetros de Celda
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Sr, Sm	4c	m	0.0002(4)	-0.0416(2)	0.2500	<i>a</i> = 5.4601(3) Å
Ti, Mn	4b	-1	0.5000	0.0000	0.0000	<i>b</i> = 5.5323(3) Å
O <sub>1</sub>	4c	m	0.6009(22)	8.0003(17)	0.2500	<i>c</i> = 7.7163(4) Å
O <sub>2</sub>	8d	1	0.7639(16)	0.2933(19)	0.5128(14)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$

Factores de confianza:  $\chi^2 = 1.63$ ,  $R(F^2) = 6.65\%$ ,  $R_p = 1.85\%$  y  $R_{wp} = 2.42\%$

**DRX-Densidad: 6.56 g/cm<sup>3</sup>**



**Figura 3-22:** Estructura obtenida a través de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld de la muestra  $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$ . Se muestran en **a,b** los octaedros en los planos *b*-*a* y *a*-*c*, respectivamente. En **c,d** se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor)

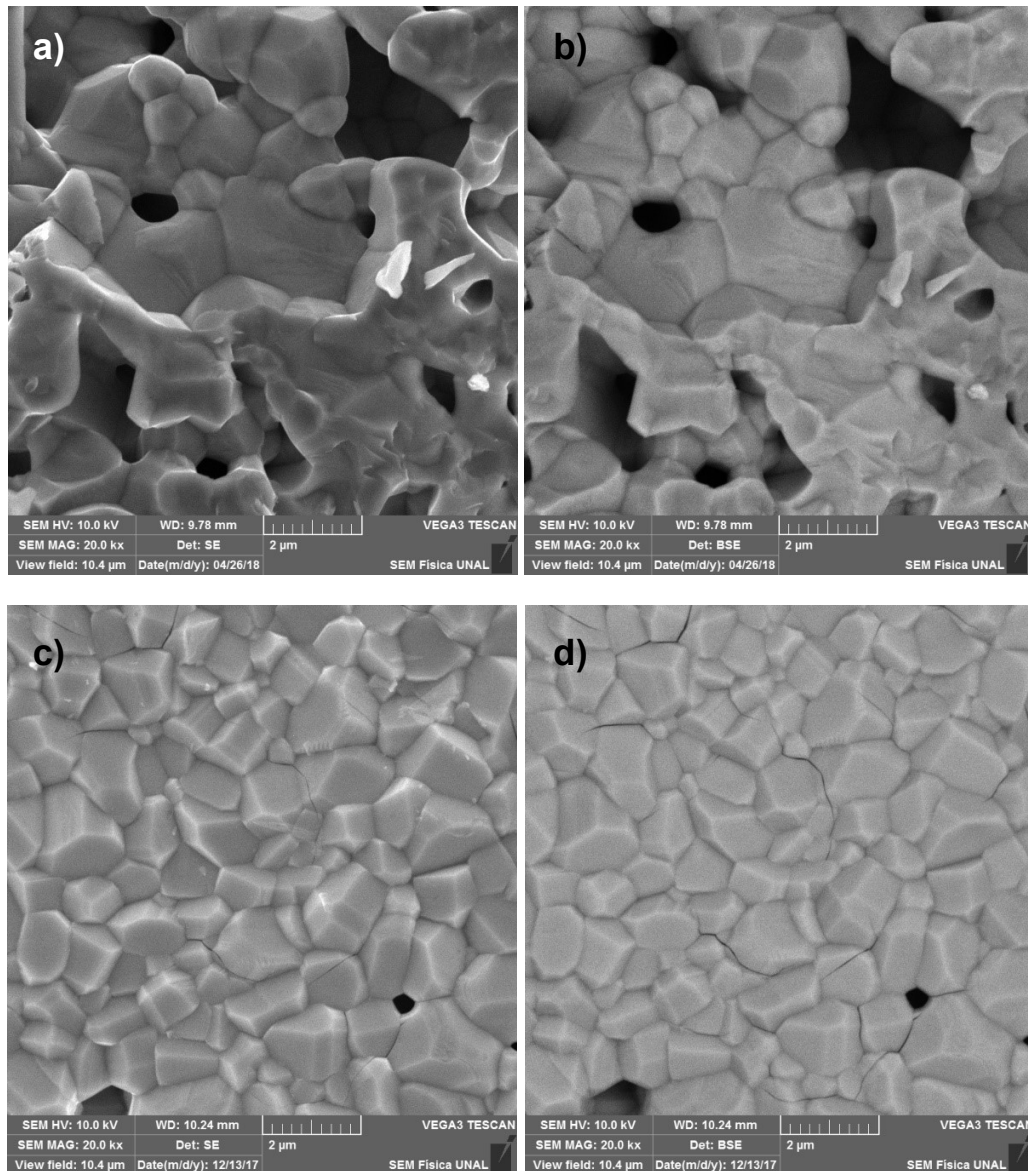
El ajuste de los datos experimentales con el patrón teórico extraído mediante el uso de los programas SPUDS y PCW de la Figura 3-20d, fue mostrado en la Figura 3-21, donde se pudo observar con las líneas rosadas en símbolos e indexados en cada pico más representativo, la ubicación de los planos de reflexión o ángulos de Bragg de la estructura cristalina de este sistema tipo perovskita compleja dado por el grupo espacial Pbnm (# 62).

La tabla 3-5 permitió visualizar los parámetros de la celda unitaria de la muestra junto con los factores de confianza del ajuste, corroborando de nuevo el acercamiento de la predicción hecha con el uso del cálculo del factor de tolerancia ( $\tau_G$ ) descrito en el primer párrafo de la sección 3.1. Adicionalmente, con los datos extraídos del refinamiento y con el uso del programa Vesta, en la Figura 3-22 se puede visualizar la disposición e inclinación de los octaedros B-O<sub>6</sub> dentro de la celda unitaria frente a los catones A (distancias interatómicas y ángulos de inclinación).

Debido a que el radio iónico del Sm (1.132 Å) es ligeramente menor comparado con el Nd (1.163 Å), y a su vez más cercano al del Sr (1.120 Å), era de esperarse un cambio en la inclinación de los octaedros (desde Nd-152.78° entre B-O<sub>1</sub>-B hasta Sm-148.13° y desde Nd-169.74° entre B-O<sub>2</sub>-B hasta Sm-170.99°). Estas variaciones indujeron a cambios en la respuesta del material ante la aplicación de campos magnéticos o eléctricos externos y, al igual que el caso anterior, debido a la proximidad entre los radios iónicos de las tierras raras y el Sr, por medio del refinamiento no fue posible distinguir las posiciones atómicas separadas del Sr y del Sm.

A pesar del cambio de catión en el sitio A, persistió el grupo espacial pero no la notación de Glazer, que para esta muestra fue  $a^-a^-c^+$ , relacionada con la notación Pbnm. El resultado fue producto de la presencia de defectos planares en {001}, desplazados del origen del sistema de inclinación típica del grupo Pnma [112], también presentando paredes de dominio adjudicadas a cambios de simetría locales por defectos estructurales.

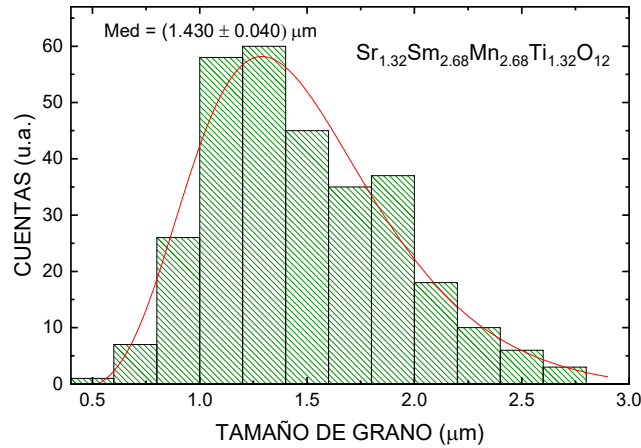
A partir de la ecuación de Scherrer descrita en el capítulo 2, de los datos del ancho de los picos y del refinamiento Rietveld, se obtuvo un tamaño de cristalito promedio de  $41.6 \pm 17.3$  nm; lo que demostró que, con la disminución del radio iónico de uno de los cationes del sitio A (Sm por Nd a 1250 °C), disminuyó el tamaño de cristalito, acompañado de una disminución del tamaño de grano promedio a un valor de  $1.430 \pm 0.040$  μm (ver Figuras 3-11, 3-23, 3-24 y sección 2.4.1 del capítulo anterior).



**Figura 3-23:** Micrografías del material  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  tomadas a 20 kx mediante (a), (c) electrones secundarios y (b), (d) electrones retrodispersados. (Autor)

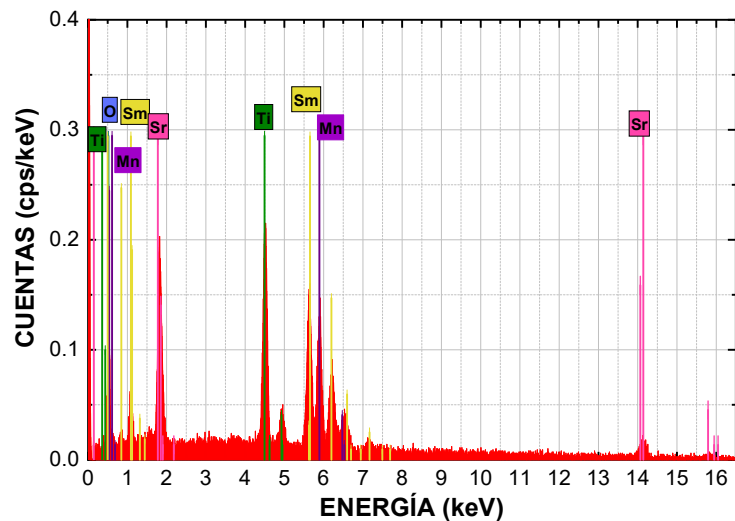
Las micrografías de la Figura 3-23 mostraron dos regiones de la muestra en pastilla: una en la superficie y centro de la muestra (ver Figuras 3-23c y 3-23d), y otra en un borde de la muestra, en donde se hizo una fractura por segmentación tipo clivaje, con resultado de ruptura transgranular – Tr, lo que reveló presencia de porosidades (ver Figuras 3-23a, 3-23b y tabla 3-1). De acuerdo con lo observado, tanto en la morfología como en la microestructura, fue notorio un cambio en la forma de grano en comparación con la muestra que contenía Nd, lo que contrasta con el cambio en la notación de Glazer extraída del refinamiento. Además, hay mayor homogeneidad en el tamaño de los granos, a pesar

de la existencia de algunos defectos superficiales (grietas), debido a efectos de tensión térmica originada en el proceso de sinterización.



**Figura 3-24:** Tamaño de grano promedio analizado mediante medición directa de imágenes SEM. (Autor)

Las Figuras 3-23b y 3.23d mostraron el resultado de la detección de electrones retrodispersados, reafirmando que la muestra es monofásica, conforme se estableció mediante el análisis de DRX. Del mismo modo, estas micrografías constituyeron una ejemplificación de 24 micrografías tomadas en distintos puntos sobre la superficie y la fractura a diferentes magnificaciones (2 kx, 5 kx, 10 kx y 20 kx). El tamaño de grano presentado en la Figura 3-24 se obtuvo a partir de la teoría expuesta en la sección 2.4.1.



**Figura 3-25:** Espectro EDS del cálculo del promedio de la incidencia del haz de rayos X en varios puntos tomados sobre la superficie y fractura de la muestra. (Autor)

Como resultado del espectro tomado a través de la técnica EDS, procedente de las interacciones de rayos x en varias regiones de la muestra, se descartó la presencia de elementos diferentes a los que componen el nuevo material tipo perovskita (ver Figura 3-25). En la tabla 3-6, se mostraron los resultados semicuantitativos en % de peso por elemento (columnas wt. % (EDS)), comparados con el cálculo teórico según la fórmula estequiométrica (columna wt.% (Calc.)).

**Tabla 3-6:** Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. Error relativo porcentual.

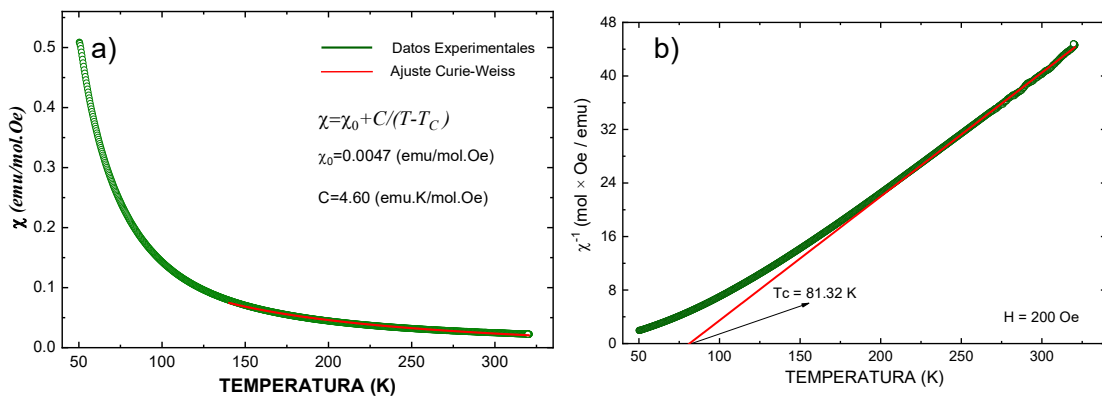
Átomo	wt.% (EDS)	wt. % (Calc.)	% RE.
$Sr^{2+}$	$20.35 \pm 1.80$	$12.56 \pm 0.01$	38.28
$Sm^{3+}$	$36.92 \pm 0.82$	$43.75 \pm 0.01$	15.61
$Ti^{4+}$	$8.71 \pm 0.24$	$6.86 \pm 0.01$	26.97
$Mn^{3+}$	$12.55 \pm 0.45$	$15.99 \pm 0.53$	21.51
$O^{2-}$	$22.58 \pm 4.98$	$20.84 \pm 0.02$	8.349

### **Análisis de la respuesta magnética**

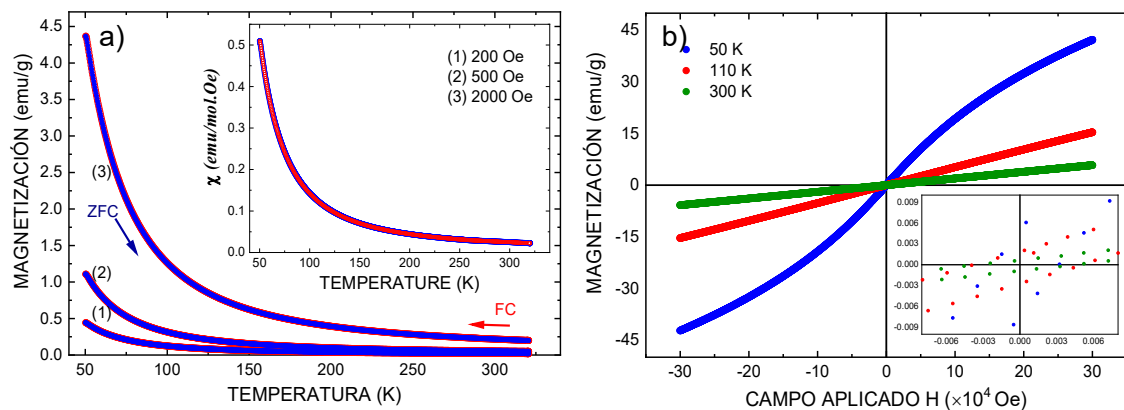
A partir del ajuste Curie-Weiss de los datos obtenidos bajo la aplicación de una intensidad de campo magnético constante  $H = 200$  Oe a la muestra  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  (ver Figura 3-26a) y el uso de la ecuación 3.2, se obtuvieron las cantidades  $\chi_o = 0.0047 \frac{emu}{mol Oe}$  (factor de susceptibilidad independiente de la temperatura) y la constante de Curie  $C = 4.60 \frac{emu K}{mol Oe}$ . Fue así como con este dato se calculó el momento magnético efectivo experimental  $\mu_{eff-E} = 6.06 \mu_B$  (ecuación 3.3), cuya diferencia relativa porcentual es de 23.7%, en comparación con el resultado del cálculo del momento magnético teórico esperado  $\mu_{eff-T} = 4.90 \mu_B$  (ecuación 3.4). Es notorio un aumento en este valor debido al acoplamiento de los iones  $Sm^{3+}$  y  $Mn^{3+}$  y al posible intercambio entre los orbitales Mn-3d y Sm-4f, relacionado con las paredes de domino que surgen de las distorsiones octaédricas Mn-O<sub>6</sub> explicadas a partir de los defectos estructurales y posible variación del campo cristalino, evidenciados mediante el cambio en la notación de Glazer.

De acuerdo con el ajuste para el régimen paramagnético de la Figura 3-26b, se obtuvo un valor aproximado de temperatura de Curie  $T_c = 81.3$  K, temperatura a la cual ocurrió la transición de fase para-ferromagnética. Este valor es corroborado a partir de la obtención de isothermas en 50 K, 110 K y 300 K, que fueron medidas a partir de la variación de la

magnetización como parámetro de orden, en campos aplicados entre  $-30 \text{ Oe} < H < 30 \text{ Oe}$  (ver Figura 3-27b). En el recuadro de la figura se observan valores diferentes de cero, tanto para campo coercitivo como para magnetización de remanencia a 50 K, así como una forma de curvatura típica del comportamiento ferromagnético en el límite de la temperatura de Curie, que contrasta con la forma de las curvas a 110 K y 300 K típicas del comportamiento paramagnético.



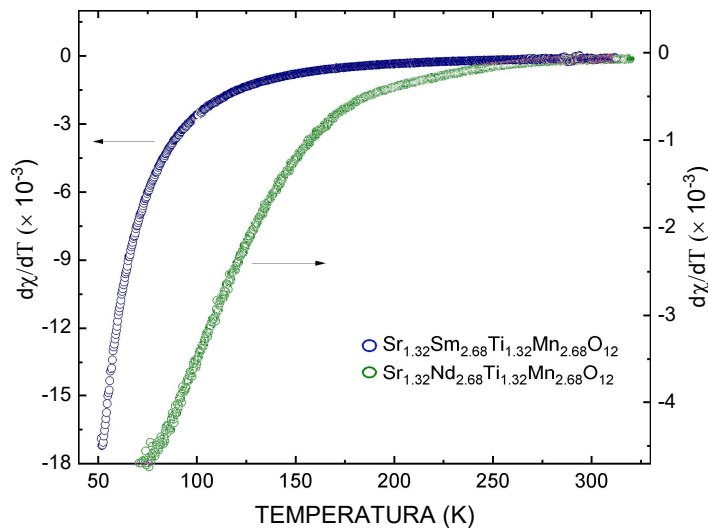
**Figura 3-26:** a) Respuesta de la susceptibilidad DC en función de la temperatura del material  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ , debido a un campo magnético aplicado de  $H = 200 \text{ Oe}$  y región del ajuste Curie-Weiss, b) inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura y ajuste lineal en el régimen paramagnético. (Autor)



**Figura 3-27:** a) Magnetización y susceptibilidad DC (recuadro) en función de la temperatura con campos externos aplicados  $H = 200 \text{ Oe}$ ,  $500 \text{ Oe}$  y  $2000 \text{ Oe}$ , b) Magnetización en función del campo magnético aplicado (de  $-30 \text{ kOe}$  a  $30 \text{ kOe}$ ) a temperaturas fijas de  $50 \text{ K}$ ,  $110 \text{ K}$  y  $300 \text{ K}$  (recuadro: ampliación de curvas a campos bajos). (Autor)

Es poco convencional en cerámicas de este tipo haber observado el comportamiento de la Figura 3-27, en donde no hay una notoria temperatura de irreversibilidad magnética (punto

térmico donde diverge la curva FC en relación con la curva ZFC) y tampoco diferencias en las curvas de susceptibilidad magnética, a pesar del cambio de campo aplicado, lo que conduce a una respuesta magnética homogénea debida a tamaños de grano que permiten la orientación sincronizada de los momentos magnéticos en paredes de dominio enlazadas por la posible situación de defectos de simetría de la red cristalina tipo  $a^-c^+$ .



**Figura 3-28:** Derivada de la susceptibilidad respecto a la temperatura, de las muestras del grupo  $Sr_{1.32}R_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$  ( $R = Nd, Sm$ ). (Autor)

La Figura 3-28 permitió comparar la derivada de la susceptibilidad respecto a la temperatura  $d\chi/dT$  en función de la temperatura, observándose cambios debidos a la variación del régimen ferromagnético a otro paramagnético. La tasa de cambio entre los dos regímenes depende claramente de la tierra rara que conforma la estructura (Nd o Sm).

### **Análisis de la respuesta eléctrica**

El cambio de la tierra rara en el sitio A de la estructura tipo perovskita, además de acarrear diferencias en la composición, morfología, microestructura y en los parámetros de la caracterización magnética, también causa pequeñas discrepancias en los valores de la resistividad y sus correspondientes parámetros eléctricos. A pesar de ello el origen de los mecanismos de transporte responsables del comportamiento eléctrico fueron similares, al punto de poder predecir una aproximación de los posibles mecanismos de conducción DC en  $R=Nd$  a temperaturas superiores a 122 K, que fue la máxima temperatura de la que se poseen datos para la muestra de la sección 3.1.1. Esto contrasta, en cierto modo, con lo encontrado en el comportamiento magnético, en donde, para las dos composiciones

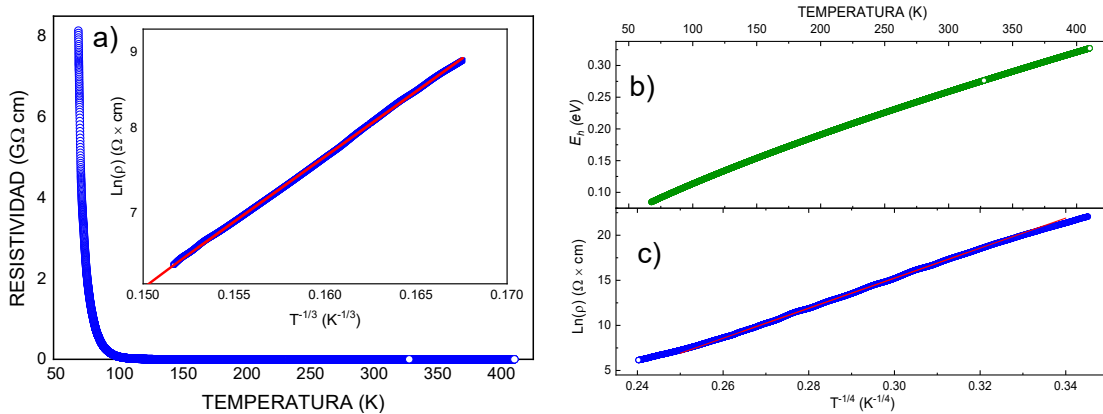


ocurrió el mismo tipo de transición ferro-para, pero los parámetros debidos a la magnetización como lo es el momento magnético efectivo cambian, lo cual tuvo aportes esencialmente estructurales.

Debido a que el ajuste más adecuado a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente tiene exponente 1/3 en la ecuación 3.11, como se muestra en el recuadro de la Figura 3-29, esta característica es propia de estructuras electrónicas cuasi 2D [113].

$$\rho(T) = \rho_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}}, \quad (3.11)$$

donde  $\rho_0$  es una constante y  $T_0$  es la temperatura característica de Mott. Para este régimen los valores obtenidos fueron  $\rho_0 = 0.587 \Omega \text{ cm}$  y  $T_0 = 693.1 \text{ K}$ , que son típicos de materiales bidimensionales.

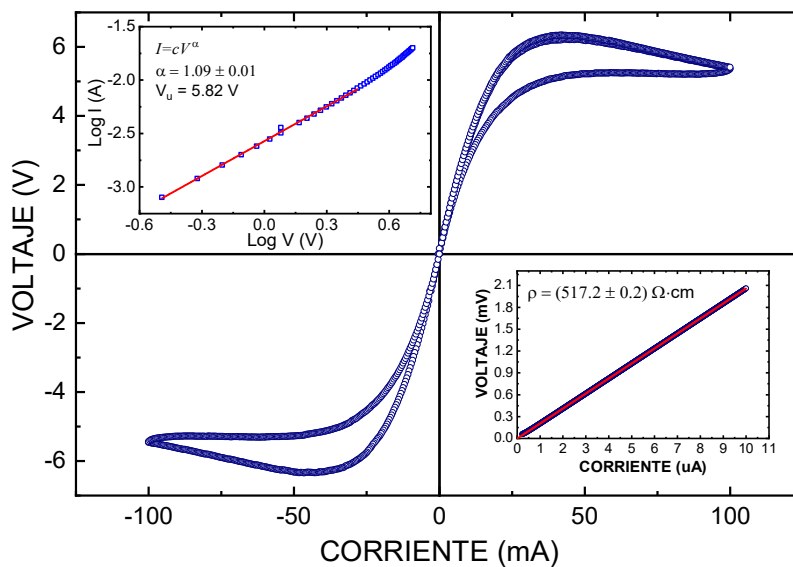


**Figura 3-29:** a) Resistividad en función de la temperatura (en el recuadro: representación del ajuste 2D) b) energía de hopping variable en función de la temperatura y c) logaritmo natural de la resistividad en función de  $T^{-1/4}$ . (Autor)

A bajas temperaturas, todas las contribuciones de los elementos del grupo III están ocupadas por un electrón extra y por tanto cargadas negativamente, lo que da lugar a materiales semiconductores aceptores. Algunos niveles donantes están ocupados por un electrón y los demás vacíos; los primeros son neutros y los segundos tienen carga positiva. Por tanto, para esta muestra, dicha teoría concordó con el modelo tridimensional ( $n= 4$ ), VRH de Mott representado por la ecuación 3.6. Así mismo, del ajuste lineal de la Figura 3-29c, se extrajeron los parámetros  $\rho_0 = 8.124 \times 10^{-16} \Omega \text{ cm}$  y  $T_0 = 0.7706 \times 10^9 \text{ K}$ . Con el valor de  $T_0$  y la ecuación 3.8, fue posible calcular la Figura 3-29b, donde se pudo observar un incremento de la energía de hopping desde 0.08456 eV hasta 0.32717 eV para una temperatura entre 67 K y 410 K respectivamente. Es importante tener en cuenta que este dato es más preciso para los valores obtenidos en el rango de temperaturas entre 67 K y

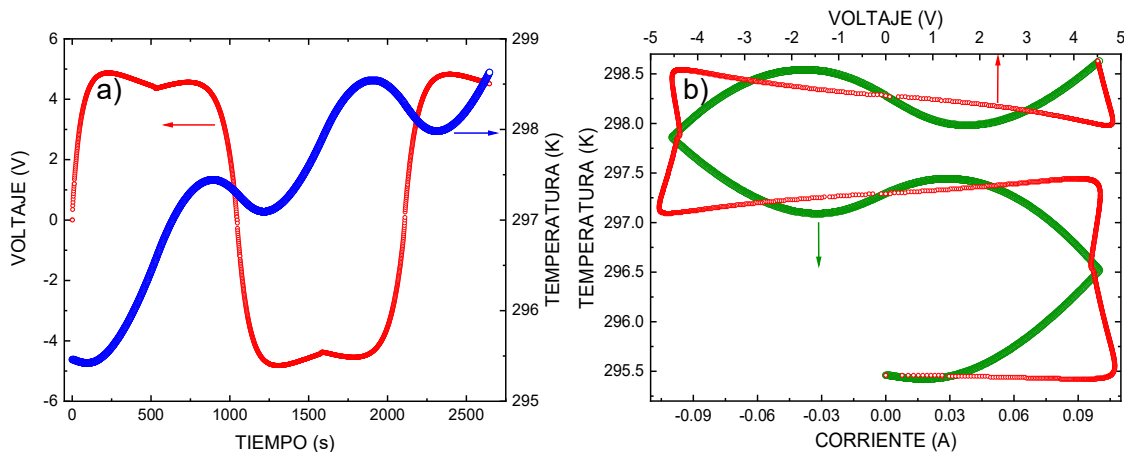
250 K, que corresponde al régimen 3D. El pequeño desplazamiento de la curvatura a muy bajas temperaturas es debido a que la medida se encontró en el límite mínimo de medición.

En este caso, el cambio estándar porcentual de resistividad con el cambio de la temperatura fue de  $99.88(6) \text{ \%}/\text{K}$ , característica de materiales tipo termistor [114]. De forma similar a la muestra estudiada en la sección anterior, además de existir un cambio notable en el valor de la resistividad con el aumento de la temperatura como se observó en la Figura 3-29a, el comportamiento de la curva V-I mostrado en la Figura 3-30 fue muy similar al de la Figura E-3 del anexo E, obtenida para un termistor comercial NTC de  $1 \text{ k}\Omega$ . El ajuste logarítmico de la curva mostró el valor del coeficiente de no linealidad  $\alpha = 1.09$ , próximo al valor típico de un material tipo óhmico y un valor de resistividad de  $517.2 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ .



**Figura 3-30:** Diferencia de potencial en función de la corriente con ajuste del parámetro de no-linealidad (recuadro superior izquierdo) y el ajuste de resistividad con la aplicación de pequeños valores de corriente (recuadro inferior derecho). (Autor)

La Figura 3-31a reveló otro de los comportamientos típicos en materiales tipo termistor, puesto que, ante el aumento de la corriente, el material cambió su calor debido a fluctuaciones en la energía interna del material. Esta primera figura puso en evidencia dicho cambio o calentamiento de la muestra durante el tiempo de medición de la Figura 3-30. La Figura 3-31b mostró que la temperatura aumentó con cada cambio en la curvatura de la Figura 3-30, aumentando o disminuyendo la temperatura al aumentar o disminuir la corriente aplicada, lo que supuso un cambio similar en el voltaje observado [116].



**Figura 3-31:** Curvas de **a)** voltaje y temperatura en función del tiempo de medición y **b)** temperatura en función de la corriente y el voltaje. (Autor)

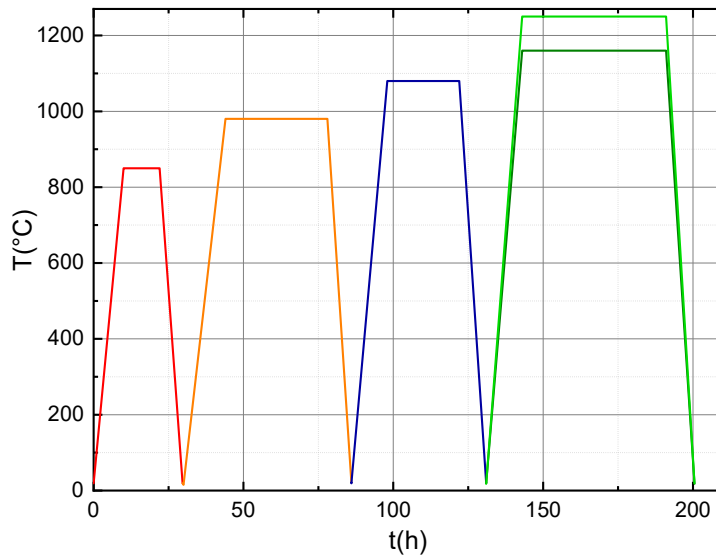
### 3.2 Subgrupo $Sr_{1.32}R_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ (R= Nd, Sm)

En este numeral se analiza el efecto de la sustitución de una cantidad aproximada del 50% del  $Mn^{+3}$  por  $Fe^{+3}$  en el sitio B de los materiales tipo perovskita mostrados en la sección 3.1, obteniendo cambios significativos en las respuestas del material. Uno de ellos fue la existencia de ordenes ferro, ferri y antiferro magnéticos a más altas temperaturas, lo que supone que en el análisis se presentó un desplazamiento de la temperatura de Curie.

En forma similar al caso anterior, se determinó el factor de tolerancia ( $\tau_G$ ) a partir de la ecuación 1.1, sección 1.1, donde se obtuvo 0.914 para R=Nd y 0.908 para R=Sm, valores que suponen cristalización ortorrómbica. En la Figura 3-32 se muestra un estado intermedio de temperatura a la cual se sintetizaron las muestras expuestas en esta sección, junto con el resultado final (una muestra con geometría cilíndrica definida).



**Figura 3-32:** Muestras en horno tubular a 850 °C y muestra final sintetizada a 1250 °C. (Autor)



**Figura 3-33:** Tratamiento térmico realizado a las muestras  $Sr_{1.32}R_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$  (R= Nd, Sm). (Autor)

Para R=Nd, la muestra fue sintetizada a 1180 °C y 1250 °C, con los tratamientos térmicos mostrados en las Figuras 3-33 (Verde Oscuro y Claro, respectivamente). La muestra con R=Sm a 1250 °C (Figura 3-3, verde claro - Temperatura final).

**Tabla 3-7:** Proceso de síntesis de las muestras  $Sr_{1.32}R_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$  (R= Nd, Sm).

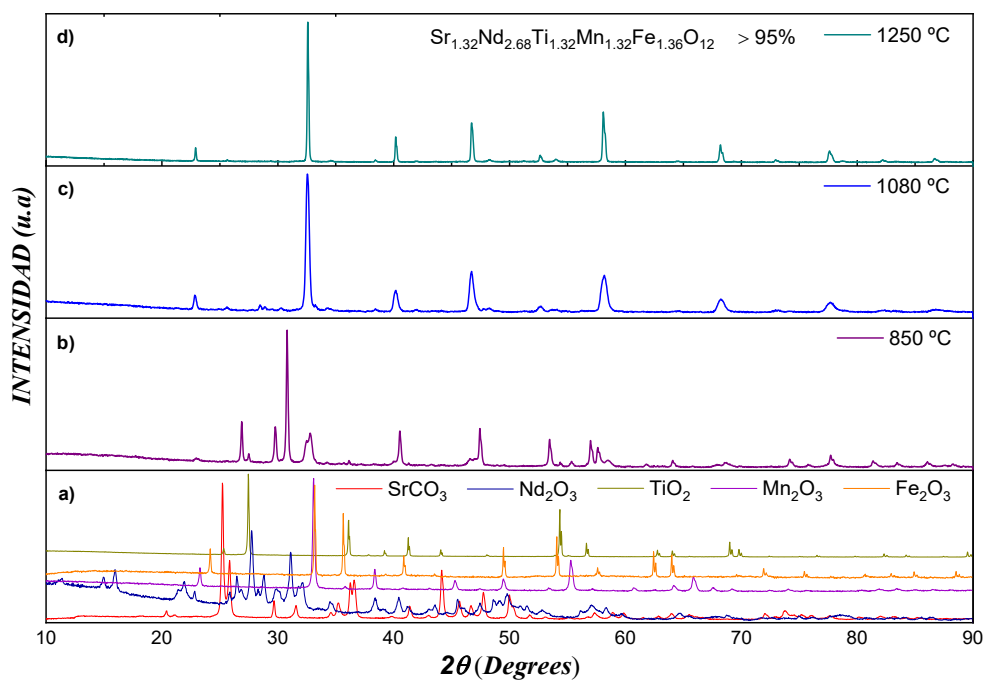
<b>Procedimiento</b>	<b>Características (Figura 3-33)</b>	
<i>Macerado inicial</i>	3.0 horas en mortero de Ágata y 2 ml de acetona	
<i>Tiempo de Calcinación</i>	10.0 horas 12.0 horas 9.7 horas	
<i>Temperatura de Calcinado</i>	850 ± 10 °C en mufla Lindberg/Blue	
<i>Macerado intermedio</i>	1.0 hora en mortero de Ágata	
<i>Conformado (prensado en pastillas cilíndricas)</i>	10 min de presión en prensa hidráulica uniaxial a 864.54 Mpa, Ø=7.03±0.05 mm, espesor: 1.20±0.05 mm	
<i>Tiempo de pre-sinterizado</i>	14.0 horas 34.0 horas 8.0 horas	
<i>Temperatura de pre-sinterizado</i>	980 ± 10 °C en mufla Lindberg/Blue	
<i>Tiempo de pre-sinterizado</i>	12.0 horas 24.0 horas 9.0 horas	
<i>Temperatura de pre-sinterizado</i>	1080 ± 10 °C en mufla Lindberg/Blue	
<i>Tiempo de sinterizado</i>	12.0 horas 44.0 horas 13.5 horas	12.0 horas 44.0 horas 13.5 horas
<i>Temperatura de sinterizado</i>	1180 ± 10 °C	1250 ± 15 °C en mufla Lindberg/Blue

El proceso de síntesis de este grupo de muestras se representa en la Figura 3-33 y la tabla 3-7, iniciando con el macerado previo, los procesos térmicos y las dimensiones finales de las muestras al haber hecho uso de una matriz de acero 41-40 con presión aplicada en una prensa hidráulica. La temperatura de calcinado fue suficiente para eliminar el carbono del precursor  $\text{SrCO}_3$ .

### 3.2.1 $\text{Sr}_{1.32}\text{Nd}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{1.32}\text{Fe}_{1.36}\text{O}_{12}$

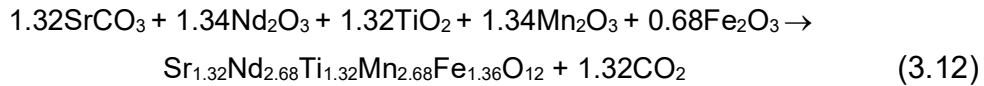
#### *Análisis estructural, composicional y morfológico*

La evolución estructural en cada etapa del tratamiento térmico se obtuvo mediante mediciones de DRX (ver Figura 3-34). En la parte **a)** de la figura se pueden observar los difractogramas de los óxidos precursores, incluyendo el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en **b)** y **c)** se evidenciaron planos de reflexión (picos) que difieren de la estructura monofásica final mostrada en la parte **d)** (obtención de fase mayoritaria), y que pertenecen a óxidos precursores que aún no habían reaccionado o a fases intermedias creadas durante el tratamiento térmico.

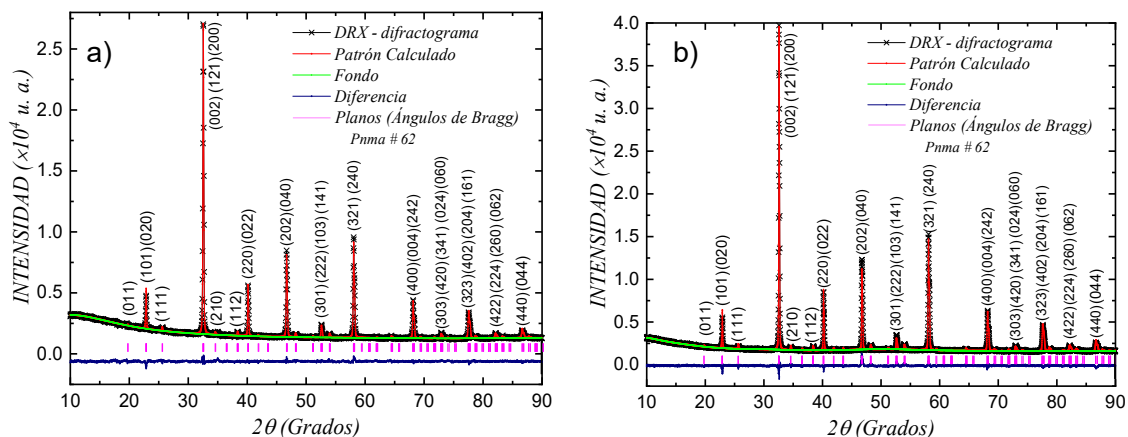


**Figura 3-34:** Evolución estructural durante el tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica mayoritaria del cerámico  $\text{Sr}_{1.32}\text{Nd}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{1.32}\text{Fe}_{1.36}\text{O}_{12}$ . (Autor)

Con el uso de los datos obtenidos a las temperaturas de 1180 °C (patrón de difracción no mostrado en la Figura 3-34) y a 1250 °C mostrados en la Figura 3-34d, producto de la reacción térmica escrita en la ecuación 3.12, se dio inicio al refinamiento Rietveld, cuyo resultado para las dos temperaturas de síntesis fue mostrado en la Figura 3-35 y tabla 3.8.



En la Figura 3-35 la línea sólida roja es el patrón teórico refinado, la línea negra en símbolo representa el patrón experimental, el fondo (background) se identifica por la línea sólida verde claro, la diferencia entre el valor teórico y experimental por la línea sólida azul y la ubicación de los planos de reflexión (ángulos de Bragg) que pertenecen a la fase refinada, están representados por las líneas rosadas en símbolos e indexados en la parte superior de los picos más representativos. A pesar de la inclusión del  $\text{Fe}^{3+}$ , el refinamiento demostró que no hay cambio en el grupo espacial y que el material de nuevo cristaliza en una estructura ortorrómbica de tipo perovskita, grupo espacial  $\text{Pnma}$  (#62). Entretanto, la inclinación de los octaedros presentó variaciones con respecto a los materiales anteriores, lo que se evidenció en el cambio de los ángulos B-O<sub>1</sub>-B y B-O<sub>2</sub>-B de la Figuras 3-36 y 3-37 c y d, en comparación con las Figuras 3-7 y 3-8 c y d, respectivamente.



**Figura 3-35:** Patrón DRX del compuesto cerámico  $\text{Sr}_{1.32}\text{Nd}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{1.32}\text{Fe}_{1.36}\text{O}_{12}$  a **a)** 1180°C y **b)** 1250°C, con su respectivo refinamiento Rietveld obtenido mediante el programa GSAS. La línea de color azul muestra la diferencia entre el patrón experimental (símbolo) y el dato refinado (línea sólida). (Autor)

Por medio del refinamiento y el cálculo con el uso de la ecuación de Scherrer se pudo establecer el tamaño de cristalito, con un aumento desde  $(70.0 \pm 29.3)$  nm a 1180°C hasta  $(73.8 \pm 22.1)$  nm a 1250 °C. El mismo cambio se observó en el tamaño de grano desde  $(1.530 \pm 0.121)$  nm a 1180°C hasta  $(1.717 \pm 0.09)$  nm a 1250 °C (ver Figuras 3-40a y 3-

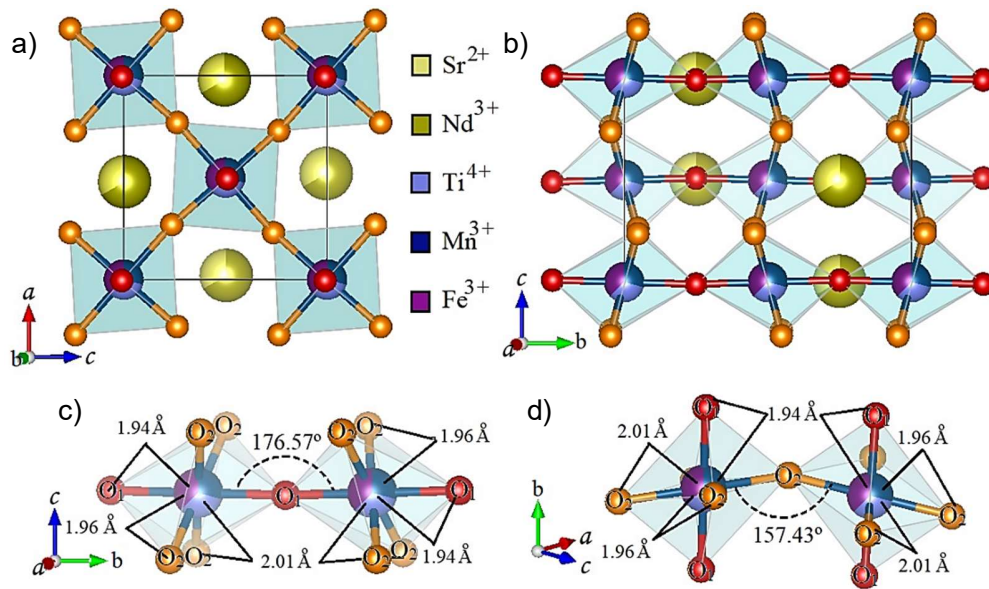
40b, respectivamente). Este resultado fue calculado a partir del análisis microestructural de varias micrográficas de superficie y fractura tomadas en las muestras, en cuyo caso se observaron algunos ejemplares en las Figuras 3-38 y 3-39. Además, fue evidente el aumento de conteos a 1250 °C, indicando una mejor distribución de los cristales ante el fenómeno de difracción.

En relación con la notación de Glazer, al observar las Figuras 3-36 y 3-37 (a y b), fue notorio que dicha notación no cambia al sustituir  $\text{Fe}^{3+}$ , conservando  $a^-b^+a^-$ , lo que estuvo de acuerdo con lo discutido en el análisis de la sección anterior.

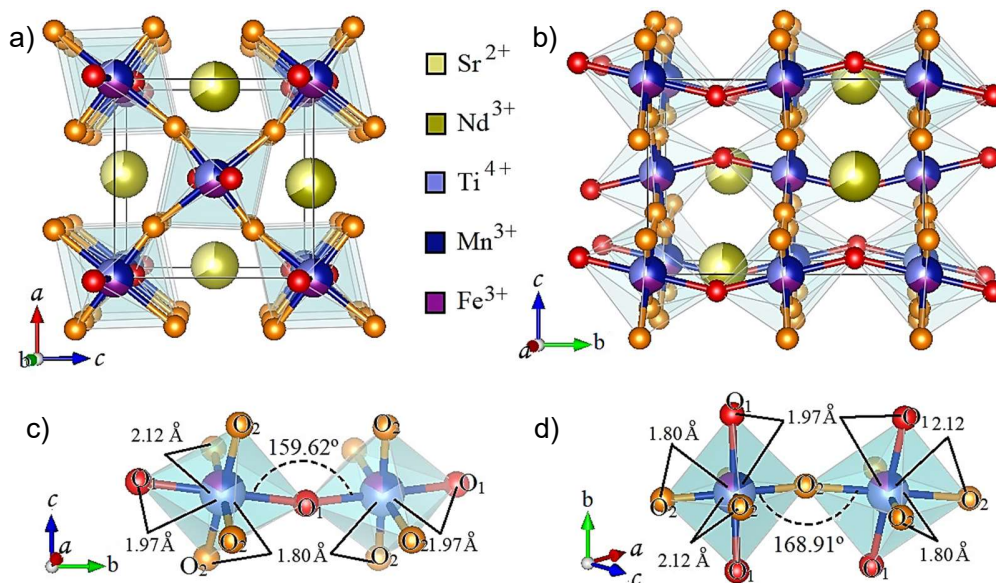
**Tabla 3-8:** Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico  $\text{Sr}_{1.32}\text{Nd}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{1.32}\text{Fe}_{1.36}\text{O}_{12}$  a 1250°C.

Átomos 1180 °C	Sitio de Wyckoff	Sitio de Simetría	Coordenadas Atómicas			Grupo especial <i>Pnma</i> (62) Parámetros de Celda
			x	y	z	
Sr, Nd	4c	m	0.5203(3)	0.2500	-0.0045(9)	$a = 5.5007(1) \text{ \AA}$
Ti, Mn, Fe	4b	-1	0.0000	0.0000	0.0000	$b = 7.7735(1) \text{ \AA}$
O <sub>1</sub>	4c	m	0.9953(29)	0.2500	0.9906(92)	$c = 5.5059(1) \text{ \AA}$
O <sub>2</sub>	8d	1	0.2699(34)	0.0471(11)	0.2368(37)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$
Factores de confianza: $\chi^2 = 1.52$ , $R(F^2) = 6.79 \%$ , $R_p = 2.19 \%$ y $R_{wp} = 2.89 \%$						
DRX-Densidad: 6.390 g/cm <sup>3</sup>						
1250 °C						
Sr, Nd	4c	m	0.0246(2)	0.2500	0.4983(6)	$a = 5.50570(5) \text{ \AA}$
Ti, Mn, Fe	4b	-1	0.0000	0.0000	0.0000	$b = 7.77218(6) \text{ \AA}$
O <sub>1</sub>	4c	m	0.4996(15)	0.2500	0.5850(10)	$c = 5.50146(5) \text{ \AA}$
O <sub>2</sub>	8d	1	0.2581(17)	0.0124(8)	0.1965(9)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$
Factores de confianza: $\chi^2 = 2.43$ , $R(F^2) = 9.00 \%$ , $R_p = 2.40 \%$ y $R_{wp} = 3.42 \%$						
DRX-Densidad: 6.388 g/cm <sup>3</sup>						

Sin embargo, al comparar las posiciones atómicas para las dos temperaturas de síntesis, se evidenció el cambio en la dirección de observación de la estructura cristalina, lo que para este caso descartó que la notación de Glazer pudiese cambiar sólo con la coordenada desde donde se visualice el sistema cristalino. Por el contrario, este tipo de cambios reforzó la ocurrencia de desplazamientos fuera del origen del sistema de inclinación debido a defectos planares vistos en la sección 3.1.2.

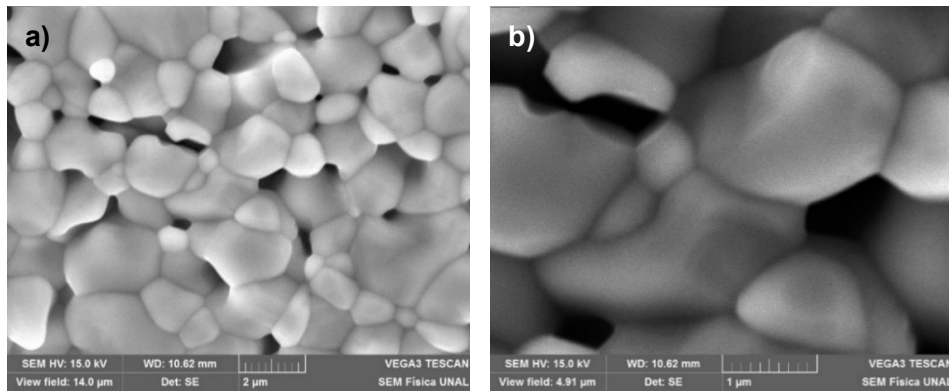


**Figura 3-36:** Estructura obtenida a través de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld de la muestra a 1180 °C de sinterización. Se muestran en **a,b** los octaedros en los planos *a-c* y *c-b*, respectivamente. En **c,d** se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor)

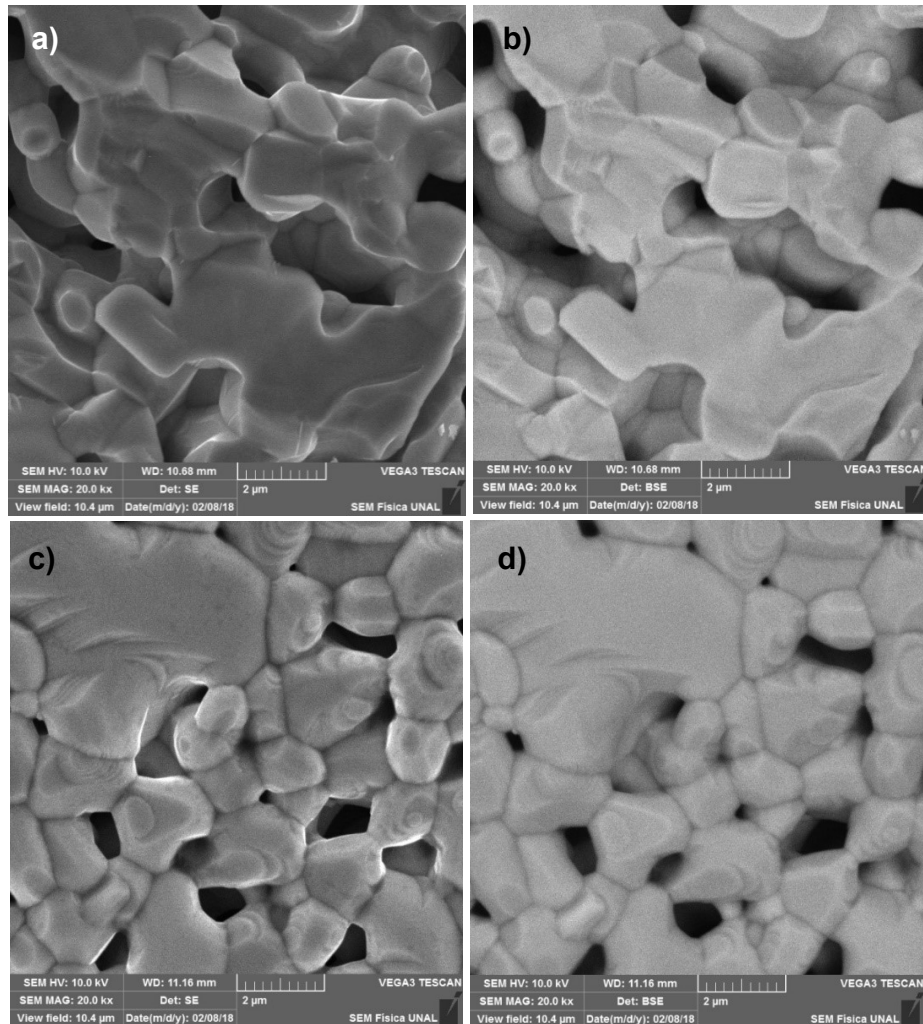


**Figura 3-37:** Estructura obtenida a través de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld de la muestra a 1250 °C de sinterización. Se muestran en **a,b** los octaedros en los planos *a-c* y *c-b*, respectivamente. En **c,d** se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor)



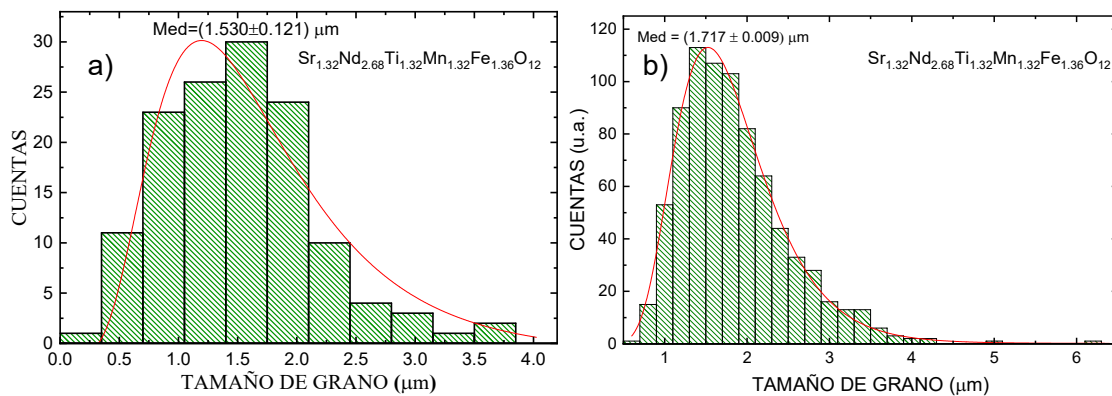


**Figura 3-38:** Microestructura del compuesto cerámico  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$  con temperatura de síntesis  $T = 1180\text{ °C}$ , obtenida con electrones secundarios y magnificación de a) 17.5 kx y b) 35.0 kx. (Autor)

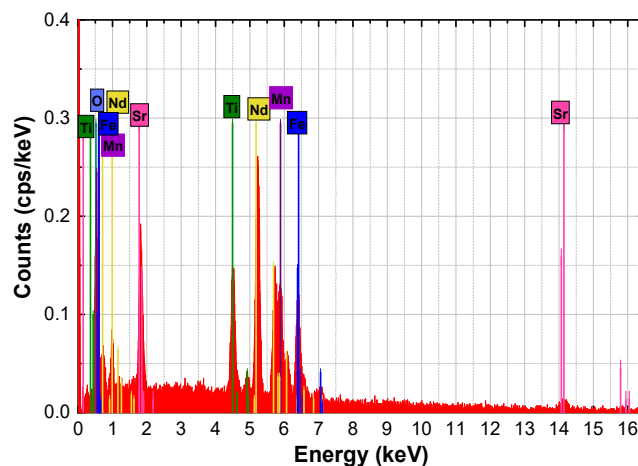


**Figura 3-39:** Micrografías (SEM) con una magnificación de 20.0 kx del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$  sinterizado a  $1250\text{ °C}$  tomadas mediante (a), (c) electrones secundarios y (b), (d) electrones retrodispersados. (Autor)

Las micrografías de las Figuras 3-38 y 3-39 comprobaron los porcentajes de porosidad determinados a partir de la comparación de los datos de difracción y de densidad aparente consignados en la tabla 3-1; además, mostraron la forma y distribución de los granos. En las Figuras 3-39b y 3-39d es visible la homogeneidad composicional, puesto que son micrografías tomadas con la detección de electrones retrodispersados, que al ser comparadas con las Figuras 3-39a y 3-39c, revelan algunas tonalidades grises opacas en las micrografías como producto de la profundidad topográfica. Estas micrografías fueron una muestra de 24 micrografías tomadas en distintos puntos sobre la superficie y la fractura a diferentes magnificaciones (2 kx, 5 kx, 10 kx y 20 kx). En este caso, las fracturas son intergranulares, de acuerdo con la teoría mostrada en la sección 2.4, lo que demostró la fuerte compactación de las muestras con la reacción térmica a 1250 °C.



**Figura 3-40:** Tamaño de grano promedio obtenido mediante medición directa de imágenes SEM, a) con la muestra a 1180 °C y b) con la muestra a 1250 °C. (Autor)



**Figura 3-41:** Espectro EDS obtenido a partir del cálculo del promedio de la incidencia del haz de rayos X en varios puntos tomados sobre la superficie y fractura de la muestra (similar para las dos temperaturas de síntesis). (Autor)

Al comparar la microestructura de las muestras sintetizadas a las dos temperaturas, fue evidente el crecimiento de grano, además de la densificación debida a la compactación microestructural (ver sección 3.1.1). Por otro lado, el espectro EDS tomado en cinco diferentes zonas de la muestra y cuatro granos puntuales permitió obtener un promedio aproximado de la cantidad porcentual de los elementos químicos que componen la muestra. Este resultado se presenta en la tabla 3-9, donde se calculó la diferencia porcentual entre los datos experimentales wt. % (EDS) y el cálculo según la fórmula estequiométrica wt.% (Calc.). Sólo con existencia de los elementos esperados.

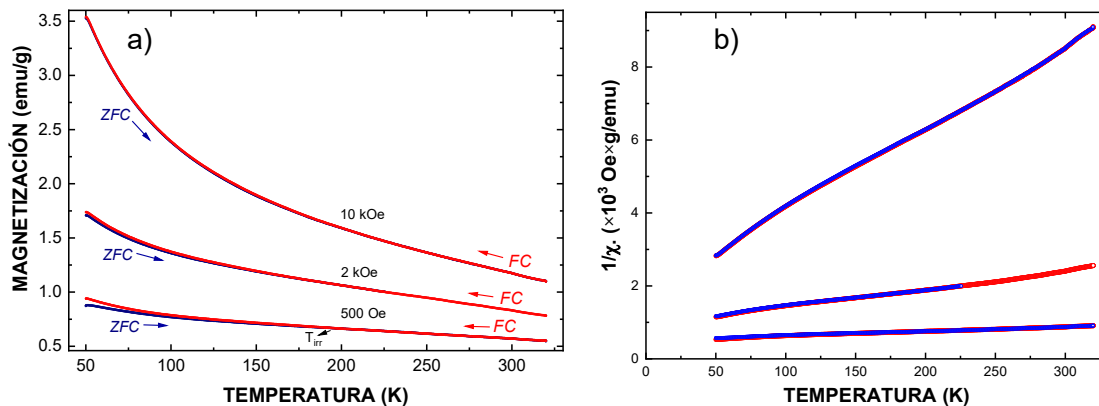
**Tabla 3-9:** Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. Error relativo porcentual.

Átomo	wt.% (EDS)	wt. % (Calc.)	% RE.
$Sr^{2+}$	$14.83 \pm 1.10$	$12.77 \pm 0.01$	16.13
$Nd^{3+}$	$36.70 \pm 0.95$	$42.67 \pm 0.01$	13.99
$Ti^{4+}$	$6.06 \pm 0.23$	$6.98 \pm 0.01$	13.18
$Mn^{3+}$	$6.85 \pm 0.25$	$8.01 \pm 0.03$	14.48
$Fe^{3+}$	$8.05 \pm 0.29$	$8.38 \pm 0.01$	3.938
$O^{2-}$	$21.47 \pm 4.97$	$21.19 \pm 0.02$	13.21

### **Análisis de la respuesta magnética**

Al aplicar a una pequeña cantidad de muestra de 20 mg (sintetizada a 1180 °C y extraída en forma sólida por fragmentación), un campo magnético uniforme de 500 Oe, 2 kOe y 10 kOe, variando la temperatura por medio de procesos ZFC y FC, de acuerdo con lo expuesto en la sección 2.5 (ver Figura 3-42a), se observó una temperatura de irreversibilidad alrededor de  $T = 190$  K. Así mismo, se apreció un comportamiento en la curvatura típico de materiales con ordenamiento ferromagnético y un régimen de temperatura entre 50 K y 70 K con cambio de tendencia en la susceptibilidad magnética (ver Figura 3-42b), que pudo estar relacionado con algunas regiones de la muestra que pudieron presentar características típicas de vidrio de espín, presentes en este tipo de orden magnético en materiales tipo perovskita. Por lo general, esta fenomenología es atribuida a alteraciones estructurales debidas a la rotación en los cationes que contribuyeron a la creación de los dominios magnéticos e inclinaciones no diferenciables de los octaedros.

De acuerdo con el análisis estructural, la indistinguibilidad en la posición de los diferentes cationes produjo un posible ordenamiento aleatorio, contribuyendo al estado de anisotropía magneto-cristalina con ejes de magnetización fácil (preferencial) en algunas regiones del material, favoreciendo cambios en el orden magnético a ciertas temperaturas y contribuyendo, junto a la inhomogeneidad granular, a la ocurrencia de irreversibilidad y a la no colectividad en la respuesta de todos los dominios magnéticos en el proceso ZFC.

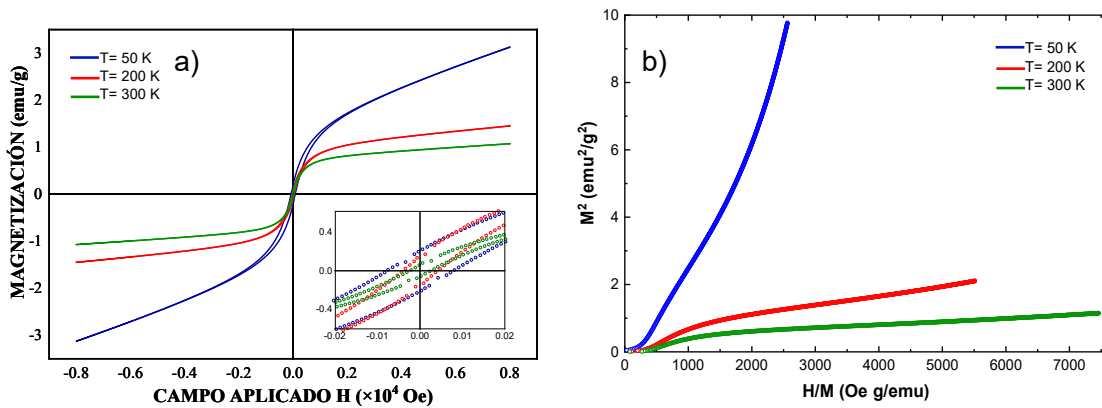


**Figura 3-42:** a) Respuesta de magnetización en función de la temperatura del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$  sintetizado a 1180 °C, debido a campos magnéticos aplicados de  $H= 500$  Oe, 2 kOe y 10 kOe. b) Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para las curvas ZFC y FC, revelando cambios de concavidad. (Autor)

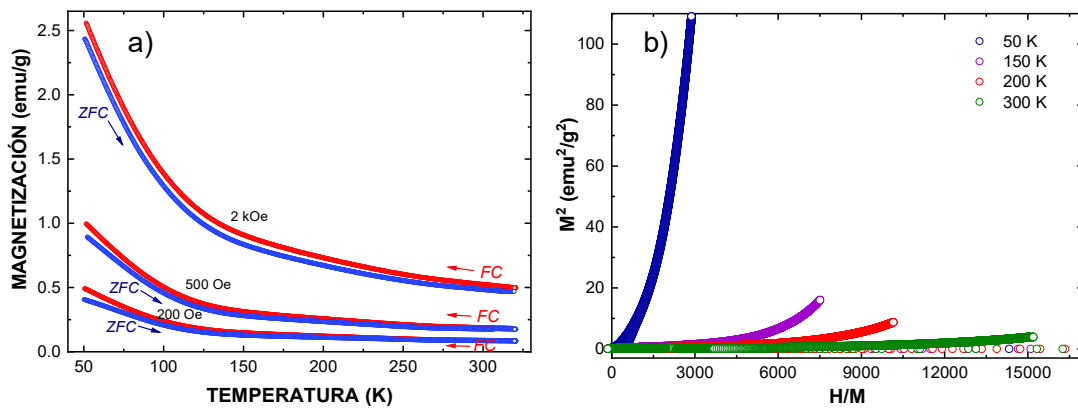
Como era de esperarse, la inclusión del catión  $Fe^{3+}$ , modificó la temperatura a la cual se presentó la transición ferro-paramagnética, a tal punto que las curvas ZFC y FC tomadas en el mismo rango de temperatura (50 K - 325 K) que en la sección 3.1.1, no fueron suficientes para determinar la temperatura de Curie mediante el ajuste en el régimen paramagnético como en la Figura 3-13 de la muestra sin  $Fe^{3+}$  (pendiente positiva convencional a altas temperaturas). Por debajo de la temperatura de Curie, la curva típica de este tipo de materiales mostró una tendencia descendente hacia posibles valores negativos, lo que puso en evidencia contribuciones de transiciones Ferri-Paramagnéticas, cuya tendencia por debajo de la temperatura de Curie es curva y con pendientes de extrapolación negativas (ver sección 1.2, Figura 1-10).

Las isothermas de la Figura 3-43a corroboraron el comportamiento ferromagnético débil [34], aunque en el resultado a 50 K fue notorio un cambio fuerte que pone en evidencia modificaciones en la contribución a la magnetización, surgidas de la posibilidad de coexistencia de fases ferro y ferrimagnéticas, lo cual conduce una vez más a la presencia de sistemas magnéticos tipo vidrio de espín por aleatoriedad en el acoplamiento de los momentos magnéticos en los átomos de la estructura. Este hecho fue confirmado por

medio de las curvas de Arrot mostradas en la Figura 3-43b, donde la concavidad de la isoterma a 50 K difirió de las otras isothermas, lo que demostró que el origen de este cambio de curvatura obedeció a desórdenes propiciados por el cambio en el tamaño de grano y de cristalito, responsables de distorsiones estructurales.



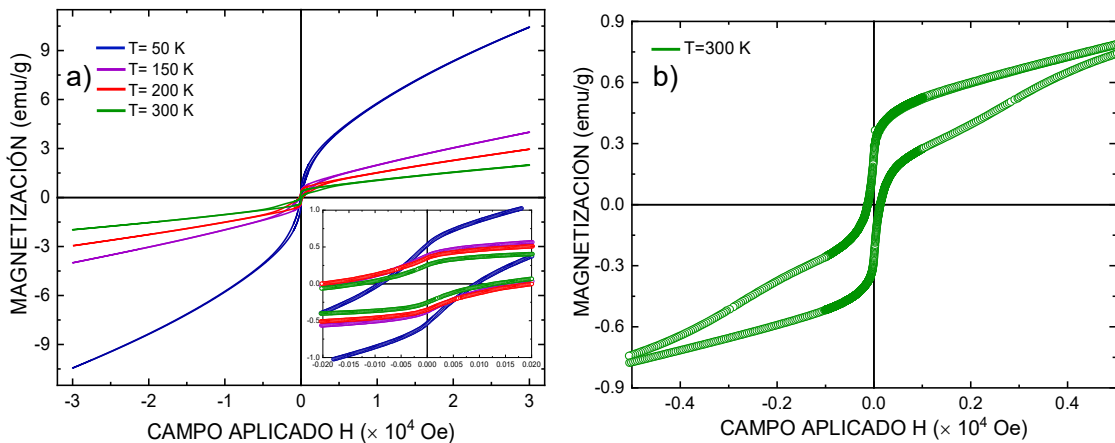
**Figura 3-43:** a) Magnetización en función del campo magnético aplicado (de  $-30$  kOe a  $30$  kOe) con isothermas de  $50$  K,  $200$  K y  $300$  K de la muestra  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$  sintetizada a  $1180$  °C. El inserto representa un aumento de una región a bajos campos, revelando la ocurrencia de comportamiento de histéresis con coercitividad débil. b) curvas de Arrot extraídas de las mismas isothermas. (Autor)



**Figura 3-44:** a) Respuesta de magnetización en función de la temperatura del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$  sintetizado a  $1250$  °C, debido a campos magnéticos aplicados de  $H=200$  Oe,  $500$  Oe y  $2$  kOe. b) curvas de Arrot extraídas de las isothermas de la figura 3-45a. (Autor)

Al comparar la Figura 3-43b con la Figura 3-44b se hizo visible que, con el aumento de la temperatura de sinterización, las curvas de Arrot de la Figura 3-44b manifestaron concavidad positiva en todas las isothermas como había sucedido apenas para la curva a

50 K en la figura 3-43b, aumentando la contribución ferrimagnética (ver Figuras 3-45). Este fenómeno acentuó la culpabilidad del tamaño de grano como factor determinante en la respuesta magnética, ya que, si los granos son demasiado grandes, no hubo limitación suficiente de las paredes de dominio magnéticas, haciendo más fácil la orientación de los momentos magnéticos de todos los tamaños, del mismo modo al ser pequeños, se dificultó la orientación de los mismos, llevando a cambios en la estructura magneto-cristalina. Es así como al observar la gráfica 3-40b, la distribución granular tendió a tener mayor cantidad de granos de mayor tamaño, y al observar la forma de la Figura 3-45b, es notoria la presencia de dos contribuciones dadas por dichas distorsiones.



**Figura 3-45:** Magnetización en función del cambio del campo magnético aplicado (de  $-30$  kOe a  $30$  kOe) a temperaturas fijas de  $50$  K,  $200$  K y  $300$  K del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$  sintetizado a  $1250$  °C. El inserto representa un aumento de una región a bajos campos, revelando la ocurrencia de comportamiento de histéresis con coercitividad débil. (Autor)

### Análisis de la respuesta eléctrica

El cambio de la resistividad en función de la temperatura mostrado en la Figura 3-46a, tuvo un comportamiento exponencial, con cambios fuertes de  $100.01(2)$  %/K; esta ha sido una característica usual en materiales tipo termistor aplicados ampliamente en el campo de la automoción, electrodomésticos y aeroespacial, como los evidenciados anteriormente. Sin embargo, en este caso fue posible determinar la constante de sensibilidad térmica simple NTC,  $B_{25/85}$  que se calcula a partir de la siguiente expresión:

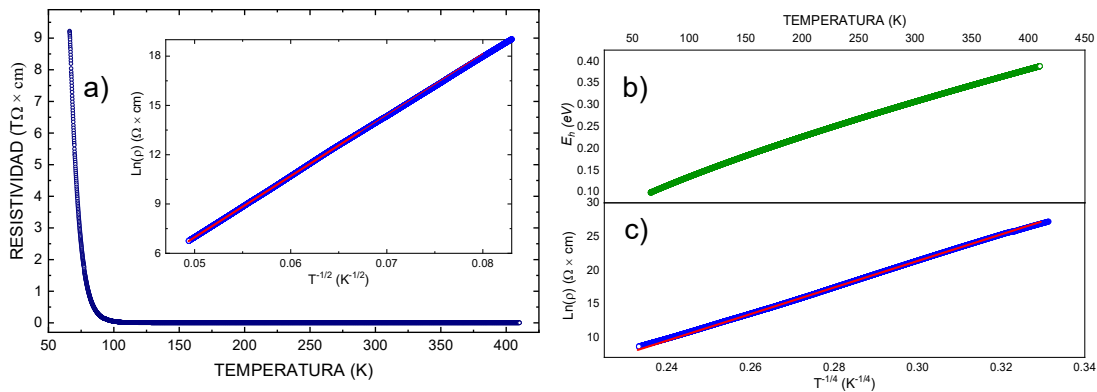
$$B_{25/85} = \frac{\ln_{25} - \ln_{85}}{1/T_{25} - 1/T_{85}}, \quad (3.13)$$

donde  $\rho$  es la resistividad en ( $\Omega \times \text{cm}$ ),  $T_{25} = 25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$  y  $T_{85} = 85^\circ\text{C} = 358\text{ K}$ . La constante de sensibilidad en este caso fue de  $B_{25/85} = 3336\text{ K}$ . Para aplicaciones comerciales son valores aceptables los que se encuentren en el intervalo  $2000\text{ K} < B_{25/85} < 6000\text{ K}$  [115]. En este caso con la ventaja de poder utilizar simultáneamente el comportamiento ferro o ferrimagnético del material.

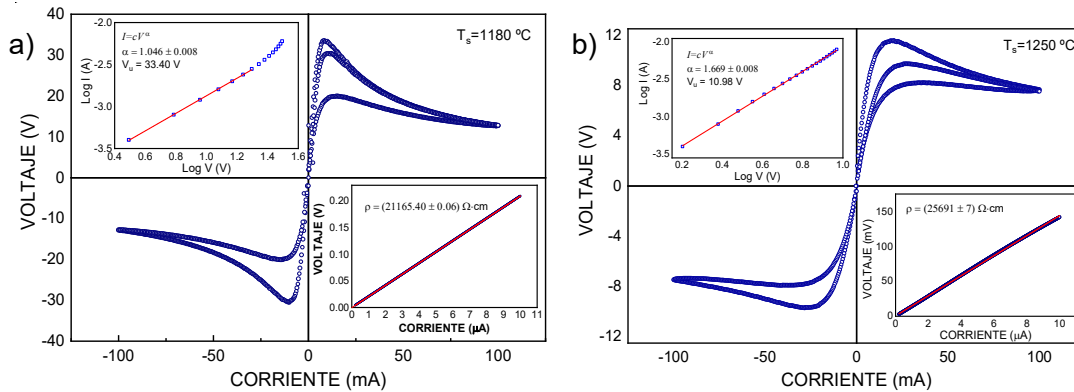
Por lo general se ha hecho responsable de este cambio fuerte de resistencia y al comportamiento eléctrico a modelos de salto de polarón como mecanismo de conducción, cuyo comportamiento fue analizado en este trabajo a través de la ecuación 3.6, donde  $n$  tiene valores enteros 2, 3 y 4, dependiendo de la dimensionalidad y del régimen de temperatura analizado. Cuando  $n=4$ ,  $T_0$  sigue la expresión 3.7 y la energía de hopping variable en función de la temperatura sigue la ecuación 3.8.

Es así como, luego de ajustar los datos (ver Figuras 3-46a [recuadro] y 3-46c), se observó que para temperaturas inferiores a 250 K el modelo fue de tipo VRH 3D ( $n=4$ ). Este mecanismo resulta de gran interés para la industria de los semiconductores en dispositivos tipo capas y no de cristal simple [110]. Para temperaturas entre 250 K y 410 K, el mejor ajuste fue para  $n=2$ , característico en materiales 1D ó 2D y denominado mecanismo de conducción de salto de Pequeños Polarones, también llamado Efros-Shklovskii (E-S). En este modelo, se considera la brecha de Coulomb como pequeños saltos en la densidad de estados, en la vecindad del nivel de Fermi, originados por interacciones de electrones localizados [67] (ver recuadro de la Figura 3-44a). Es posible que este comportamiento de la resistividad hubiese sido debido a desorden inducido por la cantidad de cationes en el sitio A y B, dado por la localización de los portadores de carga en el material o por saltos de electrones a través de estados de oxidación del Mn o Fe. Además, se pudo considerar contribuciones mezcladas de los dos mecanismos (VRH y E-S) a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente debido a características de los granos y límites intergranulares.

Del ajuste lineal de la Figura 3-46c, fue posible extraer los parámetros  $\rho_0 = 3.356 \times 10^{-17} \Omega \times \text{cm}$  y  $T_0 = 1.525 \times 10^9\text{ K}$ . En la Figura 3-46b se pudo observar un incremento de la energía de hopping entre 0.09968 eV y 0.38802 eV para un rango de temperatura desde 67 K hasta 410 K. Estos datos permitieron deducir que el número de fonones y su energía decrece con la disminución de la temperatura, de modo que la probabilidad de que un electrón hubiese saltado energéticamente de un estado a otro, vía proceso asistido por fonón, llegó a ser menos favorable. En ese caso, los portadores mostraron una tendencia a realizar saltos a más grandes distancias para encontrar sitios que energéticamente estuvieran más cerca que sus vecinos próximos, en el ya mencionado mecanismo VRH.



**Figura 3-46:** Para la sinterización a 1180 °C. **a)** Resistividad en función de la temperatura (en el recuadro: representación de la no linealización con la aplicación del logaritmo de la temperatura o de su inverso) **b)** energía de hopping variable en función de la temperatura y **c)** logaritmo natural de la resistividad en función de  $T^{-1/4}$ . (Autor)



**Figura 3-47:** Variación del voltaje al aplicar cambios de corriente en el material sintetizado **a)** 1180 °C y **b)** 1250 °C. (Autor)

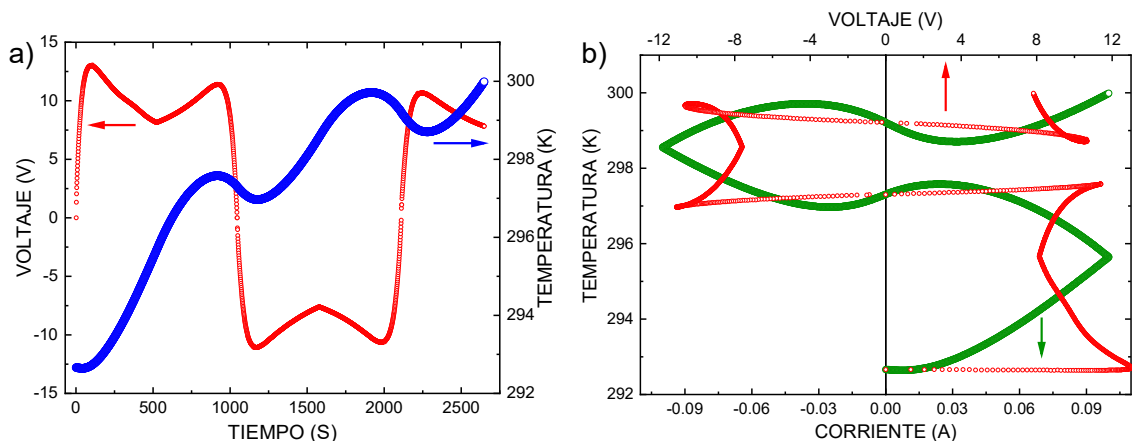
Como se dijo anteriormente, en el modelo VRH los estados electrónicos localizados cerca del nivel de Fermi no transportan carga en el límite termodinámico. Para que exista transporte eléctrico en estos estados, los fonones deben coadyuvar para que los electrones hagan transición de estados llenos a estados vacíos cercanos y es necesario que los portadores de carga tengan la posibilidad de hallar sitios de mayor proximidad energética.

Al haber hecho medidas a temperatura ambiente del cambio en la diferencia de potencial dado por la variación de corriente aplicada, se observó una tendencia lineal al emplear valores de corriente bajos (ver recuadros inferiores de la Figura 3-47a) y reveló una región con valores de voltaje entre 3 V a 20 V, próxima a ser óhmica según el valor del coeficiente de no linealidad  $\alpha = 1.046$ , luego de dicha región, el aumento de la corriente aplicada propició un cambio de curvatura que estuvo relacionado con el cambio de calor generado



por la energía interna del material, como se observa en la Figura 3-48, forzando a una reducción gradual de resistencia a mayor velocidad que el aumento de la corriente.

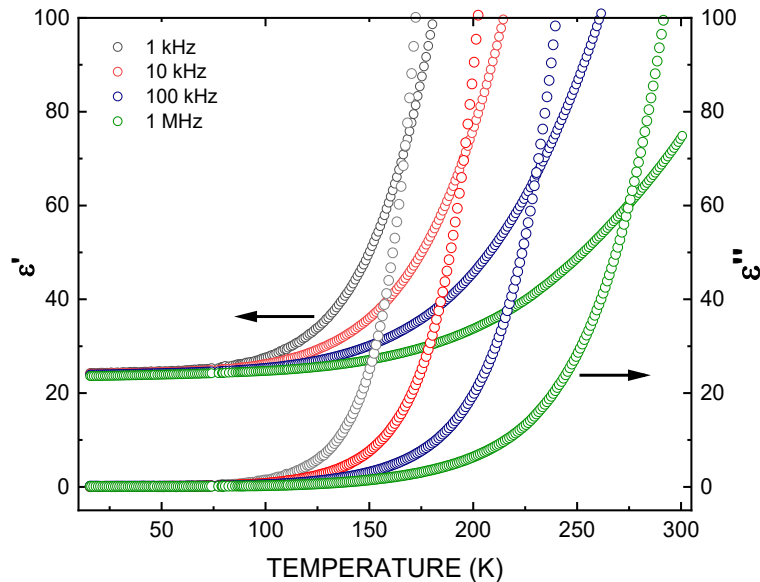
El coeficiente de no linealidad fue bastante alejado al observado en materiales cerámicos como el  $\text{SrTiO}_3$  usado como varistor, cuyos valores de voltaje umbral y de coeficiente de no linealidad están en el régimen  $0.2 \text{ V} < V < 1.5 \text{ V}$  y  $6 < \alpha < 15$  [117], respectivamente, dependiendo del tratamiento térmico de sinterización. En contraste con los valores observados en la Figura 3-47b, cuya temperatura de sinterización es de 1250 K con coeficiente de no linealidad  $\alpha = 1.669$ , determinado en la región de 1.50 V a 10.98 V y mayor al obtenido para la muestra a 1180 °C.



**Figura 3-48:** Curvas de **a)** voltaje y temperatura en función del tiempo de medición y **b)** de temperatura en función de la corriente y el voltaje. (Autor)

Las curvas de permitividad eléctrica de la Figura 3-49 medidas para la muestra sintetizada a 1180 °C revelaron la presencia de pérdidas dieléctricas por conductividad DC. Por ejemplo, para la frecuencia de 100 Hz, la curva de permitividad imaginaria  $\epsilon''$  superó en valor a la curva de permitividad real  $\epsilon'$  a  $T > 162 \text{ K}$ . Se determinó la presencia de relajación tipo Maxwell-Wagner y posible Debye con la coexistencia de dos respuestas a dicha permitividad, una debida al material y otra minoritaria debida a la presencia de porosidades, lo que generó el desplazamiento de la respuesta eléctrica a más altas temperaturas con el aumento de la frecuencia, puesto que los mecanismos de conducción con tiempos de relajación débiles dejan de seguir el campo al aumentar la frecuencia, generando dispersión que favorece las propiedades como filtro, evitando señales parásitas. Este resultado confirmó la respuesta eléctrica DC (resistividad en función de la temperatura) mostrados en la Figura 3-46, ya que la permitividad real fue mucho más alta que la permitividad imaginaria, puesto que a bajas temperaturas la resistividad aumenta, disminuyendo la probabilidad de conducción eléctrica tanto por medio de los granos como

por medio de las porosidades, Según este resultado también hubo evidencia que con voltajes aplicados a altas frecuencias existe la posibilidad de que existan comportamientos multifuncionales (ferro o ferrimagnetismo + ferro o ferri electricidad).

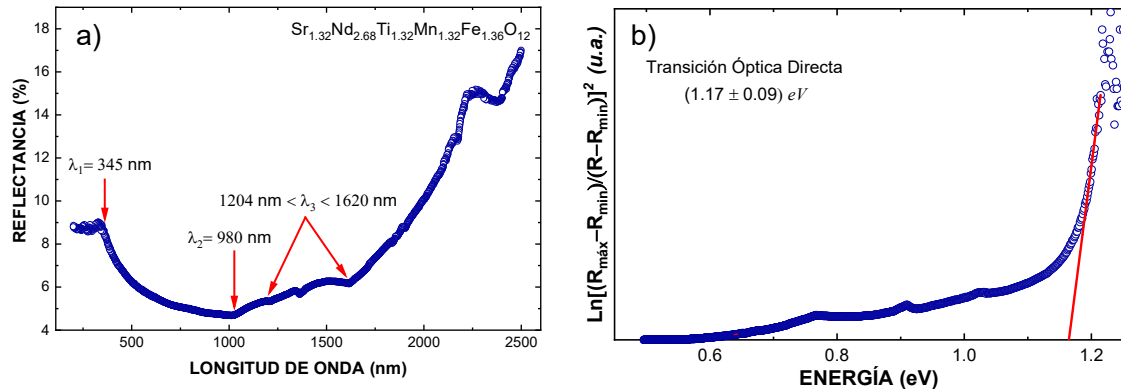


**Figura 3-49:** Permitividad eléctrica real  $\epsilon'$  (izquierda) e imaginaria  $\epsilon''$  (derecha) en función del cambio de la temperatura del material sintetizado a  $1180^{\circ}\text{C}$ , con valores fijos de frecuencia:  $f= 100 \text{ Hz}$ ,  $1 \text{ kHz}$ ,  $10 \text{ kHz}$  y  $100 \text{ kHz}$ . (Autor)

### **Análisis de la respuesta óptica**

A modo de medida complementaria, se aplica la técnica discutida en la sección 2.7 en la muestra sintetizada a  $1180^{\circ}\text{C}$ , que consiste en estimular el material con un amplio rango de frecuencias electromagnéticas desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano (ver Figura 3-50a), lo que permite destacar tres regiones resonantes con longitudes de onda  $\lambda_1 = 345 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 980 \text{ nm}$  y  $1204 \text{ nm} < \lambda_3 < 1620 \text{ nm}$ , que corresponden a energías con valores  $E_1 = 3.6 \text{ eV}$  debido a mecanismos de transición de portadores de carga tipo perovskita en capas, originada por la no homogeneidad granular con presencia de porosidades,  $E_2 = 1.27 \text{ eV}$  y de  $0.77 \text{ eV} < E_3 < 1.03 \text{ eV}$  debida a absorciones de la red tipo excitón de Frenkel, cuya energía de enlace típica está entre  $0.10 \text{ eV}$  a  $1.20 \text{ eV}$ , y se basa en estados ligados electrón-hueco a través de fuerzas Coulombianas. Este último régimen se presenta por lo general en materiales con constante dieléctrica relativamente baja. Además, dicho fenómeno por lo regular se observa en materiales que contienen metales de transición, que producen reflectancias resonantes con una transición tipo d-d debidas a rupturas de simetría por relajación estructural. Dicho argumento coincide con el estudio de

la respuesta eléctrica tipo “Hopping” dada por el modelo de polarones con saltos pequeños o modelo Efros-Shklovskii a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.



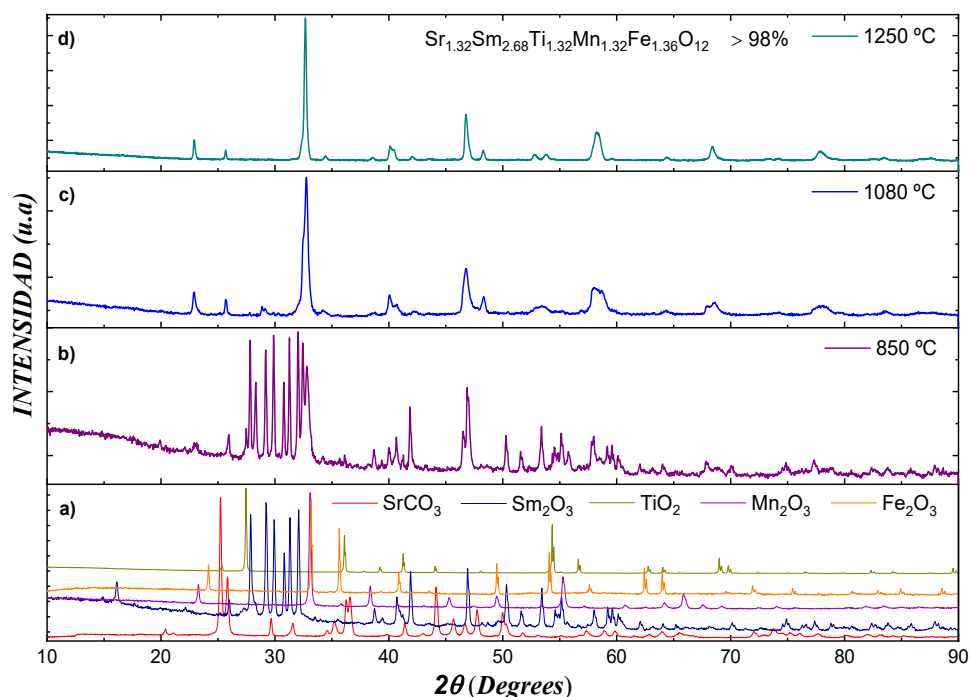
**Figura 3-50:** (a) Reflectancia difusa y, (b) análisis Kubelka-Munk con el cálculo del gap de banda óptico del material  $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$  sintetizado a 1180°C. (Autor)

Por medio del método de análisis Kubelka-Munk, propuesto por V. Kumar et al. [71], aplicado a los datos de la Figura 3-50a, se determinó la brecha de la banda de energía  $E_g = 1.17$  eV, con características propias de un semiconductor con separación de banda directa, cuyo valor es cercano al gap de energía del silicio de 1.12 eV. Obteniendo de esta forma características de un material semiconductor magnético y termistor, monofásico, a temperatura ambiente.

### 3.2.2 $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Mn_{1.32}Ti_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$

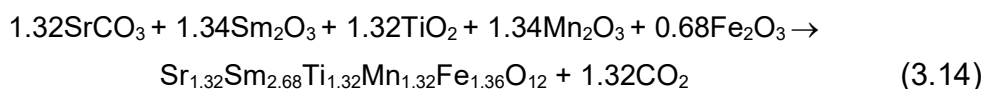
#### *Análisis estructural, composicional y morfológico*

En todo proceso evolutivo es necesario comprender el cambio de sus variables a partir de su avance, por lo cual, en la Figura 3-51a se mostraron los patrones DRX de los óxidos precursores, útiles para identificar durante la reacción térmica la desaparición de sus planos de reflexión. La Figura 3-51b permitió observar el inicio de la reacción entre los elementos precursores, puesto que aún se observaban sus picos característicos y el inicio de la creación de algunas fases secundarias intermedias. La Figura 3-51c evidenció un porcentaje mayor al 80% de la fase mayoritaria. Entretanto, en la región cercana a  $2\theta = 29^\circ$  se pudo observar la presencia de planos de reflexión propios de impurezas relacionadas con fases secundarias creadas durante el proceso térmico. Finalmente, a una temperatura de 1250 °C, se obtuvo un porcentaje mayor al 98 % de pureza del nuevo material tipo perovskita  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Mn_{1.32}Ti_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ .

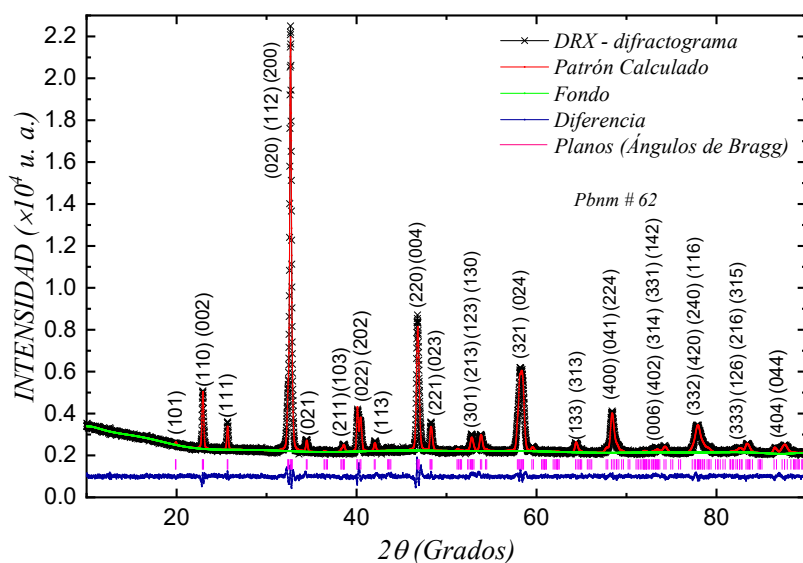


**Figura 3-51:** Evolución estructural durante el tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica del cerámico  $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{1.32}\text{Fe}_{1.36}\text{O}_{12}$ . (Autor)

Los datos estructurales DRX de sinterización mostrados en la Figura 3-51d, derivados de la reacción elemental térmica de la ecuación 3.14, fueron analizados mediante refinamiento Rietveld a través del programa GSAS (ver Figura 3-52). De esta forma se pudo hacer una comparación entre el patrón de difracción medido, con un patrón de difracción teórico extraído y modificado del archivo “.CIF” de la base de datos ICSD (CollCode73765). Del ajuste se obtuvieron los datos de los parámetros de red, posiciones atómicas y de confianza que fueron expuestos en la tabla 3-10.



Las líneas verticales rosadas de la Figura 3-52 representan los planos de reflexión característicos de la estructura cristalina del ajuste (grupo espacial Pbnm (#62)), el cual, a pesar de ser ortorrómbico, tuvo variaciones en las propiedades respecto al material tipo perovskita  $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Ti}_{1.32}\text{Mn}_{2.68}\text{O}_{12}$  (sección 3.1.2). Al sustituir 50% de la parte del sitio B= $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$ , la notación de Glazer adoptó la forma  $a^-a^-c^+$  de acuerdo con la inclinación de los octaedros producto del grupo espacial encontrado, como se observa en las Figuras 3-53a y 3-53b. A pesar que los grupos Pnma y Pbnm tienen la misma simetría, los parámetros de red están definidos de forma diferente ( $c > a$  y  $b$ ) y ( $b > a$  y  $c$ ), respectivamente.



**Figura 3-52:** Patrón DRX del compuesto  $\text{Sr}_{1,32}\text{Sm}_{2,68}\text{Mn}_{1,32}\text{Ti}_{1,32}\text{Fe}_{1,36}\text{O}_{12}$  a 1250 °C y su refinamiento Rietveld obtenido mediante el programa GSAS. La línea azul muestra la diferencia entre el patrón experimental (símbolo) y el dato refinado (línea sólida). (Autor)

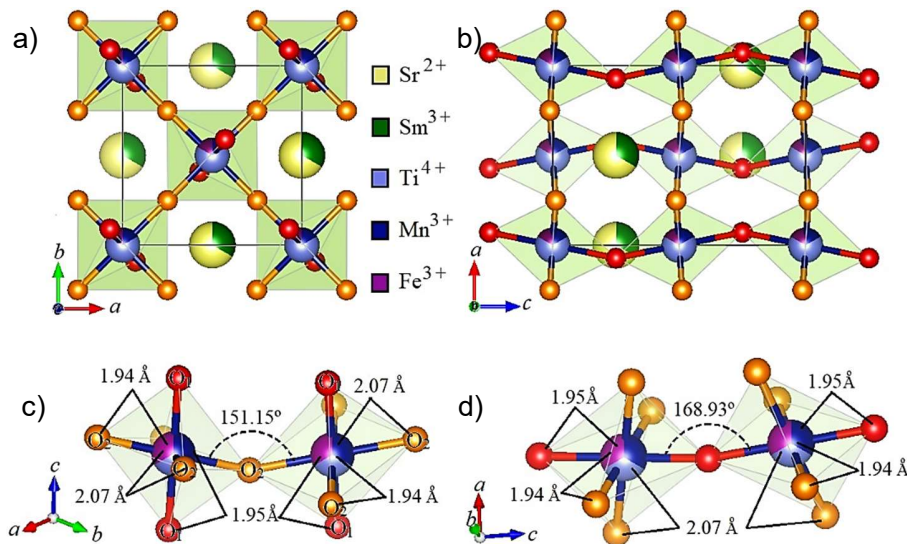
**Tabla 3-10:** Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico  $\text{Sr}_{1,32}\text{Sm}_{2,68}\text{Mn}_{1,32}\text{Ti}_{1,32}\text{Fe}_{1,36}\text{O}_{12}$  a 1250°C.

Átomos	Sitio de Wyckoff	Sitio de Simetría	Coordenadas Atómicas			Grupo especial Pbnm (62) Parámetros de Celda
			x	y	z	
Sr, Sm	4c	m (010)	0.0018(9)	0.0379(2)	0.2500	$a = 5.4604(2) \text{ \AA}$
Ti, Mn, Fe	4b	-1	0.5000	0.0000	0.0000	$b = 5.5289(2) \text{ \AA}$
O <sub>1</sub>	4c	m (010)	0.0326(18)	0.4891(13)	0.2500	$c = 7.7499(4) \text{ \AA}$
O <sub>2</sub>	8d	1	0.7411(25)	0.2748(18)	0.0622(12)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$
Factores de confianza: $\chi^2 = 1.99$ , $R(F^2) = 6.72 \%$ , $R_p = 1.99 \%$ y $R_{wp} = 2.80 \%$						
<b>DRX-Densidad:</b> 6.54 g/cm <sup>3</sup>						

La notación Pbnm corresponde a una celda primitiva (P), plano de deslizamiento axial b que indica traslación a lo largo del eje b <100>, en el plano bc que es perpendicular a a, plano de deslizamiento n (neto o diagonal) en el plano ac perpendicular a b <110> y un plano de reflexión o espejo m en el plano ab perpendicular a c.

El resultado estructural era de esperarse de acuerdo con el factor de tolerancia ( $\tau_G$ ) descrito en el primer párrafo de la sección 3.1. Los parámetros reticulares, coordenadas atómicas, distancias interatómicas y datos característicos de la inclinación octaédrica fueron

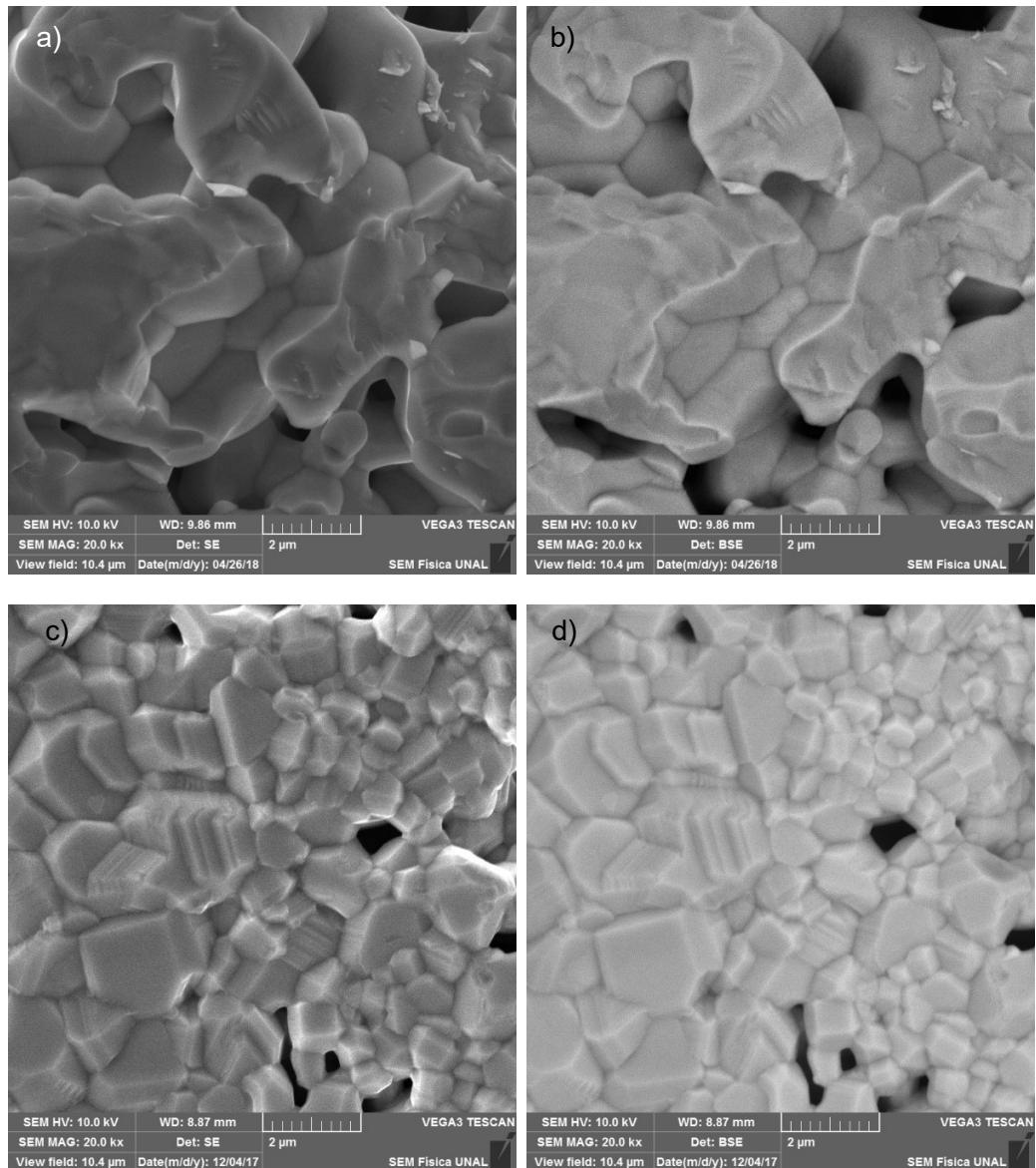
extraídos por medio del archivo con extensión “.EXP” que resultó del refinamiento. Así, fue posible modelar un esquema de la celda unitaria típica de una estructura tipo perovskita simple al usar del programa Vesta (ver Figura 3-53). La imagen representó de forma indistinguible la posición de los cationes A y A', al igual que de los cationes B, B' y B'' debido a la proximidad entre los valores de sus radios iónicos respectivamente.



**Figura 3-53:** Estructura obtenida con el uso del programa Vesta y los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld para la muestra  $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Mn}_{1.32}\text{Ti}_{1.32}\text{Fe}_{1.36}\text{O}_{12}$ . Se muestran en a,b los octaedros en los planos  $a$ - $b$  y  $c$ - $a$ , respectivamente. En c,d se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor)

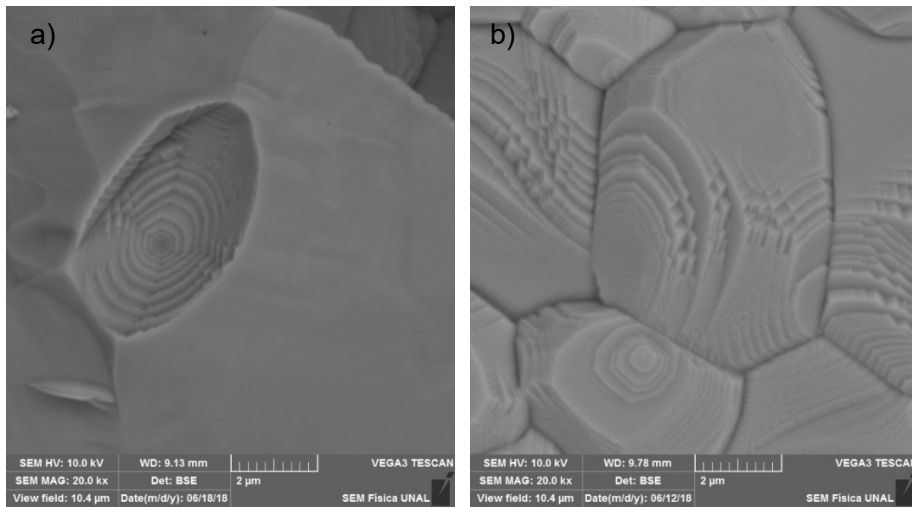
A pesar de no haber sido distinguibles dichas posiciones por medio de la técnica DRX, era de esperarse que la superestructura de este tipo de perovskitas estuviese de acuerdo con la teoría expuesta en la sección 1-5, en donde se multiplicaría la celda unitaria de acuerdo con la ecuación estequiométrica  $\text{Sr}_{1.32}\text{Sm}_{2.68}\text{Mn}_{1.32}\text{Ti}_{1.32}\text{Fe}_{1.36}\text{O}_{12}$  que proyectó la ocupación por super celda. De esta forma surgió la posibilidad de tener algunas sub celdas que favorecieron los enlaces Sm-Fe y otras que favorecieron los enlaces Sm-Mn, los cuales se discutirán más adelante.

La microestructura de fractura transgranular mostrada en las Figuras 3-54a y 3-54b, fue producto de la detección de electrones secundarios y retrodispersados, respectivamente. Estas micrografías tomadas con magnificación 20.0 kx y diferencia de potencial aplicada de 10 kV, mostraron un tamaño de grano no uniforme, presencia de porosidades, bordes definidos y difusividad intergranular fuerte debido a los enlaces iónicos o covalentes de los elementos que la componen.



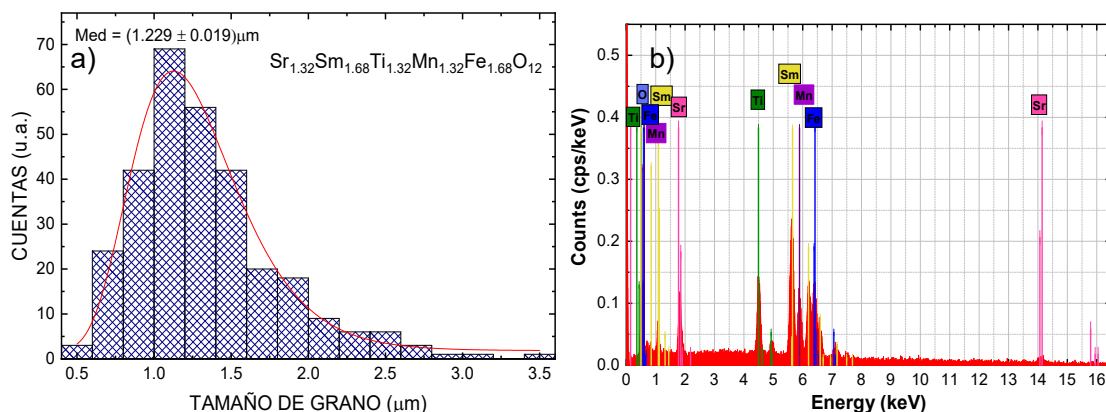
**Figura 3-54:** Microestructura (a, b) de fractura y (c, d) superficial, obtenidas con un aumento de 20 kx por electrones secundarios (a, c) y retro – dispersados (b, d). (Autor)

Las Figuras 3-54c y 3-54d pusieron en evidencia la presencia de placas de cristalización definidas similares a capas paralelas en el interior de los granos, muy análogas a las encontradas en la Figura 3-10. Las micrografías producto de electrones retrodispersados son un ejemplo de 9 micrografías que fueron tomadas en diferentes regiones de la muestra para magnificaciones de 2.0 kx, 5.0 kx, 10 kx y 20 kx, lo que evidenció la no presencia de fases secundarias o impurezas por reacciones térmicas.



**Figura 3-55:** Microestructura a partir de electrones retrodispersados del material  $Sr_{2.68}Nd_{1.32}Ti_{2.68}Mn_{0.64}Fe_{0.68}O_{12}$  sintetizado a 1300 °C de, **a)** Fractura y **b)** Superficie. (Autor)

Dentro del estudio de sustituciones en las muestras de la sección 3.1 se hizo un cambio en el peso presente de la tierra rara y también de los cationes en el sitio B siguiendo la ecuación estequiométrica  $Sr_{2.68}Nd_{1.32}Ti_{2.68}Mn_{0.64}Fe_{0.68}O_{12}$ , cuyo análisis será discutido en una futura publicación. Sin embargo, el estudio morfológico se hizo al aumentar la temperatura de síntesis a 1300 °C, obteniendo mayor grado de sinterización, sin cambio en la estructura cristalina, pero con evidencias de crecimiento y mejoramiento en la homogeneidad de los granos de las muestras. Éstos exhibieron patrones de relieve no observados muy bien en la sinterización a la temperatura de 1250 °C (ver figuras 3-55a y 3-55b). Además, al aumentar la temperatura de síntesis aumenta la dureza y densificación de las muestras. Este tipo de patrón morfológico por lo general es visto en materiales fotovoltaicos o dispositivos de sintonización de microondas ( $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ) [118, 119].



**Figura 3-56:** **a)** Tamaño de grano medio y **b)** medida porcentual de los elementos químicos que componen la muestra  $Sr_{1.32}Sm_{1.68}Mn_{1.32}Ti_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$  (espectro EDS). (Autor)



Con el análisis dimensional de los granos de las imágenes SEM por medio del programa Image J, se calculó un tamaño de grano medio de 1.229  $\mu\text{m}$ , como se muestra en la Figura 3-56a. Por otro lado, la técnica EDS acoplada al sistema de medición SEM permitió estimar de forma semicuantitativa cantidades porcentuales en peso por elemento presentes en las muestras (ver Figura 3-56b), que se compararon con los valores esperados a partir de los cálculos estequiométricos teóricos en la tabla 3-11.

**Tabla 3-11:** Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. Error relativo porcentual.

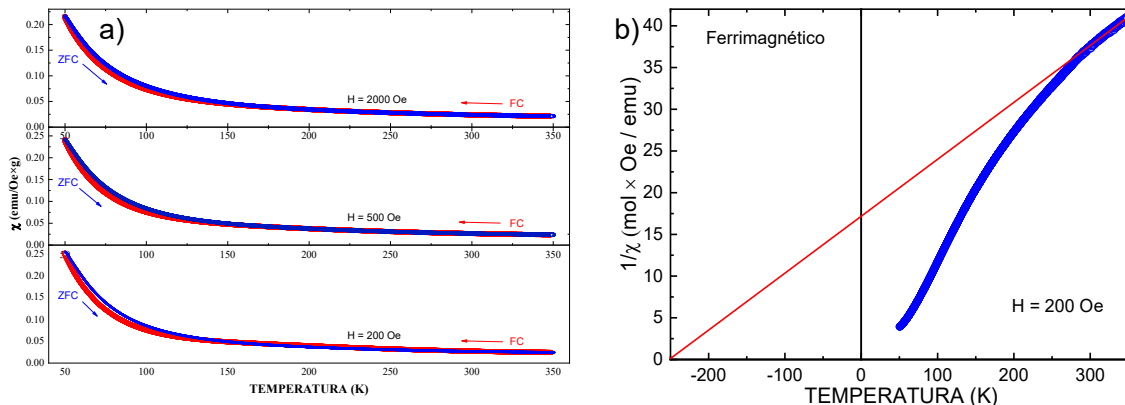
Átomo	wt.% (EDS)	wt. % (Calc.)	% RE.
$Sr^{2+}$	$17.39 \pm 1.23$	$12.54 \pm 0.01$	38.68
$Sm^{3+}$	$40.81 \pm 1.17$	$43.69 \pm 0.01$	6.592
$Ti^{4+}$	$6.37 \pm 0.25$	$6.85 \pm 0.01$	7.007
$Mn^{3+}$	$7.28 \pm 0.28$	$7.86 \pm 0.01$	7.379
$Fe^{3+}$	$8.64 \pm 0.32$	$8.24 \pm 0.01$	4.854
$O^{2-}$	$19.51 \pm 4.06$	$20.82 \pm 0.01$	6.292

### **Análisis de la respuesta magnética**

Al haber observado en forma detallada el comportamiento de las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura en un rango entre 50 K a 355 K (ver figura 3-57a), la reducción de la temperatura produjo un cambio de comportamiento en las curvas ZFC en comparación con las curvas FC (temperatura de irreversibilidad alrededor de  $T=250$  K). Además, fue menos pronunciada la forma curvada en comparación con el caso de la Figura 3-27 correspondiente a la muestra  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ , revelando, junto con la Figura 3-57b, la ocurrencia de un comportamiento ferrimagnético que prevaleció sobre el comportamiento ferromagnético que existía sin la presencia de  $Fe^{3+}$  en la estructura (ver concavidades positivas en las curvas de Arrot, Figura 3-58b), posiblemente dado por el aumento de la temperatura de síntesis como ocurrió en la sección anterior y por la presencia del catión  $Fe^{3+}$ . Forma de curvatura discutida en la sección 1.2.

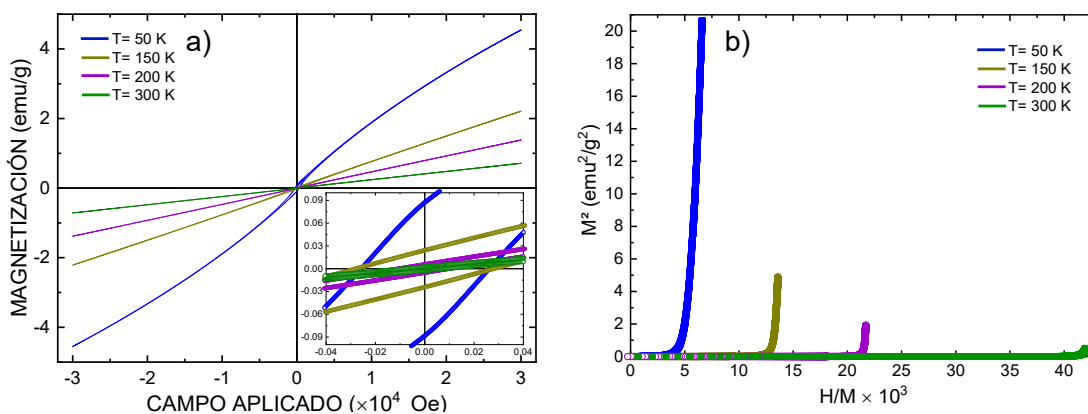
Por lo tanto, como se observa en la Figura 3-57b, a temperaturas desde 50 K hasta 80 K hubo un cambio evidente de concavidad, lo que permitió entrever la existencia de contribuciones ferromagnéticas que concordaron con la curva de histéresis en los resultados de magnetización en función del cambio del campo externo aplicado a 50 K (ver

Figura 3-58a), evidenciándose en adición sus características de magnetización remanente y campo coercitivo a temperaturas de 150 K, 200 K y 300 K. Dichas contribuciones fueron generadas por la posible existencia de sub-celdas que favorecieron estos comportamientos en los enlaces Sm-Mn y sub-celdas en donde predominaron estados ferromagnéticos dados por enlaces Sm-Fe, como se evidenció en el análisis estructural de este material [120].



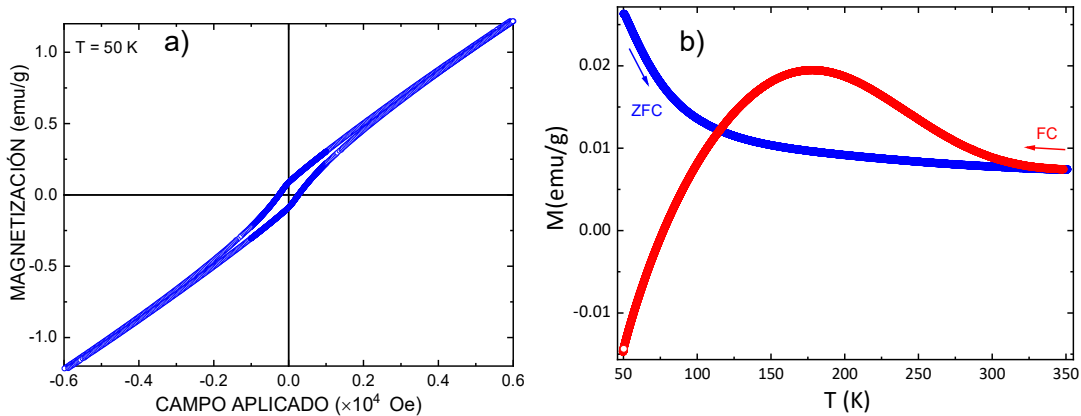
**Figura 3-57:** a) Magnetización en función de la temperatura del material  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$  sintetizado a  $1250^{\circ}C$ , debido a un campo magnético aplicado de  $H = 200$  Oe, 500 Oe y 2 kOe, b) inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura de la curva ZFC con campo  $H = 200$  Oe, revelando cambios de concavidad. (Autor)

A partir de los resultados obtenidos se pudo deducir que la presencia del catión  $Fe^{3+}$  en la fórmula estequiométrica cambia el comportamiento ferromagnético del material que tiende a tornarse ferrimagnético con  $T_c = 85^{\circ}C$  (ver Figuras 3-27a, 3-57a y 3-59b; con 0%, 34% y 47% de  $Fe^{3+}$  de ocupación en el sitio B, respectivamente).



**Figura 3-58:** a) Magnetización en función del cambio del campo magnético aplicado (de  $-30$  kOe a  $30$  kOe) a temperaturas fijas de 50 K, 150 K, 200 K y 300 K del material  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$  sintetizado a  $1250^{\circ}C$ . El recuadro representa un aumento

de una región a bajos campos, revelando la ocurrencia de comportamiento de histéresis con coercitividad débil. **b)** Curvas de Arrott. (Autor)



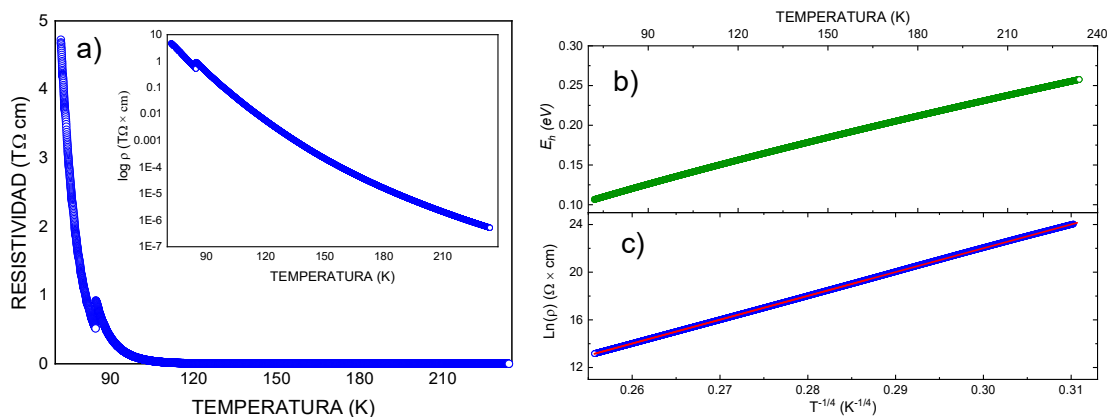
**Figura 3-59:** **a)** Histéresis magnética con  $T = 50$  K, en una región de bajo campo aplicado  $H$  de la muestra  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ , **b)** Magnetización en función de la temperatura para el material  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{0.8}Fe_{1.88}O_{12}$ , donde aumenta la cantidad de sustitución de  $Fe^{3+}$  y se aplica un campo externo  $H = 200$  Oe. (Autor)

Este comportamiento tuvo lugar porque al haber aplicado un campo magnético externo, todos los momentos magnéticos en el interior del material tendieron a alinearse en la misma dirección, pero no en el mismo sentido ni magnitud; del mismo modo, con el aumento de la cantidad de  $Fe^{3+}$  y la disminución de la cantidad de  $Mn^{3+}$ , la curva FC generó un punto de cruce con la curva ZFC hacia regiones de menor magnetización (ver Figura 3-59b). Dichos valores de magnetización de la curva FC tendieron a curvarse, alcanzando valores negativos a bajas temperaturas. Los fenómenos de magnetización negativa pueden ser usados en varias aplicaciones debido a que son variaciones reversibles bipolares que pueden permitir la grabación de datos magnéticos por la presencia de esta propiedad física que puede presentar dos estados distintos o biestabilidad accesible a partir de un actuador externo como calor, luz, campos eléctricos y en este caso magnéticos, útil en memorias de magnetización inducida por temperatura [120].

En el caso de la muestra con mayor sustitución de  $Fe^{3+}$ , para isoterms de magnetización en función del campo aplicado  $H$  alrededor de  $T = 300$  K se observó un resultado similar al observado a 50 K en la sustitución del 34%. Cabe anotar que los resultados completos que se obtuvieron para la sustitución del 47% van a hacer parte de otro trabajo diferente al presente documento y se publicarán a futuro, dando continuidad a esta investigación.

### Análisis de la respuesta eléctrica

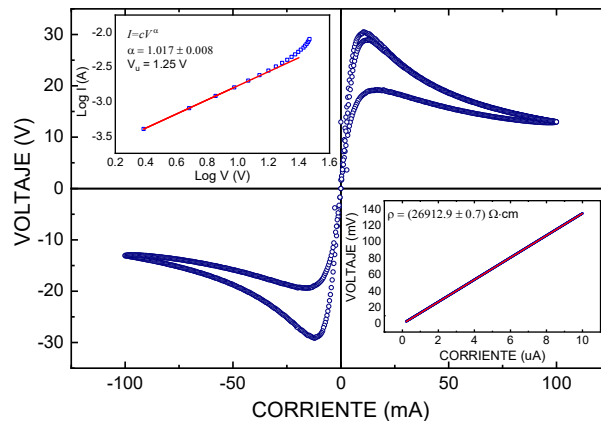
La adhesión de hierro en el sitio B también acarreó cambios en la respuesta eléctrica del material, lo que ya era deducible con lo observado en el análisis con la aplicación de campos magnéticos externos. Conforme se observó en la Figura 3-60a, hubo aumento en la resistividad en comparación con la Figura 3-29a, con tendencia a un comportamiento VRH de Mott 3D, ya que la presencia del orden ferrimagnético adherido al comportamiento tipo Mott es una característica de los aislantes de Mott modificados.



**Figura 3-60:** a) Resistividad en función de la temperatura (en el recuadro, logaritmo de la resistividad en función de la temperatura) b) energía de hopping variable en función de la temperatura y c) logaritmo natural de la resistividad en función de  $T^{-1/4}$ . (Autor)

Del ajuste lineal de la Figura 3-60c (ecuación 3.13) se extraen los parámetros  $\rho_0 = 3.22927 \times 10^{-17} \Omega \text{ cm}$  y  $T_0 = 1.5980 \times 10^9 \text{ K}$  que permiten obtener la Figura 3-60b en donde se puede observar un incremento de la energía de hopping entre 0.10649 eV y 0.25765 eV para un régimen de temperatura desde 72 K hasta 234 K.

Existen algunos aislantes tipo Mott que tienen aplicaciones en heteroestructuras magnéticas de lámina delgada, en usos clásicos como varistores, o termistores o en superconductividad de alta temperatura [68] debido a que pequeñas variaciones en su síntesis o modos de excitación externa (aplicación de campo magnético durante el proceso de medición del transporte eléctrico) modifican su estado semiconductor. El material puede verse influenciado por su mecanismo de conducción variable, convirtiendo el material en un buen conductor, posibilitando el diseño de interruptores, transistores de efecto campo o dispositivos de almacenamiento tendientes a la miniaturización de tecnología [69, 121].



**Figura 3-61:** Curva V-I con presencia de autocalentamiento, diferencia de potencial en función de la corriente con ajuste del parámetro de no-linealidad (recuadro superior izquierdo) y el ajuste de resistividad con la aplicación de pequeños valores de corriente (recuadro inferior derecho). (Autor)

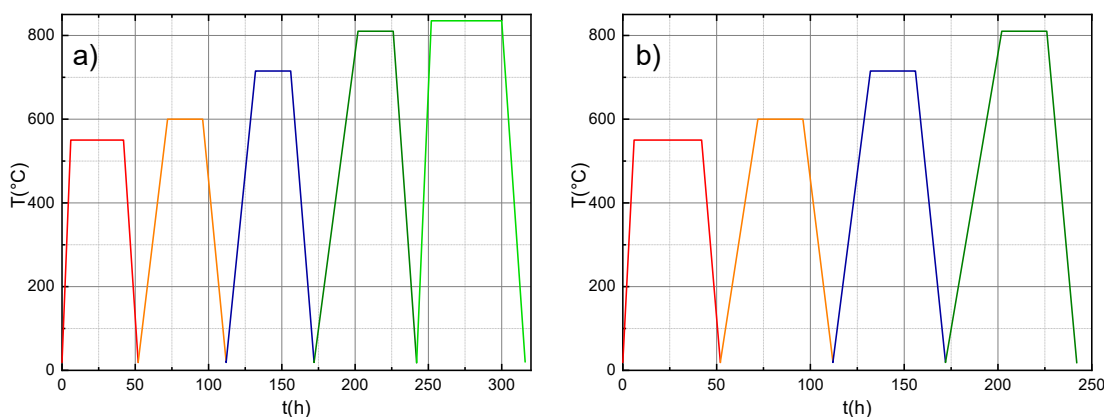
En caso de ser posible el uso de este tipo de materiales en aplicaciones fotovoltaicas puede llegar a mejorar la absorción fotónica por su color oscuro, aumentando la eficiencia de este tipo de tecnologías.

### 3.3 Grupo $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (R= La, Sm, Eu)

La ferrita de bismuto  $\text{BiFeO}_3$  se caracteriza por ser multiferrítica monofásica, con temperatura de Curie ferroeléctrica  $T_C \approx 1093 \text{ K}$ , temperatura de Neél antiferromagnética  $T_N \approx 643 \text{ K}$ , estructura Romboédrica R3c a temperatura ambiente y por sus posibles aplicaciones en microelectrónica, almacenamiento de información y espintrónica. Con la presencia de sustituciones del 50% de lantánidos (La, Sm y Eu) en el sitio A de la estructura, surgieron cambios significativos en sus diferentes características, ya que se promovieron cambios en la estructura cristalina y reducción de la energía de la banda óptica prohibida, entre otras. Un factor importante al tratar de hacer variaciones en este tipo de materiales es lograr la supresión de la polarización iónica a altas frecuencias, con el objetivo de mejorar la permitividad dieléctrica a ciertas frecuencias.

En una primera etapa durante el procesamiento de las Ferritas de Bismuto que presentaron sustituciones de los tres lantánidos (La, Sm y Eu), se realizó la predicción de la estructura mediante el factor de tolerancia ( $\tau_G$ ) con la ecuación 1.1 de la sección 1.1, obteniendo  $\tau_{\text{La}}=0.9283$ ,  $\tau_{\text{Sm}}=0.9131$  y  $\tau_{\text{Eu}}=0.9110$ , valores que corresponden a perovskitas ortorrómbicas que en este caso cristalizaron en el grupo espacial Pnma #62. Luego se

procedió a medir la cantidad de óxidos precursores necesarios para obtener las muestras de acuerdo a la fórmula estequiométrica con el uso de los cálculos del Anexo D y se dio inicio al tratamiento térmico mostrado en la Figura 3-62 y expuesto a detalle en la tabla 3-12. Para este proceso fueron necesarias dos temperaturas diferentes de sinterización: 810 °C en el caso de la sustitución de  $\text{La}^{3+}$  (ver Figura 3-62a) y de 820 °C en las sustituciones de  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  (ver Figura 3-62b).

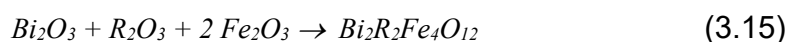


**Figura 3-62:** Tratamiento térmico para  $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , a) ( $\text{R}=\text{La}$ ) y b) ( $\text{R}=\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ). (Autor)

**Tabla 3-12:** Proceso de síntesis de las muestras  $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{R}=\text{La}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ).

<b>Procedimiento</b>	<b>Características (Figura 3-1 a   b)</b>
<i>Macerado inicial</i>	3.0 horas en mortero de Ágata y 2 ml de acetona
<i>Tiempo de Calcinación</i>	6.0 horas 36.0 horas 10.0 horas
<i>Temperatura de Calcinado</i>	$550 \pm 10$ °C en mufla Lindberg/Blue
<i>Macerado intermedio</i>	1.0 hora en mortero de Ágata
<i>Conformado (prensado en pastillas cilíndricas)</i>	15 min de presión en prensa hidráulica uniaxial a 471.6 Mpa, $\varnothing=9.03 \pm 0.05$ mm, espesor: $1.40 \pm 0.05$ mm
<i>Tiempo de pre-sinterizado</i>	20.0 horas 24.0 horas 16.0 horas
<i>Temperatura de pre-sinterizado</i>	$600 \pm 10$ °C y $715 \pm 10$ °C en mufla Lindberg/Blue
<i>Tiempo de pre-sinterizado</i>	20.0 horas 24.0 horas 16.0 horas
<i>Temperatura de pre-sinterizado</i>	$810 \pm 10$ °C en mufla Lindberg/Blue
<i>Tiempo de sinterizado</i>	0.0 horas   10.0 horas 0.0 horas   48.0 horas 0.0 horas   16.0 horas
<i>Temperatura de sinterizado</i>	No se hizo   $823 \pm 10$ °C en mufla Lindberg/Blue

Uno de los factores importantes para haber obtenido una fase cristalina mayor al 98% debido a la reacción térmica de la ecuación 3.15 en este tipo de muestras, fue la aplicación de altas presiones durante la síntesis, puesto que se hicieron pruebas posteriores disminuyendo la presión aplicada, con el mismo tratamiento térmico y se puso en evidencia la aparición de fases secundarias ya reportadas para algunas muestras a base de bismuto en la literatura [122, 123], ya que la presión disminuyó la posibilidad de volatilidad del bismuto o de percolación durante la síntesis.



Debido a la alta volatilidad del trióxido de bismuto, cuya temperatura de fusión es de alrededor de 830 °C, el proceso de sinterización se vio afectada y producto de ello está la presencia de porosidades entre el 15% y 30% en las ferritas de bismuto sustituidas.

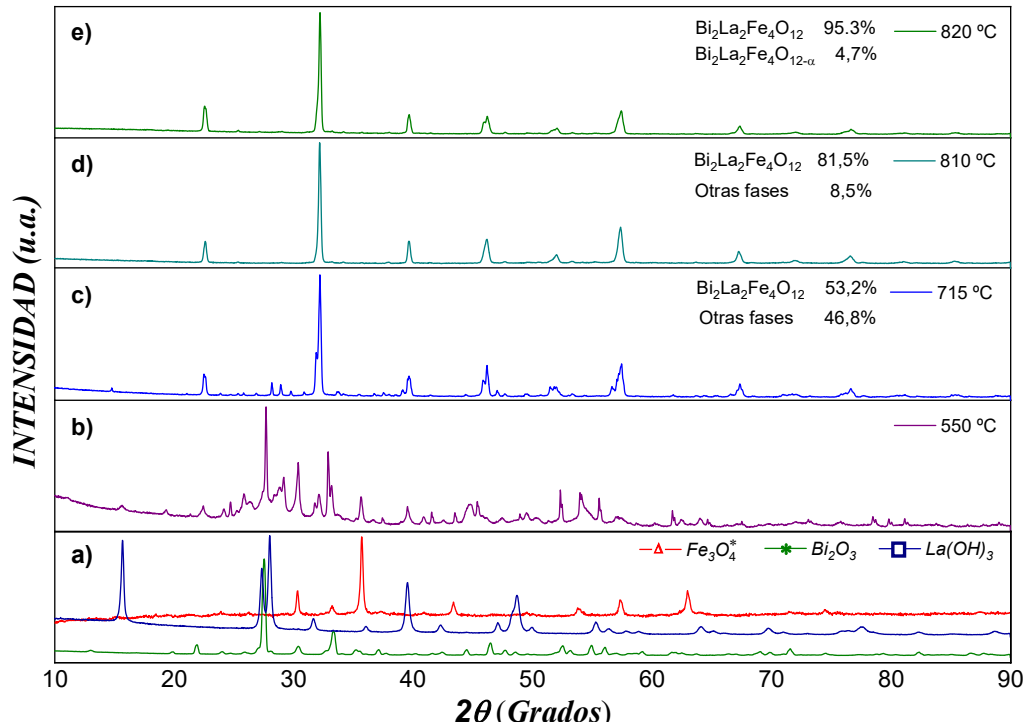
### 3.3.1 $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$

#### ***Análisis estructural, composicional y morfológico***

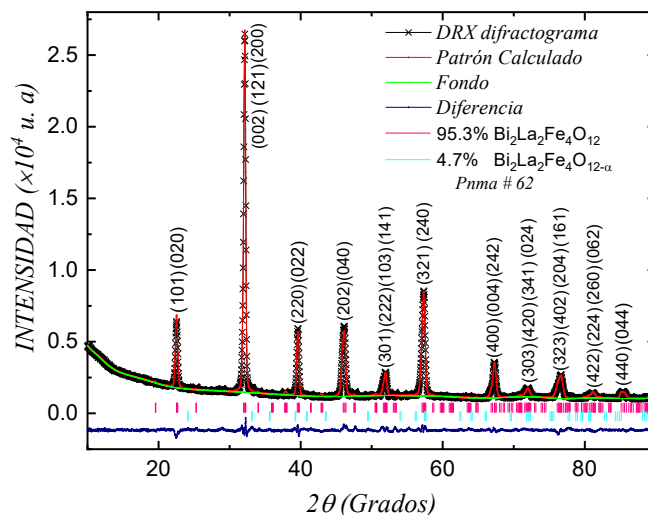
Los parámetros reticulares de la Ferrita de Bismuto BFO son el resultado de la distorsión de la celda cristalina ideal de la Figura 1-1. Esta distorsión tiene lugar debido a las rotaciones en los octaedros Fe-O a lo largo de la dirección  $(111)_c$ , causadas por la diferencia entre los radios iónicos y las propiedades de cada catión, que provocan un desplazamiento  $Bi^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  en la misma dirección  $c$ . De forma similar al cambio estructural que sufre la perovskita BFO a temperaturas alrededor de los 825 °C, ocurrió con las sustituciones de tierra rara al 50% en el sitio A. Una transición estructural de primer orden fue generada como consecuencia de la contracción de la celda unitaria, lo que resultó en una simetría ortorrómbica  $Pnma$  (#62). Por otra parte, el material  $LaFeO_3$  es una perovskita bastante estudiada. Cristaliza en una estructura ortorrómbica a temperatura ambiente y forma parte de un grupo emergente llamado ortoferrita. De forma similar a la síntesis que se generó en este trabajo, si las perovskitas simples ferrita de bismuto ( $R3c$  del  $BiFeO_3$ ) y ortoferrita de lantano ( $Pbnm$  del  $LaFeO_3$ ) se conjugan en un único material, sería posible la obtención de una perovskita compleja con fase cristalográfica única [124].

El monitoreo de la evolución estructural del compuesto  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$  debido a la aplicación de energía térmica durante la reacción fue sistemático, e inició con la medición estructural mediante DRX de los óxidos precursores (ver Figura 3-63a) antes de haber sido macerados en el mortero de ágata, los cuales a pesar de cristalizar en estructuras diferentes:  $La(OH)_3$  - Hexagonal -  $P6_3/m$  (#176),  $Bi_2O_3$  - Monoclínica -  $P21/c$  (#14) y  $Fe_3O_4$

– Cúbica – Fd-3m (#227) [124], reaccionaron al haber aplicado los tratamientos térmicos posteriores al macerado inicial, hasta obtener la fase mayoritaria buscada (ver tabla 3-12).



**Figura 3-63:** Evolución estructural durante los tratamientos térmicos aplicados para obtener la fase cristalográfica del cerámico  $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ . (Autor)



**Figura 3-64:** Patrón DRX del compuesto cerámico  $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  a 820 °C y su respectivo refinamiento Rietveld obtenido mediante el programa GSAS. La línea de color azul muestra la diferencia entre el patrón experimental (símbolo) y el dato refinado (línea sólida). (Autor)



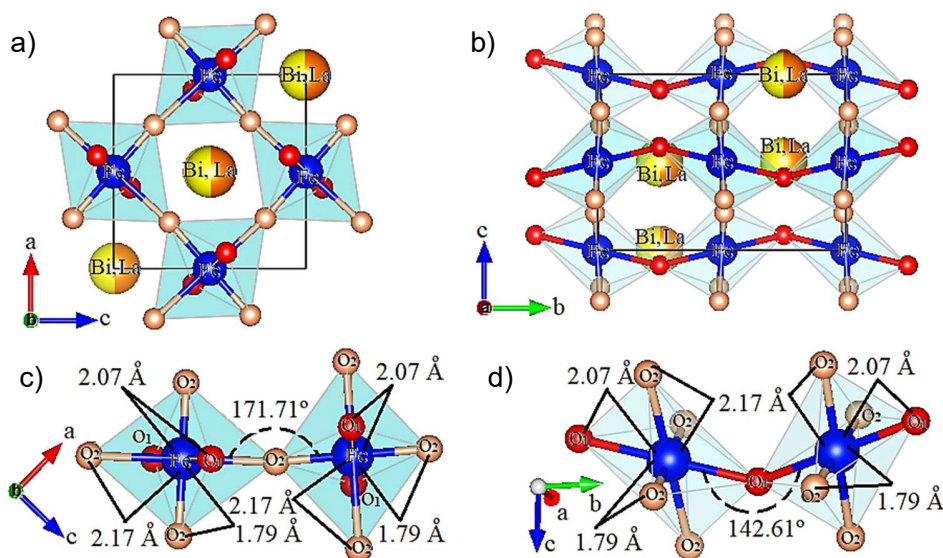
En las Figuras 3-63d hasta 3-63e, se muestran los difractogramas luego de los tratamientos a 550 °C, 715 °C, 810 °C y 820 °C, respectivamente. Donde fue evidente la desaparición de las reflexiones asociadas a los óxidos precursores y de algunas formaciones estructurales intermedias. La Figura 3-64 presenta el refinamiento de la muestra obtenida, donde se encontró un pequeño porcentaje (4.7%) de  $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12-\alpha}$ , con fórmula estequiométrica similar a la esperada, pero carente de oxígeno ( $\text{O}_{12-\alpha}$ ) y perteneciente al grupo espacial Cúbico Fd-3m (#227).

**Tabla 3-13:** Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico  $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ .

Átomos	Sitio de Wyckoff	Sitio de Simetría	Coordenadas Atómicas			Grupo especial <i>Pnma</i> (62) Parámetros de Celda
			x	y	z	
Bi, La	4c	m	0.5018(8)	0.2500	0.4976(5)	$a = 5.5963(11) \text{ \AA}$
Fe	4b	-1	0.0000	0.0000	0.5000	$b = 7.8451(15) \text{ \AA}$
O <sub>1</sub>	4c	m	1.0824(22)	0.2500	0.5859(29)	$c = 5.5583(11) \text{ \AA}$
O <sub>2</sub>	8d	1	0.2598(17)	0.0105(18)	0.7890(21)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$

Factores de confianza:  $\chi^2 = 2.885$ ,  $R(F^2) = 5.69\%$ ,  $R_p = 2.94\%$  y  $R_{wp} = 3.94\%$

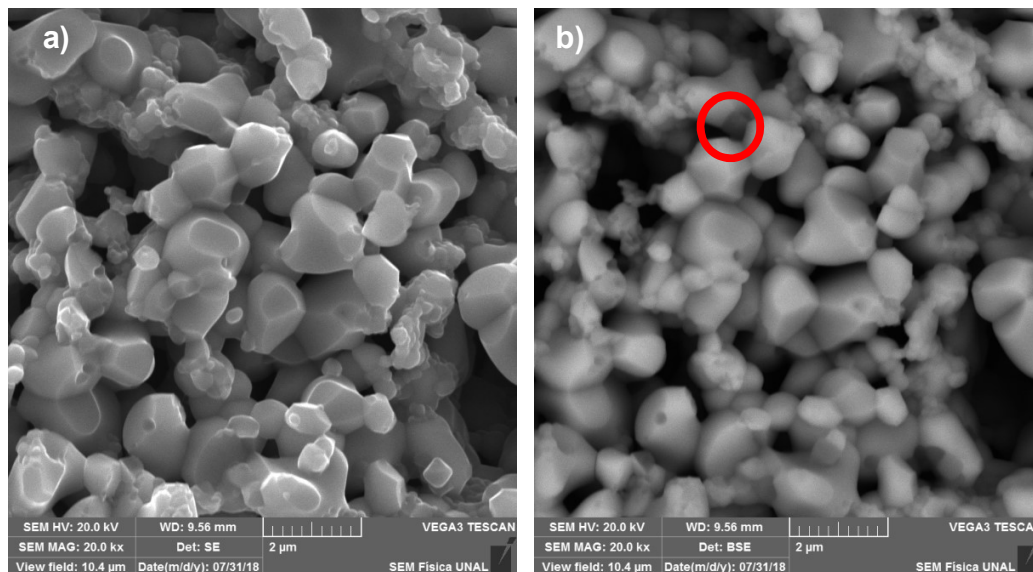
**DRX-Densidad: 7.56 g/cm<sup>3</sup>**



**Figura 3-65:** Representación estructural de los datos del refinamiento. En **a)** y **b)** se muestra la inclinación de los octaedros B-O<sub>6</sub> en los planos *a-c* y *c-b*, respectivamente; ángulos y distancias interatómicas **c)** vistos a lo largo del eje *b* (plano *a-c*) y **d)** vistos a lo largo del eje *a* (plano *b-c*). (Autor)

Los resultados del refinamiento de la fase mayoritaria expuestos en la Figura 3-64 (>95%) se mostraron en la tabla 3-13 y se representaron en la Figura 3-65. Los parámetros “ $a$ ,  $b$  y  $c$ ”, simbolizan los ejes cristalinicos, que corresponden a las posiciones atómicas “ $x$ ,  $y$  y  $z$ ” de la celda unitaria, respectivamente; “ $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ ” son los ángulos entre las coordenadas reticulares y  $\chi^2, R(F^2)$ ,  $R_p$  y  $R_{wp}$  son los parámetros de confianza que indican la fiabilidad del refinamiento. Finalmente se obtuvo que la fase mayoritaria  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$  pertenece a las ortoferritas tipo perovskita con grupo espacial  $Pnma$  (#62) y parámetros  $b > a, c$ .

La notación de Glazer implícita fue  $a^-b^+a^-$ , puesto que en la Figura 3-65a fue evidente que a lo largo del eje  $b$  la inclinación octaédrica está en fase, mientras que en la Figura 3-65b es claro que a lo largo de los ejes  $b$  y  $c$  (octaedros adyacentes en el plano  $ac$ ) esta inclinación está fuera de fase. En forma similar las Figuras 3-65c y 3-65d, confirman rotación e inclinación en fase y fuera de fase a lo largo de los ejes cristalográficos, de modo que la distancia entre los cationes  $Fe^{3+}$  y los aniones  $O^{2-}$  son diferentes a lo largo de las tres dimensiones de cada octaedro. Además, hay una diferencia entre las distancias interatómicas  $Fe-O_1$  de  $2.07 \text{ \AA}$ , con respecto a  $Fe-O_2$ , que posee dos valores dependiendo de la orientación ( $1.79 \text{ \AA}$  y  $2.17 \text{ \AA}$ ).

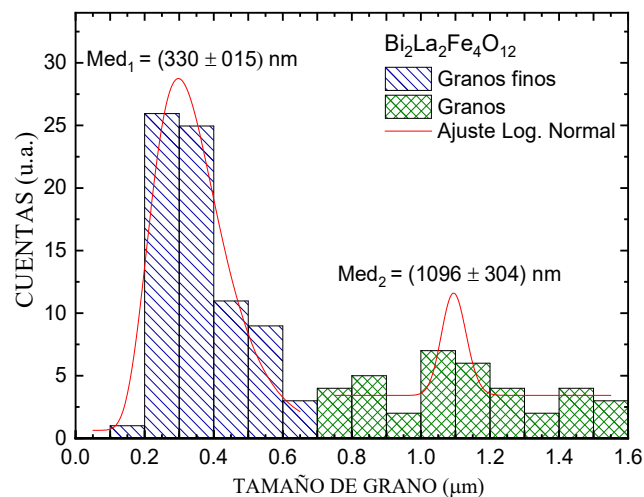


**Figura 3-66:** Micrografías de fractura (*f-ite*) del material cerámico  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$  a  $820^\circ\text{C}$ , tomadas mediante (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados. (Autor)

Las diferentes distorsiones octaédricas tienen repercusión en el desplazamiento de los aniones de oxígeno, a tal punto que en algunas celdas pueden llegar a crear vacancias responsables de la segunda estructura cristalina encontrada, reduciendo aún más la

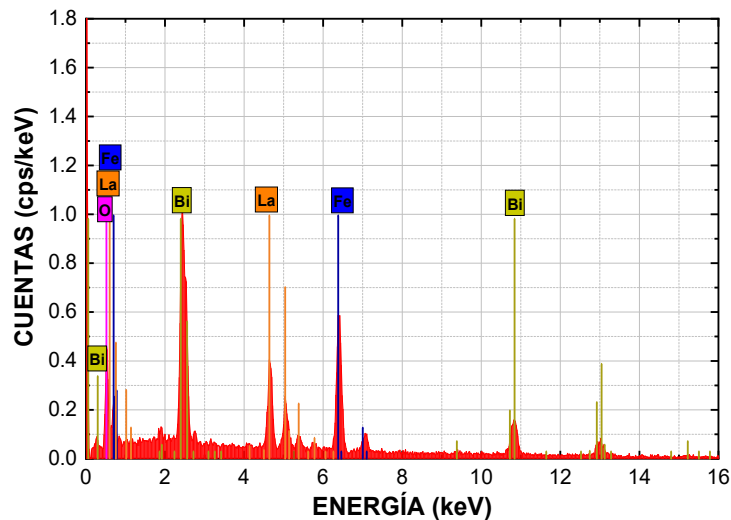
simetría estructural. En este caso, similar a los materiales vistos en las secciones anteriores, ocurrió la indistinguibilidad de las posiciones individuales del catión A (Bi, La) debido a las limitaciones de la técnica y en concordancia con las posiciones de Wyckoff halladas para estos elementos como parámetro reticular.

Con el uso de la ecuación de Scherrer expuesta en el capítulo 2 (2.5 y 2.6) y los datos del refinamiento, fue calculado el tamaño de cristalito promedio  $\beta_{hkl} = 53.8 \pm 6.2$  nm. El tamaño medio de grano fue obtenido a partir de las micrografías mostradas en la Figura 3-66 y de otras tomadas a 5.0 kx, 10 kx, 20 kx y 30 kx, en donde también se evidenció la presencia de dos tamaños promedio de grano. Los tamaños fueron medidos mediante la aplicación del software ImageJ, calculados por medio del ajuste log. Normal (ver sección 2.4.1) y expuestos en la Figura 3-67. En esta figura, un primer grupo de granos tuvo un tamaño de 1096 nm (1.096  $\mu\text{m}$ ) con baja difusión y compactación débil, razón por la cual la fractura por clivaje fue intergranular, siendo fácil de segmentar. Un segundo grupo mostró tamaño medio de grano de 330 nm, debido a la no difusión durante el tratamiento térmico. Este efecto tuvo lugar debido a la limitación para aplicar altas temperaturas por causa de la presencia del óxido de bismuto en el material precursor, el cual tiende a baja temperatura de fusión con respecto a los demás precursores. Un análisis un poco más detallado dejó entrever la presencia de granos más oscuros en la micrografía tomada mediante electrones retrodispersados (Figura 3-66, círculo rojo), confirmando la presencia de una segunda fase  $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12-\alpha}$  atribuida a la carencia de oxígeno.



**Figura 3-67:** Tamaño de grano promedio analizado mediante medición directa de imágenes SEM y el uso del programa ImageJ. (Autor)

Por medio de los resultados composicionales obtenidos de superficie y fractura mediante la técnica EDS, fue obtenido el promedio de siete medidas, conforme se ejemplificó en el espectro de la Figura 3-68 y en la tabla 3.14. Los resultados revelaron una concordancia teórico experimental del 96% de proximidad, con participación de mediciones efectuadas sobre los granos oscuros dentro de este promedio, resultados individuales que corroboraron la presencia de vacancias de oxígeno.



**Figura 3-68:** Espectro EDS promedio obtenido de la detección de RX emitidos. (Autor)

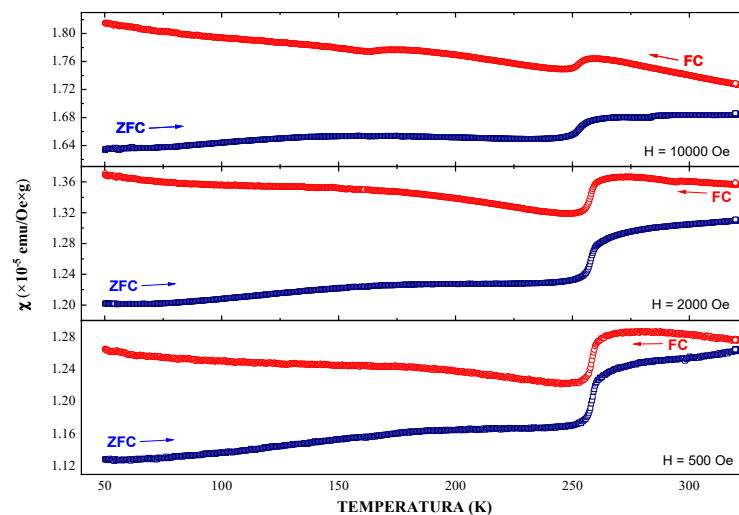
En la tabla 3-14 se tabularon los resultados del cálculo en peso del contenido por elemento según la estequiometría del material, el porcentaje en peso de la medición con la técnica EDS y el error porcentual entre los dos datos, dichos datos confirmaron la existencia únicamente de los elementos que componen la estructura y mostraron un acercamiento semicuantitativo muy cercano a lo esperado.

**Tabla 3-14:** Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. Error relativo porcentual.

Átomo	wt.% (EDS)	wt. % (Calc.)	% RE.
$Bi^{3+}$	$37.63 \pm 1.17$	$36.85 \pm 0.01$	2.11
$La^{3+}$	$25. \pm 0.57$	$26.52 \pm 0.01$	5.24
$Fe^{3+}$	$18.55 \pm 0.53$	$19.70 \pm 0.01$	5.84
$O^{2-}$	$18.69 \pm 3.88$	$16.93 \pm 0.02$	10.40

### Análisis de la respuesta magnética

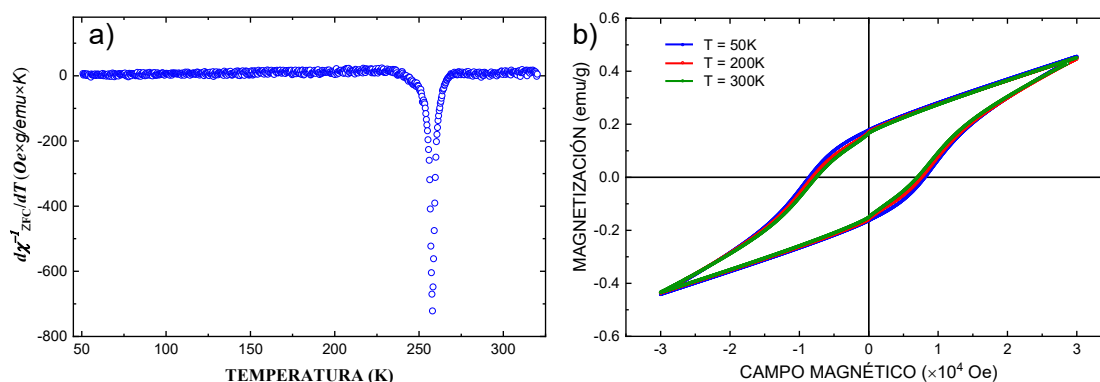
La respuesta magnética (susceptibilidad) a campos externos constantes aplicados  $H = 500$  Oe, 2 kOe y 10 kOe y temperatura variable, mostrada en la Figura 3-69, describió un comportamiento antiferromagnético y un cambio notorio típico en algunos materiales con este orden magnético (Hematita –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  –  $T_M = 269$  K aprox.,  $\text{DyFeO}_3$ , entre otros). Este cambio (posible transición de fase metamagnética) en las curvas ZFC-FC, sucedió para la temperatura de Morín ( $T_M$ ) aproximada de 258.7 K (ver Figura 3-70a) y se denomina transición de Morín o transición de spin-flop [125, 126]. En cristales puros con ordenamiento magnético se hubiese esperado que las curvas de susceptibilidad en los procesos ZFC y FC fueran idénticas, excepto en casos como este donde se pudieron presentar comportamientos de tipo vidrio de spin o transición spin-flop, inherente a la presencia de anisotropía magneto cristalina con la presencia de ejes de fácil magnetización (momentos magnéticos con mayor eficiencia energética). Dicho efecto facilitó la aplicación de un campo externo a través del eje de fácil magnetización, de modo que la generación de histéresis magnética tuvo características como la observada en la Figura 3-70b. En esta figura también se observó un leve cambio en dichas curvas en la isoterma de 300 K. El orden espacial esperado de los cationes  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  dentro de la estructura de la perovskita  $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  fue alternado a lo largo de las subceldas que constituyeron la celda unitaria.



**Figura 3-69:** Susceptibilidad DC en función de la temperatura (curvas ZFC y FC) del material  $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , con campos aplicados constantes  $H = 500$  Oe, 2 kOe y 10 kOe. (Autor)

La competencia entre los comportamientos magnéticos individuales que contribuyeron a la respuesta magnética neta del material, como lo fueron la presencia de dos sistemas tipo

perovskita, las subceldas  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ , la anisotropía magneto cristalina, distorsiones atípicas de los octaedros, diferencias en las distancias interatómicas y diferentes tamaños de grano, fueron posibles anomalías que contribuyeron a estos cambios en las curvas ZFC y FC, ya que fue probable que no acompañaran a las orientaciones magnéticas a lo largo del eje fácil de rotación, lo que generó sistemas catiónicos desordenados con frustración magnética, inhomogeneidad en las interacciones entre los momentos magnéticos e irreversibilidad en las curvas ZFC-FC. Resultando en la presencia de aleatoriedad en los giros de los momentos angulares orbitales y de espín discutidos en la sección 1.2.



**Figura 3-70:** a) Derivada del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, b) isothermas de magnetización en función de H a  $T = 50$  K, 200 K y 300 K. (Autor)

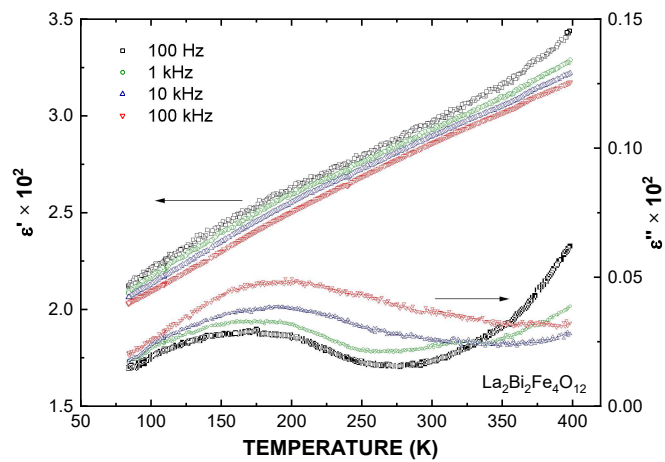
### **Análisis de la respuesta eléctrica**

El uso de la medida de impedancia compleja en el material  $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , reveló su comportamiento ante la aplicación de un campo eléctrico a diferentes frecuencias constantes y temperatura variable. En consecuencia, se pudo entrever la presencia de procesos de relajación, a pesar de la calidad de los datos. En la Figura 3-71 se observan 4 de 50 frecuencias aplicadas en un rango desde 100 Hz hasta 10 MHz.

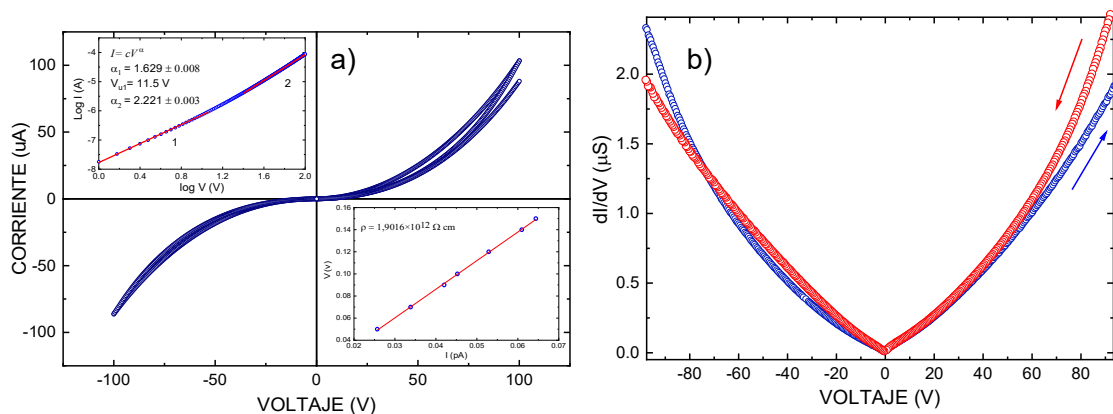
Las curvas  $\varepsilon'(T)$  y  $\varepsilon''(T)$  mostraron gran dispersión en la distribución de los puntos sobre cada línea, debido a la presencia de posibles fracturas internas o dislocaciones producto de la presión usada durante la síntesis, además de dispersión entre las líneas  $\varepsilon''(T)$  hacia la región de mayor temperatura cuando se aumentaban los valores de frecuencia, este comportamiento es por lo general producto de procesos de relajación tipo Maxwell-Wagner que para este caso implicaron procesos de conducción a través de porosidades, vacancias de oxígeno en la fase secundaria, límites de grano o de carga superficial, algunos de estos corroborables con las micrografías de la Figura 3-66. Los cambios de curvatura observados

entre temperaturas desde 150 K hasta 200 K estuvieron asociados a un posible cambio en la polarización del material que se puede correlacionar con una transición de fase eléctrica que podría conllevar a un posible cambio estructural en esas temperaturas. Sin embargo, debido a la calidad de los datos no fue posible hacer ajustes o cálculos que corroboren la procedencia del mecanismo asociado a esta curvatura.

A pesar de ello, al hacer un análisis comparativo superficial entre las figuras 3-69 y 3-71, existe una coincidencia entre los cambios de curvatura debida al comportamiento de las curvas  $M(T)$ , con los cambios de curvatura debido a la permitividad eléctrica lo que implica un posible acoplamiento magneto-eléctrico en el material.



**Figura 3-71:** Permitividad eléctrica real  $\epsilon'$  (izquierda) e imaginaria  $\epsilon''$  (derecha) en función del cambio de la temperatura del material  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$  sintetizado a  $820^\circ C$ , con valores fijos de frecuencia:  $f= 100\text{ Hz}, 1\text{ kHz}, 10\text{ kHz}$  y  $100\text{ kHz}$ . (Autor)



**Figura 3-72:** (a) Dependencia de la corriente con el cambio de la diferencia de potencial  $I(V)$ , del material  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$  sintetizado a  $820^\circ C$ . (b) Respuesta de la conductancia  $\partial I/\partial V$  debido al cambio del voltaje aplicado  $V$ . (Autor)

La curva I-V característica del material  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$  para un voltaje aplicado entre -100 V a 100 V es mostrada en la Figura 3-72a. En este tipo de comportamiento eléctrico DC, al igual que en los AC, todos los factores superficiales, intergranulares, de porosidad y de límites de grano, contribuyeron con la respuesta observada. Por ejemplo, en este caso específico, el aumento del porcentaje de porosidad disminuyó la coincidencia entre las curvas I-V al aumentar la diferencia de potencial (ver Figura 3-72b-azul); en la misma curva, al disminuir la diferencia de potencial aplicada (ver Figura 3-72b-roja), fue generado un aumento en la corriente, lo que a la vez aumentó la conductividad en el material, pero no hay un cambio significativo en la forma de la curvatura (ver Figura 3.72a). Entretanto, si el material posee ciertas características dieléctricas que dependen del área superficial como lo es la capacitancia, dicha porosidad puede mejorar este tipo de propiedades surgiendo cierto comportamiento de histéresis como el observado en los Anexos para un capacitor cerámico (Figura E-2). Del mismo modo es importante observar que la curva no es completamente simétrica, posibilitando ciertas aplicaciones como diodo o como varistor.

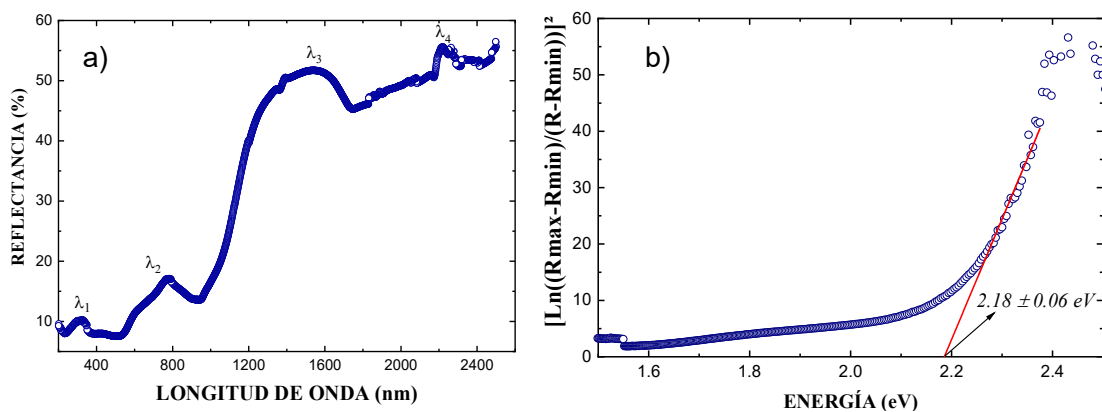
La presencia de porosidades y la formación de límites de grano por medio de enlaces débiles, dados por ejemplo por interacciones tipo Van der Waals, conducen a la ocurrencia de barreras Schottky (conductor-semiconductor), que contribuyen a la no linealidad observada en las curvas I-V. Estas barreras se comparan con microuniones entre granos que se comportan como diodos Zener consecutivos (ver Figura 2-6), que actúan como circuitos resistivo-capacitivos en paralelo permitiendo el paso de corriente en forma similar a diodos varistores, adoptando regiones lineales u óhmicas, como se muestra en el recuadro superior de la Figura 3-72a, cuyos parámetros (coeficiente de no linealidad  $\alpha$  y voltaje umbral  $V_u$  – de acuerdo con la relación  $I=cV^\alpha$ ). En este caso, para la región 1,  $\alpha_1 = 1.629$ ,  $V_{u1} = 11.5$  V, y en la región 2:  $\alpha_2 = 2.221$ , donde  $\alpha$  cercano a 1 implica un carácter óhmico. El valor  $\alpha_1$  es muy próximo a lo predicho por las ecuaciones cuasi-hidrodinámicas y se atribuyen a la inercia de portadores de carga en este régimen [127, 128].

### **Análisis de la respuesta óptica**

Por medio de medidas de reflectancia difusa y la técnica discutida en la sección 2.7, se determinó el valor del gap de energía óptico. A través de los datos obtenidos por medición directa de la reflectancia en función de la longitud de onda que estimuló la muestra (ver Figura 3-73a), se observaron cuatro regiones con longitudes de onda representativas  $\lambda_1= 313$  nm ( $f_1=9.58 \times 10^{14}$ Hz),  $\lambda_2= 719$  nm ( $f_2=4.17 \times 10^{14}$ Hz),  $\lambda_3= 1531$  nm ( $f_3=1.96 \times 10^{14}$ Hz) y



$\lambda_4 = 2213 \text{ nm}$  ( $f_4 = 1.36 \times 10^{14} \text{ Hz}$ ), que corresponden a energías de  $E_1 = 3.96 \text{ eV}$ ,  $E_2 = 1.72$  (se debió a mecanismos de transición de portadores de carga desde la banda de valencia hacia la banda de conducción),  $E_3 = 0.81$  y  $E_4 = 0.56 \text{ eV}$  fueron debidas a absorciones de la red tipo excitón de Frenkel, cuya energía de enlace típica está entre  $0.10 \text{ eV}$  a  $1.20 \text{ eV}$ . El estado ligado electrón-hueco ocurre a través de fuerzas Coulombianas y se presenta por lo general en materiales con constante dieléctrica relativamente baja y, en este caso, pudieron estar relacionadas con las interfases responsables del aumento de la conductividad en las curvas I-V, proporcionando modos vibracionales dados por defectos.



**Figura 3-73:** (a) Medida de la reflectancia difusa y, (b) análisis Kubelka-Munk con el cálculo del gap de banda óptico del material  $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  sintetizado a  $820 \text{ }^\circ\text{C}$ . (Autor)

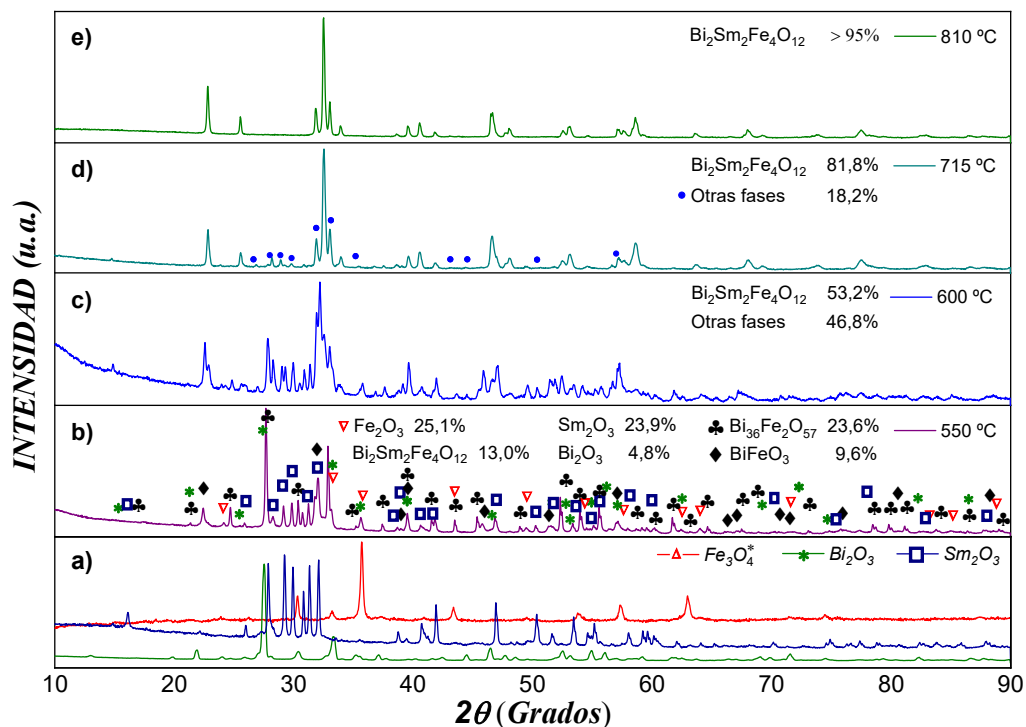
El análisis a partir de los datos experimentales de la Figura 3-73a se efectuó mediante el uso del método propuesto por Kubelka-Munk, de acuerdo con la formulación implementada por V. Kumar et al [71], y discutido en la sección 1.6, se pudo determinar el gap óptico  $E_g = 2.18 \text{ eV}$  con la proyección tangente de curva ascendente, valor típico de un material semiconductor y estuvo de acorde a lo observado en el análisis ante la aplicación de campos eléctricos, ya que este resultado es relativo a la estructura química del material.

### 3.3.2 $\text{Bi}_2\text{Sm}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$

#### **Análisis estructural, composicional y morfológico**

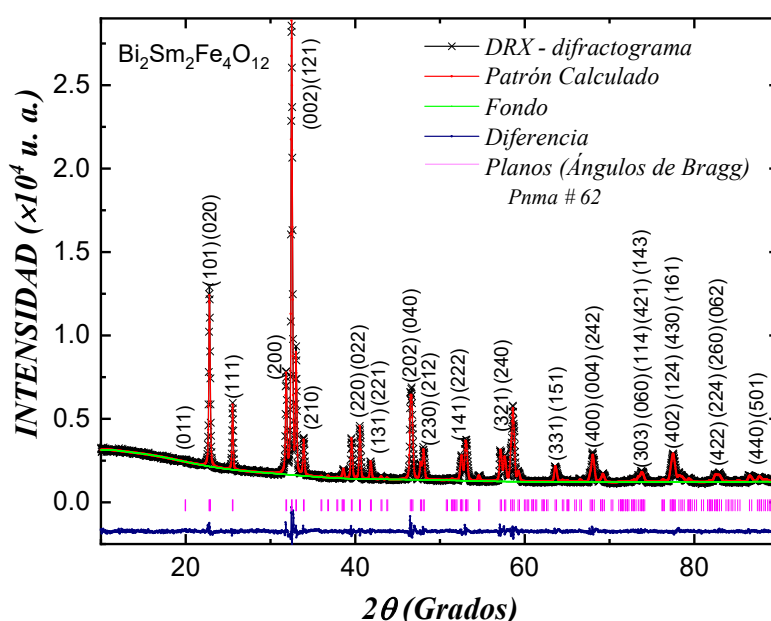
La muestra  $\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  se sintetizó por medio del método convencional de estado sólido, mediante la reacción de los óxidos precursores Aldrich de alta pureza  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.9%) y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (99%) (ver difractogramas en la Figura 3-74a). Luego de medir la

masa de dichos óxidos de forma que estén de acuerdo con la estequiometría requerida por la fórmula  $\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , se procedió a mezclarlos homogéneamente durante 1 h en un mortero de ágata. Posteriormente, se calcinó la mezcla en polvo obtenida a una temperatura de  $T=550\text{ }^\circ\text{C}$  por 36 h (ver Figura 3-74b), donde se llega a un 13% de la fase cristalográfica esperada. Después se procedió a homogeneizar de nuevo la muestra en polvo en un mortero de ágata con acetona por 30 min y, se empastilló, aplicando una gota de acetona como aglutinante y una presión de 471.6 Mpa en una matriz de acero inoxidable (4140) por 15 min, usando una prensa hidráulica uniaxial, obteniendo 2 muestras en forma de disco con un espesor de 1 mm y un diámetro de 9 mm cada una. Finalmente, se realizó el proceso de sinterización a temperaturas de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , (ver Figura 3-74c), donde se llegó a un 53.2% de la fase cristalográfica esperada,  $715\text{ }^\circ\text{C}$  (ver Figura 3-74d), con un 81.8% de la fase cristalográfica esperada y  $810\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas en cada temperatura, obteniendo una pureza de fase  $>98\%$ . La presión de conformado y la temperatura de sinterizado final de  $810\text{ }^\circ\text{C}$  inferior a la temperatura de fusión del óxido de bismuto, aseguraron la no degradación o percolación del bismuto, aunque esta baja temperatura no permitió una alta densificación, puesto que al aumentar dicha temperatura se presentaron segundas fases debidas a dicha percolación.



**Figura 3-74:** Evolución estructural durante el tratamiento térmico aplicado para obtener la fase cristalográfica del cerámico  $\text{Bi}_2\text{Sm}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ . (Autor)

Para corroborar la fiabilidad del difractograma de la Figura 3-74e, se procedió a realizar el análisis Rietveld ajustándolo con el patrón teórico, de donde se extrajo que el material cristalizó en una estructura perteneciente al grupo espacial Pnma #62, lo que permitió comprobar lo predicho vía factor de tolerancia ( $\tau_G=0.9136$ ) descrito en el primer párrafo de la sección 3.1. En la Figura 3-75 se observa el resultado del refinamiento, donde se identifica el patrón experimental, el patrón teórico ajustado, el fondo o "Background", la diferencia del ajuste y los planos de difracción ubicados e indexados en los picos más representativos. Los parámetros de fiabilidad  $\chi^2$ ,  $R(F^2)$ ,  $R_p$ ,  $R_{wp}$  y los datos de la celda unitaria extraídos del refinamiento se presentan en la tabla 3-15, donde x, y, z representan las posiciones atómicas de los átomos, mientras  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  son los ángulos entre las coordenadas de la celda unitaria con coordenadas a, b, c.



**Figura 3-75:** Patrón DRX del compuesto  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$  a  $810^\circ C$  y su respectivo refinamiento Rietveld obtenido mediante el programa GSAS-II. La línea de color azul muestra la diferencia entre el patrón experimental (símbolo) y el dato refinado (línea sólida). (Autor)

De nuevo, para este sistema cristalino se esperarí una notación de Glazer  $a^+b^-b^-$ , pero es claro, según lo observado en la Figura 3-76, que la variación  $a^-b^+a^-$  ocurrió porque en la estructura cristalográfica, el eje cristalográfico no es paralelo a los enlaces B-O-B. En comparación con lo visto en la muestra  $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$  o la muestra de la sección 3.1.1 (Figura 3-7), el ángulo de inclinación B-O<sub>2</sub>-B fue más pequeño en este caso, lo que generó una distorsión más acentuada de los octaedros y el crecimiento de mayor cantidad de picos alrededor de los planos de reflexión más representativos, siendo determinantes las

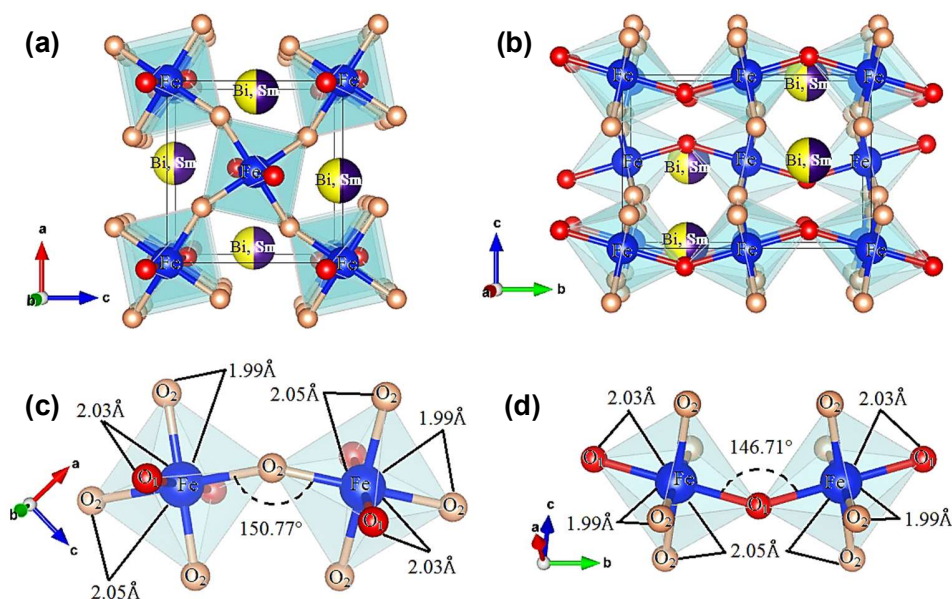
características del catión  $\text{Sm}^{3+}$ , su peso atómico y su radio iónico. Adicionalmente, dicha notación fue comparable con la simetría de las ortoferritas lantánidas.

**Tabla 3-15:** Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico  $\text{Bi}_2\text{Sm}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ .

Átomos	Sitio de Wyckoff	Sitio de Simetría	Coordenadas Atómicas			Grupo especial $Pnma$ (62) Parámetros de Celda
			x	y	z	
Bi, Sm	4c	m	0.5497(1)	0.2500	0.0075(5)	$a = 5.6197(1) \text{ \AA}$
Fe	4a	-1	0.0000	0.0000	0.0000	$b = 7.7775(2) \text{ \AA}$
$\text{O}_1$	4c	m	0.9781(19)	0.2500	0.8953(20)	$c = 5.4266(1) \text{ \AA}$
$\text{O}_2$	8d	1	0.3056(18)	0.0373(16)	0.1984(19)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$

Factores de confianza:  $\chi^2 = 2.696$ ,  $R(F^2) = 4.79\%$ ,  $R_p = 2.65\%$  y  $R_{wp} = 3.69\%$

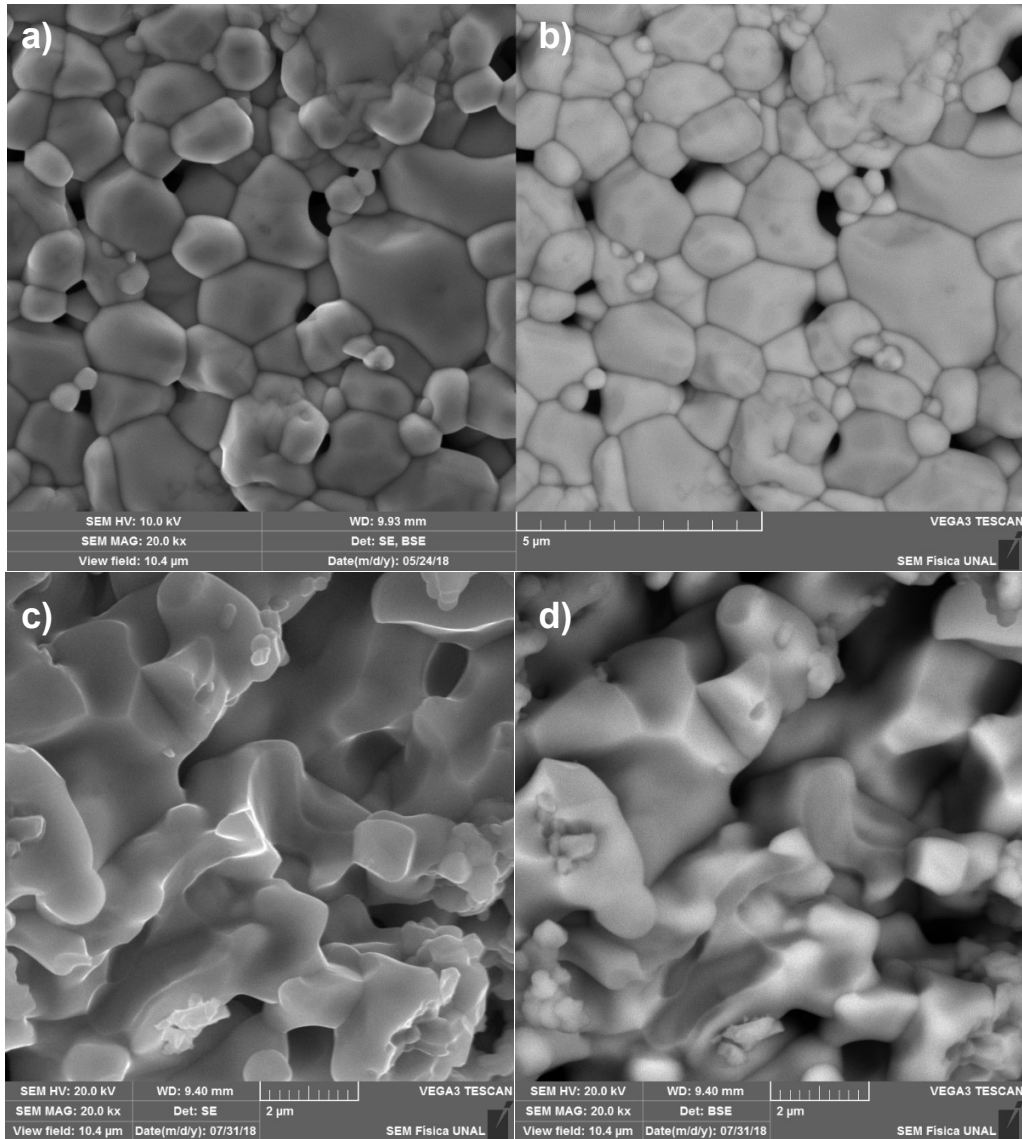
**DRX-Densidad: 7.87 g/cm<sup>3</sup>**



**Figura 3-76:** Estructura de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld. Se muestran en a,b los octaedros en los planos  $a$ - $c$  y  $c$ - $b$ , respectivamente. En c,d se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor)

En la tabla 3-15, las posiciones de Wyckoff proporcionan la multiplicidad de los átomos según las coordenadas y las letras b, c y d, determinan los puntos x para los que los grupos de simetría de sitio son subgrupos conjugados del  $Pnma$ . La ubicación de los iones de oxígeno  $\text{O}_1$  a lo largo del eje primitivo b contrastado con la ubicación estructural del anión

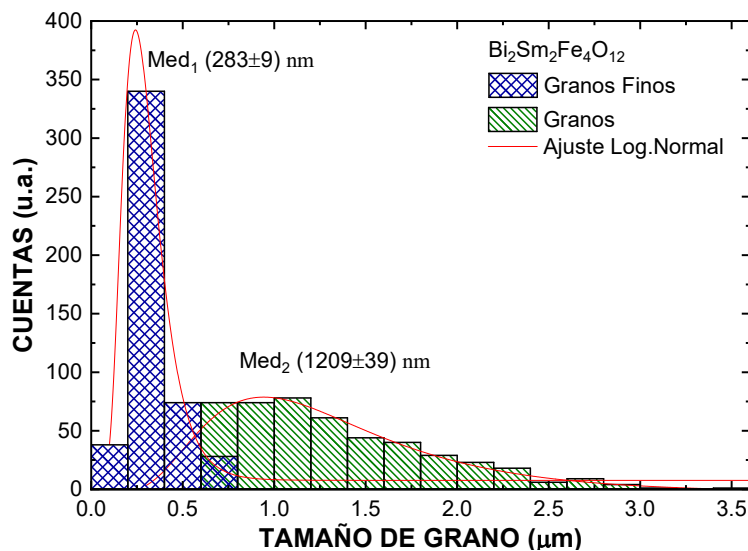
O<sub>2</sub> en el plano basal de la celda (a-c) y las diferencias entre las posiciones Wyckoff de cada elemento permitieron inferir la distorsión estructural encontrada.



**Figura 3-77:** Superficie y fractura del material cerámico  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$  a 810°C, micrografías obtenidas mediante (a) (c) electrones secundarios y (b) (d) electrones retrodispersados, respectivamente. (Autor)

Por medio del método de suma de enlace de valencia-SEV (suma alrededor de cada átomo de un compuesto) y cuyo valor es comparable con el estado de oxidación (valencia) de ese átomo, se pudo validar la estructura cristalina obtenida. En este caso específico, los octaedros  $FeO_6$  en el material  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$  tienen un SEV de 2.883, que sugieren el estado de oxidación 3+ del catión [129].

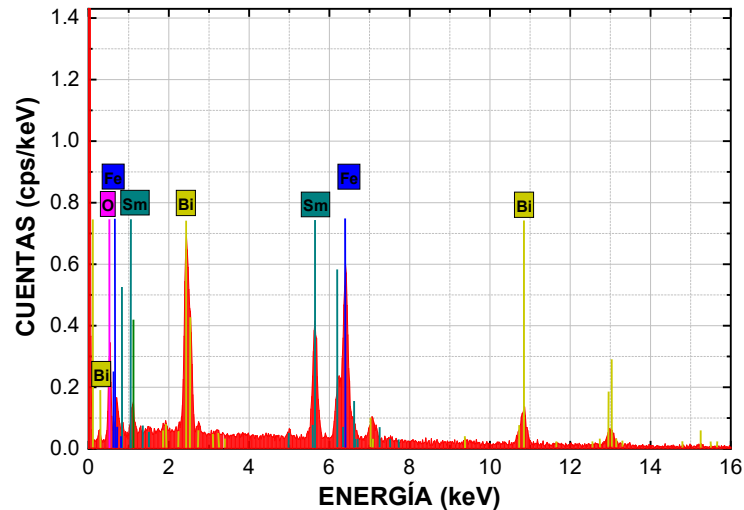
El valor de la densidad aparente ( $\rho = 6.36 \text{ g/cm}^3$ ) de la muestra fue obtenido mediante el método de inmersión, de acuerdo con la teoría de la sección 2.2. La densidad real (teórica) obtenida por la técnica de DRX para la celda unitaria es de ( $\rho_{\text{XRD}} = 7.94 \text{ g/cm}^3$ ). Por lo tanto, al comparar los dos valores la porosidad aproximada del 19.89%. Estos datos fueron obtenidos para la muestra después de ser cortada con un disco de diamante, seleccionando un segmento de la parte central del material en forma de paralelepípedo regular, como se observó en la Figura 2-28 (muestra que fue usada para las medidas eléctricas). Así, se comprobó que su densidad no es uniforme mediante la comparación de la porosidad superficial neta de las muestras cilíndricas (mostrada en la tabla 3-1) con el centro. Esto tuvo lugar debido al tipo de prensado, en cuyo caso los bordes son menos densos al haber un espacio pequeño entre el vástago de presión y el cuerpo de la matriz.



**Figura 3-78:** Tamaño de grano promedio analizado mediante medición directa de imágenes SEM y el uso del programa ImageJ. (Autor)

Las micrografías 3-77a y 3-77c tomadas con un aumento de 20 kx, muestran una microestructura con diferentes tamaños y formas de grano, con una superficie compacta y con comportamiento ante fractura por clivaje de tipo f-tr, como se definió en la Figura 2-20, lo que concordó con el alto porcentaje de porosidad, implicando que el material presentara facilidad de corte. Esta característica fue diferente a la observada en las muestras de las secciones 3.2.1 y 3.2.2, donde, debido a su alta densificación, el corte fue más difícil y se requirió un disco con filo de diamante de mayor revolución. Fueron notorios los límites de grano bien definidos, lo que permitió identificar tanto a nivel superficial como de fractura diferentes grados de difusividad intergranular, implicando respuestas eléctricas diferentes, puesto que los poros pudieron aumentar o disminuir la percolación eléctrica dependiendo

de si era un material de tipo conductor, semiconductor o aislante. Del mismo modo, las Figuras 3-77b y 3-77d permitieron confirmar la homogeneidad estructural, debido a que fueron resultado de la detección de electrones retrodispersados.



**Figura 3-79:** Espectro EDS promedio, obtenido por medio de la detección del haz de rayos X (Bruker X-Ray) producto de la incidencia de electrones en la superficie y fractura de la muestra  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$ . (Autor)

**Tabla 3-16:** Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. Error relativo porcentual.

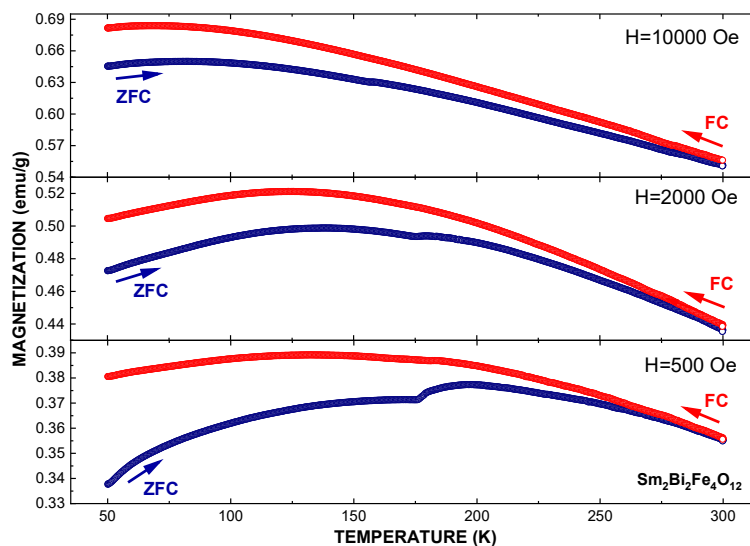
Átomo	wt.% (EDS)	wt. % (Calc.)	% RE.
$Bi^{3+}$	$37.63 \pm 1.17$	$36.85 \pm 0.01$	2.11
$Sm^{3+}$	$25.13 \pm 0.57$	$26.52 \pm 0.01$	5.24
$Fe^{3+}$	$18.55 \pm 0.53$	$19.70 \pm 0.01$	5.84
$O^{2-}$	$18.69 \pm 3.88$	$16.93 \pm 0.02$	10.40

La densificación volumétrica y las características morfológicas descritas tuvieron incidencia en el comportamiento eléctrico del material, desempeñando un rol importante en las propiedades ferroicas o magnetodieléctricas. Otro resultado importante, con fuerte influencia sobre la respuesta magnética, fue el cálculo del tamaño de grano a través del programa ImageJ, que en la Figura 3-78 evidencia claramente el dominio de dos diferentes tamaños de grano nanométrico (283 nm y 1209 nm). A partir de la Figura 3-79 y de la tabla 3-16, fue posible inferir que la composición del material está constituida sólo por los elementos utilizados y pesados estequiométricamente. Estos datos se extrajeron del

promedio de datos tomados en diferentes regiones de la muestra tanto en la superficie como las fracturas.

### **Análisis de la respuesta magnética**

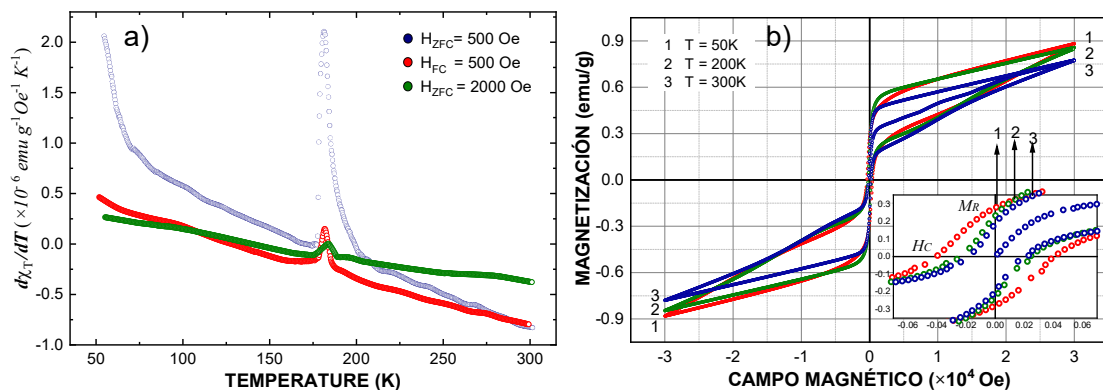
A un segmento de muestra sólido de 34.4 mg obtenido del material fracturado, le fueron aplicados campos magnéticos externos  $H$  de 500 Oe, 2000 Oe y 10000 Oe, en un régimen de temperatura entre 50 K y 300 K, siguiendo los procedimientos ZFC y FC, como se muestra en la Figura 3-80. Cuando el campo externo se aplicó después del enfriamiento del material, con el aumento de la temperatura, se observó un comportamiento de material magnetizado típico de materiales con ordenamiento ferromagnético. Sin embargo, en bajos campos magnéticos aplicados (500 Oe y 2000 Oe), alrededor de  $T = 177$  K se observó una anomalía que puede ser asociada a algún tipo de anisotropía magnetocristalina (o anisotropía de forma) relacionada con la variedad de tamaños de los granos y las diferencias en las interfases intergranulares. En campos  $H$  elevados, dicha anomalía tendió a desaparecer, ya que todos los dominios magnéticos (de los granos grandes, granos pequeños y de las interfases intergranulares), adquirieron la suficiente energía para alinearse al mismo tiempo con el campo aplicado.



**Figura 3-80:** Respuesta de magnetización en función de la temperatura del material  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$  sintetizado a  $810^\circ\text{C}$ , debido a un campo magnético aplicado de  $H = 500$  Oe, 2 kOe y 10 kOe. (Autor)



Para poner un poco más en evidencia el cambio en la curvatura debido a la anomalía observada en las curvas ZC y FC, se obtuvo la primera derivada de la susceptibilidad en función de la temperatura (Figura 3-81a), donde se corroboró la ocurrencia de la anomalía anteriormente mencionada. No se descarta la posibilidad que con el cambio de la tierra rara se haya generado un desplazamiento de la temperatura de Morin (comportamiento antiferromagnético a temperaturas inferiores a la transición de este tipo).



**Figura 3-81:** (a) Derivada de la susceptibilidad en función de la temperatura para las curvas ZFC (500 Oe y 2 kOe) y FC (500 Oe), revelando cambios de concavidad. (b) Magnetización en función del cambio del campo magnético aplicado (de  $-30 \text{ kOe}$  a  $30 \text{ kOe}$ ) a temperaturas fijas de 50 K, 200 K y 300 K del material  $\text{Bi}_2\text{Sm}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  sintetizado a  $810^\circ\text{C}$ . El inserto representa un aumento de una región a bajos campos, revelando la ocurrencia de comportamiento de histéresis con coercitividad débil. (Autor)

La existencia de dos posibles contribuciones magnéticas por defectos microestructurales concordó con lo visto en la Figura 3-81b. Generalmente, en dominios muy pequeños, el campo coercitivo suele ser alto. Existe la posibilidad de encontrar granos con monodominios pero solo ocurre con tamaños de grano menores a  $\sim 100 \text{ nm}$ . Cuanto mayor sea el tamaño de grano, este tendrá más de un dominio. Por tanto, la coercitividad se vio influenciada fuertemente por el tamaño de dominio, de manera que una alta anisotropía implicó mayor coercitividad. Del mismo modo, es interesante observar que el tamaño de grano fue un factor determinante en la respuesta magnética, ya que si los granos son demasiado grandes no hay limitación suficiente de las paredes de dominio magnéticas, haciendo más difícil la orientación de los momentos magnéticos. De igual forma, si son demasiado pequeños se dificulta la orientación de los mismos, lo que llevó a cambios en la orientación estructural magneto-cristalina.

Es destacable el comportamiento casi lineal con pendiente positiva en el régimen donde por lo general hay ocurrencia de saturación en los materiales ferromagnéticos. Este resultado también se había observado en sustituciones del 20% de Sm en el sitio del Bi reportado por E. Gil et al [30], donde la no aparición de una saturación rigurosa limitó la obtención del momento magnético efectivo. Este fenómeno suele evidenciarse cuando hay presencia de granos submicrométricos que inducen efectos de deslocalización de los dominios magnéticos en zonas como los bordes o superficie de las muestras, asemejándose dicho comportamiento al de materiales paramagnéticos, siendo posibles contribuyentes de la característica frustrada del sistema que se manifiesta en la irreversibilidad de las curvas ZFC-FC. De lo anterior, se pudo deducir que la característica ferromagnética se originó en los granos micrométricos y en el carácter superparamagnético en los granos submicrométricos.

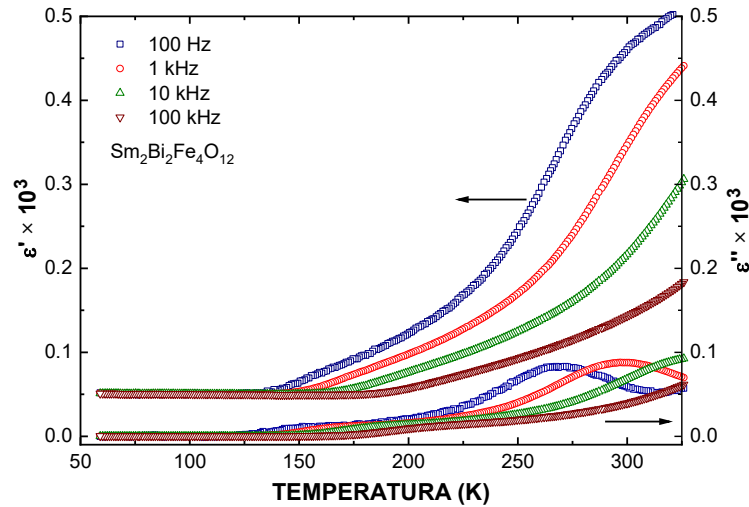
### **Análisis de la respuesta eléctrica**

La primera respuesta eléctrica analizada fue la variación de la permitividad eléctrica ( $\epsilon'$  representa la permitividad real y  $\epsilon''$  representa el factor de pérdida dieléctrica) en función de la temperatura ( $50 \text{ K} < T < 325 \text{ K}$ ), con la frecuencia como parámetro fijo. En la Figura 3-82 se percibió la existencia de dos aparentes relajaciones dieléctricas, que al ser analizadas con el uso de la ecuación de Arrhenius 3.16, obtenida a partir de la ecuación 1.8, se evidenció una anomalía a 116 K con energía de activación  $E_A = 0.34 \text{ eV}$  (ver Figura 3-83a) y otra a 225 K con energía de activación  $E_A = 0.58 \text{ eV}$  (ver Figura 3-83b).

$$f = f_0 e^{-E_A/k_B T}, \quad (3.16)$$

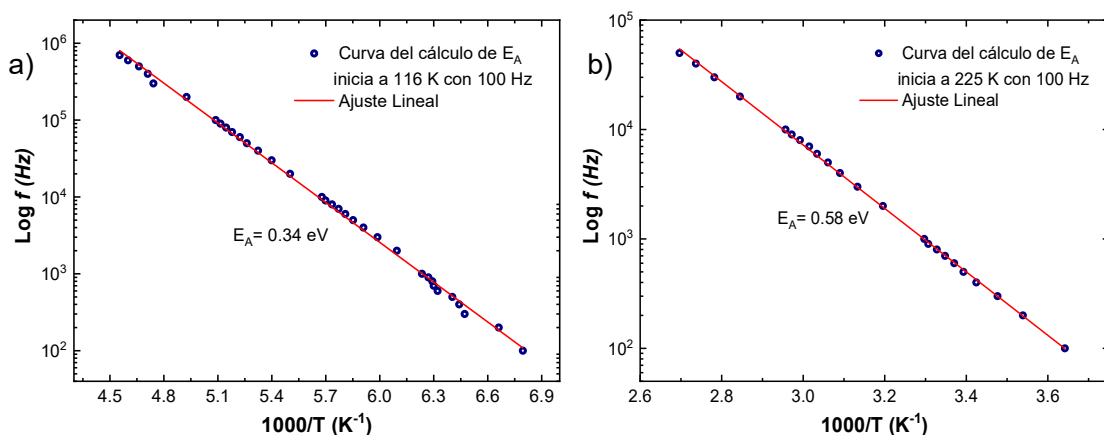
donde,  $f$  es la frecuencia fija de medición,  $f_0$  es el factor pre-exponencial,  $T$  es la temperatura de resonancia o en la que se presenta el máximo de cada anomalía y  $k_B$  es la constante de Boltzman.

Los valores levemente más altos a lo largo de las curvas de permitividad  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  a bajas frecuencias, fueron debidos a la superposición de varias contribuciones dadas por diversos factores como vacancias de oxígeno, acumulación de distorsiones interfaciales y carga espacial, es decir, acumulación de electrones libres en los electrodos, granos y límites intergranulares que reducen la resistividad a estas frecuencias y altas temperaturas. Además, hay otros mecanismos de polarización que se presentaron a estas frecuencias (ver Figura 1-12), mientras que a altas frecuencias la respuesta de los mecanismos de polarización y demás contribuciones que tuvieron pequeños tiempos de relajación dejaron de contribuir (por ejemplo, los dipolos eléctricos inerciales no se alinearon con el campo).



**Figura 3-82:** Permitividad eléctrica real  $\epsilon'$  (izquierda) e imaginaria  $\epsilon''$  (derecha) en función del cambio de la temperatura del material  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$  sintetizado a  $810^\circ C$ , con valores fijos de frecuencia:  $f= 100\text{ Hz}, 1\text{ kHz}, 10\text{ kHz}$  y  $100\text{ kHz}$ . (Autor)

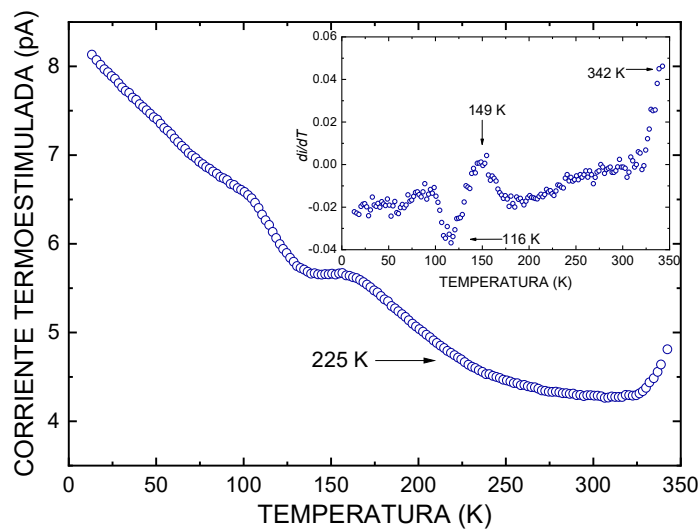
Este efecto tuvo lugar a frecuencias superiores del orden de 10 GHz, en donde los mecanismos de polarización iónica (por modos fonónicos o por polarización de enlaces químicos) y polarización electrónica (por el desplazamiento del núcleo de su centro de simetría) dominaron ante dicha respuesta (ver Tabla 1-2). Parte de estas contribuciones determinaron comportamientos no homogéneos que obedecieron a pequeñas contribuciones en la respuesta neta, dadas por procesos de polarización tipo Maxwell-Wagner, lo que implicó efectos de conducción en la respuesta dieléctrica que aparecen generalmente en perovskitas que contienen tierras raras.



Fuente: Autor

**Figura 3-83:** Gráficas de Arrhenius. Frecuencia a la temperatura de resonancia en función de  $1000/T$ , extraída de la pérdida dieléctrica de la Figura 3-82 (de 100 Hz a 50 KHz).

Este modelo también pudo ser asociado a los factores pre-exponenciales encontrados en cada anomalía,  $f_o = 10^{13.77}$  para la anomalía que inicia a  $T = 116$  K y  $f_o = 10^{12.55}$  para la anomalía que inicia a  $T=225$  K (temperaturas de inicio a  $f=100$  Hz), lo cual pareció indicar que las transiciones obedecieron a polarización iónica (asociada con la polaridad de los enlaces químicos procedente de vibraciones reticulares o modos fonónicos). A pesar de todas estas contribuciones debidas a defectos e inhomogeneidades, es indispensable aclarar que la respuesta propia del material dejó entrever posibles relajaciones tipo Debye que respaldan las curvas características con la ubicación exacta de los picos, obtenidas para las dos anomalías en donde se calculan las energías de activación, que a su vez permiten determinar los tipos de mecanismos de relajación presentes (ver tabla 1-1).



**Figura 3-84:** Corriente piroeléctrica del material  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$  sintetizado a  $810$  °C. (Autor)

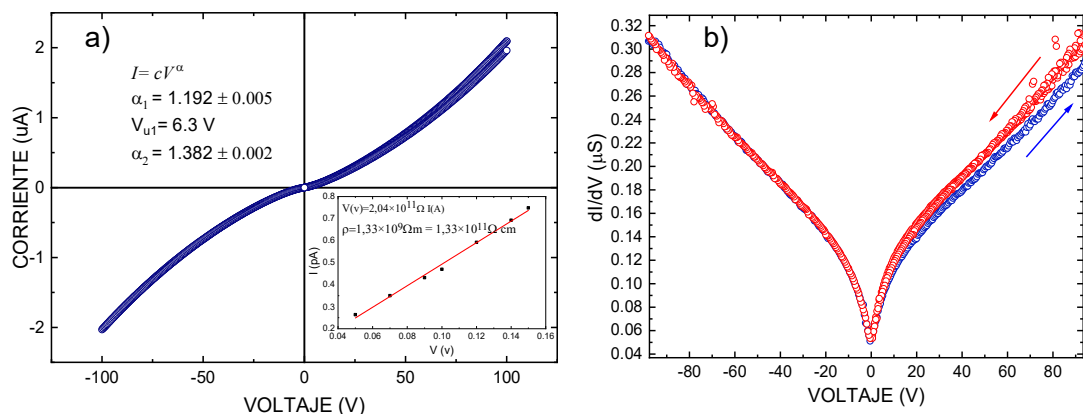
En muchas ocasiones la ocurrencia de esta primera anomalía se relaciona con una transición ferroeléctrica a paraeléctrica y la segunda anomalía dada a temperaturas más elevadas se relaciona con transiciones debidas al cambio de orden magnético (paramagnético a ferromagnético). Esto se pudo correlacionar con la variación en la corriente termoestimulada observada a 149 K en la curva piroeléctrica de la Figura 3-84, y el cambio a 342 K observado con más detalle en el recuadro de esta misma figura [96].

El aumento de  $\epsilon'$  con la temperatura observado en la Figura 3-82, se pudo atribuir a la relación directa entre el movimiento térmico de las moléculas con la polarización de orientación. Los dipolos no recibieron la energía suficiente para orientarse a bajas temperaturas, pero el aumento de la temperatura facilitó dicha orientación, lo que generó un crecimiento en el valor de la polarización por orientación y, en consecuencia, de la

constante dieléctrica  $\epsilon'$ . El aumento de  $\epsilon'$  también se debió parcialmente al aumento del grado de cristalinidad [130].

La medida I-V a temperatura ambiente fue llevada a cabo con un electrómetro DC Keithley-6517A y un porta-muestra con contactos de plata recubiertos en oro (diseñado por el autor), adaptado al sistema criogénico Janis VPF-475 y al controlador de temperatura Lake Shore modelo 332. Estas medidas eléctricas se realizaron mediante la técnica de dos puntas y recubriendo con plata los dos lados de mayor área de la muestra en forma de paralelepípedo regular ( $2.20 \times 4.30 \times 1.00$ ) mm<sup>3</sup>.

A partir de esta medición se pudo obtener esta curva I-V de la Figura 3-85a, donde se visualizó cómo varía la corriente al someter la muestra en estudio a una diferencia de potencial en un rango entre -100 V y 100 V, evidenciando la aparición de barreras Schottky formadas por los límites de grano que, por lo general, son las responsables de la no linealidad observada. Estas barreras se idealizaron como microuniones, donde la respuesta de cada par de granos presentó un comportamiento similar al de dos diodos Zener consecutivos. Los límites de grano (ver Figura 2-6), tendieron a comportarse como circuitos RC en paralelo modificando la corriente que cruza por ellos, de tal forma que su comportamiento es muy próximo al de diodos de tipo varistor, puesto que, con la aplicación de altos voltajes, la resistencia adoptó una tendencia cercana al comportamiento óhmico. En este régimen el valor de no linealidad es de 1.382 (un poco alejado del 1 ideal en materiales óhmicos), considerando que a bajos voltajes dicho comportamiento se acercó más a la linealidad con un coeficiente de 1.192 que proporcionó un voltaje umbral o de cambio de curvatura de  $V = 6.3$  V, como se muestra en la Figura 3.85a.

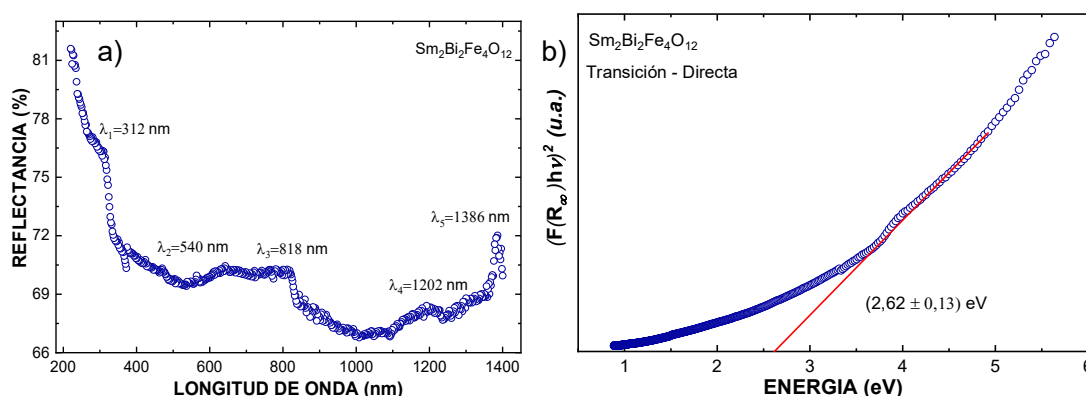


**Figura 3-85:** (a) Dependencia de la corriente con el cambio de la diferencia de potencial  $I(V)$ , del material  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$  sintetizado a  $810^\circ C$ . (b) Respuesta de la conductancia  $\partial I/\partial V$  debido al cambio del voltaje aplicado  $V$ . (Autor)

A partir de los datos de la curva I-V fue posible calcular el comportamiento de la conductividad con el cambio de la diferencia de potencial o campo eléctrico aplicado, lo que proporcionó una visión de la disminución de la resistividad con el aumento del voltaje aplicado tanto para valores positivos como negativos, resultando un comportamiento en cierto grado simétrico, con posible transición conductiva al presentar tunelamiento interbandas.

### **Análisis de la respuesta óptica**

La interacción de un amplio rango de emisiones ondulatorias de diversas frecuencias aplicadas mediante la técnica UV-Vis-IR, con la superficie de la muestra, permitió establecer el valor experimental del gap de energía óptico en configuración directa de  $E_g = 2.62$  eV, que correspondió a un material semiconductor (cercano a la banda prohibida de nanopartículas de CdS), dato comparable con los valores de resistividad que se obtuvieron para la muestra a temperatura ambiente y a través del método de Kubelka–Munk, aplicado mediante la propuesta de V. Kumar et al. (ver Figura 3-86b). Del mismo modo se identificó la ocurrencia de tres regiones predominantes que presentaron cambios localizados de absorción  $\lambda_1 = 312$  nm ( $E_1 = 3.96$  eV),  $\lambda_3 = 818$  nm ( $E_3 = 1.51$  eV) y  $\lambda_5 = 1386$  nm ( $E_5 = 0.89$  eV), observados en la Figura 3-86a y que se pueden ubicar en la Figura 3-86b. Conforme se discutió para anteriores materiales, estos regímenes corresponden a excitaciones debidas a transiciones electrónicas entre la banda de valencia y conducción. Estas regiones características eran de esperarse en este tipo de estructuras, ya que se relacionan con la simetría del grupo espacial Pnma, que posibilitó la presencia de vibraciones en los enlaces  $O_{2P}-Bi_{6P}, Sm_{5d} (E_5)$ ,  $O_{2P}(2)-Fe_{3d} (E_3)$  y  $O_{2P}(1)-Fe_{3d} (E_1)$  [131].



**Figura 3-86:** (a) Medida de la reflectancia difusa y, (b) análisis Kubelka-Munk con el cálculo del gap de banda óptico del material  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$  sintetizado a  $810^\circ C$ .

### 3.3.3 $\text{Bi}_2\text{Eu}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$

La sustitución de Europio en el sitio A de la estructura de la ferrita de Bismuto  $\text{BiFeO}_3$ , tuvo como objeto buscar nuevas características en sus propiedades, tales como la posibilidad de tener estabilidad en su respuesta multiférrica o nuevos comportamientos que fueran óptimos para su uso en nuevas tecnologías. Sin embargo, a pesar de haber tenido éxito en la obtención de una muestra monofásica  $\text{Eu}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12} > 98\%$ , dicha sustitución redujo la temperatura a la que se presenta el estado multiférrico. Por otro lado, el índice alto de volatilidad del Bismuto dificultó su fácil reacción con los demás elementos usados, inclusión de sus átomos en la estructura en el sitio esperado, en la baja temperatura de fusión del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con los demás óxidos precursores y no permitió una buena densificación del material por el método de reacción de estado sólido. A continuación, se muestran las caracterizaciones efectuadas a esta muestra, en donde, como se mencionó al inicio del capítulo, se usaron óxidos precursores  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de alta pureza.

#### Análisis estructural, composicional y morfológico

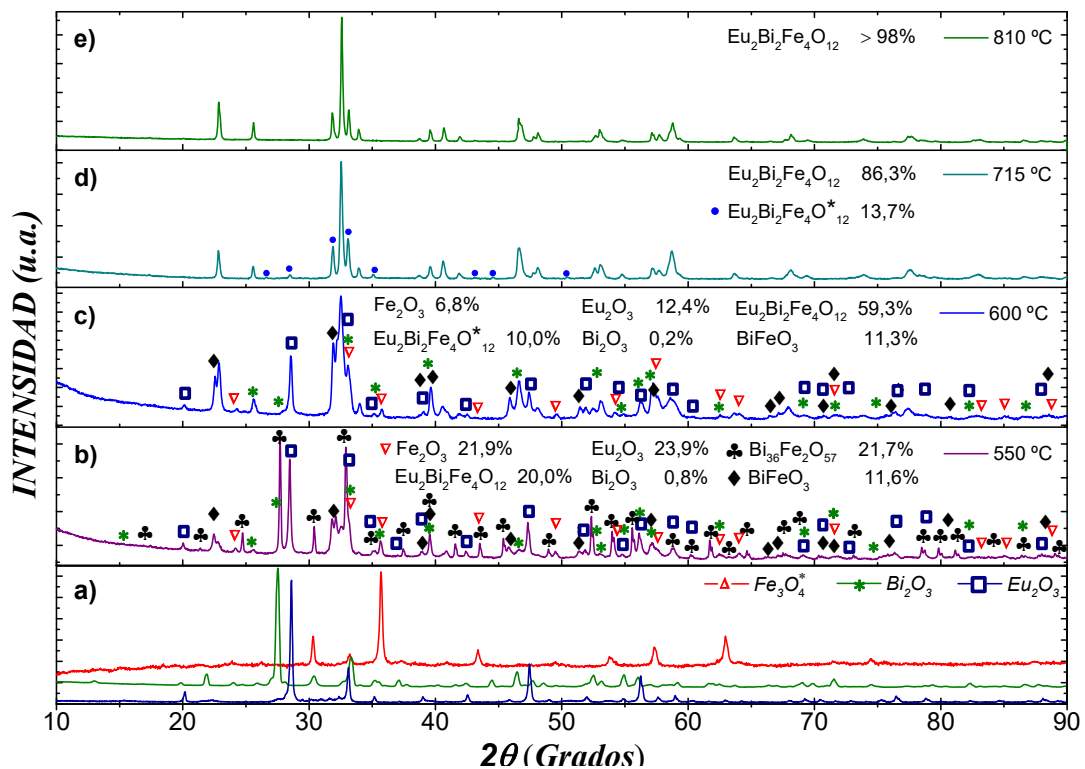
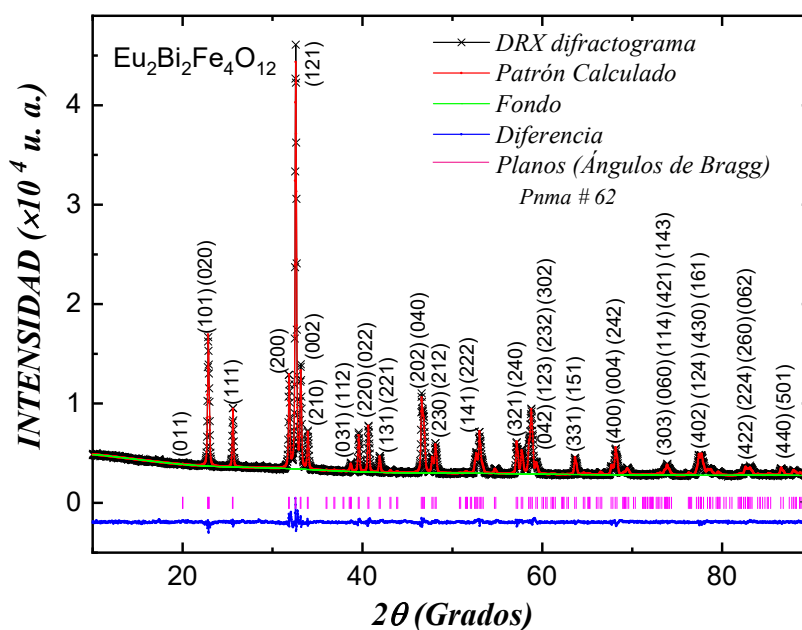


Figura 3-87: Evolución estructural durante los tratamientos térmicos aplicados para obtener la fase cristalográfica del cerámico  $\text{Bi}_2\text{Eu}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ . (Autor)

Los resultados del análisis estructural de las muestras se obtuvieron mediante medida directa no destructiva de DRX, realizada en el equipo PANalytical X'pert PRO MPD, mencionado en la sección 2.3.1. La Figura 3-87 contiene un análisis detallado de la evolución estructural a las diferentes temperaturas de síntesis aplicadas para llegar al máximo punto de sinterización logrado por el método de reacción de estado sólido.

Durante el proceso térmico de síntesis a la temperatura de 550 °C se observó una mezcla de las fases iniciales de los precursores junto con la aparición de fases intermedias, entre ellas un 20% de la fase cristalográfica esperada. Se percibió que el trióxido de Bismuto es el primero en integrarse en otras fases, debido a su baja temperatura de disociación y de fusión, en comparación con el precursor  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  del que aún se tuvo una presencia del 23.9%. Por otro lado,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se descompuso en 21.9 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y en  $\text{FeO}$ , este último formó parte de fases intermedias encontradas  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$  (21.7%) y de  $\text{BiFeO}_3$  (11.6%).



**Figura 3-88:** Patrón DRX del compuesto cerámico  $\text{Bi}_2\text{Eu}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  a 810°C y su respectivo refinamiento Rietveld obtenido mediante el programa GSAS. La línea de color azul muestra la diferencia entre el patrón experimental (símbolo) y el dato refinado (línea sólida). (Autor)

En la siguiente etapa del proceso térmico a 600 °C, fue notoria la fuerte integración entre los elementos químicos que hicieron parte de la reacción térmica, mostrando una primera etapa de presinterización con predominancia en un alto porcentaje (86.3%) de dos fases estructurales diferentes de  $\text{Bi}_2\text{Eu}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , cuyo mayor porcentaje (59.3%) pertenece a la fase cristalográfica Pnma (#62). Luego del tratamiento térmico a 715 °C sólo persisten dos



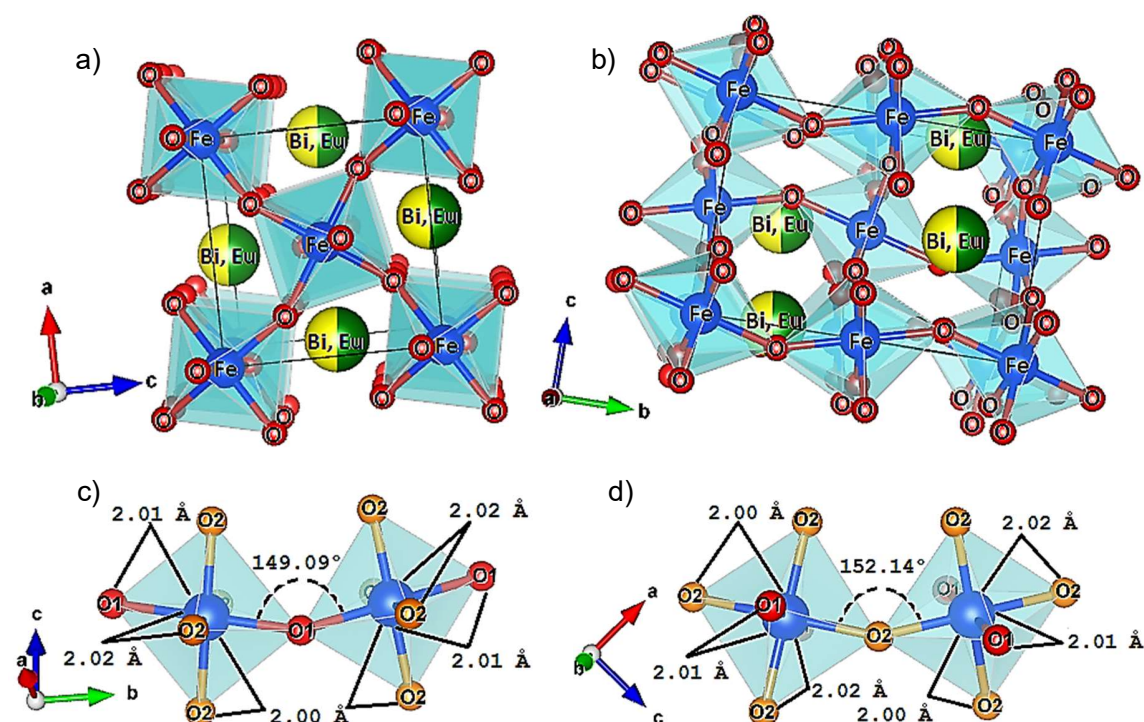
fases estructurales pertenecientes a la fórmula estequiométrica esperada, pero con pequeñas diferencias en el grupo espacial como se observó en la Figura 3-87d. Por último, a la temperatura aplicada a la muestra de 810 °C se logró la obtención de una fase cristalográfica mayoritaria y superior al 98%, como se presentó en la Figura 3-87e.

**Tabla 3-17:** Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del compuesto cerámico Bi<sub>2</sub>Eu<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.

Átomos	Sitio de Wyckoff	Sitio de Simetría	Coordenadas Atómicas			Grupo especial <i>Pnma</i> (62) Parámetros de Celda
			x	y	z	
Eu, Bi	4c	m	0.0509(1)	0.2500	0.4916(4)	$a = 5.6251(1) \text{ \AA}$
Fe	4a	-1	0.0000	0.0000	0.0000	$b = 7.7626(1) \text{ \AA}$
O <sub>1</sub>	4c	m	0.4783(1)	0.2500	0.5965(18)	$c = 5.4120(1) \text{ \AA}$
O <sub>2</sub>	8d	1	0.3009(17)	0.0346(14)	0.1976(18)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$

Factores de confianza:  $\chi^2 = 2.510$ ,  $R(F^2) = 5.33\%$ ,  $R_p = 1.85\%$  y  $R_{wp} = 3.64\%$

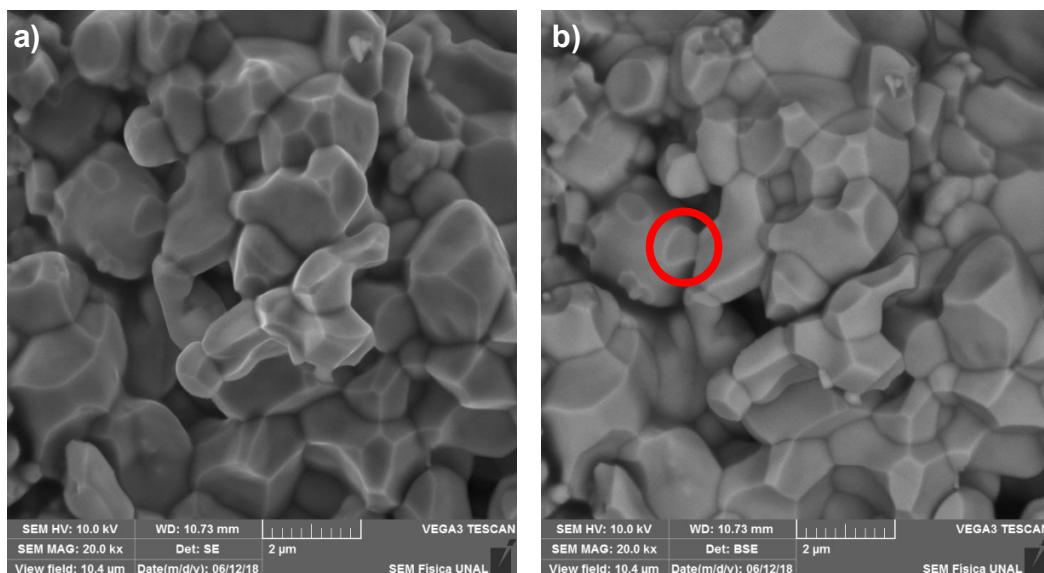
**DRX-Densidad: 7.99 g/cm<sup>3</sup>**



**Figura 3-89:** Estructura obtenida de los datos extraídos mediante el refinamiento Rietveld. Se muestran en **a,b** los octaedros en los planos *a-c* y *c-b*, respectivamente. En **c,d** se muestran los ángulos de inclinación de los octaedros y las distancias interatómicas. (Autor)

El análisis Rietveld se llevó a cabo en los datos de la Figura 3-87e, obteniendo de nuevo el grupo espacial Pnma (#62) como estructura de cristalización más estable. Este resultado coincidió con el obtenido para todos los materiales analizados en este documento y la predicción hecha mediante el cálculo del factor de tolerancia  $\tau_G$ . Los datos de la celda unitaria extraídos por medio del análisis Rietveld fueron consignados en la tabla 3-17, donde  $(x, y, z)$ ,  $(\alpha, \beta, \gamma)$  y  $(a, b, c)$  representan las posiciones atómicas, los ángulos entre las coordenadas de la celda y los parámetros de red, respectivamente. Un análisis de los datos de refinamiento y el uso del ancho a media altura de pico usado en la ecuación de Scherrer (2.6) permitió obtener un tamaño de cristalito promedio de  $47.3 \pm 18.2$  nm.

Los factores de confianza  $\chi^2$ ,  $R(F^2)$ ,  $R_p$  y  $R_{wp}$  presentados en la tabla 1 fueron determinantes para afirmar la veracidad del grupo espacial encontrado. Además, las posiciones atómicas de los cationes Eu y Bi no se encontraban en el sitio ideal  $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ , mostrando la ocurrencia de distorsiones octaédricas. De nuevo fue notoria la inclinación de los octaedros en fase a lo largo del eje  $b$  (ver Figura 3-89a) y al observar la distribución de los oxígenos a lo largo del eje  $a$  en la Figura 3-89b, fue evidente un pequeño cambio de inclinación de los octaedros, proporcionando inclinaciones fuera de fase como las observadas en la Figura 1-3b, llegando a obtener una notación de Glazer  $a^-b^+a^-$ , típica en este tipo de estructuras, según lo observado en los resultados de las secciones anteriores.

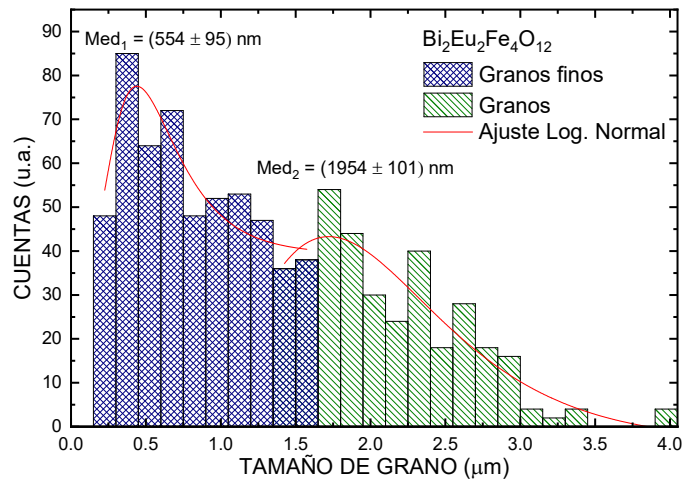


**Figura 3-90:** Micrografías de fractura del material  $Bi_2Eu_2Fe_4O_{12}$  a  $810^\circ C$ , tomadas mediante (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados. (Autor)

Una característica singular en este caso es la existencia de dos ángulos de rotación Fe-O<sub>1</sub>-Fe y Fe-O<sub>2</sub>-Fe con valores similares. A pesar de ello, este tipo de inclinaciones no dieron cuenta de polarización catiónica por desplazamiento del ion Fe<sup>3+</sup>, en concordancia con la teoría que fundamenta la no presencia de ferroelectricidad a temperatura ambiente en grupos estructurales centro-simétricos como lo es el Pnma (#62). Las leves diferencias entre la distancia de enlace Fe – O<sub>1</sub> (2,01 Å) y Fe – O<sub>2</sub> (2.00 Å y 2.02 Å) mostrados en las Figuras 3-89c y 3-89d, fueron suficientes para generar distorsiones correlacionadas con las diferencias en los radios iónicos de los cationes del sitio A de la estructura tipo perovskita Eu<sup>3+</sup>(1.12 Å), Bi<sup>3+</sup>(1.17 Å) y en el catión del sitio B, Fe<sup>3+</sup>(0.58 Å).

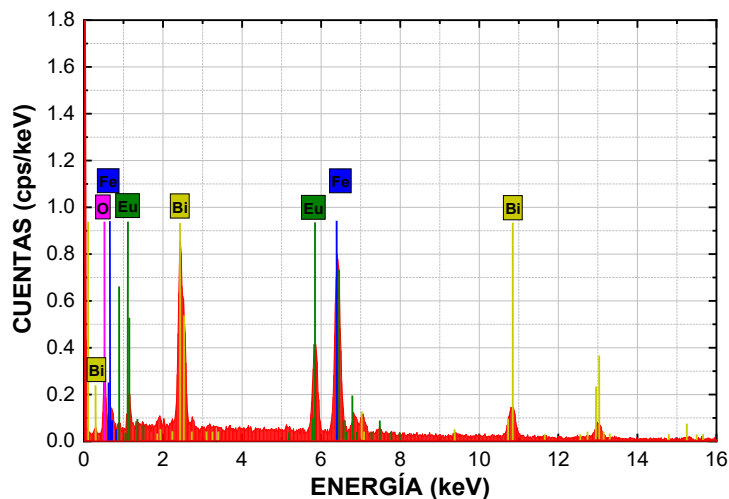
Las características microestructurales del material mostradas en la Figura 3-90, fueron tomadas mediante micrografías SEM, luego de ser fracturado por medio de un golpe seco con un punzón y martillo, procurando la propagación de la grieta por clivaje y produciendo fractura intergranular. La Figura 3-90a corresponde a un barrido homogéneo por electrones, cuya interacción generó electrones secundarios que fueron captados por el sensor. Del mismo modo, la Figura 3-90b se obtuvo mediante la detección de electrones retrodispersados, como se describió en la sección 2-4 de técnicas experimentales. En ambos casos el barrido tuvo lugar en la misma región superficial de la fractura, lo que permitió observar una distribución de varios tamaños de granos en forma poliédrica, desde submicrométricos hasta un poco más de 2 μm, con una apariencia porosa que concordó con el cálculo del porcentaje de porosidad de 19.44 % mostrado en la tabla 3-1 y medido mediante la técnica descrita en la sección 2.2. Era de esperarse que la porosidad del material contribuyera a la respuesta eléctrica, puesto que, con el simple hecho de evaluar las contribuciones dieléctricas, una interfaz grano-aire-grano (resistivo-capacitiva, en paralelo) e irregularidades presentadas por el contacto intergranular débil e inhomogéneo coexistieron con la respuesta propia de los granos, causando cambios en el flujo eléctrico y afectando la intensidad de la respuesta eléctrica.

Además de haber observado el tamaño de las porosidades que oscilaron en rangos cercanos a 1 μm, el tamaño de grano fue estimado por medio de la técnica de intersecciones mostrada en el capítulo 2. El ajuste de estos datos mediante análisis basado en una distribución log-normal (líneas rojas, Figura 3-91), permitió establecer la ocurrencia de dos tamaños medios de grano en las dos distribuciones de la Figura 3-91, submicrométricos (554 ± 95 nm) y micrométricos (1954 ± 101 nm). La diferencia entre tamaños de grano incide directamente sobre la respuesta magnética, ya que se pueden presentar diferencias en el tiempo de respuesta y orientación de los momentos magnéticos.



**Figura 3-91:** Tamaños de grano promedio obtenido mediante medición directa en las imágenes SEM. (Autor)

La Figura 3-90b (BSE) no reveló diferencias significativas en el contraste entre los granos, lo que sugirió que tienen la misma composición química. El análisis por espectrometría EDS da una idea de la proximidad en porcentaje másico de los elementos químicos de la muestra y lo esperado de acuerdo con la fórmula composicional  $Bi_2Eu_2Fe_4O_{12}$ . Los resultados se presentan en la Figura 3-92 y en la tabla 3-18, junto con el cálculo de la diferencia relativa porcentual entre el cálculo estequiométrico y el resultado experimental semicuantitativo del porcentaje en peso por elemento.

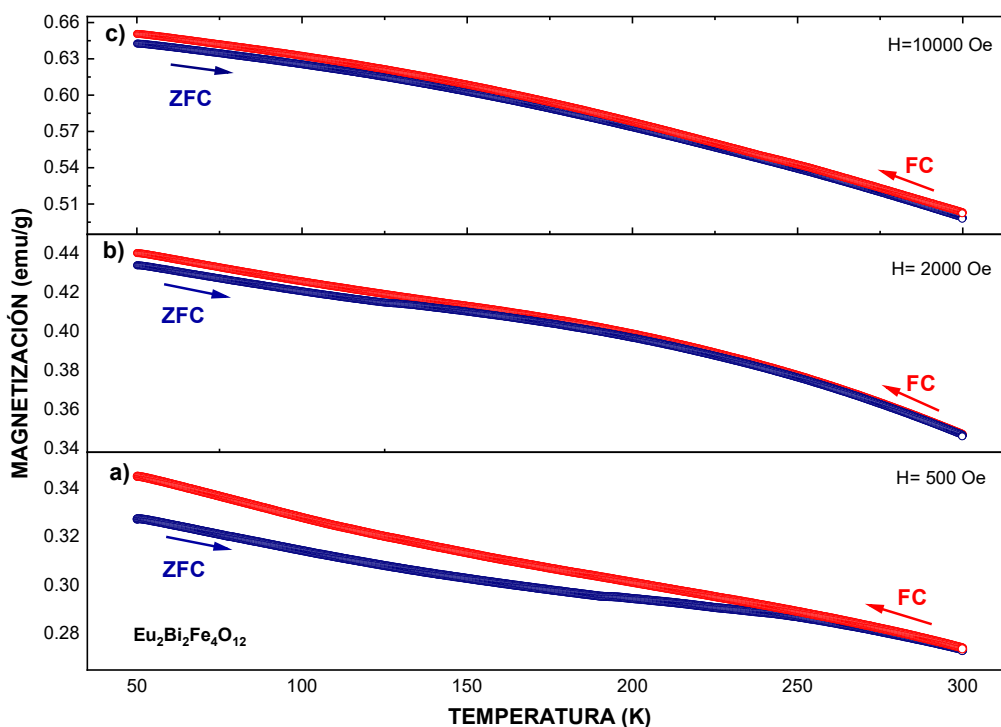


**Figura 3-92:** Espectro EDS promedio, obtenido por medio de la detección del haz de rayos X (Bruker X-Ray) producto de la incidencia de electrones en la superficie y fractura de la muestra  $Bi_2Eu_2Fe_4O_{12}$ . (Autor)

**Tabla 3-18:** Análisis composicional, wt. % (EDS) – porcentaje en peso (tipo de detector: XFlash 410), wt. % (Calc.) porcentaje en peso (calculado por estequiometría), RE. Error relativo porcentual.

Átomo	wt.% (EDS)	wt. % (Calc.)	% RE.
$Bi^{3+}$	$36.67 \pm 1.07$	$36.75 \pm 0.03$	0.22
$Eu^{3+}$	$24.26 \pm 0.64$	$26.72 \pm 0.01$	9.21
$Fe^{3+}$	$18.64 \pm 0.49$	$19.64 \pm 0.02$	5.09
$O^{2-}$	$20.44 \pm 3.83$	$16.88 \pm 0.01$	21.09

**Análisis de la respuesta magnética**



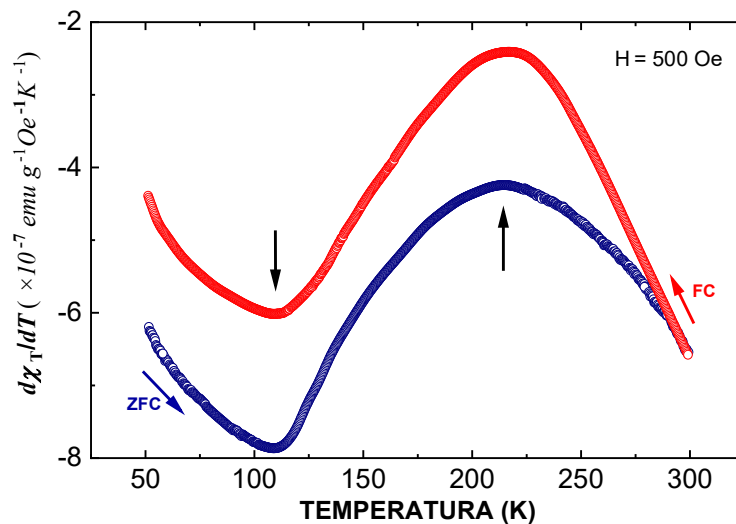
**Figura 3-93:** Magnetización ZFC y FC, M (T), con campos aplicados H de (a) 500 Oe, (b) 2000 Oe y (c) 10000 Oe. (Autor)

Las medidas de magnetización en función de la temperatura, mostradas en la Figura 3-93, evidencian el carácter magnetizado e irreversible del material, sin haber tenido la posibilidad de establecer la temperatura de bloqueo, ya que esta se encontró por encima del límite de temperaturas del equipo utilizado (300 K). Su ocurrencia sugirió la presencia de desórdenes magnetocristalinos que influyeron en el proceso de enfriamiento y

calentamiento del material, que en cierto grado pueden ser influenciados por anisotropía a lo largo de los ejes cristalinos no sincronizados con la aplicación del campo externo y con el cambio térmico, afectando la respuesta de los momentos magnéticos. En otras palabras, este tipo de desorden pudo inducir pseudo orientaciones en los espines ferromagnéticos de la celda cristalina, que respondieron de manera diferente en tiempo y temperatura. Por otro lado, la existencia de anisotropía propiciada por el tamaño geométrico y forma de los granos también fue un factor aportante a este tipo de irreversibilidad magnética.

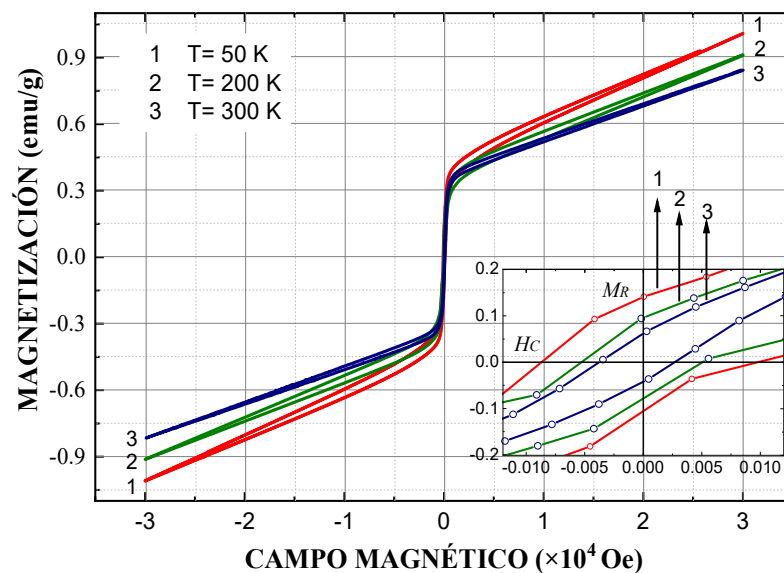
La curva de magnetización decrece suavemente con el aumento de la temperatura, justificando la disminución de los parámetros magnéticos de las curvas de histéresis mostrados en la Figura 3-95 y que se discutirán en el siguiente párrafo. Además, todas las medidas reflejaron la ocurrencia de ordenamiento ferromagnético, demostrando que en el rango de temperaturas en el cual fueron efectuadas las mediciones la respuesta magnética se encontró por debajo de la temperatura de Curie.

La derivada de temperatura de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura (ver Figura 3-94), permitió identificar dos anomalías en las temperaturas  $T=113$  K y  $T=220$  K que pudieron estar asociadas con transiciones atribuidas a reorientaciones de espín típicas en octoferritas, como resultado de presencia de efectos magnetoeléctricos dinámicos llamados electromagnones [132]. Estos efectos serán discutidos posteriormente con el respaldo dado por las medidas dieléctricas.



**Figura 3-94:** Derivada de la susceptibilidad en función de la temperatura de las curvas ZFC y FC con un campo aplicado  $H$  de 500 Oe y la presencia de dos concavidades. (Autor)

Las curvas de histéresis magnética a 50 K, 200 K y 300 K (ver Figura 3-95), revelaron la ocurrencia de ferromagnetismo débil con valores de campo coercitivo  $H_C = 91.87, 51.01$  y  $38.17$  Oe, y de magnetización de remanencia  $M_R = 0.14, 0.09$  y  $0.05$  emu/g, respectivamente (ver recuadro de la Figura 3-95). La no obtención de saturación y la tendencia lineal con pendiente positiva en el régimen de campos aplicados de hasta  $\pm 30$  kOe, son respuestas particulares de materiales policristalinos con inhomogeneidad granular, donde los granos submicrométricos pueden disminuir en gran medida el tamaño de los dominios magnéticos, al extremo de que algunos tienden a presentar monodominios ferromagnéticos que disminuyen la posibilidad de respuesta de orientación simultánea bajo la aplicación de un campo magnético externo variable, dando origen a la contribución de comportamientos semejantes al paramagnetismo entre dominios ferromagnéticos. Esto también se le puede asociar a la respuesta de ciertos cúmulos de fase líquida intergranular de menor tamaño (ver círculo rojo, Figura 3-90b), debidos a la baja sinterización de los granos originados por la utilización del método convencional de síntesis por reacción de estado sólido (limitado por las características del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  discutidas en el inicio de esta sección). Es probable que esta contribución superparamagnética se pueda eliminar al producir el material mediante métodos de síntesis más sofisticados, que permitan sinterizar los granos a más bajas temperaturas (método de molienda con molino de altas energías combinado con el método de Spark-Plasma, por ejemplo).



**Figura 3-95:** Isothermas de magnetización en función del campo aplicado  $-30 \text{ kOe} < H < 30 \text{ kOe}$  a 50, 200 y 300 K de la muestra cerámica  $\text{Bi}_2\text{Eu}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ . En el recuadro se muestra un aumento de la región a bajos campos. (Autor)

Como consecuencia de lo discutido en el párrafo anterior, la no obtención de saturación neta de los momentos magnéticos llevó en este trabajo a definir la *magnetización de saturación aparente* ( $M_{SA}$ ), como el valor de magnetización obtenido a partir de la extrapolación de la tendencia lineal positiva hacia el eje vertical, cuyo punto de corte fue  $M_{SA} = 0.45$ ,  $0.40$  y  $0.38$  (emu/g) para las temperaturas de las isothermas a 50 K, 200 K y 300 K, respectivamente. De esta forma se pudo establecer que los valores de campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación aparente disminuyeron con el aumento de la temperatura, siguiendo la tendencia observada en las curvas ZFC y FC de magnetización en función de la temperatura y que tuvo lugar debido al acercamiento gradual hacia la temperatura de Curie que, como se dijo anteriormente, debe encontrarse por encima de los 300 K.

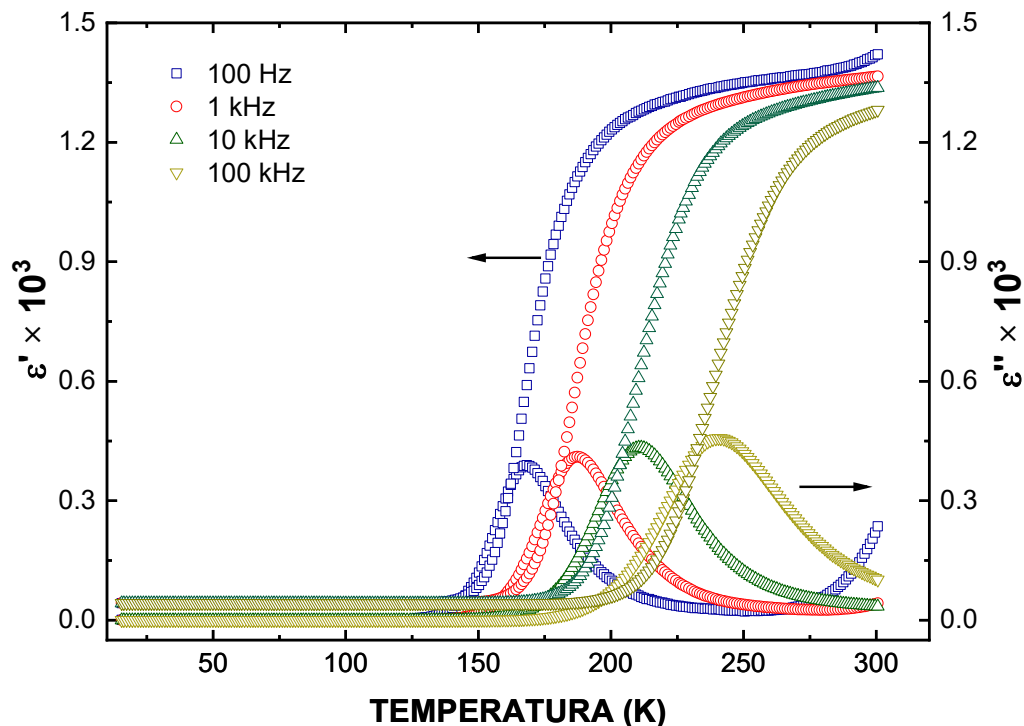
### **Análisis de la respuesta eléctrica**

Las mediciones de impedancia compleja en función de la temperatura, con la frecuencia como parámetro fijo mostradas en la Figura 3-96, representaron la dependencia de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  con el cambio ascendente de la temperatura para varias frecuencias, en donde se pudo observar el corrimiento sistemático del pico de la parte imaginaria de la permitividad hacia temperaturas más altas al aumentar la frecuencia. Este corrimiento se relaciona con la aparición de probables fenómenos de dispersión tipo Debye ajustables por medio de las ecuaciones 1.6 y 1.7, que ocurren como resultado de efectos de relajación por orientación de dipolos eléctricos permanentes o de moléculas polares al aplicar a la muestra (3.10 mm de largo, 1.78 mm de ancho y 0.65 mm de espesor) un campo eléctrico externo. Este tipo de dispersión es muy común en materiales con efectos de polarización de tipo relaxor [61, 133–135]. El cambio de intensidad ascendente de estos picos con el aumento de la temperatura fue debida a contribuciones relacionadas con el aumento en las pérdidas dieléctricas proporcionadas por contribuciones heterogéneas adheridas a la respuesta de material tipo Maxwell-Wagner. Esta respuesta está generalmente asociada a la baja densidad de la muestra, es decir, a la presencia de porosidad mostrada en la Figura 3-90 y que se puede considerar como una segunda fase (poro - resistivo capacitiva) que al aumentar la temperatura (expansión), su tiempo de relajación aporta en mayor cantidad con conductividad DC. Por lo anterior, se espera que a mayor porosidad las características resistivas del material disminuyan (ver otros mecanismos que pueden contribuir en el análisis de la muestra  $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$  – sección 3.3.2). Es importante anotar que estos dos tipos de dispersión dieléctrica (Debye y Maxwell-Wagner) suelen confundirse debido a que las ecuaciones que ajustan estos mecanismos se obtienen de forma similar.



En todo caso, el análisis dieléctrico de la muestra con sustitución de Eu permitió identificar con mayor veracidad el tipo y características del material, puesto que la contribución por porosidad es mucho menor que la del material que tiene como sustitución Sm.

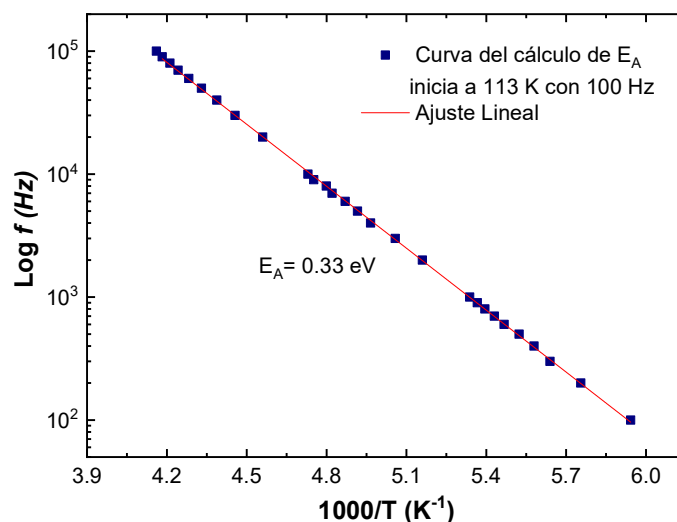
A temperaturas superiores a 280 K, posiblemente exista una nueva dispersión que también se relacione con las propiedades relaxoras del material, ya que un nuevo pico es esperado, superior en intensidad a la secuencia vista, a temperaturas superiores a 375 K.



**Figura 3-96:** Permitividad real (izquierda) y compleja (derecha) en función de la temperatura en las muestras  $Bi_2Eu_2Fe_4O_{12}$ . (Autor)

Este pico puede estar relacionado con transiciones de fase ferro – para magnéticas (temperatura de Curie). Del mismo modo, es interesante anotar que durante el proceso de medición, en el que se efectuaron 23 repeticiones para corroborar el tipo de relajación, cuando se excedía la temperatura de 480 K y se procedía a realizar una medida posterior, ocurría corrimiento del comportamiento encontrado (picos en  $\epsilon'$  y aumento de la  $\epsilon''$  entre 110 K y 300 K) hacia temperaturas cercanas a 290 K. Dicho comportamiento ajustado con las ecuaciones 1.4, junto con el análisis detallado de las curvas Cole-Cole y Nyquist (isotermas posibles de obtener a varias temperaturas), serán objeto de posterior estudio.

En la Figura 3-96 sólo se muestran 4 ejemplares característicos a 4 frecuencias de la dispersión dieléctrica obtenida. Sin embargo, esta medición arrojó datos para 50 frecuencias diferentes (por ejemplo, 100 Hz, 200 Hz, 300 Hz, 400 Hz, 500 Hz, hasta llegar a los 1000 Hz, en cuyo caso también se obtuvieron las de 2000 Hz, 3000 Hz, 4000 Hz y así sucesivamente). Así, a partir de estos datos se extrajeron los valores de frecuencia y temperatura para cada máximo de pico de las curvas  $\epsilon''$ . Luego, se procedió a graficar el  $\log(f)$  en función de  $1000/T$  (ver Figura 3-97), donde se observó un comportamiento lineal para todo el rango de frecuencias. Este comportamiento resultante de efectos térmicamente estimulados se describió por medio de la conocida ley de Arrhenius que se relaciona con la ecuación 3.16. El valor de la energía de activación obtenido con la relación 1.5 para el régimen observado en la Figura 3-96 fue de  $E_A = 0.33$  eV, que estuvo un poco alejado de aquel obtenido a partir del análisis macroscópico publicado como parte de los resultados de este documento, en donde para una pequeña región (entre 120 K y 160 K a  $f=100$  Hz), se obtuvo por medio del cálculo de la conductividad AC y la ley de Arrhenius, un valor de  $E_A = 1.09$  eV [131]. El mecanismo responsable local superficial se relaciona con pequeños polarones con tensión reticular acompañado de cargas libres, ionización de vacancias de oxígeno o conductividad iónica extrínseca muy relacionado con ese pequeño rango en el que la permitividad dieléctrica imaginaria se sobrepone sobre la curva de la permitividad dieléctrica real [131]. Un fenómeno parecido a este sucede en el  $\text{BaTiO}_3$  en el que se presenta un cambio en la constante dieléctrica alrededor de la temperatura de transición ferroeléctrica (280 K – 400 K).



**Figura 3-97:** Gráficas de Arrhenius del punto máximo de cada frecuencia resonante en función de  $1000/T$ , extraída de la pérdida dieléctrica de la Figura 3-96 y considerando datos intermedios obtenidos en un rango de frecuencias (100 Hz - 100 KHz). (Autor)

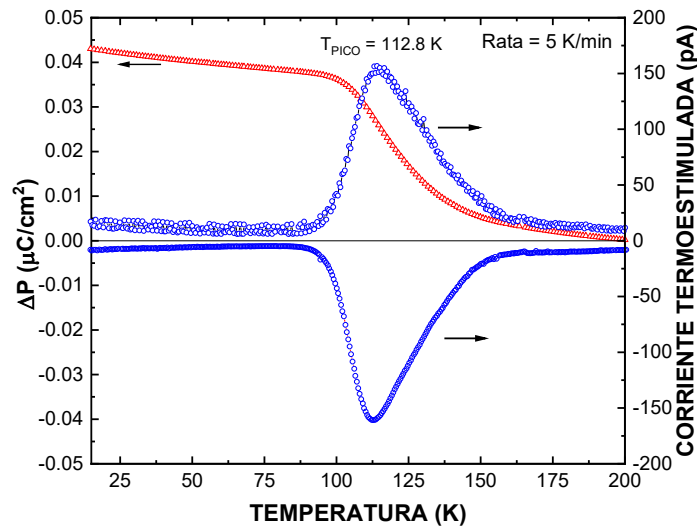
Un análisis más cercano a la energía de activación fue obtenido a partir de la Figura 3-97, con  $E_A = 0.33$  eV, en cuyo ajuste se obtuvo el dato preexponencial  $f_0$ , confirmando un factor  $A=10^{11.96}$ , para un tiempo de relajación  $\tau_0 (113 K) = 10^{-12} s$ , que pudo ser atribuido a salto de pequeños polarones, provenientes de la posible reducción de iones  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , generando distorsiones locales dipolares, a su vez responsables de la relajación observada. Este dato coincidió con otros resultados similares en este tipo de proceso térmicamente activado [136, 137].

Algunos procesos de relajación dobles como los presentados en las sustituciones de Sm y Eu, han sido íntimamente relacionados con la presencia de vacancias de oxígeno generadas por su pérdida en la red cristalina durante el proceso de sinterización de óxidos tipo perovskita a altas temperaturas y demás procesos que tengan baja atmósfera de oxígeno. Así mismo, están relacionados con el movimiento de los electrones, es decir, mecanismos de conducción DC [138, 139]. Las cargas localizadas en un material dieléctrico (iones y vacancias, o electrones y huecos) pueden saltar entre sitios vecinos, presentando movilidad libre entre sitios en un corto intervalo de tiempo.

La pérdida dieléctrica tiende a ser mayor en materiales con constantes dieléctricas más altas debido a efectos de borde. Esta es una posible desventaja para la utilización de estos materiales en aplicaciones prácticas. Entretanto, esta aparente desventaja puede ser utilizada, ya que la pérdida se aplica en el calentamiento de alimentos en un horno microondas. La frecuencia de las microondas utilizadas es cercana a la frecuencia de relajación del mecanismo de polarización orientativo en el agua, lo que significa que cualquier agua presente absorbe mucha energía que luego se disipa en forma de calor. La frecuencia exacta utilizada está ligeramente alejada de la frecuencia con la que se produce la pérdida dieléctrica máxima en el agua para garantizar que las microondas no sean absorbidas por la primera capa de agua con la que se encuentran, lo que permite un calentamiento más uniforme de los alimentos.

Es bastante curioso que justo cuando a muy bajas frecuencias tuvo inicio el proceso de relajación de la Figura 3-96, en la Figura 3-94 fue notorio el cambio de concavidad del inverso de la derivada de temperatura de la susceptibilidad con el cambio de temperatura, lo cual refleja un posible acoplamiento magnetoeléctrico a esta temperatura. Pero antes de sugerir el tipo de ordenamiento dipolar eléctrico que pudo llegar a tener acoplamiento con el ferromagnetismo encontrado, es importante confirmar con mediciones piroeléctricas si en ese rango de temperaturas existe polarización dipolar termoestimulada o no.

Por lo anterior, se efectuaron las medidas piroeléctricas mostradas en la Figura 3-98, con el objeto de correlacionarlas con el resultado de permitividad mostrado en la Figura 3-96. Se encontró que el cálculo de la polarización eléctrica neta mediante la integración de la corriente termoestimulada a partir de la ecuación 2.23, produjo valores con intensidad menor a los encontrados al hacer dopajes en sistemas similares y con menor cantidad de tierra rara [140].

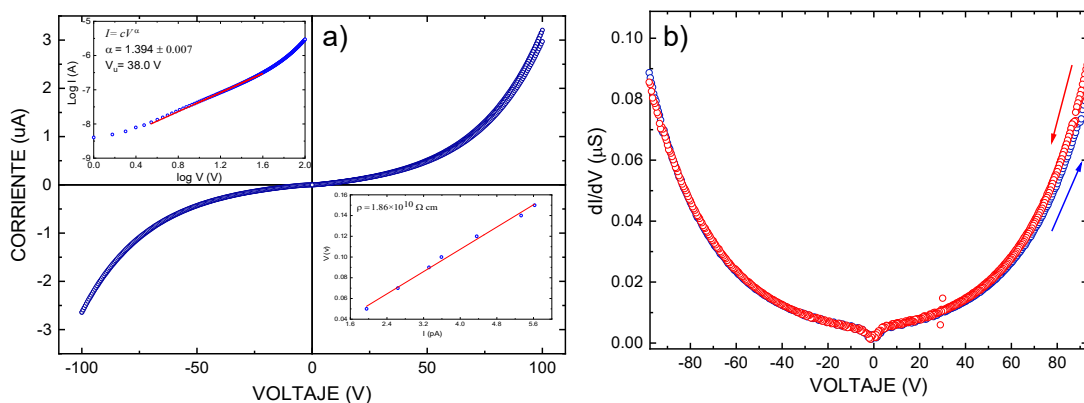


**Figura 3-98:** Dependencia térmica de la polarización espontánea (izquierda) calculada a partir de la corriente piroeléctrica (derecha). (Autor)

Los procesos de polarización energética presentes en esta muestra manifestaron valores bajos (1 kV/mm), en comparación con los esperados en algunos sistemas similares que muestran campos coercitivos de 10 kV/mm. Debido a esto, cuando se midió la corriente termoestimulada, aumentando y disminuyendo la temperatura con una tasa de cambio de 5 K/min, se pudo establecer un pico emergente con su intensidad máxima a 112.8 K. Esta corriente con el aumento de la temperatura presentó valores positivos de polarización, mientras que al disminuir la temperatura se observó una respuesta negativa ante la estimulación térmica. Este efecto es comúnmente relacionado con dispersiones en la polarización dadas por transiciones de fase para-ferroeléctricas. Este resultado se produjo debido a la reversibilidad característica de los dipolos eléctricos en materiales ferroeléctricos. Por tanto, este resultado permitió un acercamiento a la deducción de la presencia de un acoplamiento magnetoeléctrico, permitiendo sugerir, que el cambio podría estar relacionado con una transición de segundo orden, que se manifiesta mediante un *crossover* suave en la susceptibilidad magnética dc, un pico no abrupto en la corriente piroeléctrica y un aumento en la permitividad eléctrica del material para un valor de temperatura alrededor de  $T = 113$  K. Este tipo de cambio fue predicho por otros autores a

través del estudio de la interacción entre las fases ferromagnética y ferroeléctrica, utilizando el método de transformación de fase de Landau [141].

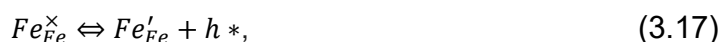
Luego de confirmar el comportamiento magnético y eléctrico a diferentes temperaturas, fue importante detenerse un momento en el estudio eléctrico del material a temperatura ambiente. Para iniciar este análisis se procedió por obtener el comportamiento del material mediante las curvas corriente-voltaje (I-V) mostradas en la Figura 3-99a, donde fue notorio un comportamiento no lineal. El parámetro de no linealidad (ver recuadro superior izquierdo), para la Figura 3-99a está por debajo del voltaje umbral de 38.0 V, donde se obtuvo un valor de no linealidad 1.394, alejado del 1 típico de un material óhmico. De igual forma, se hizo una evaluación de la resistividad bajo la aplicación de bajos voltajes, obteniendo una resistividad de  $\rho = 1.86 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ . A través de estos datos fue obtenido el comportamiento de la conductividad DC en función del voltaje, tal como se observa en la Figura 3-99b, donde la conductividad cambió significativamente en relación con el voltaje aplicado a la muestra.



**Figura 3-99:** (a) Dependencia  $I(V)$ , del material  $\text{Bi}_2\text{Eu}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  sintetizado a  $810^\circ\text{C}$ . (b) Respuesta de la conductancia  $\partial I/\partial V$  debido al cambio del voltaje aplicado  $V$ . (Autor)

En cierto modo, la respuesta de conductividad de la muestra pudo estar relacionada con su concentración de defectos, además de la respuesta propia del material. Es importante recordar que el aumento de la porosidad en este tipo de sistemas no varió la forma de la curvatura, pero aumentó la contribución conductora en la muestra, puesto que los poros fueron una interfase por donde pudo pasar mucho más fácil la corriente en comparación con el semiconductor analizado. Además de las contribuciones a esta respuesta enumeradas en la sección anterior para la sustitución del Sm en la ferrita de Bismuto, otro posible responsable pudo ser la presencia de vacancias de Bismuto y de oxígeno en la estructura cristalina de la muestra. Estas vacancias pudieron provocar conducción de tipo p (por generación de huecos), puesto que, debido a su ionización, los huecos posibilitaron

esta conducción. Además, de acuerdo con lo descrito anteriormente, el grado de oxidación del Fe por reducción de iones  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  al aplicar altos voltajes, pudo llegar también a contribuir con un aumento en la conductividad tipo p, describiendo una reacción de acuerdo con la notación de Kröger-Vink



De esta forma, los dos tipos de vacancia, de oxígeno o de Bi pudieron llegar a poseer lugares donadores de electrones que presentan contribuciones a la curva característica de conductividad por compensación electrónica [142].

### **Análisis de la respuesta óptica**

Los resultados de los experimentos de reflectancia difusa fueron realizados entre 200 nm y 1400 nm (ver Figura 3-100a). La excitación en la superficie de la muestra debida a la absorción de radiación UV-Vis-NIR provocó perturbaciones de los electrones desde el estado fundamental a estados excitados, dando lugar a saltos electrónicos entre estados cuánticos, cuya contribución de naturaleza energética cuántica que depende de la configuración electrónica se puede calcular a partir de la energía radiada.

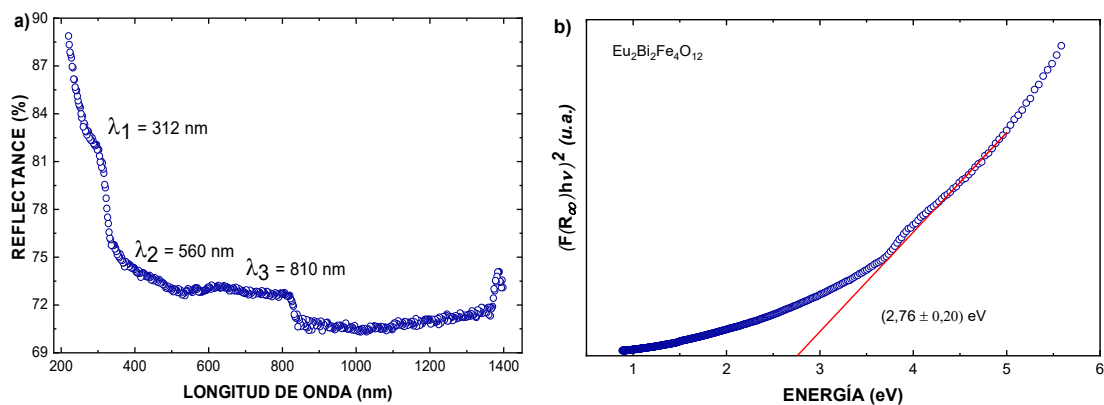
En estos resultados se observaron tres picos representativos con longitudes de onda  $\lambda_1 = 312$  nm,  $\lambda_2 = 560$  nm y  $\lambda_3 = 810$  nm, que corresponden a energías  $E_1 = 4.00$  eV,  $E_2 = 2.22$  eV y  $E_3 = 1.40$  eV. Dichos datos coincidieron con los ya observados en la sustitución de Sm y estuvieron relacionados con excitaciones debidas a transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción, además de haber sido consecuencia de las características estructurales del material, ya que la simetría de sus posiciones atómicas en el grupo espacial Pnma (#62) sugirió transiciones O2p-Bi6p (1.4 eV), O2p-Fe3d (2.22 eV) y O2p-Eu5d (4.00 eV) [143]. La representación irreducible de las vibraciones en perovskitas dobles es dada por [124]:

$$\Gamma = 5R_M + 7B_{1u} + 9B_{2u} + 9B_{3u}, \quad (3.18)$$

con un primer término correspondiente a cinco modos de vibración que son observables mediante espectroscopía Raman y tres modos que representan picos observables por medio de la medición espectroscópica UV-vis-NIR.

El modelo de Kubelka-Munk descrito en la sección 1.6, aplicado a los resultados de la figura 3-100a y mostrado en la Figura 3-100b, se suele usar para la determinación de la banda prohibida. A partir de este ajuste fue determinada la brecha de energía a

temperatura ambiente de 2.76 eV. Este valor de la banda prohibida es del orden de los semiconductores con mayor tendencia aislante a temperatura ambiente, como el GaP que presenta una energía de gap  $E_g = 2.26$  eV [144]. Por lo tanto, era de esperarse un comportamiento con mayor resistividad a bajas temperaturas, debido la característica típica de estos materiales semiconductores, lo que estuvo de acuerdo con el comportamiento aislante del material a temperaturas inferiores a  $T = 112,8$  K, facilitando los procesos de polarización eléctrica descritos anteriormente.



**Figura 3-100:** (a) Medida de la reflectancia difusa y, (b) análisis Kubelka-Munk con el cálculo del gap de banda óptico del material  $Bi_2Eu_2Fe_4O_{12}$  sintetizado a  $810^\circ C$ . (Autor)

**Análisis de la respuesta óptica de la secuencia  $Bi_2R_2Fe_4O_{12}$  (R= La, Nd, Sm, Eu)**

Por último, al hacer un comparativo del gap de energía de los diferentes resultados encontrados durante esta investigación para materiales con sustituciones de tierra rara en el sitio A de la ferrita de bismuto, fue notorio un cambio sistémico.

**Tabla 3-19:** Datos del peso atómico y radio iónico de los cationes que ocupan el sitio A, junto con el gap óptico del grupo de perovskitas  $Bi_2R_2Fe_4O_{12}$  (R= La, Nd, Sm, Eu)

Elemento	Peso At. (g/mol)	Rad. Iónico (Å)	Material	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Gap Óptico (eV)
La <sup>3+</sup>	138.91	1.216	BLFO	7.56	2.18
Bi <sup>3+</sup>	208.98	1.170	BFO	-----	2.11
Nd <sup>3+</sup>	144.24	1.163	BNFO	7.81	2.20
Sm <sup>3+</sup>	150.35	1.132	BSFO	7.87	2.62
Eu <sup>3+</sup>	151.96	1.120	BEFO	7.99	2.76

A medida que aumentó el peso atómico del elemento sustituyente, aumentó el gap de energía óptico. De manera similar, se observó que al disminuir el radio iónico la estructura

---

cristalina se conservó como ortorrómbica centrosimétrica Pnma (#62), pero la densidad de la celda unitaria aumentó con la disminución del radio iónico, permitiendo un mayor empaquetamiento. Para el lantano, cuyo radio iónico es mayor al del bismuto, fue notoria una fuerte diferencia en el tamaño de los picos de los planos de reflexión cristalográficos, en donde se hicieron mucho más notorios los de mayor intensidad (ver Figuras 3-64, 3-75 y 3-88). El caso de la sustitución de Nd no hizo parte de este documento, pero a pesar de ello y de no tener datos completos, se establecieron los datos de densidad y de Gap óptico que aparecen en la tabla 3-19. Además de las sustituciones de la tabla 3-19, se hicieron sustituciones de Gd, Dy, Ho, Yb y Er, pero debido a que no se obtienen buenos resultados estructurales mediante síntesis sólida, tampoco hicieron parte de la presente investigación. Aun así, en trabajos posteriores se espera hacer el estudio de la influencia del radio iónico de las tierras raras en el desorden estructural y la presencia de fases secundarias.



# CAPÍTULO 4

## 4. CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES

### 4.1 Conclusiones



Nuevos materiales monofásicos con fórmula  $RAMO_x$  ( $R = La, Nd, Sm, Eu$ ;  $A = Sr, Bi$ ;  $M = Ti, Mn, Fe$ ) fueron sintetizados por medio de la optimización de la técnica estándar de reacción en estado sólido, permitiendo procesos eficientes de crecimiento granular y formación estructural a partir del uso de óxidos precursores comerciales. En total se analizaron siete muestras que conforman dos grupos generales  $Sr_yR_{1-y}Ti_zMn_zFe_{1-y-z}O_{12}$  ( $R = Nd$  y  $Sm$ ;  $y = 1.32$ ,  $z = 2.68$  y  $1.32$ ) y  $Bi_2R_2Fe_4O_{12}$  ( $R = La, Sm$  y  $Eu$ ).

La caracterización estructural con el uso de DRX y posterior análisis a través del refinamiento Rietveld, reveló que las siete muestras cristalizan en el grupo espacial ortorrómbico  $Pnma$  o  $Pbnm$  (#62), cuya característica principal es la centrosimetría (no polar) debida a sus inclinaciones octaédricas. Esta condición permitió prever el comportamiento no ferroeléctrico de las diferentes composiciones a temperatura ambiente.

Imágenes de SEM superficiales y de fractura (interior de las muestras) que se obtuvieron mediante detección de electrones secundarios, permitieron diferenciar dos grupos de granos, en algunas muestras con diferencias de hasta un orden de magnitud, cuyo desorden microestructural afectó fuertemente las contribuciones en la respuesta eléctrica (presencia de vacancias superficiales e irregularidad intergranular que afectaron el transporte eléctrico y, enlaces de Van der Waals que indujeron estados ligados electrón-hueco a través de fuerzas Coulombianas, entre otras). Esta diferencia de tamaño granular, también afectó la respuesta magnética (diferente tamaño de dominios magnéticos y de paredes de Bloch que aportan a la anisotropía magnetocristalina, al proveer diferentes tiempos de relajación de los momentos magnéticos).

Por otra parte, las imágenes SEM obtenidas mediante detección de electrones retrodispersados permitieron corroborar la homogeneidad composicional de las siete

muestras tipo perovskita y los espectros de EDS condujeron a aseverar de forma semicuantitativa la alta probabilidad de cristalización de las muestras de acuerdo con la fórmula estequiométrica deseada, confirmando en cada material la existencia exclusiva de los elementos químicos deseados.

La respuesta magnética de los diferentes materiales sugirió la ocurrencia de comportamientos ferrimagnéticos, antiferromagnéticos y ferromagnéticos de acuerdo con lo observado en las curvas de histéresis magnéticas con campos aplicados entre  $\pm 3T$  e isothermas por lo general de 50 K, 100 K, 150 K, 200 K y 300 K. En algunas de estas curvas se encontraron contribuciones superparamagnéticas, observadas en la tendencia lineal ascendente en el régimen común de saturación y atribuidas a la presencia de partículas con alta densidad superficial, esto es, de dimensiones nanométricas. Los procedimientos ZFC y FC mostraron curvas sin temperaturas de irreversibilidad y sin diferencias apreciables en la susceptibilidad al aplicar diferentes campos en el material  $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ , dando cuenta de un alto orden y sincronización magnetocristalina ante la aplicación de diferentes campos magnéticos, a diferencia de los demás materiales en los que fueron evidentes diferentes desordenes magnetocristalinos, como desorden catiónico, transición spin-flop y temperaturas de irreversibilidad.

Medidas de resistividad en función de la temperatura efectuadas sobre las muestras  $Sr_yR_{1-y}Ti_zMn_{2-z}Fe_{1-y-z}O_{12}$  (R= Nd y Sm; y= 1.32, z= 2.68 y 1.32), pusieron en evidencia algunos posibles mecanismos de conducción presentes en la respuesta eléctrica DC, originados por modelos de Hopping de Rango Variable de Mott (VRH) asistido por polarones, Efros-Shklovskii y de pequeños polarones; generados por características morfológicas, desorden inducido por las diferencias entre los radios iónicos de los cationes, además de la cantidad de cationes que constituyeron las posiciones A y B.

Las mediciones de impedancia compleja que se hicieron en algunas muestras revelaron procesos de relajación tipo Maxwell-Wagner (heterogéneos), probablemente derivados de respuestas de agotamiento provenientes de porosidades, de interfases (intergranulares, fronteras intergranulares, electrodo-muestra) y segundas fases y, procesos de relajación tipo Debye debido a la repuesta intrínseca del material. Dichas medidas evidenciaron la presencia de este tipo de mecanismos en algunas muestras como  $Bi_2Eu_2Fe_4O_{12}$ , en donde, debido a la sospecha de encontrar comportamientos biferroicos por debajo de  $T=112.8$  K, se procedió a realizar medidas de corriente piroeléctrica que confirmaron la presencia de transiciones ferro-para eléctricas a esa temperatura, de acuerdo al cambio de polarización

observado. Además, se calculó la energía de activación  $E_a$  de los mecanismos de relajación dieléctrica debidos a excitaciones producto de vacancias de oxígeno, vacancias catiónicas y a salto de pequeños polarones inducidos por reducción catiónica.

Los resultados de las curvas I-V mostraron diferencias radicales en los dos grupos generales de muestras. El grupo  $Sr_yR_{1-y}Ti_yMn_zFe_{1-y-z}O_{12}$  ( $R= Nd$  y  $Sm$ ;  $y= 1.32$ ,  $z= 2.68$  y  $1.32$ ) presentó curvas típicas de materiales tipo termistor y las muestras  $Bi_2R_2Fe_4O_{12}$  ( $R= La, Sm$  y  $Eu$ ) mostraron comportamientos de tipo varistor. Ambos casos tienen lugar a causa de efectos resistivos provenientes de defectos intergranulares, intragranulares y de la red cristalina, cuya competencia en la respuesta al aplicar campos eléctricos externos variables depende de cada mecanismo de conducción asociado a las características intrínsecas de cada material. Los parámetros lineales (óhmicos) de mérito dan resultados de coeficientes  $\alpha$  entre (1.000 a 1.669), donde un valor cercano a 1 implica la mayor probabilidad de comportamiento óhmico.

Datos experimentales de reflectancia difusa mostraron que todos los materiales evidenciaron comportamiento semiconductor a temperatura ambiente (ver Tabla 4-2). Confirmando en algunas muestras la existencia de semiconductividad magnética.

En las tablas 4-1 y 4-2 fueron resumidos los datos generales de algunas propiedades encontradas para las diferentes **muestras sintetizadas (M.S.)**: 3.1.1- $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ , 3.1.2- $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{2.68}O_{12}$ , 3.2.1- $Sr_{1.32}Nd_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ , 3.2.2- $Sr_{1.32}Sm_{2.68}Ti_{1.32}Mn_{1.32}Fe_{1.36}O_{12}$ , 3.3.1- $Bi_2La_2Fe_4O_{12}$ , 3.3.2- $Bi_2Sm_2Fe_4O_{12}$ , 3.3.3- $Bi_2Eu_2Fe_4O_{12}$ .

**Tabla 4-1:** Características estructurales y morfológicas generales. Temperatura de Sinterización (T.S.), Grupo Espacial (G.E), Densidad Teórica (D.T.), % Porosidad (%P), Tamaño de Grano (T.G.), Tamaño de Cristalito (T.C.).

M.S.	T.S. (°C)	G.E. # 62	P.R. (Å)			D.T. (g/cm <sup>3</sup> )	%P	T.G. (µm)	T.C. (nm)
			a	b	c				
3.1.1	1080	Pnma	5.4764	7.7468	5.4810	6.401	17.77	0.428	54.0
3.1.1	1250	Pnma	5.5006	7.7632	5.5932	6.452	9.117	2.756	80.0
3.1.2	1250	Pbnm	5.4601	5.5323	7.7163	6.560	9.073	1.430	41.6
3.2.1	1180	Pnma	5.5007	7.7735	5.5059	6.388	13.92	1.530	70.0
3.2.1	1250	Pnma	5.5057	7.7722	5.5015	6.390	9.255	1.717	73.8
3.2.2	1250	Pbnm	5.4604	5.5289	7.7499	6.542	10.74	1.229	51.0
3.3.1	820	Pnma	5.5963	7.8451	5.5583	7.564	15.18	0.330/1.096	53.8
3.3.2	810	Pnma	5.6197	7.7775	5.4266	7.870	25.59	0.283/1.209	46.4
3.3.3	810	Pnma	5.6251	7.7626	5.4120	7.992	19.44	0.554/1.954	47.3

**Tabla 4-2:** Características magnéticas, eléctricas y ópticas generales. Temperatura de Curie ( $T_c$ ), Tipo de Magnetismo (T.M.), momento magnético efectivo  $\mu_{eff}$  experimental ( $\mu_{eff-E}$ ), Energía de Activación ( $E_a$ ), Energía de hopping ( $E_h$ ), Resistividad a Temperatura ambiente (R.Ta.), Constante de no-linealidad ( $\alpha$ ), Gap de energía óptico ( $E_g$ ).

M.S.	$T_c$ (K)	T.M.	$\mu_{eff-E}$ ( $\mu_B$ )	$E_a$ (eV)	$E_h$ (eV)	R.Ta. ( $\Omega$ cm)	$\alpha$	$E_g$ (eV)
3.1.1	131	Ferro	4.46	-----	0.1048 - 0.1600	55.375	1.000	0.87
3.1.2	81.3	Ferro	6.06	-----	0.0846 - 0.3272	517.2	1.090	-----
3.2.1	-----	Ferro/Ferri	-----	-----	0.0997 - 0.3880	$2.117 \times 10^3$	1.046	1.17
3.2.1	-----	Ferri/Ferro	-----	-----	0.0997 - 0.3880	$2.569 \times 10^3$	1.669	-----
3.2.2	85.0	Ferri	-----	-----	0.1065 - 0.2577	$2.691 \times 10^3$	1.017	-----
3.3.1	-----	Antiferro	-----	-----	-----	$1.902 \times 10^{12}$	1.629	2.18
3.3.2	-----	Ferro/antife	-----	0.34/0.58	-----	$1.330 \times 10^{11}$	1.192	2.62
3.3.3	-----	Ferro	-----	0.33	-----	$1.860 \times 10^{10}$	1.394	2.76

## 4.2 Recomendaciones



Usar la técnica de difracción de neutrones para tener una mejor idea de las posiciones específicas de cada catión dentro de la estructura cristalina tipo Pnma o Pbnm (# 62), ya que la técnica de difracción DRX no es suficiente para este fin. De igual manera, esta técnica favorecería la determinación específica del ordenamiento magnético.

Para conocer la ubicación exacta y existencia de iones  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  en los diferentes compuestos se sugiere hacer estudios de espectroscopía Raman y Mössbauer.

De acuerdo con los valores encontrados para manganitas similares relacionadas con fuertes interacciones electrón-fonón (polarones dados por distorsiones reticulares tipo Jahn-Teller) y propiedades tales como la magnetorresistencia es interesante dar continuidad a esta investigación con medidas del cambio de la resistencia en función del campo magnético aplicado.

En las muestras de la sección 3.2 es necesario hacer una variación consecutiva del porcentaje de  $\text{Fe}^{+3}$  para verificar sus potenciales aplicaciones en la espintrónica, además de hacer pruebas de caracterización fotovoltaica, para absorción de microondas, para sensor de temperatura, grabación de información, magnetocalóricas, ferroeléctricas, con la aplicación de bajos valores de campo eléctrico (corroborando la existencia de multiferroicidad de acuerdo con lo observado en las curvas I-V [134, 145]) y de cambio de la resistividad en función del campo aplicado.

Dado el comportamiento en la variación de la temperatura en los materiales que contienen Mn en este documento, se recomienda hacer posteriores estudios termoeléctricos, determinando el coeficiente Seebeck o Peltier con posteriores análisis a través de figuras de mérito (ZT).

Para potencializar la homogeneidad en el tamaño de grano, la sinterización intergranular y la eliminación de porosidades hasta en un 90% en las muestras que contienen Bismuto, es recomendable usar técnicas de molienda con molinos de altas energías o molinos de bolas, además de la aplicación de presión durante la aplicación de temperatura para evitar la percolación del Bismuto y disminuir la temperatura de síntesis, esto se puede lograr a partir de algunos métodos actuales, como son el prensado en caliente o Spark Plasma.

Al momento de realizar el análisis de un material dieléctrico para elucidar el tipo de dispersión dieléctrica, como lo son las tipo Debye y Maxwell-Wagner, es aconsejable continuar con el estudio basado en los diagramas Nyquist y Cole-Cole, con el objetivo de obtener los coeficientes de proximidad a este tipo de ajuste y los parámetros que modela la intensidad de las pérdidas dieléctricas, además de hacer mediciones a más baja frecuencia para discriminar los mecanismos responsables a la respuesta y en qué orden de magnitud (circuitos resistivo-capacitivos paralelos y luego conectados en serie de forma consecutiva obteniendo  $R_g\text{-}C_g$ ,  $R_{fg}\text{-}C_{fg}$ ,  $R_{el}\text{-}C_{el}$ ; donde R es resistencia, C capacitancia, g grano, fg frontera intergranular, el frontera electrodo-muestra). Dichos cálculos serían complementarios a lo obtenido en el presente documento.

Es recomendable hacer medidas magnetoeléctricas directas o de calor específico como técnica de respaldo a los resultados de posibles acoplamientos magneto eléctricos.



## A. Anexo: Sistemas de inclinación ortorrómbica (notación de Glazer)

Los sistemas de inclinación de Glazer están compuestos en su forma general por 23 sistemas que se correlacionan con 15 grupos espaciales diferentes y que pueden ocurrir en cristales reales, y se relacionan en la tabla A-3.

**Tabla A-3:** Sistemas de inclinación Glazer [100]. (Adaptado de Lufaso y colaboradores)

<i>Alta Simetría</i>		<i>Inclinación Sitio A</i>		<i>Transicionales/Baja Simetría</i>	
Tipo de inclinación	Grupo Espacial	Tipo de inclinación	Grupo Espacial	Tipo de inclinación	Grupo Espacial
$a^0a^0a^0$ (# 23)	$Pm-3m$	$a^+a^+a^+$ (# 3)	$Im-3$	$a^-a^-c^-$ (# 13)	$C2/c$
$a^-a^-a^-$ (# 14)	$R-3c$	$a^0b^-c^+$ (# 17)	$Cmcm$	$a^0b^-c^-$ (# 19)	$C2/m$
$a^0a^0c^-$ (# 22)	$I4/mcm$	$a^0b^+b^+$ (# 16)	$I4/mmm$	$a^-b^-c^-$ (# 12)	$P-1$
$a^0a^0c^+$ (# 21)	$P4/mbm$	$a^+a^+c^-$ (# 5)	$P4_2/nmc$	$a^+b^-c^-$ (# 8)	$P2_1/m$
$a^0b^-b^-$ (# 20)	$Imma$			$a^+b^+c^-$ (# 1)	$Immm$
$a^-b^+a^-$ (# 10)	$Pnma$				





## B. Anexo: Artículos y ponencias

**ARTÍCULOS:** Productos de divulgación (artículos) consecuencia de los resultados de investigación obtenidos en este trabajo:

1. **Título:** "Structural, magnetic, and electrical features of the  $\text{Nd}_2\text{SrMn}_2\text{TiO}_9$  perovskite-like compound". **Revista:** Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics ISSN: 1521-3951. **ed:** Wiley-V C H Verlag GmbH. **Fecha:** 21 de enero de 2016. **DOI:** <https://doi.org/10.1002/pssb.201552596>.



Original Paper

### Structural, magnetic, and electrical features of the $\text{Nd}_2\text{SrMn}_2\text{TiO}_9$ perovskite-like compound

J. A. Cuervo Farfán, H. E. Castellanos Acuña, D. A. Landínez Téllez, C. A. Parra Vargas, J. Roa-Rojas ✉

First published: 08 February 2016 | <https://doi.org/10.1002/pssb.201552596>

2. **Título:** "Structure, Ferromagnetic, Dielectric and Electronic Features of the  $\text{LaBiFe}_2\text{O}_6$  Material". **Revista:** Journal of Low Temperature Physics ISSN: 0022-2291. **ed:** Kluwer Academic/Plenum Publishers. **Fecha:** 1 de diciembre de 2016, **DOI:** <https://doi.org/10.1007/s10909-016-1714-6>.



Published: 01 December 2016

### Structure, Ferromagnetic, Dielectric and Electronic Features of the $\text{LaBiFe}_2\text{O}_6$ Material

J. A. Cuervo Farfán, D. M. Aljure García, R. Cardona, J. Arbey Rodríguez, D. A. Landínez Téllez & J. Roa-Rojas ✉

*Journal of Low Temperature Physics* **186**, 295–315 (2017) | [Cite this article](#)

221 Accesses | 1 Altmetric | [Metrics](#)

3. **Título:** " Structural, magnetic, dielectric and optical properties of the  $\text{Eu}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  bismuth based low-temperature biferroic". **Revista:** Journal of Materials Science: Materials in Electronics ISSN: 0957-4522. **ed:** Springer Netherlands. **Fecha:** 20 de octubre de 2018. **DOI:** <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0238-z>.

20-10-2018 | Issue 24/2018

### Structural, magnetic, dielectric and optical properties of the $\text{Eu}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ bismuth-based low-temperature biferroic



Journal: [Journal of Materials Science: Materials in Electronics > Issue 24/2018](#)

Authors: J. A. Cuervo-Farfán, C. A. Parra Vargas, D. S. F. Viana, F. P. Milton, D. Garcia, D. A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas

4. **Título:** "Mott insulator behavior in the Yttrium-based antimonate oxide  $\text{Ba}_2\text{YSbO}_6$ ". **Revista:** Journal of Materials Research and Technology ISSN: 2238-7854. **ed:** Elsevier Science B. **Fecha:** septiembre-octubre de 2019, **DOI:** <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.006>. (Producto adicional)



### Revista de investigación y tecnología de materiales

Volumen 8, Número 5, septiembre-octubre de 2019, páginas 3978-3987



Artículo original

### Comportamiento del aislante Mott en el óxido de antimonato a base de itrio $\text{Ba}_2\text{YSbO}_6$

J.A. Grisales Cerón <sup>a</sup>, J. Arbey Rodríguez <sup>b</sup>, A. Rosales-Rivera <sup>c</sup>, N.A. Salazar H. <sup>c</sup>, J.A. Cuervo Farfán <sup>a</sup>, J.A. Cardona Vasquez <sup>a</sup>, D.A. Landínez Téllez <sup>a, b</sup>, J. Roa-Rojas <sup>a</sup> ✉

5. **Título:** "Structural Characteristics and Electric and Magnetic Features of the  $\text{Nd}_{2.68}\text{Sr}_{1.32}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{1.32}\text{Fe}_{1.48}\text{O}_{12}$  Ferromagnetic Semiconductor". **Revista:** Journal of Low Temperature Physics ISSN: 0022-2291. **ed:** Kluwer Academic/Plenum Publishers. **Fecha:** 12 de septiembre de 2020, **DOI:** <https://doi.org/10.1007/s10909-020-02529-9>.

Springer Link

Published: 26 September 2020

### Structural Characteristics and Electric and Magnetic Features of the $\text{Nd}_{2.68}\text{Sr}_{1.32}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{1.32}\text{Fe}_{1.48}\text{O}_{12}$ Ferromagnetic Semiconductor

[J. A. Cuervo Farfán](#), [J. P. Benavides Lara](#), [C. A. Parra Vargas](#), [D. A. Landínez Téllez](#) & [J. Roa-Rojas](#) ✉

[Journal of Low Temperature Physics](#) **202**, 128–144 (2021) | [Cite this article](#)

80 Accesses | [Metrics](#)

6. **Título:** "Experimental and theoretical determination of physical properties in the  $\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  ferromagnetic semiconductor". **Revista:** Journal of Materials Chemistry C ISSN: 2050-7526. **ed:** Royal Society of Chemistry. **Fecha:** 25 de septiembre de 2020, **DOI:** <https://doi.org/10.1039/D0TC02935A>.

Issue 42, 2020

[Previous](#)[Next](#)

From the journal:

**Journal of Materials Chemistry C**

**Experimental and theoretical determination of physical properties of  $\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  ferromagnetic semiconductors†‡**



[Javier A. Cuervo Farfán,<sup>a</sup>](#) [Crispulo E. Deluque Toro,<sup>b</sup>](#) [Carlos A. Parra Vargas,<sup>c</sup>](#) [David A. Landínez Téllez,<sup>a</sup>](#) and [Jairo Roa-Rojas !\[\]\(4fe57c3593bf1b21d272ae7ac8dfaf77\_img.jpg\)<sup>a\\*</sup>](#)

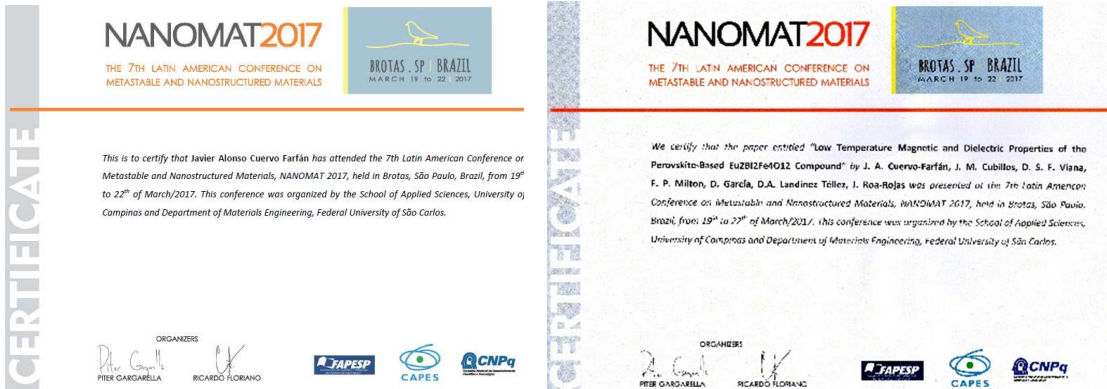
**PONENCIAS:** Se presentaron en eventos de divulgación científica las ponencias (Poster y Oral):

- Nombre del evento:** 7TH LATIN AMERICAN CONFERENCE ON METASTABLE AND NANOSTRUCTURED MATERIALS - NANOMAT 2017. **Tipo de evento:** Congreso. **Ámbito:** Internacional. **Realizado del:** 2017-03-19 al 2017-03-22. **Lugar:** Brotas - Brasil. **Productos asociados:** Low Temperature Magnetic and Dielectric Properties of the new Perovskite-Based  $\text{Eu}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  Compound.
- Nombre del evento:** XXVI International Materials Research Congress. **Tipo de evento:** Congreso. **Ámbito:** Internacional. **Realizado del:** 2017-08-20 al 2017-08-25. **Lugar:** Cancún - México. **Productos asociados:** FERROMAGNETIC AND ELECTRIC RESPONSE OF THE  $\text{Nd}_{2.68}\text{Sr}_{1.32}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{1.32}\text{Fe}_{1.48}\text{O}_{12}$  NOVEL MATERIAL.
- Nombre del evento:** The Fourteenth International Meeting on Ferroelectricity (IMF2017). **Tipo de evento:** Congreso. **Ámbito:** Internacional. **Realizado del:** 2017-09-04 al 2017-09-08. **Lugar:** San Antonio, Texas - USA. **Productos asociados:** Effect of the rare earth ion substitution on structural, dielectric and magnetic properties of perovskite  $\text{Re}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  (Re=Eu, Sm, La) ceramics.
- Nombre del evento:** 5° Encuentro Internacional de IMRMPT para Investigadores en Materiales y Tecnología de Plasma. **Tipo de evento:** Congreso. **Ámbito:** Internacional. **Realizado del:** 2019-05-28 al 2019-05-31. **Lugar:** Cúcuta - Colombia. **Productos asociados:** Ferrimagnetic and electric features of the  $\text{Nd}_{2.68}\text{Sr}_{1.32}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{1.32}\text{Fe}_{1.48}\text{O}_{12}$  orthorhombic material.
- Nombre del evento:** 5° Encuentro Internacional de IMRMPT para Investigadores en Materiales y Tecnología de Plasma. **Tipo de evento:** Congreso. **Ámbito:** Internacional. **Realizado del:** 2019-05-28 al 2019-05-31. **Lugar:** Cúcuta - Colombia. **Productos asociados:** Mott insulator feature in the  $\text{Ba}_2\text{YSbO}_6$  perovskite oxide.
- Nombre del evento:** 5° Encuentro Internacional de IMRMPT para Investigadores en Materiales y Tecnología de Plasma. **Tipo de evento:** Congreso. **Ámbito:** Internacional. **Realizado del:** 2019-05-28 al 2019-05-31. **Lugar:** Cúcuta - Colombia. **Productos asociados:** Spintronics applicable magnetic and electronic properties of the  $\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  perovskite-like material.
- Nombre del evento:** 5° Encuentro Internacional de IMRMPT para Investigadores en Materiales y Tecnología de Plasma. **Tipo de evento:** Congreso. **Ámbito:** Internacional. **Realizado del:** 2019-05-28 al 2019-05-31. **Lugar:** Cúcuta - Colombia. **Productos asociados:** Electronic structure, structural, magnetic and ferroelectric properties of the  $\text{Bi}_2\text{Eu}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  biferroic perovskite.

8. **Nombre del evento:** Congreso Nacional de Física. **Tipo de evento:** Congreso. **Ámbito:** Nacional. **Realizado del:** 2019-09-09 al 2019-09-12. **Lugar:** Armenia - Colombia. **Productos asociados:** Estudio experimental y electrónico de nuevos materiales con aplicaciones en espintrónica.

**CERTIFICADOS DE EVENTOS:**

1



2



3



4



5



Cúcuta, 04 de June de 2019

**CERTIFICACION**

The chairman of Fifth International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (5th IMRMPT) certifies that research work titled:

**MOTT INSULATOR FEATURE IN THE BA2YSBO6 PEROVSKITE OXIDE**

Corresponding to the authors: **JERÓNIMO A. GRISALES CERÓN, JAIRO ARBEY RODRÍGUEZ M., ANDRÉS ROSALES RIVERA, NICOLÁS A. SALAS JAVIER A. CUERVO FARFÁN, JORGE A. CARDONA VÁSQUEZ, DAVID A. LANDÍNEZ TÉLLEZ, JAIRO ROA-ROJAS**, was presented at the 5th II conference, held 28 to 31 May 2019 in San José de Cúcuta, Colombia.

For its constancy, is signed in San José de Cúcuta, 31 May 2019.

6



Cúcuta, 04 de June de 2019

**CERTIFICACION**

The chairman of Fifth International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (5th IMRMPT) certifies that research work titled:

**FERRIMAGNETIC AND ELECTRIC FEATURES OF THE ND2.68SR1.32MN1.2TI1.32FE1.48O12 ORTHORHOMBIC MATERIAL**

Corresponding to the authors: **JAVIER A. CUERVO-FARFÁN, JULIANA P. BENAVIDES LARA, JORGE A. CARDONA VÁSQUEZ, CARLOS A. P. VARGAS, IVÁN DUPLANO G., DAVID A. LANDÍNEZ TÉLLEZ, JAIRO ROA-ROJAS**, was presented at the 5th IMRMPT conference, held 28 to 31 May, in San José de Cúcuta, Colombia.

For its constancy, is signed in San José de Cúcuta, 31 May 2019.

7



Cúcuta, 14 de June de 2019

**CERTIFICATION**

The chairman of Fifth International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (5th IMRMPT) certifies that research work titled:

**ELECTRONIC STRUCTURE, STRUCTURAL, MAGNETIC AND FERROELECTRIC PROPERTIES OF THE Bi2EU2FE4O12 BIFERROIC PEROVSKITE**

Corresponding to the authors: **CRISPIN ENRIQUE DELUQUE TORO, ARIEL V. GIL REBAZA, DAVID A. LANDÍNEZ TÉLLEZ, JAVIER A. CUERVO FARFÁN, JAIRO ROA ROJAS**, was presented at the 5th IMRMPT conference, held 28 to 31 May 2019 in San José de Cúcuta, Colombia.

For its constancy, is signed in San José de Cúcuta, 31 May 2019.



GABRIEL PEÑA RODRÍGUEZ  
Chairman, 5th IMRMPT Conference

8

**Estudio experimental y electrónico de nuevos materiales con aplicaciones en espintrónica**

J. A. Cuervo-Farfán<sup>1</sup>, J. A. Cardona-Vásquez<sup>2</sup>, J. I. Villa-Hernández<sup>1</sup>, J. A. Grisales-Cerón<sup>1</sup>, C. E. Deluque-Toro<sup>3</sup>, C. E. Alarcón-Suesca<sup>3</sup>, D. A. Landínez-Téllez<sup>1</sup>, J. Roa-Rojas<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Colombia

<sup>2</sup>Grupo de Nuevos Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad del Magdalena, Santa Marta, Colombia

<sup>3</sup>Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, CNRS-UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, Francia

\*jroar@una.edu.co

Las aplicaciones de los materiales en la tecnología moderna dependen sustancialmente de sus propiedades nanoestructurales, físicas y químicas. Un área tecnológica particular es conocida como la espintrónica, entendida como la electrónica de transporte de espín y relacionada con el estudio del espín del electrón, de su momento magnético asociado y de su carga fundamental, así como la manipulación de estas propiedades intrínsecas para aplicaciones en dispositivos de estado sólido. En sistemas metálicos, el campo de la espintrónica se refiere al acoplamiento de carga por rotación (materiales ferro y ferrimagnéticos, magnetorresistivos gigantes y colosales, espines metálicos, entre otros), mientras que en materiales aislantes los efectos análogos corresponden al campo de los materiales multiferróicos (con algunas excepciones, como los aislantes de Mott). Entre los materiales más versátiles en la evidencia de estas propiedades exóticas, una de las familias más representativas es la de las denominadas perovskitas, que en los últimos años han sido muy investigadas, incluso por sus propiedades en la tecnología de las celdas solares. En la presente conferencia, se considerarán aspectos fundamentales y fenomenológicos relacionados con esta singular familia de materiales cerámicos, incluyendo resultados teóricos y experimentales obtenidos en el Grupo de Física de Nuevos Materiales, cuya relevancia ha dado lugar a publicaciones relativas a características como la respuesta ferromagnética en materiales aislantes, debida a la naturaleza biferróica o al acoplamiento espín-órbita tipo aislante de Mott, semiconductores ferromagnéticos, materiales con sintonización ferro y antiferromagnética, así como materiales espinmetálicos, todos ellos de tipo perovskita compleja. Todas estas propiedades singulares generan expectativas tecnológicas en la industria espintrónica para la producción de dispositivos de almacenamiento de información en medios magnéticos basados en magnetorresistencia colosal y corrientes de espín polarizadas, en sensores eléctricos, magnéticos, termomagnéticos y magnetoelectrónicos, válvulas de espín, entre otros.

**Referencias**

- [1] J.A. Cuervo Farfán, C.A. Parra Vargas, D.S.F. Viana, F.P. Milton, D. García, D.A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas. Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2018) 29: 20942-20951
- [2] C.E. Deluque Toro, A.S. Mosquera Polo, A.V. Gil Rebaza, D.A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas, Journal of Low Temperature Physics (2018) 192: 265-285

## C. Anexo: Densidad del Agua destilada a diferentes temperaturas

Durante el cálculo de la densidad aparente de las muestras es necesario saber el valor exacto de la densidad del agua a la temperatura que se hacen las mediciones, por este hecho en la tabla C-4 se presentan dichos valores.

**Tabla C-4:** Densidad del H<sub>2</sub>O a temperatura T en grados centígrados [146].

T/°C	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
10.	0.99973	0.99972	0.99971	0.99970	0.99969	0.99968	0.99967	0.99966	0.99965	0.99964
11.	0.99963	0.99962	0.99961	0.99960	0.99959	0.99958	0.99957	0.99956	0.99955	0.99954
12.	0.99953	0.99951	0.99950	0.99949	0.99948	0.99947	0.99946	0.99944	0.99943	0.99942
13.	0.99941	0.99939	0.99938	0.99937	0.99935	0.99934	0.99933	0.99931	0.99930	0.99929
14.	0.99927	0.99926	0.99924	0.99923	0.99922	0.99920	0.99919	0.99917	0.99916	0.99914
15.	0.99913	0.99911	0.99910	0.99908	0.99907	0.99905	0.99904	0.99902	0.99900	0.99899
16.	0.99897	0.99896	0.99894	0.99892	0.99891	0.99889	0.99887	0.99885	0.99884	0.99882
17.	0.99880	0.99879	0.99877	0.99875	0.99873	0.99871	0.99870	0.99868	0.99866	0.99864
18.	0.99862	0.99860	0.99859	0.99857	0.99855	0.99853	0.99851	0.99849	0.99847	0.99845
19.	0.99843	0.99841	0.99839	0.99837	0.99835	0.99833	0.99831	0.99829	0.99827	0.99825
20.	0.99823	0.99821	0.99819	0.99817	0.99815	0.99813	0.99811	0.99808	0.99806	0.99804
21.	0.99802	0.99800	0.99798	0.99795	0.99793	0.99791	0.99789	0.99786	0.99784	0.99782
22.	0.99780	0.99777	0.99775	0.99773	0.99771	0.99768	0.99766	0.99764	0.99761	0.99759
23.	0.99756	0.99754	0.99752	0.99749	0.99747	0.99744	0.99742	0.99740	0.99737	0.99735
24.	0.99732	0.99730	0.99727	0.99725	0.99722	0.99720	0.99717	0.99715	0.99712	0.99710
25.	0.99707	0.99704	0.99702	0.99699	0.99697	0.99694	0.99691	0.99689	0.99686	0.99684
26.	0.99681	0.99678	0.99676	0.99673	0.99670	0.99668	0.99666	0.99664	0.99661	0.99659
27.	0.99654	0.99651	0.99648	0.99646	0.99643	0.99640	0.99637	0.99634	0.99632	0.99629
28.	0.99626	0.99623	0.99620	0.99617	0.99614	0.99612	0.99609	0.99606	0.99603	0.99600
29.	0.99597	0.99594	0.99591	0.99588	0.99585	0.99582	0.99579	0.99576	0.99573	0.99570
30.	0.99567	0.99564	0.99561	0.99558	0.99556	0.99552	0.99549	0.99546	0.99543	0.99540

## D. Anexo: Cálculos para obtener las muestras (estequiometría)

De acuerdo con la ecuación estequiométrica, por ejemplo, para la muestra  $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , se seleccionan los reactivos (óxidos precursores) necesarios para sintetizar la muestra, para tal fin es necesario conocer la fórmula de cada óxido y la pureza de fábrica para calcular la cantidad individual necesaria, así:

- » Reactivos y su pureza:

**Tabla D-5:** Fórmula, masa molecular y pureza de los reactivos seleccionados para la síntesis.

REACTIVO	MASA MOLECULAR (g/mol)	PUREZA (%)
$\text{La}_2\text{O}_3$	325.808	99.9
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	465.958	99.9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	159.687	99.5

- » Cálculo de la masa molecular neta de la muestra por medio de la sumatoria del peso de cada elemento a partir de su masa atómica (m. at.) que compone la fórmula estequiométrica:

$$2 (m. at. Bi) + 2 (m. at. La) + 4 (m. at. Fe) + 12 (m. at. O)$$

$$2 (208.9804 \text{ g/mol}) + 2 (138.9055 \text{ g/mol}) + 4 (55.8450 \text{ g/mol}) + 12 (15.9990 \text{ g/mol}) = 1111.14 \text{ g/mol}$$

- » División entre la cantidad de muestra a sintetizar y la masa molecular neta:

$$0.5 \text{ g} / 1111.14 \text{ g/mol} = 4.4999 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

- » Cálculo de la cantidad de masa requerida de cada reactivo: multiplicando la masa molecular de los reactivos por el resultado anterior:

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 = 465.958 \text{ g/mol} (4.4999 \times 10^{-4} \text{ mol}) = 0.2097 \text{ g}$$

ahora al considerar el 99.9% de pureza, entonces:

$$0.2097 \text{ g} + (0.2097 \text{ g} - (0.2097 \text{ g} \times 99.9\%)) = 0.2099 \text{ g}$$

Por consiguiente, este es resultado de la suma entre la masa necesaria más el 0.01% de impureza, de esta manera se procede con los demás óxidos precursores, obteniendo los resultados de la tabla D-6 considerando 4 decimales debido a que la balanza tiene esta precisión. También es importante tener en cuenta la cantidad de elemento necesario, en el caso del La y el Bi el reactivo tiene una cantidad de 2 dado (subíndice), en cambio en el caso del Fe se necesitan 4 veces el elemento y el óxido sólo contiene 2 partes por esto la masa obtenida se multiplica por 2.

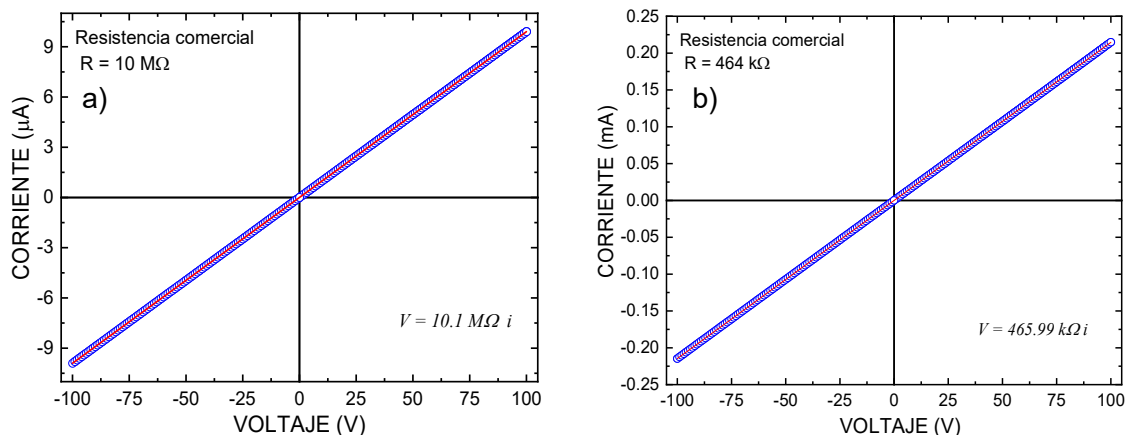
**Tabla D-6:** Masa de óxidos precursores requerida para obtener la estequiometría.

REACTIVO	MASA A USAR (g)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1468
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2099
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1444
Total de 0.5 g	0.5012



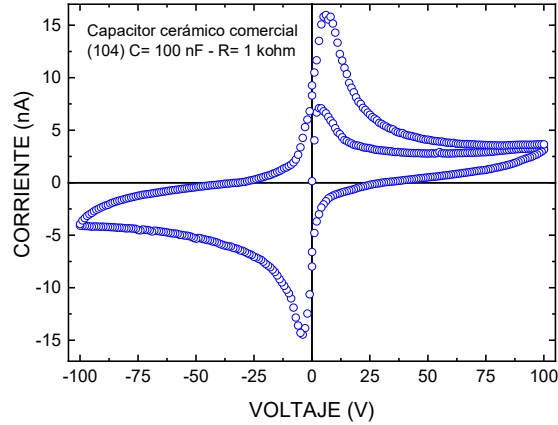
## E. Anexo: Medidas I-V y V-I en elementos comerciales

Con el objetivo de hacer una comparación entre diferentes elementos electrónicos comerciales con los resultados encontrados en las medidas eléctricas de diferentes muestras sintetizadas en el presente trabajo, se hicieron medidas en resistencias comerciales de 464 k $\Omega$  y 10 M $\Omega$ , como se observa en las Figuras E-1a y E-1b, confirmando con el cálculo de la pendiente valores de resistencia con 99.6% de proximidad entre el valor de fábrica y el medido con el equipo usado en el laboratorio del GFNM.

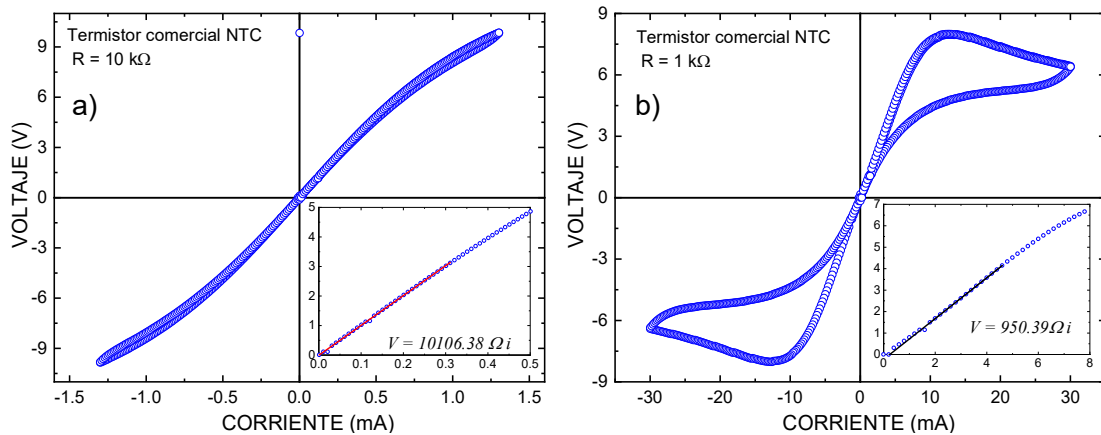


**Figura E-1:** Dependencia de la corriente con el cambio de la diferencia de potencial I(V), de una resistencia cerámica comercial de  $\frac{1}{4}$  de watt con valores de **(a)**  $10.0 \pm 0.5 \text{ M}\Omega$  y **(b)**  $464.0 \pm 23.2 \text{ k}\Omega$ , según datos comerciales. (Autor)

Medidas del mismo tipo (I-V) se hicieron en un capacitor cerámico comercial de 100 nF (ver Figura E-2) y en dos termistores NTC (Negative temperature coefficient) de 10 k $\Omega$  y 1 k $\Omega$  (ver Figuras E-3a y E-3b), cuyo valor resistivo disminuye con el aumento de la temperatura y del mismo modo que en las resistencias se obtiene una similitud del 98.9 % entre el valor de fábrica y el obtenido en el laboratorio del GFNM en la zona óhmica del elemento de circuito.



**Figura E-2:** Dependencia de la corriente con el cambio de la diferencia de potencial  $I(V)$ , de un capacitor cerámico comercial (104) con valor resistivo de  $1\text{ k}\Omega$  y capacitivo de  $100\text{ nF}$ , según datos comerciales. (Autor)



**Figura E-3:** Dependencia de la corriente con el cambio de la diferencia de potencial  $I(V)$ , de un termistor cerámico comercial NTC con valores resistivos en la región lineal de (a)  $10.0 \pm 0.5\text{ k}\Omega$  y (b)  $1.00 \pm 0.05\text{ k}\Omega$ , según datos comerciales. (Autor)

## Referencias

- [1] J. Tejuca, L., Fierro, *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*. 1992.
- [2] J. Zhu *et al.*, "Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 9, pp. 2917–2940, 2014.
- [3] M. B. Salamon and M. Jaime, "The physics of manganites: Structure and transport," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, no. 3, pp. 583–628, 2001.
- [4] H.-T. Jeng and G. Y. Guo, "First-principles investigations of orbital magnetic moments and electronic structures of the double perovskites  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ , and  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 9, p. 94438, Mar. 2003.
- [5] M. S. Park, S. K. Kwon, S. J. Youn, and B. I. Min, "Half-metallic electronic structures of giant magnetoresistive spinels:  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{C}_2\text{S}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ )," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 15, pp. 10018–10024, 1999.
- [6] N.-G. Park, "Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology," *Mater. Today*, vol. 18, no. 2, pp. 65–72, 2015.
- [7] W. S. Yang *et al.*, "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange," *Science (80-. )*, vol. 348, no. 6240, pp. 1234–1237, 2015.
- [8] A. Feteira, "Negative Temperature Coefficient Resistance (NTCR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 5, pp. 967–983, May 2009.
- [9] A. Feltz, "Perovskite forming ceramics of the system  $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}^{\text{IV}}_x\text{Co}^{\text{II}}_y\text{Co}^{\text{III}}_{1-x-2y}\text{O}_3$  for NTC thermistor applications," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 14, pp. 2367–2376, 2000.
- [10] J. Cuervo Farfán, J. Arbey Rodríguez, F. Fajardo, E. Vera López, D. A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas, "Structural properties, electric response and electronic feature of  $\text{BaSnO}_3$  perovskite," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, no. 18, pp. 2720–2722, 2009.
- [11] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.
- [12] L. Pedesseau *et al.*, "Advances and Promises of Layered Halide Hybrid Perovskite Semiconductors," *ACS Nano*, vol. 10, no. 11, pp. 9776–9786, Nov. 2016.
- [13] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, "The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology," *Mater. Res. Innov.*, vol. 4, no. 1, pp. 3–26, Nov. 2000.
- [14] J. Sunarso, S. S. Hashim, N. Zhu, and W. Zhou, "Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 61, pp. 57–77, 2017.
- [15] S. Il Seok and T.-F. Guo, "Halide perovskite materials and devices," *MRS Bull.*, vol. 45, no. 6, pp. 427–430, 2020.
- [16] J. N. Wilson, J. M. Frost, S. K. Wallace, and A. Walsh, "Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites," *APL Mater.*, vol. 7, no. 1, p. 10901, Jan. 2019.
- [17] J. Wang *et al.*, "Spin-optoelectronic devices based on hybrid organic-inorganic trihalide perovskites," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, p. 129, 2019.
- [18] M. Tanaka and S. Ohya, "6.14 - Spintronic Devices Based on Semiconductors," P. Bhattacharya, R. Fornari, and H. B. T.-C. S. S. and T. Kamimura, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2011, pp. 540–562.
- [19] N. D. Mathur and P. B. Littlewood, "The self-organised phases of manganites," *Solid State Commun.*, vol. 119, no. 4, pp. 271–280, 2001.
- [20] D. N. H. Nam, R. Mathieu, P. Nordblad, N. V Khiem, and N. X. Phuc, "Ferromagnetism and frustration in  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 2, pp. 1027–1032, Jul. 2000.
- [21] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, "New Class of

- Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [22] V. Y. Irkhin and M. I. Katsnel'son, "Half-metallic ferromagnets," *Physics-Uspexhi*, vol. 37, no. 7, pp. 659–676, 1994.
- [23] D. D. Awschalom, L. C. Bassett, A. S. Dzurak, E. L. Hu, and J. R. Petta, "Quantum Spintronics: Engineering and Manipulating Atom-Like Spins in Semiconductors," *Science* (80-. ), vol. 339, no. 6124, pp. 1174 LP – 1179, Mar. 2013.
- [24] S. N. Achary, O. D. Jayakumar, and A. K. Tyagi, "4 - Multiferroic Materials," S. Banerjee and A. K. B. T.-F. M. Tyagi, Eds. London: Elsevier, 2012, pp. 155–191.
- [25] J. Lu *et al.*, "On the room temperature multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ : magnetic, dielectric and thermal properties," *Eur. Phys. J. B*, vol. 75, no. 4, pp. 451–460, 2010.
- [26] A. Feroze *et al.*, "Low Temperature Synthesis and Properties of  $\text{BiFeO}_3$ ," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 7, pp. 4582–4589, 2017.
- [27] J. Wu, S. Mao, Z.-G. Ye, Z. Xie, and L. Zheng, "Room-temperature ferromagnetic/ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$  synthesized by a self-catalyzed fast reaction process," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 31, pp. 6512–6516, 2010.
- [28] S. T. Zhang, M. H. Lu, D. Wu, Y. F. Chen, and N. B. Ming, "Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched  $\text{BiFeO}_3$  ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 26, p. 262907, Dec. 2005.
- [29] F. Gonzalez Garcia, C. S. Riccardi, and A. Z. Simões, "Lanthanum doped  $\text{BiFeO}_3$  powders: Syntheses and characterization," *J. Alloys Compd.*, vol. 501, no. 1, pp. 25–29, 2010.
- [30] E. Gil-González *et al.*, "Characterization of mechanosynthesized  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  samples unencumbered by secondary phases or compositional inhomogeneity," *J. Alloys Compd.*, vol. 711, pp. 541–551, 2017.
- [31] J. P. Remeika, "Growth of Single Crystal Rare Earth Orthoferrites and Related Compounds," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 17, pp. 4259–4260, Sep. 1956.
- [32] P. Sharma *et al.*, "Structural and magnetocaloric properties of rare-earth orthoferrite perovskite:  $\text{TmFeO}_3$ ," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 740, p. 137057, 2020.
- [33] A. Haykal *et al.*, "Antiferromagnetic textures in  $\text{BiFeO}_3$  controlled by strain and electric field," *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, p. 1704, 2020.
- [34] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [35] J. Zhang, "Perovskite Materials for Resistive Random Access Memories," W. L. E.-H. Tian, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2020, p. Ch. 8.
- [36] V. R. Palkar and S. K. Malik, "Observation of magnetoelectric behavior at room temperature in  $\text{Pb}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ," *Solid State Commun.*, vol. 134, no. 11, pp. 783–786, 2005.
- [37] D. Choudhury *et al.*, "Tuning of dielectric properties and magnetism of  $\text{SrTiO}_3$  by site-specific doping of Mn," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 12, p. 125124, Sep. 2011.
- [38] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 7, pp. 1981–2018, Jul. 2001.
- [39] R. M. Hazen, "Perovskites," *Sci. Am.*, vol. 258, no. 6, pp. 74–81, Dec. 1988.
- [40] M. W. Lufaso, "Structure Prediction of Ordered and Disordered Multiple Octahedral Cation Perovskites using SPuDS," *Acta Crystallogr. B*, vol. 62, no. 1, pp. 397–410, 2006.
- [41] A. M. Glazer, "Simple Ways of Determining Perovskite Structures," *Acta Crystallogr.*, vol. 31, no. 6, pp. 756–762, 1975.
- [42] M. W. Lufaso and P. M. Woodward, "Prediction of the Crystal Structures of Perovskites Using the Software Program SPuDS," *Acta Crystallogr. B*, vol. 57, pp. 725–738, 2001.
- [43] Y. Xu, "1 - Introduction: characteristics of ferroelectrics," Y. B. T.-F. M. and their A. Xu, Ed. Amsterdam: Elsevier, 1991, pp. 1–36.
- [44] Y. Xu, "3 - Perovskite-type ferroelectrics: part I," Y. B. T.-F. M. and their A. Xu, Ed. Amsterdam: Elsevier, 1991, pp. 101–162.
- [45] Y. Xu, "4 - Perovskite-type ferroelectrics: part II," Y. B. T.-F. M. and their A. Xu, Ed. Amsterdam: Elsevier, 1991, pp. 163–215.

- [46] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*. 2009.
- [47] H. T. Stokes, E. H. Kisi, D. M. Hatch, and C. J. Howard, "Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 58, no. 6, pp. 934–938, 2002.
- [48] S. Vasala and M. Karppinen, "A<sub>2</sub>B'B''O<sub>6</sub> perovskites: A review," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 43, no. 1, pp. 1–36, 2015.
- [49] G. Singh, V. S. Tiwari, and P. K. Gupta, "Role of oxygen vacancies on relaxation and conduction behavior of KNbO<sub>3</sub> ceramic," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 6, pp. 0–9, 2010.
- [50] L. Liu *et al.*, "Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 23, p. 235305, Jun. 2016.
- [51] A. Sarkar and G. G. Khan, "The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures," *Nanoscale*, vol. 11, no. 8, pp. 3414–3444, 2019.
- [52] C. J. Bartel *et al.*, "New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides," *Sci. Adv.*, vol. 5, no. 2, 2019.
- [53] G. Kieslich, S. Sun, and A. K. Cheetham, "An extended Tolerance Factor approach for organic–inorganic perovskites," *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 3430–3433, 2015.
- [54] S. C. Tidrow, "Mapping Comparison of Goldschmidt's Tolerance Factor with Perovskite Structural Conditions," *Ferroelectrics*, vol. 470, no. 1, pp. 13–27, Oct. 2014.
- [55] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford, 2001.
- [56] K. S. Burch, D. Mandrus, and J.-G. Park, "Magnetism in two-dimensional van der Waals materials," *Nature*, vol. 563, no. 7729, pp. 47–52, 2018.
- [57] A. Hubert and R. Schäfer, *Magnetic Domains*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [58] J. A. C. Farfán, "PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA DEL ESTANATO TIPO PEROVSKITA (Ba,Sr)SnO<sub>3</sub>," Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [59] A. A. Bokov, "Recent advances in diffuse ferroelectric phase transitions," *Ferroelectrics*, vol. 131, no. 1, pp. 49–55, Jun. 1992.
- [60] C. Zhao, C. Z. Zhao, M. Werner, S. Taylor, and P. Chalker, "Dielectric relaxation of high-k oxides," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 456, 2013.
- [61] R. C. da Silva, "Mecanismos de condução e relaxação elétrica em cerâmicas multiferróicas de Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> e Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>," Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- [62] P. Van Rysseberghe, "Remarks concerning the Clausius-Mossotti Law," *J. Phys. Chem.*, vol. 36, no. 4, pp. 1152–1155, Apr. 1932.
- [63] R. Resta, "Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 66, no. 3, pp. 899–915, Jul. 1994.
- [64] J. B. MacCHESNEY, J. J. JETZT, J. F. POTTER, H. J. WILLIAMS, and R. C. SHERWOOD, "Electrical and Magnetic Properties of the System SrFeO<sub>3</sub>–BiFeO<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 49, no. 12, pp. 644–647, Dec. 1966.
- [65] F.-C. Chiu, "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, p. 578168, 2014.
- [66] S. Skinner, "Magnetically Ordered Ferroelectric Materials," *IEEE Trans. Parts, Mater. Packag.*, vol. 6, no. 2, pp. 68–90, 1970.
- [67] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, "Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 8, no. 4, pp. L49–L51, 1975.
- [68] Y. Kohsaka *et al.*, "How Cooper pairs vanish approaching the Mott insulator in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>," *Nature*, vol. 454, no. 7208, pp. 1072–1078, 2008.
- [69] J. Son, S. Rajan, S. Stemmer, and S. James Allen, "A heterojunction modulation-doped Mott transistor," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 8, p. 84503, Oct. 2011.
- [70] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, Dec. 2018.

- [71] V. Kumar, S. Kr. Sharma, T. P. Sharma, and V. Singh, "Band gap determination in thick films from reflectance measurements," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 12, no. 1, pp. 115–119, 1999.
- [72] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, Jan. 1990.
- [73] L. Dimesso, "Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications BT - Handbook of Sol-Gel Science and Technology," L. Klein, M. Aparicio, and A. Jitianu, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 1–22.
- [74] A. Mesquita, C. Godart, A. Michalowicz, and V. R. Mastelaro, " $Pb_{0.90}Ba_{0.10}Zr_{0.40}Ti_{0.60}O_3$  Nanostructured Ferroelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering," *Ferroelectrics*, vol. 429, no. 1, pp. 69–74, Jan. 2012.
- [75] V. L. Arantes, R. N. De Paula, I. A. Santos, D. Garcia, and J. A. Eiras, "Microstructure and densification behavior of  $(Pb,Ba)Nb_2O_6$  ceramics obtained by hot-pressing technique," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 19, no. 18, pp. 1677–1679, 2000.
- [76] A. Ikesue, I. Furusato, and K. Kamata, "Fabrication of Polycrystal line, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 1, pp. 225–228, Jan. 1995.
- [77] D. A. Landínez Téllez, D. Llamosa P., C. E. Deluque Toro, A. V Gil Rebaza, and J. Roa-Rojas, "Structural, magnetic, multiferroic and electronic properties of  $Sr_2ZrMnO_6$  double perovskite," *J. Mol. Struct.*, vol. 1034, pp. 233–237, 2013.
- [78] S.-J. Kang, "Sintering. Densification, Grain Growth and Microstructure," S.-J. L. B. T.-S. Kang, Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005, p. 265.
- [79] Q. Y. Jiang and L. E. Cross, "Effects of porosity on electric fatigue behaviour in PLZT and PZT ferroelectric ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 16, pp. 4536–4543, 1993.
- [80] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. 1971.
- [81] B. M. Fraygola, A. de A. Coelho, D. Garcia, and J. A. Eiras, "Magnetic and dielectric properties of multiferroic  $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $xPbTiO_3$  Ceramics prepared via a modified two-stage solid-state reaction," *Mater. Res.*, vol. 14, pp. 434–441, 2011.
- [82] B. D. Cullity and S. R. Stock, *X-Ray Diffraction*, Third. New York, 2001.
- [83] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition*. 1974.
- [84] H. Stanjek and W. Häusler, "Basics of X-ray Diffraction," *Hyperfine Interact.*, vol. 154, no. 1, pp. 107–119, 2004.
- [85] L. Suescun Pereyra, *Caracterización estructural y magnetica de compuestos  $REBaCuCoO_{5+x}$  de tipo perovskita 112 ( $RE=$ tierra rara o ytrio)*. Uruguay: RIQUIM - Repositorio Institucional de la Facultad de Química - Udelar, 2013.
- [86] H. M. Rietveld, "The Rietveld method," *Phys. Scr.*, vol. 89, no. 9, p. 98002, 2014.
- [87] R. A. Young and R. A. Young, *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1995.
- [88] A. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD," *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 154–160, 2012.
- [89] 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*. New York, NY: Springer New York, 2018.
- [90] D. E. Newbury, D. C. Joy, P. Echlin, C. E. Fiori, and J. I. Goldstein, *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 1986.
- [91] P. R. Rios, F. Siciliano Jr, H. R. Z. Sandim, R. L. Plaut, and A. F. Padilha, "Nucleation and growth during recrystallization," *Mater. Res.*, vol. 8, pp. 225–238, 2005.
- [92] Z. P. LUO and J. H. KOO, "Quantifying the dispersion of mixture microstructures," *J. Microsc.*, vol. 225, no. 2, pp. 118–125, Feb. 2007.
- [93] S. Foner, "Vibrating Sample Magnetometer," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 27, no. 7, p. 548, Jul. 1956.
- [94] S. Foner, "Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, Jul. 1959.
- [95] M. K. Chattopadhyay, S. B. Roy, and P. Chaddah, "Kinetic arrest of the first-order

- ferromagnetic-to-antiferromagnetic transition in  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.96}\text{Ru}_{0.04})_2$ : Formation of a magnetic glass," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 18, p. 180401, Nov. 2005.
- [96] S. Halder, S. Bhuyan, and R. N. P. Choudhary, "Structural, dielectric and electrical characteristics of lead-free electro-ceramic:  $\text{Bi}(\text{Ni}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ ," *Eng. Sci. Technol. an Int. J.*, vol. 22, no. 1, pp. 376–384, 2019.
- [97] Z. Hongfang and M. Chee-Leung, "Impedance spectroscopic characterization of fine-grained magnetoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ – $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ceramic composites," *J. Alloys Compd.*, vol. 513, pp. 165–171, 2012.
- [98] O. Raymond, R. Font, N. Suárez-Almodovar, J. Portelles, and J. M. Siqueiros, "Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics obtained by different precursors. Part I. Structural and thermo-electrical characterization," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 8, pp. 0–8, 2005.
- [99] F. P. Milton, "Ferroelétricos relaxores Canônicos: Um estudo a partir do efeito electro-óptico em função da temperatura," Universidade federal de são carlos, 2013.
- [100] Agilent Technologies, "UV-VIS-NIR SPECTROPHOTOMETERS," *MANUAL*, 2013. [Online]. Available: [https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/5991-1717EN\\_PromoFlyer\\_UV\\_DRA.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/5991-1717EN_PromoFlyer_UV_DRA.pdf).
- [101] F. Yang, Y. Xing, Q. Lin, R. Wang, H. Yang, and Y. He, "Microstructure and Magnetic Studies of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  Nano Particles Fabricated by the Citrate Sol-Gel Method," *Mater. Sci.*, vol. 25, no. 3, 2019.
- [102] A. A. Belik, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak, and E. Takayama-Muromachi, "BiInO<sub>3</sub>: A Polar Oxide with GdFeO<sub>3</sub>-Type Perovskite Structure," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 7, pp. 1964–1968, Apr. 2006.
- [103] B. . Michael W. Lufaso, "PEROVSKITE SYNTHESIS AND ANALYSIS USING STRUCTURE PREDICTION DIAGNOSTIC SOFTWARE," The Ohio State University, 2002.
- [104] J. A. Cuervo Farfán, H. E. Castellanos Acuña, D. A. Landínez Téllez, C. A. Parra Vargas, and J. Roa-Rojas, "Structural, magnetic, and electrical features of the  $\text{Nd}_2\text{SrMn}_2\text{TiO}_9$  perovskite-like compound," *Phys. Status Solidi B*, vol. 256, no. 6, pp. 1127–1132, 2016.
- [105] D. Ginting *et al.*, "Second order magnetic phase transition and scaling analysis in iron doped manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  compounds," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 395, pp. 41–47, 2015.
- [106] Y. Ounza *et al.*, "Magnetic, Magnetocaloric, and Critical Exponent Properties of Layered Perovskite  $\text{La}_{1.1}\text{Bi}_{0.3}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  Prepared by Coprecipitation Method," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 33, no. 12, pp. 3791–3798, 2020.
- [107] J. M. Michalik *et al.*, "Temperature dependence of magnetization under high fields in Re-based double perovskites," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 50, p. 506206, 2007.
- [108] S. M. Wasim, L. Essaleh, G. Marín, C. Rincón, S. Amhil, and J. Galibert, "Efros-Shklovskii type variable range hopping conduction and magnetoresistance in p-type  $\text{CuGa}_3\text{Te}_5$ ," *Superlattices Microstruct.*, vol. 107, pp. 285–292, 2017.
- [109] M. Rudra, S. Halder, S. Saha, A. Dutta, and T. P. Sinha, "Temperature dependent conductivity mechanisms observed in  $\text{Pr}_2\text{NiTiO}_6$ ," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 230, pp. 277–286, 2019.
- [110] P. V. E. McClintock, D. J. Meredith, and J. K. Wigmore, *Low-Temperature Physics: an introduction for scientists and engineers*. 1992.
- [111] K. P. Neupane, J. L. Cohn, H. Terashita, and J. J. Neumeier, "Doping dependence of polaron hopping energies in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ )," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 14, p. 144428, Oct. 2006.
- [112] R. Beanland, "Structure of planar defects in tilted perovskites.," *Acta Crystallogr. A.*, vol. 67, no. Pt 3, pp. 191–199, May 2011.
- [113] S. S. N. Bharadwaja, C. Venkatasubramanian, N. Fieldhouse, S. Ashok, M. W. Horn, and T. N. Jackson, "Low temperature charge carrier hopping transport mechanism in vanadium oxide thin films grown using pulsed dc sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 22, p. 222110, Jun. 2009.

- [114] C. C. Wang, S. A. Akbar, and M. J. Madou, "Ceramic Based Resistive Sensors," *J. Electroceramics*, vol. 2, no. 4, pp. 273–282, 1998.
- [115] X. Sun, Z. Li, W. Fu, S. Chen, and H. Zhang, "Li/Fe modified  $\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$  NTC thermistors with adjustable resistivities and temperature sensitivity," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 1, pp. 343–350, 2018.
- [116] J. A. Becker, C. B. Green, and G. L. Pearson, "Properties and uses of thermistors — Thermally sensitive resistors," *Electr. Eng.*, vol. 65, no. 11, pp. 711–725, Nov. 1946.
- [117] T. R. N. Kutty and S. Philip, "Low voltage varistors based on  $\text{SrTiO}_3$  ceramics," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 33, no. 2, pp. 58–66, 1995.
- [118] K.-L. Wang *et al.*, "Induced charge transfer bridge by non-fullerene surface treatment for high-performance perovskite solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 115, no. 18, p. 183503, Oct. 2019.
- [119] N. Bajaj, P. Negi, S. Rawat, and M. Fahim, "Sol–gel synthesis, dielectric, and morphological characterization of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $x = 0.8$ ) ferroelectric perovskite," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 90, no. 3, pp. 589–598, 2019.
- [120] A. Kumar and S. M. Yusuf, "The phenomenon of negative magnetization and its implications," *Phys. Rep.*, vol. 556, pp. 1–34, 2015.
- [121] Y. Zhou and S. Ramanathan, "Correlated Electron Materials and Field Effect Transistors for Logic: A Review," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 38, no. 4, pp. 286–317, Jan. 2013.
- [122] K. S. Nalwa and A. Garg, "Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 4, p. 44101, Feb. 2008.
- [123] M. Kumar and K. L. Yadav, "Study of room temperature magnetoelectric coupling in Ti substituted bismuth ferrite system," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 7, p. 74111, Oct. 2006.
- [124] J. A. Cuervo Farfán, D. M. Aljure García, R. Cardona, J. Arbey Rodríguez, D. A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas, "Structure, Ferromagnetic, Dielectric and Electronic Features of the  $\text{LaBiFe}_2\text{O}_6$  Material," *J. Low Temp. Phys.*, vol. 186, no. 5, pp. 295–315, 2017.
- [125] R. N. Bhowmik and A. Saravanan, "Surface magnetism, Morin transition, and magnetic dynamics in antiferromagnetic  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematite) nanograins," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 5, p. 53916, Mar. 2010.
- [126] A. Jaiswal, R. Das, S. Adyanthaya, and P. Poddar, "Surface Effects on Morin Transition, Exchange Bias, and Enhanced Spin Reorientation in Chemically Synthesized  $\text{DyFeO}_3$  Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 7, pp. 2954–2960, Feb. 2011.
- [127] J. J. Åkerman *et al.*, "Criteria for ferromagnetic–insulator–ferromagnetic tunneling," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 240, no. 1, pp. 86–91, 2002.
- [128] B. Oliver and J. Nowak, "Temperature and bias dependence of dynamic conductance—low resistive magnetic tunnel junctions," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 2, pp. 546–550, Dec. 2003.
- [129] I. D. Brown, "Recent developments in the methods and applications of the bond valence model," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 12, pp. 6858–6919, Dec. 2009.
- [130] H. M. El-Mallah, "AC Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Perovskite  $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$  Ceramic," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 122, pp. 174–179, 2012.
- [131] J. A. Cuervo-Farfán *et al.*, "Structural, magnetic, dielectric and optical properties of the  $\text{Eu}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  bismuth-based low-temperature biferroic," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 24, pp. 20942–20951, 2018.
- [132] T. N. Stanislavchuk, Y. Wang, Y. Janssen, G. L. Carr, S.-W. Cheong, and A. A. Sirenko, "Magnon and electromagnon excitations in multiferroic  $\text{DyFeO}_3$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 9, p. 94403, Mar. 2016.
- [133] N. Kumar, N. Bastola, S. Kumar, and R. Ranjan, "Relaxor dielectric behavior in  $\text{BaTiO}_3$  substituted  $\text{BiFeO}_3\text{–PbTiO}_3$  multiferroic system," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 14, pp. 10420–10426, 2017.
- [134] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, P. Fu, and J. Du, "Field-induced large strain in lead-free  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{0.98}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_{0.02}\text{O}_3$  piezoelectric ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 677, pp. 96–104, 2016.
- [135] L. E. Cross, "Relaxor ferroelectrics," *Ferroelectrics*, vol. 76, no. 1, pp. 241–267, 1987.
- [136] J. M. Costantini, J. P. Salvetat, and F. Brisard, "Dielectric and transport properties of magnetic



- insulators irradiated with GeV heavy ions," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 10, pp. 5063–5071, Nov. 1997.
- [137] Y. Q. Lin and X. M. Chen, "Dielectric relaxation and polaronic conduction in double perovskite  $\text{La}_2\text{MgMnO}_6$ ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 14, p. 142902, Apr. 2010.
- [138] O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoumi, and M. Maglione, "Space-charge relaxation in perovskites," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 12, pp. 7868–7873, 1994.
- [139] C. Ang, Z. Yu, and L. E. Cross, "Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in  $\text{Bi:SrTiO}_3$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 1, pp. 228–236, Jul. 2000.
- [140] Y. Yao, W. Liu, Y. Chan, C. Leung, C. Mak, and B. Ploss, "Studies of Rare-Earth-Doped  $\text{BiFeO}_3$  Ceramics," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 1246–1253, Sep. 2011.
- [141] J.-P. Zhou, Y.-X. Zhang, G.-B. Zhang, and P. Liu, "Magnetodielectric effect and electric-induced magnetic permeability in magnetoelectric laminate composite under low inspiring signal," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 4, p. 43907, Jan. 2013.
- [142] L. Zhou, P. M. Vilarinho, P. Q. Mantas, J. L. Baptista, and E. Fortunato, "The effects of La on the dielectric properties of lead iron tungstate  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  relaxor ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 8, pp. 1035–1041, 2000.
- [143] M. Sorescu, T. Xu, J. D. Burnett, and J. A. Aitken, "Investigation of  $\text{LaFeO}_3$  perovskite growth mechanism through mechanical ball milling of lanthanum and iron oxides," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 20, pp. 6709–6717, 2011.
- [144] S. Assali *et al.*, "Direct Band Gap Wurtzite Gallium Phosphide Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 1559–1563, Apr. 2013.
- [145] M. K. Niranjana, T. Karthik, S. Asthana, J. Pan, and U. V. Waghmare, "Theoretical and experimental investigation of Raman modes, ferroelectric and dielectric properties of relaxor  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 19, p. 194106, May 2013.
- [146] F. Mandl, "American Institute of Physics Handbook 3rd edn," *Phys. Bull.*, vol. 24, no. 8, p. 492, 1973.

